

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KAUÇUK HAMURUNUN MEKANİKSEL ÖZELLİKLERİNİN
KENEVİR LİFİ İLE İYİLEŞTİRİLMESİ**

DOKTORA TEZİ

Cemal GÜNER

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Bilim Dalı

ŞUBAT 2025

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KAUÇUK HAMURUNUN MEKANİKSEL ÖZELLİKLERİNİN
KENEVİR LİFİ İLE İYİLEŞTİRİLMESİ**

DOKTORA TEZİ

Cemal GÜNER

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Aynur MANZAK

ŞUBAT 2025

Cemal GÜNER tarafından hazırlanan “KAUÇUK HAMURUNUN MEKANİKSEL ÖZELLİKLERİNİN KENEVİR LİFİ İLE İYİLEŞTİRİLMESİ” adlı tez çalışması 19.02.2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Bilim Dalı’nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı : **Unvan Adı SOYADI**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Unvan Adı SOYADI (Danışman)**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Unvan Adı SOYADI**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Unvan Adı SOYADI**
(Gerekliyse) Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Unvan Adı SOYADI**
(Gerekliyse) Üniversitesi



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “KAUÇUK HAMURUNUN MEKANİKSEL ÖZELLİKLERİNİN KENEVİR LİFİ İLE İYİLEŞTİRİLMESİ” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(19/02/2025)

Cemal GÜNER





Eşime ve dünyalar güzeli kızıma...



TEŞEKKÜR

Doktora yolculuğumda bana rehberlik eden; bilgi birikimini, öngörülerini ve sürekli desteğini esirgemeyen; akademik gelişimime gerçek anlamda katkı sağlamakla birlikte mentorluk yapan; zorlandığım anlarda gösterdiği sabır ve anlayış için ayrıca minnettar olduğum çok değerli danışmanım Doç. Dr. Aynur MANZAK'a,

Tez sürecim boyunca değerli katkılarıyla çalışmamı yönlendiren, kritik bakış açıları ve yapıcı önerileri ile bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım tez izleme komitesi hocalarıma ve tez savunma komitesi üyelerine,

Bu tezin aşamalarına katkıları olan DRC KAÜÇÜK firması profesyonellerine teşekkürlerimi sunarım.

Bu uzun akademik yolculuğumun arkasındaki en büyük güç olan kıymetli aileme sonsuz teşekkürler ederim. Özverili destekleri ve sabrı için sevgili eşim Emine SOLMAZ GÜNER ve Zeynep Lina GÜNER'e minnettarlığımı ifade ederek, bu tezi onlara ithaf ediyorum.

Tez çalışmasını, TÜBİTAK-2244 Sanayi Doktora Burs programı kapsamında 119C120 no'lu proje ile destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna (TÜBİTAK) ve 2023-19-44-73 numaralı projeler kapsamında destekleyen Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Cemal GÜNER



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xv
SİMGELER	xvii
TABLO LİSTESİ	xix
ŞEKİL LİSTESİ	xxi
ÖZET	xxiii
SUMMARY	xxv
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Doğal Lifler	2
1.1.1. Kenevir lifi	3
1.2. Kauçuklar	4
1.2.1. Kauçuğun tarihçesi.....	4
1.2.2. Kauçuğun sınıflandırılması	5
1.2.2.1. Doğal kauçuk	5
1.2.2.2. Stiren bütadien kauçuk (SBR).....	6
1.2.2.3. Bütadien kauçuk (BR).....	7
1.2.2.4. Isopren kauçuk (IR).....	8
1.2.2.5. Etilen propilen kauçuk (EPM) – Etilen propilen dien kauçuk (EPDM)	8
1.2.2.6. Floroelastomer kauçuk (FKM).....	9
1.2.2.7. Epokside doğal kauçuk (ENR).....	9
1.3. Kauçuk Hamur Bileşenleri	10
1.3.1. Dolgu maddeleri.....	10
1.3.1.1. Siyah dolgular	11
1.3.1.2. Beyaz dolgular	12
1.3.2. Yumuşatıcılar	12
1.3.3. Proses kolaylaştırıcılar	13
1.3.4. Koruyucular	13
1.3.4.1. Kimyasal koruyucular (antioksidanlar ve antiozanatlar)	14
1.3.4.2. Fiziksel koruyucular (koruyucu vakslar)	14
1.3.5. Vulkanizasyon kimyasalları	15
1.3.5.1. Aktivatörler	15
1.3.5.2. Hızlandırıcılar	15
1.3.5.3. Geciktiriciler	16
1.3.5.4. Vulkanizasyon ajanları.....	16
1.3.6. Vulkanizasyon.....	18
1.4. Kullanılan Ekipman ve Karakterizasyon Yöntemleri	18
1.4.1. Hamur hazırlama ekipmanları.....	18
1.4.1.1. Two-Roll mil (açık mil) ve banbury	18

1.4.1.2. Sıcak pres	19
1.4.2. Karakterizasyon yöntemleri	20
1.4.2.1. Haraketli kalıp reometresi (MDR)	20
1.4.2.2. Kauçuk proses analizörü (RPA)	21
1.4.2.3. Yoğunluk ölçümü	22
1.4.2.4. Mooney viskozite ölçümü	22
1.4.2.5. Sertlik ölçümü	23
1.4.2.6. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)	24
1.4.2.7. Çekme testi	24
1.4.2.8. Yırtılma testi	25
2. LİTERATÜR TARAMASI	27
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	35
3.1. Malzemeler	35
3.2. Metot	35
3.2.1. Kenevir lifinin hazırlanması	35
3.2.2. Life alkali işlem uygulanması	35
3.2.3. Karışımın hazırlanması	35
3.2.4. Lif Karakterizasyonu	36
3.2.5. Çiğ hamur karakterizasyonu	42
3.2.5.1. Reolojik özelliklerin ölçülmesi	42
3.2.5.2. Kauçuk proses analizörü (RPA) ile dinamik karakterizasyonu	42
3.2.6. Pişirme ve test plakalarının hazırlanması	43
3.2.7. Fiziksel testler	43
3.2.7.1. Sertlik testi	43
3.2.7.2. Yoğunluk testi	43
3.2.8. Mekanik özellik testleri	43
3.2.8.1. Çekme testi	43
3.2.8.2. Yırtılma testi	44
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	45
4.1. Kenevir Lifi Sonuçları	45
4.1.1. FTIR sonuçları	45
4.1.2. XRD sonuçları	47
4.1.3. SEM sonuçları	48
4.2. NR Çalışma Sonuçları	49
4.2.1. Reolojik sonuçlar	49
4.2.2. RPA ile ölçülen dinamik sonuçlar	51
4.2.2.1. Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımı ile ölçülen çaprazbağ yoğunluğu	51
4.2.2.2. Payne etkisi	51
4.2.3. Vulkanizasyon sonrası fiziksel ve mekanik özellikler	52
4.2.3.1. Sertlik sonuçları	52
4.2.3.2. Çekme testi sonuçları	54
4.2.3.3. Yoğunluk sonuçları	58
4.3. NBR Çalışma Sonuçları	61
4.3.1. Reolojik sonuçlar	61
4.3.2. RPA ile ölçülen dinamik sonuçlar	61
4.3.2.1. Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımı ile ölçülen çaprazbağ yoğunluğu	61
4.3.2.2. Payne etkisi	63
4.3.3. Vulkanizasyon sonrası fiziksel ve mekanik özellikler	63
4.3.3.1. Sertlik sonuçları	63
4.3.3.2. Çekme testi sonuçları	64

4.3.3.3. Yoğunluk sonuçları	67
4.4. ENR Çalışma Sonuçları	69
4.4.1. Reolojik sonuçlar	69
4.4.2. RPA ile ölçülen dinamik sonuçları	71
4.4.2.1. Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımı ile ölçülen çaprazbağ yoğunluğu .	71
4.4.2.2. Payne etkisi	71
4.4.3. Vulkanizasyon sonrası fiziksel ve mekaniksel özellikler	72
4.4.3.1. Sertlik sonuçları	72
4.4.3.2. Çekme testi sonuçları	73
4.5. Karışımların SEM Görüntüleri	77
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	79
KAYNAKLAR	81
ÖZGEÇMİŞ	89





KISALTMALAR

CRI	: Cure rate index (Pişme hız endeksi)
ENR	: Epoxidized natural rubber (Epokside doğal kauçuk)
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
MDR	: Moving die rheometer (Hareketli kalıp reometresi)
NR	: Natural rubber (Doğal kauçuk)
NBR	: Nitrile butadiene rubber (Nitril bütadien kauçuk)
RPA	: Rubber Process Analyzer (Kauçuk Proses Analizörü)
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
XRD	: X-ray Diffraction (X-Işını Kırınım)



SİMGELER

G'	: Depo modülü [kPa]
G''	: Kayıp modülü [kPa]
ML	: Minimum tork değeri [dNm]
NH	: Maksimum tork değeri [dNm]
T90	: Optimum vulkanizasyon süresi [dk]
TS2	: Ön vulkanizasyon (scorch) süresi [dk]
R	: İdeal gaz sabiti [J/molK]
T	: Sıcaklık [K]
X_{fiziksel}	: Fiziksel çaprazbağ yoğunluğu, (mol/m ³)
X_{kimyasal}	: Kimyasal çaprazbağ yoğunluğu, (mol/m ³)
X_{toplam}	: Yoğunluk (mol/m ³)



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3.1. Sıvı azot ile öğütülen lif takviyeli NR hamuru reçetesi.	37
Tablo 3.2. Willey değirmeni ile öğütülen lif takviyeli NR hamuru reçetesi.	38
Tablo 3.3. Kenevir lifi takviyeli NBR hamuru reçetesi.	39
Tablo 3.4. Kenevir lifi takviyeli ENR hamuru reçetesi.	41
Tablo 4.1. Kenevir lifine ait temel FTIR spektrumları.	45
Tablo 4.2. NR karışımlarının reolojik özellikleri.	50
Tablo 4.3. NR çalışmalarının fiziksel, kimyasal ve toplam çaprazbağ yoğunluğu. ..	51
Tablo 4.4. NBR çalışmalarının fiziksel, kimyasal ve toplam çaprazbağ yoğunluğu. 61	
Tablo 4.5. NBR karışımlarının reolojik özellikleri.	62
Tablo 4.6. ENR karışımlarının reolojik özellikleri.	70
Tablo 4.7. ENR çalışmasının fiziksel, kimyasal ve toplam çaprazbağ yoğunluğu. ..	71



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1. Reometre eğrisi.....	20
Şekil 1.2. a) RPA cihazı. b) Yoğunluk ölçer.....	22
Şekil 1.3. a) Tipik bir viskozite cihazı. b) Shore A ölçüm cihazı.....	23
Şekil 1.4. a) Çekme kopma cihazı, b) Çekme testinde kullanılan test numunesi.	25
Şekil 1.5. Pantolon tip numune.	26
Şekil 4.1. Kenevir lifinin ve alkali işlem sonrası elde edilen FTIR spektrumları.....	46
Şekil 4.2. Kenevir lifinin ve alkali işlem sonrası elde edilen lifin XRD spektrumları.	47
Şekil 4.3. (a) Kenevir, (b) %20 NaOH modifiye edilmiş lifin SEM görüntüleri.....	48
Şekil 4.4. Doğal kauçuk karışımlarının payne etkisi.	52
Şekil 4.5. Sıvı azot ile öğütülen kenevir lif takviyeli karışımların sertlik değerleri. .	53
Şekil 4.6. Willey değirmeni ile öğütülen kenevir lif takviyeli karışımların sertlik değerleri.....	53
Şekil 4.7. Sıvı azot ile öğütülen kenevir lif takviyeli karışımların kopma değerleri. .	54
Şekil 4.8. Willey değirmeni ile öğütülen kenevir lif takviyeli karışımların kopma değerleri.....	55
Şekil 4.9. Sıvı azot ile öğütülen kenevir lif takviyeli karışımların modülüs değerleri.	56
Şekil 4.10. Willey değirmeni ile öğütülen kenevir lif takviyeli karışımların modülüs değerleri.....	56
Şekil 4.11. Sıvı azot ile öğütülen kenevir lif takviyeli karışımların uzama değerleri.	57
Şekil 4.12. Willey değirmeni ile öğütülen kenevir lif takviyeli karışımların uzama değerleri.....	57
Şekil 4.13. Willey değirmeni ile öğütülen kenevir lif takviyeli karışımların yırtılma değerleri.....	58
Şekil 4.14. Sıvı azot ile öğütülen kenevir lif takviyeli karışımlara ait yoğunluk değerleri.....	59
Şekil 4.15. Willey değirmeni ile öğütülen kenevir lif takviyeli karışımların yoğunluk değerleri.....	60
Şekil 4.16. Willey değirmeni ile öğütülen kenevir lif takviyeli karışımların viskozite değerleri.....	60
Şekil 4.17. NBR karışımlarına ait payne etkisi.....	63
Şekil 4.18. Kenevir lifi katkılı NBR karışımlarının sertlik değerleri.....	64
Şekil 4.19. Kenevir lifi katkılı NBR karışımlarının kopma değerleri.....	65
Şekil 4.20. Kenevir lifi katkılı NBR karışımlarının modülüs değerleri.	66
Şekil 4.21. Kenevir lifi katkılı NBR karışımlarının uzama değerleri.	66
Şekil 4.22. Kenevir lifi katkılı NBR karışımlarının yırtılma değerleri.....	67
Şekil 4.23. Kenevir lifi katkılı NBR karışımlarının yoğunluk değerleri.....	68
Şekil 4.24. Kenevir lifi katkılı NBR karışımlarının viskozite değerleri.	69
Şekil 4.25. ENR karışımlarına ait payne etkisi.	72

Şekil 4.26. ENR çalışmalarına ait sertlik değerleri.	72
Şekil 4.27. Kenevir lifi katkı ENR çalışmalarının kopma değerleri.	73
Şekil 4.28. Kenevir lifi katkı ENR çalışmalarının modülüs değerleri.	74
Şekil 4.29. Kenevir lifi katkı ENR çalışmalarının uzama değerleri.	75
Şekil 4.30. Kenevir lifi katkı ENR çalışmalarının yırtılma değerleri.	75
Şekil 4.31. Kenevir lifi katkı ENR çalışmalarının yoğunluk değerleri.....	76
Şekil 4.32. Kenevir lifi katkı ENR çalışmalarının viskozite değerleri.	77
Şekil 4.33. Kauçuk karışımlarının SEM görüntüleri: (a) Doğal kauçuk, (b) Nitril bütadien kauçuk ve (c) Epoksidede doğal kauçuk.	77



KAUÇUK HAMURUNUN MEKANİKSEL ÖZELLİKLERİNİN KENEVİR LİFİ İLE İYİLEŞTİRİLMESİ

ÖZET

Bu çalışma, doğal kenevir lifinin ve alkali modifikasyonun kauçuk bileşiklerinin özellikleri üzerindeki etkisini incelemektedir. Üç farklı kauçuk bileşiğine, alkali modifiye edilmiş doğal liflerden elde edilen kenevir liflerinin eklenmesinin etkileri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, lif ilavesiyle birlikte vulkanizasyon sürelerinde bir azalma olduğunu ve bu azalmanın alkali modifikasyonla daha da arttığını göstermiştir. Alkali modifikasyon çevrenin bazik bir hale gelmesine neden olmuştur. Lif içeriği arttıkça çapraz bağ yoğunluğunda da artış gözlemlenmektedir.

Sertlik analizlerinde, alkali işlem görmüş liflerin kullanıldığı NR ve NBR karışımlarında, ham lif kullanılan karışımlara göre sertlikte bir azalma gözlemlenmiştir. ENR karışımları için sertlik değerlerinin benzer sonuçlar verdiği görülmüştür. Ayrıca, alkali modifikasyon lif sertliğini düşürdüğü için işlem görmemiş liflere kıyasla bileşiğin genel sertliği ve viskozitesi azalmıştır.

Viskozite sonuçları irdelendiğinde, %10 NaOH ile işlem görmüş liflerin kullanıldığı ENR ve NBR karışımlarının viskozitesinin, ham lif kullanılan karışımlardan daha düşük olduğunu ortaya koymuştur. Bununla birlikte, %20 NaOH ile işlem görmüş liflerin kullanıldığı karışımlardan elde edilen viskozite sonuçları, %10 NaOH ile işlem görmüş liflerin kullanıldığı karışımlara benzer şekilde elde edilmiştir. NR karışımları için ise NaOH ile işlem görmüş liflerin kullanıldığı durumlarda viskozitede bir artış gözlemlenmiştir.

Çekme mukavemeti, lif takviyesi ile kauçuk türleri arasında belirgin bir iyileşme göstermiştir. Çalışmada, çekme mukavemetinde %70'e varan bir artış gözlemlenmiştir. Liflerin varlığı, yırtılma direncini de önemli ölçüde artırmıştır. Özellikle, nitril bütadien kauçuğu (NBR), işlem görmemiş lifle %98, işlem görmüş lifle ise %211 oranında bir iyileşme göstermiştir. Epoksi modifiye edilmiş doğal kauçuk (ENR) ise işlem görmüş liflerle %29 oranında bir artış sergilemiştir. Bu bulgular, alkali modifikasyon kullanılarak doğal lif takviyesi yoluyla kauçuk bileşiklerinin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi için umut verici sonuçlar sunmaktadır.

Bununla birlikte, %10'luk bir gerilme sonrasında deformasyon özelliklerinde bozulmalar meydana geldiği tespit edilmiştir. Bu durum, lif ve polimer etkileşimlerinin optimize edilmesi gerektiğini vurgulamaktadır. Bu bulgular, doğal liflerin, özellikle alkali modifikasyon ile birlikte, kauçuk bileşiklerinde performansı artırma potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir.



ENHANCEMENT OF MECHANICAL PROPERTIES OF RUBBER COMPOUNDS WITH HEMP FIBERS

SUMMARY

This study investigates the influence of natural hemp fibers, modified by alkali treatment, on the mechanical and rheological properties of rubber compounds. Hemp fibers were treated with different concentrations of NaOH (sodium hydroxide) to alter their surface characteristics and improve their compatibility with rubber matrices. These treated fibers were then incorporated into three types of rubber: natural rubber (NR), nitrile butadiene rubber (NBR), and epoxy-modified natural rubber (ENR). The study focuses on understanding the role of chemical modification in enhancing the performance of these rubber compounds by promoting better interaction between the hemp fibers and the rubber matrices.

By using alkali-treated fibers, significant changes in the structural and mechanical properties of the composites were observed. The treatment process aimed to remove impurities like lignin and hemicellulose, which are naturally present in hemp fibers, while also improving their crystallinity and surface texture. These modifications helped create a stronger bond between the fibers and the rubber matrices, resulting in improved mechanical properties such as tensile strength and tear resistance. Additionally, the impact of alkali treatment on rheological behavior, including viscosity and flow properties of the rubber compounds, was thoroughly evaluated, highlighting the importance of fiber-matrix interactions.

FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) analysis revealed significant insights into the structural modifications of hemp fibers before and after alkali treatment. Untreated hemp fibers displayed characteristic peaks corresponding to the natural composition of the fibers, including components such as cellulose, hemicellulose, and lignin. These peaks were consistent with the inherent structure of raw hemp, reflecting the presence of functional groups like carboxyl and hydroxyl groups. However, substantial changes in the FTIR spectra were observed following alkali treatment, particularly with a 10% NaOH solution. The C=O stretching vibration peak at 1729 cm^{-1} , attributed to the carboxyl groups within the fibers, was no longer detectable after this treatment. This disappearance indicates the effective removal of these groups, which are associated with hemicellulose and lignin, components that contribute to the amorphous regions of the fibers.

Moreover, the alkali treatment led to a noticeable decrease in the intensity of the peak at 3336 cm^{-1} , which corresponds to hydrogen bonding between carboxyl and hydroxyl groups. This reduction signifies that the treatment not only removes impurities and unwanted amorphous substances but also alters the surface properties of the fibers. These modifications reduce the abundance of certain functional groups, rendering the fibers more compatible with rubber matrices. As a result, the treated fibers exhibit improved potential for forming stronger interactions with the rubber, which is critical for enhancing the mechanical properties of the resulting composite materials.

XRD (X-ray Diffraction) analysis provided further confirmation of the structural transformations induced by alkali treatment on hemp fibers. The diffraction patterns of untreated hemp fibers displayed characteristic peaks at angles of 14° , 16° , 23° , and 35° 2θ . These peaks are indicative of the natural composition of hemp, with the 14° and 16° peaks primarily associated with the amorphous regions of the fiber structure and the 23° peak linked to cellulose I, the dominant crystalline form of cellulose in untreated natural fibers. The amorphous regions in the untreated fibers largely consist of components such as hemicellulose and lignin, which contribute to the overall structural flexibility but reduce mechanical stability.

Following alkali treatment with a 10% NaOH solution, notable changes were observed in the diffraction patterns. The intensities of the peaks at 14° and 16° decreased significantly, indicating a reduction in the amorphous content of the fibers. Simultaneously, the peak at 23° showed an increase in intensity, suggesting a marked enhancement in the crystallinity of the treated fibers. This improvement is attributed to the removal of amorphous components during alkali treatment, which reorganizes the cellulose molecules into a more ordered, crystalline structure.

When the fibers were subjected to a stronger alkali treatment with 20% NaOH, the diffraction pattern revealed additional structural changes. A new peak emerged at 20° , signifying the formation of cellulose II, a more thermodynamically stable and crystalline form of cellulose. The crystallinity indices calculated for the fibers further corroborate these observations, with untreated fibers exhibiting a crystallinity index of 71.19%, which increased to 77.88% following 10% NaOH treatment. While 20% NaOH treatment resulted in a slight decrease in the crystallinity index to 73.60%, this change reflects a transition to a different crystalline form rather than a reduction in overall crystalline content.

These findings underscore the effectiveness of alkali modification in improving the structural properties of hemp fibers. By enhancing crystallinity and reducing amorphous content, alkali-treated fibers become more suitable for use in composite materials, where improved mechanical and thermal properties are critical. The formation of cellulose II further highlights the potential of tailored chemical treatments to optimize the performance of natural fibers for advanced material applications.

SEM (Scanning Electron Microscopy) analysis provided a detailed examination of the morphological transformations that hemp fibers underwent following alkali treatment. The surface of untreated hemp fibers was observed to be smooth and relatively uniform, with minimal roughness. This smoothness is characteristic of the natural composition of hemp fibers, where components such as lignin and hemicellulose form a protective layer around the cellulose microfibrils. These natural components contribute to the structural integrity of the raw fibers but also hinder effective bonding with polymer matrices due to their hydrophilic nature and lack of surface irregularities.

Upon treatment with 20% NaOH, significant alterations in the fiber morphology were observed. The treated fibers displayed a markedly rougher surface, characterized by an irregular, fibrillar structure interspersed with micropores. This transformation can be attributed to the alkali-induced removal of amorphous components such as hemicellulose and portions of lignin. The removal of these non-cellulosic materials not only exposes the underlying cellulose microfibrils but also creates a more porous and textured surface, thereby increasing the fiber's effective surface area.

The development of a rougher and more fibrillar structure has important implications for the performance of these fibers in composite applications. The increased surface

roughness and porosity enhance the physical and chemical interactions between the fibers and the surrounding rubber matrix. This improved interfacial adhesion is critical for achieving superior load transfer and distribution within the composite, ultimately contributing to enhanced mechanical properties such as tensile strength, modulus, and tear resistance.

These findings highlight the pivotal role of alkali treatment in tailoring the surface characteristics of hemp fibers for optimized performance in rubber-based composite materials. By modifying the fiber morphology to achieve greater compatibility with the rubber matrix, alkali treatment enables the development of composites with improved durability and mechanical robustness, making them suitable for a wide range of engineering and industrial applications.

The incorporation of hemp fibers into rubber compounds resulted in a marked improvement in the mechanical properties of the materials. Tensile strength increased by up to 70%, and tear resistance showed substantial enhancements, with NBR exhibiting a remarkable 98% increase in tear resistance with untreated fibers and a 211% increase with alkali-treated fibers. Similarly, ENR compounds demonstrated a 29% improvement in tear resistance with alkali-treated fibers. These results underscore the significant potential of hemp fibers, especially those treated with alkali, to reinforce rubber materials and enhance their performance. The improvements in mechanical properties can be attributed to the increased fiber-matrix interaction facilitated by the surface modification of the fibers, as well as the enhanced crystallinity observed in the treated fibers.

Viscosity measurements of the rubber compounds revealed complex behavior. For ENR and NBR compounds, the incorporation of 10% NaOH-treated fibers led to a reduction in viscosity compared to those containing untreated fibers. Interestingly, for NR compounds, an increase in viscosity was observed when NaOH-treated fibers were used, likely due to the interaction between the treated fibers and the rubber matrix, which could increase the network density and restrict flow. This complex relationship between fiber content, modification, and viscosity highlights the importance of optimizing fiber treatment and content to achieve the desired balance of rheological properties in rubber compounds.

Hardness evaluations demonstrated a decrease in hardness for alkali-treated NR and NBR compounds compared to their untreated counterparts, while ENR compounds exhibited comparable hardness values regardless of fiber treatment. The reduction in hardness for alkali-treated fibers can be explained by the softening effect of NaOH treatment, which decreases the stiffness of the fibers and, consequently, the overall stiffness of the rubber compounds. The ability to tailor the hardness and other properties of rubber compounds using modified natural fibers presents a unique opportunity for the development of more sustainable and functional materials.

Despite the significant improvements in mechanical performance, it was noted that deformation behavior deteriorated after 10% strain, suggesting that further optimization of fiber-matrix interactions is necessary. This could involve additional surface treatments or the use of coupling agents to enhance adhesion between the fibers and the rubber matrix. Such improvements would further optimize the performance of fiber-reinforced rubber composites for practical applications.

In conclusion, this study demonstrates the considerable potential of alkali-modified natural hemp fibers as reinforcements in rubber compounds. The modification of the fibers enhances their mechanical properties, crystallinity, and surface characteristics,

thereby improving the overall performance of the resulting composite materials. These findings offer valuable insights into the development of sustainable, high-performance rubber materials and pave the way for future research focused on optimizing fiber-matrix interactions and exploring additional surface treatments for further enhancement of composite properties. The integration of natural fibers, particularly when chemically modified, holds promise for advancing the field of sustainable materials and the development of more eco-friendly rubber products.



1. GİRİŞ

Kauçuk başta araç lastiği, hortum ve kayış endüstrisi olmak üzere birçok uygulamalarda kullanılmaktadır. Ham kauçuğun, düşük elastikiyet, sıcaklık farklarına duyarlılık, çözünürlük vb. yetersiz mekaniksel özelliklere sahip olmasından ötürü, kauçuğa başta karbon karası olmak üzere çeşitli takviye ediciler, proses kolaylaştırıcılar ve vulkanizat olarak tabir edilen kimyasal malzemeler eklenerek hamur karışımı hazırlanır. Bu hazırlanan karışımın vulkanize olması esnasında kauçukta çapraz bağlanmalar meydana gelerek kauçuğun bu zayıf özellikleri iyileştirilmektedir. İstenilen özelliklere göre karışımlarda kauçuğa eklenen hammaddelerin türlerine, miktarlarına ve işlem koşullarına bağlı olarak hazırlanan kauçuk hamurunun reolojik özellikleri laboratuvarlarda reometre adı verilen cihazlar kullanılarak belirlenir.

Son 20 yıl içerisinde fosil yakıtların pahalılığı ve ağır çevresel yasalardan ötürü çevre dostu yeşil alternatiflerin üretilmesi kaçınılmaz hale gelmiştir (Gianluca Viscusi ve ark, 2020). Hem çevre dostu hem de yenilebilir kaynak araştırmalarında bitkisel lifler büyük önem kazanmaktadır. Doğal lif kompozitleri son zamanlarda polimer endüstrisinde popüler konulardan biri olmuştur. Çok kullanılan doğal liflerden bazıları kenevir, keten, sisal, jüte pamuk vb. lifleridir (Aarti P. More, 2022). Özellikle lastik, hortum ve kayış endüstrilerindeki birçok üründe doğal lif ile takviye edilmiş kauçuk karışımları gerekli hale gelmiştir. Doğal bitkisel liflerin kompozit malzemelerde sentetik liflerin yerine kullanılmasında birçok avantaj ön plana çıkmaktadır. Bunlardan başlıcaları doğal liflerin yüksek spesifik özelliklere sahip daha düşük yoğunluklu malzemeler olarak ön plana çıkmalarıdır. Ayrıca doğal elyafın avantajları, bulunabilirliği, hafifliği, düşük yoğunluğu, işlenme kolaylığı, yüksek tokluğu, iyi spesifik mekanik özellikleri, çevre dostu olması, daha iyi elektriksel direnci, iyi termal özellikleri ve kırılmaya karşı daha yüksek direncidir (Ukkadate Moonart ve ark, 2019).

Yapılan kompozitlerin kullanım alanlarına göre aleve dayanıklı olması gerekmektedir. Doğal liflerin iyi termal stabiliteye sahip olduğu bilinmektedir. Bu özelliklerini daha ileri seviyeye taşıyarak aleve dayanıklı hale getirmek önemlidir. Yakıt hortumlarında,

kaplama malzemelerinde olması gereken standartlarda bu özellikler aranmaktadır. Çoğunlukla bu kompozit malzemeler hazırlanırken alev geciktirici malzemenin fosfor bazlı olanların yaygın olarak kullanıldığı görülmektedir.

Bu çalışmada, sürdürülebilir yeşil doğa amacıyla doğal kenavir liflerinin öğütölerek kauçuk karışımları içerisine eklenip takviye etme kapasitesi çalışılmıştır. Lifin içerisindeki selölöz içeriğinin mekaniksel özelliklere etkisinin incelenmesi amacıyla life alkali işlem de uygulanıp sonuçlar karşılaştırılmıştır. Çalışmalar kenavir lifi ve doğal kauçuk ile başlayıp ardından kenavir lifini farklı yapılarla sahip epoksilde doğal kauçuk ve nitril bütadien kauçuğa ilave ederek bu üç kauçuk arasında sonuç karşılaştırması yapılmıştır. Mekaniksel özelliklerin yanı sıra lifin, karışımın pışme özelliğine ve karışımında meydana gelen çapraz bağ yoğunluğuna olan etkisi de incelenmiştir.

Tez kapsamında ilk olarak kauçuklar ve kauçuk hamurunda kullanılan kimyasalların temel özellikleri hakkında bilgi verilmiştir. Ardından bu çalışmada kullanılan cihazların çalışma prensiplerine değinilmiştir. Devamında literatürde bulunan lif ve kauçuk esaslı yapılan çalışmalar özetlenmiştir. Son olarak kullanılan malzemeler tanıtılmış, hamur hazırlama ve karakterizasyon çalışmaları paylaşılmış, sonuçlar tartışılmış ve bu çalışmada elde edilen tüm sonuçlar özetlenmiştir.

1.1. Doğal Lifler

Doğal lifler, genellikle hayvansal ve bitkisel kökenli olmak üzere iki ana grupta sınıflandırılmaktadır. Kompozit malzemelerde takviye elemanı olarak, genellikle bitkisel kökenli doğal lifler tercih edilmektedir. Doğal liflerin kullanımı, doğal kaynakların tükenmesi ve çevresel sorunların artması ile ilişkilendirilse de, aslında bu liflerin kullanım geçmişı MÖ 8000'li yıllara kadar gitmektedir (Kaya ve ark, 2020).

Endüstriyel ölçekte, polimerik kompozit malzemelerde takviye malzemesi olarak kullanılan bitkisel kökenli liflerin kullanımı gün geçtikçe artmaktadır. Bu liflerin tercih edilmesinde düşük maliyet ve yoğunluk, yüksek mekanik özellikler, iyi ısı özellikler ve yüksek ses absorplama gibi önemli avantajlar etkili olmaktadır. Ancak, bu liflerin yüksek su afinitesi, boyut dağılımındaki farklılıklar ve daha büyük lif çapları gibi bazı dezavantajlı özelliklere sahip olmaları, üretim parametrelerini ve nihai malzemenin özelliklerini etkileyebilmektedir (Bulut ve ark, 2011; Demirbek ve ark, 2021; Kaya ve ark, 2020).

1.1.1. Kenevir lifi

Kenevir, Cannabinaceae ailesine ait olan odunsu bir bitkidir ve asıl olarak Orta Asya ile Hindistan alt kıtasında köken bulmaktadır. Cannabis Sativa ve Cannabis Indica olarak adlandırılan iki alt türü vardır, ancak endüstriyel lif üretimi için kullanılan uzun ve dayanıklı liflere sahip olan tür, Cannabis Sativa'dır (Başer ve ark, 2020). Kenevir liflerinin kimyasal bileşimini, %70.2-74.4 selüloz, %17.9-22.4 hemiselüloz, %3.5-5.7 lignin ve %0.9 pektin içermektedir (Bulut ve ark, 2011).

Kenevir, insanlık tarihinde öncü bir kültür bitkisi olarak öne çıkar ve M.Ö. 8000 yıllarına kadar uzanan arkeolojik buluntular, bu bitkinin eski dönemlerden itibaren kullanıldığını göstermektedir. Anadolu'da ise M.Ö. 1500'lü yıllarda kenevir üretimi yapıldığı bilinmektedir. Kenevir lifleri, tarih boyunca tekstil üretiminde önemli bir rol oynamış ve ulusal ekonomileri şekillendirmiştir. 19. yüzyılın sonlarına kadar dünya tekstil ürünlerinin yaklaşık %80'ini kenevir lifi oluşturmuştur. Ancak 20. yüzyılın başlarında pamuk lifinin kullanılmaya başlanması, daha ince ipliklerin üretilebilmesini ve daha hafif giysilerin ortaya çıkmasını sağlamıştır. 1930'lu yıllarda esrar karşıtı yasalar ve sentetik liflerin gelişimi, kenevir tarımını ve kenevir tekstillerinin önemini azaltmıştır (Kostic ve ark, 2008).

Kenevir, iddialara göre 25.000'den fazla ürün elde etmek için kullanılabilecek çok yönlü bir bitki olarak bilinir. Kenevir tohumları, kozmetik, ilaç, makine ve boya endüstrisi, yağ ve alkol üretimi, gıda endüstrisi ve gıda takviyesi üretimi gibi bir dizi sektörde kullanılmaktadır. Ayrıca, tohumlarından elde edilen yağ biyo-yakıt üretiminde kullanılmaktadır. Kenevir sapları ise dokuma, tekstil, kâğıt, otomotiv, inşaat sektörleri ve savunma sanayisinde değerlendirilmektedir. Kenevir kullanımı, petro-kimya ve petrol kullanımına alternatif bir seçenek sunabilir. Bunun yanı sıra, kenevir hayvancılıkta yem olarak, elektrik üretiminde, asfalt ve yol yapımında ve bir dizi başka alanda kullanılmaktadır (Demir ve ark, 2020).

Kenevir liflerinin üretiminde tercih edilme nedenleri arasında yüksek mukavemet, iyi elektrostatik özellikler, nem çekme yeteneği, anti-alerjik özellikler, nefes alabilirlik, UV koruma ve anti-bakteriyel özellikler bulunmaktadır (Ebskamp 2002, Gedik ve ark, 2010, Şahinbaşkan 2019). Kenevir lifleri, yüksek katma değere sahip ürünlerin üretiminde kullanıldığında oldukça sağlıklıdır. Kenevir sapları ve lifleri, çevre dostu malzemeler sınıfına aittir. Bu çevre dostu özellikleriyle kenevir, jeotekstil ürünleri,

yalıtım malzemeleri ve endüstriyel ürünler gibi alanlarda tamamen yenilenebilir bir kaynak olarak değerlendirilmektedir (Göre ve ark, 2021).

1.2. Kauçuklar

Lastik malzemelerin ana bileşeni olan kauçuk malzemeler, yaşamımızın her yerinde karşılaştığımız çok çeşitli uygulamalara sahiptir. Kauçuk malzemeler, oda sıcaklığında amorf bir yapıya sahiptir ve ortam sıcaklığından daha düşük bir camsı geçiş sıcaklığına (T_g) sahiptir. Bu malzemeler çapraz bağlanmamıştır ancak çapraz bağlanabilme özelliğine sahiptir, yani vulkanize olabilirler ve seyrek çapraz bağlanarak elastomer haline dönüşebilen polimerlerdir. Kauçuk malzemeler vulkanizasyon öncesinde yüksek plastisite sergilerken, vulkanizasyon sonrasında bu özelliklerini yüksek elastisiteye terk eder. Kauçuk malzemeler, molekül zincirlerinin kıvrımlı şekli sayesinde oda sıcaklığında önemli bir esnekliğe kavuşur. Yüksek sıcaklıkta ve deforme edici kuvvet altında, koyu sıvımsı bir akış özelliği gösterirler ve uygun koşullar altında şekillendirilebilirler. Şekillendirilmeleri belirli şartlar altında gerçekleştirilebilir. Sıcaklık yükseldikçe, malzemenin akıcılığı da artar ve termoplastik davranış sergiler. Çapraz bağlanma yeteneğini vulkanizasyonla açıklamak mümkündür. Vulkanizasyon, kauçuk malzemelerin kimyasal bir değişime uğrayarak (çapraz bağlanma tepkimesi) geri dönüşümsüz elastik özellikler kazanması sürecidir. Vulkanizasyon öncesinde yüksek plastik özellikler gösteren kauçuk malzemeler, çapraz bağlanma sonucunda yüksek elastik özellikler ortaya çıkarır (Luo ve ark, 2018).

1.2.1. Kauçuğun tarihçesi

Avrupalılar, Kristof Kolomb'un 1493 ile 1496 yılları arasında Amerika'ya yaptığı ikinci yolculuk sırasında kauçukla karşılaştı. 19. yüzyıldaki üç önemli olay doğal kauçuğun tarihini değiştirmiş ve kauçuk endüstrisinin gelişiminin temellerini atmıştır. 1820'de İngiliz Thomas Hancock, kauçuk malzemeleri daha yumuşak ve dolgu maddelerinin daha kolay karıştırılmasını sağlayan mastikasyon yöntemini keşfetti. 1823 yılında Mackintosh su geçirmez giysiler yapmak için bazı yöntemler kullandı. Ancak kauçuk güneşte yumuşadığı ve soğukta sertleştiği için yaygın olarak kullanılamıyordu. Bu sorun 1839'da Charles Goodyear'ın vulkanizasyonu keşfetmesiyle çözüldü. Goodyear, kauçuk malzemelerin kükürt kullanılarak çapraz bağlanabileceğini ve bunun sonucunda çoğu endüstriyel ürünün özelliklerine uygun

malzemeler elde edilebileceğini keşfetti. Sentetik kauçuk 1930'larda geliştirildi. İkinci Dünya Savaşı sırasında Japonya'nın Güneydoğu Asya'yı işgal etmesiyle, doğal kauçuk temini zorlaşan Almanya, Amerika ve müttefiklerini doğal kauçuğa alternatif olabilecek sentetik kauçuk türlerini araştırmaya zorlamıştır. 1948 yılında Bütadien ve Stiren, +5, -10 derece ve daha düşük sıcaklıklarda kopolimerleştirilebilmiştir (Vahapoğlu, 2006; Long, 2001).

1.2.2. Kauçuğun sınıflandırılması

Kauçuklar genellikle doğal kauçuk ve sentetik kauçuk olmak üzere iki ana kategoriye ayrılabilir. Bir diğer sınıflandırma yöntemi ise kullanım yaygınlığına göre yapılandırılır. Bu şekilde, kauçuklar genel kullanım kauçukları ve özel kullanım kauçukları olarak sınıflandırılabilir. Genel kullanım kauçukları, kauçuk tüketiminin büyük bir kısmını oluşturur ve çeşitli genel endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılır. Özel kullanım kauçukları ise belirli özelliklere sahip olduklarından daha spesifik endüstriyel uygulamalarda kullanılır. Kauçuk tüketiminin yaklaşık %95'ini genel kullanım kauçukları oluşturur. Özel kullanım kauçuklarına örnek olarak klor kauçuğu (CR) ve nitril kauçuğu (NBR) verilebilir. Bu özel kullanım kauçukları, belirli kimyasal ve mekanik özelliklere sahip oldukları için özel endüstriyel uygulamalarda tercih edilirler. Diğer kauçuk türlerinin toplam tüketimi ise genellikle %2 civarındadır (Ebewele, 2000).

1.2.2.1. Doğal kauçuk

Doğal kauçuk (NR), 200'den fazla bitki çeşidinden elde edilebilse de, sadece Hevea Brasiliensis adlı ağaç türü ticari açıdan değerlidir. Bu ağaç türü Güney Amerika'ya has olup, Amazon'daki yağmur ormanlarına benzer koşullarda yaşayarak doğal halinde 34 metre boyuna ulaşabilir. Diğer ağaçlar da kauçuk üretse de, bunlar Hevea Brasiliensis kadar verimli değildir. Lateks, kauçuk ağacının kabuğundan çıkan süt beyazı renkli sıvıdır ve NR'nin su içinde dağılmış halidir. Lateks genellikle ağırlıkça %30-40 kauçuk içerir ve toplanan lateksin %10-20'si lateks olarak kullanılır. Plantasyon yöntemiyle elde edilen sıvı lateks ve katılaşmış lateks doğal kauçuk üretiminde kullanılır. NR'nin -75°C civarında bir T_g değerine sahip olması, düşük sıcaklıkta özelliklerinin çok iyi olmasını sağlar. NR, yüksek akışkanlığa sahip olduğu için, karışım yapılırken dolgu maddeleri eklenmeden önce bir yumuşatma (plasiifikasyon) işlemine ihtiyaç duyar. Yumuşatma işlemi ile NR'nin molekül ağırlığı önemli ölçüde azalır. Ayrıca mekanik özellikleri de bozulur. Bu yüzden yumuşatma işlemi en kısa

sürede bitirilmeli ve 80°C ile 100°C arasında yapılmalıdır. NR birden fazla sistemde vulkanize edilebilir. Vulkanizasyon sistemleri istenilen özelliklere göre dikkatlice seçilmelidir. Yüksek esneklik ve düşük sıcaklıklarda gerilme istendiğinde kükürt oranı nispeten yüksek olan klasik vulkanizasyon sistemi kullanılır. Düşük kalıcı şekil değiştirme ile iyi yaşlanma özelliği istendiğinde, hızlandırıcı ve kükürt oranı yüksek olan yarı etkin veya etkin vulkanizasyon sistemleri tercih edilmelidir. Peroksit vulkanizasyonları ise düşük kalıcı şekil değiştirme değeri ile daha iyi yaşlanma özellikleri verir (Datta, 2013). NR'nin çalışma sıcaklığı -60°C ile 90°C arasındadır. %99 cis 1-4 yapıda ve düzenli olduğu için kristalleşme özelliği yüksektir. Kauçuk genelde gerilme esnasında ve düşük sıcaklıkta kristalleşir. Bu kristalleşme özelliği gerilme sırasında NR'nin güçlendirici türdeki dolgu maddeleri ve çeşitli kimyasallar kullanmadan çok iyi gerilme özellikleri vermesini sağlar. Aynı zamanda şekil değiştirme direncini artırır ve oksidasyon sonucu oluşacak çatlak büyümelerine karşı korur. Bu özellikler sayesinde yüksek esneklik ve mekanik özellik gerektiren yerlerde NR kullanılır (Romano, 2017). NR'nin molekül ağırlığı 200000 ile 400000 arasındadır ve her polimer zincirinde 3000 ile 5000 arasında isopren birimi bulunur. Ampirik formülü C_5H_8 'tir. Mekanik özellikleri iyi olan doğal kauçuk hidrokarbonlara karşı dayanıksızdır. NR'nin kullanım oranına bakıldığında yaklaşık 2/3'ü araç lastiği üretiminde, geri kalanı ise mekanik parçalar, konveyör bant, ayakkabı yapımı, yer döşemesi ve hortum yapımında kullanılır. Doğal kauçuğun yapısında çapraz bağlar olmadığı için ısıtıldığında yapışkanlaşır, soğutulduğunda ise sertleşir. Charles Goodyear 1839 yılında kükürt vulkanizasyonu ile doğal kauçukta çapraz bağlanmayı bulmasıyla bu sorunu çözmüştür. Kauçuk konusunda dışa bağımlı olmamak için polimerizasyon teknikleri ile vulkanizasyon teknikleri kullanılarak çeşitli sentetik kauçuklar geliştirilmiştir. Sentetik kauçukların bazıları stiren bütadien kauçuk (SBR), bütadien kauçuk (BR), nitril kauçuk (NBR), etilen-propilen kauçuklar (EPM- EPDM), kloropren kauçuk (CR), butil kauçuk (IIR), silikon kauçuk (Q) olarak sayılabilir (Durmuş ve ark, 2005).

1.2.2.2. Stiren bütadien kauçuk (SBR)

SBR (stiren bütadien rubber) en çok tercih edilen sentetik kauçuk çeşididir. SBR tipi kauçuklar stiren ve bütadienin kopolimerizasyonu ile elde edilen genel kullanımlı elastomerlerdir. Yaklaşık olarak ağırlığın üçte biri stiren ve bütadien içerir. Doğal kauçuklarla birlikte kullanıldığında araba lastiklerinde de sıkça kullanılabilir. SBR

kauçuklar, doğal kauçuktan farklı olarak daha iyi işlenme, ısı yaşlanması ve aşınma dayanımına sahiptir. Ancak daha düşük uzama, sıcak yırtılma direnci, histeresis, elastikiyet ve gerilme direncine sahiptir (Hamed, 1986). Vulkanizasyon sistemleri olarak diğer doymamış kauçuklar gibi genellikle kükürt ile vulkanize edilirler. SBR kauçuğun vulkanizasyon sistemi doğal kauçuktan farklı olarak daha çok hızlandırıcı ile daha az kükürt kullanılması şeklindedir. Sert kauçuk elde etmek istenildiğinde karışımdaki kükürt miktarı arttırılır. Bazı durumlarda ise güvenli sülfenamid hızlandırıcıları yani çok hızlı veya yavaş hızlandırıcılarla ve vulkanizasyon inhibitörleri kombinasyonları kullanılabilir. SBR özellikle yüksek aşındırma, termal yıkım ve çatlama karşısında NR ve BR tipi kauçuktan daha iyi performans göstermektedir. Vulkanize edilmeyen bileşikler ise NR bileşikler kadar dayanıklıdır. SBR tipi kauçuklar genel amaçlı kauçuk olarak birçok alanda kullanılmaktadır. SBR kauçuğu otomotiv sektöründe en önemli uygulama alanı %75 oranıyla araç lastiği üretimidir. Ayrıca, teknik malzemelerin üretimi, hortum, konveyör kayışı, spor malzemeleri, ayakkabı tabanları ve yapıştırıcı imalatı gibi çeşitli sektörlerde kullanılmaktadır (Rodgers ve ark, 2013).

1.2.2.3. Bütadien kauçuk (BR)

Bütadien kauçuk (BR), molekül ağırlığı 250000 ile 300000 arasında olan organik bir bileşiktir. Kopma direnci düşük olduğu için NR ve SBR kauçuklarıyla bir arada kullanılırlar. Aşınma ve çatlama direnci yüksek olduğu için otomobil dış lastik yapımında tercih edilirler. Düşük sıcaklıklarda iyi elastik özellik gösterirler. İşlenmesi zor, düşük ısı elastikiyeti ve düşük ısı oluşumu nedenleriyle NR ve SBR kauçuklarıyla karıştırılmaları faydalıdır. %90'ı tekerlek lastiği olarak kullanılmakla birlikte teknik malzeme olarak konveyör kayışı, ayakkabı tabanı, hortum, yer kaplaması ve golf topları yapımında da kullanılırlar. SBR kauçuktan sonra en çok kullanılan BR kauçuk, bütadienin polimerleşmesiyle elde edilir. Bütadienin çözelti polimerleşmesi yöntemiyle polibütadien tipi kauçuklar üretilmektedir. Polimerleşmede tekrar eden birim bütadiendir. Bütadienin polimerleşmesi sonucunda çift bağlar uzayda bir yapı oluştururlar. BR kauçuklar çok iyi aşınma direnci verirler, yüksek elastikiyet özelliklerine sahiptirler ve düşük ısı oluştururlar. Düşük sıcaklıklarda dinamik yorulma direnci ve elastikiyetleri oldukça iyidir. NR'ye kıyasla, BR daha fazla dolgu maddesi ve yağla karıştırılabilir. Isıya dayanımı NR'den daha iyi olup, SBR ile benzer özelliklere sahiptir. NR ve sentetik kauçuklarla rahatlıkla karışabilirler. Tek başına

kullanıldığında işlenme özellikleri zayıftır. Üretilen bütadien kauçuğun %75'i araç lastiği yapımında kullanılmaktadır. (Saboktakin ve ark, 2016).

1.2.2.4. Isopren kauçuk (IR)

Lityum veya zeigler-natta katalizörleriyle sentezlenen isopren kauçukları (IR), mastikasyon öncesinde 500 000'den yüksek molekül ağırlığına sahiptirler. Doğal kauçuğa kıyasla renkleri daha iyi, kolay işlenebilir ve karıştırılabilir, kalite değişkenliği daha az ve kokusuz olmaları, kalıplama ve kalenderleme işlemlerinde, düşük histerisis değerleri sağlamaları avantajları, yapışkanlık özelliklerinin zayıf olması ve karbon siyahı ile güçlendirildiklerinde daha düşük fiziksel performans göstermeleri dezavantajlarıdır. %60'ı araba lastiği yapımında kullanılan IR kauçukları, ayrıca konveyör kayışı, conta, ayakkabı tabanı, biberon emziği, yer döşemesi, kauçuk ip ve çeşitli medikal ürünlerde de kullanım alanı bulur. Yapılan araştırmalar sonucunda IR kauçuklarının doğal kauçuğun sentetik bir alternatifi olduğu ortaya çıkmıştır. Isoprenin doğal kauçuk gibi davrandığını 1954 yılında Goodrich, daha sonra da Firestone fark ederek üretimine başlamışlardır. Lityum veya zeigler-natta katalizörleriyle üretilen poliisoprenin cis ve trans formları mevcuttur. Cis 1-4 poliisopren, yumuşak elastik bir kauçuktur (Boşnak, 2010). Araç lastiği yapımında kullanılan isoprenin yaklaşık %60'lık kısmı haricinde, motor takozu, conta, ayakkabı tabanı, konveyör bant, yer döşeme malzemesi, kablo ve yapıştırıcı yapımında da kullanılır. Sadece kauçuk karışımlarıyla kauçuk levha, biberon emziği, kauçuk ip ve çeşitli sağlık ürünleri elde edilir. Trans 1-4 yapıdaki isoprenler ise golf topu, yapıştırıcı ve ortopedik malzeme üretiminde kullanılır (Brentin ve ark, 2011).

1.2.2.5. Etilen propilen kauçuk (EPM) – Etilen propilen dien kauçuk (EPDM)

Etilen-propilen kauçukları (EPM-EPDM), etilen ve propilenin birlikte polimerizasyonu ile elde edilir ve doymuş bir yapıdadır. Terpolimer olan EPDM ise etilen, propilen ve dien monomerlerinin reaksiyonu sonucu oluşur. EPM-EPDM kauçukları, oksidasyon, ısı ve ışığa karşı üstün dayanıklılığa sahiptir. Yüksek miktarda dolgu malzemesi ve yağ absorbe etme kapasitesi, düşük maliyetli karışımların hazırlanmasını sağlar. Asit ve alkalilere karşı dirençlidir. Düşük yoğunluğu sayesinde hafif malzemelerin üretimine uygunluk sunar. Son yıllarda, sentetik kauçuklar arasında en hızlı büyüyen türlerden biri olarak öne çıkmaktadır. EPM'nin ticari üretimi ilk olarak 1961 yılında başlamış ve 1963'te kükürt ile vulkanize edilebilen terpolimer EPDM piyasaya sürülmüştür. 1985'ten itibaren üretim önemli ölçüde artmış ve geniş

bir kullanım yelpazesi kazanmıştır. Otomotiv sektöründe fren sistemi parçaları, radyatör ısıtma ve emme hortumları, silecek lastikleri gibi alanlarda; inşaatlarda ise çatı ve zemin kaplamaları, kapı ve pencere contaları gibi uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Beyaz eşya sektöründe bulaşık ve çamaşır makinelerinin contaları ve körükleri ile elektrik endüstrisinde kablo ve koruyucu kapların imalatında da tercih edilmektedir (Aftalion ve ark, 2012).

1.2.2.6. Floroelastomer kauçuk (FKM)

FKM, kloroflor etilen ile vinil florürün amorf bir polimer halinde %60 florin içererek üretildiği elastomerlerdir. Geliştirilen kopolimer, terpolimer ve tetrapolimer versiyonlarıyla florin oranı %65-70'e kadar çıkarılmıştır. Bu elastomerler, yüksek yakıt, yağ ve ısı direnci sunarlar ve genellikle 200-300°C arasında çalışma sıcaklığına sahiptirler. Aromatik hidrokarbonlara, çözücülere, yağlara ve kimyasal maddelere karşı dirençlidirler. Ozon, oksijen ve yanmaya karşı da dayanıklıdırlar. Ancak, düşük sıcaklık özellikleri zayıf, işlenmeleri zordur ve maliyetlidir. Bu elastomerler, sızdırmazlık contaları, karbüratör parçaları, yakıt tankı koruyucu elemanları, diyafram, yakıt hortumları, silindir kaplamaları, koruyucu eldiven ve elbiseler gibi geniş bir kullanım alanına sahiptirler (Savran, 2001).

1.2.2.7. Epokside doğal kauçuk (ENR)

Epokside doğal kauçuk veya ENR (epoksi doğal kauçuk), doğal kauçuğun (NR) formik asit veya hidrojen peroksit ile kontrollü kimyasal modifikasyonu sonucunda elde edilen yarı sentetik bir kauçuk türüdür. ENR, ilk defa 1922 yılında geliştirilmiş olup ticari olarak 1980'lerin sonlarına doğru piyasaya sürülmüştür. Epoksidasyon işlemi sırasında NR moleküllerinin epoksi halka yapısına dönüşen sayısı, epoksidasyon seviyesini belirtir ve piyasada bulunan ENR-10, ENR-25, ENR-40, ENR-50, ENR-75 gibi ticari ürünlerde bu oran %10 ila %75 arasında değişir (Hamzah ve ark, 2012; Hoon, 2006; Mascia ve ark, 2015; Tanjung ve ark, 2015).

ENR, epoksi gruplarının polimer ana zinciri üzerinde rastgele dizili olduğu için NR ile kıyaslandığında yağlara karşı daha dirençli ve gaz geçirgenliği daha düşük bir kauçuk türüdür. ENR'nin özellikleri, epoksidasyon seviyesi ile doğrudan ilişkilidir. Artan epoksi grup miktarı, malzemeye üstün ıslak tutuş özellikleri kazandırırken, aynı zamanda malzemenin gerilme sırasında kristallenme eğiliminin artması kopma,

yorulma ve darbe dayanımını artırır. Ancak, camsı geçiş sıcaklığının (T_g) artması, soğuktaki performans özelliklerinde düşüşe neden olabilir.

ENR' nin otomotiv, termal ve elektrik yalıtım sistemleri, yapıştırıcı üretimi gibi çeşitli uygulama alanları bulunmaktadır. Doğal kauçuğun özelliklerinin çoğuna sahip olmanın yanı sıra, epoksi grubu sayesinde kauçuk-dolgu matrisinde uyumlaştırıcı ve kendi kendine çapraz bağlanabilmesi gibi ilave özelliklere de sahiptir. Yüksek reaktivitesi sayesinde, çeşitli çapraz bağlayıcılar ve organik moleküllerle modifiye edilebilir; ayrıca, kendi kendini onaran malzemelerin üretilmesinde de kullanılabilir (Hoon, 2006; Tanjung ve ark, 2015; Luo ve ark, 2011; Öter ve Karaağaç, 2020).

1.3. Kauçuk Hamur Bileşenleri

Kauçuk ürünleri, yaşamın birçok alanında hayati bir rol oynamaktadır. Kauçuklar genellikle tek başlarına işlenmesi zor polimerlerdir, bu nedenle çeşitli görevlere sahip katkı maddeleri eklenerek işlenebilir hale getirilirler. Özelliklere göre istenilen bir kauçuk karışımı oluşturmak için, kauçuk ile diğer hammadde ve katkı maddelerinden oluşan bir reçete hazırlanır. Bu reçetede ana bileşenler arasında kauçuk, dolgu maddeleri, yumuşatıcılar, işlemeyi kolaylaştırıcılar, yaşlanmayı önleyiciler, aktivatörler, hızlandırıcılar, pişirici ve diğer katkı maddeleri (boya, koku vericiler vb.) yer almaktadır.

1.3.1. Dolgu maddeleri

Kauçuk materyallerinin bileşiminde, kuru toz halinde karıştırılan minik tane boyutundaki maddeler genellikle güçlendirici ya da dolgu maddeleri olarak adlandırılır. Kauçuğun güçlendirilmesi, işlenmesinin kolaylaştırılması, ekonomik karışımlar oluşturulması ve renklendirilebilmesi için dolgu maddeleri kullanılmaktadır. Doğal kauçuğun mastikasyonu ile, bu maddelerin karışıma eklenmesi mümkün olduğu anlaşılmış ve ardından yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Güçlendirici tip dolgu malzemeleri kauçuğun fiziksel ve mekanik özelliklerini güçlendirirken, dolgu maddesi tipindekiler genellikle karışımı daha ekonomik hale getirir ve işleme iyileştirici özellikler katar. Polimer molekülleri ile etkileşime giren dolgu maddeleri karışımın modülünü, kopma mukavemetini, yırtılma ve aşınma mukavemetini artırır. Dolgu maddeleri genellikle siyah dolgular ve beyaz dolgular olmak üzere iki ana kategoriye ayrılabilir.

1.3.1.1. Siyah dolgular

Karbon siyahının kauçuğa eklenmesi, sanayide yaygın olarak kullanılan bir güçlendirme yöntemidir. Bu yöntem, İngiltere'de Mote, Mathews ve diğer bilim insanları tarafından 1904 yılında keşfedilen karbon siyahlarının kuvvetlendirici özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Karbon siyahları daha sonra 1910 yılında otomobil lastiği imalatına dahil edilerek lastiklerin kullanım ömrünü uzatmıştır. Dünya genelinde üretilen karbon siyahlarının %95'i kauçuk endüstrisinde tüketilmektedir. Kauçuk dışında, boya maddesi, plastik, adsorban madde ve matbaa mürekkebi gibi alanlarda da kullanılmaktadır. Amorf bir karbon olan karbon siyahları yarı grafitik bir yapıya sahiptir. Karbon siyahı partikülleri, zincir şeklinde birbirlerine bağlanarak üzüm salkımı benzeri kümeleme oluşturur. Bu kümeleşme ne kadar yoğunsa, yapı o kadar sağlam olur. Karbon siyahları üretim yöntemlerine göre fırın siyahları, kanal siyahları ve termal siyahlar olarak adlandırılır. Fırın siyahları, hidrokarbonların kısmi yanması sonucu elde edilir. Hava/hidrokarbon oranı, zaman, sıcaklık, fırın tipi ve içindeki akım gibi değişkenlerin kontrolü ile farklı tipte fırın siyahları üretilebilir.

Karbon siyahının seçimi aşamasında, işlenebilirlik, arzu edilen özellikler ve maliyet dikkate alınmalıdır. Vulkanize olmuş lastikteki karbon siyahının özellikleri, tanecik boyutuna, elastomer tipine ve karbon siyahı miktarına bağlıdır. İçerdiği karbon siyahının tanecik boyutları azaldıkça, yani yüzey alanları arttıkça, aşınma, yorulma ve kopma dayanımı artar. Ancak tanecik boyutundaki artış, karışımların işlenebilirliğini kolaylaştırırken fiziksel özelliklerde artış sağlamak için tanecik boyutunun küçük olması gerekmektedir. Karbon siyahları, kauçuk formülasyonlarında kullanıldığında geniş bir uygulama alanı kazandırır ve performans parametrelerini belirler. Karbon siyahının kauçuğa eklenmesinin temel etkisi, kauçuğu sertleştirmektir (Medalia, 1978).

1.3.1.2. Beyaz dolgular

Kauçuk teknolojisinde, fiziksel veya mekanik özellikleri geliştirmek ve üretim maliyetini azaltmak için mineral dolgular veya siyah olmayan dolgu maddeleri kullanılır. Bu özellikler, karbon siyahıyla birleştirilerek veya açık renkli ürünler için sadece doldurucu madde kullanılarak sağlanabileceği gibi, birkaç beyaz doldurucu maddenin bir arada kullanılmasıyla da elde edilebilir. Ayrıca, birden fazla beyaz dolgu maddesi bir arada kullanılarak da elde edilebilir. Mineral dolgu tipleri çok çeşitlidir ve bunlar iki ana gruba ayrılabilir: takviye edici ve inert. Tane büyüklüğü küçük olan takviye edici dolgular, sertlik ve kopma kuvveti gerilim değerini artırır. Tane büyüklüğü büyük olan inert mineral dolgular ise daha düşük değerler verir. Bu tür dolgular genelde esneme, aşınma ve yırtılma direnci bakımından zayıftır. Fiziksel özellikleri belirleyen başka bir etken de dolgu maddelerinin çeşitleri kadar karışımında bulunan dolgu maddelerinin oranlarıdır. Mineral dolgu maddeleri arasında ince taneli hidrat silika hariç, diğerleri karbon siyahlarına göre proses sırasında daha az dağılır. Mineral dolgu maddeleri düşük gerilime ve kötü şekil değiştirmeye neden olurlar. Kauçuk endüstrisinde en çok kullanılan mineral dolgu maddeleri kalsiyum karbonat, talk, kil, silikalar, çinko oksit ve silikatlardır (Öztürk, 2008).

1.3.2. Yumuşatıcılar

Yumuşatıcılar, kauçuk endüstrisinde dolgu maddeleri ile birlikte hamurun iskeletini oluşturan ve dolgu maddelerinden sonra en çok kullanılan hamur bileşenleridir. Bu aynı zamanda proses yağları olarak adlandırılır. Yumuşatıcılar, polimer ve dolgu maddelerini ıslatarak karıştırma sırasında oluşan sürtünmeleri azaltarak mekanik aşınmaları en aza indirirler. Bu sayede karıştırma sırasında viskozite düşer ve karıştırma enerjisi azalır, böylece enerji tasarrufu sağlanır. Aynı zamanda dolgu maddeleri ve kimyasalların hamur içinde homojen bir şekilde dağılmasını destekleyerek homojen karışımlar oluştururlar. Karıştırma sırasında ulaşılan sıcaklığı düşürerek ön vulkanizasyon (scorch) tehlikesini azaltırlar. Yüksek oranda dolgu maddeleri ile birlikte kullanıldığında, karışımın maliyetini düşürürler. Ancak, yumuşatıcı miktarının artmasıyla birlikte hamurun fiziksel ve mekanik özellikleri olumsuz yönde etkilenebilir (Khairi, 1993).

Kökenlerine göre sınıflandırılan proses yağları, petrolden türetilmiş, doğal ve sentetik yağlar olmak üzere üç farklı kategoride ele alınır. Petrol kaynaklı mineral yağlar, düşük maliyet ve kolay polimerleşme özellikleri nedeniyle en yaygın olarak kullanılan

yağ türüdür. Karbon atomlarının düzenine bağlı olarak parafinik, naftenik ve aromatik olmak üzere üç gruba ayrılırlar. Doğal yağlar, hayvansal ve bitkisel olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Örnek olarak, bitkisel yağlar arasında pamuk yağı, ayçiçek yağı, fındık yağı ve hayvansal yağlar arasında don yağı bulunmaktadır. Temel avantajları arasında ekstrüzyonu kolaylaştırma ve yüzey parlaklığı kazandırma bulunmaktadır. Sentetik yağlar genellikle mineral yağlara kıyasla maliyetli olduklarından daha az miktarda kullanılır. Polar yapıları nedeniyle genellikle polar NBR ve CR karışımlarında tercih edilirler. Hem karışımın fiziksel özelliklerine hem de işlenebilirlik özelliklerine önemli etkiler yapabilirler. Kauçuk hamurlarında genellikle 5-30 phr oranında kullanılırlar. Fosfat, eter, tiyoeter ve ester gruplarından oluşan çeşitli yağlar arasında, dioktil ftalat (DOP), dibutil ftalat (DBP) ve diisononil ftalat (DINP) en sık kullanılan sentetik yağlardır.

1.3.3. Proses kolaylaştırıcılar

Kauçuk malzeme üretimi, hammadde depolama anından mamul oluşumuna kadar bir dizi işlemi kapsar. Her üretim aşamasında çeşitli zorluklar ortaya çıkabilir. Bu zorlukları aşmak için proses kolaylaştırıcılar veya diğer bir deyişle proses yardımcı maddeler geliştirilmiştir. Proses yardımcı maddeleri, işlev bakımından yumuşatıcılara benzer ancak karışıma düşük oranda katılır ve fiziksel özellikleri üzerinde sınırlı etki yaparlar, bu nedenle farklılık gösterirler. Proses yardımcı maddelerini şu şekilde sınıflandırabiliriz: dağıtıcılar (dispersantlar), akışkanlık arttırıcı maddeler, mastikasyon yardımcıları (peptizerler), yapışkanlık arttırıcılar, homojenleştiriciler, kalıp ayırıcılar, özel amaçlı sentetik yumuşatıcılar (Hamed, 2006; Babapour, 2013; Brentinand ve ark, 2011; Erkek, 2007).

1.3.4. Koruyucular

Lastik materyalinin kimyasal bir müdahale olmaksızın zaman içinde kısmen veya tamamen bozulmasını ifade eden yaşlanma terimi, çatlamayı, kırılmayı, sertleşmeyi ve yorgunluğu içeren değişiklikleri içerir. Lastik temelli ürünleri yaşlanma etkilerinden korumak veya bu etkiyi geciktirmek için, hamurlara koruyucu kimyasallar eklenir ve ürünün hizmet süresi uzatılır. Bu yaşlanmanın temel nedeni, lastik polimer ana zincirinde bulunan çift bağların varlığıdır. Çift bağlar, oksijen, ozon ve diğer aktif maddelerle reaksiyona girerek lastik özelliklerinde değişikliklere neden olur. Ayrıca, yaşlanmada yüksek sıcaklıkta oksidasyon, ağır metallerin oksidasyonu, hidroliz veya buhar etkisi ve radyasyon gibi farklı nedenler de rol oynar. Lastik temelli ürünlerin

yaşlanmasına neden olan dış faktörlerden biri olan oksijen, polimer zincirinde kesilmelere yol açar ve bu durum genellikle yumuşama şeklinde görülür. Oksijen, bazı durumlarda yeni çapraz bağ oluşumuna da neden olabilir; bu durumda ürün sertleşir. Doymamış lastik temelli ürünler, gerilme altında ozona karşı duyarlılık gösterir ve gerilme doğrultusunda dik yönde ozon çatlakları oluşur. Diğer dış faktörlerden sıcaklık ve nem, ozon çatlaklarının oluşumunu hızlandırır. Isı, aynı zamanda oksijenin etkisini arttırıcı bir etkiye sahiptir. Yorgunluk, uzun süreli mekanik gerilmelere veya dinamik kuvvetlere maruz kalan lastik ürünlerin yüzeylerinde çatlaklara neden olur. Koruyucular, yapılarına göre bu dış faktörlerden bir veya birkaçına karşı koruma sağlar. Genellikle koruyucular, fiziksel koruyucular (koruyucu vakslar) ve kimyasal koruyucular olarak iki gruba ayrılır (Babapour, 2013; Niyogi, 2007).

1.3.4.1. Kimyasal koruyucular (antioksidanlar ve antiozanatlar)

Oluşan bozunma reaksiyonlarından kaynaklanan serbest radikalleri etkisizleştirerek veya ortaya çıkan peroksitlerin ve hidroperoksitlerin yeni serbest radikaller oluşturmalarına yol açmadan veya yeni bir bozunma reaksiyonunu başlatmadan, zararsız moleküllere ayrışmasını sağlamak amacıyla kullanılmaktadırlar (Dean, 1999; Blackley, 2012; Chen ve ark, 1995). Bozunma, kauçuk türüne bağlı olarak üründe sertleşme veya yumuşamaya neden olmaktadır (Huntink, 2003). Genelde, koruyucular kauçuk hamuruna 1-5 phr arasında katılmaktadır. Kauçuk matrisine bağlı olarak bütün yaşlanma etkilerine karşı maksimum koruma sağlamak için bir koruyucu sistem bilinmemektedir (Bhala, 1997).

Antioksidanlar, aminler ve amin türevi koruyucular, fenol türündeki koruyucular olarak iki ana kategoriye ayrılmaktadır. Tipik olarak, fenolik tip antioksidanlar neden olduğu renk değişimine karşı dirençlidir; ancak amin türündeki antioksidanlar renk değişimini etkileyebilir. Aynı zamanda antioksidanlar, uçuculuk ve erime noktalarına bağlı olarak da sınıflandırılır (Niyogi, 2007; Blackley, 2012; Stephens, 1973; Dick, 2014; Joseph ve ark, 2002).

1.3.4.2. Fiziksel koruyucular (koruyucu vakslar)

Ağırlıklı parafinler ve mikrokristalin vaksların bir kombinasyonunu içerir (South, 2001). Mikrokristalin vakslar, özellikle parafin vakslara göre daha yavaş bir göç hızına sahiptir, bu da yüksek servis sıcaklıklarında ve uzun dönemde daha etkili bir koruma sağlar. Diğer taraftan, parafin vakslar düşük servis sıcaklıklarında ve kısa dönemli

kullanımlarda daha etkili olabilir (Niyogi, 2007). Parafin vakslar, vulkanizasyon sürecinde ve sonrasında oluşan yaklaşık 2 mikron kalınlığındaki bir koruyucu film tabakasıyla öne çıkar (Dick, 2014; Joseph ve ark, 2002; Martin ve ark,2013).

1.3.5. Vulkanizasyon kimyasalları

Kauçuk malzemelerin üretiminde, vulkanizasyon kimyasalları olarak çapraz bağlayıcı ajanlar, hızlandırıcılar, aktivatörler ve geciktiriciler kullanılmaktadır. Vulkanizasyon ajanlarının bileşimleri, vulkanize olmuş malzemenin ve çapraz bağlanma sürecinin özelliklerini belirlemede önemli bir rol oynamaktadır.

1.3.5.1. Aktivatörler

Aktivatörler, hızlandırıcı ve kükürt arasında bağ kurularak hızlandırıcıların aktivasyonunu sağlayan maddelerdir. Vulkanizasyon ajanları ile birlikte kullanıldıklarında, aktivatörler çapraz bağlanma süresini azaltarak vulkanizasyonun hızını artırır. Aktivatörlerin keşfi, doğal kauçuğa metal oksitlerin (Örneğin, CaO, MgO vb.) eklenmesi gerekliliği nedeniyle ortaya çıkmıştır. Aktivatörlerin görevi, kauçuk karışımındaki pişirme sistemlerini aktifleştirmektir. Bu bağlamda, en yaygın kullanılan aktivatörlerden biri çinko oksitleridir. Aktivatörler arasında stearik asit gibi yağ asitleri de bulunur (Soyubol, 2006). Çinko oksitler ve yağ asitleri, aktivatörlerin önemli bileşenleridir. Yağ asidinin işlevi, çinko oksidini çözmek gibi, çinko oksidin görevini yerine getirmektir. Aktivatörler, elementer kükürt halkasının açılmasına yardımcı olarak polisülfür iyonlarını oluşturarak vulkanizasyon oranını artırır; ancak vulkanizasyonun etkinliği üzerinde sınırlı bir etkiye sahiptir. Aktivatörler, çinko oksit-hızlandırıcı-yağ asidi komplekslerini oluşturarak kauçuk sülfürizasyonunu, polisülfür çapraz bağlarını ve diğer bağ türlerinin oluşumunu tetikler, bu da vulkanizasyon veriminin artmasına katkı sağlar (Mostoni ve ark, 2019).

1.3.5.2. Hızlandırıcılar

Hızlandırıcılar, polimer zincirleri arasında kükürt aracılığıyla meydana gelen çapraz bağlanma sürecini hızlandırmak için kullanılan katkı maddeleridir. Kauçuk karışımlarında, hızlandırıcılar aktivatörlerle bir araya gelerek kimyasal bileşikler oluştururlar. Hızlandırıcı sistemler, vulkanizasyonun hızını artırmak ve nihai ürünlerin özelliklerini geliştirmek amacıyla kullanılır. Hızlandırıcılar, kauçuk karışımlarına çeşitli pişirme özellikleri kazandırır ve vulkanize edilmiş ürünlere farklı fiziksel ve

yaşlanma özellikleri sağlar. Bu sınıflandırmalar, bazı hızlandırıcıların vulkanizasyon hızına göre belirlendiği aşağıdaki gibidir.

- Yavaş hızlandırıcılar: Aldehit-amin
- Orta hızlandırıcılar: Guanidin
- Yarı- ultra hızlandırıcılar: Tiazol-sülfenamidler
- Ultra hızlandırıcılar: Thiuramlar, ditiokarbamatlar, ksantatlar

Asidik özelliklere sahip olan hızlandırıcılar, günümüzde en yaygın olarak kullanılan türler arasındadır. Merkaptobenzotiyazol (MBT) ve ondan türetilen hızlandırıcılar, genel kauçuk uygulamalarında düşük miktarlarda tiuram ve ditiyokarbamatlar ile desteklendiğinde sıkça kullanılmaktadır. Sülfenamidler, özellikle difenilguanidin veya tiuramlar eklenerek, merkaptobenzotiazolden daha güvenli hızlandırıcılar olabilirler. Tetrametil thiuram disülfid, thiuram gruplarının hızlandırıcılarda en yaygın olanıdır. Ditiyokarbamat serisinden olan çinkodietil ditiyokarbamatlar, birincil hızlandırıcılar (örneğin, MBT gibi) veya tiuramlar ile birleştirildiğinde EPDM, bütül kauçuk ve diğer genel amaçlı kauçuklar için oldukça etkili akseleratör sistemleri oluşturabilir. Hızlandırıcıların ve diğer kimyasal malzemelerin seçimi, elastomerin türüne ve istenen performans özelliklerine bağlı olarak yapılır (Nieuwenhuizen ve diğerleri, 1997).

1.3.5.3. Geciktiriciler

Kükürt ile elastomer malzemelerin vulkanizasyonunda, elastomer malzemelerin yanma riskini artırabilen kısa bir ön vulkanizasyon süresi söz konusu olabilir. Elastomer malzemelerin yanma riskini azaltmak ve ön vulkanizasyon süresini uzatmak için karışıma geciktirici malzemeler eklenir. Bu bağlamda, örneğin N-sikloheksiltiyofthalimid (PVI) gibi bilinen bir geciktirici kullanılabilir.

1.3.5.4. Vulkanizasyon ajanları

Kükürt, vulkanizasyon işlemlerinde kullanılan en kritik ajanlardan biridir. Elastomer uygulamalarında genellikle 0,25-5 phr aralığında kullanılırken, ebonit uygulamalarında bu miktar 25-40 phr aralığında olabilir. Ancak yalnızca kükürt kullanarak gerçekleştirilen vulkanizasyon, uzun süre alması, yan reaksiyonların oluşması ve istenmeyen etkilerin ortaya çıkma riski nedeniyle pratikte pek tercih edilmez. Kükürt seçiminde dikkat edilmesi gereken faktörler arasında kükürtün yüzey alanı, çözünürlüğü, çalışma sıcaklığı ve kükürt türü bulunmaktadır (Dick, 2009). Etkili

bir çapraz bağ oluşturabilmek için kauçuktaki allilik hidrojenlerin varlığı önemlidir ve genel amaçlı dien kauçukları (Örneğin, BR, SBR, NR, IR) bu özellikleri genellikle karşılar. Allilik hidrojen sayısının artması, vulkanizasyonun aktivasyon enerjisini azaltır. Vulkanizasyon için, çözünür kükürt (halkalı rombik kristaller; S₈) ve çözünmez kükürt (polimerik kükürt; amorf) olmak üzere iki tür kükürt kullanılmaktadır (Niyogi, 2007). Kükürt halkalarının açılması ve aktif kükürt oluşturabilmesi genellikle hızlandırıcılar içeren negatif iyonlar tarafından sağlanır (Bakhshandeh ve ark, 2005; Chouch ve ark, 1996).

Yalnızca kükürt kullanarak vulkanizasyon oldukça verimsiz bir süreçtir. Örneğin, 140°C'de 100 birim kauçuk başına (per hundred rubber, phr), 8 birim kükürt oranında 5 saatlik bir vulkanizasyon süresi gerekebilir. Her çapraz bağ için, 40 ile 55 kükürt atomu içeren polisülfür çapraz bağları, askıda kükürt zincirleri ve halkalı sülfür yapıları oluşur. Ancak, çoğu kükürt, polimer zincirleri arasındaki çapraz bağlara katılmaz. Bu tür kükürt vulkanizasyonları sonucunda oluşan çapraz bağ yapıları kararsızdır ve malzemenin yaşlanma dayanımı çok düşüktür. Kükürt ile çapraz bağ oluşturma etkinliğini artırmak için, çinko oksit eklenmesi vulkanizasyon süresini 3 saate düşürebilir. En az 0,5 phr hızlandırıcı eklenirse, diğer bileşen miktarları sabit tutulduğunda vulkanizasyon süresi 1 ila 3 dakikaya inebilir (Dean, 1999).

Vulkanizasyon için gereken kükürt, bazen direkt olarak kükürt kullanılmaksızın, ısıl etkiyle bozunduğunda ortama serbest kükürt sağlayan kimyasallar aracılığıyla elde edilebilir. Bu kimyasallar, yüksek miktarda kükürt kullanımını tolere edemeyen formülasyonlarda kullanılmak üzere uygundur ve monosülfidik yapı oluşumunu desteklerler. Aynı zamanda, sistemde eş zamanlı vulkanizasyon hızlandırıcısı olarak görev alırlar. Tetrametil tiuram disülfid (TMTD), morfolin disülfid (DTDM), kaprolaktam disülfid (CLD), dipentametilen tiuram tetrasülfid (DPTT), N-Oksidietilenetiyyokarbamil-N'-oksidietilenesülfenamid (OTOS), tetrabenzil tiuram disülfid (TBzTD) gibi örnekler bu kimyasallar arasında bulunmaktadır. DTDM, en yüksek çapraz bağ yoğunluğunu sağlar, OTOS'nun oluşturduğu çapraz bağlar ise en yüksek ısı ve geri dönme kararlılığına sahiptir (Dick, 2009).

Peroksit kullanılarak gerçekleştirilen çapraz bağlanma, C-C bağ oluşumu ile neticelenir. Bu çapraz bağlanma tipi, kükürtlü vulkanizasyon yöntemlerine göre daha yüksek bir bağ enerjisi sağlar. Bu durum, vulkanizatların yüksek sıcaklık dayanımı ve

kalıcı deformasyon özelliklerinin daha üstün olmasını mümkün kılar. Aynı zamanda, peroksite bozunma sıcaklığı, pişirme hızını belirlemede kritik bir faktördür.

1.3.6. Vulkanizasyon

Vulkanizasyon, moleküllerin yer değiştirme enerjisi kullanılarak birbirleri arasında çapraz bağlar kurulmasıyla oluşan ağ örgüsü aracılığıyla malzemenin kalıcı bir yapı kazanma sürecidir. Elastomer malzemeler, uzun zincirli, yüksek molekül ağırlığına sahip ve amorf bir yapıya sahip polimerik malzemelerdir. Bu malzemeler, kirlenmemiş hallerinde hamurumsu bir yapıda bulunur ve bu nedenle herhangi bir uzama veya esneklik özelliği göstermezler. Elastomerlerin istenilen performansı sergileyebilmesi için, moleküller arasında yüksek ağırlıklı çapraz bağlar oluşturularak birbirlerine bağlanmaları gerekmektedir. Bu çapraz bağlanma, yüzlerce karbon atomunu birbirine bağlayarak yeterli bağ oluşum enerjisi ile gerçekleşir ve buna vulkanizasyon veya kür adı verilir (Utracki ve ark, 1989). Kauçuk eşyalar ve mekanik parçalar gibi yaygın kullanılan malzemeler, vulkanizasyon olmadan elde edilemezler. Vulkanize edilmemiş kauçuk malzemeler, deformasyon sonrasında şeklini koruyamaz ve yapışkan bir formda olurlar. Vulkanizasyon, genellikle kauçuklara veya elastomer malzemelere uygulanan bir işlemdir. Mekanik kuvvetlere maruz kalan kauçuk veya elastomer malzemeler, kuvvet kalktığında orijinal boyutlarına geri dönerler. Vulkanizasyon işlemleri, deforme edici kuvvetler kaldırıldıktan sonra kalıcı deformasyonu azaltarak, plastiklik özelliklerini azaltırken elastiklik özelliklerinde artış sağlar. Vulkanizasyon işlemleri genellikle çapraz bağlı molekül ağı oluşturarak gerçekleştirilir (Eirich ve ark, 2005).

1.4. Kullanılan Ekipman ve Karakterizasyon Yöntemleri

1.4.1. Hamur hazırlama ekipmanları

1.4.1.1. Two-Roll mil (açık mil) ve banbury

Açık mil, ayarlanabilir mesafe aralığına sahip ve zıt yönlere dönen iki paralel silindirden meydana gelir. Bu silindirler, farklı hızlarda dönmelerinden kaynaklanan kayma gerilmesi ile kauçuk ve diğer hamur bileşenlerinin birbirine karışmasını sağlar. Millerin dönme hızları arasındaki sürtünme oranı (frikasyon oranı) 1:1,1'den 1:1,22'ye kadar değişebilir. Genel işlemler için yaygın olan friksiyon oranı ise 1:1,05'tir. Mil uzunlukları laboratuvar uygulamaları için 305 mm'den başlayıp, üretim için 2134 mm'e kadar çeşitlilik gösterir. Sık kullanılan ölçüler arasında 1524 mm ve 2134 mm

bulunmaktadır (Demirtaş, 2012). Ancak, açık milde yapılan karıştırma işlemleri, uzun karıştırma süreleri, kirli işlemler olması ve dahili karıştırıcılara kıyasla polimer zincirinde daha fazla kırılma riski taşıması nedeniyle ana karıştırma aşamasında tercih edilmeyen sistemlerdir. Günümüzde endüstriyel olarak hazırlanan karışımların homojenleştirilmesi için genellikle dahili karıştırıcılar tercih edilir (Groover, 2010; Buchheim ve ark, 2005).

Banbury, üç temel bölümden oluşur: besleme birimi, karışım birimi ve motor/şanzıman düzeni. Banbury, açık milde benzer biçimde ikiz helisel rotorlardan meydana gelir. Besleme birimi, ham maddelerin karışım birimine besleme ağzından aktarıldığı kısımdır. Bu kimyasallar, bir piston (ram, çekiç) aracılığıyla karışım biriminde sıkıştırılır. Karışım birimi, kapalı bir gövdeden, karıştırıcı rotorlardan ve karışımın dışarı atılabilmesi için bir kapaktan oluşur. Bu süreçte, karıştırıcının üst kısmında bulunan çekiç tarafından uygulanan basınç ile hamur bileşenlerinin karışma bölgesinde kalması ve birbirine daha hızlı nüfuz etmeleri sağlanır. Karışım tamamlandığında alt kapak açılarak malzeme dışarı çıkar (Groover, 2010).

Banbury, hamurun mildeki süreden daha kısa bir zamanda hazır olmasını sağlayan bir yöntemdir. Bu işlem, operatörün daha az müdahale etmesini ve işlemin daha temiz bir biçimde yapılmasını mümkün kılar. Fakat, karıştırma kapalı bir yerde yapıldığından, milden geçen hamurlarda olduğu gibi gözle bir denetim yapılamaz. Karıştırma bölgesindeki duvarlara akıtılan sıvılarla sıcaklık ayarlanır; bu, ön pişirme güvenliği açısından önemlidir. Diğer değişkenler, akış değişimleri sayesinde denetlenir (Ciesielki, 1999). Banbury karıştırıcısının rotorları iç içe dönüyorsa, karışım genelde iki rotorun arasında olur (intermeshing rotor). Başka bir çeşit olan tanjantsal rotorlu (tangential rotor) banbury'lerde ise karışım, rotorla yan duvarın arasında meydana gelir. Karıştırılacak lastik türüne ve hamurdan istenen niteliklere göre rotor seçmek, karıştırma verimliliğini yükseltir. Rotorlar çoğunlukla birbirine ters yönde ve farklı hızlarda döner, böylece sürekli bir kayma hareketi oluşur. Yüksek karıştırma hızı ve titiz sıcaklık ayarı, yüksek kaliteli karışımların kısa zamanda hazır olmasını sağlar (Demirtaş, 2012).

1.4.1.2. Sıcak pres

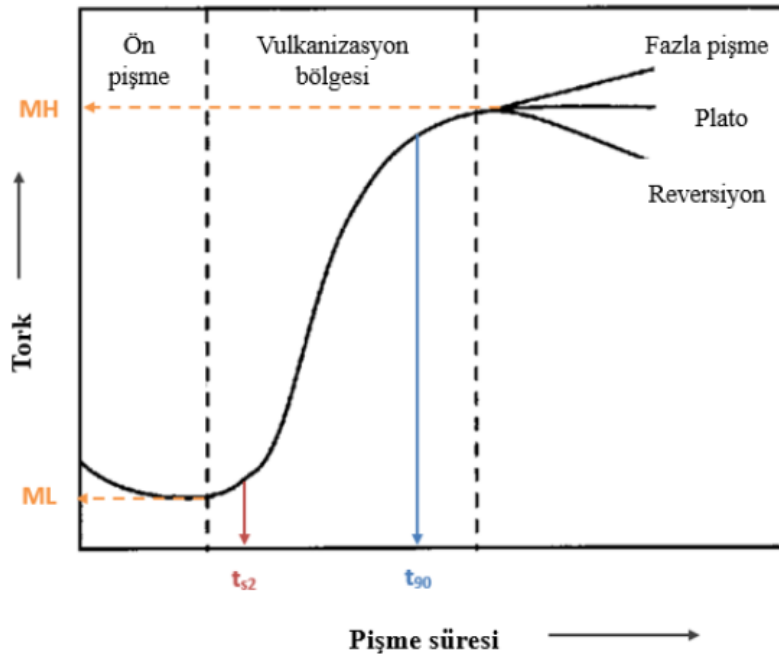
Kauçuk hamurunun kapalı karıştırıcıda veya açık milde oluşturulduktan sonra, arzu edilen biçimi alabilmesi için kalıba girerek ısıyla vulkanize olması gerekir. Bu evre, endüstriyel uygulamalarda değişik yöntemlerle yapılabilirken, laboratuvar şartlarında

sıklıkla hidrolik sıcak pres ve basit kalıplar tercih edilir. Hamurun kalıba girmesi için gerekli olan en uygun süre, reometre testiyle tespit edilir. Hidrolik sıcak presin altındaki ve üstündeki plakalar hedeflenen sıcaklığa eriştiğinde, kalıplama hacmine uygun miktardaki kauçuk hamuru pişirme kalıplarına yerleştirilir. Kalıp, sıcak plakaların arasına konur, ardından basınç uygulanarak belirli bir süre boyunca vulkanizasyon işlemi tamamlanır (Ciesielki, 1999).

1.4.2. Karakterizasyon yöntemleri

1.4.2.1. Hareketli kalıp reometresi (MDR)

Reometreler, kauçuk hamurlarının vulkanizasyonunu izlemek için en çok kullanılan aletlerdendir. Bu aletin temel ilkesi, sabit sıcaklık ve basınç altında pişmeyen hamurun akış niteliklerini araştırmaktır. Bu nitelikler, rotorun dairesel hareketi esnasında torkun zamana göre ölçülmesiyle anlaşılmaktadır. Sadece alt kalıbı hareket eden hareketli kalıp reometresinde (MDR), kalıp test boyunca 1,67 Hz frekansta hareket etmektedir. Test boyunca hamurun çapraz bağ miktarındaki yükselişe bağlı olarak tork değeri de yükselmektedir. Şekil 1.1’de, tipik bir reometre grafiği örneği vardır.



Şekil 1.1. Reometre eğrisi.

Minimum tork değeri (ML), kauçuk hamurunun test sıcaklığında ve çapraz bağlanmaya başlamadan önceki akışkanlığı ve dolayısıyla işlenmesi ile ilgilidir. Hamurun çapraz bağlanmaya başlamasıyla, tork değerinde 2 Mooney birimi (MU)

yükselme için geçen zamana ön pişme zamanı (t_{s2} , scorch time) denir. Pişme hızının gösterilmesinde t_{30} , t_{60} , t_{90} gibi büyüklükler tanımlanabilir. Burada t_{90} , hamurun %90 oranında vulkanize olduğu zamanı göstermektedir. Hamurun tamamen vulkanize olduğu ilk anda verdiği tork değeri maksimum tork değeri (MH) olarak gösterilir. Maksimum tork ile minimum tork arasındaki farkla pişme genliği hesaplanır. Reometre grafiğinden elde edilebilecek diğer bir büyüklük ise pişme hız indeksi (CRI) ve eşitlik 1.1'de belirtildiği gibi hesaplanır. Pişme hız indeksi, kauçuk hamurunun pişme hızını geniş bir aralıkta daha doğru bir şekilde değerlendirmemize imkan tanır. CRI değerinin yükselmesiyle pişme hızı da doğru orantılı olarak yükselir (Brown, 2006).

$$CRI = \frac{100}{t_{90} - t_{s2}} \quad (1.1)$$

1.4.2.2. Kauçuk proses analizörü (RPA)

RPA, numuneye sinüzoidal bir şekilde bükme gerilimi uygulayarak ve oluşan sinüzoidal bükme momentini ölçerek numunenin viskoelastik davranışını belirler. RPA, geleneksel reometrelerle benzer bir yapıya sahiptir, ancak onu ayıran bazı özellikler vardır. Robotik bir motor, farklı frekans ve gerinim değerlerinde sinüzoidal salınım sağlar. Numuneye sinüzoidal bükme gerilimi vermek için bir eksantrik tertibat kullanılır. Numunenin karşı uçlarındaki bileşen kuvvet, bir dinamometre veya elektronik bir sensör ile ölçülür. İlk ve son bükme gerilimi arasındaki açısal değişim, mekanik veya elektronik bir metot ile ölçülür. Sinüzoidal bükme gerilimi ve buna bağlı olarak meydana gelen bükme momenti, zaman veya açı değişkenine göre grafik olarak çıktı verir. Maksimum elastik moment, maksimum viskoz moment ve ölçülen moment, faz açısı ve trigonometrik eşitlikler kullanılarak bulunur. Faz açısının tanjantı, sönüm veya histeresis ölçüsüdür ve G''/G' veya S''/S' ile aynıdır. Değişik sıcaklık, gerilim ve frekans değerlerinde ölçüm yapılabilir. Hem doğal kauçuklar hem de karışımlar için uygulanabilir. Her bir test tek başına yeterli olmadığı için birden fazla sonuç elde edilir. Şekil 1.2 a'da RPA cihazı verilmiştir (Dick, 2009; Harris ve Piersol, 2002; Dick, 2003).



Şekil 1.2. a) RPA cihazı. b) Yoğunluk ölçer

1.4.2.3. Yoğunluk ölçümü

Vulkanizatların yoğunluk değerleri, Arşimet kuralına göre tayin edilir. Yoğunluk ölçümü için, vulkanizatın havada ve su içindeki kütlesi ölçülür ve bu değerlerden yararlanılarak, eşitlik (1.2) ve eşitlik (1.3) ile yoğunluk hesaplanır.

$$W_{hava} = m \times g = V_b \times \rho_b \times g \quad (1.2)$$

$$W_{su} = m * g * F_k = V_b * \rho_b * g - V_b * \rho_{su} * g \quad (1.3)$$

Eşitlik (1.2)' de bulunan W_{hava} vulkanizatın havada taşıdığı kütledir, V_b vulkanizatın hacmidir (cm^3), ρ_b vulkanizatın yoğunluğudur (g/cm^3). Burada g , yerçekimi ivmesini gösterir (m/s^2). Eşitlik (1.3) 'de bulunan W_{su} vulkanizatın su içindeki kütlesi, ρ_{su} suyun yoğunluğudur (g/cm^3). Eşitlik (1.3) kullanılarak vulkanizatın yoğunluk değerine geçiş yapılır (ISO 2781, 2018). Şekil 1.2 b'de yoğunluk ölçer verilmiştir.

1.4.2.4. Mooney viskozite ölçümü

ASTM D 1646 standartlarına göre $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 dakika ön ısıtma ve 4 dakika test süresi olmak suretiyle 1+4 dakika süreyle test gerçekleştirilir. Test yaklaşık 30 ± 0.3 gram ağırlığındaki yarı mamül numune ile yapılır. Testin sonucu Mooney birimindedir. Ekstrüderdeki akışkanlık, hareketlilik ve şekillendirme özelliklerini değerlendirmek ve hamurun viskozitesini belirlemek için bu test yapılır. Genel olarak, yumuşak hamurların viskozitesi azdır, sert hamurların viskozitesi çoktur. Bunun yanında, kauçuktaki dien monomer ve etilen miktarı da Mooney viskozitesine etki eder. Dien monomer miktarı fazla olan kauçukların Mooney viskozitesi fazla, etilen miktarı fazla

olan kauçukların Mooney viskozitesi azdır. Mooney viskozite testinin parametreleri aşağıdaki gibidir:

Init: Numunenin test cihazına yerleştirildiği anda alınan viskozite miktarıdır. Yani ilk viskozitedir.

M_L: Hamurun en akışkan olduğu anda ölçülen viskozite miktarıdır. Yani en düşük viskozitedir.

M_M: Hamurun viskozitesinin en düşüğe indiği yerden testin bittiği yere kadar alınan değerlerin ortası Mooney viskozitesidir. Değişimin az olduğu veya durduğu yerlerin ortasıdır.

Şekil 1.3 a’da tipik bir viskozimetre cihazı verilmiştir.

1.4.2.5. Sertlik ölçümü

Kauçuklarda sertlik değerlerini genel olarak durometre denilen araç yardımıyla ölçülmektedir. Sertlik ölçümlerinde kullanılan iki tip uç vardır. Bunlar Shore A ve Shore D uçlarıdır. Shore A ucu yumuşak ve Shore D ucu ise sert yapıdaki malzemelerin sertlik değerlerini ölçmede kullanılırlar. Sertliğin tanımına bakacak olursak, ölçüm esnasında malzemede meydana gelen batma geometresine, derinlik miktarına ve süreye göre malzemeden elde edilen modül, çizilme direnci ve elastikiyet olarak tanımlanabilir. Kauçuk malzemeler için sertlik ölçümlerinde Shore A ucu kullanılmaktadır. Sertlik ölçümlerinde ISO 7619 ve ASTM D2240 standartlarına göre işlemler gerçekleştirilmektedir.

Şekil 1.3 b’de tipik bir Shore A ölçüm cihazı verilmiştir.



Şekil 1.3. a) Tipik bir viskozite cihazı. b) Shore A ölçüm cihazı

1.4.2.6. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), katı, sıvı ve gaz halindeki maddelerin özgün bağ özelliklerini karakteristik piklerle belirleyen bir analiz tekniğidir. Bu teknik, polimerlerin yaşlanma sürecini takip etmede en sık ve pratik kullanılan yöntemlerden biridir. FTIR'de, örneğe kızılötesi ışık uygulanarak moleküler titreşimler oluşturulur. Bu titreşimlerin enerji frekansı ölçülür. Çoğunlukla, ölçümler dalga boyları (x eksen) ile absorptans veya transmittans değerleri arasında rapor edilir ve genelde $500-3500\text{ cm}^{-1}$ arasında bulunur.

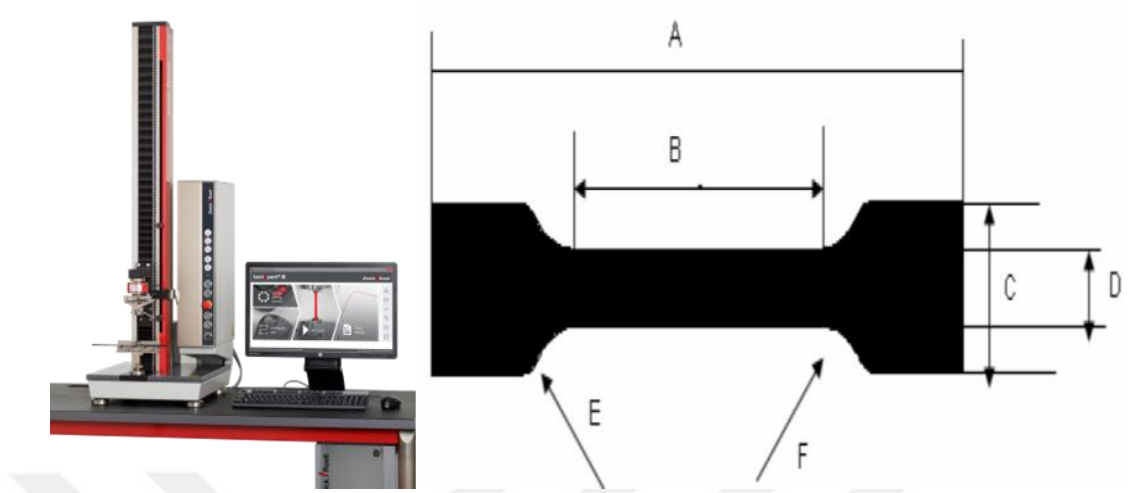
Malzeme, IR ışınlarını absorbe ettiğinde, bu absorpsiyon olayları spektrumdaki piklerin oluşmasına neden olur. Bu spektrumlar, moleküldeki işlevsel grupları gösterir. Genelde, absorpsiyonların dalga boylarıyla ilişkisi grafik olarak çizilerek spektrum elde edilir. Çıkan piklerin boyu veya büyüklüğü, standartlara göre değerlendirilerek nicel analiz yapılabilir. FTIR metodu kullanılarak; kauçuk malzemelerin yaşlanmasını takip ettiğimiz analizlerde, genel olarak şu fonksiyonel gruplarda ve eğilimlerde değişiklikler gözlemlenir; CH_3 ve $\text{C}=\text{C}$ bağları azalırken, OH ve $\text{C}=\text{O}$ bağları artar. Ayrıca, FTIR tekniği ile; yaşlanma, vulkanizasyon veya devulkanizasyon gibi kimyasal açıdan önemli değişimler sonrasında, yapı içindeki fonksiyonel gruplardaki farklılıkları takip etmek, referans ve üretilen malzemeleri karşılaştırmak, tanımlanamayan bir malzemenin yapısını literatürdeki spektrumlarla veya yazılımın veri tabanından aratarak belirlemek olasıdır (Pavia ve ark., 2015; Zhizhin ve Kuptsov, 1998).

1.4.2.7. Çekme testi

Materyallerin gerilme, basınç gibi dış kuvvetler altında sergiledikleri tepkileri gözlemlmek ve bu yolla materyal özelliklerini anlamak için çeşitli mekanik deneyler yapılır. Bu deneyler, test edilen materyalin mekanik özelliklerinin, benzer koşullarda nasıl davrandığını anlamak için önemlidir. Bu nedenle uygulanan testlerden en kritik olanı çekme deneyidir. Çekme deneyi, malzemelerin statik deformasyon altındaki dayanıklılığını belirlemek için kullanılan en temel cihaz olan evrensel test cihazıyla gerçekleştirilir.

Çekme deneyinde, belirlenmiş standartlara uygun olarak hazırlanmış bir numune, çekme cihazının iki çenesi arasına yerleştirilir. Numune, sabit bir deformasyon hızında çekilirken deformasyona karşı direncini ölçmek için test edilir. Numunenin uzama karşısındaki gerilme verisi kaydedilir. Deney, test örneği kopana kadar devam

ettirilebilir. Şekil 1.4’de çekme kopma cihazı ve tipik bir test numunesinin şekli gösterilmiştir.



Şekil 1.4. a) Çekme kopma cihazı, b) Çekme testinde kullanılan test numunesi.

A: Toplam uzunluk; 7,5 mm

B: Dar kısmın uzunluğu; 25 mm

C: Uçların genişliği; 1,25 mm

D: Dar kısmın genişliği; 4 mm

E: Kavis yarıçapı (dış); 8 mm

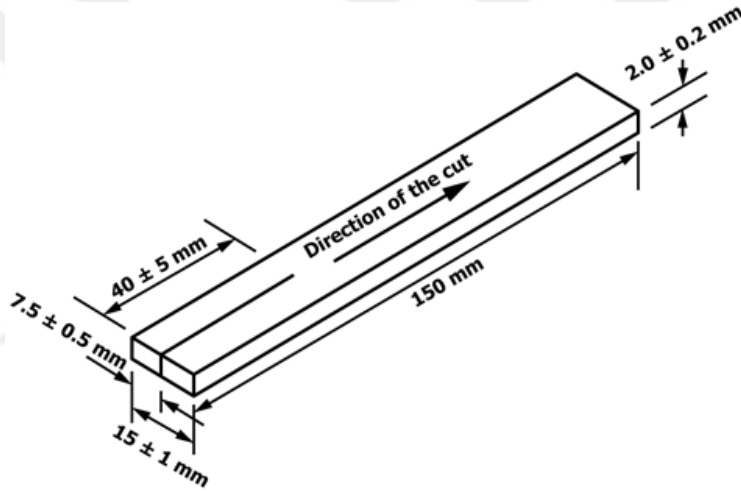
F: Kavis yarıçapı (iç); 12,5 mm

Çekme testi, materyallerin kritik mekanik özelliklerini, yani kopma dayanımı, kopma esnasındaki uzama miktarı ve elastiklik modülü gibi değerleri ortaya çıkarır. Bunun yanı sıra, çekme testi esnasında malzemenin karakterini gösteren gerilim-gerinim eğrileri elde etmek için gerilim-deformasyon grafiği çizilebilir (Yıldız, 2012). Örnek olarak, pişirme aşamasında oluşan hatalar, kirleticiler ve karbon siyahının kötü dağılımı gibi unsurlar sonuçları değiştiren etkenler olarak sayılabilir. Kauçuk materyaller için çekme deneyi genelde ISO 37 ve ASTM D 412 standartlarına uygun şekilde yapılır (Dick, 2009; Brydson ve ark.,1963; Landel ve Nielsen, 1994).

1.4.2.8. Yırtılma testi

Kauçuk malzemelerin yırtılma direncini belirlemek için yapılan yırtılma testleri, endüstride malzeme performansının kritik bir göstergesi olarak kabul edilir. Bu testler genellikle ASTM D624 veya ISO 34 gibi standartlar altında gerçekleştirilir. Yırtılma

testi, bir malzemenin dış kuvvetler altında nasıl davrandığını anlamak ve bu malzemenin belirli uygulamalarda ne kadar dayanıklı olduğunu değerlendirmek için önemlidir. Test sırasında, numune üzerine uygulanan kuvvet yavaşça artırılır ve numunenin kırılma noktası kaydedilir. Bu süreçte, numunenin yırtılma direnci, yırtılma uzaması ve diğer önemli parametreler belirlenir. Yırtılma testi sonuçları, malzemenin tasarımında, üretiminde ve uygulamasında önemli bir rol oynar. Özellikle otomotiv endüstrisinde, yapı malzemelerinde ve tıbbi cihazlarda kullanılan kauçuk malzemelerin performansının belirlenmesinde kritik öneme sahiptir. Bu testler, üreticilere ve mühendislere malzemenin dayanıklılığını ve güvenilirliğini değerlendirme ve iyileştirme fırsatı sunar. Şekil 1.5'te yırtılma testinde kullanılan pantolon tipi numune örneği verilmiştir.



Şekil 1.5. Pantolon tip numune.

2. LİTERATÜR TARAMASI

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde takviye edici malzeme olarak çeşitli lifler kullanılmaktadır. Bunlardan başlıcaları sisal ve jüt lifleridir. Ayrıca literatüre giren diğer lifler bambu, keten, kenevir, palm, aramid vb. ve kauçuk türü olarak NR, EPDM, NBR ve sıvı kauçuk türleri kullanılmaktadır.

Hanafî İsmail ve arkadaşlarının (2002) yaptığı çalışmada, doğal kauçuğa takviye edici olarak bambu lifleri kullanılmıştır. Kullanılan bambu 180-270 µm aralığında kesilmiştir ve herhangi bir işlem uygulanmadan kullanılmıştır. Ayrıca bağlayıcı ajan olarak fenol formaldehit (PF) ve hekzametilen tetraamin (Hexa) kullanarak ara yüzey iyileştirmesinin meydana getirdiği değişimler de incelenmiştir. Çalışmada doğal kauçuk olarak standart Malezya kauçuğu kullanılmıştır. Karışım içerisinde bambu lifi 0-50 phr aralığında ve bağlayıcı ajanlar fenol formaldehit 0-10 ve hekzametilen tetraamin 0-5 phr olarak kullanılmıştır. Elde edilen karışımların reolojik ve mekaniksel test sonuçları incelendiğinde scorch ve pışme zamanlarında düşüş lif oranının artmasıyla düşüş görülmektedir. Ayrıca kontrol grup ve bağlayıcı ajanın olduğu grup karşılaştırıldığında kullanılan bağlayıcı ajan hızlandırıcı görevi de görerek pışme ve scorch sürelerinde kontrol gruba göre daha da düşmüştür. Mekaniksel sonuçlar irdelendiğinde kopma ve yırtılma değerlerinde bağlayıcı ajan varlığı kontrol gruba göre daha iyi sonuçlar vermiştir buna karşılık uzama değerlerinde kontrol grubun sonuçlarının daha iyi olduğu görülmektedir. Genel olarak sonuçlara bakıldığında lif varlığının artmasıyla karışımın mekaniksel özelliklerinde gerileme görülmektedir.

Hanafî İsmail ve arkadaşlarının (1997) yaptığı başka bir çalışmada, bir önceki çalışmadan farklı olarak bambu lifi yerine palm lifi kullanılmıştır ve sabit oranda lif kullanarak bağlayıcı ajan matrikslerinin aktivitesi incelenmiştir. Çalışmada life arayüzey iyileştirmesi için NaOH muamalesi yaparak lignin oranının düşürülmesi sağlanmıştır ve ayrıca işlem görmemiş lif ile de karşılaştırması yapılmıştır. Bağlayıcı ajan olarak fenol formaldehit (PF), hekzametilen tetraamin (Hexa) ve resolsinol formaldehit (RF) kullanılmıştır. Karışımında lif oranı sabit 15 phr olarak alınmıştır ve buna karşılık 3 farklı grupta bağlayıcı ajan sistemi irdelenmiştir. Reolojik sonuçlara

bakıldığında kontrol karışıma kıyasla bağlayıcı ajan gruplarında pişme daha geç gerçekleşmiştir. Kendi aralarında ise en hızlı pişmeyi Hexa'nın olduğu karışım vermektedir. Mekaniksel sonuçlar incelendiğinde NaOH işlemi görmüş lifin ve Hexa'nın kullanıldığı sistemin diğer sistem ve kontrol karışıma oranla kopma dayanımında daha iyi sonuç verdiği görülmektedir. Uzama değerlerine bakıldığında kontrol karışımın daha iyi sonuç verdiği ve bağlayıcı ajan sistemleri arasında da en iyi sonucun PF'nin bulunduğu karışımın verdiği görülmektedir.

Pitchapa Pittayavinai ve arkadaşlarının (2017) yaptığı araştırmada, aramid elyafı doğal kauçuk ve akrilonitril bütadien kauçukta takviye edici olarak kullanmışlardır. Bu iki kauçuk türünde karşılaştırmalı çalışma yapılmasının amacı kauçuk polaritesinin etkisinin incelenmesidir. Kontrol grubunda lif oranları 0, 2, 5 ve 10 phr kullanılmıştır. Buna ek olarak kontrol grubuna 10, 20 ve 30 phr oranında karbon karası eklenerek performans karşılaştırması yapılmıştır. Bir başka performans karşılaştırması olarak liflerin yönelimi olarak çalışılmıştır. Lifi yatay ve dikey olarak yerleştirerek yırtılma kuvvetine olan etkisi incelenmiştir. Kopma değerleri karşılaştırıldığında doğal kauçuk için lif oranı arttığında içerisinde karbon karasının desteği olmasına rağmen kopma dayanımında azalma meydana gelmektedir. Nitril kauçuk için sonuçlara bakıldığında en iyi sonucun 10 phr lif içeren karışımın olduğu görülmektedir. 10 phr lif oranının içinde karbon karasının varlığının sonucu değiştirmedeği görülmektedir. % uzama performanslarına bakıldığında karbon karası içeriğinin sonuçlara çok etki etmediği ve lif oranının artmasıyla % uzama değerlerine düşüş olduğu ortaya çıkmaktadır. Yırtılma dayanımına bakıldığında hem doğal kauçuk hem de nitril kauçukta düşük phr lif oranında yatay dizilimli karışımın yırtılma değeri iyi iken lif oranı arttıkça, dikey dizilimli karışımın yırtılma değerleri daha iyi gelmektedir.

Pruttipong Pantamanatsopa ve arkadaşlarının (2014) yaptığı çalışmada, jüt lifi hem ham halinde hem sülfirik asit ile muamele ardından yüksek amonyaklı ve proteinlerinden uzaklaştırılmış doğal kauçuk lateksleri ile ön karışım yapılarak kullanılmıştır. Jüt lifi karışıma 10, 20 ve 40 phr oranlarında eklenmiştir. Elde edilen sonuçlarda ham lif ve sülfirik asit ile muamele yapılan lifin kullanıldığı karışımlarda mekaniksel özellikleri kötüye gittiği görülmektedir. Lateks modifikasyonlu liflerin sonuçlarına bakıldığında deprotein doğal kauçuk lateksi kullanılarak yapılan modifikasyonun diğer işleme göre daha iyi sonuç verdiği, uzama değerinde lif

kullanılmamış doğal kauçuk karışımından daha iyi olduğu ve kopma değerinde yine bu kauçuğa benzer bir performans sergilediği görülmektedir

Ukkadate Moonart ve arkadaşının (2019) yaptığı araştırmada, doğal kauçuk karışımlarında takviye edici olarak kullanılan kenevir lifinin ham halinin ve life NaOH ile ön işlem sonrasında $KMnO_4$ veya Bis(3-trietoksilpropil) tetrasülfid (Si-69) ile yapılan işlem sonrasında karışımda meydana gelen reolojik, dinamik mekanik, mekanik morfolojik ve termal yapıları incelenmiştir. Karışım içinde lif oranları 5,10 ve 15 phr olarak kullanılmıştır. Reolojik sonuçlar irdelendiğinde lif miktarının artması ile scorch ve pişme süresinin arttığı görülmektedir. $KMnO_4$ ve Si-69 ile muamele edilen liflerin ham hallerine oranla da yüksek olduğu görülmektedir. Dinamik özelliklere bakıldığında DMA parametrelerinde depolama modülü (E') değeri sıcaklığın bir fonksiyonu olarak verilmektedir. Teorik olarak, camsı geçiş sıcaklığının (T_g) altında, partikül hareketleri polimer matriste kısıtlandığından, dolgu ağı (dolgu-dolgu etkileşimi) depolama modülüne ana katkı sağlar. Lif oranı arttıkça ve life kimyasal işlemler uygulandığında camsı geçiş sıcaklığında artış görülmektedir. Mekaniksel veriler irdelendiğinde lif varlığı olarak 5 phr lif içeriği olan karışımın diğer lif oranlarına göre daha iyi kopma değeri verdiği ve bu 5 phr içinde de işlem uygulanmamış lifin daha iyi olduğu görülmektedir. Lif oranı arttıkça kopma dayanımında azalma meydana geldiği sonucu elde edilmiştir. Bu sonuçlarda işlem görmemiş liflerin işlem görmüş life oranla daha iyi sonuç verdiği görülmektedir. % uzama değerine bakıldığında genel olarak her orandaki liflerin birbirine yakın değer verdiği ve kendi içlerinde yine işlem görmemiş lifin en iyi sonuçlara sahip olduğu görülmektedir. Çapraz bağ yoğunluklarına bakıldığında karışımdaki lif varlığının artması ile karışımın çapraz bağlarında artış meydana geldiği görülmekte ve Si-69 muamelesinin çapraz bağa daha çok katkıda bulunduğu sonucuna ulaşılmaktadır.

Elena Manaila ve arkadaşlarının (2015) yaptığı çalışmada, doğal kauçuk lateks ile kenevir lifinden elde edilen karışımın mekaniksel özellikleri, jel fraksiyonu, çapraz bağ yoğunluğu, kauçuk-lif etkileşimi ve su tutumu kapasiteleri incelenmiştir. Lif oranları olarak karışımda 10 ve 20 phr kullanılmıştır. Mekaniksel test sonuçlarına bakıldığında lif varlığının artışı ile kopma dayanımı, sertlik ve yırtılma kuvvetlerinde artış olduğu görülmektedir. Buna karşılık % uzama miktarında azalma meydana gelip sabitlenme olduğu ortaya konulmuştur. Jel fraksiyonlarına toluen ve ksilen içerisinde bakılmıştır. Her iki çözücü içerisinde de jel fraksiyonları % olarak birbirine yakın

değerler vermiştir. Jel fraksiyonu jelleşme, hidrojel polimer ağı sisteminde meydana gelen çapraz bağların derecesi olarak tanımlanmaktadır. Bu çözücüler içerisinde şişme metodu kullanılarak ölçülen çapraz bağ yoğunluklarının az miktarda artış eğiliminde olduğu görülmektedir. 23 °C ve 70 °C’de olmak üzere iki ayrı su tutumu testi yapılmıştır. Yaklaşık 192 saatin sonunda değerler sabitlenmiştir. Elde edilen sonuca göre 23 °C’de lif olmayan karışım %3,12 oranında su tutabilirken, 10 phr lif içeren karışım %9,63 ve 20 phr lif içeren karışım ise %11,29 oranında su tutumu gerçekleştirmiştir. 70 °C’de gerçekleştirilen testin sonuçlarına bakıldığında lif içermeyen karışımın değeri %6,43 gelirken, 10 phr lif içeren karışımın %14,15 ve 20 phr lif içeren karışımın %15,16 oranına çıktığı görülmektedir.

Elena Manaila ve arkadaşlarının (2014) yaptığı başka bir çalışmada pişirici ajan olarak kükürt yerine peroksit tercih edilmiştir. Lif yükleme oranları 5, 10, 15 ve 20 phr olarak belirlenmiştir. Mekaniksel test sonuçlarına bakıldığında kopma dayanımı 20 phr oranına kadar bir azalış gösterse de 20 phr da artış görülmektedir. % uzama miktarlarında en iyi sonucu veren 5 phr lif oranına sahip karışım olduğu görülmektedir. Kopma dayanımında lif oranının artmasıyla iyileşme meydana gelmektedir. Jel fraksiyonu ve çapraz bağ yoğunluğuna bakıldığında lif varlığının artmasıyla fraksiyon %96’nın üzerinde bir artış görülmüştür ve çapraz bağ yoğunluğunun da lif oranına bağlı olarak artış gösterdiği elde edilmiştir. Su tutumu testi sonuçları incelendiğinde aynı şekilde 23 °C ve 70 °C’de yapılan testlerde içerisinde lif bulunan karışımların daha iyi sonuç verdiği ve lif oranını artması ile su tutma yüzdesinin de arttığı sonucuna ulaşılmıştır.

E. Osabohien ve arkadaşının (2007) yaptığı çalışmada, doğal kauçuk ve kenevir bitkisinin yapraklarından elde ettiği lifler ile hazırladığı karışımların sonuçları incelenmiştir. Bu çalışmada ayrıca kullanılan liflerin takviye ediciliği karbon karası ile karşılaştırılmıştır. Lif karışıma 0-70 phr oranında eklenmiştir. Aynı oranlarda da karbon karası eklenmiş karşılaştırma karışımları hazırlanmıştır. Reolojik sonuçlara bakıldığında lif oranının artmasıyla pişme sürelerinde azalma meydana gelmiştir. Karbon karası ile yapılan karışımlarda ise 30 phr a kadar pişme sürelerinde artış meydana gelmiştir ve devamında azalma meydana gelmiştir. Ayrıca her iki karışım için de maksimum tork değerlerinde takviye edicilerin oranlarının artmasıyla artış meydana geldiği görülmüştür. Lif katkılı karışımların mekaniksel test sonuçları incelendiğinde kopma dayanımında 40 phr a kadar bir artış gözlemlenmiştir ardından

düşüş eğilimine geçmiştir. Karbon karası olan karışımlarda da aynı şekilde 40 phr a kadar artış gözlemlenip sonrasında azalış meydana gelmiştir. Sonuçlar kendi arasında karşılaştırıldığı 40 phr katkılı karışımlarda karbon karası olan karışım lif olan karışıma göre %55-60 oranında daha iyi sonuç verdiği görülmektedir. % uzama değerlerinde lif oranının artmasıyla azalma meydana gelmiştir. Spesifik yoğunluklara bakıldığında lif içerikli karışımlarda maksimum 1.084 olurken karbon karası olan karışımlarda maksimum 1.139 olarak ölçülmüştür. Karışımların sertlik değerleri incelendiğinde lif içerikli karışımların sertlik değerlerinin karbon karası içeren karışımlara göre daha fazla olduğu görülmektedir.

E. Osabohien'in (2012) yaptığı başka bir çalışmada epokside doğal kauçuk (ENR) kullanılmıştır. Doğal kauçukta eposidasyon işleminin reolojik ve mekaniksel özelliklere etkisi incelenmiştir. Lif ve karbon karasının bulunduğu karışımlar ayrı ayrı hazırlanmıştır. Elde edilen reolojik ve mekaniksel test sonuçları bir önceki çalışmada elde edilen doğal kauçuk ile hazırlanan karışımlardan elde edilen sonuçlar ile de karşılaştırılmıştır. Reolojik sonuçlara bakıldığında, pişme süreleri karşılaştırıldığında doğal kauçuk karışımlarının pişme sürelerinin ENR karışımlarına göre daha düşük olduğu ve ayrıca scorch zamanlarına bakıldığında ise lif oranının artmasıyla doğal kauçuk ve ENR karışımlarının çakıştığı görülmektedir. Ayrıca reolojik özelliklerde maksimum tork oranları incelendiğinde sonuçların birbirine yakın olduğu görülmektedir. Mekaniksel test sonuçlarında, kopma dayanımı için her iki kauçuk türündeki karışımlarda ayrı ayrı 40 phr oranlardaki karbon karası ve lif bulunan karışımlar birbirleri ile benzer sonuçlar vermişlerdir. Karbon karası içeren karışım lif içeren karışıma oranlar %50-55 arasında daha iyi performans sergilemiştir. % uzama eğrileri incelendiğinde bütün örnekler birbirlerine benzer performans göstermişlerdir. Spesifik yoğunluklara bakıldığında her iki kauçuk türü için karbon karası içeren karışımın spesifik yoğunluğu lif içeren karışıma göre fazla olduğu ölçülmüştür. Sertlik sonuçlarına göre lif içeren karışımların karbon karası içeren karışımlara göre daha sert bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.

Maria-Daniela Stelescu ve arkadaşlarının (2014) yaptığı çalışmada, kenevir lifi ve lateks doğal kauçuk karışımında pişirici ajanların varlığı yerine daha sağlıklı bir yol olan elektron demet ışıması ile kürlenme yapıp etkisi incelenmiştir. Kenevir lifi 5, 10, 15 ve 20 phr oranında kullanılmıştır. Kürlenme için 75, 150, 300 ve 600 kGy ışın şiddeti kullanılmıştır. Kopma dayanımı sonuçları incelendiğinde en iyi sonucun 600

kGy ışıma ve 10 phr lif içeren karışımda olduğu görülmektedir. Yırtılma dayanımı sonuçlarına bakıldığında değerlerin birbirine yakın olduğu ve en iyi sonucun 150 kGy ışıma ve 20 phr lif içeren karışıma ait olduğu görülmektedir. % uzama değerlerinde ışıma şiddetlerinden bağımsız olarak lif miktarının artması uzama değerlerinde azalmaya sebep olmuştur. Jel fraksiyonu ve çapraz bağ yoğunluklarına bakıldığında ışıma şiddeti ve lif oranlarının artmasıyla birlikte her iki değerde de artışlar gözlemlenmiştir. Su tutma oranları incelendiğinde % oranın ışıma şiddetinin artmasıyla azalışa geçtiği ve buna karşılık lif oranındaki artış ile bu oranın arttığı görülmektedir. Bu oranın en iyi olduğu değerler 75 kGy ve 20 phr lif içeren karışımın olduğu belirlenmiştir.

Elisson Brum Dutra da Rocha ve arkadaşlarının (2020) yaptığı çalışmada, bazalt kayalarından elde edilen taş yünü elyafı ile NBR karışımları hazırlanıp sonuçları irdelenmiştir. Taş yünü 3 farklı şekilde kullanılmıştır. İlki 300 µm uzunluğunda ham lif, ikincisi 300 µm uzunluğunda ve silan işlemi uygulanmış, üçüncüsü 125 µm uzunluğunda ve ham lif olarak kullanılmıştır. Her bir lif 10, 25 ve 40 phr oranlarında kullanılmıştır. Reolojik sonuçlara bakıldığında pişme süreleri benzer şekilde görülmektedir. Maksimum tork değerleri lif oranlarının artmasıyla artış göstermektedir. Bu sonuçlar arasında silanın etkisi incelendiğinde pişme süresinde ham life göre daha hızlı bir pişme sağlıyor ve maksimum tork değerinde bir miktar daha yüksek sonuç vermektedir. Çapraz bağ yoğunlukları incelendiğinde lif oranı arttıkça bağ miktarında düşüş olmaktadır. Lifin karışım içindeki yönelmesi dikey ve yatay olarak gerçekleşmiştir ve mekaniksel sonuçlara bakıldığında dikey yönelmenin yataya göre kopma dayanımında daha iyi sonuç verdiği görülmektedir. Lif oranı arttıkça kopma dayanımı düşmektedir. % uzama miktarı lif oranının artmasıyla artış göstermektedir ve silanlı lifin ham lif ile benzer sonuçlar verdiği görülmektedir. Yırtılma dayanımı sonuçlarında silan işlemi uygulanmış lif diğerlerine göre daha iyi sonuç vermiştir.

Ukrit Wisittanawat ve arkadaşlarının (2014) yaptığı çalışmada, NBR içerisinde ananas lifi oranlarının ve bağlayıcı ajan varlığının etkisi incelendi. 0, 10, 20 ve 30 phr oranlarında kullanılan ananas lifine ek olarak bir de bu oranlara 21 phr oranında bağlayıcı ajan (ağırlıkça 10:6:5 oranında Resosinol:Hekzamin:Silika) eklenerek sonuçlar incelenmiştir. Pişme sürelerinde lif oranının artışı ile azalma olduğu görülmektedir. Ayrıca, bağlayıcı ajan varlığının pişme süresini daha da düşürdüğü

sonucuna varılmıştır. Maksimum tork miktarları karşılaştırıldığında bağlayıcı ajan olmayan karışımların daha yüksek değerlere sahip olduğu görülmektedir. Kopma değerlerine bakıldığında lifin dikey yönelimli olduğu karışımlarda daha iyi sonuç verdiği ve bağlayıcı ajan varlığının dayanımı arttırdığı sonucu elde edilmiştir. Yırtılma dayanımında yine dikey yönelimli ve bağlayıcı ajan içeren karışımın daha iyi sonuç verdiği elde edilmektedir. Aşınma testi sonuçlarında lifin karışım içerisinde dikey yönde olmasının olumsuz etkisinin olduğu görülmektedir. Lif oranının artmasıyla aşınma miktarının da arttığı görülmüştür.

V. G. Geethamma ve arkadaşlarının (1997) yaptığı araştırmada, hindistan cevizi lifi katı ve sıvı doğal kauçuk içinde takviye edici olarak kullanılmıştır. Çalışmada ayrıca life uygulanan kimyasal işlemin ve lif ve kauçuk arasında arayüzey iyileştirmesinin performansları karşılaştırılmıştır. Arayüzey iyileştirmesi için resosinol ve hekzamin kullanılmıştır. Lif oranı 10-60 phr aralığında kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlarda, kopma dayanımında sodyum hidroksit ve TDI ile işlem görmüş lif ve kauçuk karışımının diğer karışımlara göre daha iyi sonuç verdiği görülmektedir. Ara yüzey iyileştirilmiş çalışmalar arasında en iyi sonucun sodyum karbonat işlemlili lif:hexa:resosinol içeren karışımın olduğu görülmüştür. % uzama değerlerine bakıldığında lif varlığında uzama miktarının arttığı görülmüştür. Ayrıca life uygulanan işlemlerin uzama miktarına olumlu yönde katkısı olduğu görülmektedir. En iyi sonuç veren karışım bağlayıcı ajan ve silika kullanılan karışım olduğu görülmektedir. Yırtılma dayanımı sonuçları incelendiğinde sodyum hidroksit işlemi görmüş lif, TDI ve sıvı kauçuk karışımın olduğu görülmektedir.



3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1. Malzemeler

Doğal kauçuk TSR 10, NBR olarak BJLT M50, ENR olarak ENR-25, doğal kenevir lifi, sodyum hidroksit, aktivatör olarak çinko oksit ve stearik asit, kolaylaştırıcı olarak parafinik yağ, antioksidant olarak TMQ (2,2,4-Trimetil-1,2-Dihidrokinolin) kullanılmıştır, vulkanizasyon ajanı olarak kükürt (S80), vulkanizasyon hızlandırıcı olarak CBS 80 (Sikloheksil-2-benzotiyazolsülfenamid) kullanılmıştır.

3.2. Metot

3.2.1. Kenevir lifinin hazırlanması

Uzun halde gelen lifler öncelikle 3-4 cm aralığında kesilerek deterjanlı su içerisinde bekletilip, ardından su ile deterjanından arındırıldı. Fiziksel kirliliğinden temizlenen lifler 70 °C de 24 saat kurutuldu. Son olarak liflere iki farklı öğütme yöntemi uygulanmıştır bunlardan ilkinde lif sıvı azot ve havan yardımı ile ezerek öğütüldü ve direkt olarak elek analizi yapmadan kullanıldı, ikincide ise willey değirmeni yardımı ile öğütülüp elekten geçirilerek 212 µm altı lifler kullanılmıştır.

3.2.2. Life alkali işlem uygulanması

Kurutulan lifler hazırlanan %10 ve %20'lik NaOH çözeltisi ile 1:20 lif:NaOH oranında karıştırılarak 4 saat boyunca ultrasonik banyoda bekletilmiştir. İşlem sonrasında çözelti süzülerek lifler birçok kez distile su ile yıkanmıştır. İşlem sonrasında lifler tekrardan 70 °C de 24 saat kurutuldu. Son olarak life aynı öğütme metotları uygulanarak kullanıldı.

3.2.3. Karışımın hazırlanması

Hamur hazırlama işleminde 0,3 L brüt hacimli ve 4 adet tanjantsal tip bıçağa sahip, Banbury tipi laboratuvar mikseri ve açık mil kullanılmıştır. İlk olarak ön karışım hazırlanırken NR hamuru hazırlamak için doğal kauçuk uygun viskoziteye getirilmek üzere 30 saniye boyunca 40 rpm'de mastike edilmiştir. Mastikasyon işlemi NBR ve ENR için uygulanmamıştır. Sonrasında ise çinko oksit, stearik asit, tmq ve proses yağı aynı anda miksere atılarak 1 dakika boyunca 40 rpm'de karıştırılmıştır. Ardından her

1 dakikada 10 saniye havalandırma verilerek lifler eklenmiştir. Toplamda 9 dakikada ön karışım tamamlanmıştır. Ön karışım açık milden 3 kere geçirilerek homojenleşme sağlanmıştır. Ardından banbury mikserde pişirici grubu eklenerek 130 saniye karıştırma işlemi yapılmıştır. Hazırlanan hamurlar, açık mil yardımıyla levha haline getirilmiştir. Karışımların reçeteleri sırasıyla Tablo 3.1, 3.2, 3.3 ve 3.4’de verilmiştir. Formülasyonlarda Na %10 NaOH, 20Na %20 NaOH ile muamele görmüş keneyir lifini, 5K, 10K, 20K ve 30K phr cinsinden lifin kullanım miktarını temsil eder.

3.2.4. Lif Karakterizasyonu

FTIR spektroskopi analizi, 32 tarama kullanılarak 400-4000 cm⁻¹ aralığında ve 1 cm⁻¹ çözünürlükle hem ham hem de NaOH ile işlenmiş keneyir lifi için gerçekleştirilmiştir. Analiz, bir elmas kristal UATR aksesuarı kullanılarak yapılmıştır. XRD ölçümleri, kristalin fazları ve yapısal özellikleri belirlemek amacıyla Rigaku D/MAX 2000 X-ışını difraktometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analiz, her adımın 0.4 saniye ölçüldüğü 10° ile 90° arasındaki 2θ aralığında ve 0.02° adım boyutu ile yapılmıştır. X-ışını kaynağı, 40 kV ve 30 mA’de çalışan bir bakır (Cu) katot kullanmıştır. Kristallik İndeksi (CI), aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$CI\% = \left(\frac{I_{200} - I_{am}}{I_{200}} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

I₂₀₀, 22° ile 23° arasındaki (200) kafes düzlemine karşılık gelen en yüksek yoğunluk zirvesini, I_{am} ise 18° ile 19° arasındaki iki yüksek zirve arasında meydana gelen en düşük yoğunluk değerini ifade eder. Örneklerin yüzey morfolojisi ve mikroyapısal özellikleri, yüksek çözünürlüklü görüntüleme sağlayan Philips FEI Quanta Q400 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir.

Tablo 3.1. Sıvı azot ile öğütülen lif takviyeli NR hamuru reçetesi.

	NR-0	NR-N-5K	NR-N-10K	NR-N-Na5K	NR-N-Na10K
TSR10	100	100	100	100	100
ZnO	4	4	4	4	4
St. Ac.	2	2	2	2	2
Kenevir	0	5	10	5	10
Proses yağı	2	2	2	2	2
TMQ	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
CBS80	2	2	2	2	2
S80	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

Tablo 3.2. Willey değirmeni ile öğütülen lif takviyeli NR hamuru reçetesi.

	NR-0	NR-10K	NR-20K	NR-Na10K	NR-Na20K	NR- 20Na10K	NR- 20Na20K
TSR10	100	100	100	100	100	100	100
ZnO	4	4	4	4	4	4	4
St. Ac.	2	2	2	2	2	2	2
Kenevir	0	10	20	10	20	10	20
Proses yağı	2	2	2	2	2	2	2
TMQ	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
CBS80	2	2	2	2	2	2	2
S80	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

Tablo 3.3. Kenevir lifi takviyeli NBR hamuru reçetesi.

	NBR-0	NBR-10K	NBR-20K	NBR-30K
MBJLT50	100	100	100	100
ZnO	4	4	4	4
St.Ac.	2	2	2	2
Kenevir	0	10	20	30
TMQ	1,5	1,5	1,5	1,5
CBS80	2	2	2	2
S80	1,5	1,5	1,5	1,5

Tablo 3.3. (Devamı) Kenevir lif takviyeli NBR hamuru reçetesi.

	NBR-Na10K	NBR-Na20K	NBR-Na30K	NBR- 20Na10K	NBR- 20Na20K	NBR- 20Na30K
MBJLT50	100	100	100	100	100	100
ZnO	4	4	4	4	4	4
St.Ac.	2	2	2	2	2	2
Kenevir	10	20	30	10	20	30
TMQ	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
CBS80	2	2	2	2	2	2
S80	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

Tablo 3.4. Kenevir lifi takviyeli ENR hamuru reçetesi.

	ENR-0	ENR-10K	ENR-20K	ENR- Na10K	ENR- Na20K	ENR- 20Na10K	ENR- 20Na20K
ENR25	100	100	100	100	100	100	100
ZnO	4	4	4	4	4	4	4
St.Ac.	2	2	2	2	2	2	2
Kenevir	0	10	20	10	20	10	20
TMQ	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
CBS80	2	2	2	2	2	2	2
S80	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

3.2.5. Çiğ hamur karakterizasyonu

3.2.5.1. Reolojik özelliklerin ölçülmesi

Karışımların vulkanizasyon sırasındaki reolojik özelliklerini belirlemek için Montech marka RPA 3000 model RPA test cihazında MDR (Moving die rheometer) özelliği kullanılmıştır. Testler ISO 6502 standardına uygun olarak, 160°C’de gerçekleştirilmiş ve ML, MH, ts2, t90, pişme hız indeksi (cure rate index, CRI) gibi özellikler ölçülmüştür.

3.2.5.2. Kauçuk proses analizörü (RPA) ile dinamik karakterizasyonu

Karışımların belirli bir deformasyonda dinamik özelliklerinin belirlenmesi için Montech marka RPA 3000 model RPA test cihazı kullanılmıştır. RPA test cihazı ile vulkanizasyon sırasında, öncesinde ve sonrasında kompleks modül, viskoz modülün depolama modüle oranı olan $\tan \delta$, elastik modül, kayıp modül gibi önemli dinamik özellikler ölçülmüştür.

RPA cihazı kullanılarak yapılan testlerin ilki Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımı ile çaprazbağ yoğunluğu ölçümüdür. Bu yaklaşım, vulkanizasyon sırasında oluşan kimyasal çaprazbağların, vulkanizasyon öncesinde fiziksel etkiler nedeniyle mevcut olan çapraz bağlardan ayrı değerlendirilmesi esasına dayanır. Bu amaçla, hamura 100 °C’de sabit gerinimde (%3,5) 0,1 Hz’den 10 Hz’e kadar frekans taraması yapılmıştır. Burada 5 Hz’deki G' (depo modülü) ölçülmüş ve kaydedilmiştir. Hamur önceden belirlenen koşullarda vulkanize edilmiştir. Vulkanize edilen hamura yine 100 °C’de sabit gerinimde (%3,5) 0,1 Hz’den 10 Hz’e kadar frekans taraması yapılmıştır. 0,5 Hz’deki G' değeri ölçülmüş ve kaydedilmiştir. İki farklı koşulda ölçülen depo modülü değerleri Lee-Pawlowski-Coran denkleminde kullanılarak fiziksel, kimyasal ve toplam çaprazbağ yoğunluğu değerleri hesaplanmıştır. (Gustavo Ninho Campos ve ark).

Yaklaşımaya dayalı hesaplamalar aşağıdaki gibidir.

$$X_{\text{top}} = \frac{G'(0,5 \text{ Hz})}{2RT} \quad (3.2)$$

$$X_{\text{fiz}} = \frac{G'(5 \text{ Hz})}{2RT} \quad (3.3)$$

$$X_{kim} = \frac{G'(0,5 \text{ Hz}) - G'(5 \text{ Hz})}{2RT} \quad (3.4)$$

Burada X_{fiz} olarak tabir edilen gösterge vulkanizasyon öncesi eğer dolgu olmayan bir hamur ise kauçukta mevcut olan polimer zincirinden, eğer dolgu var ise ayrıca polimer-dolgu etkileşiminden kaynaklı çağrazbağ yoğunluğunu ifade etmektedir. X_{kim} vulkanizasyon sırasında oluşan çapraz bağların konsantrasyonu, X_{top} ise görünür çaprazbağ konsantrasyonunu ifade etmektedir.

Gerçekleştirilen bir diğer test ise payne etkisinin incelenmesidir. Bu testte malzemenin gerinimini arttırıcı yönde kuvvet uygulayarak kullanılan dolgu malzemesi ile polimerin aralarındaki bağları kopartarak meydana gelen depo modülündeki düşüşün ölçülmesine dayanır. Hazırlanan hamur önce reometre testinde belirlenen sürede 160 °C’de 1,67 Hz’ ve %7 gerinim altında vulkanizasyona tabii tutulmuştur. Ardından sıcaklık 100 °C ’ye indirilip frekansı 1 Hz ’de sabit olacak şekilde %1’den %240 gerinime ulaşınca kadar tarama yaparak elde edilen depo modülleri kaydedilmiştir.

3.2.6. Pişirme ve test plakalarının hazırlanması

Test plakaları, test standartlarına uygun boyutlardaki kalıplarda Techno Rubber marka hidrolik pres ile 160 °C’de ve 160 bar basınçta, reometre eğrilerinden belirlenen optimum pişme sürelerinde vulkanize edilerek hazırlanmıştır. Standart kesme bıçakları yardımıyla, gerçekleştirilmesi planlanan testler için ilgili standarda uygun geometride test örnekleri kesilmiştir.

3.2.7. Fiziksel testler

3.2.7.1. Sertlik testi

Sertlik testi, pişmiş plakanın 6 mm kalınlığındaki kısmından Zwick Roell marka test cihazı ile oda sıcaklığında DIN ISO 7619-1 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Ölçülen sertlik değerleri Shore A skalasıdır.

3.2.7.2. Yoğunluk testi

Yoğunluk testi pişmiş plakaya suda yoğunluk bakma sistemi ile Sartorius marka yoğunluk kiti yardımı ile ISO 1183-1 Method A’ya göre gerçekleştirilmiştir.

3.2.8. Mekanik özellik testleri

3.2.8.1. Çekme testi

Ölçümler, pişmiş plakanın 2 mm kalınlığındaki bölgesinden ASTM D 412 standardına göre numune kesilerek gerçekleştirilmiştir. Her bir numunenin kopma mukavemeti, kopma uzaması, %50 ve %100 uzamadaki mukavemetleri ölçülmüştür.

3.2.8.2. Yırtılma testi

Ölçümler için pişmiş plakanın 2 mm kalınlığındaki bölgesinden ISO 34-1 Method A standardına göre numune kesilerek gerçekleştirilmiştir.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Kenevir Lifi Sonuçları

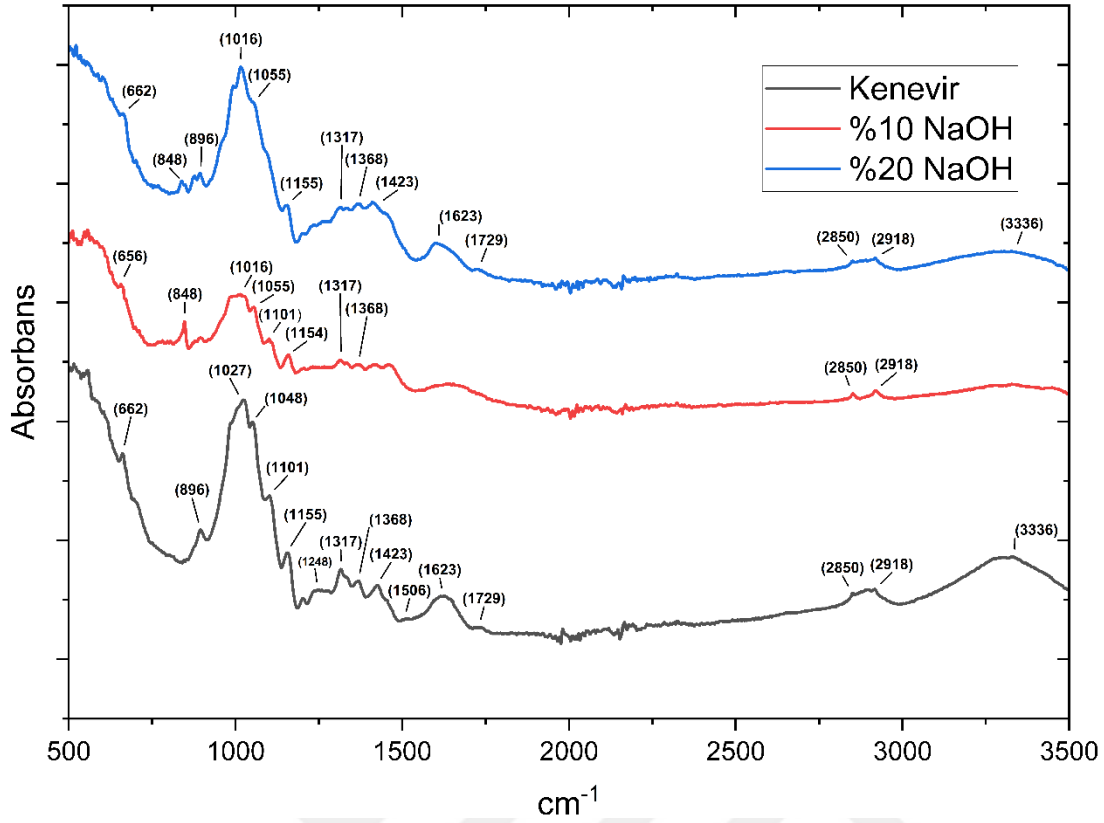
4.1.1. FTIR sonuçları

Tipik bir kenevir lifine ait FTIR spektrumları Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. Kenevir lifine ait temel FTIR spektrumları.

cm ⁻¹	Fonksiyonel Grup	Kaynak
3336	OH gerilim	Selüloz, Hemiselüloz
2887	C–H simetrik gerilim	Selüloz, Hemiselüloz
1729	C=O gerilim titreşimi	Pektin, Vaks
1623	Absorblanmış suyun OH bükülmesi	Su
1506	C=C aromatik simetrik gerilimi	Lignin
1423	HCH ve OCH düzlem içi eğilme titreşimi	Selüloz
1368, 1362	Düzlem içi CH bükülmesi	Selüloz, Hemiselüloz
1317	CH ₂ sallanan titreşim	Selüloz
1246	C=O ve G halka gerilimi	Lignin
1202	C–O–C simetrik gerilimi	Selüloz, Hemiselüloz

Kullanılan kenevir lifine ve %10 ve 20% NaOH ile alkali modifiye edilen life ait FTIR spektrumları Şekil 4.1 de verilmiştir.

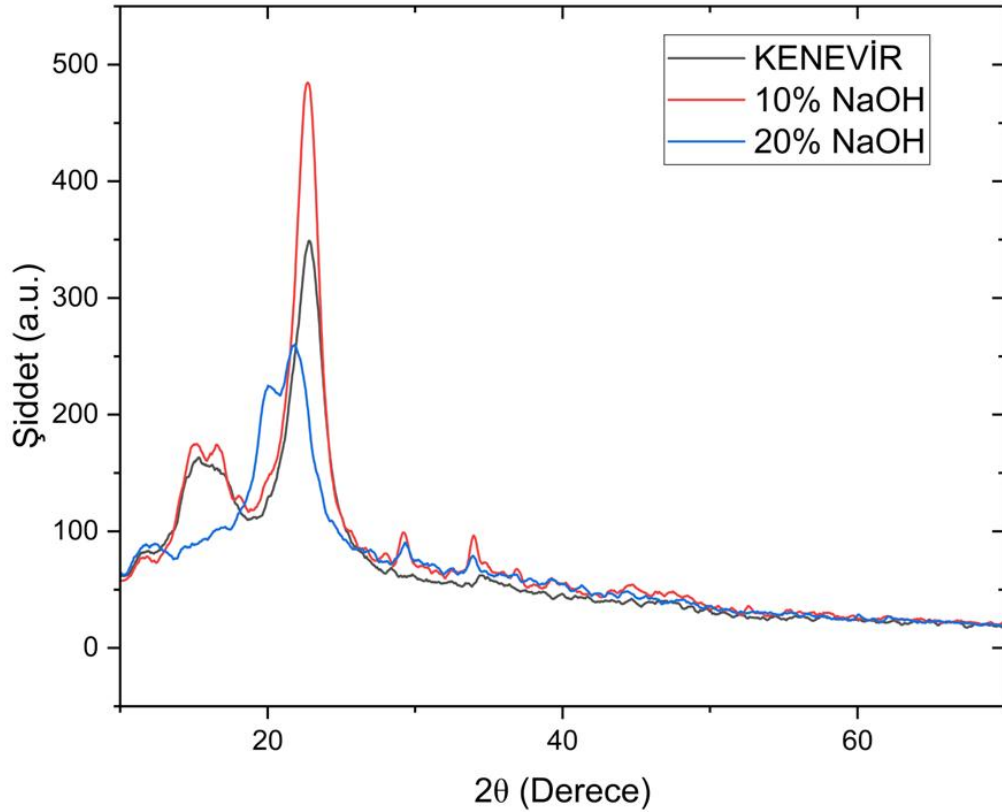


Şekil 4.1. Kenevir lifinin ve alkali işlem sonrası elde edilen FTIR spektrumları.

Spektrumlar incelendiğinde işlem görmemiş kenevir lifi spektrumlarının tabloda verilen değerlerle örtüştüğü görülmektedir. İşlem görmüş lifin spektrumlarına bakıldığında 1729 cm^{-1} de görülen C=O gerilimine ait olan pikin %10 NaOH alkali modifiye edilen lifte kaybolmuştur. Bu durum alkali işleminin lifi yapısında bulunan karboksil gruplarının giderilmesinden meydana gelmektedir. Ham kenevir lifinde 1729 cm^{-1} bölgesinde bulunan vaks yapılarının %10 NaOH modifikasyonu ile ortadan kalktığı görülmektedir. Ayrıca 3336 cm^{-1} bölgesindeki pik yoğunluğunda da alkali modifikasyon sonrası azalma meydana geldiği görülmüştür. Lifi yüzeyinde bulunan yağ asitlerinin modifikasyon sonrasında giderilmesinin ardından karboksil ve hidroksil gruplarının arasındaki hidrojen bağları varlığının azaldığını göstermektedir. Alkali işlemin lifin yüzeyindeki safsızlıkları azaltarak yüzeydeki aktif hidroksil gruplarının çıkmasında rol oynadığı görülmektedir.

4.1.2. XRD sonuçları

Ham kenevir lifine ve işlem görmüş kenevir lifine ait XRD pikleri Şekil 4.2 de verilmiştir.

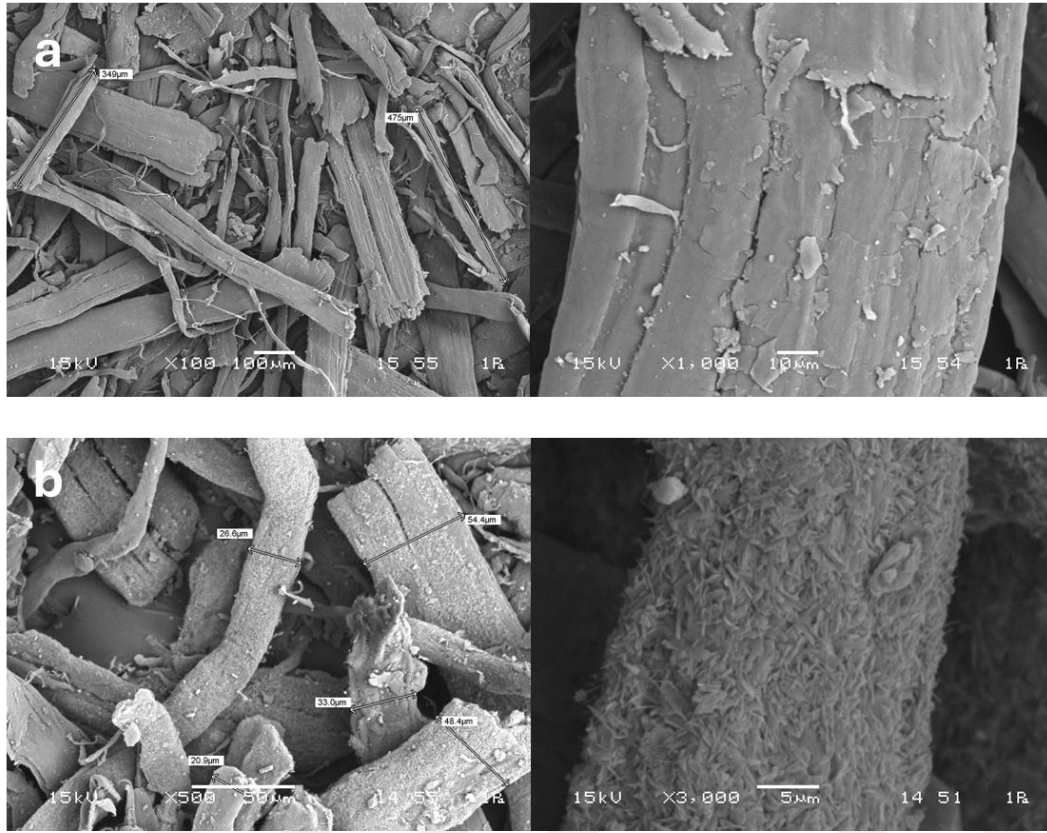


Şekil 4.2. Kenevir lifinin ve alkali işlem sonrası elde edilen lifin XRD spektrumları.

Şekil 4.2 incelendiğinde hem kenevir lifi hem de modifiye edilmiş kenevir lifleri için X-ışını kırınımı (XRD) pikleri göstermektedir. Kenevir lifinde $2\theta = 14^\circ$ ve $2\theta = 16^\circ$ 'da gözlemlenen geniş zirveler, lif matrisi içinde gömülü olan amorf yapıların, özellikle hemiselüloz ve pektinin varlığını göstermektedir. Yaklaşık 23° 'de bulunan belirgin zirve, selülozun kristal yapısını ifade eder. $2\theta = 14^\circ$, 16° , 23° ve 35° 'deki zirveler, selüloz I'in karakteristik özelliklerindendir. %10 NaOH ile işleminden sonra, $2\theta = 14^\circ$ ve 16° 'deki zirvelerin arttırılmış çözünürlüğü, amorf bileşenlerin önemli ölçüde azaldığını güçlü bir şekilde önermektedir. Ayrıca, $2\theta = 23^\circ$ 'deki artmış yoğunluk, kristallik indeksinde belirgin bir artışı yansıtır. %20 NaOH piki incelendiğinde 20° de beliren pik selüloz II tipine denk gelmektedir. Denklem 3.1 kullanılarak hesaplanan kristallik indeksler sırasıyla, Kenevir için %71.19 ve %10 NaOH için %77.88 ve %20 NaOH için %73.60 olarak bulunmuştur. Bu kristallik indeksindeki önemli iyileşme, istenmeyen safsızlıkların uzaklaştırılmasını kolaylaştırarak selüloz liflerinin artırılması sürecinin etkinliğini etkili bir şekilde doğrular.

4.1.3. SEM sonuçları

Liflere ait SEM görüntüleri Şekil 4.3 de verilmiştir.



Şekil 4.3. (a) Kenevir, (b) %20 NaOH modifiye edilmiş lifin SEM görüntüleri.

Şekil 4.3a'da gösterilen işlenmemiş lif, yalnızca deterjanla yıkanmış ve doğal yapısını korumuştur. Görüntü, görünür pürüzlülük veya tırtıklı yapıdan yoksun temiz ve düzenli bir lif yüzeyini ortaya koymaktadır. Bu gözlem, yüzeyde lignin, hemiselüloz ve diğer doğal bileşenlerin korunması ile ilişkilidir ve bu da lifin daha pürüzsüz bir yapıya sahip olmasına katkıda bulunur. Buna karşılık, Şekil 4.3b, liflerin dört saat boyunca %20 NaOH çözeltisi ile işlenmiş SEM görüntüsünü sunar. Bu görüntüde belirgin bir pürüzlülük ve lif üzerinde tırtıklı bir yüzey oluşumu görülmektedir. Alkali işlem, lif yüzeyinden hemiselüloz gibi amorf bileşenlerin uzaklaştırılması ile açıklanabilir. NaOH etkisi altında, selüloz lifleri daha pürüzlü ve mikro fibrilli bir yapı kazanarak lif yüzeyinde mikroporozitelerin ve düzensizliklerin oluşumuna yol açar. Alkali işlem sonrası lif yüzeyinde meydana gelen yapısal değişiklikler, özellikle yüzey alanını artırarak ve lif-matris arayüzey yapışmasını güçlendirerek kompozit malzemelerin mekanik özelliklerini artırmada önemli sonuçlar doğurur. Yüksek konsantrasyonlu NaOH ile yapılan işlemler liflerin yüzey alanını artırarak lif-matris

etkileşimlerini ve kompozit malzemelerin mekanik özelliklerini geliştirir. Sonuç olarak, alkali işlemlerin doğal liflerin yüzey morfolojisi üzerindeki olumlu etkileri, kompozit malzemelerin performansını artırma potansiyeli taşır. Bu süreç, liflerin mekanik özelliklerini güçlendirmeyi ve yapıların dayanıklılığını artırmayı amaçlayan bir strateji olarak değerlendirilebilir. Bu nedenle, doğal lifler kullanan kompozit malzemelerin geliştirilmesi ve uygulamalarında bu bulgular göz önünde bulundurulmalıdır.

4.2. NR Çalışma Sonuçları

4.2.1. Reolojik sonuçlar

Çalışmanın bu bölümünde, üretilen tüm karışımların 160 °C’de ölçülen reolojik özellikleri değerlendirilmiştir. Hem referans hamurun hem de lif katkılı hamurların reometre sonuçları Tablo 4.2’de verilmiştir.

Reolojik özellikler değerlendirildiğinde, çalışılan karışımlarda sıvı azot kullanılarak yapılan öğütme işleminin sonuçlarında viskozite değerini temsil eden ML değerinde fazla bir değişim gözlemlenmemiştir ve ayrıca bu karışımlarda pişme sürelerinde çok bir değişiklik gözlemlenmemektedir. MH, kompozit modülünün bir ölçüsü olarak kabul edilebilir. Bu değerdeki artışlar iyileştirilmiş etkileşim davranışı ve matris ile dolgu maddesi arasında iyi arayüzey yapışması için dolaylı ipucudur ve ayrıca malzemenin sertliği hakkında karşılaştırma yapma imkânı da vermektedir. MH-ML, maksimum torkla benzer bir eğilim gösterir. MH-ML, nanokompozitlerin çapraz bağ yoğunluğu ile dolaylı olarak ilgili olan dinamik kayma modülünün bir ölçüsüdür. TS2 değeri kauçuk karışımlarında karışımın vulkanize olmaya başladığı süre olarak tanımlanmaktadır. T90 değeri pişmenin %90 oranda tamamlandığı süreyi temsil etmektedir. Tablo 4.2 incelendiğinde lif varlığında pişme sürelerinde azalma görülmektedir. Bu durum lifin polimer zinciri arasındaki kükürtü hızlandırarak vulkanizasyonun hızlanmasına yardımcı olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca uygulanan alkali işlem ile ortamın pH’nın artmasına sebebiyet vererek pişme süresinin azalmasında rol oynamıştır.

Tablo 4.2. NR karışımlarının reolojik özellikleri.

	ML (dNm)	MH (dNm)	MH-ML (dNm)	TS2 (dk.)	T90 (dk.)	CRI (dk. ⁻¹)
NR-0	0,76	6,6	5,84	3,56	6,16	38,46
NR-N-5K	0,55	7,61	7,06	3,31	5,45	46,73
NR-N-10K	0,76	9,36	8,6	4,13	7,09	33,78
NR-N-Na5K	0,61	7,07	6,46	3,36	5,7	42,74
NR-N-Na10K	0,74	7,06	6,32	2,43	3,69	79,37
NR-10K	0,88	7,46	6,58	2,55	4,32	56,50
NR-20K	1,2	8,71	7,51	2,69	4,77	48,08
NR-Na10K	0,83	5,69	4,86	1,36	2,32	104,17
NR-Na20K	1,26	6,16	4,9	1,18	2,03	117,65
NR-20Na10K	0,86	6,13	5,27	1,5	2,6	90,91
NR-20Na20K	1,08	6,48	5,4	1,37	2,46	91,74

4.2.2. RPA ile ölçülen dinamik sonuçlar

4.2.2.1. Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımı ile ölçülen çaprazbağ yoğunluğu

Willey değirmeni ile yapılan yapılan öğütme çalışmasından elde edilen fiziksel kimyasal ve toplam çaprazbağ yoğunluğu sonuçları Tablo 4.3’de verilmiştir.

Sonuçlar irdelendiğinde lif varlığının artmasıyla birlikte çapraz bağ yoğunluğunda artış görülmektedir. Alkali işlem varlığının sonuçlar üzerinde bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Fiziksel ve kimyasal bağların eşit miktarda arttığı görülmektedir.

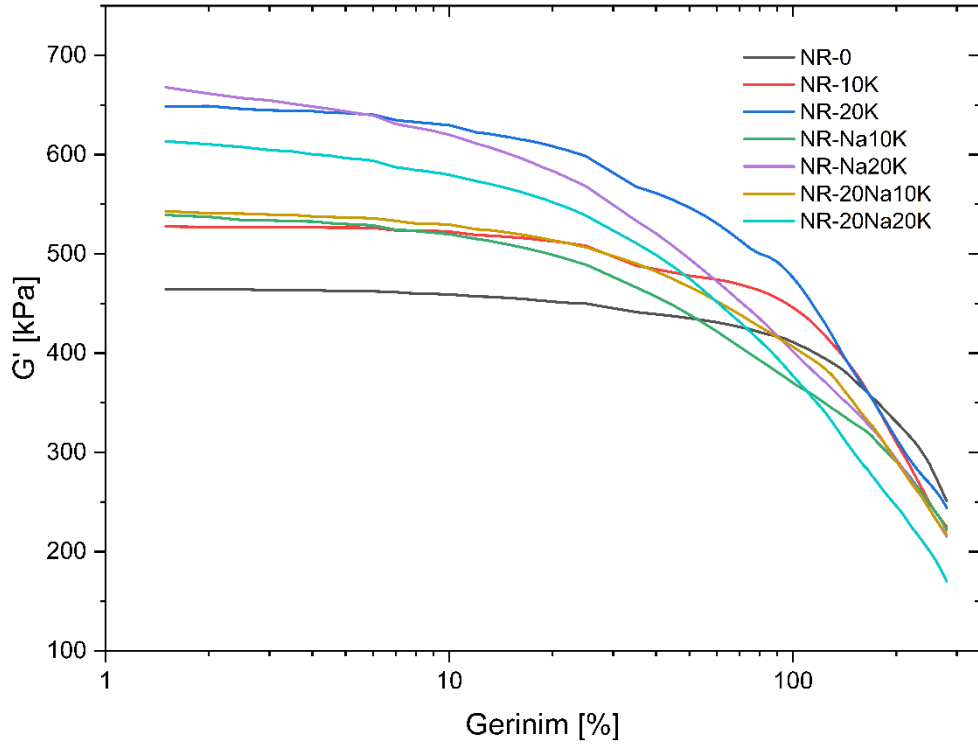
Tablo 4.3. NR çalışmalarının fiziksel, kimyasal ve toplam çaprazbağ yoğunluğu.

	X_{fiz} (mol/m ³)	X_{kim} (mol/m ³)	X_{top} (mol/m ³)
NR-0	24,82	62,34	87,16
NR-10K	30,79	73,28	104,07
NR-20K	44,15	85,53	129,67
NR-Na10K	36,78	63,93	100,71
NR-Na20K	45,85	76,71	122,55
NR-20Na10K	36,35	65,41	101,75
NR-20Na20K	48,50	75,95	124,45

4.2.2.2. Payne etkisi

Karışımlara ait payne etkisi sonuçları Şekil 4.4 de verilmiştir.

Şekil 4.4 incelendiğinde lif katkılı olmayan karışımda bozunmanın neredeyse olmadığı yani payne etkisinin görünmediği sonucuna varılmaktadır. Lif takviyesinin varlığında dolgu-dolgu etkileşimi olduğu için payne etkisi artmaktadır. 10 phr lif takviyesi yapılan karışımların 20 phr lif takviyesi yapılan karışımlara göre daha az deforme olduğu yani daha az payne etkisine sahip olduğu görülmektedir. Gerinim oranı %10 u geçtiğinde deformasyonun daha da hızlandığı görülmektedir. Her bir katkı oranının kendi içindeki payne etkisi incelendiğinde lifin alkali işlem görmesi bu etkiyi artırmaktadır. Bu durum uygulanan alkali işlemin liflerin kendi arasında etkileşimi artırıp lif-polimer etkileşimini azaltmasıyla açıklanabilir. Lif oranının artmasıyla bu deformasyon oranı daha hızlı artmaktadır.



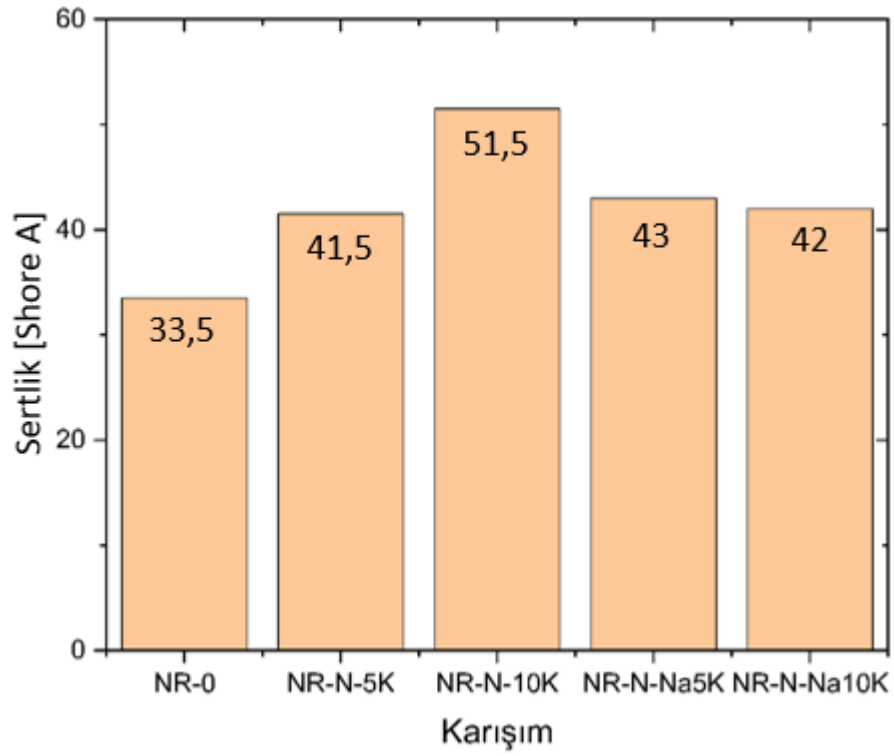
Şekil 4.4. Doğal kauçuk karışımlarının payne etkisi.

4.2.3. Vulkanizasyon sonrası fiziksel ve mekaniksel özellikler

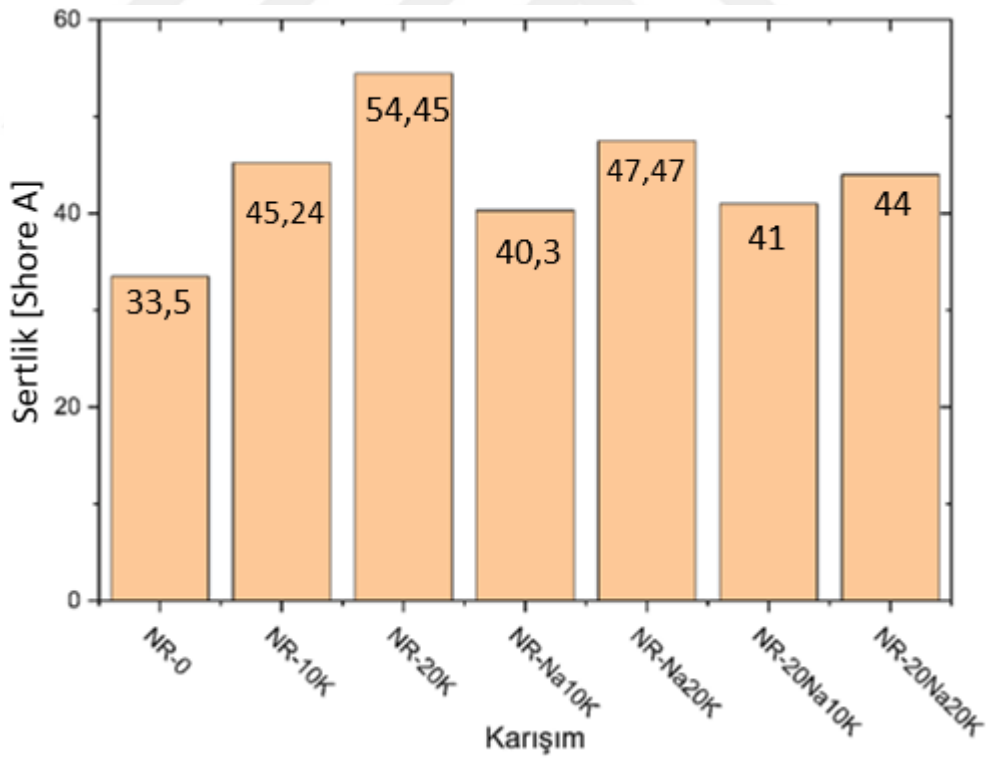
4.2.3.1. Sertlik sonuçları

Hamur numuneleri vulkanize edildikten sonra 24 saat oda sıcaklığında dinlenmeye bırakılmıştır. Dinlenen plakaların sertlik sonuçları azot yardımı ve willey değirmeni ile öğütülen lifler için sırasıyla Şekil 4.5 ve Şekil 4.6’de verilmiştir.

Sonuçlar incelendiğinde lif miktarı arttıkça sertliğin arttığı gözlemlenmektedir. Artış oranı azot kullanılan lifler için yaklaşık %53 olurken, willey değirmeni ile öğütülen lifler için bu oran %63 oranında gerçekleşmiştir. Her iki öğütme sisteminde de alkali işlem uygulanan liflerin kullanıldığı karışımlara ham lifin kullanıldığı karışımlara göre daha az sertliğe sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.5. Sıvı azot ile öğütülen kenevir lif takviyeli karışımların sertlik değerleri.



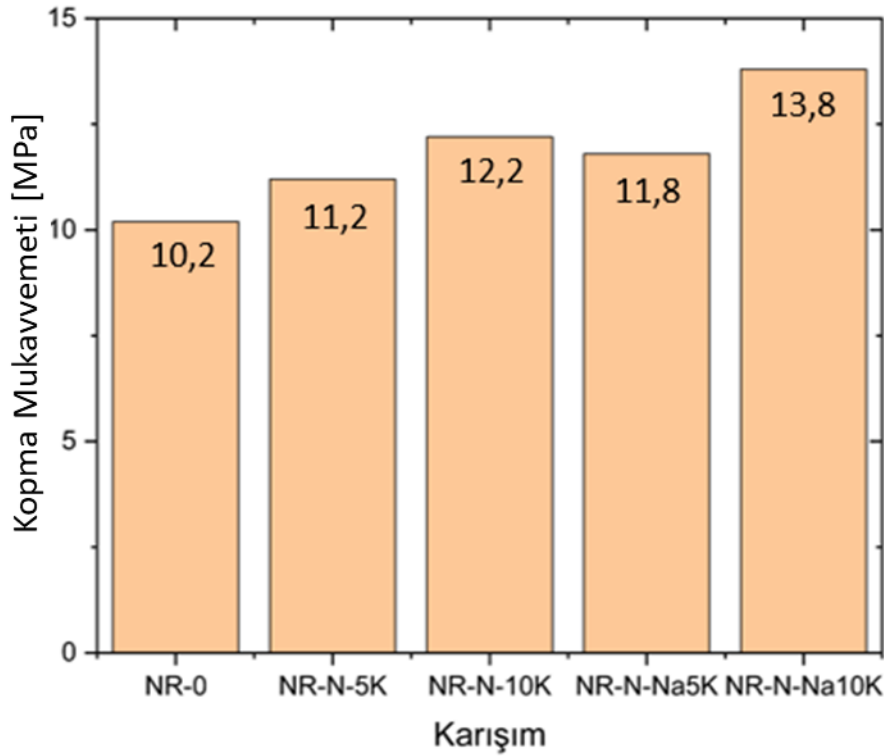
Şekil 4.6. Willey değirmeni ile öğütülen kenevir lif takviyeli karışımların sertlik değerleri.

4.2.3.2. Çekme testi sonuçları

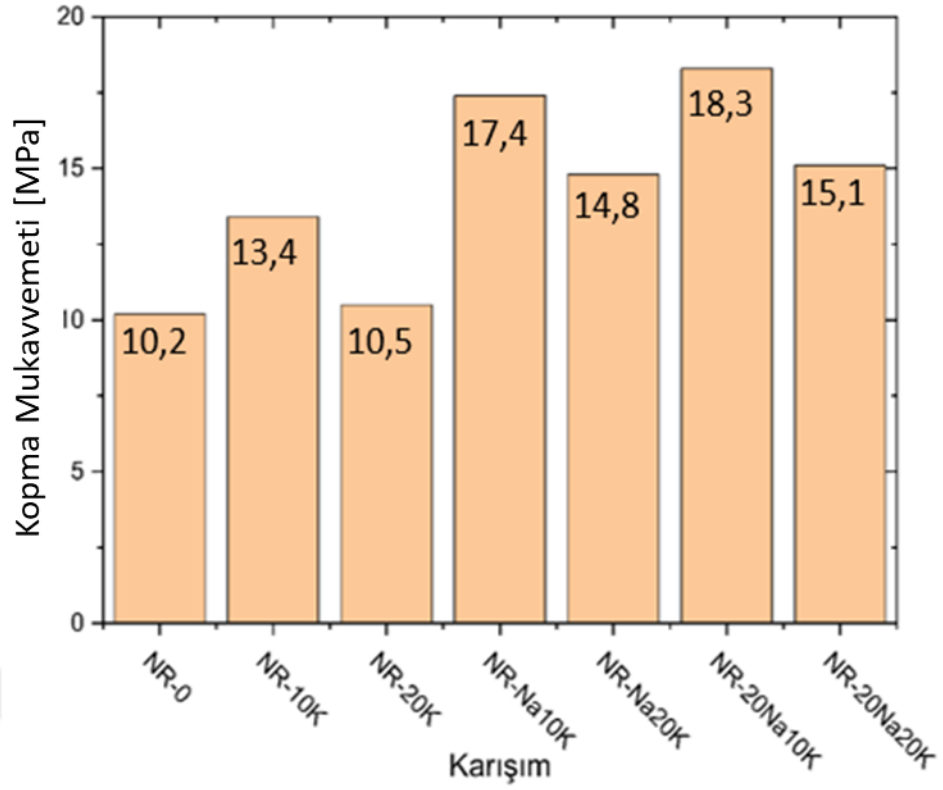
Referans hamur ve lif katkılı kopma dayanımı sonuçları sırasıyla Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’te verilmiştir.

Sonuçlar irdelendiğinde hazırlanan karışımlarda lif miktarındaki artışla birlikte kopma değerlerinde de artış görülmektedir. Yapılan alkali işlemin sonucunun yapılmayan işleme göre daha iyi sonuç verdiği ortaya konulmuştur. Kopma dayanımındaki artma oranı %35 olarak 10 phr alkali işlem görmüş karışımda görülmektedir.

Elde edilen sonuçlarda kopma dayanımında en iyi sonuç %20 NaOH ile alkali işlem görmüş 10 phr lif kullanılan karışımda olduğu görülmektedir. Bu karışımdaki kopma dayanımı artışı yaklaşık %80 olarak ölçülmüştür. Fakat alkali modifikasyonda kullanılan NaOH oranının kopma dayanımı üzerinde gözle görülür bir etkisinin olduğu görülmektedir. Sıvı azot ile öğütülen lifler ile willey değirmeni kullanılarak öğütülen liflerle yapılan sonuçlar karşılaştırıldığında willey değirmeninde öğütülen ve 212 mikron altı liflerin kullanıldığı karışımlar daha iyi sonuç verdiği görülmektedir. Bu durum daha düşük tanecik boyutunun daha iyi dayanıma neden olduğunu göstermektedir.



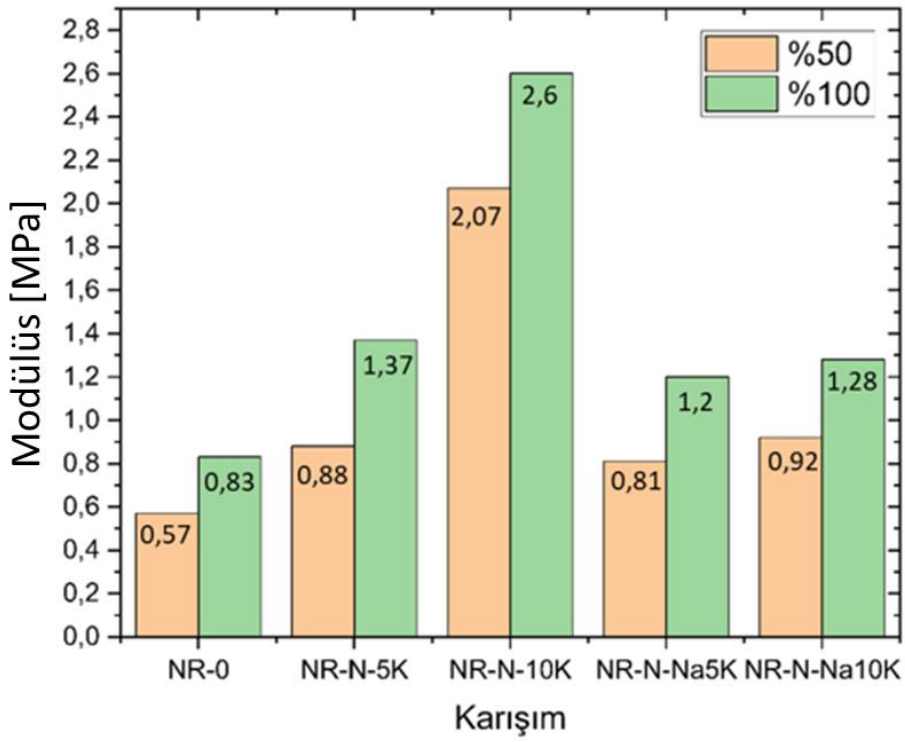
Şekil 4.7. Sıvı azot ile öğütülen kenevir lif takviyeli karışımların kopma değerleri.



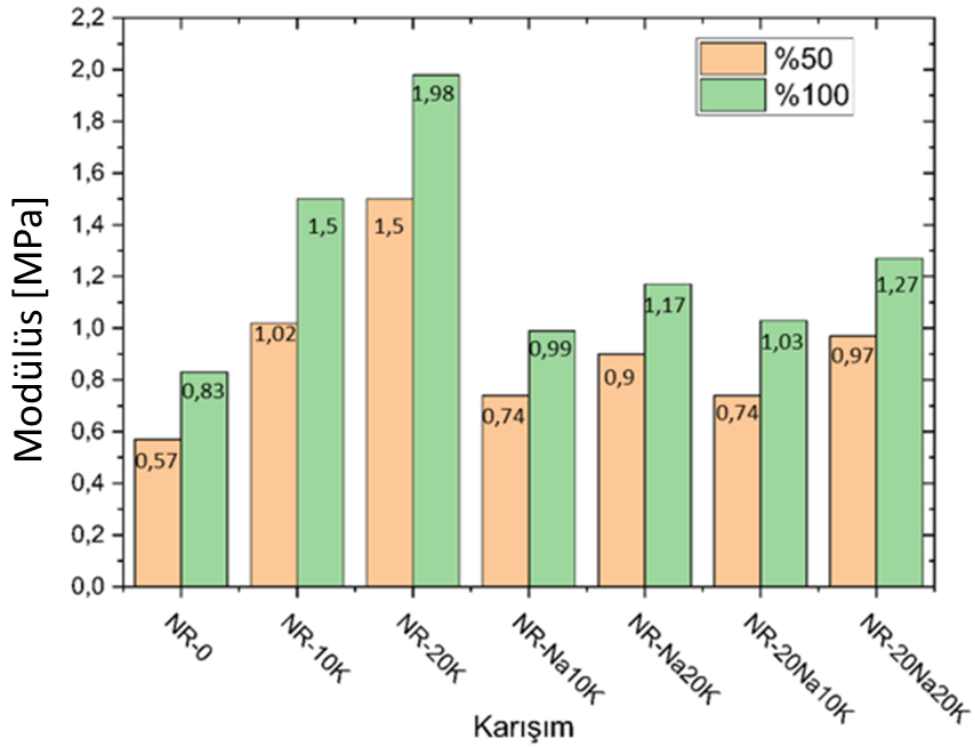
Şekil 4.8. Willey değirmeni ile öğütülen kenevir lif takviyeli karışımların kopma değerleri.

Mekaniksel olarak karışımların sağlamlığının farklı bir ölçüsü de %50 ve %100 uzamadaki elde edilen modülüs değeri olarak bilinmektedir. Bu değerler sırasıyla Şekil 4.9 ve Şekil 4.10’da verilmektedir.

%50 ve %100 modülüs değeri malzemenin normal uzunluğunun %50 ve %100 uzaması esnasında gösterdiği dayanımı temsil etmektedir. Bu değer ve sertlik arasında da genel olarak bir bağlantı olduğu bilinmektedir. Hem sıvı azot yardımı ile hazırlanan hem de willey değirmeni yardımı ile hazırlanan numunelerde sonuçlara bakıldığında sıvı azot yardımı ile hazırlanan 10 phr kenevir lifli karışımın en yüksek sonucu verdiği görülmektedir. Alkali işlem için kullanılan NaOH oranının modülüs sonuçları üzerinde bir etkiye sahip olmadığı elde edilmiştir.

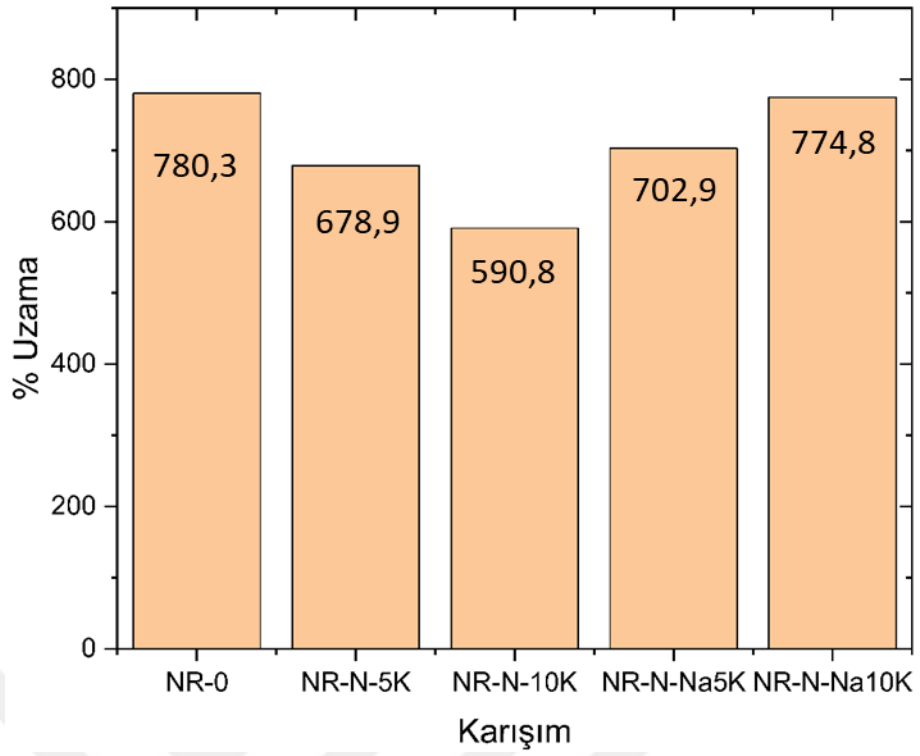


Şekil 4.9. Sıvı azot ile öğütülen kenevir lif takviyeli karışımların modülüs değerleri.

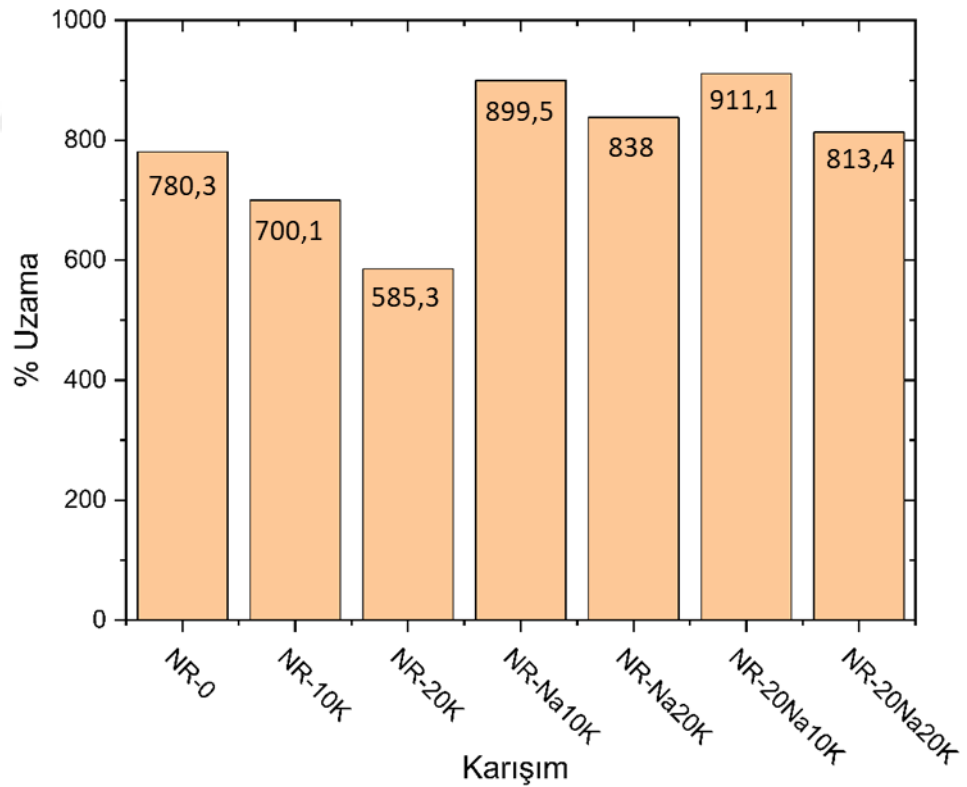


Şekil 4.10. Willey değirmeni ile öğütülen kenevir lif takviyeli karışımların modülüs değerleri.

Uzama testi sonuçları sırasıyla Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de verilmiştir.



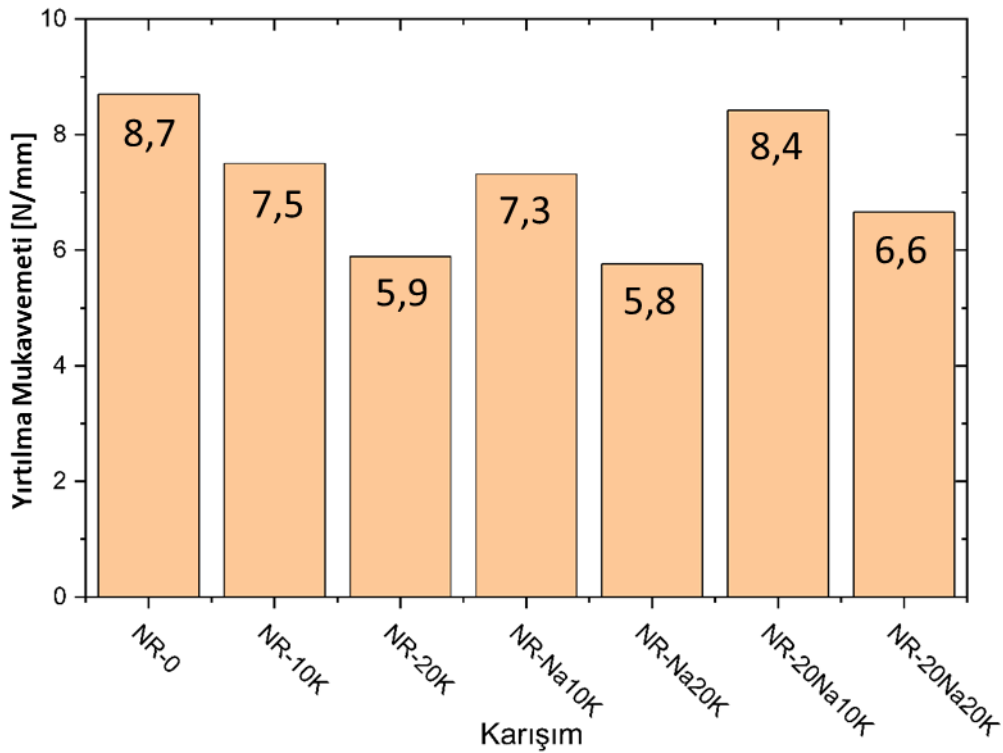
Şekil 4.11. Sıvı azot ile öğütülen kenendir lif takviyeli karışımların uzama değeri.



Şekil 4.12. Willey değirmi ile öğütülen kenendir lif takviyeli karışımların uzama değeri.

Alkali işlem olmayan liflerin kullanıldığı karışımlarda uzama miktarı lif oranı arttıkça azalma eğilimindedir. Bunun nedeni ham lifin yapısında bulunan safsızlıkların lif-polimer arasındaki yüzey etkileşimini olumsuz yönde etkilemesi olarak düşünülebilir. Alkali işlem uygulanan lif katkıli karışımlarda lif-polimer yüzey etkileşiminin iyileşme eğiliminde olması uzama miktarına olumlu olarak yansımaktadır. Elde edilen sonuçlarda azot ile öğütülen lif takviyeli karışımın uzama miktarının %774 de kalmasına karşılık willey değirmeni ile öğütölüp alkali modifikasyon yapılmış lif katkıli karışımda bu oran maksimum %911 olarak gerçekleşmektedir.

Willey değirmeni ile öğütölün lifle hazırlanan karışımlara yapılan yırtılma testinin sonuçları Şekil 4.13’de verilmektedir.

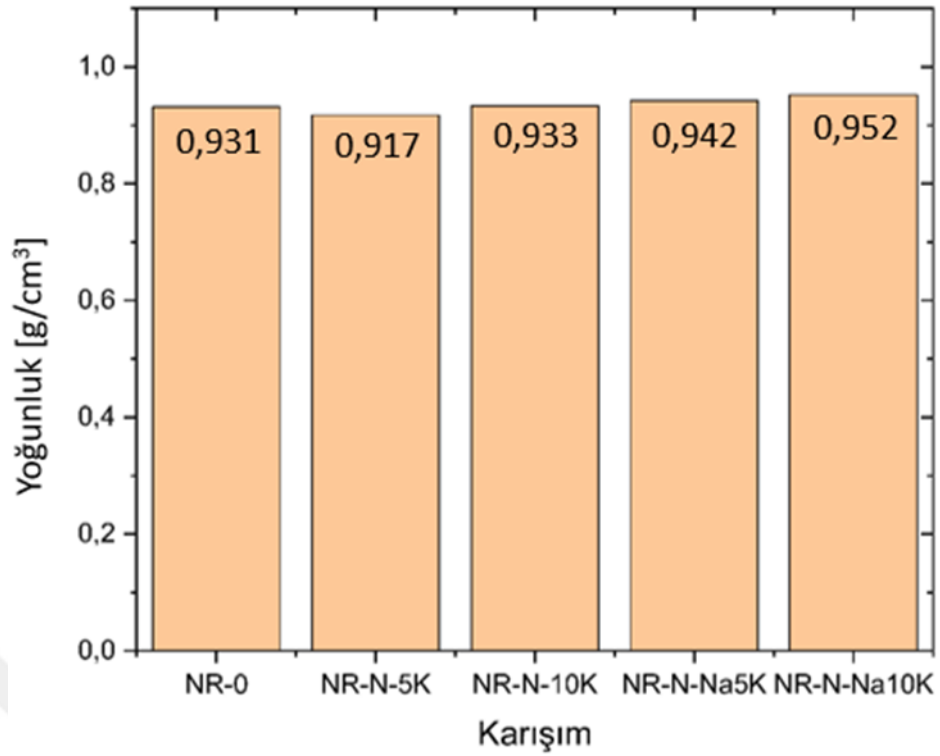


Şekil 4.13. Willey değirmeni ile öğütölün kenevir lif takviyeli karışımların yırtılma değerleri.

Lif eklenen karışımların sonucu referans ile karşılaştırıldığında yırtılma değerlerine azalma görülmektedir. Bu durumun sebebi lifin karışım içindeki dağılım yönünden ve/veya lif polimer arasındaki yüzey özelliklerinden kaynaklı olabilmektedir. Yırtılma değerindeki değişim lif oranı arttıkça kötüye doğru gitmektedir.

4.2.3.3. Yoğunluk sonuçları

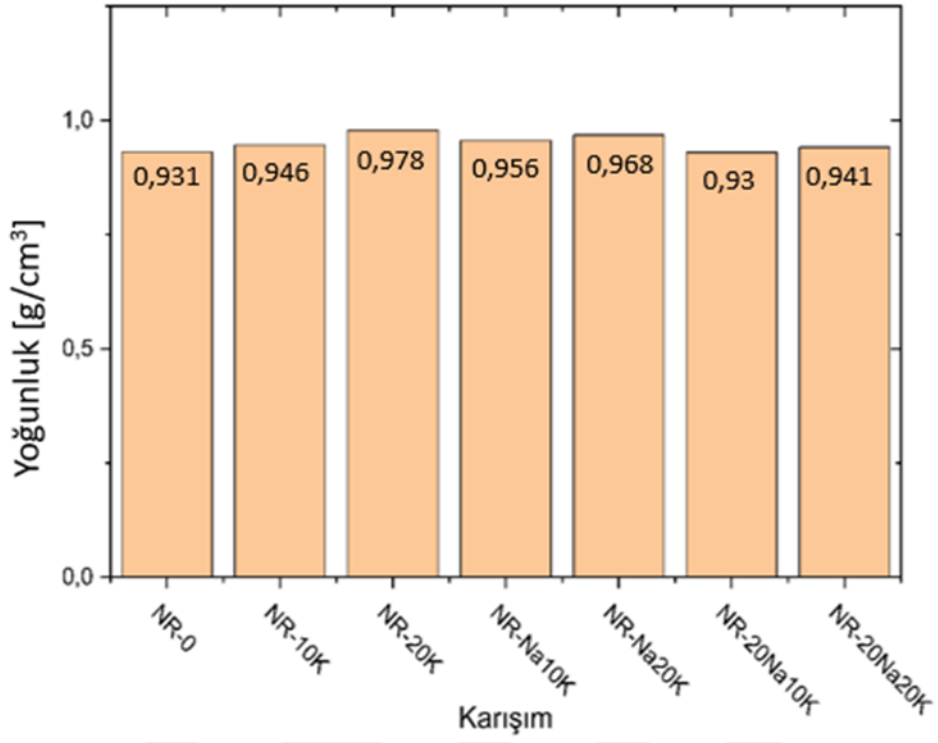
Yoğunluklarda meydana gelen değişimler Şekil 4.14 ve Şekil 4.15’de verilmiştir.



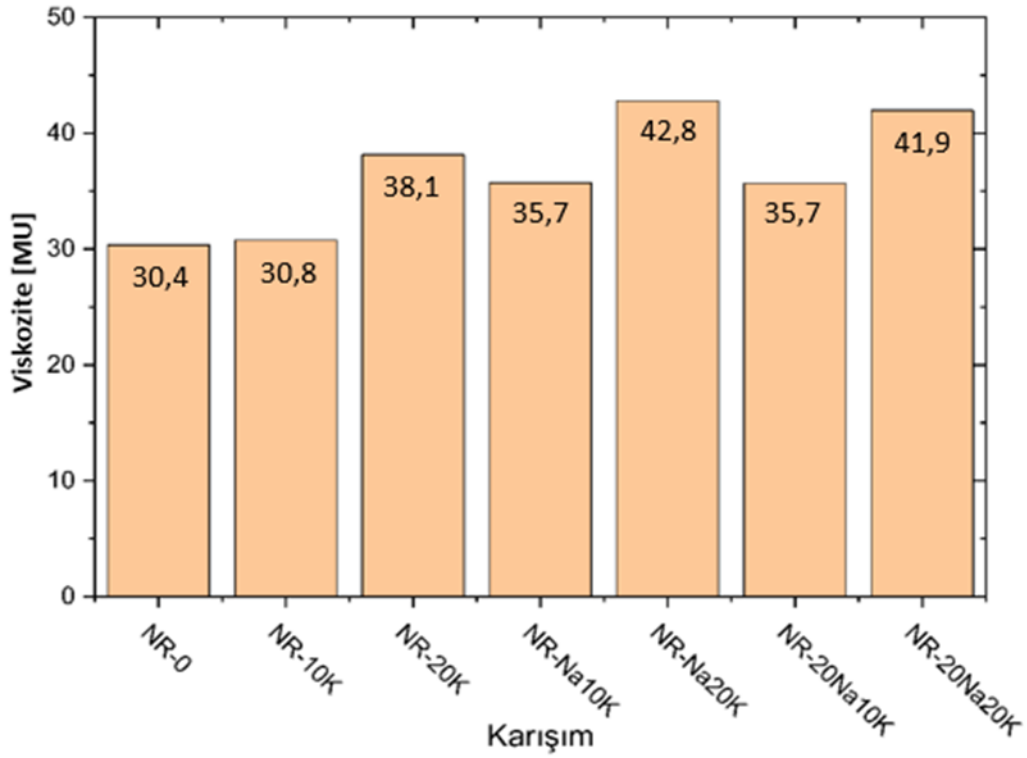
Şekil 4.14. Sıvı azot ile öğütülen kenevir lif takviyeli karışımlara ait yoğunluk değerleri.

Şekil 4.14 ve Şekil 4.15’deki sonuçlar irdelendiğinde doğal lifin yoğunluğu düşük olduğundan karışımdaki lif oranı arttıkça yoğunluğun az miktarda arttığı görülmektedir. Her iki şekildeki 10 phr orandaki lifin olduğu karışımların yoğunluk oranları birbirlerine oldukça yakın çıkmaktadır. Yoğunluk değerlerine lifin partikül büyüklüğünün çok etki etmediği sonuçlardan görülmektedir. Ayrıca %20 NaOH kullanılan alkali modifiye edilmiş liften çok az bir miktarda daha az yoğunluğa sahip karışımlar elde edilmiştir.

Ölçülen viskozite değerleri Şekil 4.16’de verilmiştir. Sonuçlara bakıldığında lif eklendiğinde karışımın akışına olumsuz etkide bulunarak viskozite değerinde artışa sebep olduğu görülmektedir. Alkali işlem görmüş lifin akış üzerinde daha az etkiye sahip olmasından ötürü işlem görmemiş lif içeren karışıma göre viskozite değeri bir miktar yüksek çıkmıştır.



Şekil 4.15. Willey değirmeni ile öğütülen kenevir lif takviyeli karışımların yoğunluk değerleri.



Şekil 4.16. Willey değirmeni ile öğütülen kenevir lif takviyeli karışımların viskozite değerleri.

4.3. NBR Çalışma Sonuçları

4.3.1. Reolojik sonuçlar

Çalışmanın bu bölümünde, üretilen tüm karışımların 160 °C’de ölçülen reolojik özellikleri değerlendirilmiştir. Hem referans hamurun hem de lif katkılı hamurların reometre sonuçları Tablo 4.5’de verilmiştir.

Tablo 4.5 incelendiğinde TS2 ve T90 değerlerinin NBR-10K, NBR-20K ve NBR-30K karışımlarında düşüş eğilimde olduğu görülmektedir. Ayrıca MH değerinin karışımdaki lif yoğunluğu arttıkça arttığı gözlemlenmiştir. MH-ML değerindeki artış lif yoğunluğu ile birlikte artış göstermektedir, bu durumun karışımların çaprazbağ yoğunluğunun artışına işaret olduğu ve sonraki adımda verilecek olan sonuçlarda bu kanının desteklenmesi irdelenecektir.

4.3.2. RPA ile ölçülen dinamik sonuçlar

4.3.2.1. Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımı ile ölçülen çaprazbağ yoğunluğu

Yapılan dinamik çalışmanın sonucu olarak elde edilen çaprazbağ yoğunlukları Tablo 4.4’te verilmiştir.

Tablo 4.4. NBR çalışmalarının fiziksel, kimyasal ve toplam çaprazbağ yoğunluğu.

	$X_{fizik} \text{ (mol/m}^3\text{)}$	$X_{kimya} \text{ (mol/m}^3\text{)}$	$X_{toplam} \text{ (mol/m}^3\text{)}$
NBR-0	38,64	36,96	75,61
NBR-10K	50,82	76,13	126,95
NBR-20K	65,91	95,75	161,66
NBR-30K	84,26	112,74	197,00
NBR-Na10K	52,53	81,03	133,56
NBR-Na20K	63,31	91,36	154,67
NBR-Na30K	79,27	107,72	186,99
NBR-20Na10K	49,17	88,63	137,81
NBR-20Na20K	70,35	109,90	180,26
NBR-20Na30K	82,80	127,22	210,02

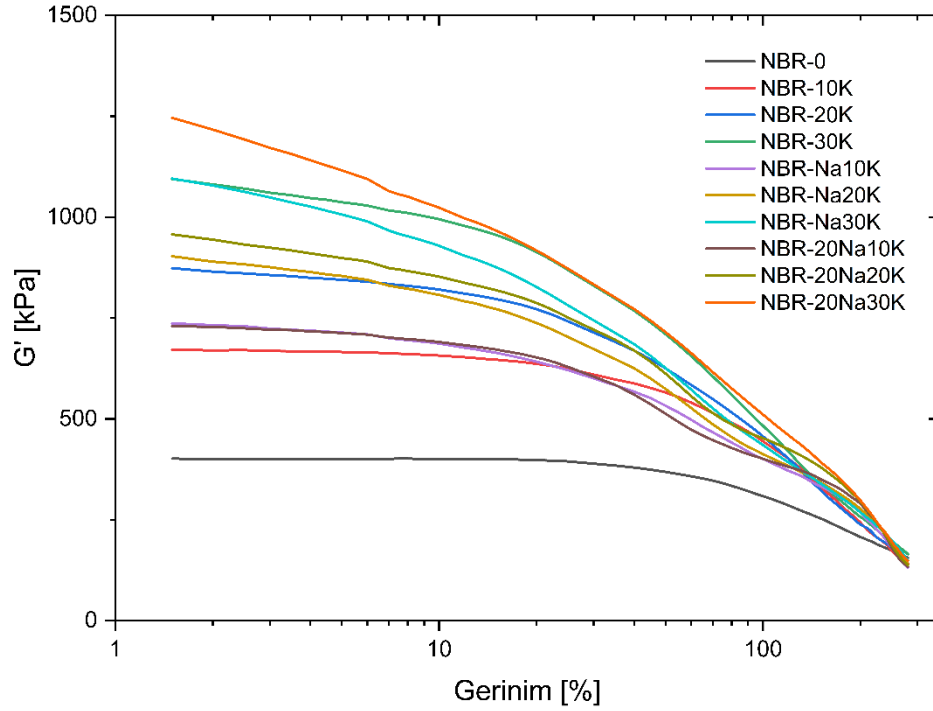
Tablo 4.5. NBR karışımlarının reolojik özellikleri.

	ML (dNm)	MH (dNm)	MH-ML (dNm)	TS2 (dk.)	T90 (dk.)	CRI (dk. ⁻¹)
NBR-0	0,56	5,4	4,84	5,82	17,27	8,73
NBR-10K	0,79	9,19	8,4	4,89	13,39	11,76
NBR-20K	1,09	11,31	10,22	4,36	13,26	11,24
NBR-30K	1,66	14,62	12,96	4,06	11,78	12,95
NBR-Na10K	0,81	7,52	6,71	1,85	7,84	16,69
NBR-Na20K	0,97	8,53	7,56	1,65	9,21	13,23
NBR-Na30K	1,05	9,07	8,02	1,46	6,5	19,84
NBR-20Na10K	0,87	7,95	7,08	2,44	8,44	16,67
NBR-20Na20K	1,25	9,16	7,91	2,17	8,01	17,12
NBR-20Na30K	1,44	10,64	9,2	2,02	7,6	17,92

Sonuçlar incelendiğinde lif varlığının malzemenin vulkanizasyonu esnasında gerçekleşen kimyasal çaprazbağa oldukça katkıda bulunduğu görülmektedir. Kimyasal çaprazbağ oranının %244 ve artması toplam çaprazbağın %177 oranında artmasına yardımcı olduğu görülmektedir.

4.3.2.2. Payne etkisi

Karışımlara ait payne etkisi Şekil 4.17 te verilmiştir.



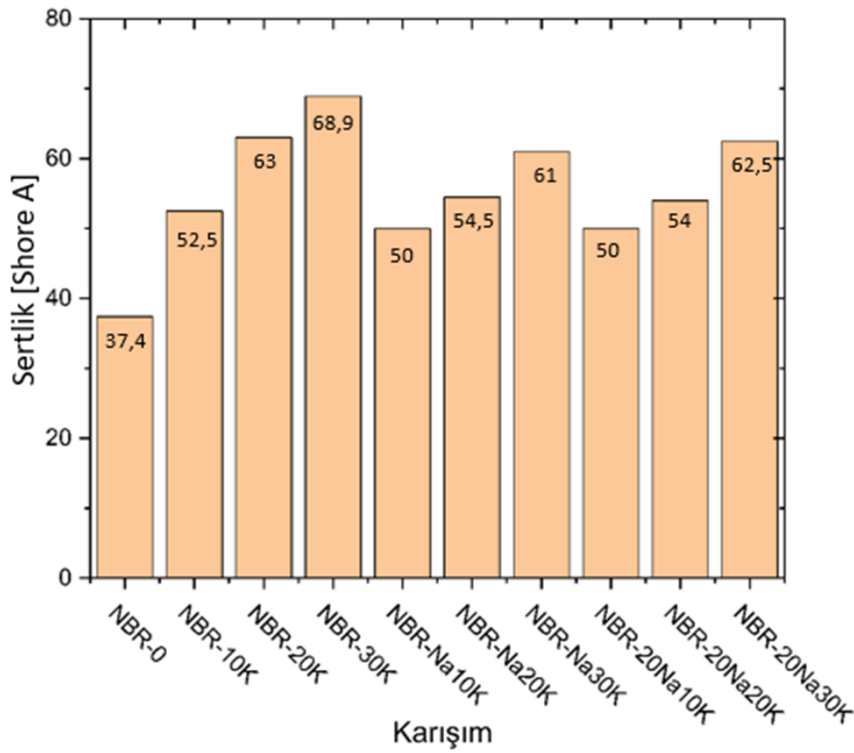
Şekil 4.17. NBR karışımlarına ait payne etkisi.

Şekil incelendiğinde lif katkısı olmayan karışımın payne etkisi değerinin oldukça düşük olduğu görülmektedir. Lif katkısı arttıkça payne etkisinin artış eğiliminde olduğu tespit edilmiştir. En büyük deformasyonun %20 alkali işlem görmüş 30 phr lif katkılı karışımda olduğu görülmektedir. Deformasyon %10'un üzerine çıktığında yüksek lif oranlı karışımların daha hızlı bir biçimde deformasyona uğradığı görülmüştür. Bu durum lif oranının artmasının lif-polimer iletişimin bozulduğuna işaret etmektedir.

4.3.3. Vulkanizasyon sonrası fiziksel ve mekaniksel özellikler

4.3.3.1. Sertlik sonuçları

Yapılan çalışmalara ait sertlik sonuçları Şekil 4.18'te verilmiştir.



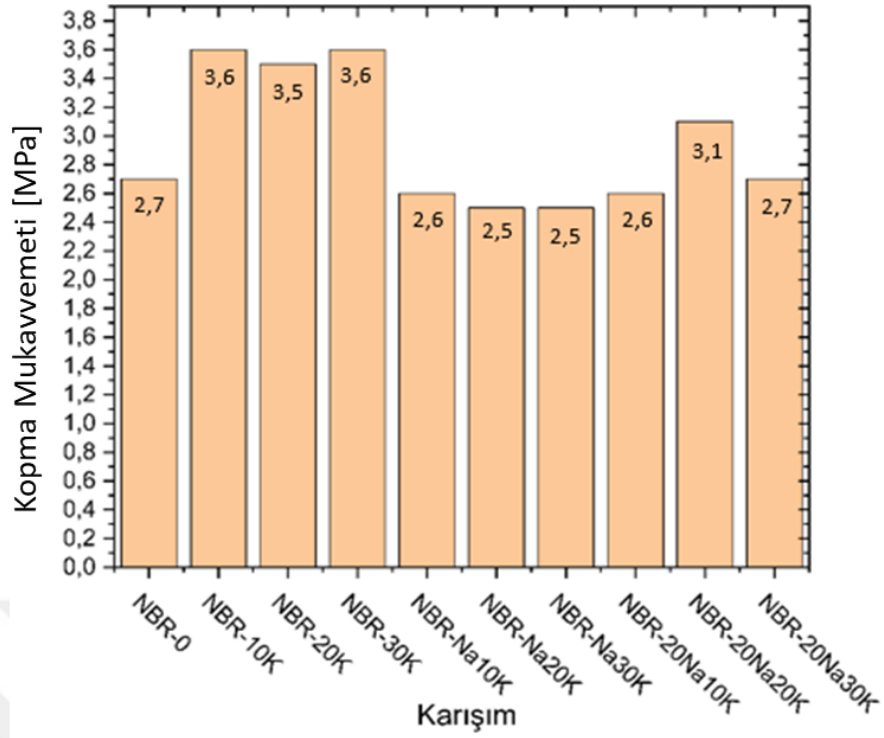
Şekil 4.18. Kenevir lifi katkılı NBR karışımlarının sertlik değerleri.

Şekilde verilen sonuçlarda lif katkısının NBR karışımlarında sertliğe son derece etki ettiği görülmektedir. Dolgu oranı 30 phr düzeyine çıkarıldığında sertliğe olan etkisi 2 katına yakın olduğu görülmektedir. Alkali modifiye edilmiş lif dolgulu karışımlarda sertlik oranları modifiye edilmemiş life göre daha az gerçekleşmektedir. Bunun sebebi lifin yüzeyinde bulunan safsızlıkların uzaklaştırılması olarak düşünülebilir.

4.3.3.2. Çekme testi sonuçları

Yapılan çalışmalara ait çekme testi sonuçları Şekil 4.19’da verilmiştir.

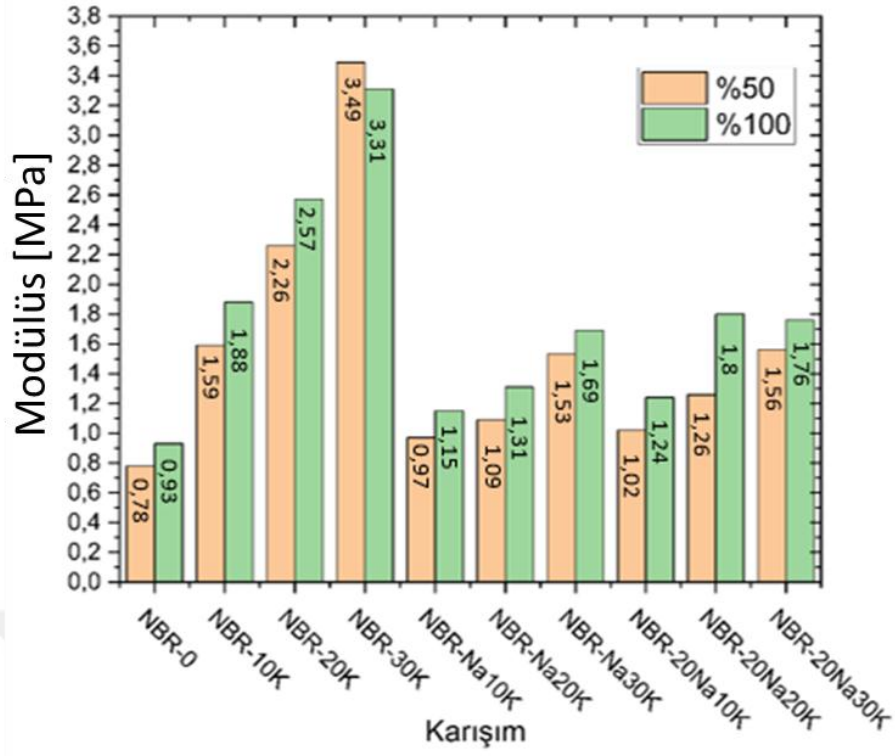
Sonuçlar irdelendiğinde lif katkısı olmayan karışımın değeri genel olarak NBR nin yapısından ötürü düşük çıkmıştır. Lif katkısı olduğunda kopma dayanımının %50 oranında arttığı görülmektedir. Fakat bu katkı oranının artması karışımın kopma dayanımına olumlu veya olumsuz bir etkiye bulunmadığı gözlemlenmiştir. Alkali modifikasyon kopma değerlerinde lifin ham haline göre azalma meydana getirmiştir. Fakat bu sonuçlar da lif katkısı olmayan karışımdan elde edilen sonuçlardan kötü olmadığı görülmektedir.



Şekil 4.19. Kenevir lifi katkılı NBR karışımlarının kopma değerleri.

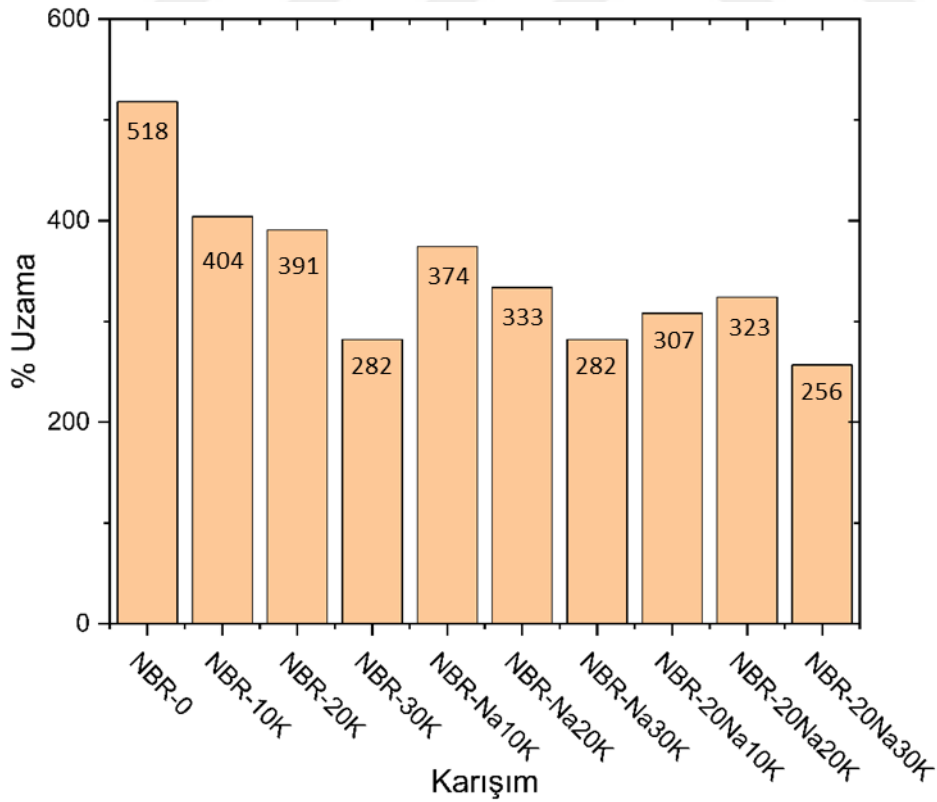
Karışımlara ait modülüs değerleri Şekil 4.20’te verilmektedir.

Modülüs değerlerine bakıldığında katkı oranları arttıkça değerlerinde lineere yakın bir şekilde arttığı görülmektedir. Fakat 30 phr dolgu katkılı karışımda %100 modülüs oranının %50 modülüs oranından düşük olmasında etken o uzama miktarına geldiğinde örneğin kendini salması ile dayanım değerinde azalma meydana gelmiştir. Kopma değerinde olduğu gibi burada da alkali modifikasyondan elde edilen modülüs değerleri ham lifin modülüs değerlerinden geri kalıp lif katkılı olmayan karışımın sonucundan da iyi bir sonuç vermektedir.



Şekil 4.20. Kenevir lifi katkılı NBR karışımlarının modülüs değerleri.

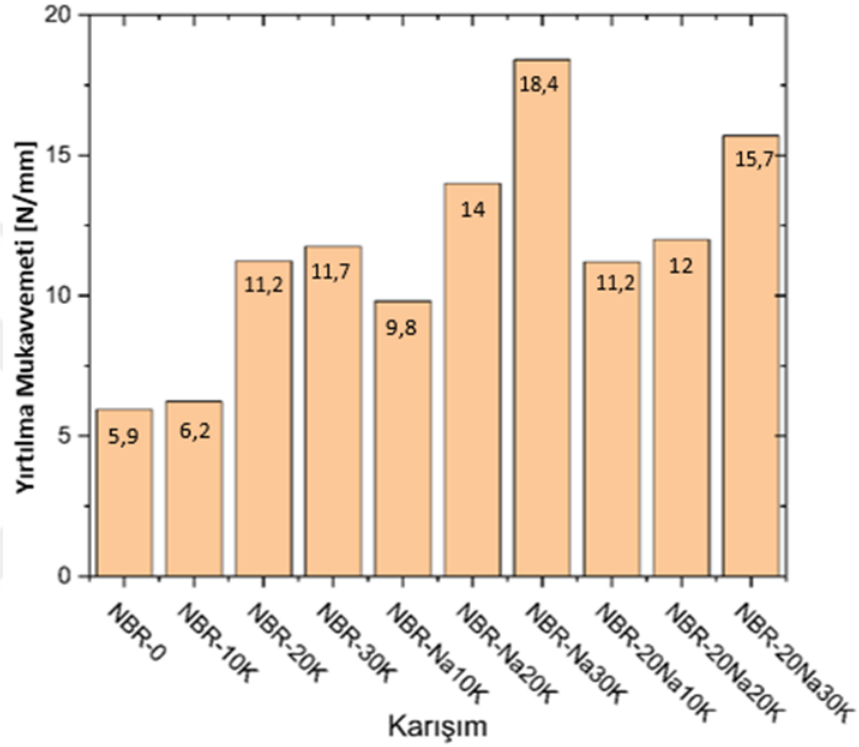
Karışımlara ait uzama değerleri Şekil 4.21’de verilmiştir.



Şekil 4.21. Kenevir lifi katkılı NBR karışımlarının uzama değerleri.

Uzama değerlerinde lif katkısı varlığında gözlemlenen azalış miktarı kauçuk ve dolgu arasında kurulan çağrazbağ yoğunluğundan dolayı zincirlerin hareketlerinde meydana gelen kısıtlanmalardan kaynaklı olan bir olaydır. 30 phr lif katkısı yapıldığında uzama miktarı %50 oranında azaldığı görülmektedir. Buna ek olarak alkali modifiye edilmiş lif sonuçlarının da birbirlerine benzer oranda geldikleri görülmektedir.

Yırtılma testinde elde edilen sonuçlar Şekil 4.22’de verilmiştir.

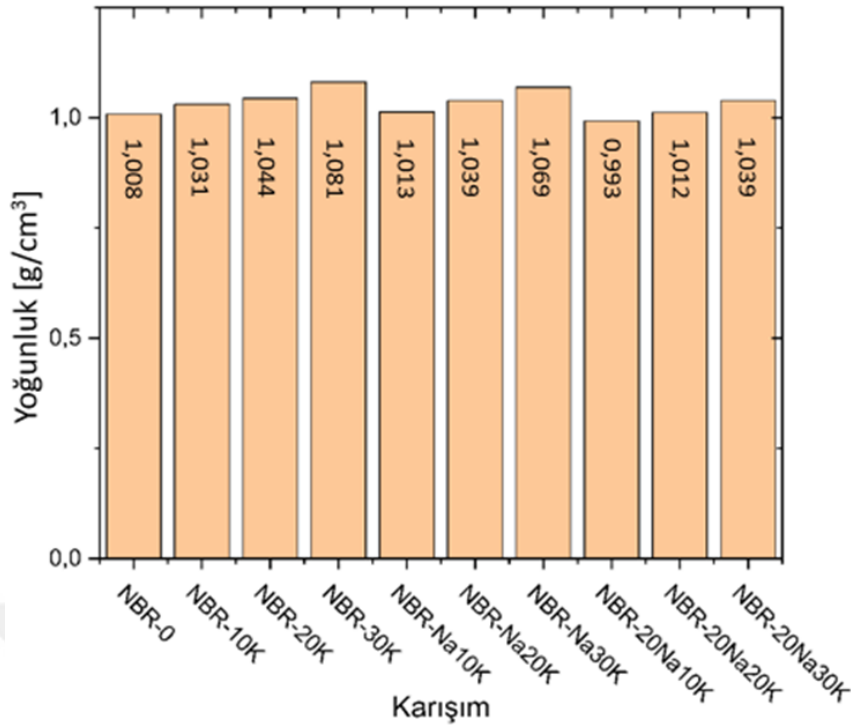


Şekil 4.22. Kenevir lifi katkılı NBR karışımlarının yırtılma değerleri.

Doğal kauçuğun aksine NBR nin dayanım miktarı daha düşük olmasından ötürü ve kimyasal yapısının farklı olması lif ile arasında yaptığı bağ yapısında farklılıklara neden olmaktadır. Lif varlığı kopma dayanımı sonucunda sabit bir sonuç vermesine rağmen, yırtılma dayanımının yaklaşık %211 oranında arttığı görülmektedir. Alkali işlem oranları incelendiğinde %10 NaOH ile muamele edilen liflerin kullanıldığı karışımların yırtılma değerlerinin daha iyi çıktığı görülmektedir.

4.3.3.3. Yoğunluk sonuçları

Karışımların yoğunluklarında meydana gelen değişimler Şekil 4.23’de verilmiştir.

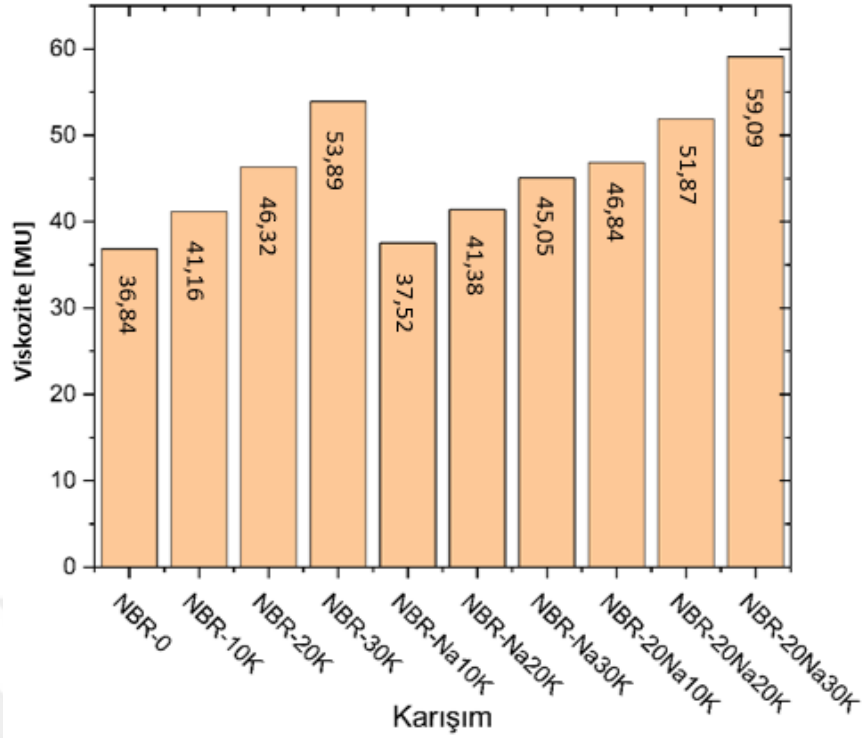


Şekil 4.23. Kenevir lifi katkılı NBR karışımlarının yoğunluk değerleri.

Sonuçlar incelendiğinde karışımların kendi aralarında lif oranının artmasıyla yoğunluk değerlerinde artışlar görülmektedir. Fakat bu artışlar çok az miktarda gerçekleşmektedir. Life alkali işlem uygulandığında yoğunluk miktarında, işlem görmemiş haline göre daha az görülmektedir. Bu durumun alkali işlemin lifin yüzeyindeki safsızlıkları azaltarak yoğunluğunda azalmaya sebebiyet verdiği düşünülmektedir.

Yapılan çalışmalara ait viskozite sonuçları Şekil 4.24’da verilmiştir.

Şekildeki sonuçlar incelendiğinde lif varlığının karışımın akışkanlığında bir azalmaya yol açtığı görülmektedir. 30 phr lif kullanılan karışımlar irdelendiğinde %20 NaOH ile işlem görmüş lifin kullanıldığı karışım en yüksek viskozite oranına sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.24. Kenevir lifi katkılı NBR karışımlarının viskozite değerleri.

4.4. ENR Çalışma Sonuçları

4.4.1. Reolojik sonuçlar

Çalışmanın bu bölümünde, üretilen tüm karışımların 160 °C’de ölçülen reolojik özellikleri değerlendirilmiştir. Hem referans hamurun hem de lif katkılı hamurların reometre sonuçları Tablo 4.6’de verilmiştir.

Tablo 4.6 incelendiğinde TS2 ve T90 değerlerinin lif katkılı karışımlarda düşüş eğiliminde olduğu görülmektedir. Fakat bu değerlerdeki azalış NBR ve NR ile karşılaştırıldığında oldukça düşük kalmaktadır. Ayrıca MH değerinin karışımdaki lif yoğunluğu arttıkça arttığı gözlemlenmiştir. MH-ML değerindeki artış lif yoğunluğu ile birlikte lineer bir artış göstermektedir. NaOH ile işlem görmüş lif içeren karışımların değerleri benzer çıkmaktadır.

Tablo 4.6. ENR karışımlarının reolojik özellikleri.

Numune	ML (dNm)	MH (dNm)	MH-ML (dNm)	TS2 (dk.)	T90 (dk.)	CRI (dk. ⁻¹)
ENR-0	0,59	6,35	5,76	4,84	7,31	40,49
ENR-10K	0,85	8,18	7,33	4,85	7,25	41,67
ENR-20K	0,99	10,5	9,51	4,54	6,76	45,05
ENR-Na10K	0,6	6,94	6,34	1,25	2,35	90,91
ENR-Na20K	0,82	8,43	7,61	1,04	2,34	76,92
ENR-20Na10K	0,64	6,81	6,17	1,62	2,61	101,01
ENR-20Na20K	0,88	8,58	7,7	1,43	2,73	76,92

4.4.2. RPA ile ölçülen dinamik sonuçları

4.4.2.1. Lee-Pawlawski-Coran yaklaşımı ile ölçülen çaprazbağ yoğunluğu

Çalışmalara ait çaprazbağ yoğunluğu sonuçları Tablo 4.7’de gösterilmiştir.

Tablo 4.7. ENR çalışmasının fiziksel, kimyasal ve toplam çaprazbağ yoğunluğu.

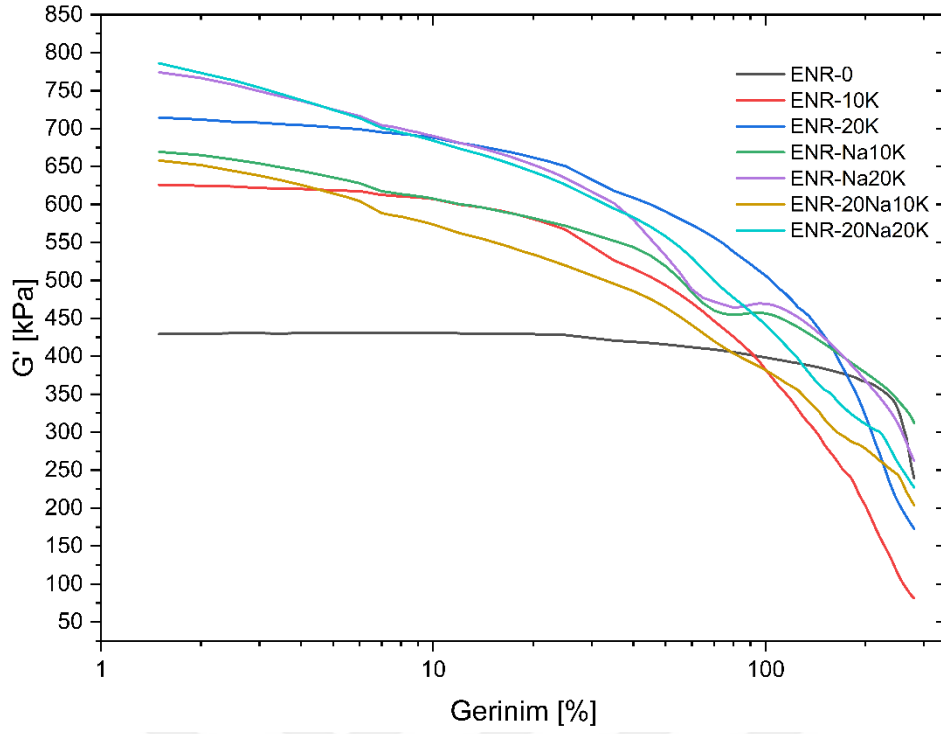
	$X_{fizik} \text{ (mol/m}^3\text{)}$	$X_{kimya} \text{ (mol/m}^3\text{)}$	$X_{toplam} \text{ (mol/m}^3\text{)}$
ENR-0	22,72	61,83	84,55
ENR-10K	31,56	76,10	107,66
ENR-20K	37,13	98,91	136,04
ENR-Na10K	29,61	90,96	120,58
ENR-Na20K	37,87	101,51	139,38
ENR-20Na10K	29,78	87,69	117,47
ENR-20Na20K	37,09	98,51	135,59

Tablo incelendiğinde lif katkısı varlığında çaprazbağ yoğunluğunun arttığı görülmektedir. Bu durum lifin polimer zincirleri arasında bağ yapımına destek olduğu anlamına gelmektedir. Artış oranı yaklaşık %61 oranında gerçekleştiği sonucuna ulaşılmaktadır. Uygulanan alkali işlemlerde sonuçlar benzerlik göstermektedir. Artan NaOH oranının bağ üzerinde ekstra bir katkı sunmadığı görülmüştür.

4.4.2.2. Payne etkisi

ENR karışımlarına ait payne etkisi Şekil 4.25 te verilmiştir.

Elde edilen sonuçlar NR ve NBR karışımlarında olduğu gibi lif katkısı olmayan karışımda payne etkisi minimumda iken karışımda lif katkısının artmasıyla birlikte payne etkisinin de arttığı görülmektedir. Deformasyonun en yüksek olduğu yani lif-polimer etkileşiminin en düşük seviyede olduğu karışım %20 NaOH ile alkali modifiye edilmiş 20 phr lif takviyeli ENR karışımında görülmektedir. Ayrıca yüzey modifikasyonunun lif-polimer etkileşiminin bozulmasına yol açarak daha yüksek deformasyonlara uğradığı tespit edilmiştir.

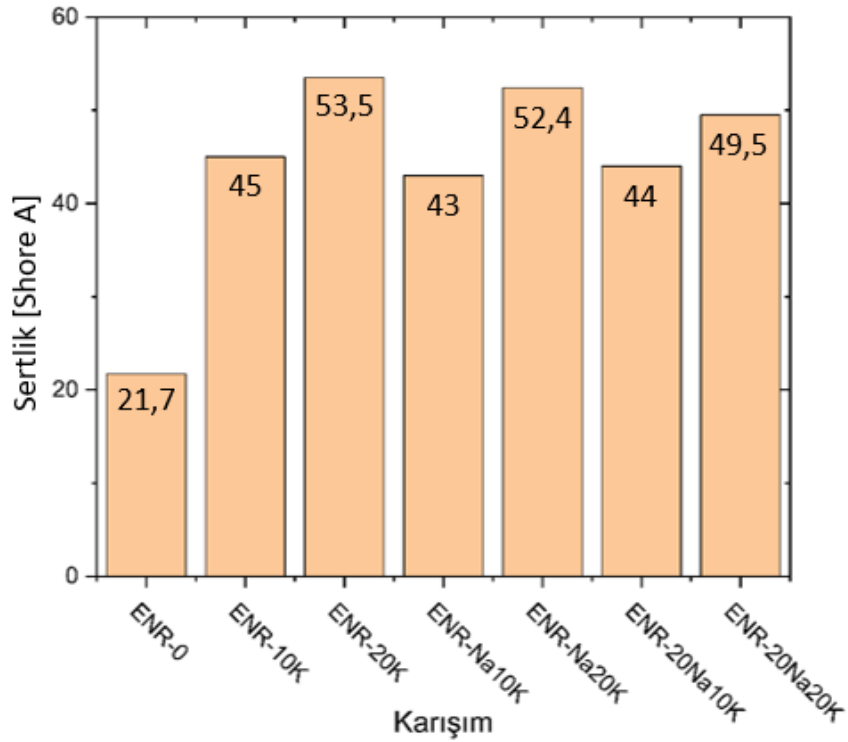


Şekil 4.25. ENR karışımlarına ait payne etkisi.

4.4.3. Vulkanizasyon sonrası fiziksel ve mekaniksel özellikler

4.4.3.1. Sertlik sonuçları

Çalışmada ait elde edilen sertlik değerleri Şekil 4.26'de verilmiştir.



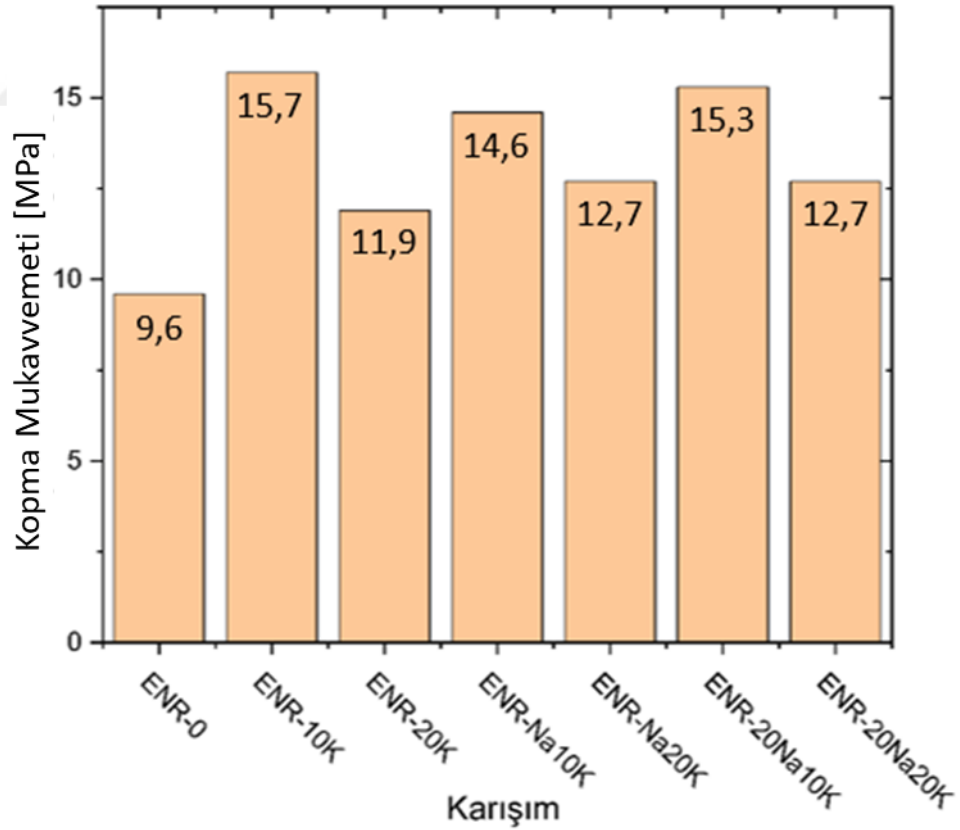
Şekil 4.26. ENR çalışmalarına ait sertlik değerleri.

Elde edilen sonuçlarda lif varlığında sertlik değerlerine %140 oranında artış görülmektedir. İlk karışımda 10 phr da artış miktarı %100 oranında gerçekleşirken, lif oranı arttıkça sertlikteki artış oranında azalma meydana gelmiştir. Uygulanan alkali işlemlerde %20 NaOH ile muamele edilmiş lif katkılı karışımların diğer karışımlara oranla 20 phr içeren karışımın yaklaşık 5 Shore daha düşük olduğu görülmektedir.

4.4.3.2. Çekme testi sonuçları

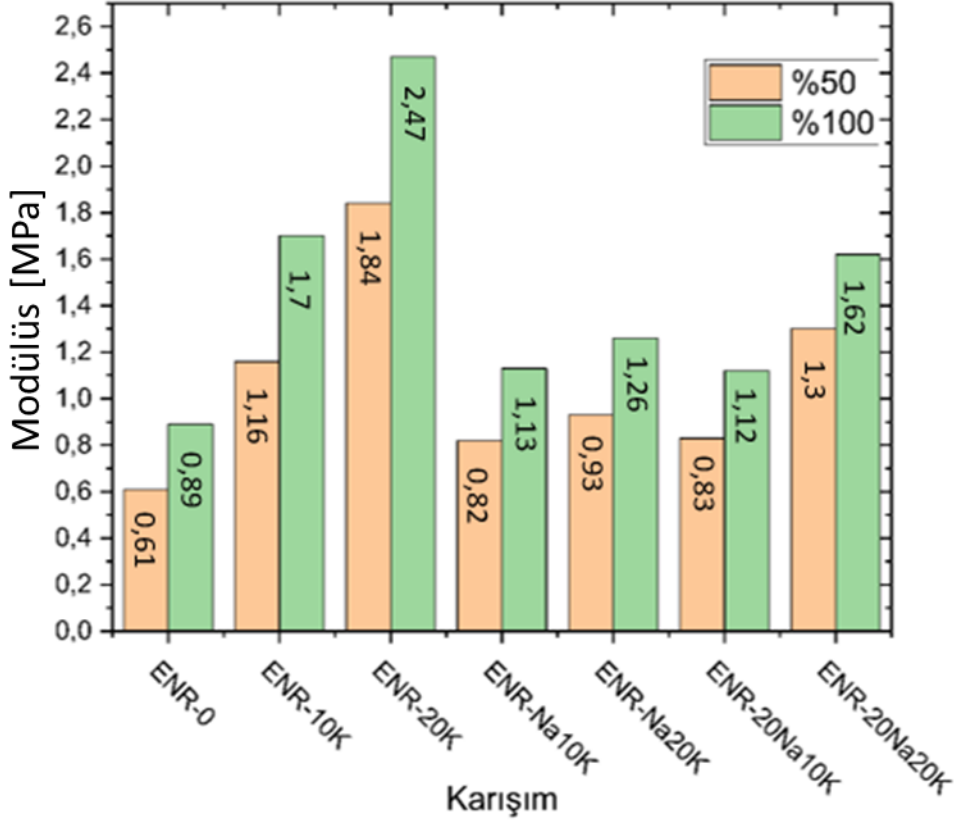
Hazırlanan karışımlara ait kopma sonuçları Şekil 4.27’deki gibidir.

10 phr lif katkısı olan çalışmada kopma dayanımı yaklaşık %60 oranında artış göstermektedir. Fakat devam eden lif artışında lif ve polimer etkileşiminden kaynaklı olarak kopma dayanımında kötüleşme gözlenmektedir. Alkali modifikasyonun bir miktar bağ yapısını güçlendirdiği görülse de genel olarak en iyi sonucun 10 phr ham lif katkılı karışımın olduğu görülmektedir. Alkali işlemler kendi aralarında karşılaştırıldığında %20 NaOH ile işlem görmüş lifin kullanıldığı karışımların bir miktar daha iyi sonuç verdiği sonucu elde edilmiştir.



Şekil 4.27. Kenevir lifi katkılı ENR çalışmalarının kopma değerleri.

Çalışmaya ait modülüs değerleri Şekil 4.28’de verilmiştir.



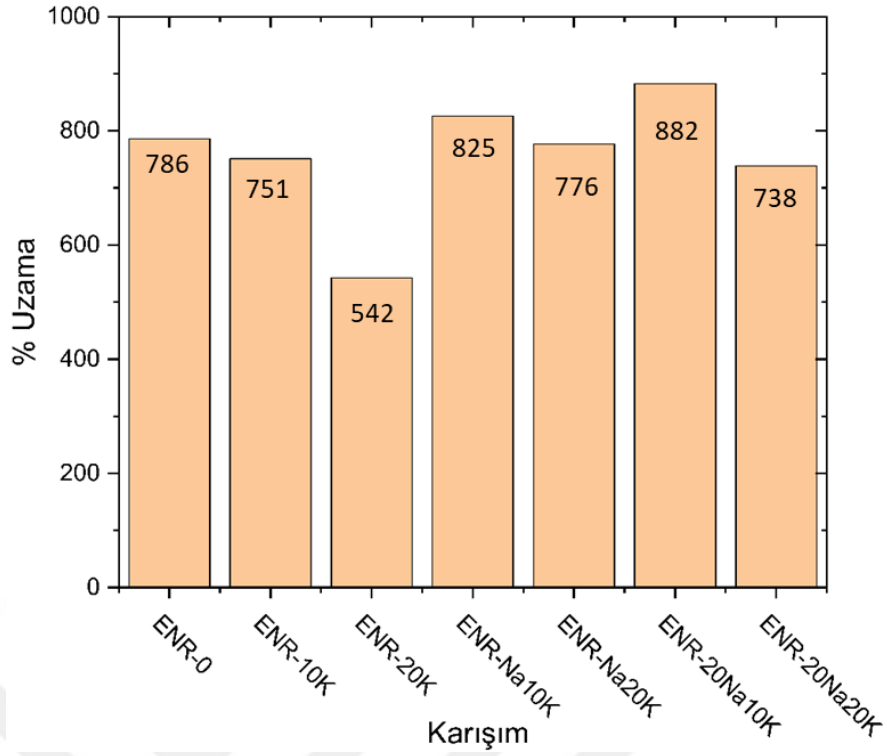
Şekil 4.28. Kenevir lifi katkılı ENR çalışmalarının modülüs değerleri.

Elde edilen değerler irdelendiğinde lif oranı varlığında ve miktarın artışında modülüs değerlerinde doğrusal oranda artış görülmektedir. Modülüs oranındaki artış miktarı %170 oranında gerçekleşmiştir. Alkali işlem görmüş lifin kullanıldığı karışımlarda modülüs değerlerinin az olduğu görülmektedir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.29'deki uzama değerleri ile karşılaştırıldığında aslında uzama ve modülüs değerlerinin ters orantı ile de çalıştığını da göstermektedir.

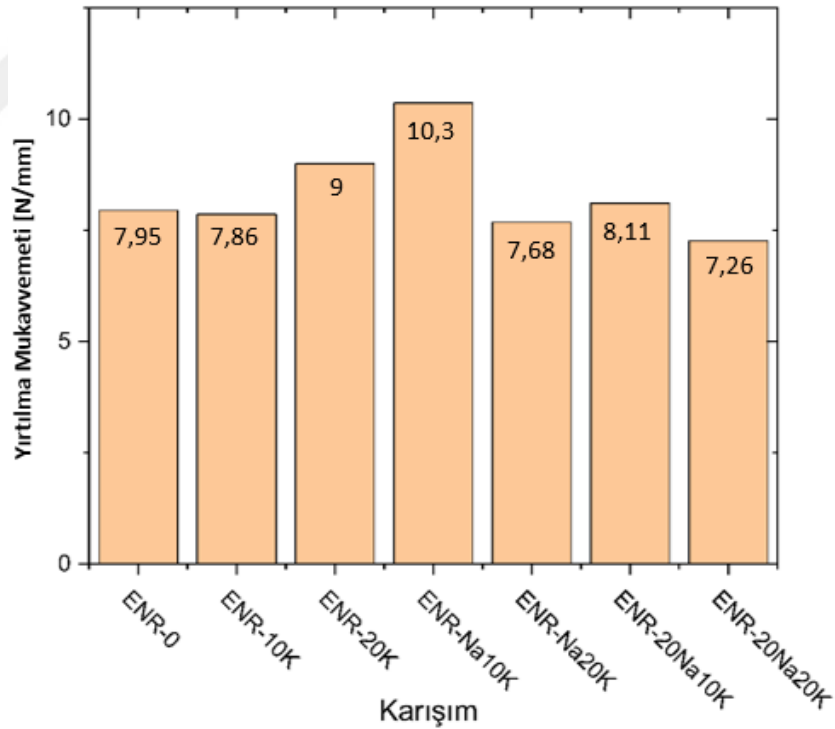
Uzama değerlerindeki değişim Şekil 4.29'de verilmiştir.

Sonuçlara bakıldığında ham lif oranındaki artışın uzama miktarı üzerinde olumsuz etki yarattığı görülmektedir. 10 phr oranda uzama neredeyse sabit kalsa da oran 20 phr a çıkarıldığında uzamadaki düşüş oranı %40 a yakın olduğu sonucu çıkmaktadır. Alkali işlem uygulanan liflerin uzama değerleri incelendiğinde 10 phr %20 NaOH ile işlem görmüş lifin kullanıldığı karışımın yaklaşık %12,5 oranında daha iyi olduğu görülmektedir.

Karışımlara yapılan yırtılma testinin sonuçları Şekil 4.30'te verilmiştir.



Şekil 4.29. Kenevir lifi katkılı ENR çalışmalarının uzama değerleri.

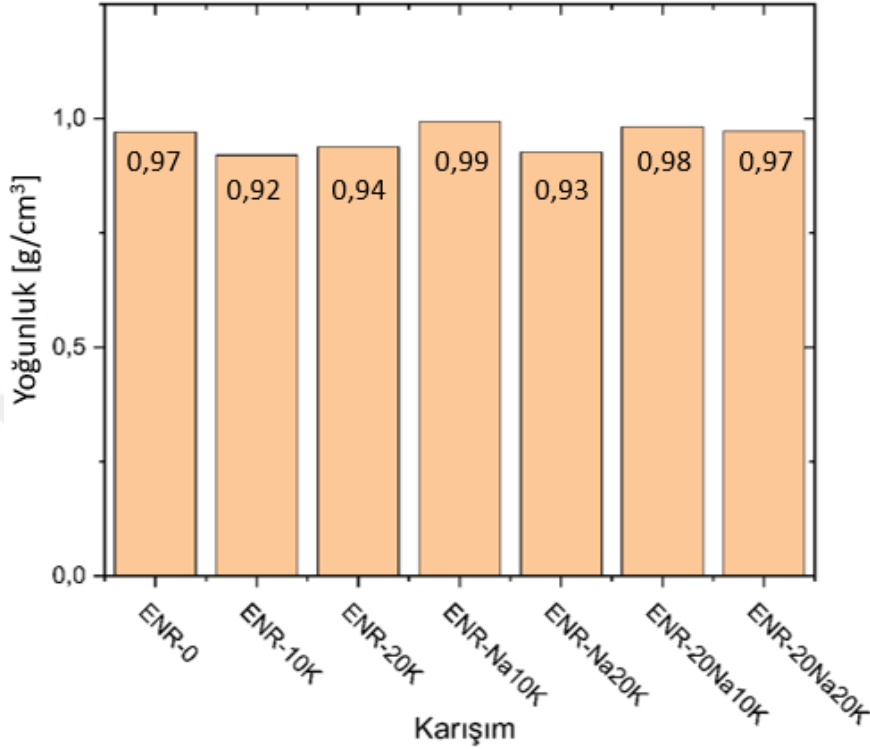


Şekil 4.30. Kenevir lifi katkılı ENR çalışmalarının yırtılma değerleri.

Elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında 10 phr orandaki lif katkılı karışımda meydana gelen düşüş tolere edilebilecek düzeyde bir düşüş ve buna ek olarak yapılan 20 phr oranındaki karışımda elde edilen sonuç artış yönünde gerçekleşmiştir. Life alkali işlem

uygulanmadığında %10 NaOH ile işlem görmüş lifin daha iyi sonuç verdiği görülmektedir.

Yoğunluk değerleri Şekil 4.31’te verilmiştir.

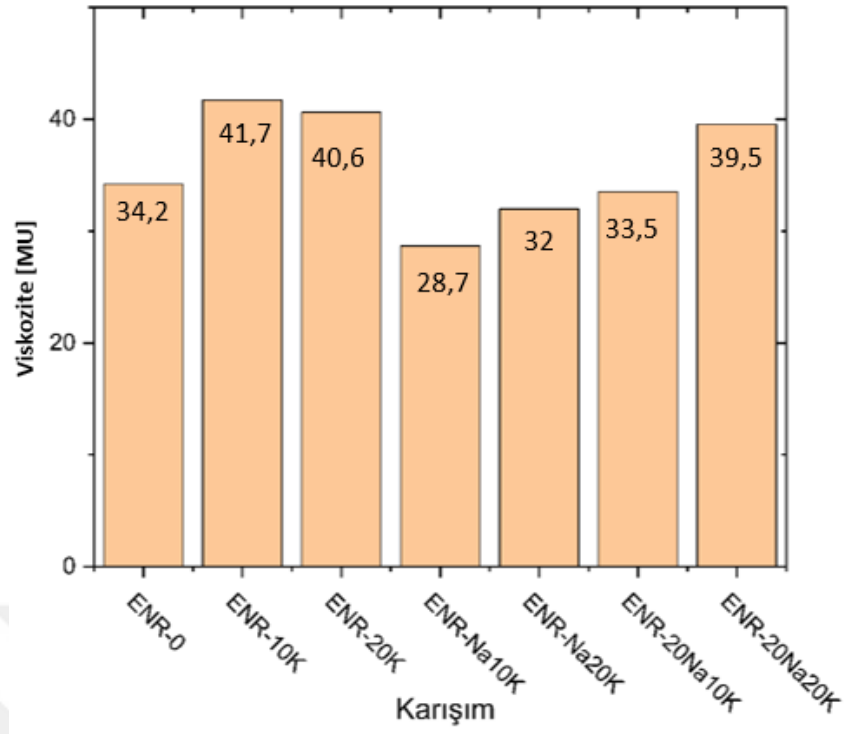


Şekil 4.31. Kenevir lifi katkılı ENR çalışmalarının yoğunluk değerleri.

Düşük orandaki lif katkılı karışımda kenevir lifinin sahip olduğu düşük yoğunluğundan ötürü karışımın da yoğunluğunda bir miktar düşüşe sebep olmuştur ve lif oranı arttıkça yoğunlukta artış görülmüştür.

Karışımların viskozite değerleri Şekil 4.32’da verilmiştir.

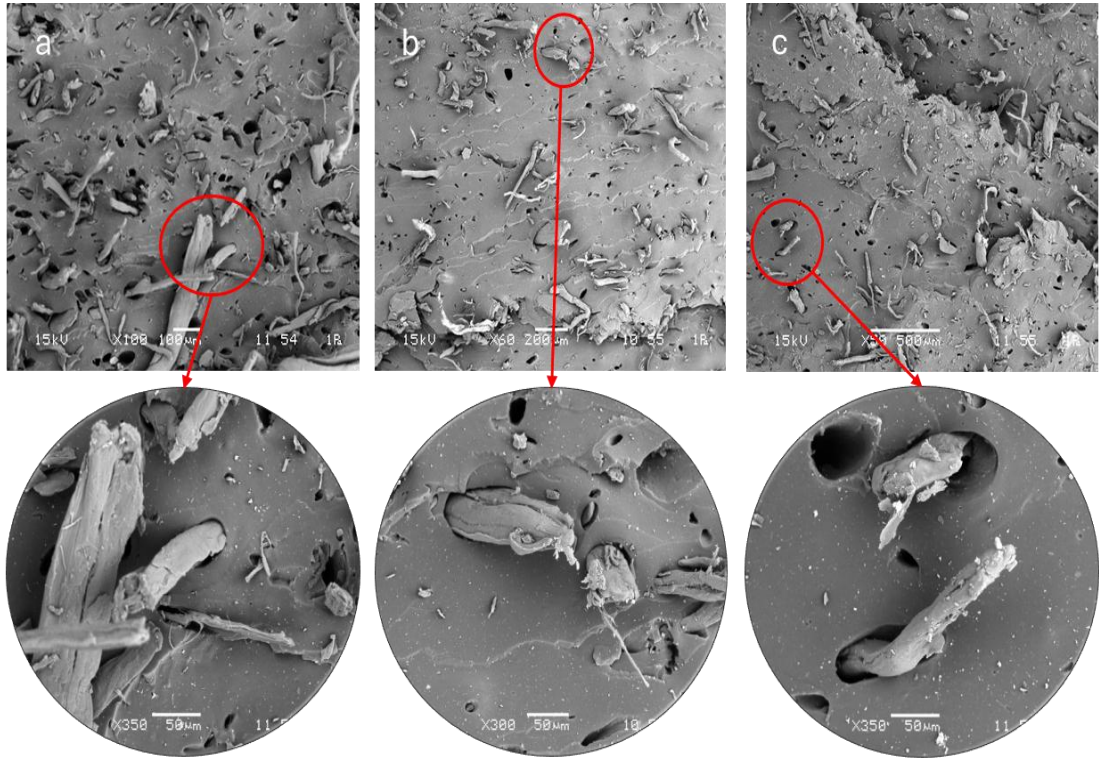
Lif katkısı karışımlarda akmaya karşı direnç oluşturmakta ve buna paralel olarak viskozite oranında artış görülmektedir. 10 phr ile 20 phr arasında sonucun farklı olmaması yapılan karışımın homojen karışamama problemi olmasından kaynaklı olabileceği öngörülmektedir. Alkali işlemin karışımlar için viskozite değerinde ham lif kullanımına göre düşüş meydana getirdiği görülmektedir. Alkali işlemdeki NaOH oranının artmasıyla viskozite değerinde artış meydana geldiği sonucu da elde edilmiştir.



Şekil 4.32. Kenevir lifi katkılı ENR çalışmalarının viskozite değerleri.

4.5. Karışımların SEM Görüntüleri

Karışımlara ait SEM görüntüleri Şekil 4.33'te verilmiştir.



Şekil 4.33. Kauçuk karışımlarının SEM görüntüleri: (a) Doğal kauçuk, (b) Nitril bütadien kauçuk ve (c) Epoksidede doğal kauçuk.

Şekil 4.33'teki SEM görüntüleri her kauçuk türü için en iyi sonuçlar alınan karışımlara ait görüntülerdir. Lif dolgu malzemelerinin doğal kauçuk (NR), epoksida doğal kauçuk (ENR) ve nitril-bütadien kauçuk (NBR) kompozitlerinin mekanik özellikleri üzerindeki etkisi, dolgu içeriği ve kauçuk matrisi ile lifler arasındaki arayüzey etkileşimleri ile doğrudan ilişkilidir. Bu çalışmada kullanılan SEM görüntüleri, çekme testinden sonra kauçuk bileşiklerinin kırılma yüzeylerinde meydana gelen değişiklikleri göstermektedir. Başlangıçta, görüntüler kauçuk içindeki liflerin genel dağılımını, ardından test sonrası liflerde ve malzeme yüzeyinde meydana gelen değişikliklerin daha yakından incelenmesini göstermektedir. Her bir kauçuk bileşiğinin incelenmesi, performansı aşırı derecede etkileyecek önemli bir aglomerasyon olmadığını ortaya koymaktadır. Potansiyel aglomerasyonlar ve aşırı düzensiz dağılımların, mekanik performansı olumsuz etkileyebileceği bilinmektedir. Bunun yanında, mekanik performansı etkileyen faktörlerden biri de bileşik içindeki liflerin yönelimidir. Rastgele yönelimli lif yapıları, yüksek dolgu konsantrasyonlarında mekanik özelliklerin azalmasına yol açabilir. Ayrıca, test sonrası yüzeyde oluşan boşluk miktarı, kauçuk-lif arayüzeyinde yetersiz yapışmayı gösterebilir. Bileşiğin yüzeylerindeki boşlukların varlığı, zayıf yapışmayı gösterir. Bu sorun NBR ve ENR için daha az belirgin olsa da, NR için boşluk miktarı biraz daha yüksektir. Alkali işlem sonrası ilave yüzey işlemlerinin (silanizasyon gibi) arayüzey yapışmasını iyileştirmek için gerekli olduğu anlaşılmaktadır.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma, doğal ve alkali modifikasyon uygulanmış kenevir liflerinin üç farklı kauçuk türünden (doğal kauçuk, nitril bütadien kauçuk ve epoksidize doğal kauçuk) oluşan bileşikler üzerindeki etkisini araştırmıştır. Lif varlığında vulkanizasyon sürelerinin azaldığı tespit edilmiştir. Bunun nedeni, lifin bileşik içinde dolgu malzemesi olarak davranması ve kimyasal reaksiyon ortamında değişim yaratmasıdır. Alkali modifikasyon ise ortamı bazik bir yapıya kaydırarak bu süreleri daha da kısaltmıştır.

Lif varlığında çapraz bağ yoğunluğunda bir artış tespit edilmiştir. Çapraz bağ yoğunluğundaki artış, bileşiğin genel mekanik dayanımını arttırırken, modifikasyon işlemi liflerin yüzey enerjisini değiştirerek polimer matrisle daha iyi bir etkileşim sağlamıştır. Lif oranının artmasıyla birlikte bileşiğin sertliği de artış göstermiştir. Ancak, alkali modifikasyon genellikle lifin sertliğini azaltmış ve bu durum, işlem görmüş lif içeren bileşiklerde, işlem görmemiş lif içeren bileşiklere kıyasla daha düşük sertlik değerlerine yol açmıştır. Bu azalma, özellikle elastikiyetin daha önemli olduğu uygulamalarda avantaj sağlayabilir. Benzer bir eğilim, bileşiklerin viskozite değerlerinde de gözlenmiştir. İşlem görmüş lif içeren bileşiklerin viskozite değerleri, işlem görmemiş lif içeren bileşiklere göre daha düşük bulunmuştur. Bu durum, karışım işlemleri sırasında enerji tüketimini azaltabilir ve daha homojen bir dağılım sağlayabilir.

Lif takviyesi, bileşiklerin çekme dayanımını önemli ölçüde arttırmıştır. Alkali modifikasyon, doğal kauçukta bu artışı hafifçe arttırırken, nitril bütadien kauçuk ve epoksidize doğal kauçukta benzer sonuçlar elde edilmiştir. Kopmada uzama değerleri açısından, işlem görmüş lif içeren doğal kauçuk ve epoksidize doğal kauçuk bileşikleri, işlem görmemiş liflere göre biraz daha iyi sonuçlar göstermiştir; nitril bütadien kauçukta ise her iki durum için benzer sonuçlar elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar arasında en dikkat çekici iyileşme, yırtılma direncinde gözlenmiştir. Doğal kauçukta işlem görmüş liflerle yırtılma direncinde hafif bir azalma görülmesine karşın, nitril bütadien kauçukta işlem görmemiş liflerle %98, işlem görmüş liflerle %211 artış

sağlanmıştır. Epoksidize doğal kauçukta ise işlem görmüş liflerle %29 oranında bir artış kaydedilmiştir. Bu artış, modifikasyon işlemi ile liflerin yüzey pürüzlülüğünün ve polimer ile etkileşim alanının artmasından kaynaklanmaktadır.

Payne etkisi gibi deformasyon verilerinden elde edilen sonuçlar, lif oranının artışıyla Payne etkisinin de arttığını göstermiştir. Bununla birlikte, %10'luk bir gerilme sonrası fiber/polimer etkileşimlerinin kademeli olarak bozulmasından kaynaklanan bir kötüleşme gözlenmiştir. Bu bulgu, yüksek oranda lif katkısı kullanılan sistemlerde mekanik stabiliteye dikkat edilmesi gerektiğini göstermektedir.

Sonuç olarak, doğal kenevir lifinin kauçuk bileşiklerinde mekanik özelliklerin iyileştirilmesine katkıda bulunduğu görülmüştür. Ancak, lif oranı ve modifikasyon işlemlerinin optimize edilmesi, hedeflenen performans gereksinimlerini karşılamak adına önemlidir. Bunun yanı sıra, farklı kimyasal modifikasyon yöntemlerinin etkileri, lif boyutlarının değişimi ve polimer matris tiplerinin kombinasyonları gibi parametrelerin inceleneceği gelecekteki çalışmalar, bu alandaki bilgi birikimini daha da artırabilir.

KAYNAKLAR

- Aarti, P. More. (2022) Flax fiber-based polymer composites: a review. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, <https://doi.org/10.1007/s42114-021-00246-9>.
- Aftalion, F. & Kent, J.A. (2012). *Handbook of industrial chemistry and biotechnology*, 12, 368-370.
- Akyıldız, T. (2023) *Floroelastomer (Fkm) Esaslı Kauçuk Hamurlarında Arayüzey Etkileşiminin Geliştirilmesi* [Yüksek Lisans Tezi] Kocaeli Üniversitesi.
- Asokan P., Kim L. P., Vijay Kumar T. (2019). Manufacturing and characterization of sustainable hybrid composites using T sisal and hemp fibres as reinforcement of poly (lactic acid) via injection moulding. *Industrial Crops & Products* 137 (2019) 260–269.
- Ayyappa, A., Arvydas P., Paulius G., Giedrius J. (2019). Investigation of Mechanical Properties of Hemp and Flax Fibers Hybrid Composites for Biomedical Applications. *Mechanika*, ISSN 1392-1207 Volume 25(2): 149-155
- Babapour, A. (2023) *Doğal Kauçuk/Bütadien Kauçuk Esaslı Silecek Lastiği Malzemelerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu* [Yüksek Lisans Tezi] Hacettepe Üniversitesi.
- Bakhshandeh, G.R., Ghasemzadeh, M., Semsarzadeh, M.A. (2005). Effect of Carbon Black on Rate Constant and Activation Energy of Vulcanization in EPDM/BR and EPDM/NR Blends. *Iranian Polymer Journal*, 14(6), (2005) 573-578.
- Başer, U., & Bozoğlu, M. (2020). *Türkiye'nin Kenevir Politikası ve Piyasasına Bir Bakış. Tarım Ekonomisi Araştırmaları Dergisi*, 6(2), 127–135.
- Benjamin, Z., Dietmar S., Bernhard S. (2020). Combination of Phosphorous Flame Retardants and Aluminum Trihydrate in Multicomponent EPDM Composites. *Polymer Engineering & Science*, DOI 10.1002/pen.
- Bhala, M.J. (1997) *Non-Migratory Antiozonant System For Natural Rubber* [Doktora Tezi] Loughborough University.
- Blackley, D.C. (2012) *Polymer Latices: Science and Technology* (2nd ed.). Chapman & Hall, London.
- Boşnak, B. (2010). *Kauçuktan Yarı Mamul Üretim Teknolojileri* [Yüksek Lisans Tezi] Yıldız Teknik Üniversitesi.
- Brentin, R. & Sarnacke, P. (2011). Rubber Compounds, Omni Tech International.
- Brown, R. (2005). *Physical Testing of Rubber* (4th ed.). USA: Springer.
- Brydson, A., Kluckow, P., Saunders, J. (1963) *Rubber and Plastics Testing* (1st ed.) Chapman&Hall, London.
- Buchheim, W., Baranwal, K.C., Deforte, J., DeMello, J., Lituri, R., May, R., Samples R., Wilborn M. (2005) *The Design Guide for Bonding Rubbers and*

- Thermoplastic Elastomers Volume 2* (1st ed.). Henkel Corporation, Rocky Hill, 69-73.
- Bulut, Y., & Erdoğan, Ü.H. (2011). Selüloz Esaslı Doğal Liflerin Kompozit Üretiminde Takviye Materyali Olarak Kullanımı. *The Journal of Textile*, 82, 26-35.
- Chen, R., Yura J. (1995) Center For Transportation Research Bureau of Engineering Research The University, Wax Build-Up On The Surfaces of Natural Rubber Bridge Bearings, Texas.
- Chouch, S., Chang D. (1996) Kinetics of Sulfur Vulcanization of NR, BR, SBR, and Their Blends Using a Rheometer and DSC. *Journal of Applied Polymer Science*, 61, 449-454.
- Ciesielski, A. (1999) *An Introduction to Rubber Technology*, (1st ed.). Rapra Technology Limited, United Kingdom, 32-35.
- Datta, S. (2013). Elastomer Blends. *The Science and Technology of Rubber*, 547–589.
- Dean, J. A. (1999) *Polymers, Rubbers, Fats, Oils, and Waxes*, Editor: Esposito R., *Lange's Handbook of Chemistry* (5th ed.). McGraw-Hill Inc., USA, 829-885.
- Demir, İ., Doğan, C. (2020), Physical and Mechanical Properties of Hempcrete, *The Open Waste Management Journal*, 13, 26-34.
- Demirbek, M.D., & Bulut, M. (2021). Kenevir Liflerinin Eldesi, Özellikleri Ve Kompozit Uygulama Alanları. *International Journal of Natural and Applied Sciences JONAS*, 4(2), ss. 1.
- Demirtaş, M. (2012) *Alev Geciktirici Katkı Maddelerinin Kauçuk Malzemelerde Mekanik ve Yanma Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi* [Yüksek Lisans Tezi] Karabük Üniversitesi.
- Dick, J. (2003) *Basic Rubber Testing*, (1st ed.). ASTM International, West Conshohocken, 43-46.
- Dick, J.S. (2009) *Rubber Technology Compounding and Testing for Performance*, (1st ed.). Hanser Publishers, Almanya.
- Dick, J.S. (2014) *How to Improve Rubber Compounds*, (2nd ed.). Hanser Publishers, Almanya.
- Durmuş, A., Ülkü, S., Güden, M., ve Otnar, Ö.F. (2005). Kauçuk/Metal Yapışma Mukavemetinin Belirlenmesi. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 10(1).
- Ebewele, R. O. (2000). *Polymer science and technology*, CRC press.
- Ebskamp, M.J.M, (2002), Engineering Flax and Hemp for an Alternative to Cotton, *Trends in Biotechnology*, 20, 229-230.
- Eirich, F.R., Erman, B., & Mark, E.J. (2005). *Science and Technology of Rubber*. New York, Elsevier.
- Elena, M., Maria D. S., Florica Doroftei (2015). Polymeric composites based on natural rubber and hemp fibers. *Iran Polym J*, 24:135–148 DOI 10.1007/s13726-015-0307-6

- Elena, M., Maria, D. S., Gabriela C., Lilioara S. (2014). Effects of benzoyl peroxide on some properties of composites based on hemp and natural rubber. *Polym. Bull*, 71:2001–2022 DOI 10.1007/s00289-014-1168-4
- Elisson, B. D. da R., Ana M. F. de S., Cristina R. G. F. (2020). Properties Investigation of novel nitrile rubber composites with rockwool fibers. *Polymer Testing*, 82, 106291, <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.106291>
- Emmanuel, O. (2012). Bowstring Hemp Fiber Reinforced Epoxidized Natural Rubber Compounds. *J. Polym. Mater.* Vol. 29, No. 1, 423-435.
- Erkek, S. (2007). *Karbon Siyahı/Yağ ve Karbon Siyahı/Dolgu Maddesi Oranının Farklı Vulkanizasyon Sistemlerinde EPDM, NBR ve SBR Elastomerlerinin Fiziko-Mekaniksel Özellikleri Üzerine Etkisi* [Yüksek Lisans Tezi] Çukurova Üniversitesi.
- Gedik, G., Avinç, O.O., Yavaş, A., (2010). Kenevir Lifinin Özellikleri ve Tekstil Endüstrisinde Kullanımıyla Sağladığı Avantajlar, *Tekstil Teknolojisi ve Elektronik Dergisi*, 4, 39-48.
- Geethamma, V. G., Thomas K. M., Lakshminarayanan R., Sabu T., (1998). Composite of short coir fibres and natural rubber: effect of chemical modification, loading and orientation of fibre. *Polymer*, 39 No. 6-7, pp. 1483-1491.
- Gianluca, V., Giuseppina B., Giuliana G. (2020). Modification of hemp fibers through alkaline attack assisted by mechanical milling: effect of processing time on the morphology of the system, *Cellulose*, 27:8653–8665 <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03406-0>
- Göre, M., Kurt, O., (2021). Bitkisel Üretimde Yeni Bir Trend: Kenevir, *International Journal of Life Sciences and Biotechnology*, 4, 138-157.
- Groover, M.P. (2010) *Fundamentals of Modern Manufacturing Materials Processes and Systems* (4th ed.). John Wiley & Sons Inc., Hoboken, 140-162.
- Gustavo, N.C., Ana, C.R.C., Arianne, A. da S., Elisson, B.D. da R., Felipe, N.L., Cristina, R.G.F., Ana, M.F. de S. (2022). Cross-link density measurement of nitrile rubber vulcanizates using dynamic shear test. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 32(1) - 2022011, <https://doi.org/10.1590/0104-1428.20220031>
- Hamed, G.R. (1986). Engineering with Rubber: How to Design Rubber Components, *Materials and compounds*. 21, 13-14.
- Hamed, G.R., (2006) *Malzeme ve Kauçuk Terkipleri*, Editör: Gent A. N., Nalbant Ş., Kauçuk ile Mühendislik, 2. baskı, Hanser Publications, Münih, 7-21.
- Hamzah, R., Bakar, M.A., Khairuddean, M., Mohammed, I.A., Adnan, R. (2012). A Structural Study of Epoxidized Natural Rubber (ENR-50) and its Cyclic Dithiocarbonate Derivative Using NMR Spectroscopy Techniques. *Molecules*, 17, 10974–10993. DOI:10.3390/molecules170910974.
- Hanafi, I., M.R. Edyham, B. Wirjosentono (2002). Bamboo fibre filled natural rubber composites: the effects of filler loading and bonding agent. *Polymer Testing* 21, 139–144.
- Hanafi, I., N. R., H. D. Rozman, (1997). Effects Of Various Bonding Systems On Mechanical Properties Of Oil Palm Fibre Reinforced Rubber Composites. *Eur. Polym. J.* vol. 33, No. 8. pp. 1231-1238.

- Hanhi, K., Poikelispää, M., & Tirila, H.M. (2007). *Elastomeric Materials*. Tampere University of Technology, Tampere.
- Harris, M., Piersol G., (2012) *Mechanical Properties of Rubber* (5th ed.). Shock and Vibration Handbook, New York, 1-18.
- Hoon, T.C. (2006). *Epoxidized Natural Rubber (ENR-50) Stabilized Gold and Platinum Organosols*. [Yüksek Lisans Tezi] Sains Malezya Üniversitesi
- <https://vatanlar.wordpress.com/2011/12/29/reometre-rheometer-nedir/> (28.03.2022 tarihinde ziyaret edildi)
- Huntink, N.M., (2003). *Durability of Rubber Products Development of New Antidegradants for Long-Term Protection* (1st ed.). Twente University Press, Hollanda.
- İsmail, H. (2001). The Potential of Rubberwood as a Filler in Epoxidized Natural Rubber Compounds, *Journal of Elastomers and Plastics*, 33, 34-46. DOI:10.1106/B04H-YKPD-H80B-KQ.
- Jamila, T., Sophie, R., Jean-Louis, C., Bruno, A., Rodolphe, S., Belkacem, O. (2022) Flame retardancy of flax fibers by pre-irradiation grafting of a phosphonate monomer. *Industrial Crops & Products* 176 114334.
- Joseph, R., Madhusoodanan, K.N., Sulekha, P.B., Thomas, K.T., (2002). New Oligomer-Bound Antioxidants for Improved Flex Crack Resistance and Ozone Resistance, *Polymer Degradation and Stability*, 77(3), 403-416.
- Kaya, S., & Öner, E. (2020). Kenevir Liflerinin Eldesi, Karakteristik Özellikleri ve Tekstil Endüstrisindeki Uygulamaları. *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 11(1), 108–123.
- Khairi, N. (1993). *Rubber as Engineering Material*, Hanser Publishers, Munich, Vienna, New York, Barcelona, 302.
- Kostic, M. Pejic B., Skundric P., (2008). Quality of chemically modified hemp fibers. *Bioresource Technology*, 99, 94–99.
- Landel, R.F., Nielsen, L.E., (1994) *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, (2nd ed.) Marcel Dekker Publishing, New York, 3-7.
- Li G.Y., Koenig J.L., (2005). A review of rubber oxidation, *Rubber Chem. Technol.*, 78, 355–390.
- Li, X., Panigrahi, S.A., Tabil, L.G., Crerar, W.J., (2004). Flax fiber- reinforced composites and the effect of chemical treatments on their properties. In: *North central ASAE/CSAE Conference*
- Long, J.C., (2001). The History of Rubber-A Survey of Sources About The History of Rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, 74(3), 493-508.
- Luo, K., Zheng, W., Zhao, X., Wang, X., & Wu, S. (2018). Effects of antioxidant functionalized silica on reinforcement and anti-aging for solution-polymerized styrene butadiene rubber: *Experimental and molecular simulation study*. *Materials & Design*, 154, 312–325.
- Luo, Y.Y., Wang, Y.Q., Zhong, J.P., He, C.Z., Li, Y.Z., Peng, Z. (2011). Interaction Between Fumed-Silica and Epoxidized Natural Rubber. *Journal of Inorganic*

and Organometallic Polymers and Materials, 21(4), 777–783.
DOI:10.1007/s10904-011-9539-x.

- Maraisa, S., Gouanve F., Bonnesoeur A., Grenet J., Poncin-Epaillard F., Morvan C., Me'tayer M., (2005). Unsaturated polyester composites reinforced with flax fibers: effect of cold plasma and autoclave treatments on mechanical and permeation properties, *Composites: Part A*, 36, 975–986.
- Maria, D.S., Anton, A., Elena, M., Gabriela, C., Nicusor, F., Cristian, V., (2017). Property correlations for composites based on ethylene propylene diene rubber reinforced with flax fibers. *Polymer Testing* 59, 75-83.
- Maria, D.S., Elena, M., Gabriela, C., Maria, D., (2014) New Green Polymeric Composites Based on Hemp and Natural Rubber Processed by Electron Beam Irradiation, *Hindawi Publishing Corporation The Scientific World Journal* <http://dx.doi.org/10.1155/2014/684047>
- Maria, M., Roland, El H., Rodolphe, S., Laurent, C., Isabelle Z.-D., Nicolas B., (2020). Toward the cottonization of hemp fibers by steam explosion. Flame- retardant fibers. *Industrial Crops & Products* 151, 112242.
- Martin, J. M., Yanez, A., (2013) Surface Modifications and Adhesion of Vulcanized Rubber Containing an Excess Of Paraffin Wax Treated with 2 wt% Trichloroisocyanuric Solution at Different Temperature, Award for Excellence in *Adhesion Science Symposium*, USA.
- Mascia, L., Clarke, J., Chua, K.S., Russo, P. (2015), Cure Efficiency of Dodecyl Succinic Anhydride as a Cross-Linking Agent for Elastomer Blends Based on Epoxidized Natural Rubber, *Journal of Applied Polymer Science*, 132(6), 41448. DOI:10.1002/app.41448.
- Medalia, A.I. (1978). Effect of Carbon Black on Dynamic Properties of Rubber Vulcanizates, *Rubber Chemistry and Technology*, 51(3), 437-523.
- Merlin, A., Hale, T., Sebnem, K., Ayse, A., Guralp, O., (2011). Effects of Alkali Treatment on the Properties of Short Flax Fiber–Poly(Lactic Acid). *Eco-Composites. J Polym Environ*, 19:11–17, DOI 10.1007/s10924-010-0233-9.
- Mostoni, M., Credico, D'A., Scotti. (2019). Zinc-Based Curing Activators: New Trends for Reducing Zinc Content in Rubber Vulcanization Process. *Catalysts*, 9(8), 664.
- Ngakan, P.G.S., Yingjun, P., Jae, K.L., (2011). Mechanical properties of HEMP fibers and HEMP/PP composites: Effects of chemical surface treatment, *Materials Physics and Mechanics*, 11, 1-8.
- Nieuwenhuizen, P.J., Reedijk, J., van Duin, M., & McGill, W.J. (1997). Thiuram- and Dithiocarbamate-Accelerated Sulfur Vulcanization from the Chemist's perspective; methods, materials and mechanisms reviewed. *Rubber chemistry and technology*, 70(3), 368-429.
- Niyogi, U.K., (2007) Polymer Sciens, Polymer Additives and Compounding – Additives for Rubber (1st ed.). Division of Material Science Shri Ram Institute for Industrial Research, Delhi.
- Öter, M., Karaağaç, B. (2020). Epoxidised Natural Rubber as Adhesion Promoter in Natural Rubber Based Compounds. *Journal of Rubber Research*, 23(4), 333–341. DOI:10.1007/s42464-020-00061-9.

- Öztürk, E. (2008). Farklı Kauçuk Karışımlarının Vulkanizasyonuna Hızlandırıcıların Etkisi. (Yüksek Lisans Tezi) Sakarya Üniversitesi.
- Pavia, D.L., Lampman G.M., Kriz G.S., (2015). Introduction to Spectroscopy, Cengage Learning Asia Pte. Limited, Bellingham, Washington.
- Pitchapa, P., Sombat, T., Taweechai, A., (2017). Comparative study of natural rubber and acrylonitrile rubber reinforced with aligned short aramid fiber. *Polymer Testing* 64, 109-116.
- Pruttipong, P., Warunee, A., Tawatchai, M., Rattiyakorn, S., Ketsara, A., Hiroyuki, H., (2014). Effect of Modified Jute Fiber on Mechanical Properties of Green Rubber Composite. *Energy Procedia*, 56, 641 – 647.
- Rodgers, B. & Waddell, W. (2013). The Science and Technology of Rubber. Houston, Texas.: Academic Press.
- Rodolphe, S., Belkacem, O., Amandine, V., Guilherme, A., Patrick, I., (2015). Improving the flame retardancy of flax fabrics by radiation grafting of phosphorus compounds. *European Polymer Journal*, 68, 313–325.
- Romano, G. (2017). Advanced experimental investigations and finite element analysis of rubber friction on model surfaces and rough substrates. Göttingen, Germany.: Cuvillier Verlag.
- Saboktakin, A. & Saboktakin, M. (2016). Improvements of physical, mechanical and biodegradation properties of polybutadiene rubber insulators by chitosan and silica nanoparticles. *International journal of biological macromolecules*, 91, 1194-1198.
- Şahinbaşkan, Y. B., (2019). Kenevir Dokuma Kumaşa Enzimatik Ön İşlemlerin Etkisi, *International Journal of Advanced Engineer Pure Science*, 3, 208-213.
- Savran, H. (2001). Elastomer Teknolojisi-1. İstanbul, Türkiye.: Acar Matbaacılık.
- Simpson, R.B. (2002). Rubber Basics. Shawbury, UK.: Rapra Publishing.
- South, J.T., (2001) *Mechanical Properties And Durability of Natural Rubber Compounds And Composites* [Doctoral Thesis], University of Virginia.
- Soyubol, B., (2006). *Elastomerlerin statik ve dinamik özelliklerinin incelenmesi*. [Yüksek Lisans Tezi] Uludağ Üniversitesi.
- Stephens, H.L., (1973) *The Compounding and Vulcanization of Rubber*, (2nd ed.). Robert E. Krieger Publishing Company, Florida.
- Tanjung, F.A., Hassan, A., Hasan, M. (2015). Use of Epoxidized Natural Rubber as a Toughening Agent in Plastics, *Journal of Applied Polymer Science*, 132(29), 1-9. DOI:10.1002/app.42270.
- U.S. Conressional Research Service, (2019) Defining “Industrial Hemp”: A Fact Sheet.
- Ukkadate, M., Songkot, U., (2019). Effect of surface treatments and filler loading on the properties of hemp fiber/natural rubber composites. *Cellulose*, 26:7271–7295 <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02611-w>.
- Ukrit, W., Sombat, T., Taweechai, A., (2017). Mechanical properties of highly aligned short pineapple leaf fiber reinforced – Nitrile rubber composite: Effect of fiber content and Bonding Agent. *Polymer Testing*, 35, 20–27.

- Utracki, L.A. & Favis, B.D. (1989). *Polymer Alloys and Blends*. Handbook of polymer science and technology, 4, 121-185.
- Vahapoğlu, V. (2006). Kauçuk Türü Malzemeler II. Sentetik Kauçuk. *Journal of Science and Engineering*, 9(1).
- Yasemin S., Figen S., Korhan Ş., Ümit Halis E., (2017). Kompozit Malzeme Üretiminde Kullanılacak Bitkisel Liflerin Alkali Modifikasyonu Sonrası Morfolojik ve Kimyasal Yapılarındaki Değişimin İncelenmesi. *Tekstil ve Mühendis*, 24: 108, 222-232.
- Yıldız S., (2012) *Polilaktik Asitin Silikon Kauçukla Toklaştırılması* [Yüksek Lisans Tezi], Kocaeli Üniversitesi.





ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Cemal GÜNER

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2014, Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği
- **Yüksek lisans** : 2019, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kimya Mühendisliği (İngilizce)

MESLEKİ DENEYİM :

- 2017-2019 yılları arasında İzmir Kömür Laboratuvarı'nda Laboratuvar Sorumlusu olarak çalıştı.
- 2019-2021 yılları arasında Marfom Sünger'de Ar-Ge-Üretim Şefi olarak çalıştı.
- 2021-Devam Tübitak 2244 Bursiyer
- 2024-Devam Arsan Kauçuk Ar-Ge Mühendisi olarak çalışmakta.

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

- Güner C., Manzak A., (2025) . Investigating the influence of alkali treated hemp fibre on the mechanical properties of diverse rubber composites. *Journal of Rubber Research*. <https://doi.org/10.1007/s42464-025-00294-6>.
- Güner C., Manzak A. (2024, 27-28, Ocak). Doğal Lifin Kauçuk Karışımlarının Mekaniksel Özelliklerine Etkisi. 7. *International Marmara Scientific Research and Innovation*, İstanbul, Türkiye.
- Güner C., Manzak A., Bezek A. (2022, 22-24, Eylül). The Effect of Natural Hemp Fiber on Rubber Compounds. *9th International Conference on Materials Science and Nanotechnology for Next Generation*, Ankara, Türkiye.