

**TARIMSAL ATIKLARDAN ELDE EDİLEN KARBON
SİYAHININ (CB) BİSİKLET LASTİĞİ İMALATINDA
KULLANIMI VE İMAL EDİLEN MALZEMENİN FİZİKO-
MEKANİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

ESRA ÇETİN

**DOKTORA TEZİ
KOMPOZİT MALZEME TEKNOLOJİLERİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. HÜSNÜ GERENGİ**

DÜZCE, 2025

T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**TARIMSAL ATIKLARDAN ELDE EDİLEN KARBON SİYAHININ
(CB) BİSİKLET LASTİĞİ İMALATINDA KULLANIMI VE İMAL
EDİLEN MALZEMENİN FİZİKO-MEKANİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Esra Çetin tarafından hazırlanan tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından Düzce Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kompozit Malzeme Teknolojileri Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Hüsnü GERENGİ

Düzce Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Hüsnü GERENGİ

Düzce Üniversitesi

Prof. Dr. İlyas UYGUR

Düzce Üniversitesi

Prof. Dr. Bağdagül KARAAĞAÇ

Kocaeli Üniversitesi

Doç. Dr. Sema ALLI

Düzce Üniversitesi

Doç. Dr. Serkan ÖZTÜRK

Uludağ Üniversitesi

Tez Savunma Tarihi: 30/06/2025

BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve etik kurallar içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını beyan ederim.

30 Haziran 2025

Esra ÇETİN

TEŞEKKÜR

Doktora öğrenimim boyunca ve bu tezin hazırlanmasında her türlü destek ve yardımlarını esirgemeyen değerli tez danışmanım Prof. Dr. Hüsnü GERENGİ'ye en içten teşekkürlerimi sunarım. Bilgi birikimi, yol gösterici önerileri ve rehberliğiyle çalışmalarımın her aşamasında yanımda bulunarak sürecime sağladığı kıymetli destekler için kendisine minnettarım.

Tezimin daha kapsamlı ve nitelikli hale gelmesine katkıda bulunan değerli yönlendirme ve destekleri için tez izleme kurulu üyeleri kıymetli hocalarım Prof. Dr. Bağdagül KARAAĞAÇ ve Prof. Dr. İlyas UYGUR'a sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Anlas Lastik Sanayi A.Ş. Ar-Ge Merkezi'ne süreç boyunca sağladıkları destek için teşekkür ederim. Numune hazırlığında gösterdikleri özverili katkılardan dolayı Canan YÜKSEL ve Gasim ALTUNDAL'a ayrıca teşekkür ederim.

Bu süreçte bana her zaman destek olan ve motive eden canım anneme ve canım kardeşlerime ve sevgili eşime yürekten teşekkür ederim.

Yüksek ritimli hayatımda uykusuz geceler boyu çalışırken fiziksel ve mental sağlığımlı elden bırakmadan doktora eğitimimi başarıyla tamamladığım için kendime sonsuz teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, Düzce Üniversitesi BAP-2024.06.05.1481 numaralı Bilimsel Araştırma Projesiyle desteklenmiştir.

30 Haziran 2025

Esra ÇETİN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMALAR.....	ix
SİMGELER	x
ÖZET	xi
ABSTRACT	xii
EXTENDED ABSTRACT	xiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. LASTİK ÜRETİMİNE GENEL BAKIŞ.....	4
1.1.1. Bisiklet Lastiği Üretimi.....	7
1.2. LASTİK ÜRETİMİNDE KULLANILAN MALZEMELER.....	11
1.2.1. Kordlar	12
1.2.2. Kauçuklar	12
1.2.2.1. Doğal Kauçuk (NR).....	15
1.2.2.2. Sentetik kauçuklar.....	16
1.2.3. Dolgu Maddeleri.....	17
1.2.3.1. Silika.....	18
1.2.3.2. Karbon	18
1.2.4. Yumuşatıcılar	22
1.2.5. Yaşlanma Geciktiriciler.....	23
1.3. VULKANİZASYON.....	24
1.3.1. Aktivatörler	25
1.3.2. Hızlandırıcılar	26
1.3.3. Vulkanizasyon Ajanları.....	26
1.4. TÜRKİYE’DE FINDIK ÜRETİMİ VE ENDÜSTRİYEL POTANSİYELİ ..	27
1.5. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	28
2. MATERYAL VE YÖNTEM	32
2.1. MATERYAL	32
2.1.1. Kullanılan Materyaller	32
2.1.2. Fındık Kabuğu Karbonu	32
2.2. KARIŞIM REÇETELERİNİN BELİRLENMESİ	35
2.3. METOTLAR.....	38
2.3.1. İyot Sayısı (Iodine Number) Testi.....	38
2.3.2. İnce Taneli Malzeme Oranı (%) Tayini (325 Mesh Elek Analizi)	39
2.3.3. Yağ Emme Numarası (OAN) Testi.....	40
2.3.4. Kül Testi.....	41
2.3.5. Yoğunluk Testi	41
2.3.6. Mooney Scorch (SC) ve Mooney Viskozite (MV) Testi	42
2.3.7. Reometre Testi.....	43
2.3.8. Fizikomekanik Testler	44

2.3.9. Yüzey Analizi.....	46
2.3.10. Termogravimetrik Analiz (TGA)	48
2.3.11. Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi Analizi (FTIR)	49
2.3.12. Payne Etkisi Testi.....	50
2.3.13. Plunger Testi.....	52
2.3.14. Yol Mukavemeti Testi.....	53
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	55
3.1. ÇALIŞMADA KULLANILAN KARBON SİYAHİ TÜRLERİNİN FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI.....	55
3.2. YOĞUNLUK TEST SONUÇLARI.....	56
3.3. MOONEY SCORCH (MS) VE MOONEY VİSKOZİTE (MV) TEST SONUÇLARI	57
3.4. REOMETRE TEST SONUÇLARI	59
3.5. FİZİKOMEKANİK TEST SONUÇLARI	60
3.5.1. Çekme Dayanımı Sonucu	61
3.5.2. Karışımların Uzama Yüzdeleri Sonucu	62
3.5.3. Karışımların 300% Modulüs Sonucu.....	62
3.5.4. Karışımların Sertlik Değerleri Sonucu	63
3.5.5. Karışımların Aşınma Yüzdeleri Sonucu	64
3.5.6. Karışımların Aşınma Hacmi Sonucu	65
3.5.7. Karışımların Yırtılma Mukavemetleri Sonucu	67
3.6. SEM VE EDS SONUÇLARI	68
3.7. TGA ANALİZİ TEST SONUÇLARI	70
3.8. FTIR ANALİZİ TEST SONUÇLARI.....	73
3.9. PAYNE ETKİSİ ANALİZİ SONUCU	75
3.10. PLUNGER TEST SONUÇLARI.....	76
3.11. YOL MUKAVEMETİ TEST SONUÇLARI	78
3.12. MALİYET DEĞERLENDİRMESİ	80
3.12.1. Ticari Karbon Siyahı (N220) Üretim Maliyeti	81
3.12.2. Fındık Kabuklarından Elde Edilen Karbonun Üretim Maliyeti.....	81
3.12.3. Maliyet Karşılaştırması	82
4. SONUÇ	83
5. KAYNAKLAR.....	86
ÖZGEÇMİŞ.....	102

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Fındık kabuğu kaynaklı biyokarbonun bisiklet lastiği üretiminde dolgu malzemesi olarak değerlendirilmesi.....	3
Şekil 1.2. Bisiklet lastiğinin yanıl kesiti.....	4
Şekil 1.3. Lastik üretim sürecinin ana aşamaları.	5
Şekil 1.4. Lastik üretimindeki alt süreçlere ait akış şeması.	6
Şekil 1.5. Bisiklet lastiği yapım aşaması.	8
Şekil 1.6. a) Bisiklet lastiği pişirme kalıbı açık görseli, b) kalıbın kapalı görseli.	9
Şekil 1.7. Lastik pres makinesi.	10
Şekil 1.8. Elastomer Malzemelerin Sınıflandırılması.....	14
Şekil 1.9. Doğal kauçuğun yapısal formülü.....	15
Şekil 1.10. Karbon siyahının yapısal gelişimi.	19
Şekil 1.11. Vulkanizasyon sonrası oluşan S-S çapraz bağları.	25
Şekil 1.12. Fındık ve fındık kabuğu.....	27
Şekil 2.1. Piroliz işlemine alınmadan önce depolanan fındık kabukları.....	33
Şekil 2.2. Fındık kabuğundan karbon elde etmek için kullanılan piroliz reaktörü.....	34
Şekil 2.3. Piroliz işlemi sonucunda elde edilen karbon tozları.....	34
Şekil 2.4. Banbury tipi karıştırıcı.....	37
Şekil 2.5. Bisiklet lastiği hamuru bileşenlerinin banburye sevki.....	37
Şekil 2.6. FK'ye ait 325 mesh elek testi uygulaması.....	39
Şekil 2.7. FK'nin OAN testi yapım aşaması.....	40
Şekil 2.8. a) Kül fırını b) FK'nin kül testi numunesi.....	41
Şekil 2.9. Mettler Toledo yoğunluk ölçme kiti.....	42
Şekil 2.10. EKTRON MV 2001M test cihazı.....	43
Şekil 2.11. EKTRON MDR 2000S- reometre test cihazı.....	44
Şekil 2.12. EKTRON TS 2000- çekme test cihazı.....	46
Şekil 2.13. SEM- EDS cihazı.....	47
Şekil 2.14. TGA analizlerinin gerçekleştirildiği TGA PYRIS I cihazı.....	48
Şekil 2.15. FTIR analizlerinin yapıldığı cihaz.....	50
Şekil 2.16. Payne etkisinin incelendiği METRAVIB DMA +1000 cihazı.....	51
Şekil 2.17. a) Plunger test cihazı b) Test anından görsel.....	52
Şekil 2.18 Yol mukavemet test cihazı üstten görseli b) Yandan görseli.....	54
Şekil 3.1. Karışımların çekme dayanımı.....	61
Şekil 3.2. Karışımların uzama yüzdeleri.....	62
Şekil 3.3. Karışımların 300% modülüs değerleri.....	63
Şekil 3.4. Karışımların sertlik değerleri.....	64
Şekil 3.5. Karışımların aşınma yüzdeleri.....	65
Şekil 3.6. Karışımların aşınma hacim değerleri.....	66
Şekil 3.7. Karışımların yırtılma mukavemetleri.....	67
Şekil 3.8. VRef (a), V1(b), V2(c), V3(d), V4(e)'nin SEM ve EDS analiz sonuçları.....	69
Şekil 3.9. VRef (a), V1(b), V2(c), V3(d), V4(e)'nin TGA analiz sonuçları.....	72
Şekil 3.10. Karışımların FTIR analiz test sonuçları.....	74
Şekil 3.11. Karışımların payne etkisi sonuçları.....	75
Şekil 3.12. Test sonrası lastiklerin görselleri, VRef (a), V1(b), V2(c), V3(d), V4(e)...	79

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa No

Çizelge 1.1. Formülasyon hazırlamada kullanılan hammaddeler ve miktarları.	11
Çizelge 1.2. Karbon karasının sınıfları, seçilmiş özellikleri ve kullanım alanları.	21
Çizelge 1.3. Yumuşatıcıların fiziksel özellikler ve işleme süreci üzerindeki etkileri.	23
Çizelge 1.4. Dünya Fındık Üretiminin Son 5 Yılına Ait Ülke Bazlı Dağılımı (Ton).	27
Çizelge 1.5. Türkiye fındık sektörü 2018-2023 Dönemi verileri (x1000 ton).	28
Çizelge 2.1. Karışımların kodları ve karbon bazlı bileşen oranları.	35
Çizelge 2.2. Reçete formülasyonları.	36
Çizelge 2.3. Lastik hamuru hazırlama süreci.	38
Çizelge 3.1. FK ve N220'nin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin karşılaştırılması.	55
Çizelge 3.2. Karışımların yoğunluk sonuçları.	56
Çizelge 3.3. Karışımların MS ve MV test sonuçları.	58
Çizelge 3.4. Karışımların reometre testi sonuçları.	59
Çizelge 3.5. Karışımlara ait TGA verileri (ağırlık yüzdeleri (%)).	72
Çizelge 3.6. Lastiklerin plunger test sonucu.	77
Çizelge 3.7. Lastiklerin yol dayanım testi sonuçları.	80

KISALTMALAR

ASTM	Amerikan Test ve Malzeme Kurumu
CB	Karbon Siyahı
CO ₂	Karbondioksit
DMA	Dinamik Mekanik Analiz
EDS	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
EPDM	Etilen-Propilen-Dien Kauçuk
FK	Fındıktan Elde Edilen Karbon
FTIR	Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi
ISO	Uluslararası Standardizasyon Örgütü
LCA	Yaşam Döngüsü Değerlendirmesi
MH	Maksimum Tork
ML	Minimum Tork
MS	Mooney Scorch
MV	Mooney Viscosity
NO _x	Azot Oksitler
NR	Doğal Kauçuk
NY6	Naylon 6
OAN	Yağ Absorpsiyon Sayısı
PBR	Polibütadien kauçuk
phr	Yüz Birim Elastomer Başına Düşen Kısım
psi	İnç Kare Başına Pound Kuvveti
rCB	Geri Kazanılmış Karbon Siyahı
RHA	Pirinç Kabuğu Külü
SBR	Stiren-butadien Kauçuğu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	Termogravimetrik Analiz
TSE	Türk Standartları Enstitüsü

SİMGELER

%	Yüzde
°C	Santigrat derece
C	Karbon
Ca	Kalsiyum
Cl	Klor
cm	Santimetre
da	dekar
dk	Dakika
E'	Depolama Modülü
F	Delinme anındaki kuvvet
K	Potasyum
Na	Sodyum
O	Oksijen
P	Fosfor
Pa	Paskal
S	Kükürt (Sülfür)
ts ₂	Kauçuğun pişmeye başlama süresi
t ₉₀	Kauçuğun tam pişme süresi
W	Delinme Enerjisi

ÖZET

TARIMSAL ATIKLARDAN ELDE EDİLEN KARBON SİYAHININ (CB) BİSİKLET LASTİĞİ İMALATINDA KULLANIMI VE İMAL EDİLEN MALZEMENİN FİZİKO-MEKANİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Esra ÇETİN

Düzce Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kompozit Malzeme Teknolojileri Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. Hüsnü GERENGİ

Haziran 2025, 101 sayfa

Dünya nüfusundaki hızlı artış ve buna bağlı olarak tüketim oranlarının yükselmesi, lastik endüstrisini sürdürülebilir ve çevre dostu çözümler aramaya yönlendirmiştir. Atık ürünlerin çevreye verdiği zararların artan farkındalığıyla lastik üreticileri ve araştırmacılar doğal atık malzemelerin kauçuk karışımlarında kullanımını incelemeye başlamıştır. Karbon siyahının alternatif doğal malzemelerle ikamesi, atık malzemelerin geri dönüşümünü teşvik ederek karbon ayak izini azaltmak için umut verici bir çözüm sunmaktadır. Bu doğrultuda, tarımsal atıklar, gıda kabukları ve selüloz gibi yenilenemeyen biyolojik atıklarla ilgili geri dönüşüm çalışmaları önemli ölçüde artmıştır. Tarımsal bir atık ürün olan fındık kabukları, düşük maliyetleri, yüksek karbon içerikleri ve çeşitli endüstriyel uygulamalardaki çok yönlülükleri nedeniyle geri dönüşüm çalışmalarında sıklıkla tercih edilmektedir. Bu çalışmada, bisiklet lastiği üretiminde bir katkı maddesi olarak fındık kabuğundan elde edilen karbonun (FK) kullanımı potansiyeli araştırılmıştır. FK'nin lastik karışımlarında kullanılabilirliği, bisiklet lastiği formülasyonlarında yaygın olarak kullanılan karbon siyahı (CB) ile karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. Bisiklet lastiği formülasyonları, toplam karbon dolgu içeriği sabit tutularak 28 phr seviyesinde hazırlanmıştır. Başlangıçta, 28 phr ticari karbon siyahı ve 0 phr FK kullanılmıştır. Daha sonraki formülasyonlarda, karbon siyahı içeriği sırasıyla 21, 14, 7 ve son olarak 0 phr'ye düşürülmüş; buna karşılık FK içeriği sırasıyla 7, 14, 21 ve 28 phr'ye çıkarılarak azalan ticari karbon siyahının yerini almıştır. Hazırlanan beş farklı formülasyon, Mooney Viscosity (MV), Mooney Scorch (MS), reolojik testler, fizikomekanik testler, FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), SEM (Scanning Electron Microscopy), TGA (Thermogravimetric Analysis), payne etkisi, plunger testi ve yol mukavemet testi gibi çeşitli analitik teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir. Tüm formülasyonlarla lastikler başarılı bir şekilde üretilmiştir. 7 phr FK-21 phr CB içeren formülasyon hem fiziksel hem de dinamik özellikler bakımından tatmin edici sonuçlar sunmuştur. Bisiklet lastiklerinin kompozisyonlarında FK miktarının artmasının mekanik performansı azalttığını, ancak yine de bisiklet lastiği uygulamaları için gereken performans gerekliliklerini karşıladığını göstermektedir. Bu çalışmanın bulguları, FK'nin CB yerine kullanılmasının sürdürülebilir bir alternatif olduğunu ortaya koymuştur.

Anahtar Sözcükler: Karbon Siyahı, Fındık Kabuğu Karbonu, Bisiklet Lastiği, Sürdürülebilir Malzeme.

ABSTRACT

THE USAGE OF CARBON BLACK (CB) OBTAINED FROM AGRICULTURAL WASTES IN THE MANUFACTURE OF BICYCLE TIRES AND THE EXAMINATION OF THE PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF THE MANUFACTURED MATERIAL

Esra ÇETİN

Düzce University

Graduate School, Department of Composite Materials Technology

Doctoral Thesis

Supervisor Prof. Dr. Hüsnü GERENGİ

June 2025, 101 pages

The rapid increase in the world population and corresponding rise in consumption rates have driven the tire industry to seek sustainable and environmentally friendly solutions. With growing awareness of the harm that waste products inflict on the environment, tire manufacturers and researchers have begun to investigate the use of natural waste materials in rubber compounds. The substitution of carbon black with alternative natural materials offers a promising solution for reducing carbon footprints by promoting the recycling of waste streams. In this context, recycling studies on biological wastes such as agricultural residues, food husks, and cellulose have grown substantially. Hazelnut shells, an agricultural waste product, are frequently preferred in recycling studies due to their low cost, high carbon content, and versatility in various industrial applications. In this study, the potential of using carbon obtained from hazelnut shells (HSC) as an additive in bicycle tire production was investigated. The usability of HSC in tire compounds was evaluated by comparing it with Carbon Black (CB), a commonly used filler in bicycle tire formulations. Bicycle tire formulations were prepared by maintaining a constant total carbon filler content of 28 parts per hundred rubber (phr). Initially, 28 phr of commercial carbon black and 0 phr of HSC were used. In subsequent formulations, the carbon black content was progressively reduced to 21, 14, 7, and finally 0 phr, while the HSC content was correspondingly increased to 7, 14, 21, and 28 phr to replace the reduced commercial carbon black. The five different formulations were characterized using various analytical techniques, including Mooney Viscosity (MV), Mooney Scorch (MS), rheological tests, physical-mechanical tests, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM), Thermogravimetric Analysis (TGA), payne effect measurements, plunger tests, and rolling resistance tests. Tires have been successfully produced with all formulations. The formulation containing 7 phr HSC and 21 phr CB exhibited satisfactory results in both physical and dynamic properties. The results indicate that increasing the HSC content in bicycle tire compositions reduces mechanical performance, yet still meets the performance requirements for bicycle tire applications. The findings of this study demonstrate that HSC can serve as a sustainable alternative to CB.

Keywords: Carbon Black, Hazelnut Shell-Derived Carbon, Bicycle Tire, Sustainable Material.

EXTENDED ABSTRACT

THE USAGE OF CARBON BLACK (CB) OBTAINED FROM AGRICULTURAL WASTES IN THE MANUFACTURE OF BICYCLE TIRES AND THE EXAMINATION OF THE PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF THE MANUFACTURED MATERIAL

Esra ÇETİN

Düzce University

Graduate School, Department of Composite Materials Technology

Doctoral Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Hüsnü GERENGİ

June 2025, 101 pages

1. INTRODUCTION

The global tire market is experiencing significant growth, with projections indicating it will reach \$19.6 billion in 2023 and continue to expand to approximately \$21.6 billion by 2026. This growth is closely linked to increased consumption of natural resources, raising concerns about environmental sustainability and resource efficiency. The heavy reliance on fossil fuels in the tire industry underscores the need for continuous efforts in environmental protection and the development of more sustainable materials.

In response to these challenges, the industry is increasingly focused on renewable energy sources and environmentally friendly materials. Renewable energy, while effective for generating electricity and heat, does not directly replace carbon-based compounds used in tire manufacturing. Therefore, the search for alternative, sustainable materials has intensified.

Agricultural waste, particularly hazelnut shells, has emerged as a promising resource in this context. Turkey, a leading producer of hazelnuts, generates a substantial amount of this waste, which has been explored for various applications, including bioenergy and carbon material production. Recent studies have shown that hazelnut shell biochar can serve as a viable replacement for traditional fillers like carbon black (CB) in rubber composites, offering high reinforcement properties and improved mechanical characteristics.

Despite the growing interest in sustainable fillers, there has been limited research on the use of hazelnut shell carbon (HSC) specifically in bicycle tire compounds. This study aims to fill this gap by investigating the feasibility of using HSC as an alternative to CB

in the production of bicycle tires. The research involved preparing tread formulations with HSC, followed by a series of tests, including Scanning Electron Microscopy (SEM), Thermogravimetric Analysis (TGA), mechanical strength, and Rheometer tests. The manufactured tires were then evaluated against the TSE 1187 standards.

The outcomes of this study are expected to provide valuable insights into the potential of HSC as a sustainable filler in tire production, contributing to the broader effort of reducing the environmental impact of the tire industry.

2. MATERIAL AND METHODS

Natural Rubber (NR), Carbon Black (N220), and Styrene Butadiene Rubber (SBR) were the primary materials used. NR and N220 were sourced from OMSK Carbon Group (Russia), while SBR was obtained from Kumho Petrochemical (Korea). HSC was provided by Hit Mangal Factory in Düzce, Türkiye. Additional ingredients such as naphthenic oil, zinc oxide, and various accelerators were supplied by ANLAS Tyre Company.

The rubber compounds were prepared using a two-roll mill, with a systematic order of mixing to ensure homogeneity. The tread formulations containing HSC were developed as an alternative to conventional CB based formulations.

Several tests were conducted to evaluate the properties of the rubber compounds. Mooney scorch and viscosity tests were performed to assess the thermal behavior and fluidity of the compounds. Rheometer tests were used to study the vulcanization characteristics. Density, tensile strength, and elongation were measured to determine the physical and mechanical properties of the vulcanized rubber. Scanning Electron Microscopy (SEM) and Thermogravimetric Analysis (TGA) provided insights into the surface morphology and thermal stability of the materials.

Additional tests, such as the Payne effect and Plunger Test, were conducted to evaluate the interaction between rubber and filler and the puncture resistance of the tires, respectively. These tests were carried out in accordance with relevant ASTM and TSE standards, ensuring the reliability and comparability of the results.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

This study investigated the feasibility of using HSC as a filler material in bicycle tire production. Presented as a sustainable alternative to carbon black, the performance of HSC was evaluated through various tests and analyses. Tire formulations containing different proportions of HSC were subjected to MV, MS, rheometer test, physico-mechanical tests, SEM, plunger test, and rolling resistance test.

The results indicated that, compared to CB, HSC leads to a significant decrease in mechanical performance. Specifically, as the HSC content increased, notable reductions were observed in properties such as viscosity, hardness, tear resistance, and tensile strength. For instance, while the tensile strength was 92.25 kg/cm² in the reference formulation (VRef), it dropped to 36.42 kg/cm² in the formulation with the highest HSC content (V4). However, despite these reductions in mechanical properties, it was observed that tires containing HSC exhibited performance within acceptable tolerance ranges for bicycle tire production.

Using HSC as a sustainable filler holds substantial potential for environmental sustainability. However, its lower mechanical performance compared to CB introduces certain limitations for commercial applications. To enhance the effectiveness of HSC as a filler in bicycle tires, improvements in formulations and optimized production processes may be necessary. Additionally, combining HSC with other additives or processing techniques is suggested to improve its mechanical properties.

Overall, this study demonstrated that HSC could serve as a sustainable alternative in the tire industry, though further research and development are needed to meet high-performance expectations.

4. CONCLUSION AND OUTLOOK

This study demonstrates that HSC can serve as a viable and sustainable alternative to N220 in bicycle tire production. The experimental results indicate that increasing the HSC content in tread formulations leads to a noticeable reduction in mechanical performance. However, all tested formulations remained within acceptable performance thresholds, meeting the safety requirements for bicycle tires.

The findings of this research provide valuable insights into the interaction between rubber and sustainable fillers, revealing that HSC can partially replace carbon black without compromising essential performance characteristics. Moreover, the use of HSC as a filler

aligns with global efforts to reduce the environmental impact of the tire industry by utilizing agricultural waste as a resource.

To further improve the viability of HSC, future studies should focus on optimizing the formulation to enhance mechanical properties, particularly tensile strength and elongation at break. Exploring the combination of HSC with other reinforcement agents or surface modification techniques could yield more robust and durable rubber compounds. Additionally, conducting large-scale production trials and lifecycle assessments would provide a more comprehensive evaluation of HSC's practical applications in the tire industry.

In conclusion, this study underscores the potential of HSC as a sustainable filler in rubber composites, contributing to the development of environmentally friendly and resource-efficient tire production. The integration of HSC into tire manufacturing not only offers a sustainable solution but also paves the way for innovative approaches to utilizing agricultural waste in industrial applications.



1. GİRİŞ

Küresel sürdürülebilir ulaşım vizyonu, bisikleti yalnızca hobi aracı olmaktan çıkarıp düşük karbonlu mobilitenin temel bileşenlerinden biri hâline getirmiştir. 2023 yılında, küresel çapta bisiklet üretimi özellikle Avrupa ve Asya’da artış göstermiş ve Avrupa’da toplam 11.7 milyon bisiklet satışı gerçekleşmiştir [1],[2]. E-bisikletler de dahil olmak üzere küresel bisiklet pazarı ise 76,7 milyar ABD dolarına ulaşmış, 2030’a kadar 136 milyar doları aşacağı öngörülmüştür [3],[4]. Bu büyümenin arkasındaki temel faktörler arasında, sağlık ve çevresel farkındalığın artması, bisiklet sporlarına olan ilginin artması, hükümetlerin sürdürülebilir ulaşım politikaları doğrultusunda bisiklet altyapısını geliştirme çabaları yer almaktadır [5].

Bu veriler ışığında, bisiklet üretimi ve satışlarının gelecekte güçlü bir büyüme göstereceği ve bu büyümeye paralel olarak bisiklet lastiği üretiminde de artışa neden olarak karbon yoğun malzemelerin kullanımına olan talebi artıracak anlaşılmaktadır.

Lastiklerde temel takviye maddesi olan karbon siyahının (CB) üretim süreci, özellikle fosil yakıtların yüksek sıcaklıklarda yanmasıyla gerçekleştirilir ve bu süreç büyük miktarda enerji tüketimine neden olmaktadır [6]. CB yıllık üretimi 15 milyon tonun üzerindedir ve süreç, 29–79 milyon ton seviyelerinde karbondioksit (CO_2) ve diğer zararlı gazların salınımına yol açmaktadır [7]. Bu gazlar arasında karbon monoksit (CO), azot oksitler (NO_x), kükürt bileşikler ve uçucu organik bileşikler yer alır ve bu gazlar hava kalitesini olumsuz etkileyen gazlardır. Ayrıca, karbon siyahı üretimi genellikle büyük endüstriyel tesislerde yapılmakta ve bu tesislerden çıkan zararlı emisyonlar, özellikle çevresel sürdürülebilirlik açısından ciddi bir problem olarak kabul edilmektedir [8],[9].

Karbon siyahı ve lastik endüstrilerinin sürdürülebilirlik gereksinimlerini karşılamak için 2050 yılına kadar net sıfır CO_2 emisyonları hedefi, Avrupa Yeşil Mutabakatı (European Green Deal) çerçevesinde belirlenmiştir. Avrupa Birliği (AB), bu plan ile 2050 yılına kadar iklim nötrlüğü (climate neutrality) sağlamayı hedeflemektedir. Bu hedefin bir parçası olarak, lastik üretimi dahil olmak üzere birçok endüstri net sıfır karbon salınımı hedeflerini benimsemektedir. Lastik ve karbon siyahı endüstrileri, bu hedefe ulaşmak için

daha sürdürülebilir üretim süreçleri ve geri kazanılmış karbon siyahı (rCB) gibi yenilikçi çözümler üzerinde çalışmaktadır [10],[11].

Sürdürülebilir malzemeler, doğal kaynakların tükenmesini engelleyerek, üretim süreçlerinde daha az enerji kullanımı gerektiren ve geri dönüştürülebilir ürünler olarak tanımlanabilir [12]. Lastik üretiminde kullanılan dolgu maddeleri, özellikle karbon siyahı, bu sürdürülebilirlik arayışının odak noktalarındandır. Karbon siyahı, lastiklerde güçlendirme görevi görerek dayanıklılığı ve aşınma direncini artırır ancak üretim süreci yüksek enerji tüketir ve çevre üzerinde ciddi olumsuz etkilere yol açmaktadır. Bu nedenle, lastik endüstrisi daha çevre dostu ve sürdürülebilir dolgu maddeleri araştırmaktadır. Bu noktada, biyolojik bazlı ve yenilenebilir malzemeler sürdürülebilir bir çözüm olarak öne çıkmaktadır [13]-[15]. Literatürde biyokütle, sürdürülebilirliği yüksek ve güvenilir bir hammadde kaynağı olarak değerlendirilmektedir [16]. Son yıllarda, lastik endüstrisinde önde gelen markalar çevre dostu malzemelerin geliştirilmesi konusunda önemli çalışmalar başlatmıştır. Michelin, yeşil lastik girişimini başlatan öncü firmalardan biridir. Bu girişimde, karbon siyahıyla birlikte çöktürülmüş silika ana takviye edici malzeme olarak kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalar sonucunda yeşil lastiklerin kullanımı ile yuvarlanma direnci %22-35 oranında azaltılabileceği ve bu da yakıt ekonomisinde %3-8 aralığında bir iyileşme sağlayabileceği öngörülmüştür [17]. Continental ise, lastik üretiminde geri dönüştürülmüş kauçuk, pirinç kabuğu gibi sürdürülebilir malzemelerin kullanımına odaklanmıştır. Bu süreç, kaynak verimliliği sağlayarak çevresel etkileri azaltmayı hedeflemektedir. Ayrıca, önde gelen lastik firmaları Michelin ve Bridgestone, geri kazanılmış karbon siyahını (rCB) lastik üretiminde kullanarak karbon emisyonlarını azaltmaya yönelik iş birlikleri kurmuşlardır. BlackCycle gibi projeler de, eski lastiklerden elde edilen yağın karbon siyahı üretiminde kullanılmasıyla, döngüsel ekonomiye katkı sağlayarak önemli adımlar atmaktadır [18]-[20].

Lignoselülozik tarım atıkları, örneğin fındık kabukları gibi biyokütle kaynaklarından karbon türevi malzemeler üretmek amacıyla çeşitli yöntemler kullanılabilmektedir. Ancak literatürde, bu tür atıkların sentezi için en yaygın ve etkin tercih olarak piroliz yöntemi öne çıkmaktadır [21].

Atık fındık kabuklarının piroliz yoluyla biyokarbona dönüştürülerek bisiklet lastiği üretiminde dolgu malzemesi olarak değerlendirilmesi süreci Şekil 1.1'de yer almaktadır [22].



Şekil 1.1. Fındık kabuğu kaynaklı biyokarbonun bisiklet lastiği üretiminde dolgu malzemesi olarak değerlendirilmesi.

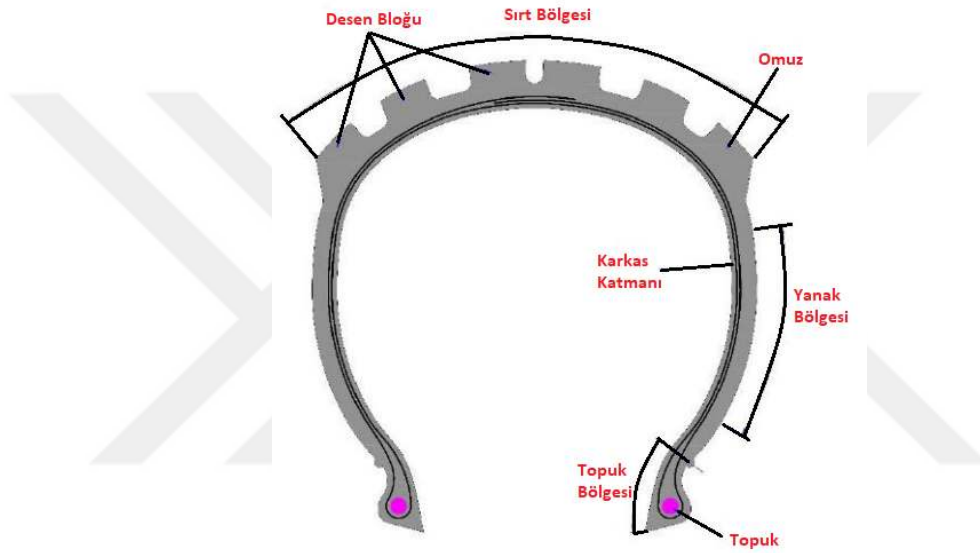
Fındık kabukları, tarımsal atık niteliğinde olmalarına rağmen sahip oldukları yenilenebilir ve sürdürülebilir özellikler sayesinde, biyoenerji üretimi, biyokütle kaynaklı enerji dönüşüm süreçleri ve yüksek karbon içerikli malzemelerin sentezi gibi çevre dostu uygulamalarda özel bir öneme sahiptir. Bu lignoselülozik yapılu atıklar hem düşük maliyetli hammadde olmaları hem de karbon açısından zengin içerikleri nedeniyle, aktif karbon, biyokömür, elektrot malzemeleri ve dolgu maddesi gibi değerli karbon bazlı ürünlerin üretiminde değerlendirilmekte ve atık yönetimi ile enerji geri kazanımı süreçlerinin optimize edilmesine katkı sağlamaktadır. [23]-[26].

Türkiye, dünya fındık üretiminin yaklaşık %70'ini karşılayarak açık ara lider konumdadır. Türkiye'nin fındık üretimindeki bu üstünlüğü önümüzdeki yıllarda da sürmesi beklenmektedir. Karadeniz Bölgesi'ndeki iller, Türkiye fındık üretiminin ana merkezlerini oluşturmaktadır. Bu güçlü konumuyla Türkiye, hem üretim hem de ihracatta dünya fındık piyasasının şekillenmesinde belirleyici rol oynamaktadır [27].

Bu nedenle, ülkemizdeki fındık kabuğu atıklarının değerlendirilmesine katkı sağlamak ve sürdürülebilir alternatif malzemeler üzerine yapılan araştırmalara yeni bir perspektif kazandırarak literatüre katkıda bulunmak amaçlanmıştır.

1.1. LASTİK ÜRETİMİNE GENEL BAKIŞ

Lastikler, belirli bir süre boyunca ısı ve basınç altında şekillendirilip, boyutlandırılan ve istenilen desene sahip olacak şekilde pişirilen, doğal ve sentetik kauçukların yanı sıra karbon siyahı, silika, kord bezi, çelik teller, yağlar ve diğer çeşitli bileşenlerin birleşimiyle oluşturulan, aracın yer ile temasını sağlayan en kritik bileşenlerden biridir. Bu kritik rollerinden dolayı lastiklerin yapısı hem güvenlik hem de performans açısından büyük öneme sahiptir. Bisiklet lastiği Şekil 1.2’de gösterildiği üzere yanak, omuz, topuk ve sırt bölgelerinden oluşmaktadır [28],[29].



Şekil 1.2. Bisiklet lastiğinin yanıl kesiti.

Lastiği oluşturan kısımlar aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır:

Sırt: Lastiğin yer ile temasını sağlayan bölge.

Desen Bloğu: Lastiğin yol tutuşunu, frenleme kabiliyetini, çekiş gücünü ve özellikle ıslak veya kaygan zeminlerdeki performansını sağlayan yapı.

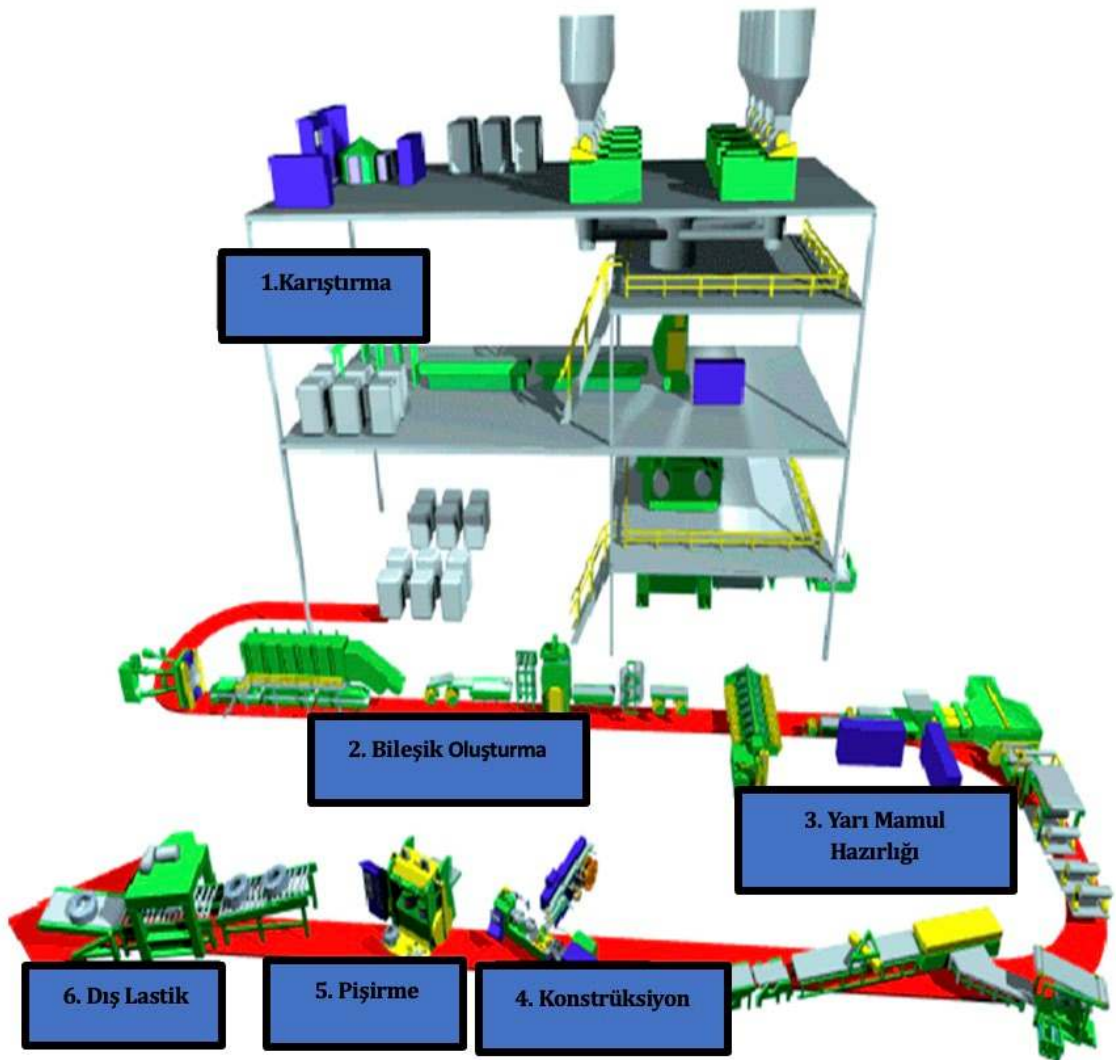
Omuz: Kauçuktan yapılmış yanak ile sırtın birleştiği bölge.

Yanak: Lastiğe esneklik sağlayan, lastiğin topuk ve omuz bölgesi arasında kalan ve üzerinde markaların ve tanıtıcı bilgilerin bulunduğu bölgedir.

Topuk bölgesi: Lastiğin janta temas eden ve sıkıca bağlanmasını sağlayan bölgedir.

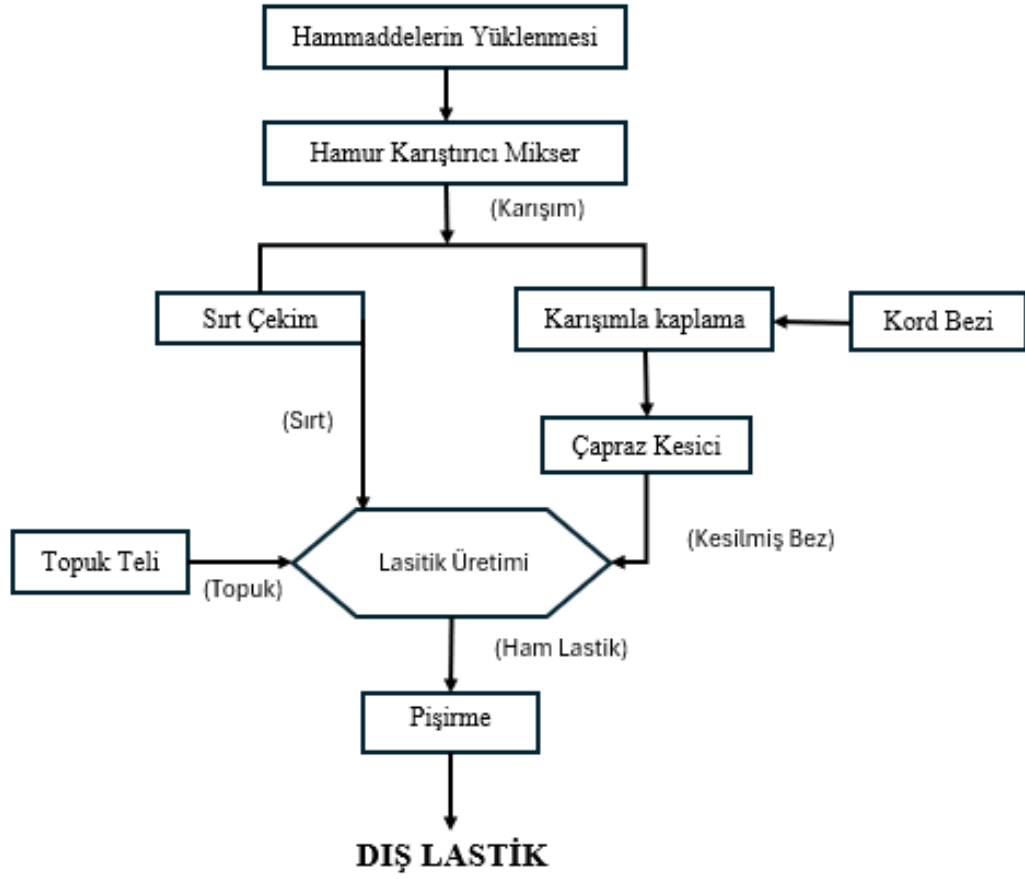
Karkas: Kord bezinden üretilen, lastiğin alt ucundaki bir damak telinden diğerine uzayan destek bölümüdür.

Lastik üretim hattı, hammaddelerin tesise girişinden başlayarak nihai dış lastiğin elde edilmesine kadar geçen süreç boyunca altı temel aşamayı içermektedir. Şekil 1.3'te gösterildiği üzere; bu altı adım sırasıyla hammadde (kauçuk, dolgu, kimyasallar) karıştırıldığı “karıştırma”, karıştırılan kauçuk hamuru, ekstrüzyonla çeşitli bölümler için hazırlandığı (sırt, yanak vb.) “bileşik oluşturma”, kord bezi, topuk teli gibi takviye elemanlarının hazırlandığı “yarı mamul hazırlığı”, hazırlanan katmanların özel makinelerle birleştirilerek ham lastik formu verildiği “konstrüksiyon”, ham lastiğin kalıpta ısı ve basınçla pişirildiği “vulkanizasyon” ve pişmesi tamamlanan ve kaliteden geçen lastikler “dış lastik” olarak tanımlanmaktadır.



Şekil 1.3. Lastik üretim sürecinin ana aşamaları.

Bu ana aşamaların genel akış özetinin ardından ham lastik üretilmesine yönelik alt süreçlerin adım adım tanımı Şekil 1.4'e atıfta bulunarak açıklamaktadır.



Şekil 1.4. Lastik üretimindeki alt süreçlere ait akış şeması.

İlk olarak, istenilen özellikler doğrultusunda belirlenen karışım için çeşitli hammaddeler hamur karıştırıcı mikserde bir araya getirilmektedir. Lastiğin kalitesini büyük ölçüde bu hammaddelerin nitelikleri belirlemektedir. Mikserden çıkan karışım bileşenleri, ekstruder prosesine dahil edilmekte ve burada gerekli işlemlerden geçirilerek lastik üretiminde kullanılacak katmanlar hâline getirilmektedir. Kalenderleme aşamasında kord bezi, her iki tarafı karışımınla kaplanacak şekilde kalıplara beslenmekte; rulo arasından geçirilerek istenilen kalınlıkta bir tabaka elde edilmektedir. Bu kaplanmış malzemeler, belirtilen açılarda kesilmekte ve genişlikleri değişken olan katmanlar oluşturulmaktadır. Topuk bölümü, lastiğin janta temas eden kısmının eklendiği aşama olarak tanımlanmakta ve bu noktada topuk teli uygun konuma yerleştirilmektedir. Söz konusu bileşenlerin lastik yapım makinelerinde bir araya getirilmesiyle ham lastik oluşturulmakta ve elde edilen ham lastik, preslere yönlendirilerek pişirme aşamasına alınmaktadır. Vulkanizasyon aşamasında ise pişirme süreci, ısı transferi ile gerçekleştirilmektedir; ısı işlem, içten sıcak su veya buhar kullanılarak preslerdeki buhar yardımıyla sağlanmaktadır.

Vulkanize olmuş dış lastik boyutsal muayene, görsel inceleme, balans testleri, sırt profil derinliği kontrolleri ve dayanım testlerinden geçirilmektedir. İşlem sonunda kalite kriterlerine uymayan lastikler elenirken, uygun şartlarda üretilmiş lastikler üzerine marka, ebat ve seri numarası gibi baskılar yapılmakta; paketlenme hattına yönlendirilmektedir. Bu aşamada ayrıca hava sızdırmazlık testi ve UV dayanım ölçümleri gibi ek kalite kontrol prosedürleri de uygulanabilmektedir. Sonuç olarak, üretim hattından çıkan her bir dış lastik, uluslararası standartlara uygun şekilde paketlenerek sevkiyata hazır hâle getirilmektedir [30]-[32].

1.1.1. Bisiklet Lastiği Üretimi

Bisiklet lastiği üretimindeki modern yaklaşımların temeli, 19. yüzyılın sonlarında İskoç veteriner hekim John Boyd Dunlop'un yaptığı buluşa dayanmaktadır. Dunlop, çocuğunun üç tekerlekli bisikletini yol titreşimlerine karşı daha konforlu hâle getirmek amacıyla, kauçuk bir kılıf içerisine sıkıştırılmış hava dolu tüpten oluşan pnömatik (iç lastikli) lastiği 1888 yılında yeniden tasarlamış ve patentini almıştır. Bu yenilik, katı kauçuk tekerleklerden kaynaklanan yüksek yuvarlanma direnci ile darbe konforu sorunlarını büyük ölçüde ortadan kaldırarak, bisikletin hem güvenliğini hem de performansını önemli derecede artırmıştır. Dolayısıyla Dunlop'un pnömatik lastiği, daha sonraki dönemde geliştirilen fren, süspansiyon ve malzeme teknolojilerinin yanı sıra lastik formülasyonlarının da evrilmesine zemin hazırlamış ve günümüz bisiklet lastiği üretim süreçlerinde hâlen referans kabul edilen temel tasarım ilkelerini ortaya koymuştur [33]. Bisiklet lastiği üretimi, belirlenen teknik özellikler doğrultusunda malzeme seçimi, katman tasarımı ve proses parametrelerinin optimize edilmesini gerektiren çok aşamalı bir süreçtir. Bu çalışmada, 29x2.1 ebatlarında ve tek katlı yapıya sahip bir bisiklet lastiği prototipi geliştirilmiştir. Lastik konstrüksiyonunda, Lastik konstrüksiyonunda, kord tipi, 1000 metredeki ağırlığı, uç sayısı ve sıklık bilgileri NY6-470X1-2000 koduyla tanımlanan, naylon 6 esaslı ve tek katlı yapıya sahip kord bezi kullanılmıştır. Üretim sürecinde, sırt, kord ve çelik topuk katmanları ayrı ayrı hazırlanarak bisiklet yapım makinesinde birleştirilmiş; merkez kalınlığı 3.2 mm olan sırt hamuru ekstrüder hattında şekillendirilmiş, 350 mm genişliğinde ve 46° kat açısına sahip kaplanmış kordlar ise çapraz kesim hattında işlenmiştir. Elde edilen katmanlar, belirli bir geometriye göre üst üste dizilerek birleştirilmiş ve vulkanizasyon işlemiyle nihai formuna ulaştırılmıştır. Sürecin bütünsel yapısı, işlevsel performans ve üretilebilirlik dikkate alınarak planlanmıştır. Bisiklet lastiği üretim almasında ait görsel Şekil 1.5'te gösterilmiştir.



Şekil 1.5. Bisiklet lastiği yapım aşaması.

Ham bisiklet lastiği, belirlenen mekanik özellikleri ve istenen elastikiyeti kazanması için kürlleme işlemine tabi tutulmuştur. Kürlleme işlemine başlamadan önce ham lastik, çalışma kapsamında belirlenen boyutlardaki pişirme kalıbına yerleştirilmiştir. Bisiklet lastiği pişirme kalıbının açık ve kapalı hali Şekil 1.6’da detaylı olarak gösterilmektedir. Bu aşamada, kalıbın temizliği ve düzgün hazırlanması büyük önem taşımaktadır. Kalıp yüzeyinde herhangi bir kir veya kalıntı bulunması, lastiğin yüzey kalitesini ve mekanik özelliklerini olumsuz etkileyebilmektedir. Ayrıca, lastiğin kalıp yüzeyine eşit ve düzgün bir şekilde yerleştirilmesi gereklidir bu durum kürlleme işleminin homojenliğini ve son ürünün performansını doğrudan etkilemektedir [34],[35].



Şekil 1.6. a) Bisiklet lastiği pişirme kalıbı açık görseli, b) kalıbın kapalı görseli.

Ham lastikler kalıba tam oturmadığı takdirde, topuk teli kayması ve şekil bozukluğu gibi üretim kusurları meydana gelebilir. Ayrıca, kalıbın temiz olmaması durumunda, lastik yüzeyinde lekeler, desen belirsizlikleri, hava kabarcıkları ve boşluklar gibi çeşitli kusurlar ortaya çıkabilir. Kirli kalıp yüzeyi, lastiğin kalıba tam yapışmasını engelleyerek katman ayrışması veya çatlama riskini artırır ve homojen pişme sürecini sekteye uğratarak lastiğin aşınma direncini ve genel dayanıklılığını olumsuz etkileyebilir. Bu tür hatalar, çoğu zaman lastiğin hurdaya ayrılmasına neden olur [36].

Tüm hazırlık aşamaları dikkatle tamamlandıktan sonra lastik, 170°C sıcaklıkta ve 7 dakika süreyle Şekil 1.7’de gösterilen pres makinelerinde kürlenir. Bu süreç boyunca uygulanan ısı ve basınç, lastiğin yapısal bileşenlerini kimyasal olarak güçlendirir ve elastikiyetini kalıcı hale getirir. Böylece lastik, kullanım ömrü boyunca dayanıklılığını ve esnekliğini sürdürebilecek özelliklere sahip olur.



Şekil 1.7. Lastik pres makinesi.

Kürleme işleminin tamamlanmasının ardından, lastikler dikkatli bir şekilde kalıptan çıkarılmakta ve kontrollü ortam koşullarında soğumaya bırakılmaktadır. Bu aşamada, yüzey deformasyonlarının önlenmesi ve malzeme yapısının stabilitesinin korunması büyük önem arz etmektedir. Soğuma sürecini takiben lastikler, kalite kontrol hattına yönlendirilmekte ve burada her bir ürün, belirlenmiş standartlara uygun olarak çeşitli kontrol prosedürlerine tabi tutulmaktadır. Bu prosedürler arasında görsel inceleme, ağırlık ölçümü, balans testi, yüzey kusurlarının analizi ve gereklilik hâlinde hava sızdırmazlık testi yer almaktadır. Uygunsuzluk tespit edilen ürünler, ilgili üretim aşamasına dair geribildirim mekanizması kapsamında değerlendirilmekte ve gerekli düzeltici faaliyetler başlatılmaktadır. Kalite kontrol sürecini başarıyla tamamlayan lastikler ise ambalajlanarak sevkiyata hazır hâle getirilmekte ya da ileri düzey performans testlerinin gerçekleştirileceği laboratuvarlara yönlendirilmektedir. Bu bütüncül süreç hem ürün güvenliğinin sağlanmasına hem de uzun ömürlü performansın temin edilmesine yönelik olarak yapılandırılmıştır [37],[38].

1.2. LASTİK ÜRETİMİNDE KULLANILAN MALZEMELER

Kompozit bir malzeme olan lastik, farklı bileşenlerin belirli oranlarda bir araya getirilmesiyle elde edilen, oldukça karmaşık bir üretim sürecine sahip mühendislik ürünüdür. Lastikler, temel olarak hamur karışımı, kordlar ve topuk olmak üzere üç ana bileşenden oluşmaktadır. Lastiğin dış yüzeyini oluşturan hamur karışımı, dayanıklılık, yol tutuşu, aşınma direnci ve esneklik gibi performans özelliklerini sağlamak amacıyla özel olarak formüle edilmiş kauçuk esaslı bir bileşimdir [39], [40].

Lastik hamur hazırlama süreci, elastomerler (doğal ve sentetik kauçuk), dolgu maddeleri, yumuşatıcılar, aktivatörler ve hızlandırıcıların uygun oranlarda karıştırıldığı, ardından vulkanizasyonla çapraz bağ yapılarının oluşturulduğu çok aşamalı bir üretim adıdır. İlk aşamada, bu bileşenlerin türü ve karışımdaki oranı, malzemenin işlenebilirliğini, dayanıklılığını ve çevresel etkilere karşı direncini belirler. Daha sonra vulkanizasyon hattında; aktivatörler (ör. çinko oksit, stearik asit), hızlandırıcılar ve sülfür gibi çapraz bağ ajanları kontrollü bir şekillendirme reaksiyonu yürütür. Bu sayede elastomer matrisine kalıcı form kazandırılarak lastiğin istenen elastikiyet ve mekanik dayanımı elde edilir [41]-[43]. Çizelge 1.1’de, formülasyon hazırlamada kullanılan başlıca hammaddelerin türleri ve oranları özetlenmiştir, sonraki alt başlıklarda ise her bileşenin rolü detaylandırılacaktır.

Çizelge 1.1. Formülasyon hazırlamada kullanılan hammaddeler ve miktarları.

Hammadde	Miktar (phr)
Kauçuk	100
Dolgular	20-70
Vulkanizasyon maddeleri	6-10
Yumuşatıcılar	0-30
Proses kolaylaştırıcılar	0-10
Yaşlanma geciktiriciler	0-10

Yapısal bütünlüğün sağlanmasında kritik rol oynayan kordlar, çelik, polyester, naylon veya rayon gibi yüksek dayanımlı malzemelerden üretilmekte ve lastiğe hem esneklik hem de mukavemet kazandırmaktadır. Topuk bölgesi ise lastiğin janta güvenli ve sağlam bir şekilde oturmasını sağlayan, çoğunlukla çelik tellerle güçlendirilmiş sert bir yapıdan oluşmaktadır. Bu üç ana bileşen, bir bütün olarak ele alındığında, lastiğin genel

performansını, güvenliğini ve uzun ömürlü kullanımını destekleyecek şekilde birlikte işlev görmektedir [44].

1.2.1. Kordlar

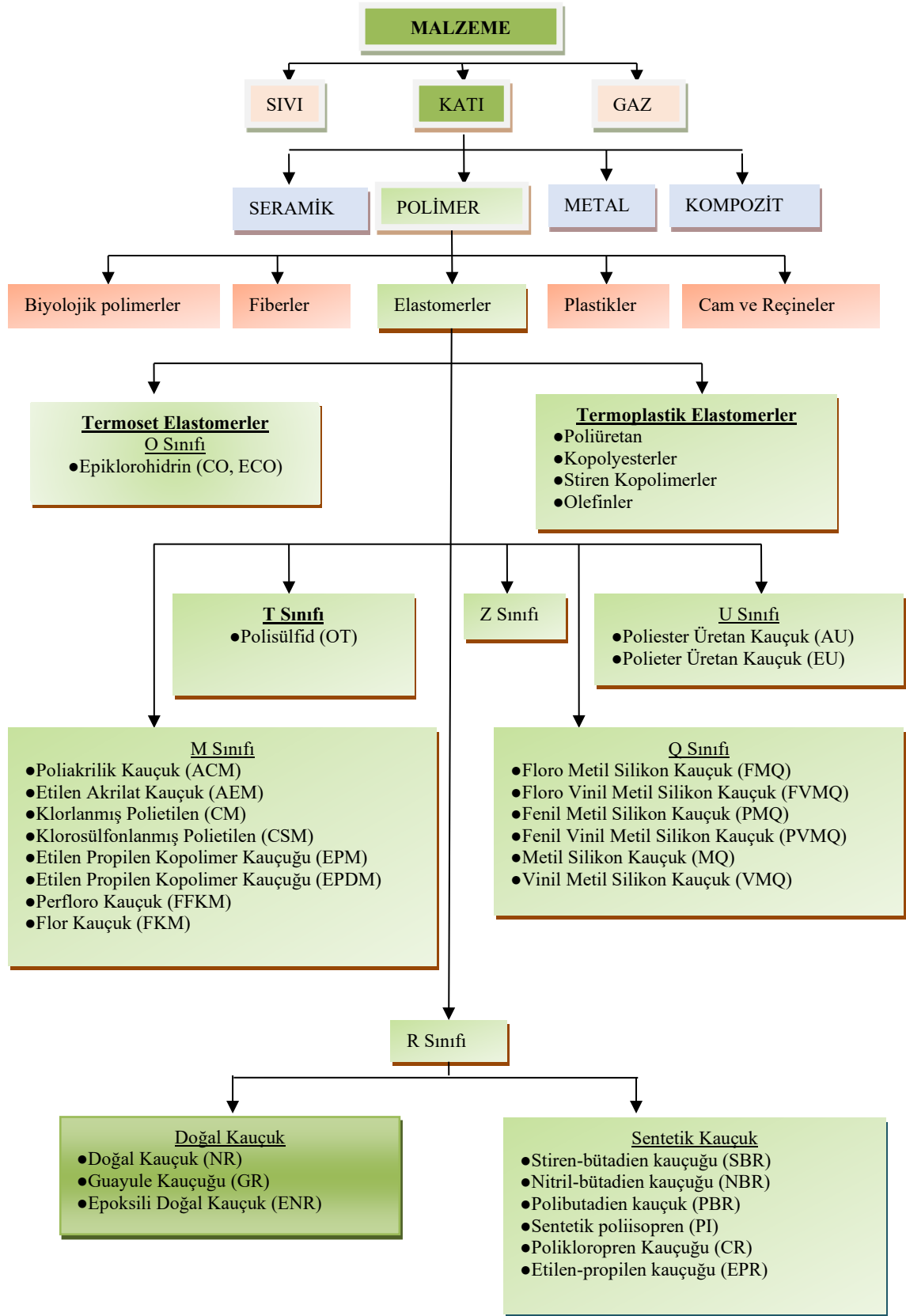
Kord bezi, lastiklerin yapısında kullanılan, kord ipliklerinin paralel şekilde dokunmasıyla oluşturulan bir tekstil malzemesidir. Kordlar, lastiklerin dayanıklılığını artıran önemli bileşenlerden biridir [45]. Lastiklerin iç yapısında, kauçukla birleştirilen kordlar genellikle çelik veya tekstil bazlı malzemelerden oluşmaktadır. Tekstil malzemelerinin kullanılmasının temel nedeni, lastiğin uzamasını kontrol altına alarak performansını iyileştirmektir. İyi hazırlanmış bir lastik bileşimi 4000 psi’de parçalanırken, tekstil malzemeleri ile desteklenmiş versiyonunun dayanıklılığı 100000 psi’ye kadar ulaşabilmektedir. Karşılaştırıldığında, kopma anında tekstil lifleri %20, lastik bileşimi ise %600 oranında uzama göstermektedir. Kordların güçlendirici etkisi, yüksek yorulma direnci nedeniyle lastik yapısının temel bileşenlerinden biri olmasından kaynaklanmaktadır. Lastiğe şekil ve boyut kararlılığı kazandırırken, yorulmaya karşı dayanıklılığı artırır ve yük taşıma kapasitesini desteklemektedir. Lastiğe gerçek mukavemeti kazandıran esas unsur da kord bezidir. Çelik dışında, lastik güçlendirmede en sık kullanılan teknik tekstil malzemeleri arasında naylon 6, naylon 6.6 ve polyester bulunmaktadır. Her bir kord malzemesi, farklı mekanik özellikler sunarak performans gereksinimlerine göre tercih edilmektedir. Kord bezi, kord ipliklerinin birbirine paralel şekilde yerleştirilmesiyle oluşturulan özel bir dokuma yapısına sahiptir. Üreticiler, lastiğin performans gereksinimlerini ve üretim sürecindeki teknik avantajları dikkate alarak, uygulamaya en uygun kord bezi türünü seçmektedirler [46],[47].

1.2.2. Kauçuklar

Günümüzde kauçuk terimi, ASTM standartlarına göre, üzerine uygulanan kuvvet kaldırıldığında orijinal şekline dönebilen malzemeleri tanımlamak için kullanılmaktadır. Malzeme tanımı ise, gereksinim duyulan tüm maddeleri kapsayan genel bir terimdir ve literatürde organik, inorganik, metalik veya metalik olmayan gibi çeşitli kategorilere ayrılabilir. En genel sınıflandırma ise malzemeleri katı, sıvı ve gaz olarak ayırır. Mühendislikte yaygın olarak kullanılan katı malzemeler metal, seramik, polimer ve kompozit olarak dört ana gruba ayrılmaktadır [48],[49]. Polimerler, belirli bir üretim aşamasında plastik bir kıvama ulaşır ve kalıplama yoluyla kolayca şekillendirilebilir; bu nedenle endüstride “plastikler” olarak da bilinirler. Hafif yapıları ve kolay

işlenebilirlikleri sayesinde polimerler, mühendislik alanında giderek daha önemli hale gelmiştir. Polimerler, küçük kimyasal birim olan monomerlerin polimerizasyon yoluyla bir araya gelmesiyle oluşan büyük moleküllerdir. “Polimer” kelimesi, Latince “poli” (çok) ve “meros” (parça) kelimelerinin birleşiminden türetilmiştir [50]. Polimerlerin mekanik davranışları, esas olarak moleküler yapılarına bağlı olarak şekillenmektedir. Moleküler yapılarına göre polimerler, lineer (doğrusal) polimerler ve dallı (uzayağı) polimerler olmak üzere iki ana sınıfa ayrılmaktadır. Bir polimerin oluşabilmesi için, yapıtaşı olan monomer moleküllerinin iki veya daha fazla sayıda reaktif fonksiyonel gruba (örneğin hidroksil veya amino grupları) sahip olması gerekmektedir. İki fonksiyonel gruba sahip monomerlerde, bu gruplar genellikle molekülün uç kısımlarında yer almakta ve kovalent bağlar aracılığıyla birbirine eklenerek uzun zincir yapıları oluşturmaktadır. Bu şekilde meydana gelen polimerler, literatürde lineer polimerler olarak tanımlanmaktadır [51]. Polimerizasyon süreci sırasında ana zincirlerden türeyen yan kolların oluşması, dallı polimer zincirlerinin meydana gelmesine neden olmaktadır. Dallı yapılar, lineer (doğrusal) zincir yapısına sahip polimerlere kıyasla daha düşük hareket kabiliyetine sahiptir. Eğer monomerler ikiden fazla reaktif fonksiyonel grup içeriyorsa, polimerizasyon sonucunda üç boyutlu bir ağ yapısı (cross-linked network) oluşmakta; bu yapıdaki yanal bağlar, zincir segmentlerinin hareketini önemli ölçüde kısıtlamaktadır [52].

Elastomerler, yapısal olarak lineer ve uzayağı polimerler arasında bir konumda yer almakta olup; bükülmüş ve topaklanmış uzun molekül zincirlerinden oluşmaktadır. Bu moleküler yapı, uygulanan bir dış kuvvetle zincirlerin açılmasına ve segmentlerin birbirine göre dönmesine olanak tanımakta; kuvvet ortadan kalktığında ise yapı eski haline dönerek elastik davranış göstermektedir. Bu özelliklerinden ötürü, bu tür malzemeler "elastomer" olarak adlandırılmaktadır. Endüstriyel sınıflandırmada elastomerler, sıcaklık karşısında sergiledikleri fiziksel davranışlara göre iki ana gruba ayrılmaktadır: Termoplastik Elastomerler (TPE) ve Termoset Elastomerler. Bu ayrım, malzemelerin işlenebilirliği, geri dönüştürülebilirliği ve termal stabilite gibi uygulama özellikleri açısından büyük önem arz etmektedir. ASTM D1418 standartlarına göre, termoset elastomerler M, Q, U ve R sınıflarına ayrılmaktadır. Bu sınıflar, kauçuk veya kauçuk benzeri malzemeleri ifade eder. Her bir sınıf, kauçuk veya kauçuk türü malzemelere karşılık gelmektedir (Şekil 1.8) [53],[54].

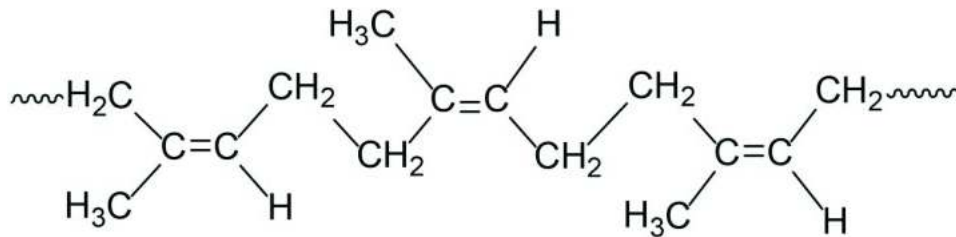


Şekil 1.8. Elastomer Malzemelerin Sınıflandırılması.

Lastiklerin temel hammaddesi kauçuktur ve üretim süreçlerine göre kauçuklar doğal ve sentetik olmak üzere iki ana sınıfa ayrılırlar.

1.2.2.1. Doğal Kauçuk (NR)

Doğal kauçuk, kauçuk ağacının özsuyundan elde edilen ve *lateks* olarak adlandırılan kolloidal bir dispersiyon formunda bulunan doğal bir polimerdir. Lateks, elastikiyet, yapışkanlık ve suya karşı direnç gibi özellikleri nedeniyle çeşitli endüstriyel uygulamalarda önemli bir hammadde olarak değerlendirilmektedir. Bu sıvı, uygun koşullarda toplandıktan sonra belirli kurutma ve saflaştırma işlemlerinden geçirilerek işlenmekte ve ticari kullanım için uygun hâle getirilmektedir. Doğal kauçuğun en yaygın ve ekonomik olarak verimli kaynağını, dünya genelinde geniş çapta yetiştirilen *Hevea brasiliensis* türü oluşturmaktadır. Bu ağaç türü, yüksek lateks verimi ve uygun yetiştirme koşulları nedeniyle küresel doğal kauçuk üretiminin büyük bir bölümünü karşılamaktadır [55]. 1826 yılında Michael Faraday, lateksten elde edilen doğal kauçuğun kimyasal bileşimini $[C_5H_8]_n$ formülüyle ifade etmiş ve bu yapının temelinde izopren birimlerinin yer aldığını ortaya koymuştur. Doğal kauçuk, ana yapı taşı olan izoprenin (2-metil-1,3-butadien) cis-1,4-konfigürasyonunda polimerleşmesiyle oluşmaktadır. Bu süreçte izopren molekülleri belirli bir düzenle birbirine bağlanarak uzun zincirli bir yapı meydana getirir. Monomer olan izoprenin kimyasal yapısı $CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$ şeklindedir. Polimerleşme sonucunda ortaya çıkan yapı, çift bağların aynı düzlemde (cis) yer aldığı, yüksek elastikiyete sahip cis-1,4-poliyizopren zincirlerinden oluşmaktadır. Doğal kauçuğun yapısal formülü Şekil 1.9'da yer almaktadır. Doğal kauçuğun moleküler yapısının yaklaşık %99'u cis-1,4-poliyizopren formundadır; bu yapı, malzemeye esneklik ve mekanik dayanıklılık kazandırmaktadır. Faraday'ın çalışması, doğal kauçuğun kimyasal yapısının anlaşılmasına yönelik ilk bilimsel katkılardan biri olmuştur [56].



Şekil 1.9. Doğal kauçuğun yapısal formülü.

Doğal kauçuğun ortalama molekül ağırlığı 200.000 ile 400.000 g/mol (gram/mol) arasında değişmekte olup, bu durum geniş bir molekül ağırlığı dağılımı sayesinde işlenebilirliğe ve esnekliğe olumlu katkı sağlamaktadır. Yapısındaki izopren birimleri arasındaki çift bağlar ve α -metilen grupları, reaktif özellik göstermekte ve özellikle kükürt ile vulkanizasyon sürecinde çapraz bağ oluşumu açısından kritik rol oynamaktadır. Bununla birlikte, bu çift bağlar oksijen ve ozonla reaksiyona girerek malzemenin yaşlanmasına neden olabilmektedir. Ayrıca, doğal kauçuk yüksek sıcaklıklarda reversiyon eğilimi göstermektedir; bu durumda termal olarak kararsız polisülfidik bağlar parçalanarak mono veya disülfidik bağlara dönüşmektedir. Bu tür bir yapısal bozulmayı önlemek amacıyla vulkanizasyon işleminin düşük sıcaklıklarda ve kontrollü koşullar altında gerçekleştirilmesi gerekmektedir [57]-[59]. Doğal kauçuk, gerilme altında kristalleşme özelliğine sahip olup, bu sayede dolgu maddesi veya kimyasal katkı gerekmeksizin yüksek modül ve gerilme dayanımı sergilemektedir. Bu özellik, deformasyona karşı direnci artırmakta ve oksidasyon kaynaklı çatlak ilerlemesini önemli ölçüde sınırlandırmaktadır [60]. Elastomerlerin kauçuk endüstrisinde birbiriyle karıştırılması; dayanıklılığın artırılması, fiziksel özelliklerin iyileştirilmesi, işlenebilirliğin geliştirilmesi ve maliyetin düşürülmesi gibi amaçlarla gerçekleştirilmektedir [61]. Örneğin, doğal kauçuğun EPDM ile karıştırılması, mekanik özelliklerde belirgin bir kayıp olmaksızın yaşlanma direncini artırmaktadır. Doymuşluk oranları farklı olsa da vulkanizasyon sırasında NR'nin daha yüksek çapraz bağ yoğunluğuna ulaşması, genel mekanik performansın iyileşmesini sağlamaktadır [62].

Doğal kauçuk, ağır taşıtların ve uçakların lastik üretiminde kullanılabileceği gibi, enfeksiyon riskini azaltmak amacıyla ameliyat eldiveni gibi medikal ürünlerin üretiminde de kullanılmaktadır. Ayrıca, darbe ve titreşim gibi istenmeyen hareketlerin meydana gelebileceği köprü taşıyıcıları, yeraltı su borusu contaları, helikopter rotorları ve araç süspansiyon sistemleri gibi alanlarda da tercih edilmektedir [63].

1.2.2.2. Sentetik kauçuklar

Doğal kauçuğun birçok alanda tercih edilen ve kritik öneme sahip bir malzeme olmasına rağmen, yalnızca belirli tropikal bölgelerde yetişen kauçuk ağaçlarından elde edilmesinin sınırlamaları nedeniyle geliştirilmiştir. Bu kısıtlı erişim ve doğal kauçuğun üretim kapasitesinin sınırlı olması, çeşitli sanayi ve uygulama alanlarında sentetik kauçuk ihtiyacını doğurmuştur. Sentetik kauçuklar, doğal kauçuğa benzer özellikler sağlarken, üretim koşulları kontrol edilebildiği için farklı iklimlerde ve geniş ölçekli olarak

üretilebilmekte ve farklı uygulamalar için optimize edilebilmektedir. Bu nedenle, sanayi ve üretim sektörlerinde doğal kauçuk yerine çeşitli sentetik kauçuk türleri tercih edilmektedir [64],[65].

Stiren-butadien kauçuğu (SBR), stiren ve bütadien monomerlerinden elde edilen sentetik bir kopolimer olup, çeşitli endüstriyel ve ticari uygulamalar için son derece yaygındır. Dünya çapında üretilen sentetik elastomerler arasında en yüksek üretim hacmine sahip olan SBR kauçuğu, özellikle lastikler için ideal olan yüksek aşınma direnci, yaş tutuş kabiliyeti ve esneklik gibi özellikleriyle öne çıkmaktadır [66],[67].

1.2.3. Dolgu Maddeleri

Lastik endüstrisinde, kauçuk karışımlarının performansını artırmak amacıyla birçok farklı dolgu maddesi kullanılmaktadır. Dolgu maddeleri, işlevlerine göre takviye edici ve takviye edici olmayan dolgu maddeleri olarak ikiye ayrılır. Takviye edici dolgu maddeleri, lastik mukavemetini, esnekliğini ve aşınma direncini artıran maddelerdir. Bu tür dolgu maddelerine en yaygın örnekler arasında karbon siyahı ve silika bulunur [68].

Kauçuklarda kullanılan dolgu maddeleri, elastomer matrisinin mekanik ve kimyasal özelliklerini iyileştirmek amacıyla belirli fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olacak şekilde seçilmektedir. Bu bağlamda, dolgu maddelerinin partikül boyutu önemli bir parametre oluşturmaktadır. Küçük partikül boyutuna sahip dolgu maddeleri, kauçuk matrisine daha etkin bir şekilde entegre olarak mukavemetin artırılmasına ve malzemenin genel dayanıklılığının yükseltilmesine katkı sağlamaktadır. Ayrıca, dolgu maddesinin yüzey alanı da güçlendirme etkisi açısından kritik bir rol oynamaktadır. Yüksek yüzey alanına sahip dolgu maddeleri, kauçuk ile daha geniş bir temas yüzeyi oluşturarak daha güçlü bir mekanik bağlanma ve homojen bir dağılım sağlamaktadır. Bunun yanı sıra, dolgu maddelerinin yüzey aktifliği, kauçuk ile kimyasal etkileşim kurma kapasitesini belirlemekte olup; yüksek yüzey aktifliğine sahip dolgu maddeleri, daha dayanıklı ve bütünlüklü bir yapının oluşmasına olanak tanımaktadır [69],[70]. Ayrıca, dolgu maddelerinin kauçuğun sertlik ve elastikiyet üzerindeki etkileri, nihai ürünün performans özelliklerini belirleyici nitelik taşımaktadır. Örneğin, karbon siyahı gibi takviye edici dolgu maddeleri, kauçuğun aşınma direncini artırmakta, aynı zamanda esneklik gibi temel mekanik özellikleri korumaktadır. Dolgu maddelerinin elastomer matris içerisinde homojen bir şekilde dağılması, karışımın genel performansı açısından büyük önem arz etmektedir; bu sayede, kauçuğun tüm bölgelerinde istenilen özelliklerin tutarlı bir

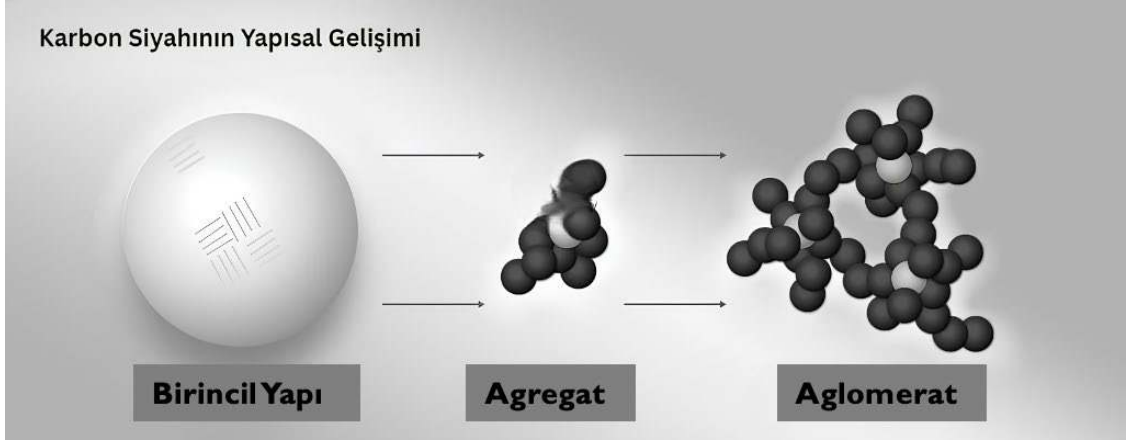
biçimde elde edilmesi mümkün olmaktadır. Kimyasal dayanıklılık bakımından değerlendirildiğinde, dolgu maddeleri kauçuğun çevresel etkilere, kimyasallara ve termal koşullara karşı direncini artırmaktadır. Özellikle silika gibi reaktif dolgu maddeleri, kimyasal dayanıklılığın güçlendirilmesinde yaygın biçimde tercih edilmektedir. Bunun yanı sıra, dolgu maddeleri maliyet etkinliği açısından da önemli katkılar sunmaktadır; nispeten düşük maliyetli dolgu maddeleri, kauçuk üretim süreçlerinde toplam üretim maliyetlerini azaltarak ekonomik avantaj sağlamaktadır. Tüm bu işlevsel özellikleri sayesinde, dolgu maddelerinin seçimi, kauçuğun kullanım amacına uygun optimize edilmiş bir formülasyonun oluşturulmasına olanak tanımaktadır [71],[72].

1.2.3.1. Silika

Silika, doğada bol miktarda bulunan ve tarihsel süreçte çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmakta olan bir mineraldir. Özellikle çöktürülmüş silika (precipitated silica), son yıllarda lastik endüstrisinde artan bir şekilde tercih edilmektedir. Bu tercihin temel nedeni, silikanın lastik hamuruna katıldığında yuvarlanma direncini azaltma yeteneğidir. Yuvarlanma direnci, lastiğin yol yüzeyinde hareket ederken harcadığı enerjiyi ifade etmekte olup, bu direncin düşürülmesi yakıt verimliliğini artırmaktadır [73],[74].

1.2.3.2. Karbon

Karbon siyahı, hidrokarbonların kısmi oksidasyonu veya ısıl ayrışmasıyla üretilen, farklı üretim yöntemleriyle çeşitli özellikler kazanabilen amorf yapılı inorganik bir karbon formudur. Karbon siyahı birincil partikülleri, zincir benzeri bir yapı oluşturarak topaklanmış yapı olan agregatları meydana getirir. Bu agregatlar ise gevşek şekilde bir araya gelerek, hacimli ve düzensiz görünüme sahip aglomeratları oluşturur. Bu yapılar dolgu maddesinin kauçuk içerisindeki takviye kapasitesini anlamlı biçimde etkilemektedir [75]-[77].



Şekil 1.10. Karbon siyahının yapısal gelişimi.

Karbon siyahı, kauçuk, polimerler ve lastikler gibi çeşitli ürünlerde kullanılan renklendirici ve takviye edici bir dolgu maddesi olup, mekanik özellikleri iyileştirir, viskozite gibi bileşik özelliklerini etkiler ve bileşikler üzerinde güçlendirici etkiye sahiptir. Şekil 1.10'da yapısal gelişimi yer almaktadır. Parçacık boyutları nanometrik ölçekte geniş bir dağılım sergileyerek yaklaşık 10 nm'den 300 nm'ye kadar ulaşabilmekte ve bu özelliği sayesinde en yaygın kullanılan nanomalzemelerden biri olarak öne çıkmaktadır [78].

Karbon siyahının kauçuk matrisine işlenmesi, kauçuk endüstrisinde kritik öneme sahip temel süreçlerden biri olarak değerlendirilmektedir. Bu kapsamda gerçekleştirilen karıştırma işlemi, dolgu maddesinin elastomer içerisindeki dağılımını doğrudan etkilemekte ve nihai ürünün mekanik, kimyasal ve fiziksel özelliklerini belirleyici rol oynamaktadır [79],[80]. Kauçuk bileşiğine en sık eklenen dolgu maddesi karbon siyahıdır ve bunun temel nedeni, kauçuğun vulkanizasyon dayanımını önemli ölçüde artırmasıdır [81].

N220 ve N330 tipi karbon siyahları, yol tutuşu ve aşınma direnci açısından üstün performans sergilemekte olup, bu nedenle yolcu lastiklerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. N660 tipi karbon siyahı ise daha genel amaçlı uygulamalarda tercih edilmektedir. Karbon siyahının kauçuğu takviye edici bir dolgu maddesi olarak etkinliği, partikül boyutu ve dağılımı ile doğrudan ilişkilidir. Genel olarak dolgu maddelerinin partikül boyutları 1 ila 5000 nanometre arasında değişmekte, ancak kauçuğu etkin biçimde güçlendirebilen dolgu maddelerinde bu boyut aralığı genellikle 1 ila 100 nanometre arasında olmaktadır [82],[83].

Parçacık boyutu azaldıkça, karbon siyahının özgül yüzey alanı artmakta ve bu durum kauçuk bileşiğinin fiziksel özelliklerini iyileştirmektedir. Buna karşılık, parçacık boyutunun büyümesi, bileşiğin işlenebilirliğini kolaylaştırmaktadır. Küçük parçacık boyutuna sahip karbon siyahı, özellikle mekanik performansı artırmak amacıyla tercih edilmektedir. Dolgu maddesinin yüzey alanı, takviye edici etkisi açısından kritik bir parametre oluşturmaktadır. Bu yüzey alanı, parçacık boyutu, gözeneklilik ve morfoloji ile doğrudan ilişkili olup, karbon siyahının yüzey aktivitesi ise yapısında bulunan oksijen içeren fonksiyonel gruplar ile bağlantılıdır [84],[85].

Yenilenebilir endüstriyel ürünlerin araştırılmasına yönelik örneklerden biri olarak, karbon siyahının (CB) diğer doğal kaynaklarla değiştirilmesi hem bilimsel hem de ekonomik açıdan büyük bir öneme sahiptir. Ancak, CB yenilenemez ve fosil kaynakların (kömür katranı, doğal gaz ve asetilen) eksik yanması sonucu elde edilen tehlikeli bir karbon bazlı malzeme olması, CB'nin yerine uygulanabilir karbon alternatiflerinin araştırılmasına yönelik çalışmaları teşvik etmiştir [86].

ASTM (American Society for Testing and Materials) standartlarına göre sınıflandırılan karbon siyahı, termal siyah (thermal black), kanal siyahı (channel black) ve kandil siyahı (lamp black) olmak üzere üç ana formda bulunur. Kauçuk endüstrisinde kullanılan fırın karbonlarına ilişkin ASTM sınıflandırmalarının yer aldığı veriler Çizelge 1.2'de sunulmaktadır. Bu çizelgede, karbon siyahının çeşitli türlerine ilişkin ASTM kodları, ortalama birincil parçacık çapı ve iyot emilim sayısı gibi özellikleri içermektedir. Bu özellikler, kauçuk işleme sürecinde karbon siyahının davranışını anlamak ve belirli uygulamalar için uygun türleri seçmek adına kritik öneme sahiptir [87].

Çizelge 1.2. Karbon karasının sınıfları, seçilmiş özellikleri ve kullanım alanları.

Tip	ASTM Kodu	Ortalama birincil parçacık çapı (nm)	İyot emilim sayısı (g/kg)	Kauçuk işleme için temel özellikler ve kullanım alanları
Süper aşındırıcı karbon	N110	17	145	Yüksek takviye. Yüksek aşınma direncinin gerektiği özel ve arazi lastiği ürünlerinde kullanılır.
Orta dereceli süper aşındırıcı karbon	N220	21	121	Yüksek takviye ve yırtılma direnci. İyi aşınma direncinin gerektiği binek araç, arazi ve özel lastiklerde kullanılır.
Yüksek aşınma dirençli karbon	N330	31	82	Orta-yüksek takviye, düşük modül, yüksek uzama, iyi esneklik, yırtılma ve yorulma direnci. Lastik sırtı, karkas ve yanak bileşenlerinde, motor takozlarında, hava sızdırmazlık fitillerinde ve bisiklet lastiklerinde kullanılır.
Hızlı ekstrüde edilen karbon	N550	53	43	Orta-yüksek takviye, yüksek modül ve sertlik, düşük kalıp genişlemesi ve düzgün ekstrüzyon. Lastik iç astarlarında, karkas ve yanak bileşenlerinde, hortumlarda ve diğer ekstrüde edilmiş ürünlerde kullanılır.
Genel amaçlı karbon	N660	63	36	Orta seviyede takviye ve modül, iyi esneklik ve yorulma direnci, düşük ısı birikimi. Lastik karkaslarında, iç astar ve yanak bileşenlerinde, conta halkalarında, kablo kılıflarında, hortumlarda ve ekstrüde edilmiş ürünlerde kullanılır.
Yarı takviye edici karbon	N762	110	27	Orta seviyede takviye, yüksek uzama ve esneklik, düşük kalıcı deformasyon. Mekanik ürünlerde, ayakkabılarda, iç lastiklerde ve zemin paspaslarında kullanılır.
Orta termal karbon	N990	320	9	Düşük takviye, düşük modül, sertlik, histerezis ve çekme dayanımı; yüksek uzama ve yükleme kapasitesi. Kablo yalıtımı ve kılıflarında, mekanik ürünlerde, ayakkabılarda, kayışlarda, hortumlarda, contalarda ve lastik iç astarlarında kullanılır.

Karbon siyahının yüzey özelliklerini ve tutunma kapasitesini değerlendirmek amacıyla yaygın olarak başvurulmuş yöntemlerden biri, iyot adsorpsiyon değerinin (IN) ölçümüdür. İyot emilim sayısı, karbon siyahının yüzey alanı hakkında bilgi veren bu değer, karbon siyahının kauçuk matrisine olan bağlanma ve güçlendirme kapasitesinin göstergesi olarak kabul edilir. Yüksek iyot emilim sayısına sahip karbon siyahları, daha büyük yüzey alanları sayesinde kauçuk içinde daha iyi bir dispersiyon sağlar ve bileşiğin mukavemetini artırmaktadır. Dolayısıyla, kauçuk ürünlerinin dayanıklılık ve esneklik gibi özelliklerini iyileştirme amacıyla tercih edilmektedir [88]. Ortalama birincil parçacık çapı ise karbon siyahının temel parçacık boyutunu ifade eder ve yüzey alanı ile ters orantılıdır. Parçacık çapı küçüldükçe yüzey alanı artmakta, bu da iyot emilim sayısının yükselmesine neden olmaktadır. Küçük parçacık çapına sahip karbon siyahları, yüksek yüzey alanları nedeniyle daha etkin bir güçlendirme sağlayarak kauçuk ürünlerinde aşınma ve yıpranma direncini artırmaktadır. Bu parametrelerin bir arada değerlendirilmesi, kauçuk karışımlarında kullanılan karbon siyahının güçlendirme kapasitesini, işlenebilirliğini ve nihai ürün performansını doğrudan etkilemektedir. Örneğin, N110 tipi karbon siyahı, en yüksek güçlendirme özelliğine sahip olmasına rağmen, küçük parçacık boyutuna bağlı olarak yüzey alanının fazla olması nedeniyle homojen dağılımı zorlaştırmakta ve işleme sırasında zorluklar yaratmaktadır. Bu yüzden, lastik sanayisinde daha yaygın olarak N220 ve N330 türleri tercih edilmektedir. Bu türler, otomobil lastiklerinin sırt ve yanak kısımlarında kullanılarak hem dayanıklılık hem de işlenebilirlik sağlamaktadır. Genel amaçlı olarak kullanılan N660 ve N762 gibi karbon siyahı türleri ise daha büyük parçacık çapları sayesinde daha düşük yüzey alanına sahiptir ve çeşitli uygulamalarda yaygın olarak tercih edilmektedir [89]-[92].

1.2.4. Yumuşatıcılar

Kauçuk ürünlerinin üretiminde kullanılan yumuşatıcılar, polimerlerin işlenebilirliğini ve düşük sıcaklıktaki esnekliğini artıran organik bileşiklerdir. Bu maddeler, camsı geçiş sıcaklığını düşürerek moleküller arası kuvvetleri azaltmakta ve karbon siyahıyla birlikte kullanıldığında maliyet avantajı sağlamaktadır. Yumuşatıcılar, işleme sırasında karışımın viskozitesini azaltarak dolgu maddelerinin homojen dağılmasına katkı sunmaktadır. Genel olarak iki grupta sınıflandırılmaktadır. Kimyasal yumuşatıcılar (örneğin peptizörler) karışım içinde reaksiyona girmekte, fiziksel yumuşatıcılar (özellikle mineral yağlar) ise moleküller arası kaydırıcı işlevi görmektedir. Mineral yağlar; aromatik,

naftenik ve parafinik türlere ayrılmakta ve kauçuk türüne göre seçilmektedir. Kömür katranı ve bitkisel yağlar da zaman zaman kullanılmakta; ancak kömür katranı, içerdiği fenolik yapılar nedeniyle vulkanizasyon sürecini etkileyebilmektedir [93].

Çizelge 1.3'te, yumuşatıcıların sertlik, uzama, esneme direnci gibi fiziksel özelliklere katkılarıyla birlikte karışımın homojen dağılması, viskozitenin düşürülmesi ve enerji tüketiminin azaltılması gibi işleme sürecine olan etkileri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir [94].

Çizelge 1.3. Yumuşatıcıların fiziksel özellikler ve işleme süreci üzerindeki etkileri.

Fiziksel Özelliklerine Etkisi	İşleme Etkisi
- Sertliği azaltır. - Uzamayı artırır. - Esneme direncini artırır. - Kalıptan akma eğilimini iyileştirir. - Kopma uzaması artar.	- Viskozite düşer. - Dolguların dağılımı hızlanır. - Homojen dağılım daha kolay olur. - Daha az enerji tüketimi sağlar. - Karıştırma sıcaklığını düşürür. - Akış hızı artar. - Çiğ hamur yapışkanlığı artar.

1.2.5. Yaşlanma Geciktiriciler

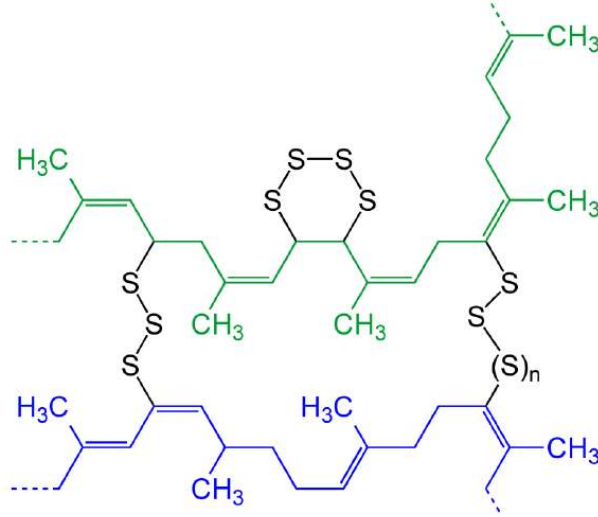
Elastomer malzemelerin zaman içerisinde özellikle ısı, ışık ve ozon gibi çevresel faktörlerin etkisine maruz kalarak fiziksel ve kimyasal niteliklerinde bozulma meydana gelmesi, literatürde “yaşlanma” olarak tanımlanmaktadır. Bu süreçte sertleşme, çatlama gibi değişimler görülmektedir. Bu süreç boyunca elastomerin mekanik özelliklerinde sertleşme, yüzeyinde çatlama ve yapısal bütünlüğünde zayıflama gibi olumsuz değişiklikler gözlemlenebilmektedir. Bu nedenle, yaşlanma etkilerini en aza indirmek amacıyla kauçuk karışımlarına belirli oranlarda antioksidan katkı maddeleri ilave edilmektedir. Parafenilen diamin türevleri olan IPPD ve 6PPD, sıya bağlı bozulmalar, yapısal degradasyonlar ve ozon etkisiyle oluşabilecek yüzey çatlaklarına karşı yüksek düzeyde koruma sağlayan etkin bir katkı maddesi olarak öne çıkmaktadır. TMQ gibi kinolin türevleri ise oksidasyon ve yüksek sıcaklıklara karşı direnç kazandırmaktadır.

Ayrıca, parafin ve mikrokristalin vakslar yüzeyde fiziksel bir bariyer oluşturarak ozon kaynaklı çatlamayı önlemekte ve elastomerin hizmet ömrünü uzatmaktadır [95]-[97].

1.3. VULKANİZASYON

Vulkanizasyon, plastik özellik gösteren kauçuk hamurunun dışarıdan uygulanan ısı enerjisi ve kimyasal ajanlar aracılığıyla elastik özellikler kazanmasını sağlayan bir süreçtir. Doğal kauçuk, kürlenmemiş formunda sınırlı mekanik dayanıklılık göstermekte ve yüksek sıcaklıklarda yumuşamakta, düşük sıcaklıklarda ise kırılganlaşmaktadır. Bu nedenle, doğal formuyla endüstriyel uygulamalarda kullanım kabiliyeti sınırlı kalmaktadır [98],[99]. Özellikle lastik üretimi gibi zorlu çalışma koşulları gerektiren uygulamalarda, bu özellikler yetersiz kalmakta ve doğal kauçuğun performansı artırılmak üzere sentetik kauçuklarla harmanlanması tercih edilmektedir. Sentetik kauçuklar, petrol türevlerinden elde edilmekte olup, kimyasal dayanım, ısı direnç ve şekil alma kabiliyeti açısından üstün özellikler sunmaktadır. Kauçuk teknolojisinde bir dönüm noktası niteliğindeki vulkanizasyon prosesi, 19. yüzyılda Charles Goodyear tarafından keşfedilmiş ve bu buluş, kauçuğun sanayiye entegrasyonunda temel bir rol oynamıştır [100]. Vulkanizasyon sürecinde, ısı işlem ve kükürt gibi vulkanizasyon ajanları yardımıyla kauçuk polimer zincirleri arasında kimyasal çapraz bağlar oluşturulmakta, böylece kauçuk daha sert, mekanik olarak dayanıklı ve ısıya karşı dirençli bir yapı kazanmaktadır Bu sayede kauçuk, daha geniş bir uygulama yelpazesinde kullanılabilir hale gelmektedir [101].

Şekil 1.11’de, vulkanizasyon sonrası kükürt atomları aracılığıyla birbirine bağlanmış poliizopren zincirlerinin oluşturduğu üç boyutlu çapraz bağlı yapı şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 1.11. Vulkanizasyon sonrası oluşan S-S çapraz bağları.

Vulkanizasyon sürecinde kullanılan kimyasal bileşenler; vulkanizasyon ajanları, hızlandırıcılar ve aktivatörler olmak üzere üç temel grupta sınıflandırılır.

1.3.1. Aktivatörler

Aktivatörler, vulkanizasyon sürecinde kauçuk ile kükürt arasında bağ kurulmasını sağlayarak hızlandırıcıların aktivasyonunu gerçekleştiren önemli bileşenlerdir [97]. Çinko oksit ve stearik asit gibi aktivatörler, hızlandırıcı ve kükürt arasında bağ oluşumuna katkıda bulunarak vulkanizasyon hızını artırır ve çapraz bağlanma süresini kısaltmaktadır [102]. Aktivasyon işlemi, kauçuk sülfirizasyonunu sağlarken polisülfür çapraz bağlarından di ve monosülfid bağlarının oluşmasına katkıda bulunmaktadır [103].

Kauçuk endüstrisinde en yaygın kullanılan aktivatör çinko oksit olmakta, bu bileşen genellikle yağ asitleriyle, özellikle de stearik asit ile kullanılmaktadır. Yağ asidi, çinko oksidi çözerek reaksiyonun etkinliğini artırmakta ve elemental kükürt halkasının açılmasına yardımcı olarak polisülfid iyonlarının oluşumuna katkı sağlamaktadır. Bu süreç, vulkanizasyon hızını artırmakta ancak vulkanizasyon etkinliği üzerinde daha sınırlı bir etki göstermektedir. Bu nedenle, kauçuk bileşiminde etkin bir vulkanizasyon süreci elde edilebilmesi için çinko oksit-hızlandırıcı-yağ asidi komplekslerinin varlığı büyük önem arz etmektedir [104].

1.3.2. Hızlandırıcılar

Hızlandırıcılar, vulkanizasyon sürecinde kükürt aracılığıyla polimer zincirleri arasında çapraz bağ oluşumunu hızlandırmak amacıyla kullanılmakta olan kimyasal bileşiklerdir. Hızlandırıcılar ile aktivatörler birlikte etkileşime girerek aktif bir hızlandırıcı kompleksi oluşturmaktadır. Bu kompleks, kükürt ile reaksiyona girerek sülfürizasyon ajanı meydana getirmekte ve böylece kürleme sürecini etkin bir biçimde hızlandırmaktadır [105].

Hızlandırıcılar, vulkanizasyon sürecinde polimer zincirleri arasında çapraz bağ oluşumunu hızlandırmakta ve kauçuk ürünlerin fiziksel özelliklerini iyileştirmektedir. Bu karışımların seçimi, elastomer türüne ve hedeflenen performans kriterlerine bağlı olarak değişmektedir. Organik hızlandırıcılar, kimyasal yapılarındaki farklılık nedeniyle vulkanizasyon tepkimelerinde çeşitli etkiler göstermektedir. Kükürt ile kullanıldıklarında, çapraz bağlanma reaksiyonunu hızlandırarak pişirme süresini kısaltmakta ve ürünün yaşlanma direncini artırmaktadırlar. Hızlandırıcılar, etkilerine göre yavaş, orta, yarı-ultra ve ultra olarak sınıflandırılmaktadır. Örneğin, aldehit-amin bileşikleri yavaş; guanidinler orta; tiuramlar ve ditiokarbamatlar ise ultra hızlandırıcılar olarak kullanılmaktadır. Özellikle merkaptobenzotiazol (MBT) ve türevleri ile tiuram grubu hızlandırıcılar, pişme süresi ve dayanıklılık optimizasyonunda yaygın olarak tercih edilmektedir [106].

1.3.3. Vulkanizasyon Ajanları

Kauçuk endüstrisinde vulkanizasyon ajanları, polimer zincirleri arasında çapraz bağlar oluşturarak elastomerlerin mekanik dayanımını ve ısı kararlılığını artırmaktadır. Bu amaçla en yaygın kullanılan ajan kükürttür. Sekizli halka yapısındaki kükürt, yeterli enerji sağlandığında halka yapısını bozarak reaktif hale gelmekte ve zincirler arası bağlanmayı mümkün kılmaktadır. Vulkanizasyon için normal kükürt ve çözünmeyen (amorf) kükürt olmak üzere iki farklı form kullanılmaktadır. Normal kükürt, sıcaklıkla çözünürlüğü arttığı için depolama sırasında ön-vulkanizasyona yol açabilmekte ve karışım içinde homojenliğini zamanla kaybedebilmektedir. Buna karşılık çözünmeyen kükürt, amorf yapısı sayesinde ön-vulkanizasyonu engellemekte ve karışım da daha stabil bir dağılım sağlamaktadır. Kükürt, özellikle doymamış bağ yapısına sahip elastomerlerde etkili bir çapraz bağ ajanı olarak işlev görmektedir. Ancak, doymuş zincirli elastomerlerin vulkanizasyonu için organik peroksitler gibi alternatif ajanlara başvurulmaktadır [107],[108].

1.4. TÜRKİYE'DE FINDIK ÜRETİMİ VE ENDÜSTRİYEL POTANSİYELİ

Fındık, yaklaşık beş bin yıllık bir geçmişe sahip olup hem meyvesi hem de kabuğu ile insanoğluna çeşitli alanlarda önemli faydalar sağlamaktadır. Tarımsal değeri yüksek olan fındık, besleyici özellikleri ve ekonomik katkıları ile birçok ülkenin tarım sektöründe önemli bir yer tutmaktadır. Fındık, gıda sanayisinden kozmetik ürünlere, enerji üretiminden çevresel uygulamalara kadar geniş bir yelpazede kullanılmaktadır [109]. Şekil 1.12’de fındık ve fındık kabuğuna ait bir görsel yer almaktadır.



Şekil 1.12. Fındık ve fındık kabuğu.

Dünya genelindeki fındık üretim miktarları, her ülkenin coğrafi koşullarına ve üretim kapasitesine göre değişiklik göstermektedir. Ülkelerin dünya fındık üretimindeki ton bazlı dağılımları Çizelge 1.4’te ayrıntılı olarak gösterilmektedir [110],[111].

Çizelge 1.4. Dünya Fındık Üretiminin Son 5 Yılına Ait Ülke Bazlı Dağılımı (Ton)

Ülke	2021/22	2022/23	2023/24	2024/25
Türkiye	684000	765000	650000	785000
İtalya	50000	90000	87300	95000
ABD	69150	72400	84500	89000
Azerbaycan	60000	55000	65000	65000
Şili	45000	54000	65300	60800
Dünya Geneli Toplam	1165150	1230128	1122600	1264900

Dünya fındık üretimine bakıldığında, Türkiye'nin diğer ülkelere kıyasla açık ara en fazla fındık üreten ülke olduğu dikkat çekmektedir. Ülkemizin fındık üretiminde sağladığı bu liderlik, yalnızca fındık meyvesiyle sınırlı kalmayıp, fındık kabuğunun da önemli bir kaynak olarak değerlendirilmesiyle genişlemektedir. Özellikle fındık yetiştirilen bölgelerde, fındık kabuğu yüksek kalorili bir yakıt olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak, fındık kabuğunun bu potansiyeli, enerji üretiminden sanayiye kadar farklı alanlarda daha geniş çapta kullanılabilir. Bu değerli yan ürünün kullanım alanlarının artırılması, ülke ekonomisine büyük katkı sağlayacak hem çevresel hem de ekonomik sürdürülebilirlik açısından önemli fırsatlar yaratacaktır.

2023 yılına ait Türkiye'nin fındık üretim alanları, üretim miktarları ve fiyatlarına ilişkin detaylı bilgiler Çizelge 1.5'te sunulmuştur. Bu verilere göre, toplam fındık üretim alanı 7,5 milyon dekar olarak belirlenmiş, Ordu ili 2,3 milyon dekar ile en geniş üretim alanına sahip olmuştur. Aynı yılki toplam üretim miktarı 650 bin ton olup, bunun 199 bin tonu Ordu ilinde gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, 2024 yılının ilk beş ayında fındık üretici fiyatı ortalama 112,66 TL/kg olarak hesaplanmıştır [112].

Çizelge 1.5. Türkiye fındık sektörü 2018-2023 Dönemi verileri (x1000 ton).

	2018/19	2019/20	2020/21	2021/22	2022/23
Alan (1.000 da)	7284	7344	7345	7389	7467
Üretim (1.000 ton)	515	776	665	684	765
Tüketim (1.000 ton)	111	132	116	117	108
Yeterlilik derecesi (%)	445	564	553	561	683
İhracat	595	731	624	732	653

1.5. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Son zamanlarda yapılan çalışmalar, fındık kabukları da dahil olmak üzere farklı atık biyokütle hammaddelerinin çeşitli işlemler kullanılarak değerli ürünlere dönüştürülebileceğini göstermiştir.

Kauçuk kompozitlerde CB'nin tam veya kısmi ikamesi olarak fındık kabuğunun özelliklerini incelendiği çalışmada fındık kabuğu ve tahıl kabuğundan üretilen biyokömürün buhar aktivasyonu ile iyileştirme sonrasında karbon siyahına yakın veya onu aşan takviye özellikleri sunduğu gözlemlenmiştir. Bu işlem, biyokömürün yüzey

alanını ve gözenekliliğini artırarak kauçuk kompozitlerinde daha iyi bir dağılım ve güçlendirme sağlayarak kauçuk kompozitlerinin mekanik özelliklerini önemli ölçüde iyileştirdiği gözlemlenmiştir [113].

A. Bera ve ark.'nın sürdürülebilir lastik üretimi için yaptıkları araştırmada karbon siyahına alternatif olarak silikanın çeşitli formları kullanılmıştır. Çalışmada pirinç kabuğu, yumurta kabuğu gibi biyolojik bazlı dolgu maddeleri incelenmiş, pirinç kabuğundan elde edilen silika ile yapılan çalışmalar, modern lastik endüstrisinde karbon siyahına bir alternatif olarak değerlendirilmiştir. Yumurta kabuğu ise biyo-bazlı bir dolgu maddesi olarak kauçuk kompozitlerinde kullanılmış ve mekanik özelliklerin iyileştirilmesine yardımcı olmuştur. Yumurta kabuğu atığının, silika ile birlikte kullanılması kauçuk kompozitlerinde takviye etkisini artırmıştır [114].

Fındık kabuğu atıklarının biyokompozitlerde dolgu maddesi olarak kullanılma potansiyelinin araştırıldığı bir çalışmada, özellikle çevre dostu ve düşük maliyetli malzemeler elde etmek amacıyla FK ile Mater-Bi biyoplastikleri birleştirilmiştir. Çalışma sonucunda, fındık kabuğu tozunun biyokompozitlerin viskozitesini arttırdığı, mekanik dayanımını güçlendirdiği ve kristalizasyonu teşvik ettiği tespit edilmiştir. Ancak, FK'nin %30'dan daha yüksek oranlarda kullanılması, enjeksiyon kalıplama sürecinde işlenebilirliği zorlaştırmıştır. %10 FK içeren kompozitlerin elastik modülü ve darbe dayanımı önemli ölçüde iyileşmiştir, ancak FK oranı arttıkça mekanik özellikler azalmıştır. Çalışma, fındık kabuğu atıklarının geri dönüştürülerek sürdürülebilir biyokompozitler geliştirilmesinde başarılı bir alternatif olabileceğini göstermektedir [115].

Sintharm ve arkadaşları çalışmalarında, dağıtıcı ajan olarak sodyum aljinat ve çapraz bağlama için Kalsiyum klorür (CaCl_2) kullanarak siyah ve beyaz pirinç kabuğu külü (BRHA ve WRHA) ile güçlendirilmiş doğal kauçuk (NR) kompozitlerin geliştirilmesine odaklanmıştır. Çalışma, WRHA dolgulu kompozitlerin BRHA ile doldurulanlara kıyasla daha iyi mekanik özellikler gösterdiğini, BRHA bazlı kompozitlerin ise kopma anında daha iyi uzama sergilediğini ortaya koymuştur. CaCl_2 ile çapraz bağlama, gerilme mukavemetini daha da geliştirmiş ancak elastikiyeti azaltmıştır. Her iki kül takviye türü de toluene karşı kimyasal direnci artırmış ve filmler biyolojik olarak parçalanabilir nitelikte olup toprakta üç ay kaldıktan sonra ağırlıklarının %7,6-18,3'ünü kaybetmiştir. Bu bulgular, BRHA ve WRHA'nın kauçuk kompozitlerde çevre dostu takviye dolgu

maddeleri olarak biyolojik olarak parçalanabilir ve esnek elektronik malzemelerdeki uygulama potansiyelini göstermektedir [116].

Pirolitik biyokütle olarak hindistan cevizi kabuğundan elde edilen karbonize malzemenin, karbon siyahı yerine geçecek kauçuk dolgu malzemesi potansiyeli olarak incelendiği çalışmada, ticari karbon siyahı N772 ile karşılaştırıldığında benzer fizikokimyasal özelliklere sahip olduğu ve kauçukla uyumlu çalışabildiği görülmüştür. Pirolitik dolgu malzemesinin elastomerleri yeterince güçlendirdiği ve düşük enerji kayıplarına neden olan lastik yuvarlanma direnci gibi özelliklerde potansiyel sağladığı belirtilmiştir. Bu çalışma, karbon salınımını azaltma ve sürdürülebilir malzemeler kullanımını teşvik etme potansiyeliyle öne çıkmaktadır [117].

Yulaf samanının piroliz yöntemiyle işleyerek biyokömür üretmiş ve bu biyokömürün doğal kauçuk biyokompozitlerinde ticari karbon siyahının yerine alternatif bir dolgu malzemesi olarak kullanımın araştırıldığı bir çalışmada, biyokömürün kauçuk özelliklerini karşılayacak mekanik performansı sağladığı gözlemlenmiştir. Ancak, biyokömür içeren vulkanizatların termo-oksidatif yaşlanmaya karşı direnci düşük bulunmuştur. Bu nedenle, biyokömür kompozitleri yeterli düzeyde mekanik mukavemet sunarken, yaşlanma sürecine karşı daha hassas olduğu tespit edilmiştir [118].

Steven C. Peterson ve ekibi, fosil yakıtlarla elde edilen karbon siyahının kauçuk kompozitlerindeki yerini alabilecek yenilenebilir kaynakların geliştirilmesi üzerine yaptıkları çalışmada, Paulownia elongata ve Populus tremuloides gibi hızlı büyüyen sert ağaçlardan üretilen biyokömürler kullanılarak, doğal ve butadien kauçuk karışımıyla kompozitler hazırlamışlardır. Bu biyokömürler, karbon siyahının yerini %30 oranında alarak, çekme mukavemeti kaybı olmadan uzama ve tokluk özelliklerinde iyileşme sağlamıştır. Çalışma, biyokömürün, karbon siyahına sürdürülebilir bir alternatif olarak geliştirilme potansiyelini göstermektedir [119].

Sreelekshmi ve arkadaşlarının çalışmasında, doğal kauçuk içerisine eklenen kaolinin, fosforlanmış kaju fıstığı kabuğu sıvısı (PCNSL) ve hekzametildiamin (HMDA) ile modifiye edilmesinin etkileri incelenmiştir. Modifiye edilmiş kaolin, kauçuk karışımlarında işlenebilirliği artırmış, kürlenme süresini %76,8 oranında kısaltmış ve çekme dayanımında iyileşme sağlamıştır. Ayrıca, modifiye kaolin kullanılan karışımlarda daha iyi termal stabilite elde edilmiştir. Bu bulgular, modifiye edilmiş kaolinin özellikle

lastik sırt bileşikleri gibi uygulamalarda performansı artırmak için uygun bir dolgu maddesi olduğunu göstermektedir [120].

Yapılan literatür taraması, farklı biyokütle kaynaklarından elde edilen dolgu maddelerinin lastik ve polimer kompozitler üzerindeki etkilerini detaylı bir şekilde ele almakta ve bu örnekler, fındık kabuğundan elde edilen karbonun bisiklet lastiklerinde kullanılabilirliği ile ilgili araştırmam için sağlam bir zemin oluşturmaktadır. Literatür çalışmaları değerlendirildiğinde, hibrit formülasyonlar, yani FK ile karbon siyahı gibi geleneksel dolgu maddelerinin birleştirilmesi, performans ve sürdürülebilirlik arasında bir denge sağlamada önemli bir rol oynayabileceği sonucuna varılmıştır. Bu bağlamda, tezim kapsamında yürütülecek deneysel çalışmalar, literatürde var olan bilgiyi genişletecek ve fındık kabuğu kullanılarak üretilen dolgu maddelerinin bisiklet lastiklerindeki uygulanabilirliğini somut bir şekilde ortaya koyacaktır.

Bu çalışmada, bisiklet lastiğinin sırt bileşiğinde kullanılmak üzere beş farklı sırt karışımı formülasyonu geliştirilmiştir. Toplam dolgu içeriği sabit tutularak, tüm formülasyonlar 28 phr karbon esaslı dolgu içeriğiyle hazırlanmıştır. Başlangıç formülasyonunda yalnızca 28 phr ticari CB (N220) kullanılmış, FK içeriği ise 0 phr olmuştur. Daha sonraki formülasyonlarda, CB miktarı kademeli olarak 21, 14, 7 ve 0 phr'ye düşürülmüş; buna karşılık FK içeriği sırasıyla 7, 14, 21 ve 28 phr'ye çıkarılmıştır. Böylece, karbon siyahı miktarındaki azalma, eşdeğer oranda FK ile yer değiştirecek şekilde ayarlanmış ve toplam dolgu miktarı tüm karışımlarda sabit kalacak şekilde korunmuştur. Bu beş farklı formülasyon, standart olarak baz alınan ve sadece N220 içeren bisiklet lastiği reçetesi ile detaylı bir şekilde karşılaştırılmıştır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. MATERYAL

2.1.1. Kullanılan Materyaller

Bu deneysel çalışma için kullanılan malzemelerden, Doğal Kauçuk (NR) ve Karbon Siyahı (N220) OMSK Carbon Group (Rusya) tarafından temin edilmiştir. Stiren Bütadien Kauçuk (SBR) Kumho Petrochemical (Kore) tarafından sağlanmıştır. Fındık karbonu, Hit Mangal Fabrikası (Düzce, Türkiye) tarafından temin edilmiştir. Rejenere Kauçuk, Samsun Akın Rejenere Kauçuk ve Lastik Ayakkabı LTD. ŞTİ. tarafından sağlanmıştır. Naftenik yağ, çinko oksit, stearik asit, kükürt, 6PPD, TMQ ve MBTS, NS gibi diğer kauçuk bileşenleri, ticari olarak temin edilmiş ve ANLAS Anadolu Lastik A.Ş. (Düzce, Türkiye) tarafından sağlanmıştır.

2.1.2. Fındık Kabuğu Karbonu

Fındık kabuğu gibi lignoselülozik atıklardan karbon üretiminde en yaygın olarak piroliz yöntemi tercih edilmektedir [121]. Piroliz, maddelerin oksijen bulunmayan bir ortamda yüksek sıcaklığa maruz bırakılmasıyla gerçekleşen bir bozunma sürecidir. Bu ısıl işlem, genellikle endo-termik özellik taşır ve maddenin yapısına bağlı olarak biyo-yag, gaz ve katı kalıntı (char) gibi çeşitli ürünler ortaya çıkarır. Katı ürünün karbonizasyon derecesi ve yapısal kalitesi artırılmak istendiğinde, piroliz işlemi genellikle 550–650 °C sıcaklık aralığında uygulanmaktadır [122].

Fındık kabuğundan karbon elde etme süreci, öncelikle hammadde hazırlığı ile başlamıştır. Fındık kabukları, işleme başlamadan önce fındıktan ve yapraklardan tamamen ayrılmış olmalıdır. Bu adım, homojen bir piroliz süreci sağlamak için gereklidir. Şekil 2.1’de, piroliz işlemine alınmadan önce depolanan fındık kabukları gösterilmektedir. Bu alanda depolanan fındık kabukları, kurutma işlemine tabi tutulmadıkları için yüksek oranda nem içerebilmektedir. Malzeme taşıma sisteminin kullanılması, kabukların kurutma fırınlarına kolay bir şekilde taşınmasını sağlayarak işleme verimliliğini artırmakta ve üretim sürecini optimize etmektedir.



Şekil 2.1. Piroliz işlemine alınmadan önce depolanan fındık kabukları.

Hazırlık aşaması tamamlanan fındık kabukları, içerisindeki nemin uzaklaştırılması amacıyla yaklaşık 100-120 °C’de ön kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Bu kurutma işlemi, piroliz sırasında enerji kaybını en aza indirmek ve sürecin verimliliğini artırmak için kritik bir adım olarak gerçekleştirilmiştir. Kurutulan kabuklar, Şekil 2.2’de görülen piroliz reaktörüne beslenmiş ve bu reaktörde oksijensiz bir ortamda, atmosfer basıncında ve 550-650 °C sıcaklıkta termal bozundurulmaya tabi tutularak kimyasal bağları parçalanmıştır. Bu işlem sonucunda üç ana ürün elde edilmiştir: katı karbon materyali olan biyokömür, CO ve H₂ gibi yanıcı gazlar ile pirolitik yağ olarak bilinen sıvı yan ürünlerdir. İşlem sonrası elde edilen karbon tozları, lastik uygulamalarına uygun boyutlarda (yaklaşık 50–60 nm) dolgu maddesi olarak kullanılmak üzere hava geçirmez kaplarda güvenli bir şekilde depolanmıştır.



Şekil 2.2. Fındık kabuğundan karbon elde etmek için kullanılan piroliz reaktörü.

Piroliz işlemi tamamlandıktan sonra elde edilen fındık kabuğu kaynaklı karbon tozları Şekil 2.3'te gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Piroliz işlemi sonucunda elde edilen karbon tozları.

2.2. KARIŞIM REÇETELERİNİN BELİRLENMESİ

Bu çalışmada, tarımsal atık olarak fındık kabuğundan elde edilen karbon siyahının bisiklet lastiği imalatında kullanımı ve imal edilen malzemenin mekaniksel özelliklerinin incelenmesi için 5 farklı phr oranlarında FK içeren sırt karışım formülasyonları belirlenmiştir. Klasik karbon siyahı ile hazırlanan referans reçeteye VRef, FK ile hazırlanan reçetelere ise artan karbon miktarı sırasında göre; V1, V2, V3 ve V4 ile adlandırma yapılmıştır. Geliştirilen karışımların kodları ve bileşenleri Çizelge 2.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Karışımların kodları ve karbon bazlı bileşen oranları.

Karışım Kodu	FK (phr)	CB (phr)	Açıklama
VRef	0	28	Tamamen karbon siyahı içerir
V1	7	21	Düşük oranlı FK ikamesi
V2	14	14	FK ve CB eşit oranlı
V3	21	7	Yüksek oranlı FK ikamesi
V4	28	0	Tamamen FK içerir

Kauçuk hamur reçeteleri genel olarak dolgu maddeleri, vulkanizasyon ajanları (hızlandırıcılar aktivatörler), yumuşatıcılar, yaşlanmayı önleyiciler (koruyucular), proses kolaylaştırıcılardan oluşmaktadır. Bu çalışmada, toplam siyah dolgu içeriği 28 phr’de sabitlenmiş ve geleneksel CB miktarı kademeli olarak azaltılarak eşdeğer miktarda FK ilave edilmiştir. Böylece FK ikamesinin çekme dayanımı ve aşınma direnci gibi temel performans göstergelerine etkisi karşılaştırmalı olarak izlenebilecektir. Formülasyondaki diğer tüm bileşenlerin sabit tutulması ise farklılıkların yalnızca bu dolgu ikamesinden kaynaklandığına dair güvence sağlayarak, test sonucu verilerinin istatistiksel olarak daha güvenilir biçimde yorumlanmasına olanak tanıyacaktır. Böylece elde edilen çok yönlü veri analizleri, biyokökenli dolgunun geleneksel karbon siyahına alternatif olup olamayacağını bütünsel bir bakışla yanıtlamaya yardımcı olacaktır. Hazırlanan reçetelerin formülasyon detayları ise Çizelge 2.2’de phr cinsinden verilmiştir.

Çizelge 2.2. Reçete formülasyonları.

Hammaddeler	VRef (phr)	V1 (phr)	V2 (phr)	V3 (phr)	V4 (phr)
Doğal Kauçuk	20	20	20	20	20
SBR	35	35	35	35	35
Rejenere Kauçuk	90	90	90	90	90
Karbon Siyahı	28	21	14	7	0
Fındık Kabuğu Karbonu	0	7	14	21	28
Proses Yağı	3	3	3	3	3
Beyaz Dolgu (Kalsit)	10	10	10	10	10
Çinko Oksit	5	5	5	5	5
Stearik Asit	1	1	1	1	1
Koruyucular (6PPD, TMQ, M.WAX)	4	4	4	4	4
Reçine	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Hızlandırıcılar (MBTS, CBS)	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Kükürt	2	2	2	2	2

Bisiklet lastiği için kauçuk bileşiği, Şekil 2.4'te belirtilen bileşenler banbury tipi karıştırıcıda karıştırılarak hazırlanmıştır. Karışım sürecinde önce ana elastomerler (NR ve SBR) eklenerek homojen bir tabaka elde edilene kadar karıştırma işlemine devam edilmiştir. Bu elastomerler, karışımın temelini oluşturur ve genellikle homojen bir yapı elde edilene kadar karıştırılır. Bu aşamayı takiben, dolgu maddeleri (N220, FK, silika gibi) eklenerek karışıma tamamen entegre edilmesi sağlandıktan sonra proses yağları ve plastikleştiriciler eklenmiştir. Son aşamada ise antioksidanlar, yaşlanma karşıtı maddeler ve kürlenme ajanları (kükürt ve hızlandırıcılar gibi) eklenerek karışım tam olarak harmanlanmıştır. Ana kademe ve son kademe hamurlarının hazırlanmasında banbury tipi karıştırıcı kullanılmıştır [123].



Şekil 2.4. Banbury tipi karıştırıcı.

Karışım reçetelerine uygun olarak belirlenen bisiklet lastiği hamuru bileşenlerinin Banbury hattına yüklenme süreci Şekil 2.5’te gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Bisiklet lastiği hamuru bileşenlerinin banburye sevki.

Çizelge 2.3'te lastik hamuru hazırlama aşamaları süreleriyle birlikte verilmiştir.

Çizelge 2.3. Lastik hamuru hazırlama süreci.

Ana kademe	Süre (dk)
Kauçuklar (NR, SBR)	0
CB/FK + Kimyasallar + Proses yağları	3,5 -4
Mil boşaltma	15 -17
Son kademe	Süre (dk)
Ana kademe karışımı	0
Pişiriciler	3 – 3,5
Mil boşaltma	7-8,5

Belirlenen formülasyonlara uygun olarak hazırlanan son kademe hamurdan, mekanik ve kimyasal özelliklerinin değerlendirilmesi amacıyla test numuneleri alınmıştır. Bu numuneler, üretim standartlarını karşılayıp karşılamadığını belirlemek üzere kapsamlı analizlere tabi tutulmuş ve elde edilen veriler, belirlenen formülasyonların performans ve dayanıklılık özelliklerini doğrulamak için kullanılmıştır. Yapılan testler sonucunda, hamurun tasarlanan kriterlere uygunluğu değerlendirilmiş ve üretim sürecinin sonraki aşamalarına geçiş sağlanmıştır.

2.3. METOTLAR

2.3.1. İyot Sayısı (Iodine Number) Testi

İyot sayısı, bir dolgu maddesinin spesifik yüzey alanını nicel olarak ifade etmekte olup, özellikle karbon bazlı dolgu maddelerinin kauçuk matrisine entegrasyon kapasitesini değerlendirmede kullanılmaktadır. Yüksek iyot sayısı, dolgu maddesinin daha geniş bir yüzey alanına sahip olduğunu ve bu sayede matrisle daha etkili bir fiziksel ve kimyasal etkileşim kurabileceğini göstermektedir. Bu test, karbon örneğinin iyot çözeltisiyle etkileşime sokulması ve belirli bir süre sonunda çözeltideki serbest iyot miktarının titrasyon yöntemiyle belirlenmesi esasına dayanmaktadır. Ölçüm sonuçları miligram iyot / gram karbon (mg/g) cinsinden raporlanmaktadır [124].

2.3.2. İnce Taneli Malzeme Oranı (%) Tayini (325 Mesh Elek Analizi)

Bu test, karbon bazlı dolgu maddelerinde bulunan ince partiküllerin oranını belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Testte, yaklaşık 45 mikron açıklığa sahip 325 mesh numaralı elek kullanılarak, karbon numunesi belirli bir süre boyunca titreşimli eleme işlemine tabi tutulmuştur. Eleme sonucunda, 45 mikron altı fraksiyona sahip ince tanelerin ağırlıkça yüzdesi hesaplanmış ve bu oran “İnce Taneli Malzeme Oranı (%)” ve “325 Mesh Elek Geçiş Oranı” olarak raporlanmıştır. Bu değer, malzemenin partikül boyutu dağılımı hakkında bilgi verirken; dolgu maddesinin özgül yüzey alanı, dispersiyon davranışı ve kauçuk matris ile olan fiziksel etkileşimi üzerinde doğrudan etkilidir. İnce partikül içeriği yüksek olan malzemeler genellikle daha büyük yüzey alanına sahiptir. Bu durum, vulkanizasyon kinetiğini, modülüs gibi mekanik özellikleri ve dolgu-matris etkileşimini önemli ölçüde etkileyebilmektedir. 325 mesh elek yöntemi, karbon bazlı dolgu maddelerinin kalite kontrolünde yaygın olarak tercih edilen güvenilir ve pratik bir analiz tekniğidir [125]. Bu testin uygulama süreci Şekil 2.6’da gösterilmiştir.



Şekil 2.6. FK’ye ait 325 mesh elek testi uygulaması.

2.3.3. Yağ Emme Numarası (OAN) Testi

Yağ Emme Numarası (Oil Absorption Number, OAN) testi, karbon siyahının yağ emme kapasitesini belirlemek amacıyla uygulanmakta olup, dolgu maddesinin elastomer matrisinde oluşturacağı yapısal karakter hakkında bilgi vermektedir. Bu testte, genellikle dibutil ftalat (DBP) gibi bir yağ karbon numunesine kademeli olarak eklenmekte ve belirli bir kıvama ulaşana kadar bu işlem sürdürülmektedir.

Karbon malzemenin belirli bir plastisite seviyesine ulaşmasıyla, yağ emme kapasitesi ölçülmekte ve sonuçlar mililitre/100 gram (ml/100g) biriminde raporlanmaktadır. Yüksek OAN değeri, karbon siyahının elastomer içerisinde daha kompleks ve hacimli bir yapı oluşturma eğiliminde olduğunu göstermektedir [126]. FK numunesine ilişkin OAN testi uygulama aşamaları Şekil 2.7’de gösterilmektedir.



Şekil 2.7. FK’nin OAN testi yapım aşaması.

2.3.4. Kül Testi

Kül analizi, kauçuk bileşiğinin içeriğini ve kimyasal saflığını değerlendirmek amacıyla uygulanan temel yöntemlerden biri olup, yaklaşık 900 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen yakma işlemiyle numunenin inorganik kalıntısı belirlenmektedir. Bu test, kauçuk yapısında istenmeyen yabancı maddelerin veya dolgu fazlasının varlığını tespit etmeye yönelik olarak kullanılmaktadır [127]. Yanma sonucunda elde edilen kül miktarı, bileşiğin inorganik içerik oranını yansıtmakta ve kimyasal saflık düzeyine ilişkin önemli veriler sunmaktadır. Böylelikle, kauçuk bileşiğinin kalite kontrolü sağlanmakta ve formülasyonun teknik gerekliliklere uygunluğu değerlendirilmektedir. Kül testi, Nüve marka Dry Heat Sterilizer cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. FK numunesine ait kül testine ilişkin numune görseli ve kullanılan test cihazı Şekil 2.8’de sunulmaktadır.



Şekil 2.8. a) Kül fırını b) FK'nin kül testi numunesi.

2.3.5. Yoğunluk Testi

Yoğunluk, elastomer malzemenin belirli bir sıcaklıkta birim hacminin kütlesidir. Bu test, TS 2827 standardına göre yapılmıştır. Elastomerin metre gramajının belirlenmesi ve maliyet hesaplaması açısından önemli bir testtir. Yüzeyleri düzgün, çatlak ve toz bulunmayan deney parçaları alınarak önce havada, ardından su içerisinde tartılmış ve Mettler Toledo yoğunluk ölçme cihazı (Şekil 2.9) ile yoğunluk ölçümü gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.9. Mettler Toledo yoğunluk ölçme kiti.

2.3.6. Mooney Scorch (SC) ve Mooney Viskozite (MV) Testi

Mooney Scorch Testi (Sc), kauçuk karışımlarının ısınma davranışını ve vulkanizasyon özelliklerini değerlendirmek amacıyla 135°C’de 20 dakika boyunca, ASTM D1646 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Aynı şekilde, Mooney Viskozite (MV) Testi de ASTM D1646 standardına uygun olarak 120°C’de (1+4) dakika süreyle yapılmıştır. Bu test, ham kauçuğun akış ve viskozite özelliklerini değerlendirmek için yapılmıştır. Viskozitenin düşük olması, kauçuk bileşiğinin daha yumuşak olduğunu, yüksek viskozitenin ise daha sert bileşiklere işaret ettiğini ve bu durumun işlenebilirliği doğrudan etkilediğini göstermektedir [128],[129]. Her iki test de Şekil 2.10’da gösterilen EKTRON MV 2001M cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.10. EKTRON MV 2001M test cihazı.

2.3.7. Reometre Testi

Reometre testi, kauçuk endüstrisinde yaygın olarak kullanılan ve kauçuk karışımlarının vulkanizasyon davranışlarını değerlendirmede kritik bilgiler sağlayan bir yöntemdir. Bu test, karışımların işlenebilirliği ve vulkanizasyon sürecinin kontrol edilebilmesi için büyük önem taşıyan parametrelerin belirlenmesine olanak tanır. Reometre testi ile elde edilen ML ve MH, pişmeye başlama süresi (t_{s2}) ve tam pişme süresi (t_{90}) gibi veriler, kauçuk karışımlarının vulkanizasyon sürecinin üretim koşullarına uygunluğunu değerlendirir. Bu veriler, karışımların optimum vulkanizasyon koşullarında işlem görmesini sağlayarak nihai ürün performansını iyileştirir. Reometre Testi, Moving Die Rheometer (MDR) ile gerçekleştirilmiş olup, ASTM D5289 ve ISO 6502 standartlarına uygun olarak yapılmıştır [130]. Test sırasında, hazırlanan karışımlar 195°C 'de 5 dakika süreyle teste tabi tutulmuş ve elde edilen vulkanizasyon değişkenleri, fındık karbonu miktarının kauçuk karışımındaki etkilerini değerlendirmek amacıyla kaydedilmiştir. Testler, Şekil 2.11'de gösterilen EKTRON MDR 2000S cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.11. EKTRON MDR 2000S- reometre test cihazı.

2.3.8. Fizikomekanik Testler

Bu çalışmada, farklı dolgu oranlarına sahip kauçuk karışımlarının fizikomekanik özellikleri, çeşitli standart test yöntemleri doğrultusunda değerlendirilmiştir. Fizikomekanik testler, 170 °C sıcaklıkta 10 dakika süreyle presleme yöntemiyle vulkanize edilen bow tie (kelebek) şekilli numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Her bir test, karışımların mekanik dayanımı, elastikiyeti, rijitliği, yüzey sertliği, aşınma direnci ve yırtılma dayanımı gibi temel performans kriterlerini ortaya koymak amacıyla planlanmıştır.

Çekme mukavemeti, uzama (%) ve %300 modülüs ölçümleri, ASTM D412 standardına uygun olarak, vulkanize kauçuk ve termoplastik elastomerlerin çekme özelliklerini belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu testlerde Şekil 2.12’de görülen EKTRON-TS-2000 marka çekme test cihazı kullanılarak yapılmıştır. Çekme testleri, malzemenin gerilme altında nasıl davrandığını belirlemek için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Ölçümler sayesinde malzemenin kopma anındaki maksimum gerilme direnci, kopma anında ulaştığı deformasyon oranı (uzama) ve %300 oranındaki uzama sırasında

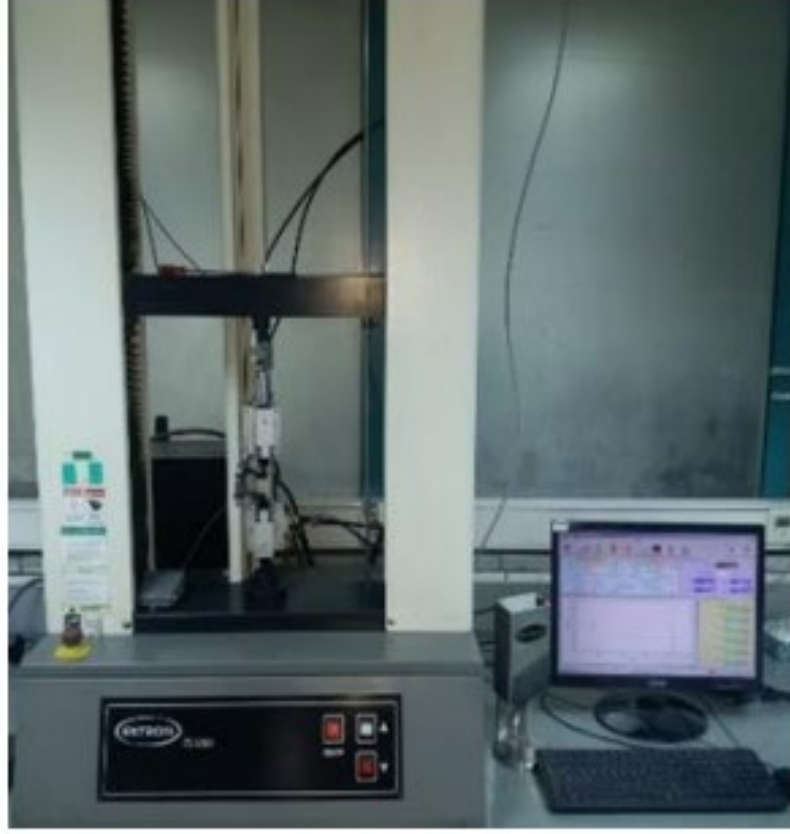
gösterdiği modülüs değeri belirlenmiştir. Bu veriler, karışımların hem dayanım hem de elastikiyet düzeyleri hakkında kapsamlı bilgi sunmuştur.

Sertlik ölçümleri, Shore A ölçeğinde yapılmış olup, kauçuk yüzeyinin sabit bir kuvvete karşı gösterdiği direnci belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu test ile karışımın rijitliği, dış etkilere karşı yüzeysel dayanıklılığı ve uygulama ortamındaki deformasyon eğilimi analiz edilmiştir.

Aşınma testleri, 170 °C sıcaklıkta 10 dakika süreyle yapılmış ve hem aşınma yüzdesi (%) hem de aşınma hacmi (mm³) parametreleri değerlendirilmiştir. Bu kapsamda, malzemenin yüzeyinde meydana gelen kayıplar miktar ve oran bazında ölçülmüş, karışımların sürtünme, mekanik yıpranma ve dayanım özellikleri karşılaştırılmıştır. Elde edilen aşınma verileri, dolgu türü ve oranının aşınma direnci üzerindeki etkisini doğrudan göstermiştir.

Yırtılma mukavemeti testleri, ASTM D624 standardına uygun şekilde gerçekleştirilmiş ve numunelerin darbe etkisi altında bütünlüğünü ne ölçüde koruyabildiği değerlendirilmiştir. Yırtılma testi sırasında hem yırtılma kuvveti (kg) hem de yırtılma mukavemeti (kg/cm) ölçülmüş, bu da kauçuk malzemenin yırtılmaya karşı gösterdiği direnç hakkında nicel veri sağlamıştır.

Tüm bu fizikomekanik testler, kauçuk karışımlarında dolgu maddesi tipi ve oranının malzeme özellikleri üzerindeki etkisini detaylı biçimde ortaya koymuş ve performans kriterlerine dayalı karşılaştırmalı bir analiz yapılmasına olanak tanımıştır.



Şekil 2.12. EKTRON TS 2000- çekme test cihazı.

2.3.9. Yüzey Analizi

Scanning Electron Microscopy (SEM), yüzey üzerine odaklanarak yüksek çözünürlüklü görüntüler elde edilmesini sağlar. Bu yöntem, malzeme yüzeyindeki gözeneklilik, çatlaklar, partikül boyutları ve yüzey morfolojisi gibi detayların incelenmesi için kullanılır [131]. Çalışmada, FK ve ticari CB numuneleri SEM analizi ile karakterize edilmiştir. SEM analizi, Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (DÜBİT) gerçekleştirilmiştir. Mikro yapı incelemeleri, enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) dedektörü ile donatılmış olan Quanta FEG 250 (FEI, Hollanda) marka cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu cihaz, Şekil 2.13'te gösterilmiştir.



Şekil 2.13. SEM- EDS cihazı.

SEM görüntülerinin başarılı bir şekilde elde edilebilmesi için numunelerin dikkatlice hazırlanması büyük önem taşır. Kaliteli görüntüler alabilmek amacıyla kauçuk karışımı numunelerin yüksek iletkenliğe sahip olması gerekmektedir. Aksi halde, görüntülerin netliği ve detaylılığı istenen seviyeye ulaşamayabilir. Özellikle düşük elektrik iletkenliğine sahip kauçuk numunelerde, iletkenliği artırarak daha iyi mikro yapı görüntüleri elde edebilmek için yüzey kaplama işlemi yapılır. Bu nedenle, hazırlanan numuneler SEM analizinden önce altın ile kaplanmıştır.

EDS görüntüleri, kompozitlerdeki elementlerin ve bunların miktarlarının tespit edilmesinde kullanılır. Numunelerin SEM görüntüleri üzerinden gerçekleştirilen EDX analizleri, kompozisyonu oluşturan elementlerin belirlenmesine olanak tanır. Bu sayede, elementlerin dağılımı ve mikro yapı içindeki yerleşimleri ortaya çıkarılır [132]. Böylece bisiklet lastik sırtı karışımını oluşturan malzemelerin birbirleriyle olan etkileşimleri ve mekanik özellikleri hakkında yorum yapılabilir. Bu amaçla, numunelerin SEM görüntüleri kullanılarak EDS analizleri gerçekleştirilmiştir.

2.3.10. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Karışımların termal bozunma özellikleri, Sampa A.Ş.'nin Ar-Ge merkezi test laboratuvarında gerçekleştirilen Termogravimetrik Analiz (TGA) ile incelenmiştir. TGA analizleri, PERKIN ELMER Thermogravimetric Analysis (TGA PYRIS I) cihazı kullanılarak yapılmış olup (Şekil 2.14), karışımların termal bozunma özellikleri detaylı olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 2.14. TGA analizlerinin gerçekleştirildiği TGA PYRIS I cihazı.

Kauçuk karışımlarının TGA süreci, örnek hazırlığı ile başlatılmıştır. Bu aşamada, kauçuk karışımı homojen bir şekilde hazırlanarak analiz için birkaç miligramlık küçük bir miktar TGA cihazına yerleştirilmiştir. Ardından TGA cihazında örnek, oda sıcaklığından başlayarak 10°C/dakika olacak şekilde ısıtılmıştır. 600°C'ye kadar Azot (N₂) atmosferinde, 600°C'den 800°C'ye kadar hava (O₂) atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Azot atmosferi, oksidatif ayrışmayı önleyerek kauçuk karışımlarının saf termal ayrışmasının incelenmesine olanak tanırken, hava atmosferi oksidatif ortamda malzemenin termal ve oksidatif dayanıklılığını analiz etmek için kullanılmaktadır. Örnek ısıtıldıkça kauçuk malzemesindeki buharlaşma, bozunma ve kimyasal reaksiyonlar

sonucu ağırlık kaybı meydana gelir ve bu kayıplar ölçülmektedir. Farklı sıcaklık aralıklarında oluşan bu kayıplar, kauçuğun içerdiği bileşenlerin ayrışma sıcaklıklarını göstermektedir. Elde edilen TGA eğrisi, malzemenin ağırlık kaybı ve sıcaklık ilişkisini vermekte ve böylece kauçukta kullanılan katkı maddelerinin ya da dolgu malzemelerinin termal kararlılığı bu eğrilerde belirlenebilmektedir [133].

2.3.11. Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi Analizi (FTIR)

FTIR spektroskopisi, incelenecek numunenin makromoleküllerindeki fonksiyonel grupların titreşimlerinden kaynaklanan yapısal, bileşimsel ve fonksiyonel bilgilerin elde edilmesine olanak tanıyan bir analiz yöntemidir. Bu teknik, lastik endüstrisinde yaygın olarak tercih edilmektedir çünkü lastik karışımlarının kimyasal bileşimini, özellikle takviye edici lifler ve dolgu maddelerinin varlığını belirlemekte önemli bir rol oynar. FTIR analizleri, lastik karışımlarında kullanılan doğal kauçuk, stiren-bütadien kauçuk (SBR) gibi bileşenlerin ve diğer kimyasal katkı maddelerinin tespit edilmesini sağlar. Bu sayede, bilinen referans malzemelere ait spektrumlar ile numuneden elde edilen spektrumlar karşılaştırılarak spesifik takviye malzemelerinin ya da fonksiyonel grupların varlığı ortaya konulabilir [134].

Bu çalışmada FTIR analizleri, Sampa A.Ş.'nin Ar-Ge Merkezi test laboratuvarında, PERKIN ELMER Spectrum Two Fourier Transform Infrared spektrometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.15). Cihaz, tek yansımali ATR (diamond/ZnSe, 45° kırılma açılı) aksesuarıyla yapılandırılmıştır ve geniş bir dalga sayısı aralığında yüksek duyarlılıkla veri toplayabilmektedir. Bu sayede, analiz edilen numunelerdeki fonksiyonel grupların karakteristik titreşim modları belirlenerek ayrıntılı kimyasal yapı bilgisi elde edilmiştir.

Analizlerde, vulkanize bisiklet sırt lastiği kompozitlerinden yaklaşık 10 mm çapında ve ~2 mm kalınlığında disk numuneler kullanılmıştır. Numuneler, ATR kristalinin yüzeyini tamamen kaplayacak şekilde yerleştirilmiş ve yaklaşık 100 N'luk baskı kuvveti uygulanarak sabitlenmiştir. Spektrumlar, 4000–600 cm^{-1} dalga sayısı aralığında, 4 cm^{-1} spektral çözünürlükte ve 32 tarama ortalamasıyla, 23±2°C oda sıcaklığında kaydedilmiştir.

FTIR analizlerinin amacı, deneme karışımlarındaki FK gibi biyolojik dolgu maddelerinin kauçuk matrisindeki etkilerini, fonksiyonel gruplar açısından inceleyerek malzeme bileşenlerinin kimyasal uyumluluğunu değerlendirmektir.



Şekil 2.15. FTIR analizlerinin yapıldığı cihaz.

2.3.12. Payne Etkisi Testi

Payne etkisi, dolgu maddesi içeren kauçuk karışımlarında gözlemlenen doğrusal olmayan viskoelastik bir davranış türüdür. Hazırlanan karışım formülasyonlarında gözlemlenen Payne etkisi, dinamik gerininin bir fonksiyonu olarak depolama modülünü (E') tanımlamaktadır. Bu etki, dolgu maddelerinin kauçuk matrisindeki dağılım ve kümelenme eğilimlerini, dolgu-polimer etkileşimlerini ve dolgu ağlarının bozulma dinamiklerini değerlendirmek amacıyla kullanılmaktadır. Depolama Modülü (E'): Y-ekseninde Pa cinsinden verilen depolama modülü (E'), karışımın elastik davranışını gösterir. Daha yüksek E' , malzemenin sertliğini ve dolgu-parçacıklarının güçlü bir şekilde bağlı olduğunu ifade eder. Dinamik gerinim (strain), (X-ekseninde): malzemenin gerinim altında ne kadar esnediğini ve bu gerinimlere karşı nasıl tepki verdiğini gösterir. Kauçuk karışımlarına gerinim uygulandığında, özellikle düşük gerinim seviyelerinde depolama modülü (E' veya G') yüksektir, çünkü dolgu tanecikleri birbirleriyle temas ederek sürekli bir ağ oluşturmaktadır. Gerinim arttıkça bu dolgu-dolgu ağları koparak dolgu-kauçuk ara

yüzeyindeki bağların bir kısmı zayıflamakta, bunun sonucunda depolama modülü belirgin biçimde azalmaktadır [135].

Payne etkisinin kauçuk sistemlerinde bu şekilde ortaya çıkışı, kullanılan dolgu miktarı ile dolgu-dolgu ara yüzeyindeki bağlanma özelliklerine bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Bu çalışmada, beş farklı formülasyona ait kauçuk karışımlarının Payne etkisi, dinamik mekanik analiz (DMA) cihazı kullanılarak analiz edilmiştir. Payne etkisi analizi, Sampa A.Ş.'nin Ar-Ge merkezi test laboratuvarında, ACOEM METRAVIB DMA +1000 cihazı (Şekil 2.16) kullanılarak, 60°C sıcaklıkta ve 1 Hz frekansında gerçekleştirilmiştir. Deney kapsamında, başlangıç deformasyon değeri %0,01 olarak belirlenmiş ve maksimum %100 deformasyona kadar çıkılmıştır. Gerinim değerleri ise 0.1, 0.2, 0.5, 1, 10, 20 ve 50 olmak üzere yedi farklı noktada incelenmiştir. Deneyin amacı, her bir karışımın düşük ve yüksek gerinim seviyelerindeki elastik modül değişimini gözlemleyerek, lastik bileşenlerinin iç yapısındaki FK dolgu maddesinin ağ yapısı dayanıklılığını ve bağ kuvvetini değerlendirmektir.



Şekil 2.16. Payne etkisinin incelendiği METRAVIB DMA +1000 cihazı.

2.3.13. Plunger Testi

TSE 11187 "Karayolu Taşıtları- Bisikletler- Lastikler ve Jantlar- Dış Lastikler" standardının 2.3.6. maddesi olan Plunger Testi diğer adıyla delinme enerjisinin tayini testi, lastiklerin zorlu yol koşullarına karşı dayanıklılığını değerlendirmek için kullanılan kritik bir testtir. Bu test, TSE 11187 standardında belirtilen prosedürlere tam uyumlu şekilde gerçekleştirilmiştir. Test sırasında lastik, uygun ebatlarda bir janta monte edilmiş, 0.343 N/mm² basınçla şişirilmiş ve standart laboratuvar koşullarında bir saat boyunca bekletilmiştir. Bu bekleme süresi, lastiğin iç basıncının test sırasında stabil bir durumda olmasını sağlamak için uygulanmıştır.

Ardından, 8±0.1 mm çapında bir piston başlığı lastiğin sırt kısmına dikey olarak 50±2.5 mm/dk hızında itilerek kuvvet uygulanmıştır. Bu işlem, lastik delinme noktasına ulaşana kadar devam ettirilmiştir. Delinme noktasına kadar olan penetrasyon mesafesi ve bu sırada uygulanan kuvvet, lastiğin delinme enerjisini belirlemek amacıyla ölçülmüştür. TSE 11187 standardına göre, lastiklerin bu testi geçebilmesi için minimum delinme enerjisinin 6.9 J olması gerekmektedir. Bu gereklilik, lastiğin yeterli direnç göstermesini sağlayarak kullanıcı güvenliği açısından önemli bir kriter sunmaktadır. Plunger Testi, Anlas Ar-Ge Merkezi'nde gerçekleştirilmiş olup, test sırasında kullanılan ekipmanlar lastiğin delinme enerjisini doğru bir şekilde ölçebilecek kapasitededir. Bu test sırasında kullanılan test makinesi ve ekipmanların görselleri, Şekil 2.17'de sunulmuş olup, lastiğin delinme direncini kapsamlı ve doğru bir şekilde analiz etme amacını taşımaktadır.



Şekil 2.17. a) Plunger test cihazı b) Test anından görsel.

Lastiklerin delinme enerjisi TSE 11187 "Karayolu Taşıtları- Bisikletler- Lastikler ve Jantlar- Dış Lastikler" standardının 2.3.6.4- Hesaplama ve Sonuçların Gösterilmesi maddesinde yer alan aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanır (Denklem 1.1).

$$W = \frac{F \times P}{2} \quad (1.1)$$

Burada:

W: Delinme Enerjisi (J)

F: Delinme anındaki kuvvet, N,

P: Pistonun kat ettiği mesafe, m ifade etmektedir.

2.3.14. Yol Mukavemeti Testi

Yol Mukavemeti Testi, TSE 11187 "Karayolu Taşıtları- Bisikletler- Lastikler ve Jantlar- Dış Lastikler" standardının 1.2.3.8. maddesi uyarınca, lastiklerin dayanıklılığını ve uzun süreli performansını değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. TSE 11187 standardı, 26 inç ve üzeri boyutlarda lastikler için minimum 5000 km koşma mesafesi gerekliliğini öngörmektedir. Testin başarılı sayılabilmesi için, test sonunda jant üzerinde herhangi bir deformasyon, sırt lastiğinde kopma ya da lastiğin katmanları arasında çatlak oluşmaması şarttır. Bu koşullar sağlandığında, lastik güvenli ve uzun ömürlü bir kullanım için uygun olarak kabul edilmektedir.

Testler, Anlas Ar-Ge Merkezi'nde gerçekleştirilmiş olup, kullanılan test cihazları, lastiklerin dayanıklılığını standart koşullar altında hassas bir şekilde ölçmek üzere tasarlanmıştır. Bu cihazlar, test süresince lastiklerin mukavemet seviyelerini değerlendirerek aşınma ve yıpranma belirtilerini tespit etme imkanı sunmaktadır. Şekil 2.18'de test cihazının üstten ve yandan görselleri verilmiş olup, yapısı ve çalışma prensipleri, lastik numunelerinin en gerçekçi koşullarda test edilmesine imkan sağlayacak şekilde düzenlenmiştir. Bu sayede, yol mukavemeti testinin sonuçları, lastiklerin performans ve güvenlik özelliklerini kapsamlı olarak değerlendirmek üzere doğrulanmıştır.



Şekil 2.18 Yol mukavemet test cihazı üstten görseli b) Yandan görseli.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. ÇALIŞMADA KULLANILAN KARBON SİYAHİ TÜRLERİNİN FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

FK ve N220'nin ince toz içeriği, iyot değeri, yağ emilimi ve kül içeriği gibi parametreler de dahil olmak üzere fiziksel ve kimyasal özelliklerinin karşılaştırması Çizelge 3.1'de gösterilmektedir.

Çizelge 3.1. FK ve N220'nin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin karşılaştırılması.

	FK	N220
İnce Taneli Malzeme Oranı (%)	1,825	1,21
İyot Sayısı (Iodine) (mg/g)	30,7	121
325 Mesh Elek	0,032	0,024
OAN/DBPA (ml/100g)	62,4	114
Kül Miktarı (%)	2,15	0,4

FK ve N220'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri, kauçuk karışımlarında dolgu maddesi olarak uygunluklarını değerlendirmek amacıyla karşılaştırılmıştır.

İnce Taneli Malzeme Oranı (%): FK'de ince taneli malzeme oranı %1,825 iken, N220'de %1,21'dir. Bu değer, FK'nin daha yüksek bir ince taneli malzeme oranına sahip olduğunu göstermektedir. Bu da dolgu yapısının daha fazla ince tanecik içerdiği anlamına gelmektedir. İnce tanecik oranının yüksek olması, FK dolgusunun karışım içinde daha farklı bir dağılım sağlayabileceğini göstermektedir.

İyot Sayısı (Iodine) (mg/g): İyot sayısı, yüzey alanının bir göstergesi olarak kabul edilir. FK'nin iyot sayısı 30,7 mg/g iken, N220'nin iyot sayısı 121 mg/g'dir. Bu fark, N220'nin daha yüksek bir yüzey alanına sahip olduğunu gösterir. Daha yüksek yüzey alanı, dolgu maddesinin kauçuk matrisine daha iyi yapışabilme ve daha yüksek takviye edici özellikler sağlayabilme potansiyeline işaret eder. N220, bu özellik bakımından FK'ye göre daha üstün gözükmektedir.

325 Mesh Elek: FK için 0,032, N220 için 0,024 olarak verilmiştir. Bu değer, daha küçük partiküllerin miktarını ifade eder. FK'nin bu değeri N220'den daha yüksektir; dolayısıyla FK daha fazla ince partikül içerebilir. İnce partiküllerin oranı arttıkça dolgunun matrisle etkileşimi değişebilir, bu da dolgunun katkı sağlama derecesini etkileyebilir.

DBPA Yağ Emme Test (ml/100g): Yağ emme numarası, dolgu maddesinin yağ absorpsiyon kapasitesini ölçer. FK için 62,4 ml/100g, N220 için ise 114 ml/100g olarak verilmiştir. N220'nin yağ emme kapasitesi, FK'ye göre çok daha yüksektir. Yüksek yağ emme numarası, dolgunun daha yüksek bir yapı oluşturma eğiliminde olduğunu ve kauçuk matrisinde daha güçlü bir dolgu ağı meydana getirebileceğini gösterir. N220 bu anlamda FK'den daha iyi bir performans sergilemektedir.

Kül Miktarı (%): FK'nin kül miktarı %2,15, N220'nin ise %0,4 olarak belirtilmiştir. FK'nin kül miktarının daha yüksek olması, içerisinde daha fazla inorganik bileşik bulunduğunu göstermektedir. Yüksek kül miktarı, dolgu maddesinin saflığının daha düşük olduğunu ve karışımın performansını olumsuz etkileyebileceğini göstermektedir. FK'nin yüksek kül miktarı, N220 kadar saf olmadığını ve bu içeriğin karışımında

Genel değerlendirme olarak N220, daha yüksek iyot sayısı, yağ emme sayısı ve düşük kül miktarı ile FK'den daha üstün performans özellikleri sergilemektedir. Bu özellikler, N220'nin kauçuk matrisine daha iyi entegre olabileceğini ve dolgu olarak daha fazla katkı sağlayabileceğini göstermektedir. FK ise daha yüksek kül miktarı ve ince taneli malzeme oranı ile N220'ye kıyasla farklı özelliklere sahip olsa da, daha çevreci ürün üretebilme avantajı sunabilir. FK'nin N220'ye kıyasla daha düşük performans değerlerine sahip olmasına rağmen, FK'yi bir alternatif olarak araştırmanın motivasyonu, bisiklet lastiklerinde minimum mekanik gereksinimleri karşılayan daha çevre dostu ve sürdürülebilir bir takviye malzemesi bulma ihtiyacından kaynaklanmaktadır.

3.2. YOĞUNLUK TEST SONUÇLARI

Yoğunluk testi, her bir formülasyonun özgül ağırlığını değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Çizelge 3.2, tüm formülasyonlar için hem başlangıç (a₁) hem de nihai yoğunluk (final) değerlerini sunan yoğunluk testi sonuçlarını özetlemektedir.

Çizelge 3.2. Karışımların yoğunluk sonuçları.

(gr./cm ³)	Vref	V1	V2	V3	V4
a ₁	1.160	1.141	1.133	1.117	1.101
final	1.175	1.152	1.142	1.126	1.109

Yoğunluk testi, karışımların hem üretim süreci boyunca homojenliğini hem de nihai yoğunluk profilini değerlendirmek için yapılmıştır. a₁ değeri, karışım süreci sonrası,

henüz nihai forma ulaşmadan önce ölçülen ara yoğunluğu ifade etmektedir. Final değeri ise, tüm işleme adımları tamamlandıktan sonraki nihai yoğunluğu gösterir. Yoğunluk değerlerinin istikrarlı şekilde azalması, FK'nin daha düşük özgül ağırlığa sahip olduğunu ve karışımların homojen, tutarlı şekilde üretildiğini göstermektedir.

Test sonuçlarında, a_1 ve final değerleri arasındaki düşük sapmalar, karışımların istenilen doğruluk ve homojenlikte hazırlandığını göstermektedir. Referans formülasyonda (V_{ref}) başlangıç yoğunluğu 1.160 gr/cm^3 olarak ölçülmüş ve nihai yoğunluk 1.175 gr/cm^3 olarak elde edilmiştir. Bu küçük artış, üretim sürecinin bileşenleri uyumlu bir şekilde karıştırdığını ve homojen bir yapı oluşturduğunu doğrulamaktadır. FK oranının arttığı formülasyonlarda ($V1$ 'den $V4$ 'e), hem başlangıç hem de nihai yoğunluk değerlerinde kademeli bir azalma gözlemlenmiştir. Bu durum, fındık kabuğu karbonunun daha düşük yoğunluğa sahip olması nedeniyle beklenen bir sonuçtur.

Sonuç olarak, yoğunluk farklarının düşük olması, üretim sürecinin dikkatle kontrol edildiğini ve karışımların yeterli homojenlikte olduğunu ortaya koymaktadır. Özellikle, fındık kabuğu karbonunun 28 phr oranında kullanıldığı $V4$ formülasyonunda başlangıç yoğunluğu 1.101 gr/cm^3 , nihai yoğunluk ise 1.109 gr/cm^3 olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar, fındık kabuğu karbonunun işlenebilir bir alternatif malzeme olduğunu ve üretim süreçlerinde kullanılabileceğini göstermektedir. Ayrıca, yoğunluk değerlerindeki değişiklikler, kullanılan alternatif dolgu malzemesinin endüstriyel uygulamalardaki etkinliğini değerlendirmek açısından önemli bir veri sağlamıştır.

3.3. MOONEY SCORCH (MS) VE MOONEY VİSKOZİTE (MV) TEST

SONUÇLARI

Tüm formülasyonlarda yürütülen deneysel çalışma kapsamında, MS ölçümleri sabit 135°C 'de, MV ölçümleri ise kontrollü olarak 120°C 'de gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.3, referans formül ile farklı oranlarda FK içeren formülasyonların MS ve MV test sonuçlarını göstermektedir. Tüm formülasyonlarda yürütülen deneysel çalışma kapsamında, MS ölçümleri sabit 135°C 'de, MV ölçümleri ise kontrollü olarak 120°C 'de gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.3. Karışımların MS ve MV test sonuçları.

Karışım Kodu	VRef	V1	V2	V3	V4
Mooney Scorch					
Sıcaklık (°C)	135	135	135	135	135
ML (MU)	45.79	38.55	37.79	36.28	34.96
t ₅ (dk:sn)	09:14	11:24	11:42	12:32	13:05
Mooney Viskozite					
Sıcaklık (°C)	120	120	120	120	120
ML (MU)	57.3	54.91	51.26	47.81	43.81
MF (MU)	57.3	54.91	51.26	47.81	43.81

MS testinde ölçülen t₅, Mooney Scorch testindeki başlangıç viskozite değeri (ML) üzerine 5 Mooney birimi (MU) artmasına kadar geçen süreyi ifade eder. Bu süre, bileşiğin erken vulkanizasyona karşı direncinin göstergesidir ve bileşiğin ön vulkanizasyon eğilimini belirlemektedir. Daha büyük t₅ değerleri, bileşiğin ön vulkanizasyona daha az eğilimli olduğuna ve dolayısıyla işlenebilirliğinin daha güvenilir olduğuna işaret etmektedir [136].

Yapılan testlerde VRef bileşiği için t₅ değeri 09:14 dk olarak bulunmuşken, V4 bileşiği için bu değer 13:05 dk olarak tespit edilmiştir. FK oranının artması ile t₅ değerinin artış gösterdiği, yani ön vulkanizasyon eğiliminin azaldığı gözlemlenmiştir. Bu sonuç, FK oranının yüksek olduğu karışımların daha uzun süre akışkan kaldığını ve işlenebilirliğin arttığını göstermektedir. Bu da FK'nin karbon siyahına kıyasla kür reaksiyonunu geciktirerek erken yanma riskini düşürdüğünü, dolayısıyla karışımın kalender, ekstrüder veya pres aşamalarında daha geniş bir proses güvenliği sunduğunu ortaya koymaktadır.

MV değerleri incelendiğinde, FK oranının artışıyla birlikte mooney viskozite azalma eğilimi görülmektedir. 120 °C'de gerçekleştirilen MV ölçümlerinde en yüksek ML değeri 57.3 MU ile referans karışımda (VRef) gözlemlenirken, en düşük ML değeri 43.81 MU ile FK'nin en yüksek oranda kullanıldığı V4 bileşiğinde tespit edilmiştir. Bu azalma, FK oranı arttıkça kauçuk bileşiğinin daha düşük mooney viskoziteye sahip olduğunu, dolayısıyla karışımın proses edilebilirliğini arttırdığını ifade etmektedir. Bu sonuçlar, CB

ikamesi amacıyla değerlendirilen biyo-atıktan elde edilen karbon üzerine yapılan çalışmalarda elde edilen bulgularla benzerlik göstermektedir [137].

ML'deki gerilemeyle birlikte gözlenen t_s artışı, FK ilavesinin aynı anda hem proses edilebilirliği artırdığını hem de erken yanma riskini azalttığını ortaya koymaktadır. Bu sonuçlar, FK'nin karışımın daha uzun süre işlenebilir kalmasını sağladığını ve pişme sürecine olumlu katkıda bulunduğunu gösterir. Bununla birlikte, hamur viskozitesindeki bu düşüşün vulkanizasyon sonrası nihai sertlik, modül ve mekanik dayanım üzerindeki etkileri doğrudan belirleyici değildir; dolayısıyla ilerleyen bölümlerde sunulan fizikomekanik ve dinamik test sonuçları, FK'nin takviye kapasitesi ile pişme karakteristiği arasındaki dengeyi bütüncül olarak değerlendirmek amacıyla kullanılmıştır. Sonuç olarak, FK oranı ayarlanırken, karışımların viskozite ve pişme davranışları arasındaki bu ilişkiler dikkate alınmalı, istenilen işlenebilirlik ve vulkanizasyon karakteristiklerine göre FK miktarı belirlenmelidir.

3.4. REOMETRE TEST SONUÇLARI

Çizelge 3.4, referans formülasyona farklı oranlarda FK eklenmesiyle elde edilen formülasyonların reometre test sonuçlarını göstermektedir.

Çizelge 3.4. Karışımların reometre testi sonuçları.

Karışım Kodu	VRef	V1	V2	V3	V4
Süre (dk:sn)	05:00	05:00	05:00	05:00	05:00
Sıcaklık (°C)	195	195	195	195	195
ML (dNm)	1.74	1.33	1.17	1.06	1
MH (dNm)	8.13	7.21	6.74	5.55	4.85
t_{s2} (dk:sn)	00:34	00:36	00:36	00:40	00:47
t_{90} (dk:sn)	00:57	01:00	01:01	01:02	01:05

Reometre testlerinde elde edilen veriler FK ikamesinin ML (Minimum Tork) ve MH (Maksimum Tork) değerlerini belirgin biçimde etkilediğini göstermektedir. ML değeri, bileşiğin düşük sıcaklıktaki akışkanlık durumunu temsil etmekte olup, FK oranı arttıkça bu değerde azalma gözlenmiştir. Referans bileşiğinde ML değeri 1.74 dNm iken, FK'nin en yüksek seviyede olduğu V4 bileşiğinde bu değer 1 dNm'ye kadar düşmüştür. Bu azalma, bileşiğin düşük viskoziteye sahip olduğunu ve dolayısıyla daha kolay işlenebilir

hale geldiğini ortaya koymaktadır. MH (Maksimum Tork) değeri de FK oranının artmasıyla azalma eğilimi göstermektedir. Referans karışımında MH değeri 8.13 dNm iken, FK'nin en yüksek olduğu V4 bileşiğinde 4.85 dNm'ye düşmüştür. Bu durum, FK oranının artmasıyla bileşiğin daha esnek bir yapı kazandığını ve vulkanizasyon sonrasında daha düşük sertlikte olduğunu göstermektedir. Daha düşük MH, aşırı sertlikten kaynaklanan çatlama riskini azaltabileceği için bisiklet lastiklerinde avantaj sağlayabilir, fakat aşınma ve yırtılma dayanımı üzerindeki net etkisi, ilgili fizikomekanik veri sonuçlarıyla birlikte değerlendirilmelidir.

FK oranının artışı, vulkanizasyon başlangıç süresi olan ts_2 değerini de etkilemiştir. FK miktarının en düşük olduğu referans bileşiğinde ts_2 değeri 34 sn olarak ölçülmüşken, FK oranının en yüksek olduğu V4 bileşiğinde bu süre 47 sn'ye kadar uzayarak %38 yükselmiştir. Bu artış, vulkanizasyon sürecinin başlangıcının FK oranına bağlı olarak geciktiğini göstermektedir. Benzer şekilde, tam kürlenme süresini temsil eden t_{90} değeri de FK oranı arttıkça artış göstermektedir. Referans bileşiğinde t_{90} değeri 57 sn iken, FK oranının en yüksek olduğu V4 bileşiğinde 65 sn olarak ölçülmüştür. Bu bulgu, bileşiğin tam kürlenme sürecinin FK oranındaki artışla daha uzun sürdüğünü ortaya koymaktadır.

Bu sonuçlar, FK oranının kauçuk karışımlarında viskoziteyi düşürerek akışkanlığı artırdığını ve vulkanizasyon sürecini uzattığını göstermektedir. Toplu olarak değerlendirildiğinde FK ilavesi, düşük ML ve uzayan ts_2 sayesinde işlenebilirlik ile vulkanizasyon direncini iyileştirirken, MH'deki düşüş ve t_{90} 'deki hafif artış nedeniyle çapraz-bağ yoğunluğunu ve kür süresini sınırlı ölçüde azaltıp uzatmaktadır. Bu sonuçlar, FK'nin uygun dozajlarda kullanılması hâlinde bisiklet lastiği formülasyonlarında proses güvenliğini artırabileceğini hem de ön yanma riskini azaltabileceğini ortaya koymakta, fakat dolgu ikamesinin en uygun düzeyinin performans-maliyet dengesine göre belirlenmesi gerektiğini göstermektedir.

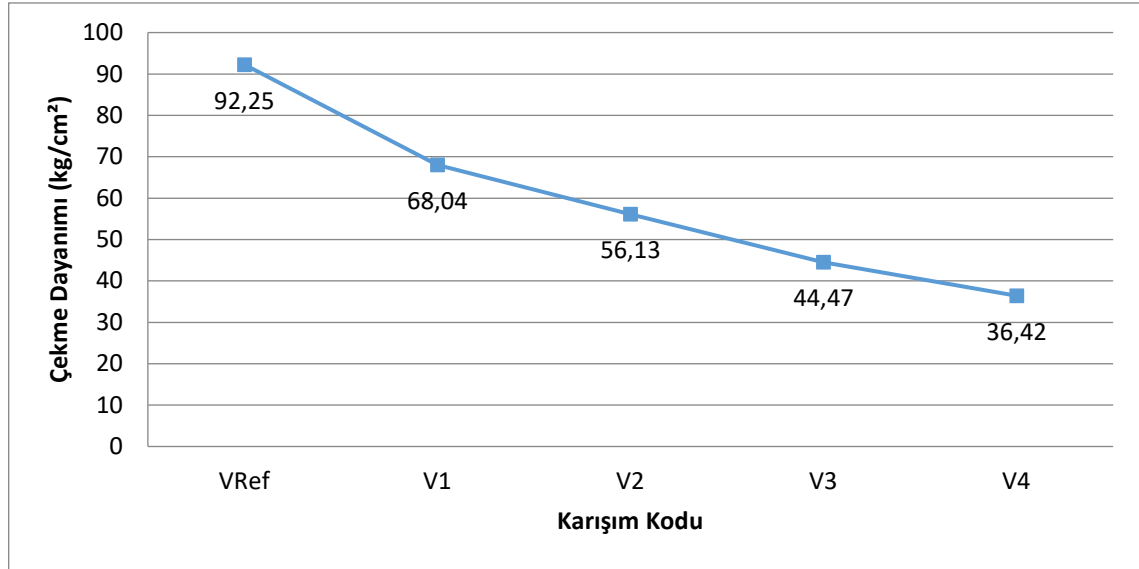
3.5. FİZİKOMEKANİK TEST SONUÇLARI

Bu çalışma kapsamında, hazırlanan farklı kauçuk karışımlarının fizikomekanik performansları detaylı olarak çekme dayanımı, uzama (%), 300% modülüs, sertlik (Shore A), aşınma yüzdesi (%) ve yırtılma mukavemeti testleriyle değerlendirilmiştir. Elde edilen veriler, malzemelerin mekanik dayanımı, elastikiyet özellikleri, deformasyon davranışları ve aşınmaya karşı dirençleri hakkında kapsamlı bir değerlendirme

yapılmasını sağlamıştır. Bu kapsamda elde edilen her bir analiz sonucu aşağıda detaylı olarak açıklanmıştır.

3.5.1. Çekme Dayanımı Sonucu

Karışımların çekme dayanımı sonuçları Şekil 3.1’de gösterilmiştir.



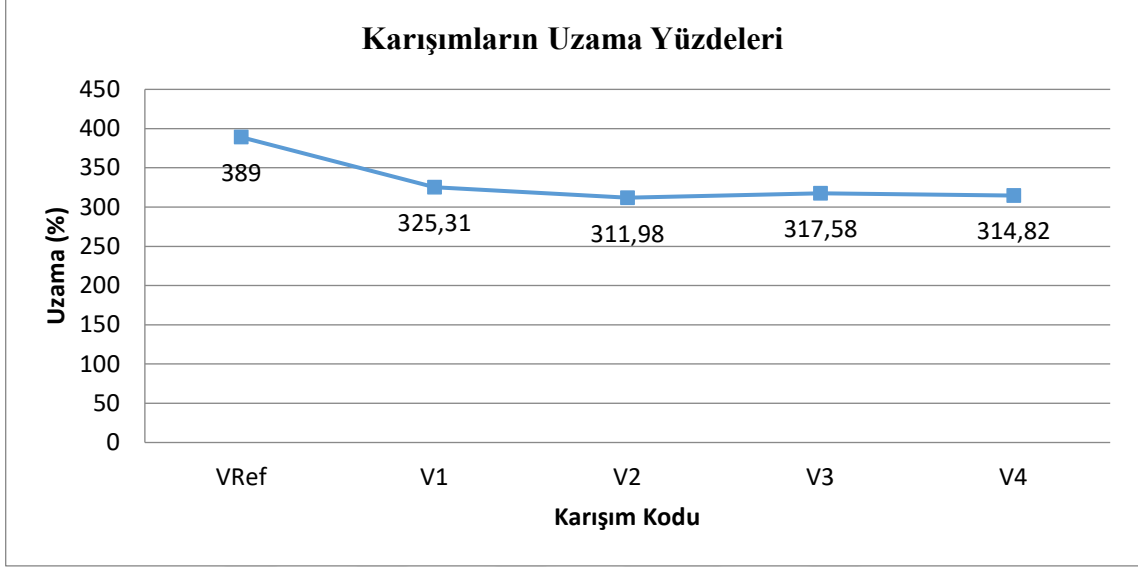
Şekil 3.1. Karışımların çekme dayanımı.

Çekme Dayanımı, lastik bileşiğinin kopma noktasına kadar taşıyabildiği maksimum yük miktarını (kg/cm²) ifade etmektedir. Sonuçlara göre, yalnızca karbon siyahı içeren VRef formülasyonunda çekme dayanımı 92,25 kg/cm² olarak belirlenmiş iken, FK oranının kademeli olarak artırılması sonucu değerler sırasıyla V1’de 68,04 kg/cm², V2’de 56,13 kg/cm², V3’te 44,47 kg/cm² ve V4’te 36,42 kg/cm² olarak ölçülmüştür. Bu durum, FK’nin CB’ye kıyasla polimer matrisi daha düşük oranda güçlendirdiğini, dolayısıyla FK içerikli formülasyonların yüksek gerilme altında daha erken kopma eğilimi gösterdiğini işaret etmektedir. V4 formülasyonunda çekme dayanımının VRef’e kıyasla yaklaşık %60 oranında düşüş göstermesi, FK’nin yüksek oranlarda kullanıldığında malzemenin dayanıklılığını azalttığını göstermektedir. FK’nin geleneksel dolgu maddeleriyle karşılaştırıldığında daha az güçlendirme sağlaması nedeniyle mekanik performansın genellikle daha düşük olduğu diğer biyobazlı dolgu maddeleri ile yapılan önceki çalışmalarla da uyumludur. Bu sonuçlar ile benzer şekilde biyobazlı dolgu maddesinin eklenme oranı arttıkça mekanik performans değerleri düşmektedir [138],[139]. Referans üründe (VRef) çekme mukavemeti 92.25 kg/cm² olarak ölçülmüş, FK oranının en yüksek olduğu V4 versiyonunda bu değer 36.42 kg/cm²’ye düşmüştür. Bu, yaklaşık %60’lık bir

azalmaya işaret eder ve FK'nin yüksek oranlarda kullanıldığında malzemenin dayanıklılığını azalttığını gösterir.

3.5.2. Karışımların Uzama Yüzdeleri Sonucu

Karışımların uzama yüzdeleri sonuçları Şekil 3.2'de yer almaktadır.

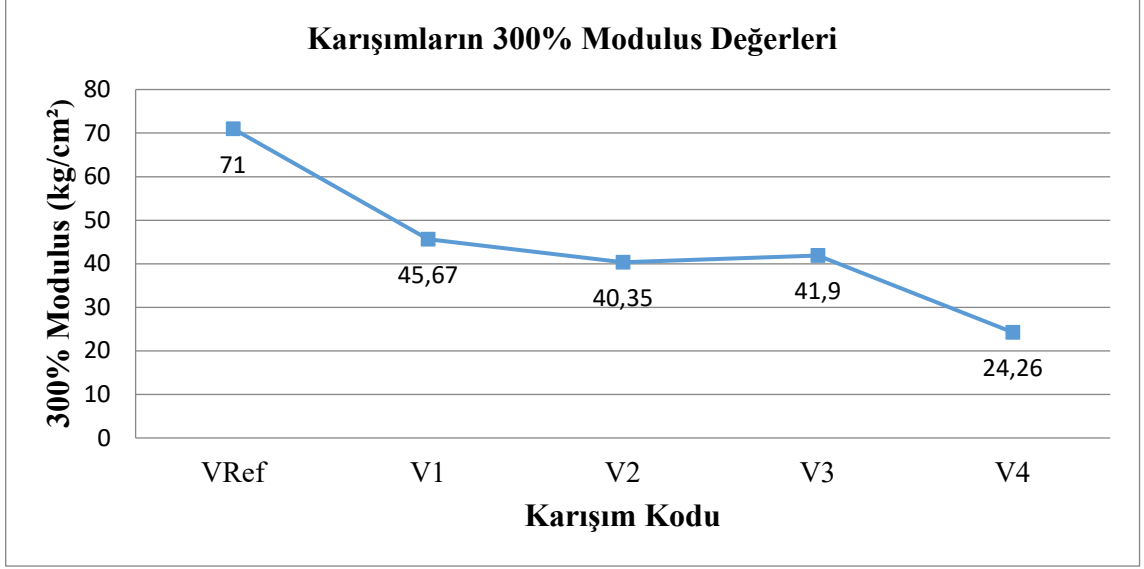


Şekil 3.2. Karışımların uzama yüzdeleri.

Uzama yüzdesi, bir numunenin kopma anına kadar orijinal boyuna göre ne kadar deformasyona uğradığını (%) belirtmektedir. Şekil 3.2 verilerine göre, VRef'te uzama %389 olarak tespit edilmiş, V1'de %325,31; V2'de %311,98; V3'te %317,58; V4'te ise %314,82 olarak ölçülmüştür. FK oranı artırıldıkça uzama değerinin bir miktar azaldığı, ancak V2'den V4'e kadar %311–%317 bandında görece stabilize olduğu gözlemlenmiştir. Bu bulgular, FK katılımının elastikiyeti azaltmakla birlikte V2–V4 formülasyonlarında hâlen kabul edilebilir elastik deformasyon kabiliyeti sunmakta olduğunu göstermektedir.

3.5.3. Karışımların 300% Modulüs Sonucu

Karışımların 300% modulüs sonuçları Şekil 3.3'te gösterilmiştir.

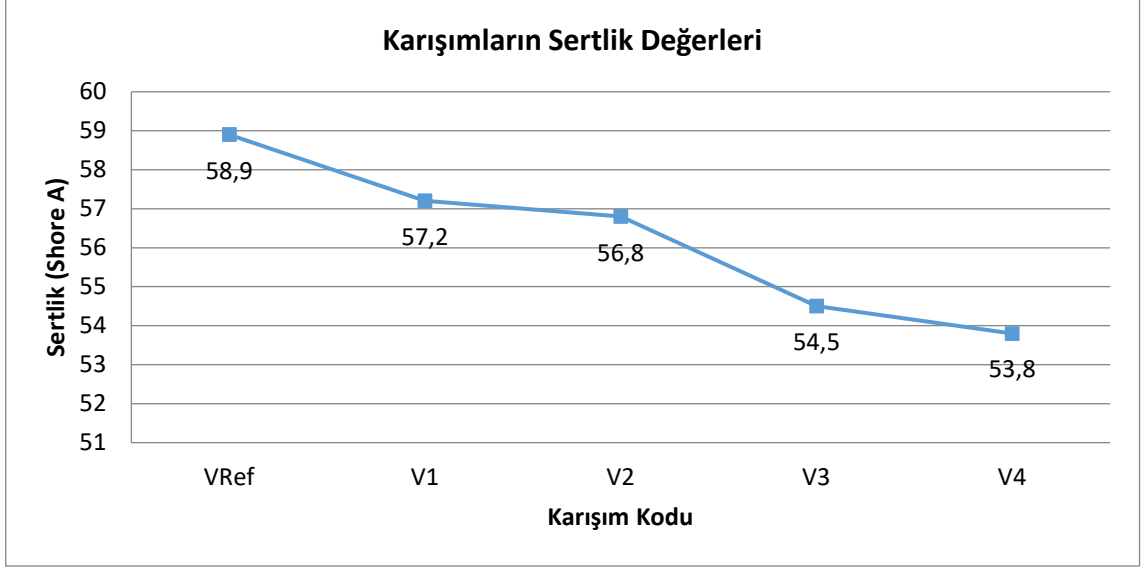


Şekil 3.3. Karışımların 300% modülüs değerleri

300% Modül, bir lastiği orijinal boyunun %300'üne kadar uzatmak için gerekli gerilme miktarını (kg/cm^2) tanımlamakta ve malzemenin ileri deformasyon altındaki sertlik/rijitlik davranışını yansıtmaktadır. VRef'te 300% modül değeri 71 kg/cm^2 iken, V1'de $45,67 \text{ kg/cm}^2$, V2'de $40,35 \text{ kg/cm}^2$, V3'te $41,90 \text{ kg/cm}^2$ ve V4'te $24,26 \text{ kg/cm}^2$ olarak belirlenmiştir. FK miktarı arttıkça 300% modül değerinin düştüğü görülmektedir. Özellikle V4 formülasyonunda modülün VRef'e göre yaklaşık %66 oranında azalması, FK'nin CB'ye kıyasla lastik bileşiğinde daha düşük rijitlik sağladığını ortaya koymaktadır. V3'te V2'ye kıyasla küçük bir modül artışı saptanmış olmakla birlikte genel eğilim düşüş doğrultusundadır ve bu durum, CB ile FK arasındaki farklı agregasyon ve dolgu etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır.

3.5.4. Karışımların Sertlik Değerleri Sonucu

Karışımların sertlik değerleri sonuçları Şekil 3.4'te yer almaktadır.

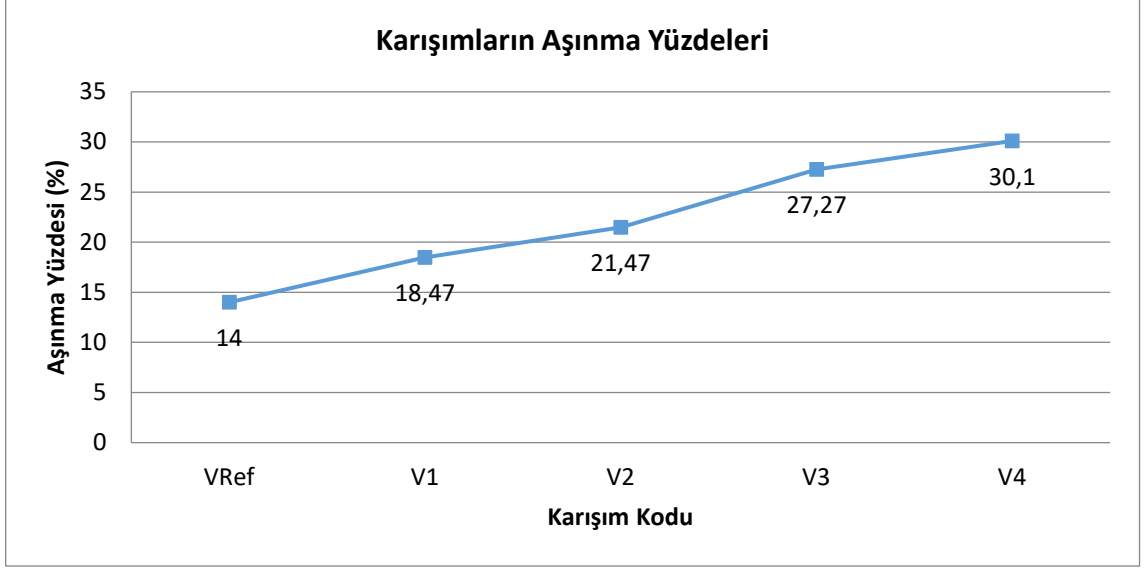


Şekil 3.4. Karışımların sertlik değerleri.

Shore A sertlik ölçümü, bileşiğin yüzeyine uygulanan belirli bir sondanın malzeme içine batma derinliğine göre tek boyutlu sertlik değerini nicel olarak ifade etmektedir [140]. VRef'te sertlik 58,9 Shore A olarak kaydedilmiş, FK oranı kademeli şekilde artırıldıkça bu değer sırasıyla V1'de 57,2 Shore A, V2'de 56,8 Shore A, V3'te 54,5 Shore A ve V4'te 53,8 Shore A olarak ölçülmüştür. FK ikamesi ile sertlikte görülen kademeli azalma, FK'nin CB'ye kıyasla lastik matrisini daha az sertleştirici etki yarattığını ortaya koymaktadır. Bununla birlikte V3 ve V4 formülasyonlarının Shore A değerleri hâlen bisiklet lastiği uygulamaları için tipik kabul aralığında konumlanmakta olup (yaklaşık 50–60 Shore A), FK kullanımının sertlik performansını makul düzeyde koruduğu değerlendirilmektedir.

3.5.5. Karışımların Aşınma Yüzdeleri Sonucu

Karışımların aşınma yüzdeleri sonuçları Şekil 3.5'te yer almaktadır.

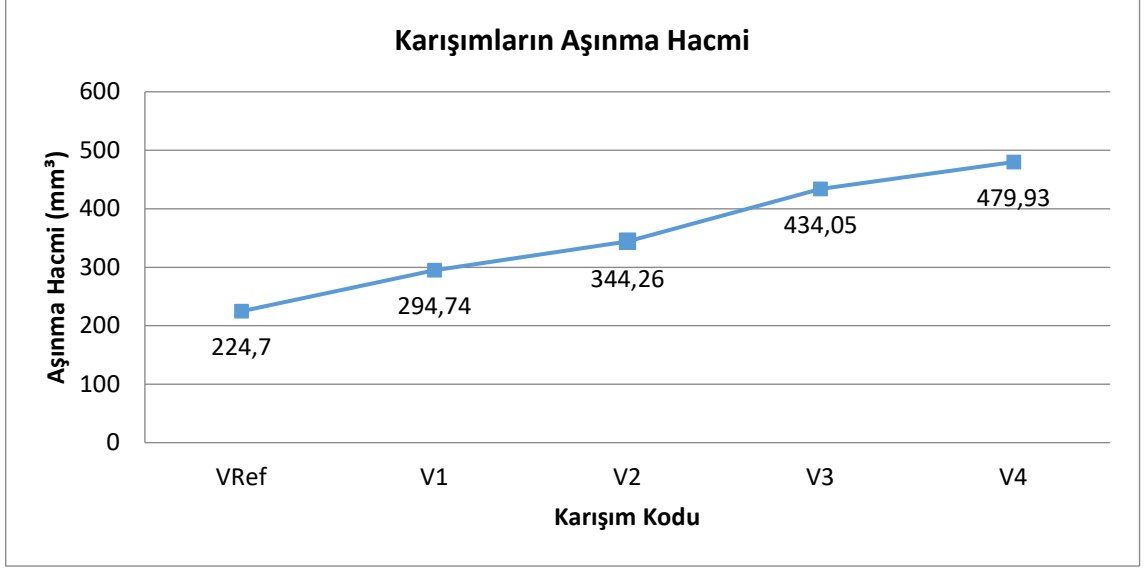


Şekil 3.5. Karışımların aşınma yüzdeleri.

Aşınma yüzdesi, bileşikten belirli bir süre ve basınç altında sürtünme deneyine tabi tutularak kaybedilen kütlenin yüzdesel ifadesidir. VRef'te aşınma %14 iken, V1'de %18,47, V2'de %21,47, V3'te %27,27 ve V4'te %30,1 olarak tespit edilmiştir. FK oranının artışıyla birlikte aşınma değerlerinin düzenli ve anlamlı bir şekilde yükseldiği gözlemlenmiştir. Bu bulgu, FK'nin CB kadar sert bir dolgu malzemesi sağlamadığı ve dolayısıyla yüzey dayanıklılığının azalmasına neden olduğu sonucunu desteklemektedir. V2 referansa kıyasla aşınma performansında yaklaşık %7,5'lik bir bozulma göstermiştir. V3 ve V4'teki %27–%30'luk aşınma oranlarının, dayanıklılık gerektiren bisiklet lastiği uygulamalarında kabul edilebilir sınırları aşabileceği değerlendirilmektedir.

3.5.6. Karışımların Aşınma Hacmi Sonucu

Karışımların aşınma hacmi sonuçları Şekil 3.6'da yer almaktadır.



Şekil 3.6. Karışımların aşınma hacim değerleri.

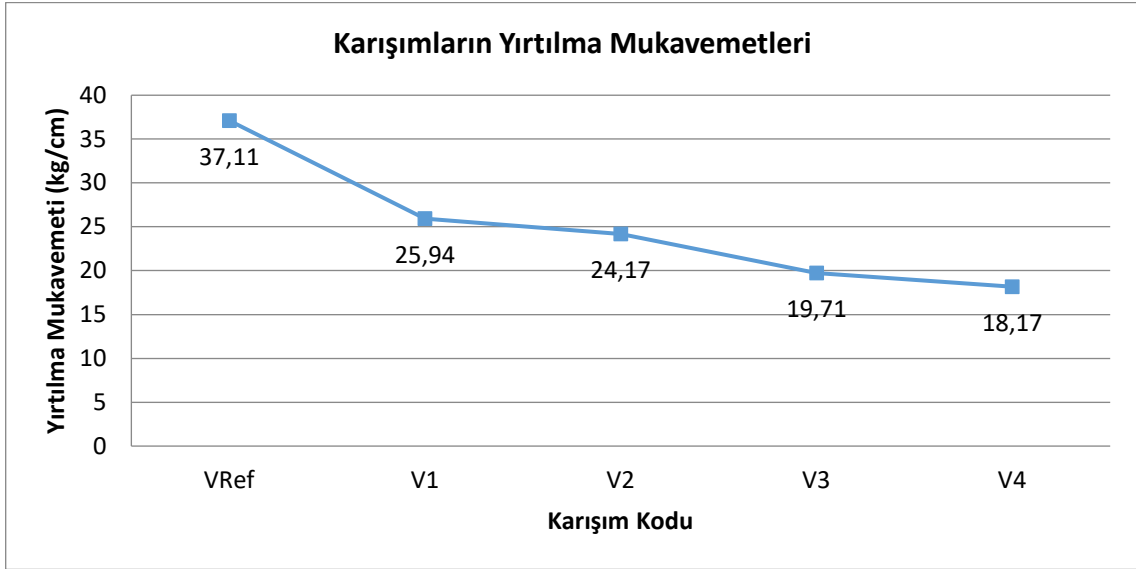
Karışımların aşınma dirençleri, 170 °C’de 10 dakika boyunca yapılan testler sonucunda ölçülen aşınma hacmi (mm³) değerleri ile değerlendirilmiştir. Şekil 3.6’da verilen grafikte, artan dolgu maddesi değişimine bağlı olarak karışımların aşınma hacminde meydana gelen değişim açıkça görülmektedir.

Referans numune olan VRef karışımı, 224,7 mm³ ile en düşük aşınma hacmine sahip olup, bu durum onun aşınmaya karşı en yüksek dirence sahip olduğunu göstermektedir. Fındık kabuğu karbonunun (FK) kısmen eklendiği V1 ve V2 karışımlarında aşınma hacmi sırasıyla 294,74 mm³ ve 344,26 mm³’e yükselmiş, bu da aşınma direncinde bir miktar azalmaya işaret etmiştir. FK oranının daha da arttığı V3 ve V4 karışımlarında ise aşınma hacmi sırasıyla 434,05 mm³ ve 479,93 mm³ olarak ölçülmüştür. Bu değerler, dolgu sistemi içerisindeki FK miktarı arttıkça karışımın mekanik yıpranmaya karşı direncinin belirgin şekilde azaldığını ortaya koymaktadır.

Elde edilen bulgular, FK’nin aşınma direnci üzerindeki etkisinin olumsuz yönde olduğunu, özellikle yüksek oranlarda kullanıldığında aşınma hacmini fazla düzeyde artırarak karışımın kullanım ömrünü olumsuz etkileyebileceğini göstermektedir.

3.5.7. Karışımların Yırtılma Mukavemetleri Sonucu

Karışımların yırtılma mukavemeti sonuçları Şekil 3.7’de gösterilmektedir.

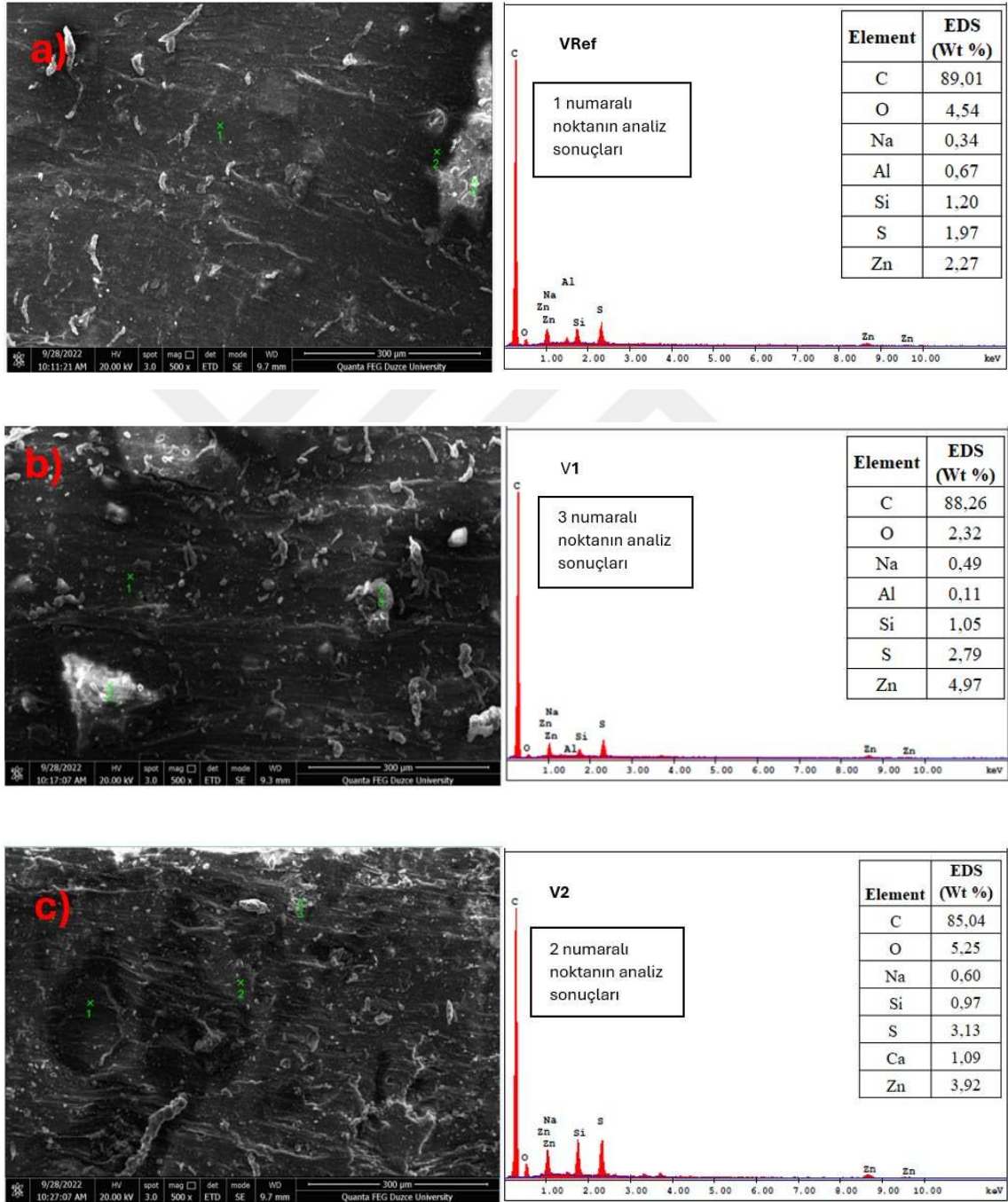


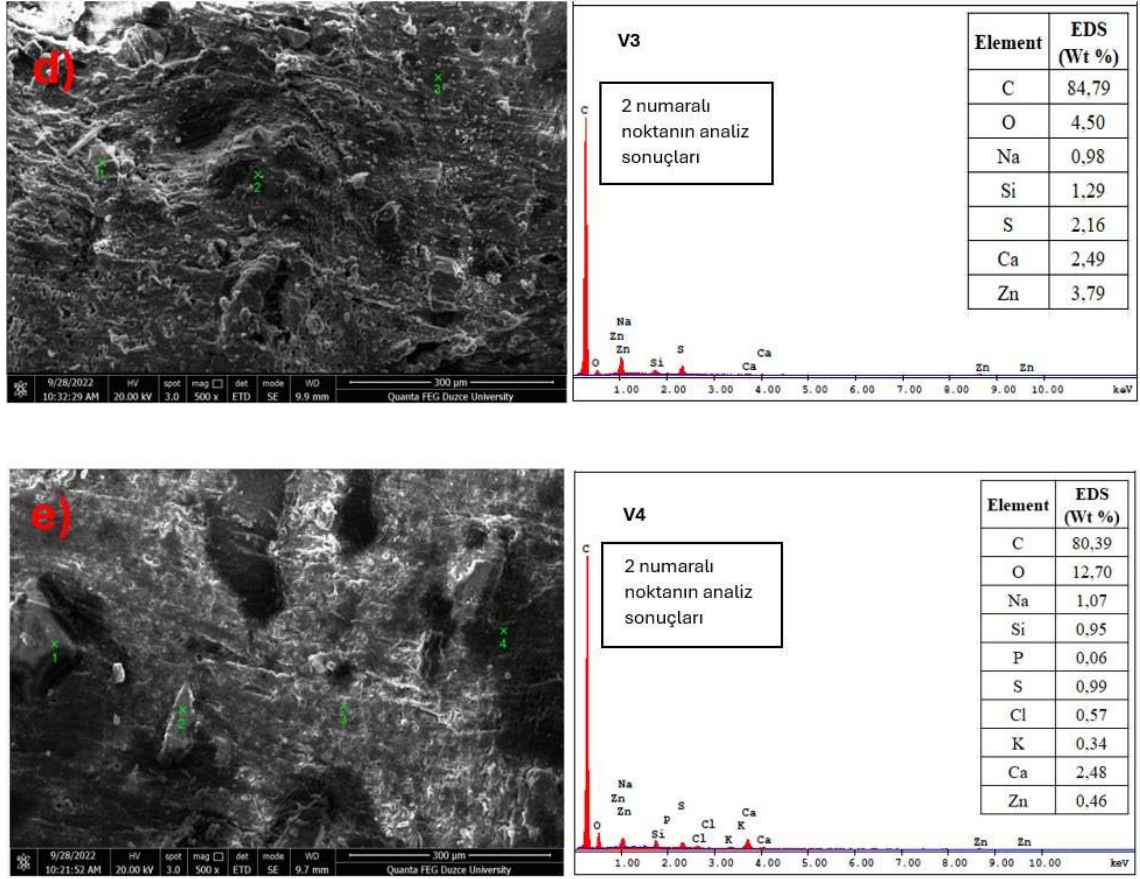
Şekil 3.7. Karışımların yırtılma mukavemetleri.

Yırtılma mukavemeti, lastik bileşiğinin kenarından başlayan bir yırtılmanın ilerleyebilmesi için gereken kuvveti (kg/cm) ifade etmektedir. VRef’te yırtılma mukavemeti 37,11 kg/cm iken, sırasıyla V1’de 25,94 kg/cm, V2’de 24,17 kg/cm, V3’te 19,71 kg/cm ve V4’te 18,17 kg/cm olarak ölçülmüştür. Yırtılma mukavemeti, referans karışıma kıyasla V4 karışımında yaklaşık %50 oranında düşmüştür. Bu, FK’nin yüksek oranlarda kullanılması durumunda malzemenin yırtılma dayanıklılığının ciddi şekilde azaldığını gösterir. Yırtılma mukavemetindeki bu düşüş, malzemenin aşırı yük veya darbe altında yırtılma riskinin arttığını ortaya koymaktadır. V1 değeri sonuçları Vref sonucuna göre düşük olsa da diğer testler ile değerlendirilmelidir. V1 karışımının yırtılma mukavemeti, referans değerden düşük olsa da bu sonucun diğer mekanik testlerle birlikte değerlendirilmesi gerekmektedir. Önceki çalışmalarda biyobazlı dolgu maddesi ilavesiyle benzer düşüşlerin gözlemlendiği ancak bu değerlerin uygulama açısından hâlâ kabul edilebilir düzeyde olduğu belirtilmektedir [141].

3.6. SEM VE EDS SONUÇLARI

EDS analizleri ve SEM görüntüleri, hazırlanan karışımlar ve referans karışım için ayrı ayrı ele alınmıştır. Şekil 3.8’de yer alan bu sonuçlar, VRef, V1, V2, V3 ve V4 formülasyonlarının yüzey morfolojisi ve elementel kompozisyonlarını karşılaştırmalı olarak değerlendirmek amacıyla kullanılmıştır.





Şekil 3.8. VRef (a), V1(b), V2(c), V3(d), V4(e)’nin SEM ve EDS analiz sonuçları.

VRef formülasyonunda karbon içeriği %89,01 ile en yüksek seviyede gözlemlenmiştir. FK içeriğinin artmasıyla birlikte karbon yüzdesinde kademeli bir azalma olduğu görülmektedir. Bu oran V1’de %88,26, V2’de %85,04, V3’te %84,79 ve V4’te %80,39 seviyesine düşmüştür. Bu azalma, FK’nin karbon siyahını kısmen ikame etmesinden kaynaklanmaktadır. Oksijen içeriği, FK içeriğinin artışıyla birlikte referans formülasyondaki %4,54’ten V4’te %12,79’a yükselmiştir. Bu durum, FK’nin yapısında bulunan oksijen içeren karışımların etkisiyle açıklanabilir.

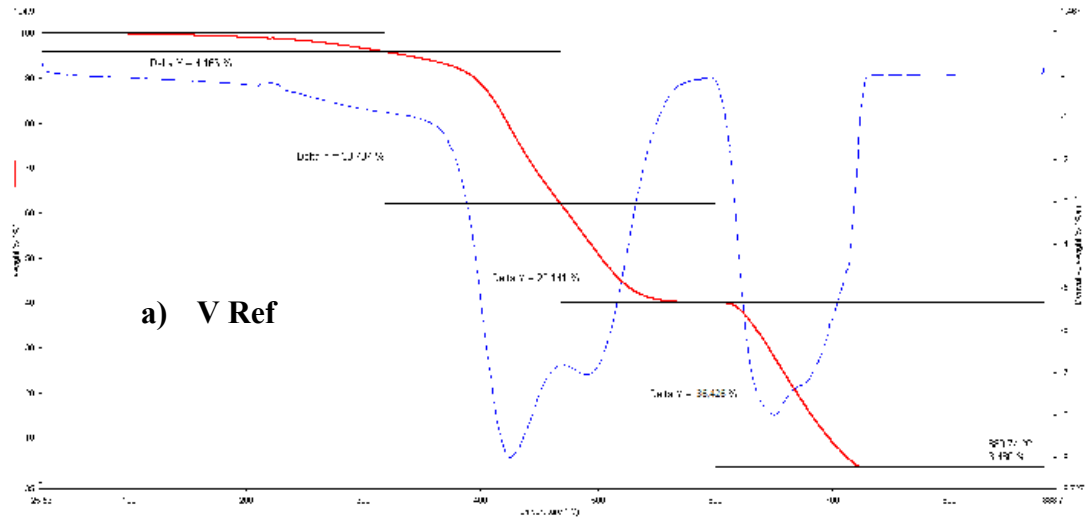
Sülfür (S) ve çinko (Zn) içerikleri de FK’nin artışıyla birlikte farklılık göstermiştir. Çinko oranı VRef’teki %2,27 seviyesinden V4’te %4,27’ye yükselirken, sülfür oranı %1,97’den %3,39’a artmıştır. Bu artışlar, FK’nin tarımsal bir yan ürün olarak inorganik bileşikler ve mineraller açısından zengin bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Sodyum (Na) ve alüminyum (Al) içerikleri FK içeren formülasyonlarda artış gösterirken, bu elementlerin düşük miktarlarda bulunması karışımın genel özelliklerini ciddi şekilde etkilememektedir.

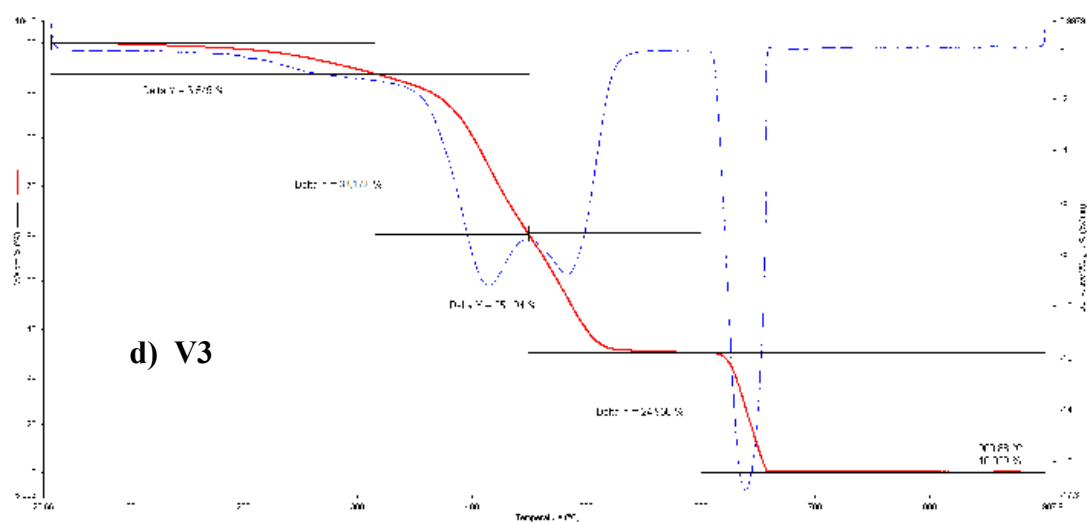
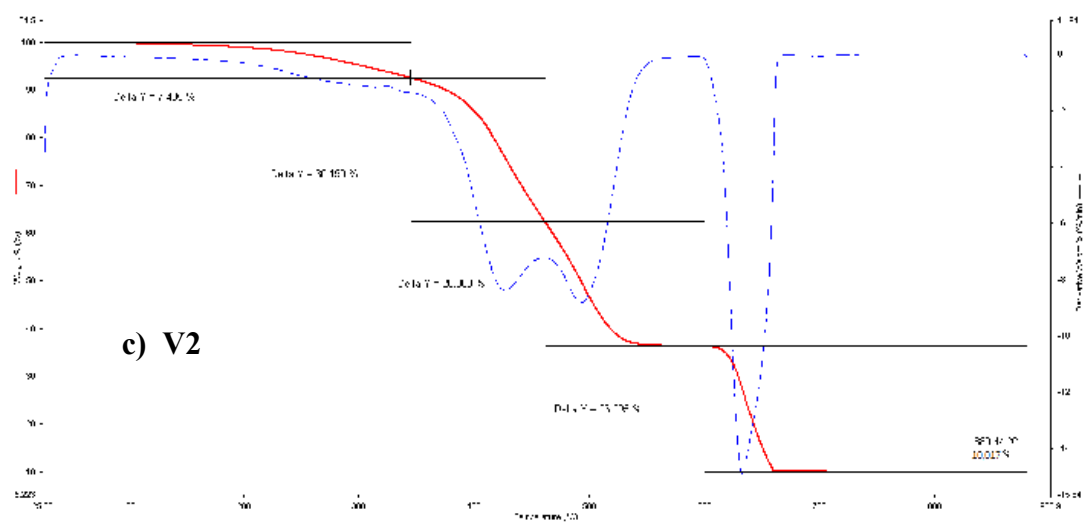
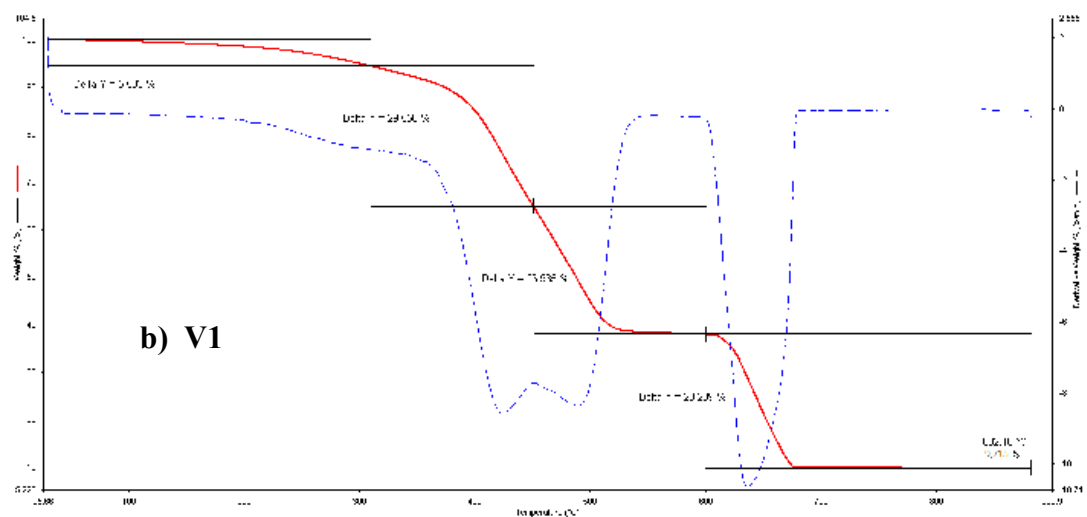
SEM görüntüleri incelendiğinde, VRef yüzeyinin daha homojen bir yapı sergilediği ve FK içeren formülasyonlarda partikül birikimlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Özellikle V3 ve V4'te, FK'nin inorganik kalıntılarının yüzeyde daha belirgin bir şekilde biriktiği ve homojenliğin azaldığı dikkat çekmektedir. Bu durum, FK'nin karbon siyahına kıyasla karışımda daha az homojen bir şekilde dağılma eğiliminde olduğunu göstermektedir. FK'nin artan oranları, yüzey morfolojisinde gözle görülür değişikliklere yol açmış ve bu durum mekanik özelliklerdeki farklılıklarla uyum göstermektedir.

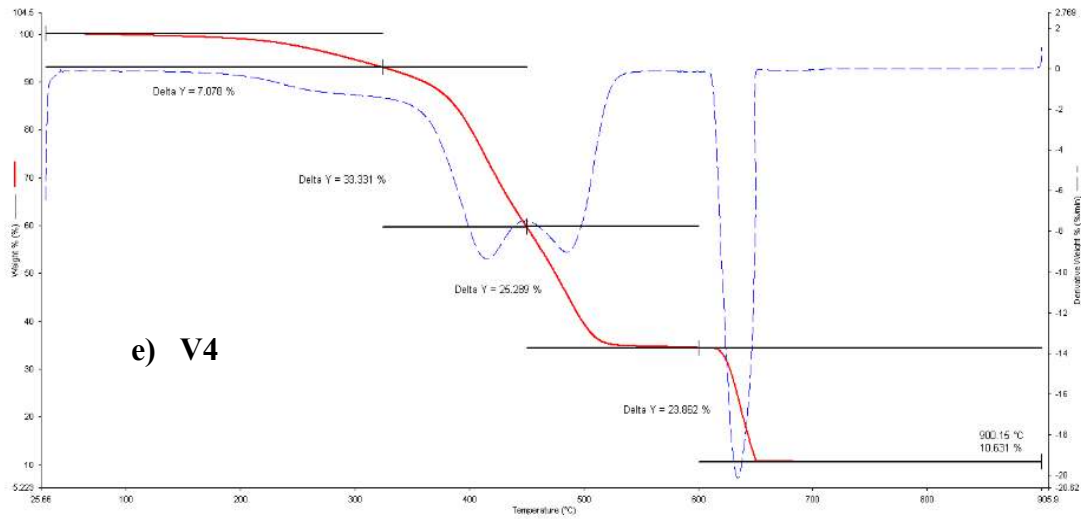
Genel olarak, FK'nin kullanımı karbon siyahının kısmi ikamesine olanak tanımış olsa da, yüzey morfolojisi ve inorganik içeriklerdeki değişim, bu malzemenin mekanik performansı ve homojenliği üzerinde sınırlamalar getirdiğini ortaya koymaktadır. Buna rağmen, FK'nin sürdürülebilir bir alternatif olarak değerlendirilebileceği ve belirli uygulamalarda avantaj sağlayabileceği anlaşılmaktadır [142].

3.7. TGA ANALİZİ TEST SONUÇLARI

Karışımların termal bozunma özelliklerinin analiz sonuçları, 5 farklı bileşime ait grafiklerin yer aldığı Şekil 3.9'da gösterilmektedir.







Şekil 3.9. VRef (a), V1(b), V2(c), V3(d), V4(e)'nin TGA analiz sonuçları.

Çizelge 3.5. Karışımlara ait TGA verileri (ağırlık yüzdeleri (%))

	UÇUCU MADDE	POL 1	POL 2	CB	İNORGANİK
Vref	4,16	33,78	22,14	36,42	3,48
V1	5,58	29,55	26,93	28,20	9,71
V2	7,43	30,19	26,06	26,29	10,01
V3	6,54	33,17	25,19	24,95	10,02
V4	7,07	33,33	25,28	23,86	10,63

Çizelge 3.5, karışımlara ait TGA verilerini sunmakta ve bu veriler uçucu madde, polimer fraksiyonları (POL 1 ve POL 2), karbon siyahı (CB) ve inorganik içerik yüzdeleri içermektedir. Uçucu madde, düşük molekül ağırlıklı bileşenlerden veya nemin buharlaşmasından kaynaklanan ağırlık kaybını temsil etmektedir. POL 1 ve POL 2, birincil ve ikincil polimer fraksiyonlarını ifade etmektedir. CB, termal bozunmadan sonra kalan karbon siyahı içeriğini gösterirken, inorganik, oksijen atmosferinde yanma sonrası kalan kalıntıyı temsil etmektedir.

Sunulan TGA verileri, FK içeriğinin artmasıyla birlikte karışımların termal davranışlarında belirgin değişimler gösterdiğini ortaya koymaktadır. FK içeriğinin artışıyla birlikte, uçucu madde oranının referans formülasyonda %4,166 olarak gözlemlenmiş, FK içeriği arttıkça düzenli bir şekilde yükselerek V4'te %7,07 seviyesine ulaşmıştır. Bu artış, FK'nin yapısında daha fazla uçucu bileşik barındırdığını göstermektedir.

Referans olarak belirlenen formülasyonda Polimer fraksiyonlarına (POL 1 ve POL 2) bakıldığında, POL 1'in tüm formülasyonlarda nispeten sabit kaldığı (%33 civarında) ve POL 2'nin referans formülasyondan (%22,141) V4'e (%25,269) doğru hafif bir artış gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu, FK'nin polimer bozunması üzerinde minimal bir etkiye sahip olduğunu işaret etmektedir.

Karbon siyahı (CB 1) içeriği ise referans formülasyonda %36,42 iken, FK'nin artan oranlarıyla birlikte kademeli olarak azalmış ve V4'te %23,66'ya düşmüştür. Bu durum EDS analizleri ile birbirini desteklemektedir. Gözlemlenen bu sonuç, FK'nin karbon siyahını kısmen ikame ettiğini ortaya koymaktadır. İnorganik kalıntı oranı, referans formülasyonda %3,48 iken FK içeriği arttıkça belirgin bir artış göstermiş ve V4'te %10,63'e ulaşmıştır. Bu artış, FK'nin tarımsal bir yan ürün olarak inorganik bileşikler ve mineraller açısından zengin yapısını yansıtmaktadır.

Genel olarak, FK'nin artışıyla birlikte uçucu madde ve inorganik kalıntı oranlarında bir artış gözlenirken, polimer fraksiyonları büyük ölçüde sabit kalmıştır. Bu sonuçlar, FK'nin karbon siyahını sürdürülebilir bir alternatif olarak kısmen ikame edebileceğini göstermektedir.

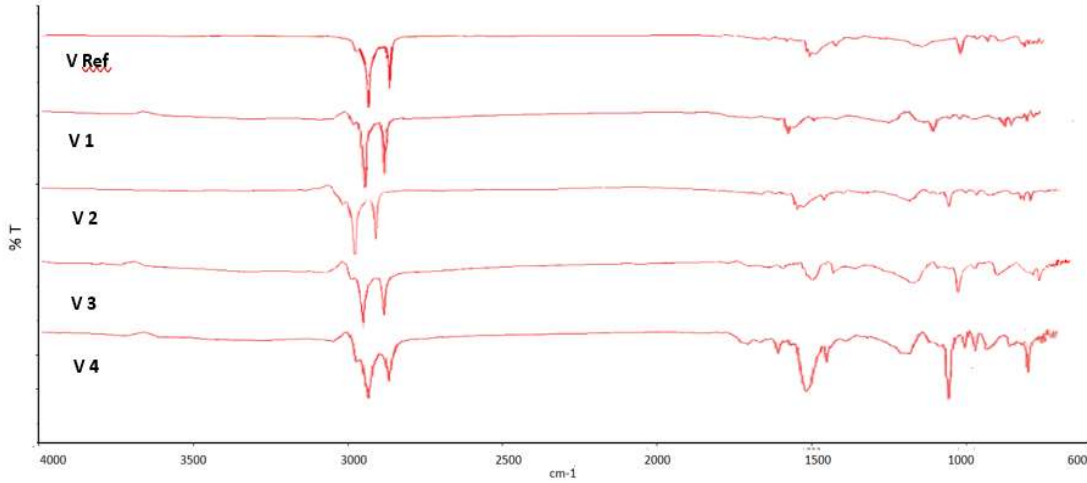
Daha yüksek FK içeriğine sahip formülasyonlarda gözlemlenen inorganik kalıntı ve uçucu madde artışı, polimer matrislerinde kullanılan tarımsal yan ürünlerle ilgili önceki çalışmalarla uyum göstermektedir [143].

Genel olarak, FK'nin artışıyla birlikte uçucu madde ve inorganik kalıntı oranlarında artış gözlemlenirken, karbon siyahı içeriği azalmıştır. Polimer fraksiyonları ise FK'den büyük ölçüde etkilenmemiştir. Bu sonuçlar, FK'nin karbon siyahını sürdürülebilir bir alternatif olarak kısmen ikame edebileceğini göstermektedir. Ancak, bu kullanımın bileşiğin termal stabilitesini ve safsızlık seviyesini etkileyebileceği göz önünde bulundurularak, performans gerekliliklerini karşılamak için detaylı bir değerlendirme yapılması gereklidir.

3.8. FTIR ANALİZİ TEST SONUÇLARI

FTIR analizi sonuçları, çalışma kapsamında hazırlanan beş farklı karışıma ait spektrumların karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesine olanak tanıyacak şekilde tek bir grafikte birleştirilmiş olup, Şekil 3.10'da sunulmuştur. Bu grafik, her bir karışımın kimyasal yapısındaki fonksiyonel grupların titreşimlerini göstererek, formülasyonlar

arasındaki yapısal benzerlikleri ve farklılıkları detaylı bir şekilde inceleme imkanı sağlamaktadır. Elde edilen FTIR spektrumları, formülasyonlarda kullanılan dolgu ve kauçuk türlerinin kimyasal bileşim üzerindeki etkilerini belirlemek ve karşılaştırmalı bir analiz yapmak için değerlendirilmiştir.



Şekil 3.10. Karışımların FTIR analiz test sonuçları.

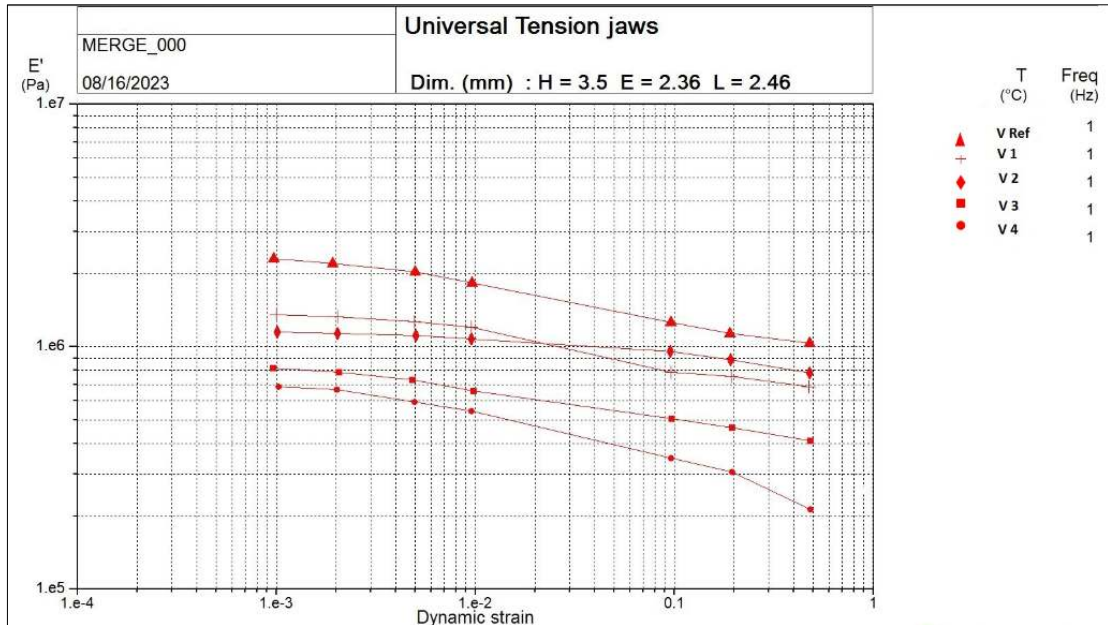
Tüm numuneler 4000–600 cm⁻¹ aralığında taranmış olup, absorpsiyon bantlarının dalga sayısı, şiddeti ve dağılımı temelinde kimyasal yapı farklılıkları değerlendirilmiştir. 3000 cm⁻¹ civarında gözlenen sinyaller aromatik ve alifatik C–H gerilme titreşimleriyle ilişkilidir [144]. Referans ve tüm varyantlarda bu bantlar mevcuttur. Ancak şiddetleri azalarak değişmektedir, bu da yapısal değişimlere veya bağ ortamlarının farklılığına işaret edebilir. Tüm formülasyonlarda yaklaşık 2920 ve 2850 cm⁻¹ civarında, CH₂ gruplarının asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerine karşılık gelen bantlar izlenmiştir. Bu bantların pozisyonlarında belirgin bir kayma olmaması, FK ilavesinin kauçuk matrisin ana hidrokarbon iskeletine kimyasal bağ düzeyinde bir yeniden düzenlenmeye yol açmadığını göstermektedir. Bununla birlikte, özellikle V3 ve V4 örneklerinde gözlenen hafif bant genişlemesi ve geçirgenlikteki azalma, FK'nin yüzeyinde bulunabilecek –OH ve –C=O gibi oksijenli grupların hidrojen bağları yoluyla spektral şiddeti etkileyebileceğine işaret etmektedir. 1700–1500 cm⁻¹ bölgesi: Karbonil (C=O) veya aromatik halkalarla ilgili olabilir. V3 ve V4'te bu bölgede belirgin farklılıklar gözlemleniyor. Bu durum, yeni fonksiyonel grupların varlığını veya mevcut gruplarda değişiklik olduğunu gösterir [145].

FTIR analizinde, FK oranının artmasıyla birlikte özellikle 1500–600 cm^{-1} aralığını kapsayan parmak izi bölgesinde absorpsiyon bantlarının sayısında ve şiddetinde belirgin bir artış gözlemlenmiştir. V3 ve V4 numunelerinde $\sim 1160 \text{ cm}^{-1}$, 1035 cm^{-1} ve $1000\text{--}800 \text{ cm}^{-1}$ civarlarında yeni bantların ortaya çıktığı ya da mevcut bantların daha belirgin hale geldiği dikkat çekmektedir. Bu değişimlerin, FK bileşiğinin yapısında yer alan C–O (eter/alcohol), C=O (karbonil), aromatik C=C ve çeşitli alifatik gruplara ait gerilme ve deformasyon titreşimlerinden kaynaklandığı değerlendirilmektedir [146],[147].

V4 numunesinde, FK içeriğinin en yüksek düzeyde olmasıyla birlikte bu bölgede daha karmaşık ve yoğun bantlar elde edilmesi, katkı maddesinin kauçuk matris içerisinde fiziksel olarak iyi bir şekilde dağıldığını ve matrisin organik bileşen çeşitliliğinin arttığını göstermektedir. FK'nin doğrudan kovalent bağ yapmaksızın FTIR spektrumunda bu denli belirgin değişiklikler oluşturması, karbon bazlı katkıların parmak izi bölgesinde karakteristik izler bırakabileceğini ve bu nedenle yapısal analizde tanımlayıcı rol oynayabileceğini gösteren önceki bulgularla da örtüşmektedir [148].

3.9. PAYNE ETKİSİ ANALİZİ SONUCU

Karışımlara ait Payne etkisi grafiği verileri Şekil 3.11'de verilmiştir.



Şekil 3.11. Karışımların payne etkisi sonuçları.

Deneyler, sabit sıcaklık (60°C) ve frekansta (1 Hz) yapılarak beş farklı karışım için ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Tüm karışımlarda dinamik gerinim oranı arttıkça depolama

modülü (E') değerlerinde azalma gözlemlenmiş, bu da malzemelerde belirgin bir Payne etkisinin varlığını ortaya koymuştur. Düşük gerinim bölgesinde ölçülen başlangıç E' değeri en yüksek olan karışım, yalnızca karbon siyahı içeren V Ref olmuştur. Buna karşılık, karbon siyahının tamamen FK ile ikame edildiği V4 karışımı ise en düşük başlangıç modülünü göstermiştir. Ara karışımların (V1–V3) CB ve FK oranına bağlı olarak modül düşüş şiddetinin bu iki uç arasına yerleştiğini göstermektedir. Bu durum, karbon siyahının yüksek yapısallığı sayesinde oluşturduğu güçlü dolgu-dolgu etkileşimlerinin, FK artışı ile zayıfladığını ve ağ yapısının önemli ölçüde seyredildiğini göstermektedir.

Payne etkisinin mutlak büyüklüğü ($\Delta E'$), artan gerinimle birlikte ağ yapısının ne ölçüde kaybedildiğini göstermektedir. Düşük gerinim ile yüksek gerinim arasındaki eğim farkı incelendiğinde, FK oranı yüksek olan karışımlarda bu düşüş daha hızlı ve daha belirgin bir şekilde ilerlerken, CB ağırlıklı karışımlarda daha az bir eğimle ilerlemiştir. Bu bulgu, FK oranının artışıyla birlikte malzeme içerisindeki dolgu parçacıkları arası ağ yapısının daha az yapılandığını ve dolgu-dolgu etkileşimlerinin zayıfladığını açıkça ortaya koymaktadır [149].

Sonuç olarak, FK ilavesi ile elde edilen karışımlar daha yumuşak, elastik ve işlemeye uygun hale gelmiş, bu durum Shore A sertlik değerlerindeki düşüşle de nicel olarak desteklenmiştir [150]. Bununla birlikte mekanik performans açısından dolgu ağının gevşemesi bazı sınırlamalar yaratmıştır. Yine de FK'nin çevresel açıdan sürdürülebilir bir kaynak olması, onu uygun oranlarda kullanıldığında cazip bir alternatif haline getirmektedir. Dolayısıyla, lastik gibi teknik uygulamalarda mekanik özelliklerde büyük kayıplara yol açmadan çevresel kazanım sağlamak adına FK/CB oranının dikkatle optimize edilmesi kritik öneme sahiptir.

3.10. PLUNGER TEST SONUÇLARI

Çizelge 3.6'da FK içeren farklı formülasyonların delinme enerjisi üzerindeki etkilerini ortaya koymakta olup, plunger testinden elde edilen sonuçları özetlemektedir.

Çizelge 3.6. Lastiklerin plunger test sonucu.

	Yük [N]	Pistonun kat ettiği mesafe [m]	Delinme enerjisi [J]
Vref	431,000	0,088	18,964
V1	407,000	0,086	17,501
V2	353,000	0,083	14,650
V3	304,000	0,082	12,464
V4	202,000	0,064	6,464

Plunger testi sonuçları, FK'nin artan oranlarda kullanılmasının, bisiklet lastiği karışımların delinme enerjisi üzerinde sistematik bir azalma etkisi yarattığını ortaya koymuştur. Yalnızca N220 karbon siyahı içeren referans karışım (VRef), yaklaşık 18,9 J'lik delinme enerjisi ile en yüksek performansı sergilemiş ve karbon siyahının ağ yapısını güçlendirme ve yük taşıma kapasitesini artırma etkisini açıkça göstermiştir. Bu yüksek enerji seviyesi, pistonun lastiği delmesi için daha fazla enerji gerektiğini ve dolayısıyla lastiğin darbe direncinin oldukça yüksek olduğunu göstermektedir. FK oranı kademeli olarak artırıldığında, delinme enerjisinde bir düşüş gözlemlenmiştir; ancak bu düşüş ilk aşamalarda sınır değerlerin oldukça üzerinde kalmıştır. Özellikle V1 formülasyonu 17,5 J ile referansa kıyasla yalnızca %7–8 oranında bir performans kaybı göstermiştir. Bu değer, ilgili standartların 1.2.3.6. maddesinde belirtilen minimum delinme enerjisi gereksinimi 6,9 J'nin oldukça üzerindedir. Dolayısıyla V1, %25 oranında CB tasarrufu sağlarken delinme direncinden neredeyse ödün vermeyen dengeli bir çözüm sunmakta, çevresel sürdürülebilirlik ve performans gerekliliklerini bir arada karşılamaktadır.

FK oranı daha da artırıldığında (V2 ve V3), delinme enerjisinde daha belirgin bir azalma meydana gelmiştir. V2'de 14,1 J, V3'de ise 9,0 J ile testi geçmeyi başarmıştır, ancak V3, bu anlamda alt sınırdan seyretmiş ve dayanım açısından sınırlara yaklaşmıştır. Bu durum, FK'nin mekanik ağ yapısını yeterince destekleyemediğini ve yüksek oranlarda kullanıldığında, malzemenin darbe emme kapasitesinde kritik düşüşlere yol açtığını göstermektedir. Tamamen FK içeren V4 bileşiği ise yalnızca 6,5 J'lik delinme enerjisi ile sınır değerinin altında kalmış ve testi geçememiştir. Bu sonuçlar yapılan payne etkisi ve fizikomekaniksel test sonuçlarıyla birbirini desteklemektedir. Bu durum, karbon siyahının tamamen ikamesinin delinme direnci açısından standardı sağlayamayan sonuçlar elde edildiğini net biçimde ortaya koymuştur.

Bu bağlamda, %25 FK içeren V1 formülasyonu hem sürdürülebilirlik hedeflerine katkı sağlamakta hem de delinme dayanımı açısından güvenli bir çözüm sunmaktadır. Ancak, FK'nin daha yüksek oranlarda kullanılmasının hedeflendiği senaryolarda, ağ yapısının yeterli dayanımı sağlayabilmesi için formülasyona silika, reçine takviyeleri ya da ince taneli karbon siyahı gibi dolgu malzemeleri eklenmesi gerekecektir. Sonuç olarak, FK'nin tek başına yüksek performans sunabilmesi sınırlı olsa da, karbon siyahı ile oluşturulan hibrit sistemler, delinme direnci ile çevresel kazanımlar arasında optimal bir denge kurma potansiyeli taşımaktadır. Özellikle V1 formülasyonu, kritik performans gerekliliklerini karşılayan ve karbon ayak izini azaltan en uygulanabilir hibrit çözüm olarak öne çıkmaktadır.

3.11. YOL MUKAVEMETİ TEST SONUÇLARI

Tüm lastikler, TSE 11187 “Karayolu Taşıtları – Bisikletler – Lastikler ve Jantlar – Dış Lastikler” standardının 1.2.3.8. maddesinde 26 inç ve üzeri lastikler için tanımlanan minimum 5000 km’lik yol dayanım kriterini karşılayarak testi başarıyla tamamlamıştır. Bu test sürecinde lastikler, belirlenen hız, yük ve çevresel koşullar altında, kontrollü laboratuvar ortamında uzun süreli sürüş simülasyonuna tabi tutulmuş ve koşu bandı sistemleri ile sürekli izlenmiştir. Test tamamlandığında, lastiklerin görsel ve yapısal bütünlükleri değerlendirilmiş; çatlak, delik, kopma veya kat ayrılması gibi kritik kusurlara rastlanmamıştır. Bu doğrultuda, tüm formülasyonların minimum yol dayanım gerekliliklerini sağladığı doğrulanmıştır. Test sonrası lastik yüzeylerinin durumu, Şekil 3.12’de görsel olarak sunulmaktadır.





Şekil 3.12. Test sonrası lastiklerin görselleri, VRef (a), V1(b), V2(c), V3(d), V4(e).

Bununla birlikte, dayanıklılık standardının sağlanması, tüm formülasyonların aynı performansı gösterdiği anlamına gelmemektedir. Özellikle yalnızca fındık kabuğu karbonu (FK) içeren V4 formülasyonunda üretilen lastiklerde, test sonrası yüzeyde diğer karışımlara kıyasla daha belirgin deformasyonlar olduğu gözlemlenmiştir (Çizelge 3.7). Bu deformasyonlar yapısal olarak derin kesik ya da güvenlik riski oluşturacak nitelikte olmamakla birlikte, lastik yüzeyinde estetik açıdan dikkat çekici bozulmalar meydana getirmiştir. Bu durum, FK'nin elastomer matris içerisindeki dağılımının ve dolgu-matris bağlanma etkinliğinin, diğer takviye edici bileşenlere göre daha düşük seviyede kalabileceğini düşündürmektedir.

Çizelge 3.7. Lastiklerin yol dayanım testi sonuçları.

Formülasyon	Koşulan Mesafe (km)	Test Sonucu	Yüzey Deformasyonu
VRef	5000	Başarılı	Yok
V1 (Kontrol)	5000	Başarılı	Yok
V2	5000	Başarılı	Nadir
V3 (FK %10)	5000	Başarılı	Az düzeyde
V4 (FK %100)	5000	Başarılı	Belirgin

Diğer yandan, FK'nin daha düşük oranlarda kullanıldığı formülasyonlarda (örneğin V2 ve V3) benzer yüzey deformasyonlarına rastlanmamıştır. Bu da, FK'nin belirli bir konsantrasyon aralığında kullanıldığında, kompozitin mekanik bütünlüğünü koruyabildiğini; ancak oran arttıkça, sertlik, aşınma direnci ve elastikiyet gibi kritik özelliklerde zayıflamalar meydana geldiğini ortaya koymaktadır. V4 formülasyonundaki gözlemler, tek başına FK kullanımının, dolgu maddesi olarak uzun vadeli dayanıklılık açısından sınırlayıcı olabileceğini göstermektedir.

Sonuç olarak, yalnızca FK içeren lastiklerde gözlenen bu yüzey bozulmaları, fındık kabuğu karbonunun yapısal takviye amacıyla tek başına kullanıldığında, lastiği deformasyona karşı daha hassas hâle getirebileceğini ve uygulama performansında sınırlamalara yol açabileceğini ortaya koymaktadır. Bu nedenle, FK'nin formülasyona belirli bir oranın üzerinde dâhil edilmesi önerilmemekte; optimum kullanım aralığının belirlenerek mekanik özelliklerin korunması gerekmektedir. Ayrıca, yüksek oranlı FK kullanımına devam edilmek isteniyorsa, lastik performansını dengelemek amacıyla karbon siyahı, silika veya benzeri geleneksel takviye edicilerle hibrit dolgu sistemi oluşturulması ya da FK yüzeyinin modifikasyonu ile dolgu-matris etkileşiminin artırılması, alternatif stratejiler olarak değerlendirilebilir.

3.12. MALİYET DEĞERLENDİRMESİ

Bu çalışmada, bisiklet lastiklerinin üretim maliyetleri, ticari karbon siyahı (N220) ve fındık kabuğundan elde edilen karbon kullanılarak karşılaştırılmıştır. 29x2.1 ebadındaki bisiklet lastiği yaklaşık 850 gram ağırlığındadır ve üretim reçetesine göre, lastiğin ağırlığının yaklaşık %25'i karbon malzemeden oluşmaktadır. Bu oran, her bir lastik için

yaklaşık 212,5 gram karbon malzemesine karşılık gelmektedir. Lastik başına düşen üretim maliyeti hesaplama denklemi Denklem (3.1)'de gösterilmektedir.

$$\text{Maliyet} = m \times p \quad (3.1)$$

Burada:

m: Kullanılan karbon miktarı (kg)

p: Karbonun birim fiyatı (USD/kg) ifade etmektedir.

3.12.1. Ticari Karbon Siyahı (N220) Üretim Maliyeti

N220 karbon siyahının birim maliyeti 2,1 USD/kg'dır. Bu maliyete göre, 212,5 gram karbon siyahı kullanılarak üretilen bir bisiklet lastiğinin maliyeti şu şekilde hesaplanmıştır:

$$\text{Maliyet}_{N220} = 0,2125 \times 2,1 = 0,44 \text{ USD}$$

Dolayısıyla, ticari karbon siyahı kullanılarak üretilen bir bisiklet lastiği için karbon siyahı maliyeti yaklaşık 0,44 USD olarak belirlenmiştir.

3.12.2. Fındık Kabuklarından Elde Edilen Karbonun Üretim Maliyeti

Fındık kabuğundan elde edilen karbonun kilogram başına maliyeti 0,8 USD olarak temin edilmiştir. Bu çalışmada testleri geçen ve standartları sağlayan, teknik açıdan denge içeren karışım olarak V1 üzerinden hesaplama yapıldığında, yaklaşık 160 gram N220 ve 53 gram FK kullanılarak üretilen bir bisiklet lastiği için maliyet hesaplaması şu şekildedir:

$$\text{Maliyet}_{V1} = 0,160 \times 2,1 + 0,053 \times 0,8 = 0,37 \text{ USD}$$

Böylece, %25 FK kullanılarak üretilen bir bisiklet lastiğinin karbon siyahı maliyeti yaklaşık 0,37 USD olarak belirlenmiştir.

Standartları sağlayan fakat yırtılma aşınma gibi mekanik özelliklerde düşüşün yüksek olduğu V3 üzerinden hesaplama yapıldığında da, yaklaşık 160 gram FK ve 53 gram N220 kullanılarak üretilen bir bisiklet lastiği için maliyet hesaplaması şu şekildedir:

$$\text{Maliyet}_{V3} = 0,160 \times 0,8 + 0,053 \times 2,1 = 0,23 \text{ USD}$$

Böylece, %75 FK kullanılarak üretilen bir bisiklet lastiğinin karbon siyahı maliyeti yaklaşık 0,23 USD olarak belirlenmiştir.

3.12.3. Maliyet Karşılaştırması

Bisiklet lastiği üretiminde ticari CB kullanıldığında karbon kaynaklı maliyet 0,44 USD seviyesindeyken, mekanik özellikleri referansa en yakın olan V1 formülasyonunda bu maliyet 0,37 USD'ye düşmektedir. FK'nin kilogram başına maliyeti CB'den daha düşük olup, aynı zamanda CB tüketimini azalttığı için orta düzeyde ikame sağlayan V1 formülasyonu, toplam üretim maliyetini yaklaşık %16 oranında azaltmaktadır. Bunun yanı sıra tarımsal atık kökenli yerel bir dolgu maddesi olan FK kullanımı, lojistik karbon ayak izini ve petrol türevi CB kullanımını da azaltmaktadır. Dolayısıyla bu %16'lık maliyet düşüşü, elde edilen çevresel kazanç ve bölgesel katma değerle daha da önem kazanmaktadır.

Daha yüksek çevresel ve yerel faydalar sunan, fakat mekanik özellikler açısından sınırdan kalan V3 formülasyonunda ise maliyet 0,23 USD seviyesine kadar inmektedir. Bu durumda FK kullanımıyla lastik başına maliyet yaklaşık %48 oranında düşmektedir. Ancak V3 formülasyonu ekonomik olarak çok cazip olsa da, performans kriterleri açısından tercih edilebilirliği sınırlıdır. Yine de bu formülasyon, sürdürülebilirlik hedeflerinin öncelikli olduğu projelerde niş bir alternatif oluşturabilir.

Genel olarak değerlendirildiğinde, FK'nin karbon siyahına kısmi ikamesi yalnızca çevresel sürdürülebilirlik açısından değil, aynı zamanda maliyet avantajı, formülasyon esnekliği ve hammadde tedarikinde çeşitlilik sağlama açısından da önemli avantajlar sunmaktadır. Özellikle V1 formülasyonu, delinme enerjisi, modül değerleri ve diğer mekanik özellikler bakımından referansa oldukça yakın sonuçlar vererek CB tüketimini %25 oranında azaltmaktadır. Ayrıca yaklaşık %16 düzeyindeki maliyet düşüşü ile de sanayi ölçeğinde uygulanabilirliğini cazip hale getirmektedir. Bu durum, FK'nin düşük birim maliyeti sayesinde katkı malzemesi olarak etkili biçimde kullanılabileceğini ortaya koymaktadır. V3 formülasyonu gibi daha yüksek oranlı FK içeren reçeteler ise delinme direnci açısından sınıra yakın performans sergilemesine rağmen ekonomik maliyetleri nedeniyle dikkat çekicidir. Bu tür formülasyonlar, karbon ayak izini azaltmanın öncelikli olduğu, çevre dostu sürdürülebilirlik projeleri veya karbon dengeleme hedefli uygulamalarda güçlü bir alternatif olabilir. Sonuç olarak, FK-CB hibrit sistemleri performans ve maliyet dengesini koruyarak çevresel hedeflerle uyumlu lastik bileşenleri geliştirme sürecinde önemli bir çalışma alanıdır. Özellikle V1 seviyesindeki ikameler, sanayi ölçeğinde uygulanabilir, çevreci ve ekonomik açıdan avantajlı çözümler sunmaktadır.

4. SONUÇ

Bu çalışma, fındık kabuğundan elde edilen karbonun, bisiklet lastiklerinin üretiminde dolgu malzemesi olarak kullanılabilirliğini araştırmıştır. Karbon siyahına sürdürülebilir bir alternatif olarak sunulan FK'nin performansı, çeşitli testler ve analizler yoluyla değerlendirilmiştir. Farklı oranlarda FK içeren lastik formülasyonları, yoğunluk, Mooney Viskozitesi, Mooney Scorch, reometre, mekanik testler, SEM, TGA, payne etkisi, plunger testi ve yol mukavemeti testlerine tabi tutulmuştur.

- Yoğunluk testinde, her formülasyonun başlangıç (a_1) ve nihai (final) yoğunluk değerlerini ortaya koyarak karışımların homojenliğini ve doğru karıştırıldığını doğrulamıştır. FK oranının arttığı formülasyonlarda yoğunluk değerlerinde azalma gözlenmiş, bu durum FK'nin düşük yoğunluğundan kaynaklanmıştır. Sonuçlar, yoğunluk farklarının düşük olmasıyla karışımların yeterli homojenlikte olduğunu ve fındık kabuğu karbonunun işlenebilir bir alternatif olarak güvenle kullanılabileceğini göstermektedir.
- FK oranının artmasıyla birlikte kauçuk karışımlarının t_5 değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum, FK içeren karışımların daha uzun süre akışkan kalarak işlenebilirliklerini artırdığını göstermektedir. Ayrıca, FK oranının yükselmesiyle Mooney Viskozite (MV) değerlerinde azalma görülmüş, bu da karışımların daha düşük viskoziteye sahip olduğunu ve daha kolay işlenebilir hale geldiğini ortaya koymuştur.
- Vulkanizasyon sürecine etkisi değerlendirildiğinde t_{s2} ile t_{90} değerlerinin FK miktarıyla birlikte arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum, vulkanizasyon süresinin uzadığını ve pişme sürecinin optimize edilmesi gerektiğini ortaya koymaktadır. FK oranının artışıyla, ML ve MH değerlerinde azalma görülmüş; bu da karışımların daha düşük viskoziteye sahip olduğunu ve daha esnek bir yapı kazandığını göstermiştir. Bu özellikler, bisiklet lastiği üretiminde işlenebilirlik, dayanıklılık ve esneklik açısından avantaj sağlamaktadır.
- Mekanik ve fiziksel özellikler üzerindeki etki değerlendirildiğinde, genel olarak FK artışının fizikomekanik özelliklerde düşüşe neden olduğu gözlemlenmiştir. Çekme mukavemeti, FK oranının artmasıyla yaklaşık %60 oranında azalarak 92.25 kg/cm²'den (VRef) 36.42 kg/cm² seviyelerine gelmiştir. Benzer şekilde, 300% modül ve uzama değerlerinde de belirgin bir azalma tespit edilmiştir. Aşınma dayanımı ve yırtılma mukavemeti FK oranındaki artışla birlikte azalmış, bu da malzemenin dayanıklılığı üzerinde negatif bir etki yaratmıştır. Mekanik performans kayıplarını en aza indirmek ve

istenilen özellikleri sağlamak için FK oranının dikkatle optimize edilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır.

- SEM ve EDS analiz sonuçları, VRef'te %89,01 ile en yüksek karbon içeriği gözlenirken; FK ikamesi arttıkça karbon oranının V4'te %80,39'a kadar düştüğünü göstermiştir. FK içeriğinin artışıyla karbon yüzdesinde azalma, oksijen, çinko ve sülfür oranlarında ise artış gözlemlenmiştir. FK, yüzeyde inorganik kalıntıların birikimine ve homojenliğin azalmasına neden olmuş, bu da mekanik performans üzerinde sınırlamalar yaratmıştır.

- TGA analiz sonuçları, FK içeriğinin artışıyla uçucu madde ve inorganik kalıntı oranlarında artış gözlenirken, karbon siyahı içeriğinde azalma kaydedilmiştir. Polimer fraksiyonları ise FK'den büyük ölçüde etkilenmemiştir. Bu sonuçlar, FK'nin sürdürülebilir bir dolgu maddesi olarak potansiyel taşıdığını, ancak termal stabilite ve safsızlık seviyelerinin dikkatlice değerlendirilmesi gerektiğini ortaya koymaktadır.

- FTIR analizleri sonucunda, FK'nin kauçuk matrisine eklenmesinin temel kimyasal yapı üzerinde belirgin bir değişim oluşturmadığı gözlemlenmiştir. Özellikle $4000\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ aralığında formülasyonlar arasında önemli bir farklılık saptanmamış, kauçuk matrisin ana iskeletinin korunduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte, FK oranının artmasıyla özellikle $1500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ aralığında, yani parmak izi bölgesinde, sınırlı spektral değişimler meydana gelmiştir. Bu değişimler, FK'nin yüzeyinde bulunan oksijenli fonksiyonel gruplardan kaynaklanan fiziksel temas veya zayıf etkileşimlerin bir sonucu olarak değerlendirilmiştir. FK'nin kauçuk matrisle güçlü kimyasal bağlar oluşturmaksızın sınırlı yüzey etkileşimleri geliştirdiği, bu durumun da dolgu-matris arayüzünde mekanik yük transferini kısmen etkileyebileceği düşünülmektedir. Dolayısıyla, FK ilavesinin kauçuk kompozitlerde makroskopik kimyasal yapı üzerinde büyük bir değişim yaratmadığı, ancak mikro ölçekte formülasyonun fiziksel özelliklerine sınırlı düzeyde yansıdığı sonucuna varılmıştır.

- Payne etkisi analizinde, FK oranının artmasıyla dolgu maddesi ağı etkileşimlerinin zayıfladığı ve malzemenin daha yumuşak bir yapı kazandığı gözlemlenmiştir. VRef en yüksek modül değerini sergilerken, V4 en düşük modül değerine sahiptir, bu da FK'nin malzemenin esnekliğini artırırken mekanik dayanımını azalttığını ortaya koymaktadır. Shore A değerlerindeki düşüş, bu gözlemleri desteklemektedir.

- Indoor test sonuçları değerlendirildiğinde, tüm formülasyonlar TSE 11187 standardına göre yol mukavemeti testini geçmiştir. Ancak, yalnızca FK içeren V4 formülasyonunda yüzeyde belirgin deformasyonlar gözlemlenmiş, bu durum estetik bütünlüğü olumsuz etkilemiş ve dayanıklılık açısından sınırlamalar olduğunu ortaya koymuştur. FK'nin daha düşük oranlarda kullanıldığı formülasyonlarda bu tür deformasyonlara rastlanmamış, bu da belirli oranlarda FK kullanımının dayanıklılık performansını koruduğunu göstermiştir.
- Plunger testlerinde ise FK oranının artışıyla delinme enerjisinde azalma gözlemlenmiş ve yalnızca FK içeren V4 formülasyonu minimum delinme enerjisi standardını karşılayamamıştır. Bu durum, FK'nin N220'ye kıyasla delinme dayanımı üzerinde sınırlı bir etkisi olduğunu ve yüksek oranlarda kullanımının yapısal bütünlüğü sağlamakta yetersiz kaldığını göstermektedir. Genel olarak, FK'nin performans gerekliliklerini karşılamak için karbon siyahı ile kullanılması veya formülasyonların optimize edilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır.
- FK'nin karbon siyahına kısmi ikamesi, özellikle V1 formülasyonu ile %25 CB tasarrufu sağlarken, delinme direnci gibi kritik mekanik özellikleri büyük ölçüde korumuş ve yaklaşık %16 düzeyinde maliyet azaltılmasıyla uygulanabilirliğini sürdürmüştür. Daha yüksek FK oranlı karışımlar ise maliyeti düşürmekte bunun yanında çevresel sürdürülebilirlik hedefleri açısından potansiyel sunmaktadır. Bu bağlamda, FK-CB hibrit sistemleri, bisiklet lastiği üretiminde çevreci ve yerel kaynaklara dayalı alternatiflerin değerlendirilebilirliğini ortaya koymuştur.

Gelecek çalışma önerileri:

FK'nin dolgu malzemesi olarak performansını artırmaya yönelik gelecek çalışmalar, yüzey modifikasyonu, hibrit dolgu sistemleri ve çevresel yaşam döngüsü analizi gibi alanlara odaklanmalıdır. FK'nin karbon siyahı veya silika gibi geleneksel dolgu maddeleriyle birlikte hibrit yapılar hâlinde kullanılması, mekanik ve termal özelliklerin eş zamanlı iyileştirilmesini mümkün kılabilir. Bunun yanı sıra, geniş ölçekli üretim ve kullanım süreçlerini kapsayan kapsamlı bir yaşam döngüsü değerlendirmesi (LCA), FK kullanımının çevresel etkilerini nicel olarak ortaya koyarak, sürdürülebilirlik açısından fayda-maliyet dengesinin değerlendirilmesine katkı sağlayacaktır. Bu kapsamda yürütülecek optimizasyon odaklı çalışmalar, FK'nin hem teknik gereksinimleri karşılayan hem de çevresel hedeflerle uyumlu bir dolgu malzemesi olarak sektörde daha güçlü bir yer edinmesine olanak tanıyacaktır.

5. KAYNAKLAR

- [1] CONEBI. (2024, 28 Haziran). *European bicycle industry shows resilience and growth potential despite 2023 economic challenges*. [Online]. Erişim: <https://www.conebi.eu/pr-conebi-bimp-2024/>
- [2] Expert Market Research. (2025, 8 Ocak). *Global bicycle market report and forecast 2024–2028*. [Online]. Erişim: <https://www.expertmarketresearch.com/reports/bicycle-market>
- [3] Maximize Market Research. (2025, 15 Şubat). *Global bicycle market report (2023–2030) – analysis and forecast*. [Online]. Erişim: <https://www.maximizemarketresearch.com/market-report/global-bicycle-market/20033/>
- [4] Technavio. (2025, 1 Mart). *Bicycle market – industry analysis, market trends, market growth opportunities, and forecast 2024–2028*. [Online]. Erişim: <https://www.technavio.com/report/bicycle-market-industry-analysis>
- [5] Infiniti Research Limited. (2025, 6 Mart). *Global bicycle market- growth, trends, and forecast (2023–2028)*. [Online]. Erişim: <https://www.giiresearch.com/report/inf1502024-global-bicycle-market.html>
- [6] M. Mathew, C. D. M. Dominic, K. V. Neenu, P. M. Sabura Begum, P. Dileep, T. G. Ajith Kumar, A. Alax Sabu, D. Nagane, J. Parameswaranpillai & M. Badawi, “Carbon black and chitin nanofibers for green tyres: Preparation and property evaluation”, *Carbohydrate Polymers*, c. 310, 120700, 2023.
- [7] F. Rosner, T. Bhagde, D. S. Slaughter, V. Zorba & J. Stokes-Draut. “Techno-economic and carbon dioxide emission assessment of carbon black production”, *Journal of Cleaner Production*, c. 436, 140224, 2024.
- [8] U.S. Environmental Protection Agency (EPA). (2025, 5 Mart). *Chapter 6: carbon black manufacturing*. [Online]. Erişim: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2020-10/documents/c06s01.pdf>
- [9] Smithers. (2024, 25 Ağustos). *Environmental pressures drive growth in more sustainable carbon black options*. [Online]. Erişim: <https://www.smithers.com/resources/2024/environmental-pressures-drive-growth-in-more-sustainable-carbon-black-options>

- [10] European Commission. (2019, 11 Aralık). *The European green deal*. [Online]. Erişim: https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal_en
- [11] M. A. Suhot, M. Z. Hassan, S. A. Aziz & M. Y. Md Daud, “Recent progress of rice husk reinforced polymer composites: a review”, *Polymers*, c. 13, ss. 1–20, 2021.
- [12] E. Bontempi, G. P. Sorrentino, A. Zanoletti, I. Alessandri, L. E. Depero & A. Caneschi. “Sustainable materials and their contribution to the sustainable development goals (SDGs): a critical review based on an Italian example”, *Molecules*, c. 26, sayı 5, s. 1407, 2021.
- [13] M. A. Mahmood & S. Ceylan. “Insights into reaction modeling and product characterization of hazelnut shell pyrolysis”, *BioEnergy Research*, c. 15, ss. 1281–1291, 2022.
- [14] Z. Zeng, H. Yu, H. Liu, S. Liao & Z. Peng. “Fabrication of rice husk ash/natural rubber composite”, *Advanced Materials Research*, c. 393–395, ss. 92–96, 2012.
- [15] K. Wang, J. Remón, Z. Jiang & W. Ding. “Recent advances in the preparation and application of biochar derived from lignocellulosic biomass: a mini review”, *Polymers*, c. 16, sayı 6, s. 851, 2024.
- [16] J. Deng, M. Li & Y. Wang. “Biomass-derived carbon: synthesis and applications in energy storage and conversion”, *Green Chemistry*, c. 18, sayı 17, ss. 4824–4854, 2016.
- [17] B. Shoul, Y. Marfavi, B. Sadeghi, E. Kowsari, P. Sadeghi & S. Ramakrishna. “Investigating the potential of sustainable use of green silica in the green tire industry: a review”, *Environmental Science and Pollution Research*, c. 29, sayı 51, ss. 51298–51317, 2022.
- [18] Continental AG. (2023, 14 Şubat). *Recycled rubber, rice husks and plastic bottles: sustainable materials in tire production*. [Online]. Erişim: <https://www.continental.com/en/press/press-releases/20230214-sustainable-solutions/>

- [19] Michelin. (2023, 11 Eylül). *Michelin and Bridgestone team up on recovered carbon black*. [Online]. Erişim: <https://www.michelin.com/en/publications/group/bridgestone-and-michelin-to-present-findings-from-year-long-effort-on-recovered-carbon-black-in-joint-white-paper>
- [20] C. Brook-Jones. (2021, 3 Aralık). *BlackCycle announces production of sustainable carbon blacks*. [Online]. Erişim: <https://www.tiretechnologyinternational.com/features/blackcycle-announces-production-of-sustainable-carbon-blacks.html>
- [21] M. Aboughaly, A. Babaei-Ghazvini, P. Dhar, R. Patel & B. Acharya. “Enhancing the potential of polymer composites using biochar as a filler: a review”, *Polymers*, c. 15, sayı 3981, ss. 1–32, 2023.
- [22] E. Çetin & H. Gerengi. “Tarımsal kaynaklı karbon siyahının bisiklet lastiklerinde kullanımı: Sürdürülebilir takviye malzemesi yaklaşımı”, 9. *Uluslararası Mühendislik Bilimleri ve Multidisipliner Yaklaşımlar Kongresi (ICEMSMA)*, c.9, ss. 320-328, 2025.
- [23] G. G. Gözaydin & A. Yüksel. “Valorization of hazelnut shell waste in hot compressed water”, *Fuel Processing Technology*, c. 166, ss. 96–106, 2017.
- [24] A. Di Michele, C. Pagano, A. Allegrini, F. Blasi, L. Cossignani, E. Di Raimo, M. Faieta, E. Oliva, P. Pittia, S. Primavilla, M. Sergi, C. Vicino, M. Ricci, B. Schirone & L. Perioli. “Hazelnut shells as source of active ingredients: Extracts preparation and characterization”, *Molecules*, c. 26, sayı 21, ss. 6607, 2021.
- [25] H. Acma. “The role of particle size in the non-isothermal pyrolysis of hazelnut shell”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, c. 75, ss. 211–216, 2006.
- [26] M. Ceraulo, F. P. La Mantia, M. C. Mistretta & V. Titone. “The use of waste hazelnut shells as a reinforcement in the development of green biocomposites”, *Polymers*, c. 14, sayı 11, ss. 2151, 2022.
- [27] A.S. Uzundumlu, S. Kurtoğlu, C. Şerefoğlu & Z. Algur. “The role of Turkey in the world hazelnut production and exporting”, *Emirates Journal of Food and Agriculture*, c. 34, sayı 2, ss. 117–127, 2022.
- [28] U. Kapçak, E. Çetin, L. Kahraman & H. Gerengi. “Bisiklet lastiklerinde sırt deseninin performansa etkisi”, *Zeugma II. Uluslararası Multidisipliner Çalışmalar Kongresi*, Gaziantep, Türkiye, ss. 650–665, 2019.

- [29] M. Battista, A. Gobetti, S. Agnelli & G. Ramorino. “Post-consumer tires as a valuable resource: review of different types of material recovery”, *Environmental Technology Reviews*, c. 10, sayı 1, ss. 1–25, 2021.
- [30] F. Stîngă, I. Severin, I. A. Mitrache & E. Lascu. “Redesign of the curing area of the tire manufacturing process”, *Sustainability*, c. 12, sayı 17, ss. 6909, 2020.
- [31] B. Karaağaç, “Araç lastiği pişirme sürecinin modellenmesi,” Doktora tezi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye, 2009.
- [32] Ş. Balbay, “Atık lastiklerin kimyasal yöntemle bozundurulması ve elde edilen ürünlerin değerlendirilmesi,” Doktora tezi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Bilecik, Türkiye, 2017.
- [33] Ishikawa, Y. “Systematic review of tyre technology”, *Bulletin of the National Museum of Nature and Science*, c. 16, ss. 1-22, 2011.
- [34] M. Strano, L. K. Pentakota & P. Albertelli, “Energy efficiency of the vulcanization process of a bicycle tyre”, *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, ss. 7-9, 2023.
- [35] Z. Xia, J. Gan, H. Xia, M. Chen & R. Tang, “Design and temperature uniformity optimization of electromagnetic heating hot plate for tire vulcanizing machine”, *Preprints*, ss. 36-45, 2025.
- [36] C. Fragassa & M. Ippoliti, “Technology assessment of tire mould cleaning systems and quality finishing”, *International Journal for Quality Research*, c. 10, sayı 3, ss. 523–546, 2016.
- [37] T. Berger & M. Kaliske, “A thermo-mechanical material model for rubber curing and tire manufacturing simulation”, *Computational Mechanics*, c. 66, sayı 3, ss. 513–535, 2020.
- [38] G. Li, Z. Zheng, Y. Shao & W. Zhang, “Automated tire visual inspection based on low rank matrix recovery”, *Multimedia Tools and Applications*, c. 82, sayı 16, ss. 24227–24246, 2023.
- [39] M. V. Braum & M. A. M. Jacobi, “Silica grafted with epoxidized liquid polybutadienes: its behavior as filler for tire tread compounds”, *Rubber Chemistry and Technology*, c. 90, sayı 1, ss. 173–194, 2017.

- [40] E. Çetin, H. Gerengi & G. Altundal, “Delinmeye karşı dayanıklı yüksek performans bisiklet lastiğinin geliştirilmesi”, *Uluslararası Akademik Araştırmalar Kongresi (ICAR)*, ss. 441–458, 2019.
- [41] N. A. Aini, N. Othman, M. H. Hussin, K. Sahakaro & N. Hayeemasae, “Lignin as alternative reinforcing filler in the rubber industry: a review”, *Frontiers in Materials*, c. 6, ss. 1-18, 2020.
- [42] S. Mostoni, P. Milana, B. Di Credico, M. D’Arienzo & R. Scotti, “Zinc-based curing activators: new trends for reducing zinc content in rubber vulcanization process”, *Catalysts*, c. 9, sayı 8, ss. 664, 2019.
- [43] G. Altundal, H. Gerengi, E. Çetin, U. Kapçak & Kaymaz, “Performans bisiklet lastiği sırt karışımının geliştirilmesi ve özelliklerinin incelenmesi”, *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, c. 8, sayı 4, ss. 1661–1675, 2020.
- [44] E. Pay, “Taşıt lastiklerinin tasarım ve üretim teknolojisi,” Yüksek lisans tezi, Makine Mühendisliği Bölümü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2009.
- [45] O. A. Kapucu, “Kord bezi takviyeli kauçuk kompozitlerin yorulma davranışının incelenmesi,” Yüksek lisans tezi, Otomotiv Mühendisliği Bölümü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Uludağ Üniversitesi, Bursa, Türkiye, 2017.
- [46] A. Çağrı, “Lastiklerde yorulma direncinin geliştirilmesi,” Doktora tezi, Kimya Mühendisliği, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, İstanbul, Türkiye, 2023.
- [47] G. Altundal, H. Gerengi, K. Savcı, E. Demir, C. Yüksel & D. Çağıl, “Evaluation of nylon 6 and nylon 66 cord fabrics for scooter tyre production under different curing conditions”, *Materials Sciences and Applications*, c. 15, sayı 10, ss. 464–474, 2024.
- [48] F. Ahmadzadeh Nobari Azar, “Determination of the effect of accelerator type and accelerator/sulfur ratio on the vulcanization kinetics and aging properties of natural rubber/chloroprene based rubber,” Doktora tezi, Kimya Ana Bilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 2017.
- [49] M. F. Ashby, H. Shercliff & D. Cebon, “Fracture and fracture toughness,” *Materials: Engineering, Science, Processing and Design*, 3. baskı. Oxford, UK: Butterworth-Heinemann, 2013, böl. 8, ss. 147.

- [50] M. Ercan Kalkan, “Doğal kauçuk/bütadien kauçuk harmanlarının fonksiyonel hibrit nanopartiküller ile takviye edilmesi ve özelliklerinin incelenmesi,” Doktora tezi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye, 2022.
- [51] V. Vahapoğlu, “Kauçuk türü malzemelerin inelastik özelliklerinin deneysel olarak incelenmesi,” Doktora tezi, Makine Mühendisliği Bölümü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye, 2007.
- [52] R. R. Babu & K. Naskar, “Recent developments on thermoplastic elastomers by dynamic vulcanization”, *Advanced Polymer Science*, c. 239, ss. 219–248, 2011.
- [53] O. P. Grigoryeva, A. M. Fainleib, A. L. Tolstov, O. M. Starostenko, E. Lievana & J. Karger-Kocsis, “Thermoplastic elastomers based on recycled high-density polyethylene, ethylene–propylene–diene monomer rubber, and ground tire rubber”, *Journal of Applied Polymer Science*, c. 95, sayı 3, ss. 659–671, 2005.
- [54] G. Altundal, “NR/SBR kauçuk esaslı araç lastiği karışımlarına proses yağlarının etkisi,” Yüksek lisans tezi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Düzce Üniversitesi, Düzce, Türkiye, 2016.
- [55] B. Pamukoğulları, “PP/EPDM termoplastik vulkanizatlarda EPDM’in devulkanize kauçuk ile kısmi yer değiştirilmesi: devulkanize kauçuk, EPDM/PP oranı ve uyumlaştırıcı etkisi,” Yüksek lisans tezi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2020.
- [56] L. R. G. Treloar, *The physics of rubber elasticity*, 3. baskı, New York, A.B.D.: Oxford University Yayınları, 2005.
- [57] E. Öztürk, “Farklı kauçuk karışımlarının vulkanizasyonuna hızlandırıcıların etkisi,” Yüksek lisans tezi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, Türkiye, 2008.
- [58] S. Tang, Z. Li, W. Sun, Y. Liu, J. Wang, X. Wang & J. Lin, “Natural rubber/styrene–butadiene rubber blend composites potentially applied in damping bearings”, *Polymers*, c. 16, sayı 13, ss. 1945, 2024.
- [59] Q. N. Trong, H. Dang Viet, L. N. Pham Duy, C. Bui & D. D. La, “Detailed study on the mechanical properties and activation energy of natural rubber/chloroprene rubber blends during aging processes”, *Journal of Chemistry*, c. 2020, ss. 1-7, 2020.

- [60] K. Brüning, K. Schneider, S. V. Roth & G. Heinrich, “Strain-induced crystallization around a crack tip in natural rubber under dynamic load”, *Polymer*, c. 54, sayı 22, ss. 6200–6205, 2013.
- [61] V. K. Abitha, K. M. Varghese, A. Sreekumaran Nair & S. Thomas, “Rubber–rubber blends: a critical review”, *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*, c. 36, sayı 3, ss. 196-242, 2019.
- [62] S. H. Botros, “Preparation and characteristics of NR/EPDM rubber blends”, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, c. 41, sayı 2, ss. 341–359, 2007.
- [63] V. Vahapoğlu, “Kauçuk türü malzemeler-I: Doğal kauçuk”, *Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, c. 3, sayı 1, ss. 57–70, 2007.
- [64] E. F. Şahin, “Doğal kauçuk/bütadien kauçuk esaslı elastomerik malzemelerin hazırlanması, karakterizasyonu ve raylı sistem araçlarında birincil süspansiyon titreşim sönümlenme elemanı olarak kullanımının incelenmesi,” Yüksek lisans tezi, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 2022.
- [65] N. Kaynak, “Farklı dolguların ve dolgu yüzey modifikasyonlarının lastik kompaund malzemelerin mekanik özelliklerine etkisinin araştırılması,” Doktora tezi, Polimer Mühendisliği Bölümü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yalova Üniversitesi, Yalova, Türkiye, 2021.
- [66] G.-Y. Um, T. Kwon, S. H. Lee, W. Kim, J. Kim, H. J. Kim & J. H. Lee, “The influence of styrene content in solution styrene butadiene rubber on silica-filled tire tread compounds”, *Polymers*, c. 15, sayı 21, ss. 1-12, 2023.
- [67] C. Y. Luo, X. Chen, H. Liu, H. Zhang, M. Song, J. Liu, & Z. Luo, “Precisely tailoring the thermodynamic compatibility between single-walled carbon nanotubes and styrene-butadiene rubber via fully atomistic molecular dynamics simulation and theoretical approach”, *Computational Materials Science*, c. 186, ss 1-16, 2021.
- [68] M. Göksüzoğlu, “Karbon siyahı çeşidi ve miktarının, doğal kauçuk/bütadien kauçuk karışımının reolojik, mekanik ve termomekanik özellikleri üzerine etkisi,” Yüksek lisans tezi, Kimya Ana Bilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, Türkiye, 2014.

- [69] N. K. Çetindağ, “Effect of alternative filling materials on tire compounds,” Yüksek lisans tezi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2023.
- [70] M. E. Spahr & R. Rothon, “Carbon black as a polymer filler”, S. Palsule (Ed.), *Polymers and polymeric composites: A reference series*, ss. 1–30, 2016.
- [71] European Tyre & Rubber Manufacturers’ Association. (2012, 12 Ocak). Reinforcing Fillers in the Rubber Industry: Assessment of Carbon Black and Silica as Potential Nanomaterials with a Focus on Tyres. [Online]. Erişim: <https://www.etrma.org/wp-content/uploads/2019/09/201201-etrma-fact-sheet-carbon-black-and-silica-2.pdf>
- [72] B. P. Chang, A. Gupta, R. Muthuraj & T. H. Mekonnen, “Bioresourced fillers for rubber composite sustainability: current development and future opportunities”, *Green Chemistry*, c. 23, sayı 23, ss. 5337–5378, 2021.
- [73] M. Fathurrohman, N. Hayeemasae, S. Rugmai & K. Sahakaro, “Better balance of silica-reinforced natural rubber tire tread compound properties by the use of montmorillonite with optimum surface modifier content”, *Rubber Chemistry and Technology*, c. 93, sayı 3, ss. 548–566, 2020.
- [74] J. Neethirajan, A. R. Parathodika, G. H. Hu & K. Naskar, “Functional rubber composites based on silica–silane reinforcement for green tire application: the state of the art”, *Functional Composite Materials*, c. 3, sayı 1, ss. 7–9, 2022.
- [75] M. Aboughaly, A. Babaei-Ghazvini, P. Dhar, R. Patel & B. Acharya, “Enhancing the potential of polymer composites using biochar as a filler: a review”, *Polymers*, c. 15, s. 3981, ss. 1–32, 2023.
- [76] Z. Li, Q. Yuan, J. Tang, X. Zhang, S. Huang & J. Gong, “Study on high temperature pyrolysis light cycle oil to acetylene and carbon black”, *Processes*, c. 10, sayı 9, ss. 1732, 2022.
- [77] M.-J. Wang, C. A. Gray, S. A. Reznick, K. Mahmud, & Y. Kutsovsky, “Carbon black,” *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 5. baskı, New York, A.B.D.: John Wiley & Sons, 2003, c. 4, ss. 761–803.
- [78] D. Frasca, D. Schulze, V. Wachtendorf, B. Krafft, T. Rybak & B. Schartel, “Multilayer graphene/carbon black/chlorine isobutyl isoprene rubber nanocomposites”, *Polymers*, c. 8, sayı 3, ss. 95, 2016.

- [79] H. Jiang, J. Shao, Y. Zhu, J. Yu, W. Cheng, H. Yang, X. Zhang & H. Chen, “Production mechanism of high-quality carbon black from high-temperature pyrolysis of waste tire”, *Journal of Hazardous Materials*, c. 443, ss. 1-13, 2023.
- [80] T. Xu, Z. Jia, J. Li, Y. Luo, D. Jia & Z. Peng, “Study on the dispersion of carbon black/silica in SBR/BR composites and its properties by adding epoxidized natural rubber as a compatibilizer”, *Polymer Composites*, c. 39, sayı 2, ss. 377–385, 2018.
- [81] Y. Fan, G. D. Fowler & M. Zhao, “The past, present and future of carbon black as a rubber reinforcing filler: a review”, *Journal of Cleaner Production*, c. 247, ss. 1-10, 2020.
- [82] G. Zhang, Y. Jiang, S. Wang & Y. Zhang, “Influence of a novel coupling agent on the performance of recovered carbon black filled natural rubber”, *Composites Part B: Engineering*, c. 255, ss. 1-7, 2023.
- [83] T.C. Millî Eğitim Bakanlığı, “Karbon karaları ve testleri”, Ankara, T.C. Millî Eğitim Bakanlığı, 2011, Yayın No. 524KI0246, ss. 4–7.
- [84] S. C. Peterson, “Carbon black replacement in natural rubber composites using dry-milled calcium carbonate, soy protein, and biochar”, *Processes*, c. 10, sayı 1, ss. 123, 2022.
- [85] Y. Fan, G. D. Fowler & M. Zhao, “The past, present and future of carbon black as a rubber reinforcing filler: a review”, *Journal of Cleaner Production*, c. 247, ss. 1-11, 2020.
- [86] M. Lay, A. Rusli, M. K. Abdullah, Z. A. Abdul Hamid & R. K. Shuib, “Converting dead leaf biomass into activated carbon as a potential replacement for carbon black filler in rubber composites”, *Composites Part B: Engineering*, c. 201, ss. 1-10, 2020.
- [87] International Agency for Research on Cancer (IARC), “Carbon black, titanium dioxide, and talc - IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans”, c. 93, Lyon, Fransa: World Health Organization, 2010, ss. 44–48.
- [88] J.-J. Jow, Z.-S. Guo, H.-R. Chen, M.-S. Wu & T.-R. Ling, “Determination of the iodine adsorption number of carbon black by using a direct cathodic reduction method”, *Electrochemistry Communications*, c. 12, sayı 11, ss. 1605–1608, 2010.

- [89] W. Balasooriya, B. Schrittester, G. Pinter, T. Schwarz & L. Conzatti, “The effect of the surface area of carbon black grades on HNBR in harsh environments”, *Polymers*, c. 11, sayı 1, ss. 61, 2019.
- [90] R. Chollakup, S. Suethao, P. Suwanruji, J. Boonyarit & W. Smitthipong, “Mechanical properties and dissipation energy of carbon black/rubber composites”, *Composites and Advanced Materials*, c. 30, ss. 1–6, 2021.
- [91] W. A. Kyei-Manu, C. R. Herd, M. Chowdhury, J. J. C. Busfield & L. B. Tunnicliffe, “The influence of colloidal properties of carbon black on static and dynamic mechanical properties of natural rubber”, *Polymers*, c. 14, sayı 6, ss. 1194, 2022.
- [92] M. Gao, F. Zheng, J. Xu, S. Zhang, S. S. Bhosale, J. Gu & R. Hong, “Surface modification of nano-sized carbon black for reinforcement of rubber”, *Nanotechnology Reviews*, c. 8, ss. 405–414, 2019.
- [93] A. S. Hidayat, D. K. Arti, L. A. Wisojodharmo, M. E. Harahap & H. Susanto, “Effect of peptizer in mastication process of natural rubber/butadiene rubber blending: rheological and mechanical properties”, *International Journal of Engineering & Scientific Research*, c. 7, sayı 7, ss. 16–22, 2019.
- [94] S. Akyüz, “Tabii kauçuk (NR) / stiren bütadien kauçuk (SBR) esaslı burçların üretimi ve test yöntemleri,” Yüksek lisans tezi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa Teknik Üniversitesi, Bursa, Türkiye, 2020.
- [95] E. Demir, H. Gerengi, K. Savcı, G. Altundal, C. Yüksel & D. Çağır, “Exploration of green alternatives to 6PPD (p-phenylenediamine) used as antiozonant and antioxidant in the rubber industry”, *Materials Sciences and Applications*, c. 15, sayı 4, ss. 87–100, 2024.
- [96] E. Rossomme, W. M. Hart-Cooper, W. J. Orts, C. M. McMahan & M. Head-Gordon, “Computational studies of rubber ozonation explain the effectiveness of 6PPD as an antidegradant and the mechanism of its quinone formation”, *Environmental Science & Technology*, c. 57, sayı 13, ss. 5216–5230, 2023.
- [97] C. J. Kritkauskys, S. Adas, L. A. Ortmann & M. K. Saxena, “Analytical investigation of wax migration in rubber compounds”, *Rubber Chemistry and Technology*, c. 96, sayı 1, ss. 149–161, 2023.

- [98] Z. Yan, A. Zaoui & F. Zaïri, “Physical and mechanical properties of vulcanized and filled rubber at high strain rate”, *Chinese Journal of Physics*, c. 86, ss. 12–23, 2023.
- [99] P. M. Visakh, S. Thomas, K. Oksman & A. P. Mathew, “Crosslinked natural rubber nanocomposites reinforced with cellulose whiskers isolated from bamboo waste: Processing and mechanical/thermal properties”, *Composites Part A*, c. 43, sayı 4, ss. 735–741, 2012.
- [100] S. Wu, C. Xiao, S. Kong, B. Li, Z. Yang, Z. Tang, F. Liu & B. Guo, “Carbon nanodots as an eco-friendly activator of sulphur vulcanization in diene-rubber composites”, *Composites Communications*, c. 25, ss. 1-6, 2021.
- [101] A. Dorigato, D. Rigotti & G. Fredi, “Recent advances in the devulcanization technologies of industrially relevant sulfur-vulcanized elastomers”, *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, c. 6, sayı 4, ss. 288–309, 2023.
- [102] S. Mostoni, P. Milana, B. Di Credico, M. D’Arienzo & R. Scotti, “Zinc-based curing activators: new trends for reducing zinc content in rubber vulcanization process”, *Catalysts*, c. 9, sayı 8, ss. 664, 2019.
- [103] P. Junkong, R. Morimoto, K. Miyaji, A. Tohsan & Y. Ikeda, “Effect of fatty acids on the accelerated sulfur vulcanization of rubber by active zinc/carboxylate complexes”, *RSC Advances*, c. 10, ss. 4772–4785, 2020.
- [104] G. Altundal, E. Çetin, M. Kuru, T. Görmüşer & H. Gerengi, “Lastik karışımlarında klasik ZnO yerine aktif ZnO kullanımının bazı fizikomekanik özelliklere etkilerinin araştırılması”, *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, c. 10, ss. 107–113, 2022.
- [105] G. Heideman, R. N. Datta, B. van Baarle & J. W. M. Noordermeer, “Activators in accelerated sulfur vulcanization”, *Rubber Chemistry and Technology*, c. 77, sayı 3, ss. 512–541, 2004.
- [106] P. J. Nieuwenhuizen, J. Reedijk, M. van Duin & W. J. McGill, “Thiuram- and dithiocarbamate-accelerated sulfur vulcanization from the chemist’s perspective: methods, materials and mechanisms reviewed”, *Rubber Chemistry and Technology*, c. 70, sayı 3, ss. 404–420, 1997.
- [107] J. Kruželák, R. Sýkora & I. Hudec, “Sulphur and peroxide vulcanisation of rubber compounds – overview”, *Chemical Papers*, c. 70, sayı 12, ss. 1533–1555, 2016.

- [108] H. Shahrapour, “Comparison of sulfur curing systems (insoluble-rhombic) on physical and thermal properties of the matrix polymeric of styrene-butadiene rubber and natural rubber”, *Petroleum Chemistry*, c. 58, sayı 8, ss. 721–726, 2018.
- [109] G. Akıncıoğlu, “Ticari araç balatalarına ceviz ve fındık kabuğu tozu katkılarının aşınma ve sürtünme davranışına etkisinin incelenmesi,” Doktora tezi, Makine Mühendisliği Bölümü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Düzce Üniversitesi, Düzce, Türkiye, 2018.
- [110] International Nut and Dried Fruit Council. (2023, 8 Mart). *Hazelnuts – Global Statistical Review*. [Online]. Erişim: <https://inc.nutfruit.org/hazelnuts-global-statistical-review-2/>
- [111] International Nut and Dried Fruit Council. (2025, 13 Mart). *Hazelnuts – Global Statistical Review*. [Online]. Erişim: <https://inc.nutfruit.org/hazelnuts-global-statistical-review-5/>
- [112] T. Bars. (2024, 1 Temmuz). Fındık Tarım Ürünleri Piyasaları Raporu Temmuz 2024. [Online]. Tarımsal Ekonomi ve Politika Geliştirme Enstitüsü (TEPGE). Erişim: <https://arastirma.tarimorman.gov.tr/tepge/Belgeler/PDF%20Tarim%20Ürünleri%20Piyasaları/2024-Temmuz%20Tarim%20Ürünleri%20Raporu/Fındık%20Tarım%20Ürünleri%20Piyasaları%20Raporu%20Temmuz-2024-v4.pdf>
- [113] Bardha, S. Prasher, J. Villarta, M. Francis, C. Khirpin, J. Mehlem & M. Dumont, “Nut shell and grain husk waste biochar as carbon black replacements in styrene-butadiene rubber composites and improvements through steam activation”, *Industrial Crops & Products*, c. 203, ss. 1-11, 2023.
- [114] A.Bera, K. Sarkar, D. Ganguly, S. K. Ghorai, R. Hore, N. Kumar & S. K. P. Amarnath, “Recent advancements in silica filled natural rubber composite: a green approach to achieve smart properties in tyre”, *Journal of Polymer Research*, c. 31, ss. 122, 2024.
- [115] M. Ceraulo, F. P. La Mantia, M. C. Mistretta & V. Titone, “The use of waste hazelnut shells as a reinforcement in the development of green biocomposites”, *Polymers*, c. 14, sayı 11, ss. 1-13, 2022.
- [116] P. Sintharm & M. Phisalaphong, “Green natural rubber composites reinforced with black/white rice husk ashes: effects of reinforcing agent on film’s mechanical and dielectric properties”, *Polymers*, c. 13, ss. 1-20, 2021.

- [117] Y. Fan & G. D. Fowler, “The potential of pyrolytic biomass as a sustainable biofiller for styrene-butadiene rubber”, *Advanced Surface Engineering Research*, Londra, İngiltere: InTechOpen, 2018, böl. 5, ss. 89-103.
- [118] J. Miedzianowska-Masłowska, M. Masłowski, M. Delekta & K. Strzelec, “Waste management of straw to manufacture biochar: an alternative reinforcing filler for natural rubber biocomposites”, *Industrial Crops & Products*, c. 222, ss. 1-14, 2024.
- [119] S. C. Peterson, “Coppiced biochars as partial replacement of carbon black filler in polybutadiene/natural rubber composites”, *Journal of Composite Science*, c. 4, sayı 147, ss. 1–10, 2020.
- [120] R. V. Sreelekshmi, M. Brahmakumar, J. D. Sudha & A. R. R. Menon, “Studies on natural rubber containing kaolin modified with hexamethylenediamine derivative of phosphorylated cashew nut shell liquid prepolymer”, *Applied Clay Science*, c. 141, ss. 171–179, 2017.
- [121] M. Aboughaly, A. Babaei-Ghazvini, P. Dhar, R. Patel & B. Acharya, “Enhancing the potential of polymer composites using biochar as a filler: a review”, *Polymers*, c. 15, sayı 3981, ss. 1–32, 2023.
- [122] B. Kumaş, & Z. E. Sayın, “Activated carbon production from hazelnut shells using phosphoric acid and boron,” *16th International Symposium on Environmental Issues and Waste Management in Energy and Mineral Production (SWEMP 2016)*, İstanbul, Türkiye, 2016, ss. 3–8.
- [123] E. Cichomski, W. K. Dierkes, J. W. M. Noordermeer, S. M. Schultz, T. V. Tolpekina, L. A. E. M. Reuvekamp, & A. Blume, “Effect of the crosslink density and sulfur length on wet-traction and rolling resistance performance indicators for passenger car tire tread materials,” *Fall 188th Technical Meeting of the Rubber Division, ACS*, Cleveland, A.B.D., 2015, ss. 2–5.
- [124] A. Mianowski, M. Owczarek & A. Marecka, “Surface area of activated carbon determined by the iodine adsorption number”, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, c. 29, sayı 9, ss. 839–850, 2007.
- [125] G. Abulikemu, D. G. Wahman, G. A. Sorial, M. Nadagouda, E. K. Stebel, E. A. Womack, S. J. Smith, E. J. Kleiner, B. N. Gray, R. D. Taylor, C. X. Gastaldo & J. G. Pressman, “Role of grinding method on granular activated carbon characteristics”, *Carbon Trends*, c. 11, ss. 1-12, 2023.

- [126] N. Probst & E. Grivei, “Structure and electrical properties of carbon black,” *Carbon*, c. 40, sayı 2, ss. 201–205, 2002.
- [127] N. Harris, K. J. Folliard & M. T. Ley, “Variables affecting the ASTM Standard C 311 loss on ignition test for fly ash”, *Journal of ASTM International*, c. 3, sayı 8, ss.1-11, 2006.
- [128] S. Erkek, “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, Kimya Ana Bilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çukurova Üniversitesi, Adana, Türkiye, 2007.
- [129] R. Umunakwe, C. I. Madueke, I. J. Umunakwe, W. U. Eze, A. Oyetunji, O. M. Mbah & D. Malomo, “Mooney viscosity, cure behavior, mechanical properties and heat build-up of solid tire tread compound containing ground tire rubber of varied particles characteristics mixed with two different rotor speed”, *FUW Trends in Science & Technology Journal*, c. 8, sayı 3, ss. 331–338, 2023.
- [130] J. Maláč, “Test method: Elastomers – Characterization of tensile behaviour at lower deformations”, *Polymer Testing*, c. 24, sayı 6, ss. 790–792, 2005.
- [131] A. Fazli & D. Rodrigue, “Effect of ground tire rubber (GTR) particle size and content on the morphological and mechanical properties of recycled high-density polyethylene (rHDPE)/GTR blends”, *Recycling*, c. 6, sayı 3, s. 44, 2021.
- [132] M. Yıldız, “AISI 4140, 4340 ve 5140 Çeliklerinin Korozyon Özelliklerinin ve Titreşim Sönümlenme Kapasitelerinin Araştırılması,” Doktora tezi, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Düzce Üniversitesi, Düzce, Türkiye, 2024.
- [133] P. D. Galiani, J. A. Malmonge, B. G. Soares & L. H. C. Mattoso, “Studies on thermal–oxidative degradation behaviours of raw natural rubber: PRI and thermogravimetry analysis”, *Plastics, Rubber and Composites*, c. 42, sayı 8, s. 334–341, 2013.
- [134] S. Gunasekaran, R. K. Natarajan & A. Kala, “FTIR spectra and mechanical strength analysis of some selected rubber derivatives”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, c. 68, sayı 2, ss. 323–330, 2007.
- [135] P. Wang, P. Liu & W. Ao, “Study on the nonlinear viscoelastic behavior of rubber composites filled with silica”, *Alexandria Engineering Journal*, c. 97, ss. 1–7, 2024.

- [136] [D. Klat, H. A. Karimi-Varzaneh & J. Lacayo-Pineda, “Phase morphology of NR/SBR blends: effect of curing temperature and curing time”, *Polymers*, c. 10, sayı 5, ss. 1-15, 2018.
- [137] M. Dominica, R. Joseph, P. Begum & B. Parambath Kanoth, “Green tire technology: effect of rice husk derived nanocellulose (RHNC) in replacing carbon black (CB) in natural rubber (NR) compounding”, *Carbohydrate Polymers*, c. 230, ss. 1-11, 2020.
- [138] V. F. Lotfy, A. H. Basta & E. S. Shafik, “Assessment the performance of chemical constituents of agro wastes in production safety alternative carbon black filler in rubber composite purpose”, *Scientific Reports*, c. 15, ss.1-16, 2025.
- [139] G. Singh, A. Mahajan & M. Kumar, “Comparative study of tyre rubber and V-belt rubber: composition and mechanical properties,” *IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering (IOSR-JMCE)*, c. 12, sayı 5, ss. 60–65, 2015.
- [140] H. M. Costa, L. L. Y. Visconte, R. C. R. Nunes & C. R. G. Furtado, “Mechanical and dynamic mechanical properties of rice husk ash-filled natural rubber compounds”, *Journal of Applied Polymer Science*, c. 83, sayı 10, ss. 2331–2346, 2002.
- [141] C. D. M. Dominic, A. Balan, K. V. Neenu, P. S. Begum, D. Joseph, P. Dileep, R. Joseph, M. J. Jaison, M. Mathew, C. S. Dhanya & M. Badawi, J. Parameswaranpillai, “Sustainable Kerala rice husk ash for formulation of basic tyre tread: taking first step”, *Sustainable Materials and Technologies*, c. 32, ss. 1-16, 2022.
- [142] M. Bartoli, R. Arrigo, G. Malucelli, A. Tagliaferro & D. Duraccio, “Recent advances in biochar polymer composites”, *Polymers*, c. 14, sayı 12, ss. 1-30, 2022.
- [143] C. M. C. Silva, C. Maganinho, A. Mendes, J. Rocha, I. Portugal & C. M. Silva, “Recovered carbon black: a comprehensive review of activation, demineralization, and incorporation in rubber matrices”, *Carbon Resources Conversion*, 2025. [Online]. Erişim: <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2025.100334>
- [144] S. Çeçen, Y. Seki, M. Sarıkanat & İ. H. Tavman, “FTIR and SEM analysis of polyester- and epoxy-based composites manufactured by VARTM process”, *Journal of Applied Polymer Science*, c. 108, ss. 2163–2170, 2008.
- [145] S. Gunasekaran, R.K. Natarajan & A. Kala, “FTIR spectra and mechanical strength analysis of some selected rubber derivatives”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, c. 68, sayı 2, ss. 323–330, 2007.

- [146] R.A. Verida, A.R. Caparanga & C.T. Chang, “Facile synthesis of metal-impregnated sugarcane-derived catalytic biochar for ozone removal at ambient temperature”, *Catalysts*, c. 13, sayı 2, ss. 1-20, 2023.
- [147] N. Chueangchayaphan, M. Tarasin, W. Phonjon & W. Chueangchayaphan, “Evaluating oil palm trunk biochar and palm oil as environmentally friendly sustainable additives in green natural rubber composites”, *Polymers*, c. 17, sayı 2, ss. 1-16, 2025.
- [148] J. Lubura, J. Kobera, L. Abbrent, S. Pavlova, E. Strachota, B. Bera, O. Pavličević, J. Ikonić, B. Kojić & A. Strachota, “Natural rubber composites using hydrothermally carbonized hardwood waste biomass as a partial reinforcing filler – part I: structure, morphology, and rheological effects during vulcanization”, *Polymers*, c. 15, sayı 5, ss. 1-18, 2023.
- [149] B. Yin, H. Wen, W. Luo & M. Li, “Frequency- and temperature-dependent Payne effect and hysteresis loss of carbon black filled rubbers: experimental study and model prediction”, *Materials Today Communications*, c. 33, ss. 1-9, 2022.
- [150] C. Yamada, A. Blume, “Reactions in silica/silane compounds with functionalized SBRs”, *European Polymer Journal*, c. 212, ss. 1-9, 2024.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Esra ÇETİN

Yabancı Dili : İngilizce

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Doktora	Kompozit Malzeme Teknolojileri	Düzce Üniversitesi	2025
Y. Lisans	Kompozit Malzeme Teknolojileri	Düzce Üniversitesi	2019
Lisans	Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	Sakarya Üniversitesi	2015
Lise	Sayısal	Cumhuriyet Anadolu Lisesi	2009

TEZDEN ÇIKAN YAYINLAR

- E. Çetin & H. Gerengi, "Exploring hazelnut shell-derived carbon as an eco-friendly additive in bicycle tire manufacturing," *Materiali in Tehnologije / Materials and Technology*, c. 59, sayı 1, ss. 133–141, 2025.
- E. Çetin & H. Gerengi. "Tarımsal kaynaklı karbon siyahının bisiklet lastiklerinde kullanımı: Sürdürülebilir takviye malzemesi yaklaşımı," 9. *Uluslararası Mühendislik Bilimleri ve Multidisipliner Yaklaşımlar Kongresi (ICEMSMA)*, c.9, ss. 320-328, 2025.