

T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**TAŞIT LASTİĞİ ÜRETİMİNDE KULLANILAN KÜRLEME TORBASI HAMUR
BİLEŞİM REÇETESİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MUSTAFA KALAYCI

TEZ DANIŞMANI
PROF. DR. ÇAĞLAYAN AÇIKGÖZ

BİLECİK, 2021
10402169

T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**TAŞIT LASTİĞİ ÜRETİMİNDE KULLANILAN KÜRLEME TORBASI HAMUR
BİLEŞİM REÇETESİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MUSTAFA KALAYCI

TEZ DANIŞMANI
PROF. DR. ÇAĞLAYAN AÇIKGÖZ

BİLECİK, 2021
10402169

BEYAN

“Taşıt Lastiği Üretiminde Kullanılan Pişirme Torbası Hamur Bileşim Reçetesinin İyileştirilmesi” adlı yüksek lisans yeterlik tezinin hazırlık ve yazımı sırasında bilimsel ahlak kurallarına uyduğumu, başkalarının eserlerinden yararlandığım bölümlerde bilimsel kurallara uygun olarak atıfta bulunduğumu, kullandığım verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı, tezin herhangi bir kısmının Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

Bu çalışmanın, Bilimsel Araştırma Projesi (BAP), TÜBİTAK veya benzeri kuruluşlarca desteklenmesi durumunda; projenin ve destekleyen kurumun adı proje numarası ile birlikte beyan edilmelidir.			
DESTEK ALINMIŞTIR	x	DESTEK ALINMAMIŞTIR	
Destek alındı ise;			
Destekleyen Kurum:			
Desteğin Türü		Proje Numarası	
1- BAP (Bilimsel Araştırma Projesi)	x	2020-02.BŞEÜ.03-02	
2- TÜBİTAK			
Diğer;			

Mustafa KALAYCI

Tarih

.....

İmza

.....

ÖNSÖZ

Lisans eğitimimden bugüne kadar zamanımı, desteğini, ilgisini esirgemeyen ve daima yanımda olan, insani ve ahlaki değerleri ile kendisini örnek aldığım, saygıdeğer danışmam hocam Prof. Dr. Çağlayan AÇIKGÖZ' e,

Tez çalışmam boyunca, her konuda desteğini esirgemeyen ve çok değerli fikirleri ile yön gösteren değerli hocam Doç. Dr. Alev AKPINAR BORAZAN' a

Lisans eğitimimde tanışma imkânı bulduğum ve sektöre yönelik çalışmaları ile literatüre katkı sağlayan Dr. Öğr. Üyesi Deniz AKIN ŞAHBAZ' a,

Çalışma ortamı sunan Billas Lastik ve Kauçuk San. Tic. A.Ş. ailesine, sayın direktörümüz Muammer ÖZTÜRK' e, üretim müdürümüz Hasan Cahit METEER' e, özellikle sektör bilgisini esirgemeyen AR-GE şefi değerli abim Kazım BİNGÖL' e ve Hüseyin PEKER' e,

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde, 2020-02.BŞEÜ.03-02 numaralı proje ile maddi destek sağlayan Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' ne,

Çalışmam boyunca destek veren, bugünlere kadar gelmemi sağlayan, hayatımın en değerli parçaları olan ve beni motive eden sevgili eşim Tuğba Nur KALAYCI, merhum babam Şakir KALAYCI, annem Fatma KALAYCI, kardeşlerim Bahriye ER, Hakkı KALAYCI, Hülya EYŞİ, Uğur KALAYCI, Şükrü KALAYCI, Adem KALAYCI, Sezer KALAYCI ve manevi teyzem Meral YURT' a,

En içten teşekkürlerimi sunarım.

Mustafa KALAYCI

ÖZET

TAŞIT LASTİĞİ ÜRETİMİNDE KULLANILAN PIŞİRME TORBASİ HAMUR BİLEŞİM REÇETESİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ

Bu çalışmada, Billas Lastik ve Kauçuk firmasının dış lastikleri pişirmek için kullandığı butil kauçuk (IIR)/kloropen kauçuk (CR) karışımı kullanılarak üretilen pişirme torbalarının kullanım ömrünün uzatılması ve ekonomik kauçuk karışımların hazırlanması amaçlanmıştır. Bu kapsamda pişirme torbalarının performansına IIR/CR kauçukları, dolgu maddeleri ve antioksidan oranlarının reolojik ve mekanik özellikler üzerine etkisi incelenmiştir. Pişirme torbası karışımları için 21 farklı reçete hazırlanmıştır. Bunlardan birisi referans reçete (RF) olup, diğerleri ise geliştirme reçeteleridir. Hazırlanan tüm karışımlara vulkanizasyon öncesi reolojik testler ve vulkanizasyon sonrası fizikomekanik testler (sertlik, yoğunluk, ısıl yaşlanma önce ve sonrası; kopma mukavemeti, % uzama, yırtılma mukavemeti ve modülüs %300) uygulanmıştır. Tüm testler ilgili ASTM D standart test prosedürüne uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca; referans reçetesi ile hazırlanan RF kodlu numune ve en iyi fizikomekanik özelliklere sahip numunelerin (R1, R7 ve R7A kodlu reçeteler) kimyasal yapısı, termal ve morfolojik yapıları FTIR, TGA/DSC ve SEM cihazları ile belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Lastik Pişirme Torbası, Dolgu Maddeleri, Reolojik ve Fiziko-Mekanik Özellikler, Çam İğnesi Yapağı

ABSTRACT

IMPROVEMENT OF CURING BLADDER COMPOSITION RECIPE USED IN VEHICLE TIRE PRODUCTION

In this study, it is aimed to extending service life of curing bladders that produced by using butyl rubber (IIR) / chloropen rubber (CR) which is exerted to cure the tire of Billas Tire and Rubber company, and to prepared economical rubber mixture. Thus the effect of IIR/CR rubbers, fillers and antioxidant ratios on rheological and mechanical properties were investigated in curing bladders. 21 different recipes were prepared for curing bladder mixtures. While one of them is reference recipe (RF), the others are development recipes. Rheological tests before vulcanization and physicochemical tests after vulcanization (stiffness, density, before and after thermal aging, tensile strength, percentage elongation, tear resistance and mod.%300) were done to each mixture. All tests were accordance with the ASTM D standard test procedure. FTIR, TGA/DSC and SEM analyses were also done to determine the chemical, thermal and morphological structure of RF coded sample prepared with the reference recipe and samples with the best physicochemical properties (R1, R7 and R7A coded recipes).

Keywords: Tyre Curing Bladder, Fillers, Rheological and Physico-Mechanical Properties, Pine Leaf

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ.....	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
TABLolar LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	x
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİ	3
2.1. Dış Lastik.....	3
2.2. Dış Lastik Pişirme Torbası	6
2.3. Lastik Karışım Reçetesinin Hazırlanması.....	10
2.4. Kauçuk Hamuru Bileşenleri	13
2.4.1. Kauçuklar	13
2.4.1.1. Doğal kauçuk (NR).....	14
2.4.1.2. Sentetik kauçuklar	15
2.4.1.2.1. Butil kauçuk (IIR)	15
2.4.1.2.2. Kloropren kauçuk (CR)	17
2.4.2. Dolgular	17
2.4.3. Yumuşatıcılar	20
2.4.4. Koruyucular	21
2.4.5. Aktivatörler	22
2.4.6. Vulkanizasyon maddeleri.....	22
2.4.6.1. Kükürt	23
2.4.6.2. Geciktiriciler	24
2.4.6.3. Hızlandırıcılar (Akseleratörler)	25
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	27
4. MALZEME VE YÖNTEM	30
4.1. Kullanılan Malzemeler	30
4.2. Analiz Yöntemleri.....	30
4.2.2. Fizikomekanik testler	33

4.2.2.1. Çekme-kopma analizi	35
4.2.2.2. Yoğunluk analizi.....	36
4.2.2.3. Sertlik analizi	37
4.2.2.4. Yırtilma analizi	38
4.2.2.5. Isıl yaşlandırma analizi	38
4.2.2.6. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)	39
4.2.2.7. FTIR analizi	39
4.2.2.8. TGA/DTA analizi	40
4.3. Yöntem.....	41
4.3.1. Pişirme torbası reçete tasarımı	41
4.3.2. Pişirme torbası karışımının oluşturulması	44
4.3.3. Pişirme torbası hamuru hazırlama yöntemi.....	45
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	49
5.1. Reolojik test bulguları.....	49
5.1.1. Maksimum tork değerleri (M _H).....	49
5.1.2. Minimum tork değerleri (M _L).....	50
5.1.3. Kavrulma süresi (t _{s2})	52
5.1.4. Sertleşme süreleri (t _{c90})	54
5.2. Fizikomekanik Test Bulguları	55
5.2.1. Yoğunluk testi.....	55
5.2.2. Sertlik testi	56
5.2.3. Isıl yaşlandırma önce ve sonrası kopma mukavemeti	57
5.2.4. Isıl yaşlandırma önce ve sonrası % uzama.....	59
5.2.6. Özdayanım testi.....	62
5.3. TGA/DTA Analizi.....	63
5.4. FTIR Analizi	66
5.5. SEM Analizi	67
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	69
KAYNAKÇA	71

TABLULAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Kauçuk Hamuru Reçetesinde Kullanılan Hammaddeler ve Kullanım Oranları	11
Tablo 2. 2. Butil Kauçuğun Doymamışlık Oranlarına Göre Kullanım Alanları	16
Tablo 2.3. Kauçuk Endüstrisinde En Çok Kullanılan Fırın Siyahları	18
Tablo 2.4. Mineral Yağların Değişik Kauçuklar ile Uyumluluğu	21
Tablo 2.5. Kauçuk Hamuru Endüstrisinde Kullanılan Bazı Koruyucular	22
Tablo 2.6. Organik Hızlandırıcıların Sınıflandırılması	26
Tablo 4.1. Pişirme Torbası Karışımında Kullanılan Kimyasallar	30
Tablo 4. 2. Pişirme Torbası Karışımı İçin Oluşturulan Başlangıç Reçeteleri	42
Tablo 4. 3. HAF N330 Dolgu Maddesi ile Hazırlanan Pişirme Torbası Karışımı Deneme Reçeteleri.....	42
Tablo 4.5. Laboratuvar Milinin Teknik Özellikleri	46
Tablo 4.6. Başlangıç ve Deneme Reçeteleri Hazırlama Koşulları	47
Tablo 4.7. R7 Kodlu Reçete ve Geliştirme Reçeteleri.....	47
Tablo 5.1. TGA/DTA Analiz Sonuçları	66

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Zirai Grup Pişirme Torbası Pareto Analizi	2
Şekil 2.1. Lastiğin Bileşenleri	3
Şekil 2.2. Lastik Üretim Süreci	5
Şekil 2.3. a) Pişirme Torbası Presi b) Pişirme Torbası	6
Şekil 2.4. Mile Bağlantı Halkaları ile Bağlanmış Pişirme Torbası	6
Şekil 2.5. Ham Lastiğin Pişirme Torbasına Yerleştirilmesi.....	7
Şekil 2.6. a) Pres Kapatılmaya Başlanıldığında Ön Şekillendirme b) Pres Kapanmaya Yakın Ön Şekillendirme.....	8
Şekil 2.7. Kendini Vakumlamış Pişirme Torbası ve Kurlenmiş Lastik	8
Şekil 2.8. Soğutma Ünitesine Bağlanan Kurlenmiş Lastik	9
Şekil 2.9. a) Dış Lastik Kesiti b) Pişirme Torbası	9
Şekil 2.10. Kauçuk Teknolojisi Safhaları	11
Şekil 2.11. Lastik Hamurunda Kullanılan Ham Maddeler.....	12
Şekil 2.12. Kauçuk Türü Malzemelerin Sınıflandırılması	14
Şekil 2.13. Doğal Kauçuğun Yapısı.....	14
Şekil 2.14. Butil Kauçuk Molekül Yapısı	15
Şekil 2.15. Ticari Butil Polimerizasyon İşlemi	16
Şekil 2.16. Kloropren Kauçuğun Elde Etme Reaksiyonu	17
Şekil 2.17. Dolgu Maddelerinin Değişen Tane Büyüklüğüne Göre Kopma Dayanımları	19
Şekil 2.18. Karbon Siyahlarının Karışımda Kullanılan PHR oranına Göre Fizikomekanik Özelliklerinde Meydana Gelen Değişimler	19
Şekil 2.19. Çapraz Bağ Yoğunluğu ile Değişen Fiziksel Özellikler	23
Şekil 2.20. Vulkanizasyon Oluşumu.....	24
Şekil 4.1. 60 Tech M 2000 A MDR Model Reometre Cihazı	31

Şekil 4.2. Reometre Vulkanizasyon Eğrisi	32
Şekil 4.3. Kauçuk Test Numune Kalıbı (Borazan Akpınar & Alkan, 2019)	34
Şekil 4.4. Laboratuvar Presi	34
Şekil 4.5. a) Numune Kesme Cihazı b) Test Numunesi Teknik Çizimi	35
Şekil 4.6. Çekme Kopma Test Cihazı	36
Şekil 4.7. a) Numune Alma Ekipmanı b) Yoğunluk Test Cihazı.....	37
Şekil 4.8. Sertlik Ölçüm Cihazı (Shore A).....	38
Şekil 4.9. Yırtılma Numunesi Örneği	38
Şekil 4.10. SEM Cihazı.....	39
Şekil 4.11. FTIR Cihazı	40
Şekil 4.12. Simültane Termal Analiz Cihazı.....	40
Şekil 4.14. Pişirme Torbası Hamuru Üretim Aşaması.....	45
Şekil 4.15. Açık Laboratuvar Mili	46
Şekil 5.1. Başlangıç ve Deneme Reçeteleri M_H Değerleri.....	49
Şekil 5.2. R7 Kodlu Reçete ve Geliştirme Reçetelerinin M_H Değerleri	50
Şekil 5.3. Başlangıç ve Deneme Reçetelerinin M_L Değerleri	51
Şekil 5.4. R7 Kodlu Reçete ve Geliştirme Reçetelerinin M_L Değerleri.....	52
Şekil 5.5. Başlangıç ve Deneme Reçetelerin ts_2 Değerleri	53
Şekil 5.6. R7 Kodlu Reçete ve Geliştirme Reçetelerinin ts_2 Değerleri.....	53
Şekil 5.7. Başlangıç ve Deneme Reçetelerin tc_{90} Değerleri.....	54
Şekil 5.8. R7 Kodlu Reçete ve Geliştirme Reçetelerinin tc_{90} Değerleri	54
Şekil 5.9. Başlangıç ve Deneme Reçeteleri Yoğunluk Analizleri	55
Şekil 5.10. R7 Kodlu Reçete ve Geliştirme Reçetelerinin Yoğunluk Analizleri.....	56
Şekil 5.11. Başlangıç ve Deneme Reçeteleri Sertlik Analizleri.....	56
Şekil 5.12. R7 Kodlu Reçete ve Geliştirme Reçetelerinin Sertlik Analizleri	57

Şekil 5.13. Başlangıç ve Deneme Reçeteleri Isıl Yaşlandırma Öncesi ve Sonrası Kopma Mukavemetleri	58
Şekil 5.14. R7 Kodlu Reçete ve Geliştirme Reçetelerinin Isıl Yaşlandırma Öncesi ve Sonrası Kopma Mukavemetleri.....	59
Şekil 5.15. Başlangıç ve Deneme Reçeteleri Isıl Yaşlandırma Öncesi ve Sonrası % Uzama .	60
Şekil 5.16. R7 Kodlu Reçete ve Geliştirme Reçetelerinin Isıl Yaşlandırma Öncesi ve Sonrası % Uzama	60
Şekil 5.17. Başlangıç ve Deneme Reçeteleri Isıl Yaşlandırma Öncesi ve Sonrası Yırtılma Sonuçları.....	61
Şekil 5.18. R7 Kodlu Reçete ve Geliştirme Reçetelerinin Isıl Yaşlandırma Öncesi ve Sonrası Yırtılma Sonuçları	62
Şekil 5.19. Başlangıç ve Deneme Reçeteleri Isıl Yaşlandırma Öncesi ve Sonrası Mod.%300 Sonuçları.....	62
Şekil 5.20. R7 Kodlu Reçete ve Geliştirme Reçetelerinin Isıl Yaşlandırma Öncesi ve Sonrası Mod.%300 Sonuçları.....	63
Şekil 5.21. (a) RF Kodlu Reçete (b) R1 Kodlu Reçeteye Ait TGA/DTA Sonuçları	64
Şekil 5. 22. R7 ve R7A Kodlu Reçetelerin TGA/DTA Sonuçları	65
Şekil 5. 23. RF, R1, R7 ve R7A Kodlu Reçetelerin FTIR Spektrumu	66
Şekil 5. 24. (a) RF Kodlu Reçete (b) R1 Kodlu Reçeteye Ait 1Kx SEM Görüntüsü	67
Şekil 5. 25. (a) R7 Kodlu Reçete (b) R7A Kodlu Reçeteye Ait 1Kx SEM Görüntüsü	68

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

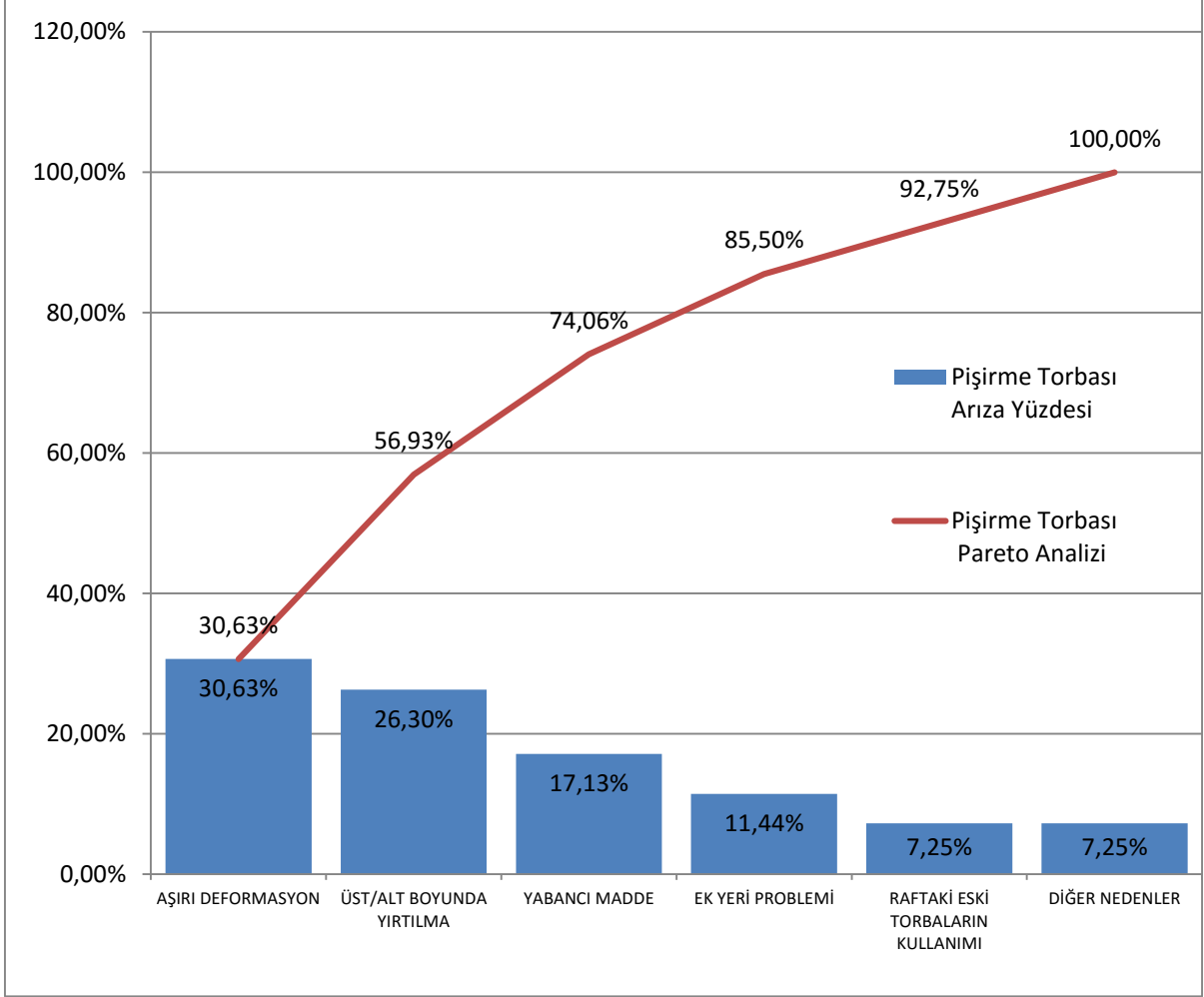
IIR	: İzobutilen İzopren Kauçuk
CR	: Kloropren Kauçuk
M_L	: Minimum Tork (Nm veya lb _f in)
M_H	: Maksimum Tork (Nm veya lb _f in)
t_{s2}	: Ön Vulkanizasyon (Scorch) Zamanı (dk)
t_{c90}	: Vulkanizasyon Süresi
cm³	: Santimetreküp
g/cm³	: Gram/Santimetreküp
Ndm	: Newton Desimetre
PHR	: Yüz Kısım Kauçuk Başına Düşen Miktar
TGA	: Termogravimetrik Analiz
MPa	: Mega Pascal
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
EPDM	: Etilen-Propilen-dien Kauçuk
CB	: Karbon Siyahı
OMMT	: Organik Modifiye Edilmiş Montmorillonit
PC	: Polikloropren
CO	: Hint Yağı
CP	: Klorlanmış Parafin
AO	: Aromatik Yağ
PO	: Parafinik Yağ
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi
°C	: Santigrat Derece
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Cihazı

1. GİRİŞ

Kauçuk malzemeler, 19. yüzyılda doğal kauçuğun vulkanizasyonun keşfedilmesiyle birçok sektörün vazgeçilmezi olmuş ve her geçen gün dünya ekonomisi için önemli sektörlerden bir tanesi haline gelmiştir (Karaağaç & Akpınar, 2017: 73). Dünya pazarında üretici ciroları bazında 150 milyar dolar ile lastik en büyük katkıyı sağlamaktadır. Dünyada farklı ülkelerde 100' ün üzerinde marka mevcuttur. Türkiye' de ise yaklaşık 100' e yakın yerli ve yabancı firma bulunmaktadır. Türkiye' de bulunan firmaların yıllık üretim kapasiteleri ise 25 milyon adettir (Balbay, 2017: 4). Dünyada her yıl ortalama 17 milyon ton, Türkiye' de ise her yıl ortalama 180.000 - 300.000 ton atık lastik çıkmaktadır (Durna, vd., 2020: 916). Ayrıca lastik üretimi sırasında pişirme preslerindeki arızalardan, ham lastik yapım aşamasındaki hatalardan ve pişirme torbalarındaki deformasyondan kaynaklı yaklaşık Türkiye' de 2000 ton hurda lastik çıkmaktadır. Atık lastiklerin geri dönüşümü zahmetli ve süreç gerektiren bir işlem olduğundan, Türkiye' deki atık lastiklerin %80' i hala değerlendirilememektedir (Balbay, 2017: 10).

Yerli lastik üreticisi olan Billas Lastik ve Kauçuk A.Ş.' de 2020 yılında sadece zirai dış lastik grubunda %0,58 oranda hurda vermiştir. Zirai grup lastiklerin hurda olmasında en büyük etken yapılan çalışmalar doğrultusunda, %0,17 ile pişirme torbasından kaynaklı olduğu gözükmemektedir. %29,07 oranında pişirme torbasından kaynaklı hurdaların önüne geçilmesi amaçlanan projede yapılan literatür çalışmalarına bakıldığında, butil karışımlı pişirme torbası formülasyonundaki toplam polimer doymamışlığı düşürülerek iyileştirilebildiği gözükmemektedir. Bir lastik üreticisinin maliyet avantajları arasında, lastik fabrikası üretkenliğinde artış sağlanması ve kullanılan daha az pişirme torbası miktarı düşük malzeme maliyetlerinin oluşmasını destekler (Lambrinos, 2014: 25). Birçok araştırma pişirme torbalarının daha uzun kullanım süresi ve ısıl iletkenliği arttırarak daha fazla lastik pişirme çabası üzerinedir.

Deformasyona bağlı olarak atım sayısından önce patlayan pişirme torbaları lastiğin hurda olmasına neden olmaktadır. Şekil 1.1' deki Billas Lastik ve Kauçuk A.Ş.' de yapılan pareto analizinde görüldüğü gibi zirai grup pişirme torbasının hurdaya ayrılmasında, %30,63 aşırı deformasyonu ve %26,30 oranla üst-alt boyun yırtılmasından kaynaklı en büyük etkenlerin olduğu görülmektedir.



Şekil 1.1. Zirai grup pişirme torbası pareto analizi

Tez çalışmasında BAP tarafından desteklenen proje kapsamında Billas Lastik Kauçuk A.Ş. firmasının zirai grubunda kullandığı pişirme torbalarında gözlemlenen problemlerin aşılmasına, mevcut pişirme torbasından daha üstün özelliklerde pişirme torbası hamur karışım reçetelerinin hazırlanması ve en önemlisi hurda lastik miktarının azaltılarak çevreye olan zararı en aza indirilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca geliştirilen hamur reçetelerinin sadece zirai grupta değil, diğer lastik gruplarında da pişirme torbası olarak kullanılması hedeflenmektedir.

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: Polyester kord bezinden üretilen, lastiğin alt ucundaki bir damak telinden diğerine uzayan destek bölümüdür.

Kuşaklar: Çelik ve bezden oluşan lastik sırt deseninin altında uzanan dar katmanlardır.

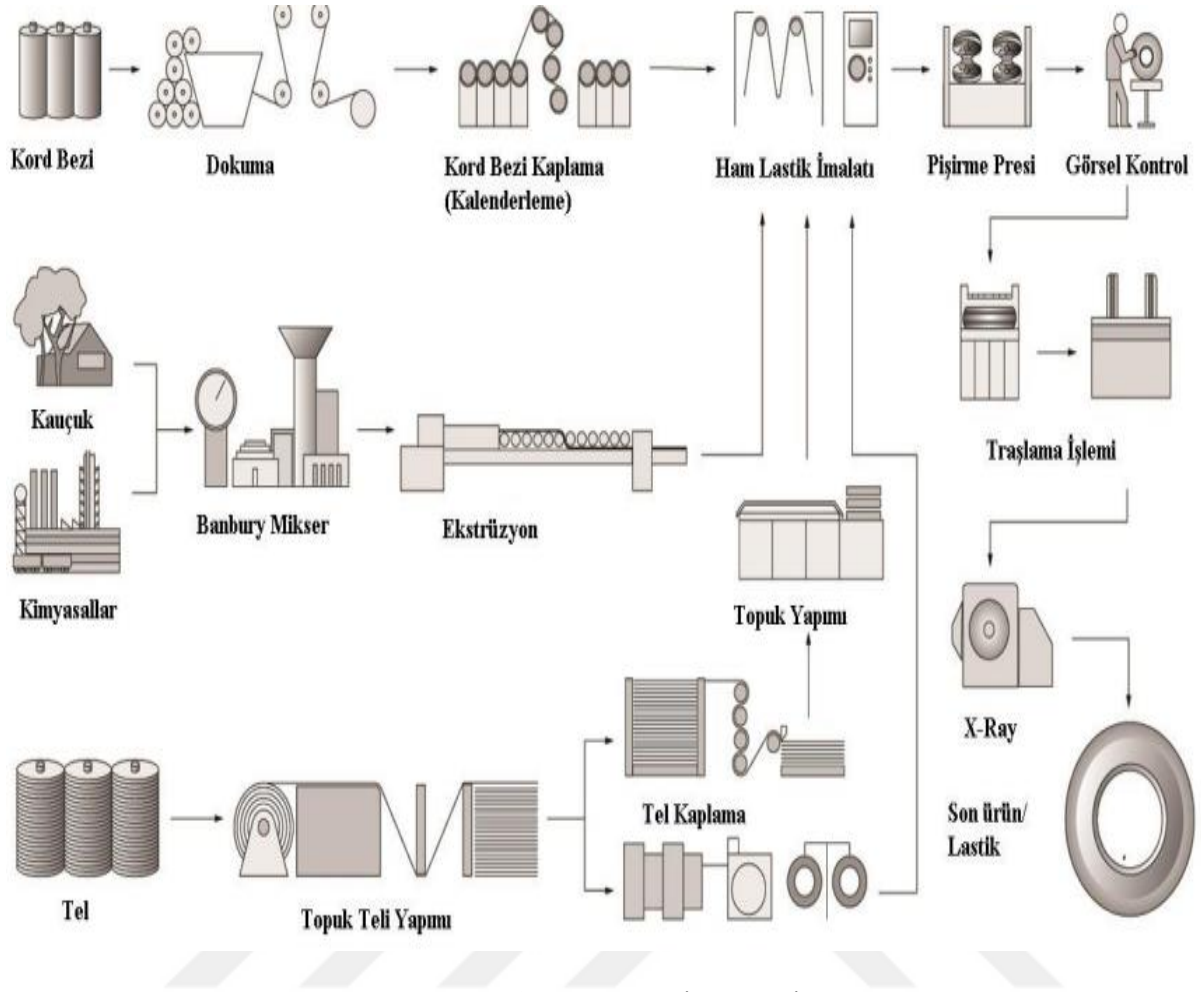
Ceyfir: Damak telinin dış kısmında yer alan, karkas yapının jant tarafından aşındırılmasını ve tahrip edilmesini engelleyen, jant ucu üzerinde gerekli olan esnekliği sağlayan bölgedir.

Astar: Hava sızdırmazlığını sağlayan lastik içerisindeki basınçlı havanın kaçmasını engelleyen genellikle tubeless lastiklerde bulunan ince kauçuk karışımıdır (Yakaboylu, 2010: 5).

Araç lastikleri endüstride:

- Binek konvansiyel lastikleri
- Binek radyal lastikleri
- Zirai radyal lastikleri
- Kamyonet - minibüs konvansiyonel lastikleri
- Kamyonet - minibüs radyal lastikleri
- Kamyon - otobüs konvansiyonel lastikleri
- Kamyon - otobüs radyal lastikleri
- Traktör ön – arka lastikleri
- İş makinesi lastikleri
- Bisiklet motorsiklet dış lastiği
- Dolgu lastiği
- Sırt kaplama kauçuğu, tamir malzemeleri ile kaplanmış araç lastiği

şeklinde tanımlanarak kullanılmaktadır (Yakaboylu, 2010: 6). Şekil 2.2' de lastik üretim aşamaları verilmektedir.



Şekil 2.2. Lastik üretim süreci

Kaynak: (Kahraman, 2016: 9)

Lastik üretimindeki aşamaları:

- Elastomerlerin, karbon siyahının ve kimyasalların lastik bileşimini oluşturmak için banbury de karıştırılması,
- Tekstil ve çelik kuşakların işlenmesi ve haddelme operasyonu sırasında elde edilen lastik bileşimiyle kalenderde kaplanması,
- Ekstruderlerde yanak, sırt ve diğer bileşenlerin çekilmesi,
- Lastik elemanlarının birleştirilerek yapımı,
- Yüksek sıcaklık ve basınçta lastiğe şekil verilmesi ve pişirilmesi,
- Lastiğin son kontrollerinin yapıp nakliye edilmesi şeklindedir (Yakaboğlu, 2010: 10).

2.2. Dış Lastik Pişirme Torbası

Dış lastik pişirme torbası; poli-metilolfenol reçinesi veya butil kauçuktan imal edilen silindirik bir yapıya sahip, ham lastiği şekillendirmek ve pişirmek için kullanılan torbalardır (Rodger vd., 2013: 24).

Pişirme torbaları üzerindeki tasarım oldukça önemlidir. Presin kapama sırasında vulkanize olmamış lastik ile pişirme torbası arasına sıkışan havanın boşalmasına izin verecek şekilde tasarlanması gerekmektedir. Şekil 2.3.a' da pişirme torbası için kullanılan manuel presin ve Şekil 2.3.b' de ise presten çıkarılmış pişirme torbasının görseli gösterilmektedir.



Şekil 2.3. a) Pişirme torbası presi b) Pişirme torbası

Lastik astarına zarar vermemesi için pişirme torbası üzerine damgalama işlemi yapılmamaktadır. Şekil 2.4' de pişirme torbasının alt hareketli mile bağlantı halkaları ile bağlanmasını gösteren görsel verilmiştir.

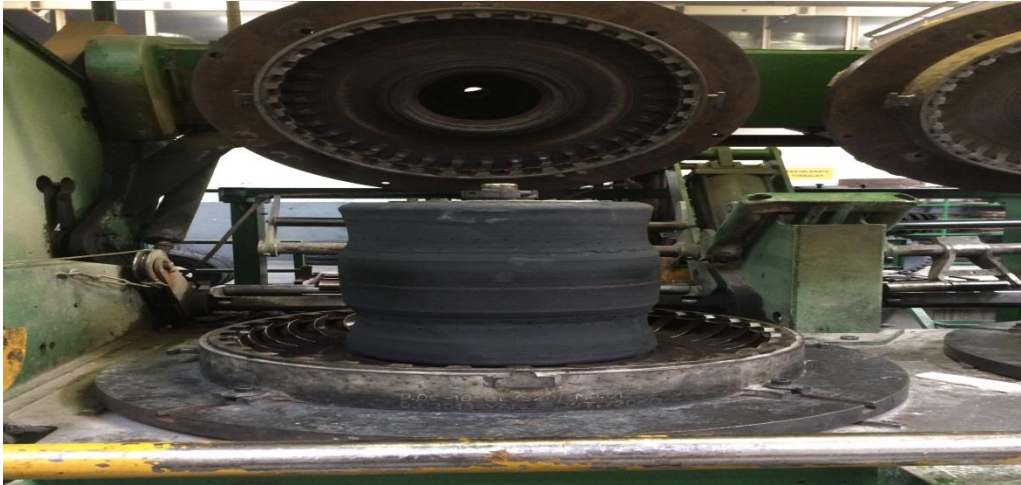


Şekil 2.4. Mile bağlantı halkaları ile bağlanmış pişirme torbası

Piştirme torbaları presin alt mil grubuna bağlantı halkaları ile bağlantısı yapılan, pres-kalıp düzeneğinin bir parçasıdır. Lastik piştirme üç şekilde gerçekleştirilebilir:

1. Buhar – yüksek basınç piştirme,
2. Buhar – inert gaz piştirme,
3. Buhar – buhar piştirme

Butil kauçuk; ısıya dayanmaya karşı direnci, uzama – yırtılma direnci, hava, inert gaz ve su buharına karşı geçirimsizlik özellikleri nedeniyle, taşıt lastiği kütleme torbası formülasyonlarında kullanılmaktadır. Bu özelliklerin elde edilmesi, kütleme torbası yeterli bir hizmet ömrü, yani çekme noktası olarak adlandırılan lastik atım sayısı elde etmesini sağlamaktadır. Çekme noktası, piştirme torbasının arızadan önce çıkarılıp hurdaya ayrıldığı yer olarak adlandırılmaktadır. Böylelikle, üretim sırasında lastik kaybına piştirme torbasından kaynaklı hurda verilmeyerek arızaların önüne geçilmesi sağlanmış olmaktadır.



Şekil 2.5. Ham lastiğin piştirme torbasına yerleştirilmesi

Ham lastiğin piştirme torbasına yerleştirilmesi ile ilgili görsel Şekil 2.5’ de gösterilmiştir. Lastik piştirme aşamasında, piştirme torbası mekanik olarak gerildiğinden ve her kütleme döngüsünde ortalama 190 °C ve bazen de üzerindeki sıcaklıklarda çalıştığından, aşırı mekanik yorulmalardan kaçınılması gerekmektedir. Piştirme torbası tasarımında duvar kalınlığı önem arz etmektedir. Isı, piştirme torbası sayesinde dış lastiğe aktarıldığı için piştirme torbası duvar kalınlığının olabildiğinde ince yapılması gerekmektedir. Ancak çok ince yapıldığında ise yırtılma riski ortaya çıkacaktır (Rodger vd., 2013: 24). Eğer çok kalın yapılacak olur ise de ısı transferini azaltacak olmasından dolayı lastiğin piştirme süresini uzatarak enerji ve üretim kaybına neden olacaktır. Piştirme torbası buharın iç astara ve lastiğe pres içerisinde direkt olarak temasını önleyerek pişmesini sağlamaktadır. Şekil 2.6.a’ da pres kapanmaya başladığı andaki

ve Şekil 2.6.b' de ise presin kapanmaya yakın andaki ham lastiğin şekillendirilmesi esnasında çekilen görsel verilmiştir. Kürlenmiş lastik presten çıkartılırken, pişirme torbası kendi içindeki buhar-inert gazı boşaltıp iç içe geçmiş milin yükselmesi sayesinde kendini vakumlar, bu sayede kürlenmiş lastik pres içerisinden kolaylıkla çıkartılabilir. Şekil 2.7' de kendini vakumlamış pişirme torbası ve kürlenmiş lastiğin görsel verilmiştir.



Şekil 2.6. a) Pres kapatılmaya başlandığındaki ön şekillendirme b) Pres kapanmaya yakın ön şekillendirme



Şekil 2.7. Kendini vakumlamış pişirme torbası ve kürlenmiş lastik

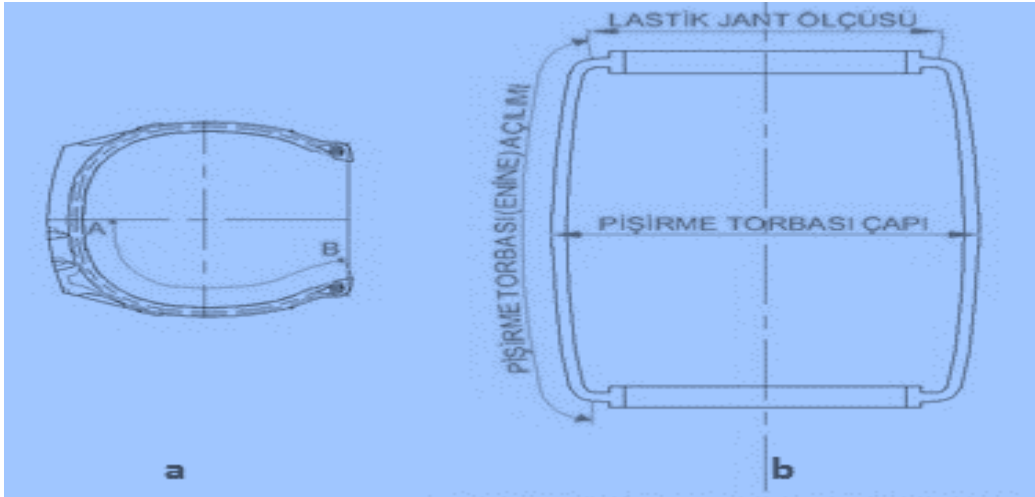
Kürlenmiş konvansiyonel lastikler pres içerisinden çıkartıldıktan sonra mutlaka soğutma ünitesine bağlanması gerekmektedir. Böylelikle lastik içindeki kordların gerginliğinin stabil kalması sağlanacaktır. Soğutmada bağlanmayan aynı ebattaki her lastiğin boylarının

farklı olması olasılığı vardır. Şekil 2.8’ de soğutma ünitesine bağlanan kürlenmiş lastiğin görseli verilmiştir.



Şekil 2.8. Soğutma ünitesine bağlanan kürlenmiş lastik

Pişirme torbalarında ortalama gerginlik %15-35 olması gerekmektedir. Aşağıdaki formüller ile Şekil 2.9’ dan yararlanılarak pişirme torbası gerilme hesabı yapılmaktadır:



Şekil 2.9. a) Dış lastik kesiti b) Pişirme torbası

$$\% K = \frac{2AB-C}{C} * 100 \quad (2.1)$$

$$\% X = \frac{D-E}{Et} * 100 \quad (2.2)$$

$$\% Q = \frac{\% K + \% X}{2} \quad (2.3)$$

2AB: Lastik açılımı (mm)

C: Pişirme torbası enine açılımı (mm)

D: Lastik iç çapı (mm)

E: Pişirme torbası merkez çapı (mm)

K: Pişirme torbası enine gerginlik (%)

X: Pişirme torbası çevresel gerginlik (%)

Q: Ortalama gerginlik (%)

Pişirme torbalarının kullanıldığı iki tip pres vardır:

- AutoForm (Bagwell) pişirme torbası gerektiren Slideback tipi pres
- Bag-O-Matic pişirme torbası gerektiren Tiltback tipi pres (Rodger vd., 2013: 24).

Lastik pişirme torbası ile pişen lastik çeşitleri olarak; hız lastikleri, ağır vasıta lastikleri ve zirai grup lastikleri örnek gösterilebilir.

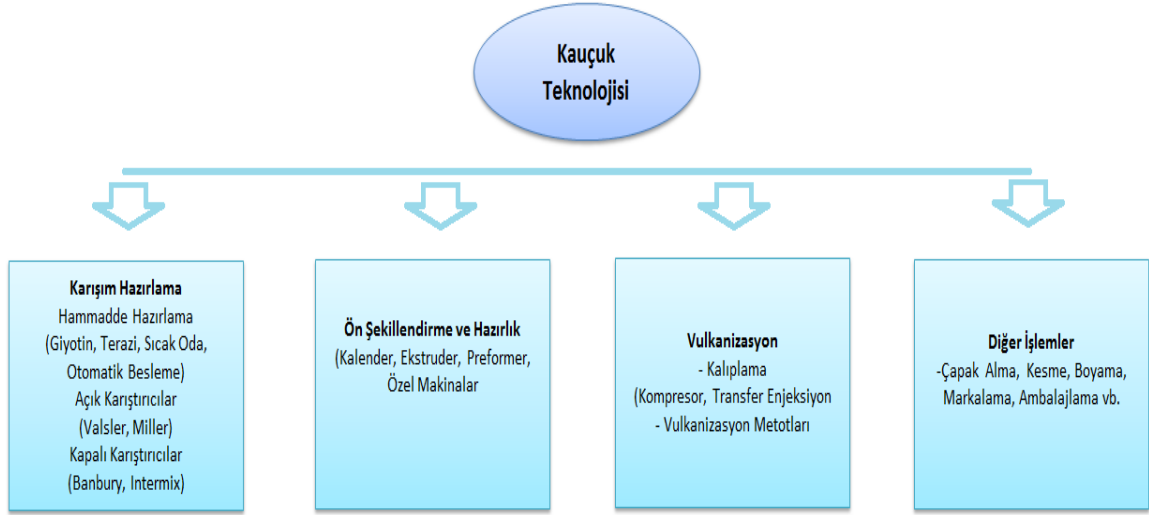
2.3. Lastik Karışım Reçetesinin Hazırlanması

Kauçuk karışımı, bitmiş üründen istenilen özelliklerin sağlanabilmesi için uygun kauçuk, dolgu maddeleri, vulkanize ediciler, işleme kolaylaştırıcılar, aktifleştirciler, hızlandırıcılar, geciktiriciler, koruyucular, yumuşatıcılar, şişiriciler, renklendiriciler ve özel amaçlı ham maddelerden oluşan vulkanize (çapraz bağ yapabilen) edilebilen bir hamurdur. Amaca uygun olarak seçilmiş ve birbirleriyle bütünlük sağlamış maddeler topluluğu “Reçete” veya “Formül” olarak isimlendirilir. Kauçuklar hiçbir zaman yalnız olarak kullanılmazlar. Kauçuk(lar) dışında kullanılan tüm maddeler PHR (Part Per Hundred Rubber) yani yüz kısım kauçuk için gerekli olan miktar olarak reçeteye konulur (Rodger & Waddell, 2013: 421; Genadiev vd., 2006: 36). Kauçuk ve katkı maddelerinin karıştırma işlemi açık karıştırıcı (open mill) veya dahili karıştırıcı (internal mixer) olarak adlandırılan karıştırıcılarda karıştırılırlar. Karıştırmanın 3 ana amacı vardır:

1. Karıştırılacak malzemelerin homojen dağılmasını sağlamak,
2. Reçetede ki elastomer zincirini kırmak ve kombine etmek,
3. Malzemelerin viskozitesini istenilen değere getirmektir.

Kauçuk sektörü birden çok işlem basamağını bünyesinde bulundurmaktadır. Bu basamakların arasında kırma, öğütme, karıştırma, kalenderleme ve presleme yer almaktadır.

Şekil 2.10' da kauçuk teknolojisinin safhaları verilmiştir.



Şekil 2.10. Kauçuk teknolojisi safhaları

Kaynak: (Süpürenel, 1996: 14)

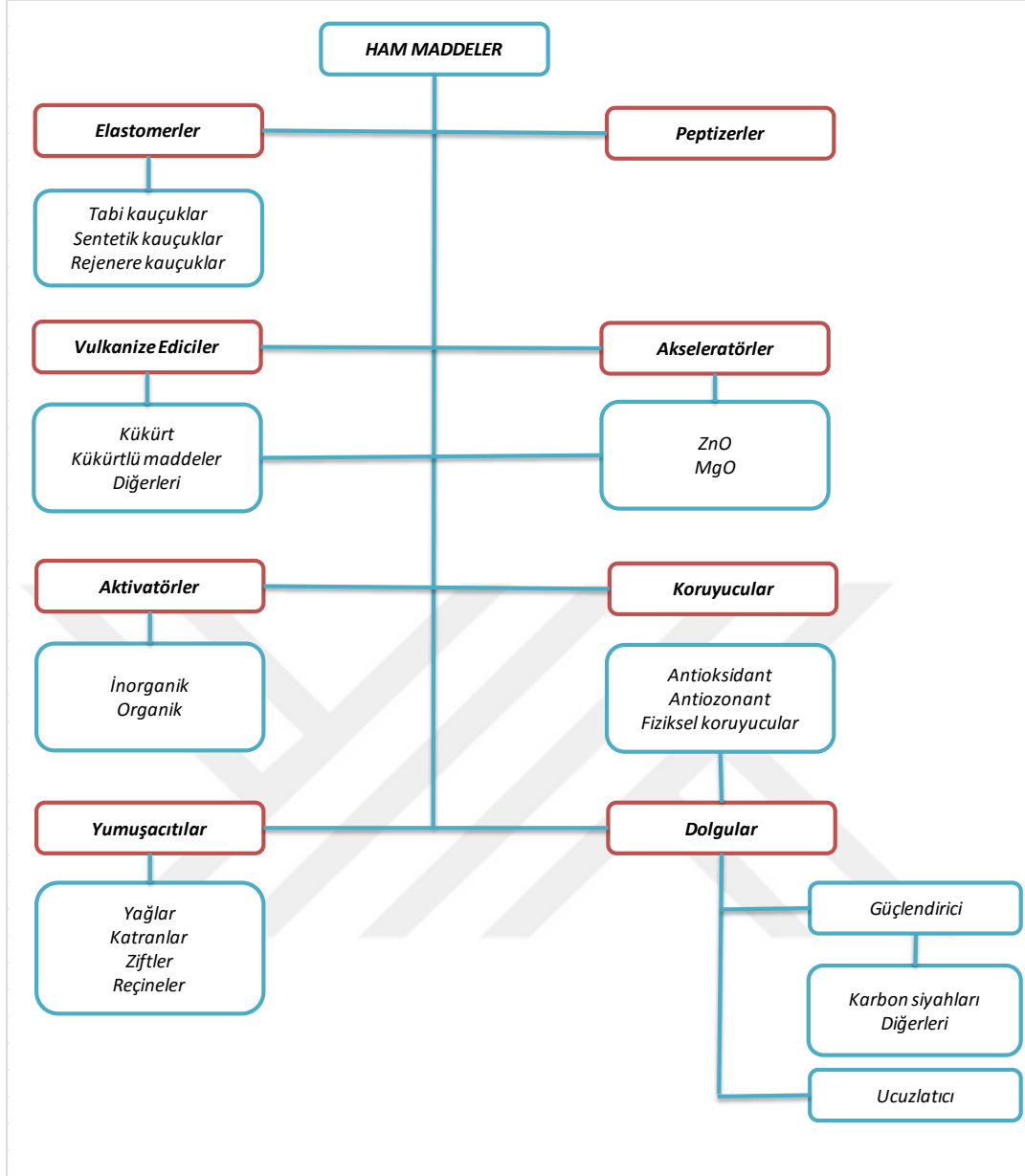
Genel olarak lastik sektöründe, kauçuk hamuru reçetesinde kullanılan hammaddeler ve kullanım oranları Tablo 2.1' de verildiği şekildedir.

Tablo 2.1. Kauçuk hamuru reçetesinde kullanılan hammaddeler ve kullanım oranları

Malzeme	Kullanım (PHR)
Kauçuk(lar)	100
Vulkanizasyon maddeleri	6-10
Dolgu maddeleri	20-100
Yumuşatıcılar	0-30

Kaynak: (Rodger & Waddell, 2013: 442)

Ancak, her reçete için bu maddelerin tamamının kullanılması gerektiği sonucu çıkarılmamalıdır. Karışım hazırlanırken en az bir kauçuk çeşidi, vulkanizasyon sistemini oluşturan maddeler (geciktirici dışında) bulunmak zorundadır. Bunlar olmadan elastik özellikler sağlanamaz (Rodger & Waddell, 2013: 442; Simpson, 2002: 17). Şekil 2.11' de lastik hamurunda kullanılan hammaddeler verilmiştir.



Şekil 2.11. Lastik hamurunda kullanılan ham maddeler

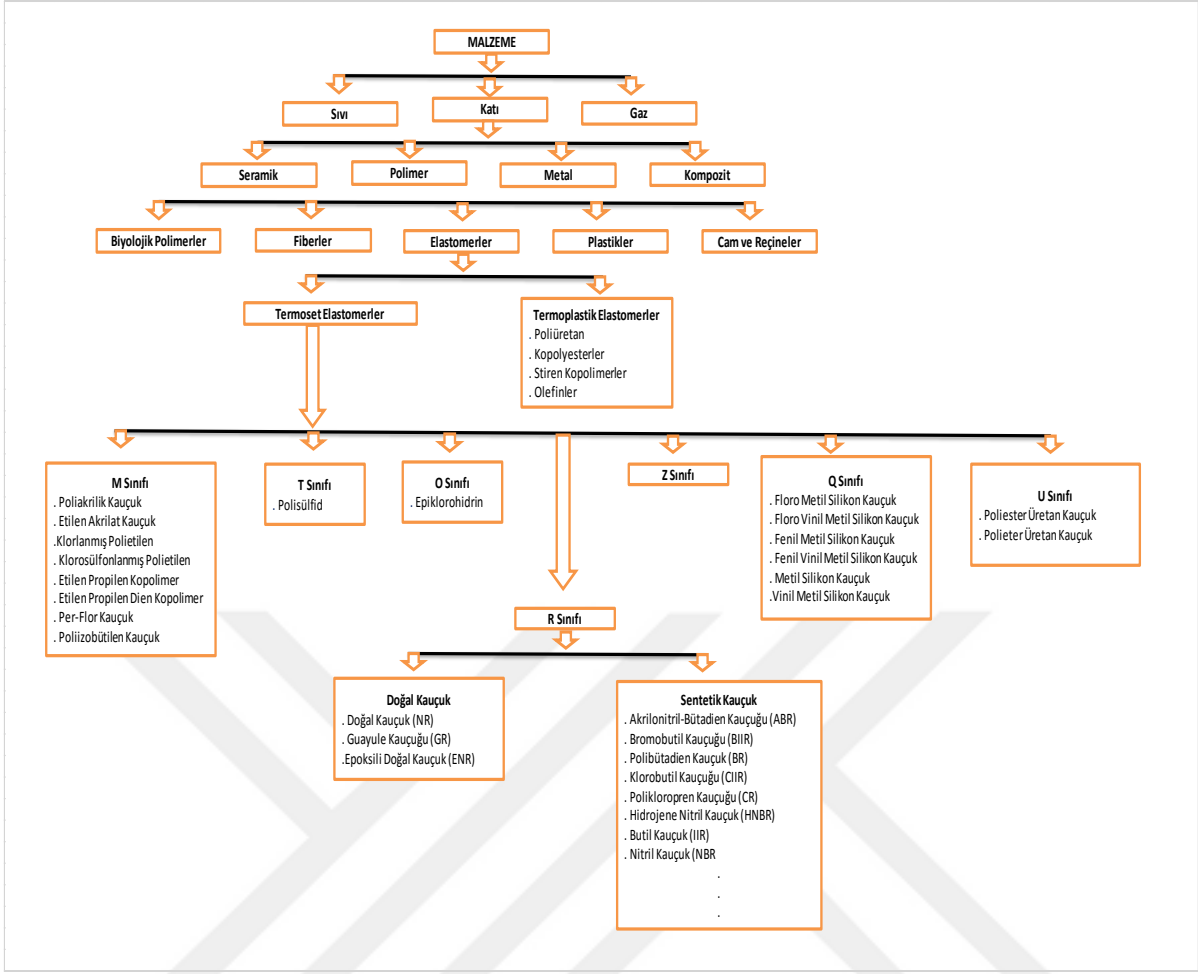
Kaynak: (Alkan, 2020: 9)

Kauçuk sektörünün en zor ve karmaşık yanı AR-GE ve Kalite Departmanlarının dahil olduğu istenilen özelliklere sahip hamur reçeteleri hazırlama aşamalarıdır. Malzeme, teçhizat ve ortam etkileri olmak üzere birçok değişken etmen bulunmaktadır. Bu etmenleri bertaraf etmek için herhangi bir matematiksel modelleme kullanılarak bile çözümlene yapılamaması, karışım prosesini zorlaştırmaktadır. İyi bir hamur reçetesi hazırlayabilmek için hamurun işleneceği makineler, geniş bir malzeme bilgisi ve teçhizat bilgisine de gerek duyulmaktadır (Öter, 2011: 6).

2.4. Kauçuk Hamuru Bileşenleri

2.4.1. Kauçuklar

Kauçuklar çapraz bağlanmamış, ama çapraz bağlanabilme özelliğine sahip yani vulkanize olabilen polimerlerdir (Babapour, 2013: 4). Kauçuklar, elastomer sınıfındadırlar. Elastomerler genel yapılan tanıma göre: “Bir kuvvet etkisinde boyunun en az iki katına kadar uzayabilen ve uygulanan kuvvet kaldırıldığında tekrar eski boyuna dönebilen malzemelerdir”. Lastik gibi kauçuk kökenli malzemeler, pişmeden önce oldukça yapışkan, mekanik dayanımları düşük, yüksek baskı etkisinde şeklini koruyamayan ve kimyasallara karşı dayanıksız özellik göstermektedir. Bu malzemeler pişirme sırasında meydana gelen tepkimeler sonucunda, başlangıçta serbest halde bulunan polimer zincirlerinin çapraz bağlarla birbirlerine bağlanması yoluyla oldukça sağlam ve esnek hale getirilebilmektedir. Kauçukların en çok kullanıldığı alan lastik üretimidir. Ancak araç lastiği dışında lastik eşya üretiminde de farklı sektörlerde uygulama alanı bulan dinamik bir sektördür: Ayakkabı, ökçe, taban, terlik, konveyör bant hortumlar, sızdırmazlık elemanları (conta, rondela, keçe), otomotiv, beyaz eşya için ve diğer ve diğer teknik maksatlı parçalar; lateks mamulleri, profiller, diğer lastik eşya vb. (Cozewith, 1989: 5). Şekil 2.12’ de kauçuk malzemelerinin sınıflarına ayrılmış şekli verilmiştir.

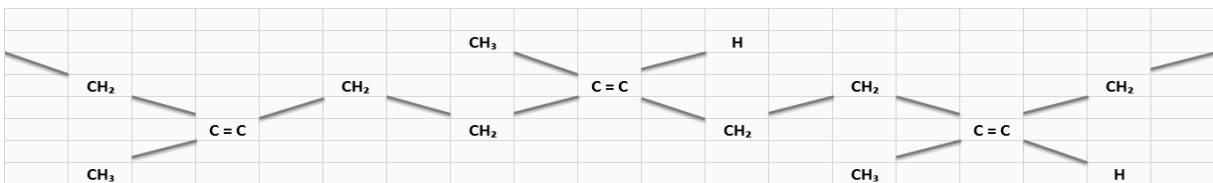


Şekil 2.12. Kauçuk türü malzemelerin sınıflandırılması

Kaynak: (Vahapoğlu, 2013: 32)

2.4.1.1. Doğal kauçuk (NR)

Kauçuk esas olarak kauçuk ağacının iç kabuğunda bulunan kauçuk öz suyu yani lateks, gövde de açılan kesiklerden akıtılarak toplanır ve sonrasında şekillendirilmek üzere pıhtılaştırılır. Molekül yapısında içerdiği çift bağ doymamışlık derecesini ifade eder. Doymamışlık derecesi çift bağın sayısı ve aktivitesi ile ilgilidir. Örnek olarak kükürt vulkanizasyonu ya da kauçuk bozulmasına sebep olan oksijen ve ozon reaksiyonu veren bu bağlardır (Dal, 2015: 15, Datta vd., 1996: 22). Şekil 2.13' de doğal kauçuğun yapısı verilmiştir.



Şekil 2.13. Doğal kauçuğun yapısı

Kaynak: (Karadeniz, 2019: 14)

2.4.1.2. Sentetik kauçuklar

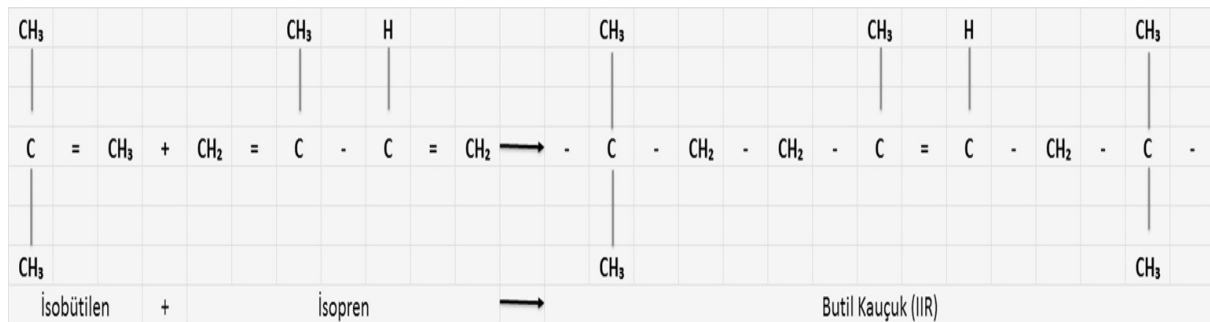
Birinci Dünya Savaşı'nda, Almanya gerekli kauçuk ihtiyacını karşılamak amaçlı endüstriyel ölçekte sentetik kauçuk üretimine başlamıştır. Sentetik kauçukların üretimi, İkinci Dünya Savaşı'ndan sonra da sürmüştür. Özel uygulamalar için gerekli özellikleri taşıyan yeni kauçuklar geliştirilmiştir (Babapour, 2013: 7). Yapılan çalışmalar sonrasında elde edilen sentetik kauçuk çeşitlerinden günümüzde yaygın olarak kullanılmaya devam eden kauçuk türleri şu şekildedir;

- Strien - Bütadien Kauçuk (SBR),
- Butadien kauçuğu (BR),
- Etilen-Propilen kauçuğu (EPDM),
- İsoopren kauçuğu (Sentetik Doğal Kauçuk) (IR),
- Kloropren kauçuğu (CR),
- Akrilonitril-Bütadien kauçuğu (NBR)
- Polisülfid (PTR)
- Butil kauçuğu (IIR) (Dal, 2015: 8).

Tez kapsamında kullanılacak olan IIR ve CR kauçuğun özellikleri aşağıda verilmiştir:

2.4.1.2.1. Butil kauçuk (IIR)

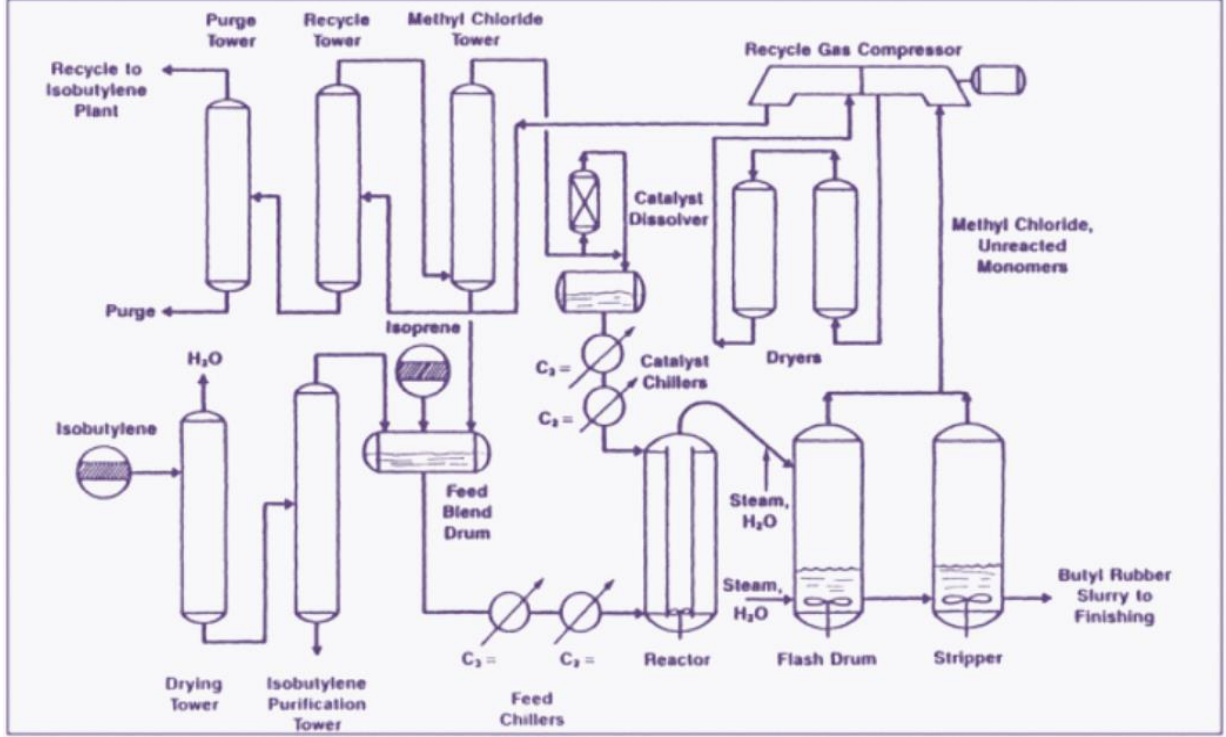
İsobütülen isopren ve GR-I (Government Rubber-Isobutylene) olarak da adlandırılan bütül kauçuk, isobütülen ve isopren' in kopolimerleridir. Şekil 2.14' de butil kauçuğun molekül yapısı verilmiştir.



Şekil 2.14. Butil kauçuk molekül yapısı

Kaynak: (Dal, 2015: 9)

İsobutilenin %0,5 – %3 arasında isopren ile kopolimerizasyonu sonucu vulkanize edilebilen butil kauçuk üretilmiştir (Aydın, 2015: 3). Şekil 2.15’ da ticari butil polimerizasyon işlem basamakları verilmiştir.



Şekil 2.15. Ticari butil polimerizasyon işlemi

Kaynak: (Suranjana, 2021: 8)

IIR, çok düşük gaz geçirgenliği ve yüksek yaşlanma direnci özelliklerinden dolayı, iç lastik imalatı, pişirme torbaları, yapışkan üretimi, izolasyon malzemesi, şok emici, sportif eşya yapımında, çatı ve tekne kaplamasında kullanılmaktadır (Savran, 2001: 21). Doymamış polimerlerle karışmadığından, ayrı bir hatta imalatı gerekmektedir. Tablo 2.2’ de butil kauçuğun doymamışlık oranına göre kullanım yerleri verilmiştir.

Tablo 2. 2. Butil kauçuğun doymamışlık oranlarına göre kullanım alanları

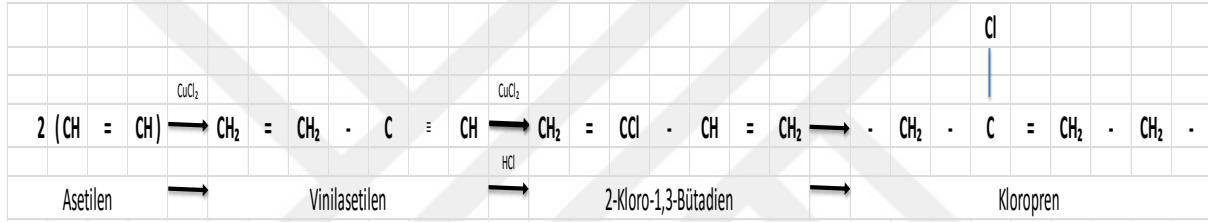
Doymamışlık Oranı	Kullanım Alanı
0,6 - 1,2 mol	Sulama hortumu, tank kaplama, orta ve yüksek voltaj kablo üretimi
1,5 - 2,0 mol	İç lastik, pişirme torbaları, yapışkan üretimi, izolasyon, şok emiciler ve sportif eşyalar
2,0 mol üzeri	Sünger, konveyör kayışı, ayakkabı altı ve mekanik parçalar

Kaynak: (Vahapoğlu, 2006: 32)

Halojenli butil kauçuğun geliştirilmesi doğal kauçuk ve stiren-bütadien kauçuk (SBR) gibi genel amaçlı kauçuklarla birlikte vulkanizasyonu mümkün kılarak butilin kullanılabilirliğini arttırdı (Vahapoğlu, 2006: 31). Bu özellik sayesinde lastiğin gövdesine kimyasal olarak bağlanmış hava tutucu astar ile daha dayanıklı, iç lastik gerektirmeyen tubeless dış lastikler üretilmeye başlanmıştır. Halobutilin en çok kullanıldığı alan ise lastik astarlarıdır. Halobutilin hem klorlu (klorobutil) hem de bromlu (bromobutil) versiyonları ticari olarak mevcuttur.

2.4.1.2.2. Kloropren kauçuk (CR)

Endüstri de Neopren, Baypren ve GR-M (Government Rubber-Monovinyl Acetylene) adıyla da bilinen kloropren kauçuk, 2 kloro 1,3 bütadienin polimerizasyonu sonucu elde edilen ilk sentetik kauçuktur. Şekil 2.16' de kloropren kauçuğun elde etme reaksiyonu verilmiştir.



Şekil 2.16. Kloropren kauçuğun elde etme reaksiyonu

Kaynak: (Dal, 2015: 12)

Kloropren kauçuğun klor elementi sayesinde yağ dayanımı yükseltir. Aşınmaya karşı direnci ve mekanik özellikleri çok iyidir. Düşük sertliklerde doğal kauçuktan daha düşük elastikiyet özelliğine sahiptir. Sıcağa, hava ve ozona karşı dayanıklıdır. Tekstil ve metale iyi yapışır. Su ve kimyasallara karşı uzun süre dayanıklıdır. Kloropren kauçuklar genellikle fren hortumları imalatında, motor takozları, conta, silecek lastikleri yapımında, elektrik kablolarının imalatında, kimyasal madde içeren tankların kaplamalarında ve deniz malzemelerinin üretiminde kullanılır (Nagdi, 1993: 44).

2.4.2. Dolgular

Kauçuk hamuruna katılan kuru toz halindeki çok küçük tane boyutlu maddeler ya da dolgu maddeleri olarak adlandırılır. Bu maddeler;

- Kauçuğun kuvvetlendirilmesi,
- İşlenebilirlik özelliklerinin geliştirilmesi,
- Ekonomik karışımlar oluşturulması,
- Renklendirilmesi amacıyla kullanılmaktadır.

Güçlendirici türünde olan dolgu maddeleri, kauçuğun fiziksel ve mekanik özelliklerinde kuvvetlendirici etkiler yaparlar. Dolgu maddesi türünde olan dolgu maddeleri ise reçeteleri genellikle ucuzlatmak ve bazı proseslerde iyileştirici özellik göstermek amaçlı kullanılırlar (Savran, 2001: 11). Kauçuk reçetelerinde en çok karbon siyahları kullanılmaktadır. Hidrokarbonların az oksijenli ortamda 1200 – 1600 °C sıcaklıklarda kısmi yakılmasıyla elde edilirler (Babapour, 2013: 9). Karbon siyahları, ASTM D – 1765 standardına göre 4 hane kodlama ile tanımlanmaktadır. Standarda göre, ilk hanede S, N ve F harflerinden biri bulunmaktadır. Bunlardan, S (slow) vulkanizasyon hızını azaltan asidik karbon siyahlarını, N (neutral) vulkanizasyon hızında etkisi olmayan baz özellikli siyahlarını ve F (fast), vulkanizasyon hızını artırıcı yönde etki eden karbon siyahlarını temsil etmektedir. Kodlamının 2. hanesinde bulunan sayı ise tanecik büyüklüğü ile ilgilidir. Bu sayının büyüklüğü arttıkça, tanecik çapı büyümektedir. 3. hanede bulunan sayısal değer ise, karbon siyahının yapısal özelliği ile ilgilidir. En son, 4. hanede bulunan sayısal değer ise aynı gruptaki karbon siyahlarının ikincil bir özelliği olduğu durumlarda, bu özelliği belirtmek için kullanılmaktadır. Kauçuk endüstrisinde sıklıkla kullanılan fırın siyahları Tablo 2.3’ de sınıflandırılmıştır (Yeşil, 2016: 13).

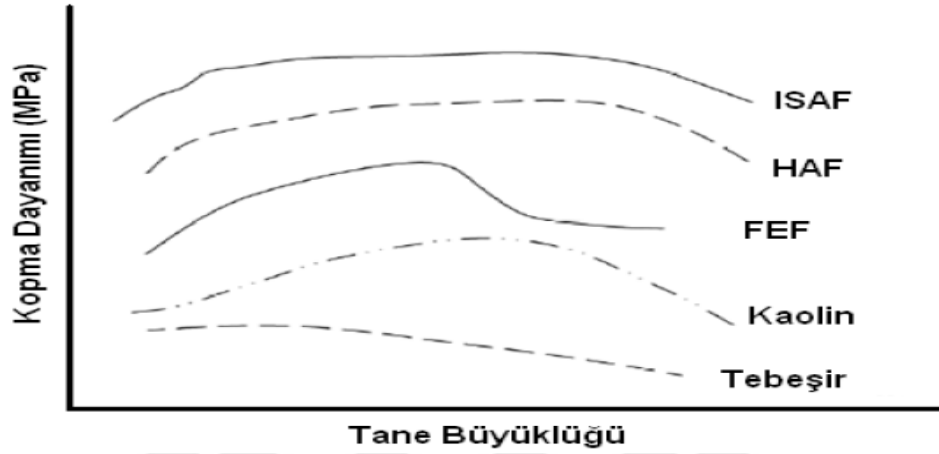
Tablo 2.3. Kauçuk endüstrisinde en çok kullanılan fırın siyahları

ASTM Sınıfı	İsim	Özelliği	Tanecik Büyüklüğü (nm)	Yüzey Alanı (m ² /g)
N110	SAF	Üstün aşınma fırın siyahı	11-19	121-150
N220	ISAF	Orta üstün aşınma fırın siyahı	20-25	100-120
N234	ISAF	Orta üstün aşınma fırın siyahı	20-25	100-120
N330	HAF	Yüksek aşınma fırın siyahı	26-30	70-99
N440	FF	İnce fırın siyahı	31-39	50-69
N539	FEF	Hızlı ekstrüzyon fırın siyahı	40-48	40-49
N550	FEF	Hızlı ekstrüzyon fırın siyahı	40-48	40-49
N660	GPF	Genel amaçlı fırın siyahı	49-60	33-39
N762	SRF	Yarı kuvvetlendirici fırın siyahı	61-100	21-32
N990	MT	Yarı kuvvetlendirici fırın siyahı	250-350	<10

Kaynak: (Yeşil, 2016: 14)

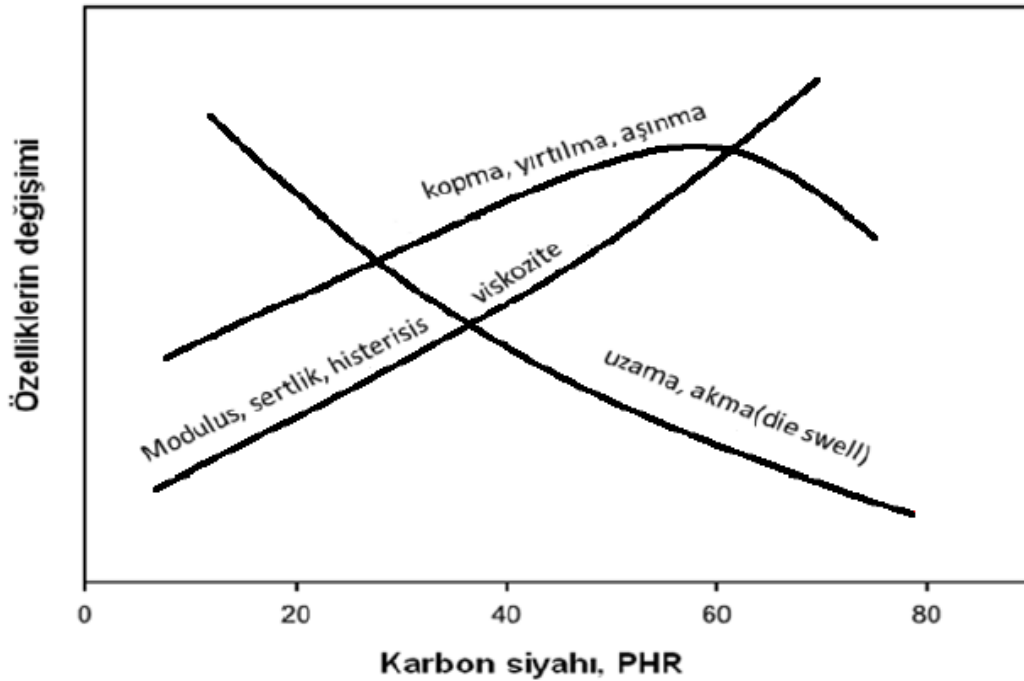
Kauçuğun güçlenmesi için karbon siyahının özelliklerinin iyi bilinmesi gerekir. Karbon siyahının tanecik boyutunun artması kauçuk hamurunun işlenmesi kolaylaştırır. Ancak tanecik boyutunun artırılması fiziksel özelliklerinin de bozulması gibi bazı dezavantajları da

beraberinde getirmektedir. Genellikle fiziksel özelliklerini arttırmada tane boyutu küçük olan karbon siyahları kullanılır (Babapour, 2013: 11). Şekil 2.17’ de dolgu malzemesi olarak kullanılan malzemelerin tane büyüklüğünün artmasının kopma dayanımı üzerinde etkisi verilmiştir. Karbon siyahı phr’ ı arttırmak kopma mukavemeti, aşınma, yırtılma direnci, öz dayanım, viskozite ve ısı oluşumu artarken, akma özellikleri ve uzama oranında azalma meydana geldiği Şekil 2.18’ de görülmektedir.



Şekil 2.17. Dolgu maddelerinin değişen tane büyüklüğüne göre kopma dayanımları

Kaynak: (Aslan & Kara, 1997: 15)



Şekil 2.18. Karbon siyahlarının karışımda kullanılan PHR oranına göre fizikomekanik özelliklerinde meydana gelen değişimler

Kaynak: (Aslan & Kara, 1997: 16)

Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde kauçuk hamur karışımında kullanılan her maddenin proses özelliklerini ve son üründen istenen özellikleri etkilediği görülmüş, kauçuk karışımın kimyasal ve mekanik özelliklerinin de bir bütün olarak değerlendirilmesi gerektiği gözlenmiştir. Lastik stoklarının işlenebilirliği ve kinetiği üzerine yapılmış olan çalışmalarda; dolgu maddelerinin yüzey alanı ve yapısının yavaş toparlanma bölgesindeki küçülme büyüklüğü üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı belirtilmiştir (Luo vd., 2012: 1721; Cotten, 1979: 191). Karbon dışında kullanılan dolgu maddeleri ise renklendirmek ve karışım maliyetlerini düşürmek için kullanılır. Silikalar, kaolin, kalsiyum karbonat ve sodyum alüminyum sülfat bu dolgu maddelerine örnek olarak verilebilir.

2.4.3. Yumuşatıcılar

Yumuşatıcılar, kauçuk sanayinde, dolgu maddelerinden sonra en çok kullanılan malzemelerdir (Özdemir, 2019: 5). Yumuşatıcılar prosesin çeşitli kademelerinde işlem kolaylaştırıcı yönüyle karşımıza çıkmaktadır. Yumuşatıcıların genel işlevi aşağıdaki örneklerle açıklanabilir:

- Yumuşatıcılar, dolgu maddesi ve polimerleri yumuşattığından mekanik sürtünmeleri azaltır.
- Karıştırma esnasında, hamur karışımların viskozitesini düşürerek karıştırma esnasında sistemlerin daha az enerji harcamalarına yardımcı olurlar.
- Dolgu maddelerinin ve kimyasalların karışım içerisinde homojen dağılmasına olanak sağlarlar.
- Hamur karışımların viskozitesini düşürdükleri için işlenmesini de aynı oranda kolaylaştırırlar.
- Düşük karıştırma ısıları sağladıklarından, ön vulkanizasyonu engeller ve karışımların yapışkanlığını arttırlar.
- Karışımın sertlik, uzama, elastikiyet ve aşınma özelliklerinde önemli değişiklikler meydana getirir (Erkek, 2007: 24).

Yumuşatıcılar, kimyasal ve fiziksel yumuşatıcılar olmak üzere iki grupta sınıflandırılır. Kauçuğun kimyasal yollar ile yumuşatılmasına “peptizasyon”, katılan kimyasal maddelere ise “peptizer” adı verilir. Peptizasyon sonucu kauçuğun viskozitesi düşürülerek, dolgu ve kimyasalların dağılımı kolaylaştırılmaktadır. Aynı zamanda proses sıcaklığını düşürür. Fiziksel yumuşatıcılar ise karışımın ve vulkanize olmuş mamulün özelliklerine önemli ölçüde etkiler yaparlar. 100 phr kauçuk esasına göre 5-20 phr arasında kullanıldığında yumuşatıcı, 20 phr üzerinde kullanıldığı zaman ucuzlatıcı görevi görürler (Erkek, 2007:25).

Mineral yağlar fiyat ve işlenebilme özelliklerini arttırmak amacıyla en çok kullanılan yumuşatıcılardır. Tablo 2. 4’de mineral yağların değişik kauçuklardaki özellikleri verilmiştir.

Tablo 2.4. Mineral yağların değişik kauçuklar ile uyumluluğu

Mineral Yağlar	NR	SBR	BR	NBR	CR	CSM	EPDM	IIR
Parafinik	+	+	+	-	-	-	+	+
Naftenik	+	+	+	0	0	0	+	0
Aromatik	+	+	+	+	+	+	0	-
(+) Uyumlu	(0) Şartlara göre uyumlu			(-) Uyumsuz				

Kaynak: (Savran, 2001: 11)

Aromatik yağlar en ucuz olanıdır. Fazla kullanımı renk bozmakta ve yapışkanlığı arttırmaktadır. Kolay işlenebilirlik, özelliklerin geliştirilmesi ve uzun süreli ısı dayanımı için düşük molekül ağırlıklı naftenik yağlar tercih edilir.

2.4.4. Koruyucular

Yaşlanma, kauçuk malzemenin kimyasal bir etki olmaksızın zaman içerisinde kısmen ya da tamamen bozulmasını ifade eden bir terim olmaktadır. Bozulmayla beraber meydana gelen değişiklikler, çatlama, kırılma, sertleşme ve yorulma sonucu oluşabilecek durumları kapsamaktadır. Kauçuk ürünlerini yaşlanma faktörlerinden korumak veya bu etkiyi yavaşlatmak için, hamurlara koruyucu kimyasallar ilave edilmekte ve ürünün servis süresi uzatılmaktadır. Bu yaşlanmanın en önemli sebebi, kauçukların polimer ana zincirinde bulunan çift bağların varlığıdır. Çift bağlar oksijen, ozon ve diğer aktif maddeler ile tepkimeler sonucunda kauçukların özelliklerinde farklılaşmaya neden olmaktadır. Bununla beraber, yaşlanmada yüksek sıcaklıkta oksidasyon, ağır metallerin oksidasyonu, hidroliz ya da buhar etkisi ve radyasyon yolu ile meydana gelen çatlaklar gibi farklı nedenler sıralanabilmektedir (Yeşil, 2016: 20).

Koruyucular, fiziksel koruyucular (koruyucu vakslar) ve kimyasal koruyucular olarak iki gruba ayrılmaktadır. Kimyasal koruyucular ise antioksidanlar ve antiozonantlar olarak iki ayrılmaktadır. Tablo 2.5’ de kauçuk endüstrisinde kullanılan bazı kimyasal koruyucuların isimleri ve koruma etkileri verilmektedir (Yeşil, 2016: 20).

Tablo 2.5. Kauçuk hamuru endüstrisinde kullanılan bazı koruyucular

Koruyucu	Adı	Oksidasyon	Isı	Yorulma	Ozon	Fiziksel Hali
DNPD	N,N'-Di- β -naftil-p-fenilendiamin	1	1-2	6	6	Katı
DTPD	N,N'-Ditolil-p-fenilendiamin	2	2-3	2	3	Katı
DOPD	N,N'-Bis-(1-etil-3-metilpentil)-p-fenilendiamin	3-4	3-4	2	1	Sıvı
IPPD	N-Izopropil-N'-fenil-p-fenilendiamin	2	2-3	1	1-2	Katı
6PPD	N-(1,3-Dimetilbutil) - N'-fenil-p-fenilendiamin	2	2-3	1-2	2	Katı
PBN	Fenil- β -naftilamin	2	2-3	2-3	6	Katı
ODPA	Octylated difenilamin	2-3	2*	3-4	6	Katı
TMQ	2,2,4-Trimetil-1,2-dihidrokuinolin	2	1-2	4-5	5	Katı
SPH	Stirenlenmiş fenol	3-4	3-4	4	6	Sıvı
BD	Benzofüran türevi	3	3	3-4	6*	Katı
BPH	2,6-Di-tert. Butil-p-kresol	2-3	3	6	6	Katı
(*:CR ile kullanıldığında. 1' den 6'ya doğru etkinliği azalmaktadır.)						

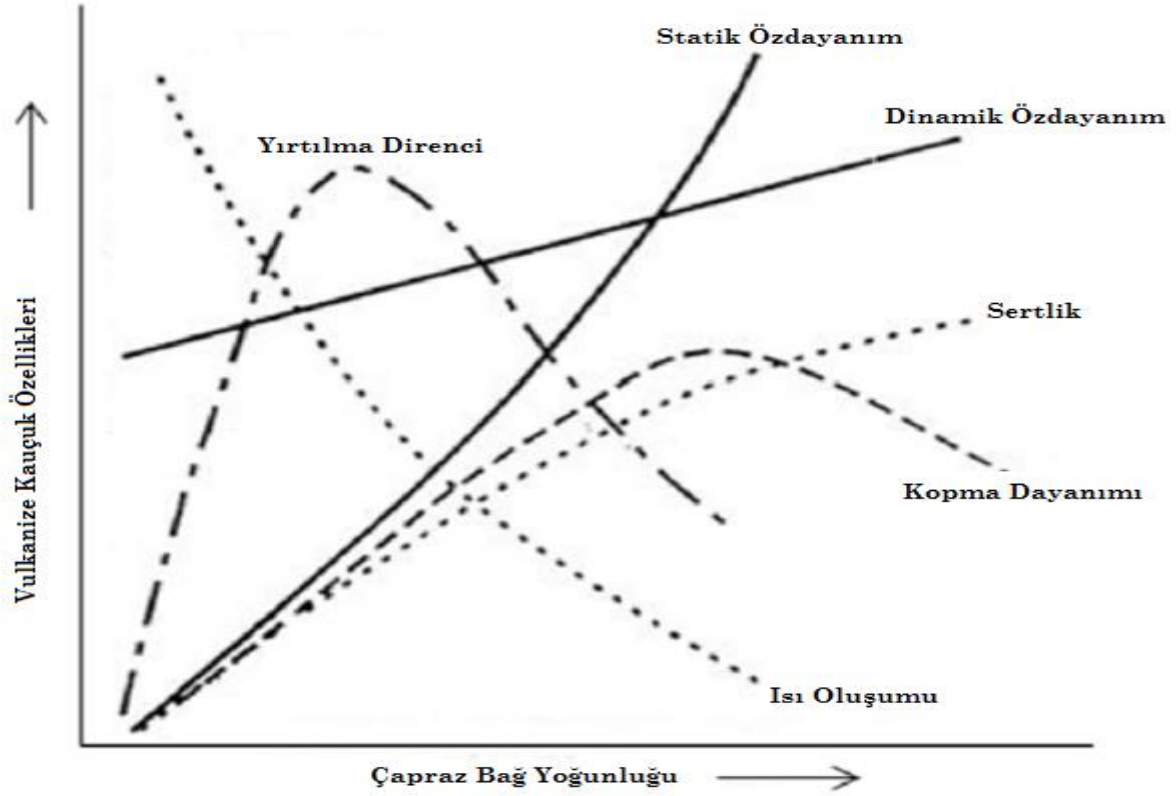
Kaynak: (Yeşil, 2016: 21)

2.4.5. Aktivatörler

Vulkanizasyon işlemini hızlandıran ve çoğu zaman fiziksel özelliklere önemli ölçüde etki eden hızlandırıcıların işlevlerini tam olarak yerine getirebilmeleri için ilave katkılara gereksinim duyarlar. Hızlandırıcı aktivasyonunu sağlayan bu maddelere aktivatör denir. Aktivatör olarak kullanılan en önemli maddelerin başında metal oksitler ve yağ asitleri gelmektedir. En yaygın kullanılanları ise çinko oksit ve stearik asittir. Kauçuk karışımına katılma oranı genellikle 2-10 phr oranındadır. Stearik asit aktivasyonun bir parçası olduğu gibi aynı zamanda işlevi çinko oksidin kauçukta çözünürlüğünü arttırmaktır.

2.4.6. Vulkanizasyon maddeleri

Vulkanizasyon sistemi bileşenleri; kükürt, hızlandırıcılar ve geciktiriciler olarak üç grupta toplanmaktadır (Yeşil, 2016: 26). Şekil 2.19' da çağraz bağ yoğunluğunun değişmesi sonucu değişen fiziksel özellikler verilmiştir.



Şekil 2.19. Çapraz bağ yoğunluğu ile değişen fiziksel özellikler

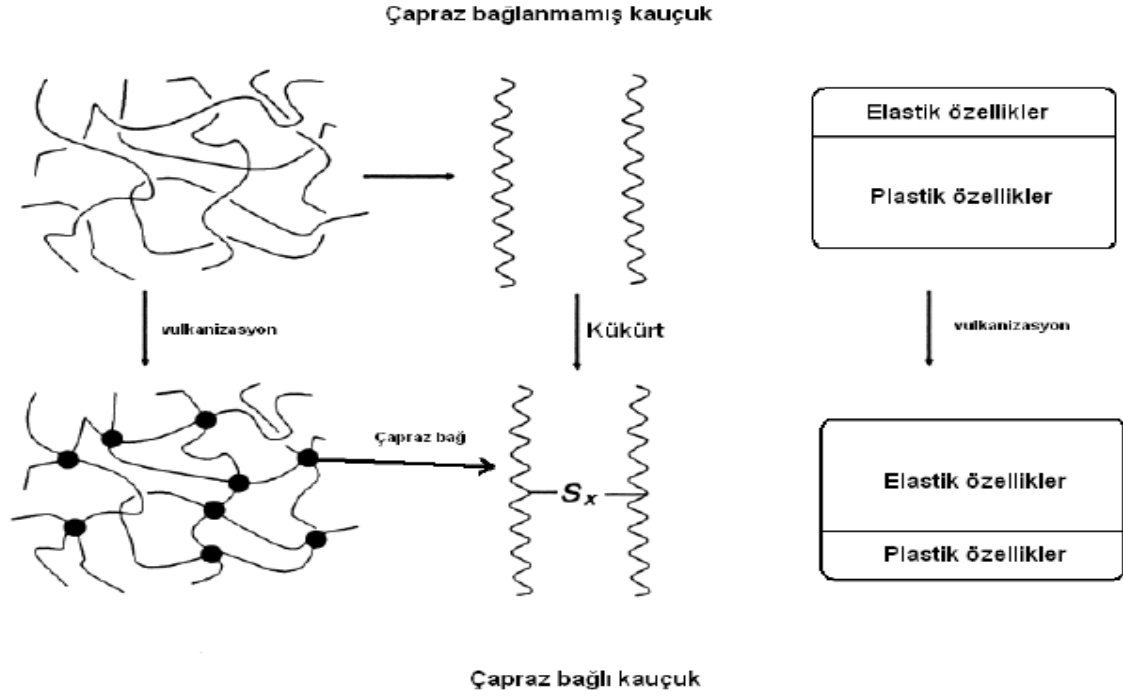
Kaynak: (Kruželákvd., 2016: 1534)

2.4.6.1. Kükürt

Charles Goodyear ve Thomas Hancock'un kükürt vulkanizasyonu ilk keşfinden itibaren, doğal kauçukların kükürt vulkanizasyonu birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır. Günümüzde kükürt hala diğer vulkanizasyon kimyasalları (organik peroksitler, polifonksiyonel bağlayıcılar vb.) arasında üstünlüğünü korumaktadır. Bunun en önemli nedeni kükürdün en düşük maliyetle en iyi vulkanizasyon özelliği göstermesidir. Son ürünün mekanik, elastik ve dinamik özellikleri bileşim reçetesinden (karbon siyahı ve dolgu içermesi), kür yönteminden, reaksiyon sıcaklığı ve süresinden etkilenir (Palaty & Joseph, 2000: 1771).

Vulkanizasyon için kullanılan kükürt;

- %99,5 saflıkta olmalıdır.
- En fazla %0,5 kül içermelidir.
- Asidik maddeler içermemelidir.
- Orta irilikte tane büyüklüğüne sahip olmalıdır.



Şekil 2.20. Vulkanizasyon oluşumu

Kaynak: (Fassenden, 1992: 21)

Şekil 2.20’ de kükürt ile vulkanizasyon oluşumu verilmiştir. Genellikle oda sıcaklığında gerçekleştirilen vulkanizasyon işlemlerinde kükürt klorür kullanılır. Kükürt aktif halde bulunduğundan parçalanmasına gerek yoktur (Savran, 2001: 31). Ayrıca kükürt ile modifiye edilmiş kloropren kauçuklar için hızlandırıcı kullanmak gerekmemektedir. Metal oksitlerin kullanılması vulkanizasyon hızı için yeterlidir. Hızlandırıcı ilavesi kloropren kauçukların depolanabilme özelliğini azaltır (Savran, 2002: 11).

2.4.6.2. Geciktiriciler

Hamurların geç pişmesi genellikle vulkanizasyon gecikmesine ya da yetersiz vulkanizasyona sebep olur. Silis ihtiva eden asidik dolgu maddeleri, hızlandırıcı ve aktivatörleri absorbe ettiğinden vulkanizasyonu geciktirirler. Asidik yapıdaki yağlar ve yüksek yağ kullanımı da vulkanizasyon reaksiyonunu geciktirmektedir.

Bazı durumlarda ise koşullar uygun olduğu halde erken pişme (scorch) durumu söz konusu olmaktadır. Bu durumu önlemek için reçetelere geciktirici adı verilen kimyasallar ilave edilir. Geciktiriciler, yanma (scorch) zamanını uzatır ve optimum pişme zamanının da uzamasına sebep olurlar. İki tür geciktirici vardır: asitler (ftalik anhidrit, salisilik asit, benzoik asit) ve N-nitrozo di fenilenamin (Savran, 2001: 11).

2.4.6.3. Hızlandırıcılar (Akseleratörler)

Kükürt yardımıyla polimer zincirleri arasında oluşan çapraz bağlanma işlemini hızlandırmak için kullanılırlar. Hızlandırıcı ve akitivatörler aktif bir hızlandırıcı kompleksi oluştururlar. Bu kompleks de kükürt ile aktif bir sülfürizasyon ajanı oluşturur. Bu aktif ajan polimer zincirler arası çapraz bağlanmayı sağlar (Öztürk, 2008: 42). Hızlandırıcılar, mamul özelliklerine olumlu etkiler yapan maddelerdir. Farklı kimyasal yapıda olduklarından, vulkanizasyon sırasında farklı etkiler oluşturur. Hızlandırıcı ve diğer kimyasalların seçimi elastomerin cinsine ve istenilen performans özelliklerine bağlıdır.

Organik hızlandırıcıların temel etkileri aşağıda sıralanmaktadır:

- Kükürtle birlikte kullanıldığında çapraz bağlanma reaksiyonu hızlanır. Böylece kısa ekonomik bir pişme süresi oluşur. Mamulün yaşlanmaya karşı direnci artar.
- İki veya daha fazla hızlandırıcı birlikte kullanıldığında birbirini kuvvetlendiren bir etki oluşur. Farklı hızlandırıcı kombinasyonları ile kullanım oranları ayarlanarak, vulkanizasyon başlangıcı ve devamı ile ilgili çok önemli özellikler sağlanabilmektedir.
- Hızlandırıcı etkisi ile düşük kükürt kullanılarak sağlanan vulkanizasyon işlemlerinde kauçuk mamulün ısı dayanımı, dinamik özellikleri ve yaşlanma özelliklerinde optimum iyileşmeler sağlanmaktadır (Savran, 2001: 10).

Hızlandırıcıları, organik yapılarına ve vulkanizasyondaki etkilerine göre Tablo 2. 6' de gösterildiği gibi sınıflandırabiliriz.

Tablo 2.6. Organik hızlandırıcıların sınıflandırılması

Hızlandırıcı İsimleri	Kısaltma	Vulkanizasyon Etkisi
Ditiyokarbamat Hızlandırıcılar:		
Çinko dimetil ditiyokarbamat	ZDMC	
Çinko dietil ditiyokarbamat	ZDEC	
Çinko dibutil ditiyokarbamat	ZDBC	
Çinko pentametilen ditiyokarbamat	Z5MC	
Çinko etilfenil ditiyokarbamat	ZEPC	
Çinko dibenzil ditiyokarbamat	ZBEC	
Piperidin pentametilen ditiyokarbamat	PPC	
Ksantat Hızlandırıcılar:		
Çinko isopropil ksantat	ZIX	Çok Hızlı (Ultra Hızlandırıcı)
Çinko butil ksantat	ZBX	
Sodyum izopropil ksantat	NaIX	
Tiuram Hızlandırıcılar:		
Tetrametil tiuram disülfür	TMTD	
Tetrametil tiuram monosülfür	TMTM	
Tetraetil tiuram disülfür	TETD	
Dimetil difenil tiuram disülfür	MPTD	
Dipentametilen tiuram tetrasülfür	DPTT	
Merkapto Hızlandırıcılar:		
2- merkapto benzotiyazol	MBT	Orta Hızlı (Ultra Hızlandırıcı)
Zn-2-merkapto benzotiyazol	ZMBT	
Dibenzotiyazol disülfür	DM	
Sülfenamit Hızlandırıcılar:		
N- sikloheksil-2-benzotiyazol sülfenamit	CZ, CBS	
N- tersiyer butil-2-benzotiyazol sülfenamit	TBBS	
2- benzotiyazol-N-sülfen morfolit	MBS	
N,N- disikloheksil-2-benzotiyazol sülfenamit	DCBS	Yavaş
Guanidin Hızlandırıcılar:		
Difenil guanidin	DPG	
Di-o-tolil guanidin	DOTG	
O-tolil biguanidin	OTBG	
Tiyöüre Hızlandırıcılar:		
N,N'- etilen tiyöüre	ETU	
N,N'-difenil tiyöüre	DPTU	
N,N'- dietil tiyöüre	DETU	
Kükürt vericiler:		
2-benzotiyazol-N-morfolil disülfür	MBBS	
Dimorfolin disülfür	DTDM	

Kaynak: (Savran, 2001: 21)

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Deniz ve ark. (2005) yaptıkları çalışmada, lastik kürleme torbalarının yaşlanma ve mekanik özelliklerini geliştirerek ısıya karşı dayanımının artırılması ve kullanım ömrünü arttırmak için farklı bileşimlerde butil kauçuğun farklı oranlarda etilen propilen-dien kauçuk türleri ile kısmi değişim oranlarını incelemişler, 10-20 phr Keltan 27 tipi etilen propilen-dien içeren kauçuk reçetelerinde iyi sonuçlar aldıklarını ifade etmiş ve artan etilen propilen-dien kauçuk oranlarının ise pişirme torbasının mekanik özelliklerini bozduğunu, uygun tip-oranda etilen propilen-dien ve butil kauçuğun lastik kürleme torbasının ömrünü uzatabileceğini ifade etmişlerdir.

Kashani ve ark. (2015) yaptıkları çalışmada, karbon siyahının, pişirme torbaları reçetelerinde organik olarak modifiye edilmiş montmorillonit ile kısmen yer değiştirmesi ve gerekli özellikler üzerinde organik modifiye edilmiş montmorillonit (OMMT) ve karbon siyahı (CB) arasındaki sinerjik etki üzerinde çalışmaları incelemişlerdir. Kauçuk ve dolgu maddesi arasındaki mekanik etkileşim, oksidatif yaşlanmada mekanik stabilite, kalıcı sertleşmeye karşı direnç, karbondioksitte (CO₂) nüfuz etmede azalma ve termal bozunmaya karşı direncin 45 phr karbon siyahı ve 4 phr organik modifiye edilmiş montmorillonit içeren kauçuk reçeteleri olduğunu gözlemlemişlerdir.

Sreekanth ve ark. (2000) yaptıkları çalışmada, mekanik özelliklerini geliştirerek lastik kürleme torbalarının ömrünü uzatmanın ve maliyetini düşürme yollarını araştırmışlardır. Polikloropen (PC) ve hint yağı (CO) hem tek tek hem de eş zamanlı olarak bütül pişirme torbası karışımlarında klorlanmış parafin (CP) ile kısmen değiştirilmesi ile reçeteler elde etmişlerdir. Vulkanize numuneler, %100 uzamada çekme gerilmesi, kopma-gerilme mukavemeti, uzama, dinamik yorulma testi ile kauçuk bozulması ve yaşlanmadan önce ve sonra Shore-A sertliği gibi mekanik özellikler açısından test edilmiştir. Sonuçlar, kopmada ve uzamada gerilme mukavemetinin azaldığını gösterirken, %300 uzamadaki gerilme geriliminin, bir durum dışında (polikloropenin kısmen klorlanmış parafin ile değiştirildiği) arttığını göstermektedir. Eşzamanlı ve tek tek hint yağının klorlanmış parafin ile değiştirilmesi, sertlikte 3 phr 'a kadar bir düşüşe (temel reçete hint yağı 5 phr) neden olurken, hint yağının klorlanmış ile daha fazla değiştirilmesi, sertlikte bir artışa neden olduğunu belirlemişlerdir.

Boerger ve ark: (2020) yaptıkları çalışma kapsamında plastikleştirici olarak kullanılan Struktol HT 815 ve Struktol HT 820' nin lastik kürleme torbalarındaki avantajlarını incelemişlerdir. Hazırlanan reçetelerde plastikleştiricilerin lastik pişirme torbalarında dayanıklılığını bir lastik firmasında denemiş ve yüksek sıcaklık, basınç ve buhar göz önüne

alındığında, Struktol HT 815 ve Struktol HT 820 plastikleştiricileri daha uzun ömür anlamına gelen esneme performansında daha fazla iyileştirme gerçekleştirdiğini belirlemiştir.

Viriyanthom ve ark. (2006) yaptıkları çalışmada, karbon karası yüklemesinin elektro lif çekimi işlemi kullanılarak hazırlanan termoset bütül kauçuk membranların (her yüz parça kauçukta 0, 25, 50, 75 karbon siyahı) boyutsal stabilite, fiber yapısı ve mekanik özellikler üzerindeki etkisi incelendiğinde, artan karbon siyahı gerilme modülüsünü düşürdüğü gözlemlenmiştir.

Patitsas ve ark. (2000) yaptıkları çalışmada pişirme torbaları bileşiminde alkilfenoksipoli alkanol kullanımının pişirme torbası kullanım ömrünü uzatarak, pişirme torbalarını değiştirmeden daha fazla lastiğin pişmesini sağladığını ifade etmişlerdir.

Li ve ark. (2016) yaptıkları çalışmada butil kauçuğu bileşiklerinde, butil kauçuğun çapraz bağları ve fiziksel özellikleri üzerindeki etkisini incelemek için işleme yağı olarak aromatik ve parafinik yağlar kullanarak reçeteler hazırlamışlardır. Aromatik yağ karışımının çapraz bağları arasındaki ortalama moleküler ağırlık, en yüksek %40,3'tür. Parafinik yağ reçetesinin daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Ekstraksiyon deneyleri, işleme yağının bir kısmının çıkarılabileceğini ve aromatik yağın ekstrakte edilen kısmının parafinik yağdan daha yüksek olduğunu ve genel olarak parafinik yağ, butil için bir işleme yağı görevi görmesi açısından aromatik yağdan daha iyi olduğu gözlemlenmiştir.

Srin (2014) yaptığı çalışmada 6,3 phr grafen kullanarak dış lastik pişirme torbasının termal iletkenliğini 9 kat arttırdığını ve çekme-yırtılma mukavemetinin de iyileştirdiğini gözlemlenmiştir.

Fu ve ark. (2016) yaptıkları çalışmada butil kauçuk hamuruna dolgu maddesi olarak silika ve karbon siyahını (N234) seçmiştir. Butil hamur karışımlarının reolojik- mekanik davranışının incelenmesi sonucunda, N234 dolgulu butil kauçuğun gerilme ve yırtılma mukavemetleri, aynı phr 'da silika içeren butil kauçuktan daha yüksek olduğu ve N234' ün butil kauçukta silikadan daha aktif bir takviye dolgu maddesi olduğu sonucuna varmışlardır.

Deghaidy (200) yaptığı çalışmada isobutylene ve isoprene butil kauçuk(IIR) kompozitlerinin fiziko-kimyasal özellikleri üzerine karbon fiberin(CF) etkisini araştırmıştır. IIR/CF kompozitlerinin vulkanizasyon prosesleri için kinetik parametreler hesaplanmıştır. Karbon fiberlerin karışım içerisindeki fonksiyonuna bağlı olarak bağlı nem ve şişme esnasındaki dirençleri ölçülerek şişme mekanizmasını tanımlamış ve SEM verileri ile

gözlemlerini desteklemiştir. CF' lerin karışımında katalizör gibi davranarak vulkanizasyonu hızlandırdığı ve IIR' nın fiziko-kimyasal özelliklerini geliştirdiği gözlemiştir.

Formela ve ark. (2014) bütül kauçuk esaslı karışıma 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, ve 90 phr' larda zemin lastik kauçuğu (GTR) ekleyerek 10 farklı numune hazırlayıp, fizikomekanik ve reolojik değişimleri incelemiştir. Bütül kauçuk karışımlarına en fazla 30 phr kullanılabileceklerini vurgulamışlar ve 30 phr ve altındaki phr' larda kullanıldığında çekme ve kopma mukavemetinde önemli bir değişim olmadığını bulmuşlardır. Ayrıca belirlenen oranlarda kullanıldığında karışım maliyetini azalttığını ve çevreye olumlu katkı sağlayacağını göstermişlerdir.



4. MALZEME VE YÖNTEM

Deneysel çalışmalar tesisin üretim yöntemi ve ASTM standartları dikkate alınarak planlanmıştır. Lastik pişirme torbası reçetesinde; IRR/CR kauçuk, farklı tür karbon siyahlarının, antioksidan ve dolgu maddesi olarak kullanılacak olan çam yaprağı oranlarının mekanik ve fiziksel özellikler üzerine etkisi araştırılmıştır.

4.1. Kullanılan Malzemeler

Pişirme torbası üretiminde kauçuk olarak IIR ve CR kauçukları kullanılmıştır. ISAF N220, HAF N330 ve FEF N550 karbon siyahları dolgu maddesi olarak reçeteye katılmıştır. Yumuşatıcı madde olarak kastor yağı kullanılmıştır. RF, R1 ve R3 kodlu reçetelerden farklı olarak aktivatörün kauçukta daha iyi çözünebilmesi için, diğer reçetelere ilave olarak homojenleştirici takviyesi yapılmıştır. Dış yüzeylerde film tabakası oluşturularak pişirme torbasının ömrünü uzatması amacıyla antiozonat ve seçilen en iyi dolgu maddesi reçetesinde yüksek sıcaklık – basınç altında esnekliği iyileştirmesi amacıyla, ozon direncine takviye olarak antioksidan kullanılmıştır. Kullanılan kimyasallar ve tedarikçiler Tablo 4.1’ de verilmiştir. Çam yaprağı oda sıcaklığında kurutularak, çekiçli değirmende öğütülmüştür. Çam yaprağının teorik yoğunluğu $1,286 \text{ g/cm}^3$ ve hacmi ise $1,982 \text{ cm}^3$ tür.

Tablo 4.1. Pişirme torbası karışımında kullanılan kimyasallar

Kullanılan Kimyasal	Tedarikçi Firma
IRR	Sibur, Rusya
CR	Lanxess, Fransa
ISAF N220	Omsk, Rusya
HAF N330	Phillip Carbon, Hindistan
FEF N550	Omsk, Rusya
Homojenleştirici	Melos A.Ş., Türkiye
Aktifleştirici	Melos A.Ş., Türkiye
Antiozonat	Ser Wax Industry, İtalya
Antioksidan	Eastrichon, Japonya
Pişirme Ajanı	Si Group, Fransa
Çam Yaprağı	Kent Ormanı, Bilecik
Kastor Yağ	Alkim, Türkiye

4.2. Analiz Yöntemleri

Pişirme torbası karışımları için yapılan testler reolojik ve fizikomekanik testler olmak üzere iki gruba ayrılır.

4.2.1. Reolojik testler

Reometre cihazı, pişirme torbası karışımlarının vulkanizasyon koşullarını, vulkanizasyon eğrisini kaydeden ve akma davranışlarını ölçen cihazlardır. Reometre testi pişmemiş kauçuk hamurlarına uygulanır. Bu test ASTM D 5289 standartına göre yapılmıştır. Kauçuk hamurların vulkanizasyon sırasındaki akma davranışlarının incelenmesi amacıyla 60 Tech M 2000 A MDR model reometre cihazı kullanılmıştır. Reometre ile hamura yüksek sıcaklık ve basınç altında salınım gerilimi uygulanmıştır. Bu sırada çapraz bağ yoğunluğundaki artışın sonucu olarak torktaki artış zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilmiştir. Böylece farklı sıcaklıklarda pişirilmiş hamurların tork zaman grafiklerinden kauçuğun reolojik parametreleri belirlenmiştir. Şekil 4.1' de kullanılan reometre cihazı verilmiştir.

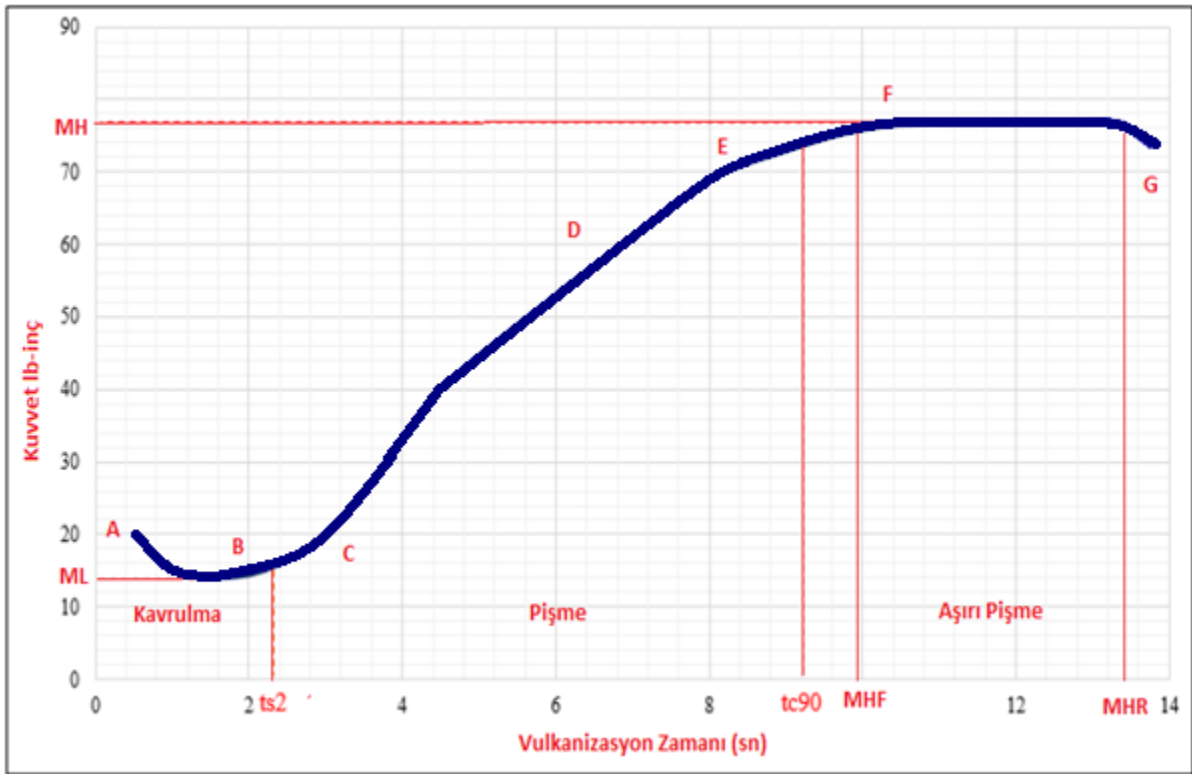


Şekil 4.1. 60 Tech M 2000 A MDR model Reometre cihazı

Üç çeşit reometre vardır. Bunlar;

- Doğrusal (Lineer) reometre: Son gelişmiş cihazlardan birisi olsada pahalı ve olgunlaşmamış cihazlardır.
- Salınımlı disk reometresi (Oscillating Disc Rheometer, ODR): En kullanılan reometrelerdir. Mooney cihazına benzer bir prensiple çalışır.
- Hareketli kalıp reometresi (Moving Die Rheometer, MDR): Rotoru ortadan kaldıran bir reometredir. Birçok açıdan sağlıklı ölçümler yapılabilmektedir (Babapour, 2013).

Reometre verilerini iyi okumak ve değerlendirmek çok önemlidir. Vulkanizasyon eğrileri karışımın temel özelliklerini gösterirler. Sektörde sıklıkla karşılaşılan sorunlardan bir tanesi ise aynı formülasyona sahip karışımların teoride reometrede aynı vulkanizasyon eğrilerini çizmesi beklenir. Ancak proses; kişiye bağlı kimyasalların tartımlarından, banbury üretim aşamasında sıcaklık koşullarında ve diğer birçok etkenden gelebilecek farklılıklar vulkanizasyon eğrilerinin farklı olmasının temel sebebi olarak gösterilebilir. Bu yüzden firmalar kendi kalite birimlerinin oluşturdukları belirli skala arasında olmasını bekledikleri kauçuk hamuru harmanlarının incelemelerini reometre cihazlarında vulkanizasyon eğrilerini incelerler. Aynı kod kauçuk hamuru harmanlarında farklı eğrilerinin gözlemlenmesi varsa mutlaka bir hata durumu söz konusudur.



Şekil 4.2. Reometre Vulkanizasyon eğrisi

Şekil 4.2' de vulkanizasyon eğri karakterlerinin bölgelerinin anlamları şu şekildedir:

AB: Akma zamanı; hamur yumuşak ve akma eğilimindedir.

BC: Yanma zamanı; kükürt halkası açılarak polimeri etkilemeye başlar.

CD: Yetersiz vulkanizasyon; çapraz bağlanmalarının başladığı zaman açılan kükürt halkaları yeni bağları oluşturmaya başlar.

DE: Optimum vulkanizasyon; vulkanizasyon için uygun zamandır.

EF: Plato; kükürt bağlarının kısılması ve esnekliğin azalması

EG: Geri dönüş; bağların açılır ve fiziksel özelliklerde düşme gözlemlenir.

Vulkanizasyon sırasında CD eğrisi en önemli parça olmakla birlikte bize vulkanizasyon hızını verir. Eğimin dik olması ise vulkanizasyon hızının, hızlı olması demektir. AB uzunluğu çalışma emniyetini ifade eder. Pres kalıplama esnasında hamurun düzgün bir şekilde kalıba yayılabilmesi için hamurlarda genelde uzun akma özelliği istenir.

MH (N-m): Test zamanı için ölçülebilen maksimum tork

ML (N-m): Minimum tork

Ts₂: Ön pişme süresi

Tc₉₀: Maksimum torkun %90' sının oluşması için gerekli zaman

MHF: Eğrinin düzleşmeye başladığı zaman

MHR: Eğrinin geri dönmeye başladığı zaman

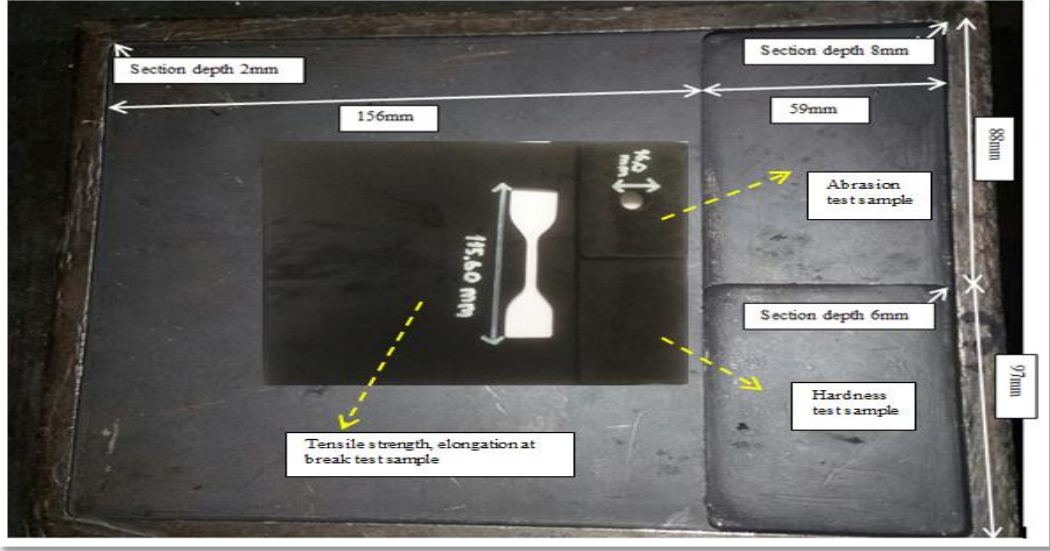
$$\text{CRI (Kür Oranı)} = 100 / (tc_{90} - ts_2) \quad (4.1)$$

$$\text{Kürleşme Derecesi} = M_H - M_L \quad (4.2)$$

$$\text{Sertleşme noktasındaki sıcaklık farkı}(\Delta T) = tc_{90} - ts_2 \quad (4.3)$$

4.2.2. Fizikomekanik testler

Fizikomekanik testler vulkanize olmuş kauçuk hamuruna yapılır. Hazırlanan pişirme torbası kauçuğu hamurlarının standart vulkanize levha hazırlaması ASTM D 3182, test amacı ile numune hazırlama ASTM D 3183 ve pişirme koşulları ise ASTM D 1349 standartına göre yapılmıştır.



Şekil 4.3. Kauçuk test numune kalıbı

Kaynak: (Borazan Akpınar & Alkan, 2019)

Laboratuvar presi DEVTRANS Dvt A-130 markalı olup Şekil 4.4' de görülmektedir. Pişirme torbası kauçuk numuneleri milde levha haline getirilerek, Şekil 4.3' de görülen paslanmaz çelik kalıba koyularak, laboratuvar presinde 15 MPa basınç altında 170 °C- 45 dakika süre ile vulkanize edilmiştir. Fizikomekanik testler için ASTM D standartına göre belirlenmiş test numunesi kalıbının özellikleri aşağıdaki gibi olmalıdır:

- Kopma-uzama ve yırtılma gibi analizlerin örnekleri; 156 mm uzunluğa, 185 mm genişliğe ve 2 mm kalınlığa,
- Aşınma analiz örnekleri; 59 mm uzunluğa, 88 mm genişliğe ve 8 mm kalınlığa,
- Sertlik analiz örnekleri; 59 mm uzunluğa, 97 mm genişliğe ve 6 mm kalınlığa sahip olmalıdır.



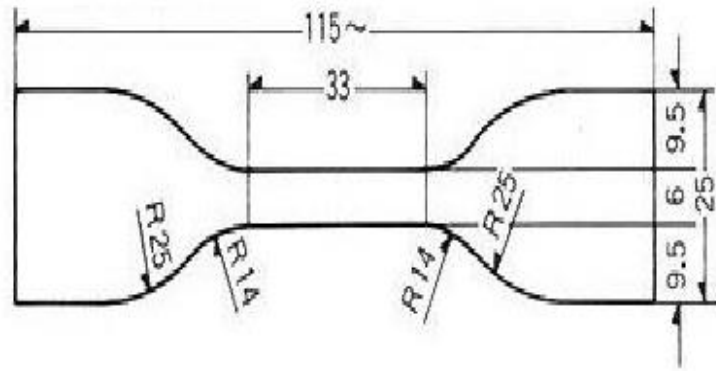
Şekil 4.4. Laboratuvar presi

4.2.2.1. Çekme-kopma analizi

Çekme-kopma analizi ile vulkanize olmuş kauçuk hamurunun kopma dayanımı, kopma anındaki uzama yüzdesi ve özdayanım değerleri ölçülür. Bu test ASTM D 412' ye göre yapılır. Çekme-kopma analizi bileşenlerin hamur üzerindeki etkisini ölçmek ve istenilen kalite parametre değerlerinde olup olmadığı ya da hamur reçetesinde yapılan iyileştirmelerin olumlu – olumsuz sonuçları bu test sayesinde görülebilir. Hamur içerisinde bileşenlerin kötü dağılımı, vulkanizasyonun olumsuz şartlarda gerçekleşip- gerçekleşmediği gibi etken parametreler üzerinde yorum yapmamızı sağlar. Test için daha önce preste pişirilen 2 mm kalınlığındaki vulkanize pişirme torbası kauçuk karışımından papyon numune örneği alınır. Şekil 4.5.a' da numune kesme cihazı, Şekil 4.5.b' de test numunesinin teknik çizimi verilmiştir.



a



b

Şekil 4.5. a) Numune kesme cihazı b) Test numunesi teknik çizimi

Kopma dayanımı, kopma anında ölçülen kuvvetin başlangıçtaki kesite oranı olarak açıklanabilir.

$$G = F_{\max} / A_0 \quad (4.4)$$

G: Kopma dayanımı (MPa)

F_{\max} : Maksimum kuvvet (N)

A_0 : Numune başlangıç kesiti (mm^2)

Kopma uzaması, kopma anında ölçülen uzunluk değişimin başlangıçtaki uzunluğa oranıdır.

$$B = [(L_2 - L_1) / L_1] * 100 \quad (4.5)$$

β : Kopma anındaki uzama yüzdesi (%)

L₁: Numunenin ilk boyu (mm)

L₂: Numune kopma anındaki boyu (mm)

Modül, belli bir uzama için uygulanan kuvvetin birim alana düşen miktarıdır. Örneğin Mod300 demeki %300 değişim için gerekli olan kuvvetin başlangıçtaki alana oranı olarak ifade edilir.

$$\text{Mod300} = F / A_0 \quad (4.6)$$

Mod300: Modül 300 (kg/cm²)

F: %300 uzamadaki kuvvet (kg)

A₀: Numune başlangıç kesiti (cm²)



Şekil 4.6. Çekme kopma test cihazı

Numunelerin çekme testi Şekil 4.6' da görülen DEVOTRANS-Dvt BE marka cihazla yapılmıştır. Her bir örnek için 3 adet numune ile çekme testi tekrar edilmiştir. Çekme testi öncesinde, boyutsal ölçüm yapılmıştır. Hazırlanan numunelerin kalınlığı ve eni 3 noktadan dijital kumpas ile ölçülerek ortalaması alınmıştır. Cihaza bağlanan papyon numune maksimum gerginliğe ulaştığında, test sonlanır ve kopma-uzama eğrisinden kopma dayanımı, kopma anındaki uzama yüzdesi ve özdayanımı (modülüs %300) değerleri okunmuştur.

4.2.2.2. Yoğunluk analizi

Yoğunluk analizi ASTM 297'e göre yapılmıştır. Yoğunluk ölçümü için numune önce hassas terazide tartılır, sonra saf su içinde tartılarak Arşimet yasasına göre suyun kaldırma kuvvetinden faydalanarak hacmi tayin edilir. Böylece kütlesi ve hacmi bilinen maddenin yoğunluğu hesaplanabilir (Babapour, 2013: 31). Bu test için yüzeyleri düzgün, çatlak ve toz

bulundurmayan deney numuneleri 0,0001 g duyarlılıktaki Precisa XB220A marka hassas terazi ile önce havada daha sonra saf su içerisinde tartımı alınarak yoğunlukları hesaplanmıştır. Yoğunluk ölçümü, lastik hamur karışımının maliyet hesaplaması açısından önemlidir. Şekil 4.7.a' da numune alma ekipmanı ve Şekil 4.7.b' de yoğunluk test cihazı verilmiştir.



Şekil 4.7. a) Numune alma ekipmanı b) Yoğunluk test cihazı

$$\rho = [(A/(A-B))(\rho_0 - \rho_L) + \rho_L] \quad (4.7)$$

ρ : Vulkanize karışımın yoğunluğu (g/cm^3)

A: Vulkanize karışımın havadaki ağırlığı (g)

B: Vulkanize karışımın sudaki ağırlığı (g)

ρ_0 : Suyun yoğunluğu (g/cm^3)

ρ_L : Havanın yoğunluğu (g/cm^3)

4.2.2.3. Sertlik analizi

Kauçuk malzemelerinin sertliği, onun metal bir çubuk, bilye veya iğnenin batmasına karşı gösterdiği direncin ölçüsü olarak ifade edilir. Test aşamasında Shorometre A tipi sertlik ölçer cihazı kullanılmıştır. Pişirme torbası karışımların sertliği Şekil 4.8 ile gösterilen test cihazı ile birbirinden en az 15 mm uzakta olan 3 farklı noktadan ölçüm alınmış ve numunelerin sertlik değeri bu ölçümlerin ortalaması alınarak hesaplanmıştır. Sertli analizi ASTM D 2240 standartına göre yapılmıştır.



Şekil 4.8. Sertlik ölçüm cihazı (Shore A)

4.2.2.4. Yırtılma analizi

Yırtılma analizi ASTM D 624'e göre yapılmıştır. Şekil 4.9' da görülen çentik şeklinde olan numunenin yırtılmaya karşı gösterdiği direnç ölçülmüştür. Numunelerin yırtılma testi DEVOTRANS-Dvt BE marka çekme deneyi cihazında yapılmıştır.



Şekil 4.9. Yırtılma numunesi örneği

4.2.2.5. Isıl yaşlandırma analizi

Isıl yaşlandırma testleri, kauçuğun veya kauçuk hamuru bileşimindeki bulunan kimyasalların doymamışlık özellikleri nedeni ile çevresel etmenlerden (hava, ışık, sıcaklık vb.) etkilenmelerini laboratuvar ortamında hızlandırılmış bir şekilde test edilerek üründeki deformasyonların görülmesi amacıyla gütmektedir. Ürünlerin kullanım yerlerine göre reçeteler tasarlanır. Isı, basınç, sıcaklık ve ozona maruz kalacak bir ürün için (dış lastik gibi) iyi çalışılmış bir reçete tasarlanması müşteri memnuniyeti ve marka olmak için önemli bir adımdır. Isıl yaşlandırma analizi Elektromag M420P marka cihaz kullanılarak yapılmıştır. Analiz numuneleri 100 °C' de 3 ve 7 gün – 125 °C' de 3 gün bekletilerek yaşlandırılmıştır. Isıl yaşlandırmadan önce yapılan kopma, % uzama, Mod300 ve yırtılma deneyleri ısıl

yaşlandırmadan sonra tekrar edilip karşılaştırılması yapılmıştır. Isıl yaşlandırma testi ASTM D 865' e göre yapılmıştır.

4.2.2.6. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)

Numunelerin SEM analizi, Şekil 4.10' da gösterilen Zeiss Supra 40VP marka cihaz kullanılarak yapılmıştır. Hazırlanan en iyi reçetelerin dinamik vulkanize karışımlarının yüzey morfolojileri 1Kx büyütme oranında ve 15 kV' da SEM görüntüleri incelenmiştir. Sıvı platin içinde numuneler inert ve iletken bir yüzey elde etmek için vakum altında kaplanmıştır. SEM cihazının çektiği mikroyapı resimleri ile karışımı oluşturan polimerlerin morfolojik yapıları incelenmiştir.



Şekil 4.10. SEM cihazı

4.2.2.7. FTIR analizi

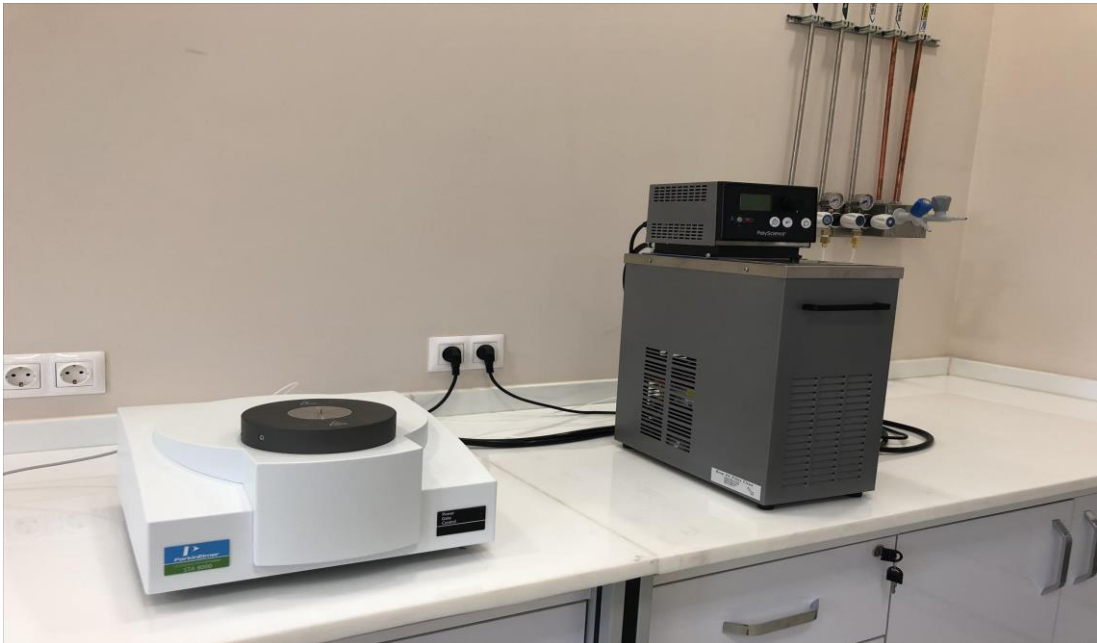
Bu analiz ASTM D 3677 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Moleküllerdeki kimyasal bağların titreme, eğilme, bükülme, sallanma gibi tüm hareketleri için gerekli olan enerjiyi infrared ışınların elektro manyetik enerjisinde absorplanır ve bu sayede elde edilen IR spektrumları, molekül içerisindeki fonksiyonel grupları gösterir. Ölçülen absorpsiyonlar pikler ile ifade edilir (Karabörk & Akdemir, 2013: 37). Numunelerin FTIR analizi, Şekil 4.11' de gösterilen PERKIN ELMER Spectrum 100 marka cihaz kullanılarak yapılmıştır. Pişirme torbası kauçuk numune disk plakalar cihaza yerleştirilerek 450 – 4000 cm^{-1} aralığında infrared spektrumlarında dalga boyuna karşı geçirgenlik verileri alınmıştır.



Şekil 4.11. FTIR cihazı

4.2.2.8. TGA/DTA analizi

Termogravimetrik analiz (TGA/DTA), polimerlerin ve çeşitli organik esaslı maddelerin nem uçucu madde, kül ve maddenin erime, termal dekompozisyon, oksidasyon gibi her türlü termal davranışı incelenerek malzeme cinsi tayininde kullanılır (Karabörk & Akdemir, 2013: 37). Fiziksel ve kimyasal bağların yüksek sıcaklıklarda kopması sonucunda kütlede değişim meydana gelmektedir. En iyi pişirme torbası numunelerinin kütledeki değişim miktarı, zamana bağlı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydedilmiştir. Pişirme torbası numuneleri ASTM E 1131 standardına uygun olarak yapılmıştır. Numuneler azot atmosferinde $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de test edilmiştir. Termal analiz için Şekil 4.12' de gösterilen Perkin Elmer STA 8000 marka cihaz kullanılmıştır.



Şekil 4.12. Simültane termal analiz cihazı

4.3. Yöntem

4.3.1. Pişirme torbası reçete tasarımı

DeneySEL çalışmalar için belirlenmiş reçeteler Tablo 4.2, Tablo 4.3, Tablo 4.4, Tablo 4.5 ve Tablo 4.6' da verilmiştir. Yapılan tez çalışmasında; referans reçete de dâhil olmak üzere 21 tane reçete hazırlanmıştır. Bu reçeteler RF, R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R11, R12, R13, R14, R7A, R7B, R7C, R7A-1, R7A-2 ve R7A-3 olarak kodlanmıştır. R1 ve R2 kodlu reçetelerinin amacı, RF reçetesindeki kauçuk oranından farklı kauçuk oranlarının (IIR/CR) mekanik ve fiziksel özellikler üzerine etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. R1 reçetesinde kullanılan 6,5 phr kloropen kauçuk oranının diğer reçetelerde, sertlik özelliğinin 65 Shore A (± 5) içinde olması ve kopma mukavemetinin RF ve R2 reçetelerinden daha üstün olmasından dolayı kullanılması uygun görülmüştür.

R3 – R14 reçetelerinde dolgu maddesi olarak 3 farklı tür karbon siyahı (ISAF N220, HAF N330 ve FEF N550) kullanılarak deneySEL çalışmalar gerçekleştirilmiştir. R3, R4, R5 ve R6 kodlu reçetelerde HAF N330 karbon siyahı, R7, R8, R9 ve R10 kodlu reçetelerde ISAF N220 karbon siyahı ve R11, R12, R13 ve R14 kodlu reçetelerde FEF N550 karbon siyahı kullanılmıştır. Pişirme torbası hamur karışımlarına dolgu maddesi türünün ve oranının mekanik ve fiziksel özellikler üzerine etkisi araştırılmıştır.

Yapılan test ve analizler neticesinde; R7 kodlu reçetenin üstün kopma mukavemeti, yırtılma direnci ve ısı yaşlandırma sonrası mekanik özelliklerinden dolayı geliştirme reçetesi olarak belirlenmiştir. R7 reçetesinin yüksek sıcaklık ve basınç altında esneklik sağlamak amacıyla R7A, R7B ve R7C kodlu reçetelerde antioksidan oranı denenmiştir. Kauçuk reçetesine ucuzlatıcı bir girdi sağlamak amacıyla R7A-1, R7A-2 ve R7A-3 kodlu reçetelerde çam yaprağının dolgu maddesi olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Tablo 4. 2. Pişirme torbası karışımı için oluşturulan başlangıç reçeteleri

REÇETE KODLARI	RF	R1	R2
BİLEŞENLER	MİKTAR (PHR)		
KAUÇUKLAR			
Butil Kauçuk	95,19	93,5	92
Kloropren Kauçuk	4,81	6,5	8
DOLGULAR			
Karbon Siyahı (HAF N330)	51,66	51,66	51,66
YAĞLAR			
Castrol Yağ	6,7	6,7	6,7
KİMYASALLAR			
Antiozonat	1,62	1,62	1,62
Aktivatör	1,56	1,56	1,56
PİŞİRİCİLER			
Pişirme Ajanı	4,96	4,96	4,96

Tablo 4. 3. HAF N330 dolgu maddesi ile hazırlanan pişirme torbası karışımı deneme reçeteleri

REÇETE ADI	R3	R4	R5	R6
BİLEŞENLER	MİKTAR (PHR)			
KAUÇUKLAR				
Butil Kauçuk	93,5	93,5	93,5	93,5
Kloropren Kauçuk	6,5	6,5	6,5	6,5
DOLGULAR				
Karbon Siyahı (HAF N330)	40	50	60	70
YAĞLAR				
Castrol Yağ	6,7	6,7	6,7	6,7
KİMYASALLAR				
Antiozonat	5,44	5,44	5,44	5,44
Aktivatör	1,56	1,56	1,56	1,56
Homojenleştirici	1,86	1,86	1,86	1,86
PİŞİRİCİLER				
Pişirme Ajanı	4,96	4,96	4,96	4,96

Tablo 4. 4. ISAF N220 dolgu maddesi ile hazırlanan pişirme torbası karışımı deneme reçeteleri

REÇETE ADI	R7	R8	R9	R10
BİLEŞENLER	MİKTAR (PHR)			
KAUÇUKLAR				
Butil Kauçuk	93,5	93,5	93,5	93,5
Kloropren Kauçuk	6,5	6,5	6,5	6,5
DOLGULAR				
Karbon Siyahı (ISAF N220)	40	50	60	70
YAĞLAR				
Castrol Yağ	6,7	6,7	6,7	6,7
KİMYASALLAR				
Antiozonat	5,44	5,44	5,44	5,44
Aktivatör	1,56	1,56	1,56	1,56
Homojenleştirici	1,86	1,86	1,86	1,86
PİŞİRİCİLER				
Pişirme Ajanı	4,96	4,96	4,96	4,96

Tablo 4. 5. FEF N500 dolgu maddesi ile hazırlanan pişirme torbası karışımı deneme reçeteleri

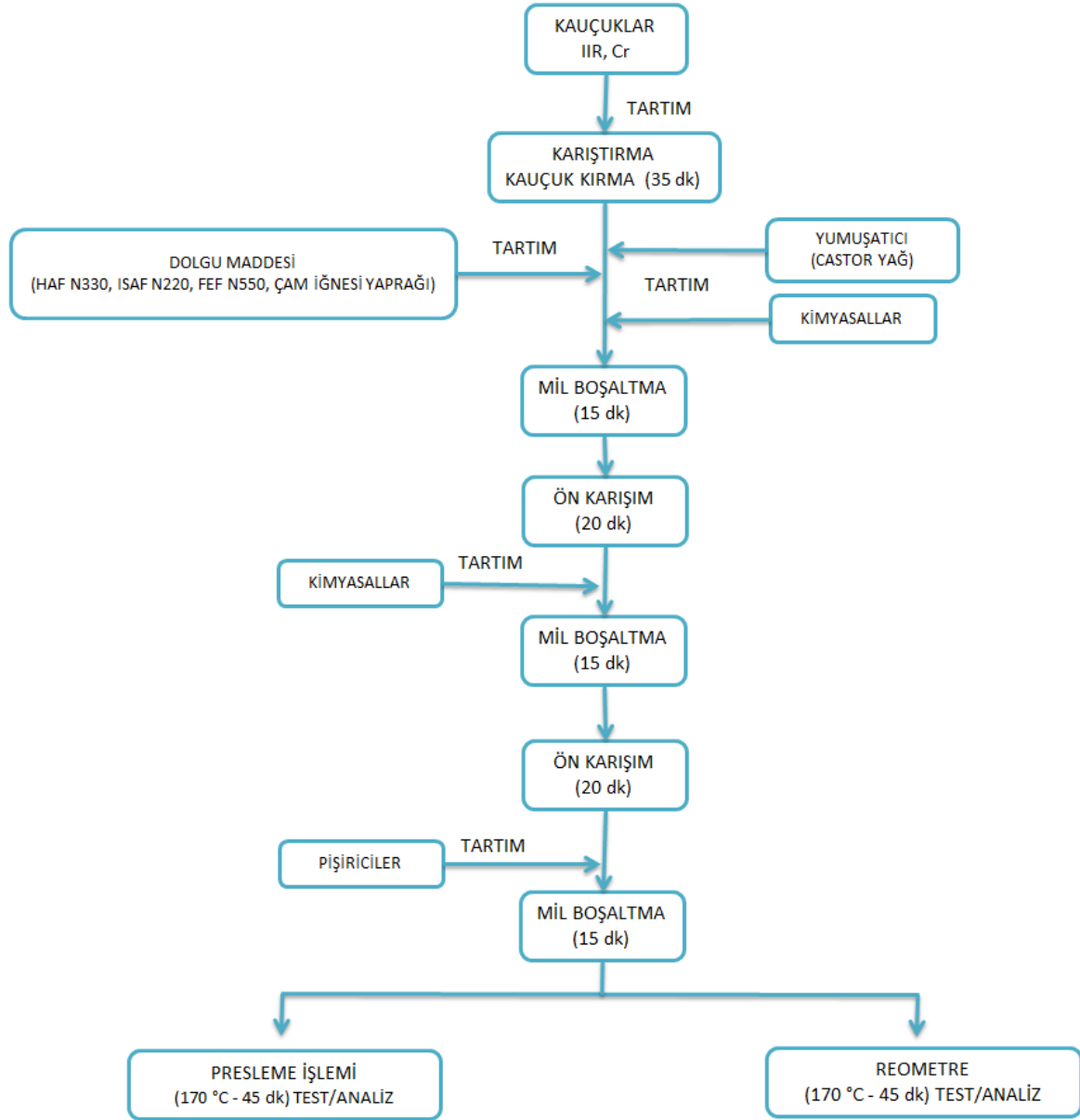
REÇETE ADI	R11	R12	R13	R14
BİLEŞENLER	MİKTAR (PHR)			
KAUÇUKLAR				
Butil Kauçuk	93,5	93,5	93,5	93,5
Kloropren Kauçuk	6,5	6,5	6,5	6,5
DOLGULAR				
Karbon Siyahı (FEF N550)	40	50	60	70
YAĞLAR				
Castrol Yağ	6,7	6,7	6,7	6,7
KİMYASALLAR				
Antiozonat	5,44	5,44	5,44	5,44
Aktivatör	1,56	1,56	1,56	1,56
Homojenleştirici	1,86	1,86	1,86	1,86
PİŞİRİCİLER				
Pişirme Ajanı	4,96	4,96	4,96	4,96

Tablo 4.6. Pişirme torbası karışımı R7 kodlu reçete ve geliştirme reçeteleri

REÇETE KODLARI	R7	R7A	R7B	R7C	R7A-1	R7A-2	R7A-3
BİLEŞENLER	MİKTAR (PHR)						
KAUÇUKLAR							
Butil Kauçuk	93,5	93,5	93,5	93,5	93,5	93,5	93,5
Kloropren Kauçuk	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
DOLGULAR							
Karbon Siyahı (ISAF N220)	40	40	40	40	30	25	30
Çam Yapağı	-	-	-	-	10	15	20
YAĞLAR							
Castrol Yağ	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7
KİMYASALLAR							
Antioksidan	-	1,5	3	4,5	1,5	1,5	1,5
Antiozonat	5,44	5,44	5,44	5,44	5,44	5,44	5,44
Aktivatör	1,56	1,56	1,56	1,56	1,56	1,56	1,56
Homojenleştirici	1,86	1,86	1,86	1,86	1,86	1,86	1,86
PİŞİRİCİLER							
Pişirme Ajanı	4,96	4,96	4,96	4,96	4,96	4,96	4,96

4.3.2. Pişirme torbası karışımının oluşturulması

Bu aşama kauçuk hamurunun hazırlanması ilk aşama olup, reçete hazırlama da en önemli basamaktır. Kauçuk hamur reçeteleri iki silindirli açık laboratuvar milinde hazırlanmıştır. Hazırlanan kauçuk hamuru reçetesinin birinci aşamasında üç farklı reçete hazırlanarak farklı kauçuk oranları denenmiştir. Kopma mukavemetinin olumlu yönde arttığı ve sertlik değerinin çok fazla değişim göstermediği IIR/CR oranında farklı dolgu maddeleri ve oranları çalışılmıştır. Mekanik özellikleri üstün olan dolgu maddesi cinsi ve oranında antioksidan oranları ile denenmiş olup, en iyi mekanik özelliklere sahip reçetede çam yapağı oranları dolgu maddesi olarak 10-20 phr arasında kullanarak deneysel çalışmalar yapılmıştır. Her bir kauçuk reçetesi hamuru ağırlığı 1500 g olacak şekilde ayarlanmıştır. Şekil 4.14' de pişirme torbası hamuru üretim aşamaları verilmiştir.



Şekil 4.13. Pişirme torbası hamuru üretim aşaması

4.3.3. Pişirme torbası hamuru hazırlama yöntemi

İki silindirli açık laboratuvar milinin fotoğrafı Şekil 4.15, teknik özellikleri ise Tablo 4.4’ de verilmiştir. Mil silindirlerinin sıcaklığı 85 – 90 °C olacak şekilde ön ısıtmaya tabi tutulmuştur. Reçete hamurları üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada tartılan IIR ve CR kauçukları milde 35 dk kırma işlemine tabi tutulmuştur. Mile sarması sağlanan kauçuklara dolgu maddeleri ve yumuşatıcı eklenmiştir. Homojen bir karışımın elde edilmesinden sonra antiozonatlar ve antioksidan eklenmiştir. 15 dk sonunda kendini toparlamış hamur milden alınarak, 1 saat bekletilmiştir. İkinci aşamada mile sardırılan kauçuk hamuruna, 20 dk ön karıştırma işlemi uygulanmıştır. Ardından aktivatörler ve homojenleştiriciler eklenmiştir.

Homojen karışım elde edildikten sonra 15 dakika daha karıştırılarak ana kademe karışımı elde edilmiştir. Hamurun şartlanması amacıyla 3 saat dinlenmeye alınmıştır.

Üçüncü aşamada ise son kademe oluşturulması için hamur karışımı 20 dk boyunca laboratuvar milinde karıştırılmıştır. Ardından pişirici kimyasalı eklenmiştir. Homojen bir karışım elde edildikten sonra 15 dakika daha karıştırılarak son kademe karışımı elde edilmiştir. Şartlanması için 3 saat beklemeye alınmıştır Tablo 4.5 ve Tablo 4.6’ da pişirme torbaları reçetelerinin hazırlama koşulları verilmiştir.



Şekil 4.14. Açık laboratuvar mili

Tablo 4.4. Laboratuvar milinin teknik özellikleri

Teknik Özellikleri	
Silindir çapı	16 cm
Silindir uzunluğu	34 cm
Ön merdane dönme hızı	7 m/dk
Friksiyon oranı	1,2
Maksimum merdane aralığı	15 mm
Bir harman kapasitesi	0,5 kg – 2 kg
Ağırlığı	850 kg

Tablo 4.5. Başlangıç ve Deneme Reçeteleri Hazırlama Koşulları

REÇETE KODLARI	RF	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10	R11	R12	R13	R14
ANA KADEME KARIŞTIRMA SÜRELERİ (DK)															
KAUÇUK KIRMA	35	35	34	37	34	35	34	35	35	36	34	35	35	37	35
DOLGU + YAĞ + ANTİOZONAT	20	20	20	22	23	24	23	20	23	24	23	23	24	22	21
MİL BOŞALTMA	15	14	14	15	14	15	15	14	15	14	14	15	15	15	15
ÖN KARIŞIM	19	20	19	21	20	21	21	20	21	21	20	20	20	19	20
AKTİVATÖRLER + HOMOJENLEŞTİRİCİ	20	22	22	21	21	22	21	22	22	21	20	21	22	21	22
MİL BOŞATMA	15	15	15	15	24	15	14	14	15	14	15	14	16	14	16
SON KADEME KARIŞTIRMA SÜRELERİ (DK)															
ÖN KARIŞIM	20	20	21	21	20	21	21	20	20	20	20	20	20	21	21
PİŞİRİCİ	25	25	26	26	27	25	25	25	25	26	26	26	26	26	25
MİL BOŞATMA	15	14	14	14	15	16	15	15	15	15	14	15	15	16	15
TOPLAM	184	185	185	192	198	194	189	185	191	191	186	189	193	191	190

Tablo 4.6. R7 Kodlu Reçete ve Geliştirme Reçeteleri

REÇETE KODLARI	R7	R7A	R7B	R7C	R7A-1	R7A-2	R7A-3
ANA KADEME KARIŞTIRMA SÜRELERİ (DK)							
KAUÇUK KIRMA	35	35	34	35	36	34	33
DOLGU + YAĞ + ANTİOZONAT + ANTİOKSİDAN	20	22	21	20	23	21	22
MİL BOŞALTMA	14	14	14	15	14	15	14
ÖN KARIŞIM	20	21	19	19	20	22	19
AKTİVATÖRLER + HOMOJENLEŞTİRİCİ	22	20	22	22	21	22	21
MİL BOŞATMA	14	15	15	15	15	15	14
SON KADEME KARIŞTIRMA SÜRELERİ (DK)							
ÖN KARIŞIM	20	21	20	19	21	19	20
PİŞİRİCİ	25	26	26	24	25	26	24
MİL BOŞATMA	15	16	14	15	16	14	14
TOPLAM	185	190	185	184	191	188	181

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

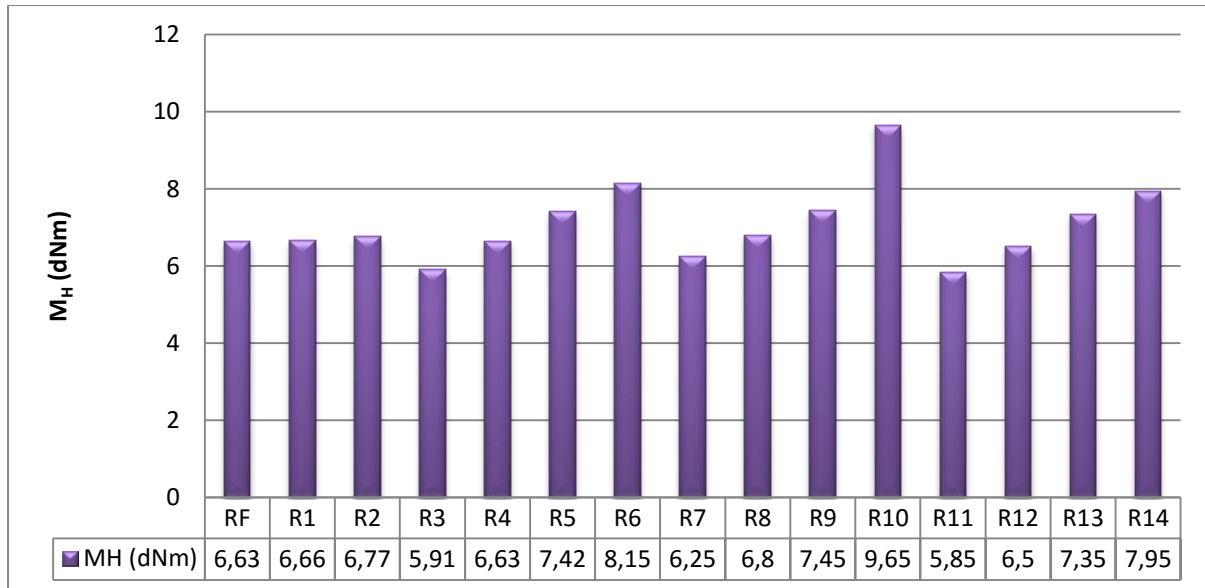
Hazırlanan pişirme torbası kauçuk hamuru reçetelerine vulkanizasyon öncesi reolojik testler, vulkanizasyon sonrası ise fizikomekanik testler yapılmıştır.

5.1. Reolojik test bulguları

Reolojik test bulguları için reometre cihazında; M_H , M_L , ts_2 ve tc_{90} olmak üzere dört test değeri incelenmiştir. Lastik hamurlarına $170\text{ }^{\circ}\text{C} - 45\text{ dk}$ olarak reometre testi yapılmıştır.

5.1.1. Maksimum tork değerleri (M_H)

Başlangıç, deneme ve geliştirme reçeteleri ile hazırlanan pişirme torbası hamur karışım numunelerinin M_H değerleri Şekil 5.1 ve Şekil 5.2’ de verilmektedir.

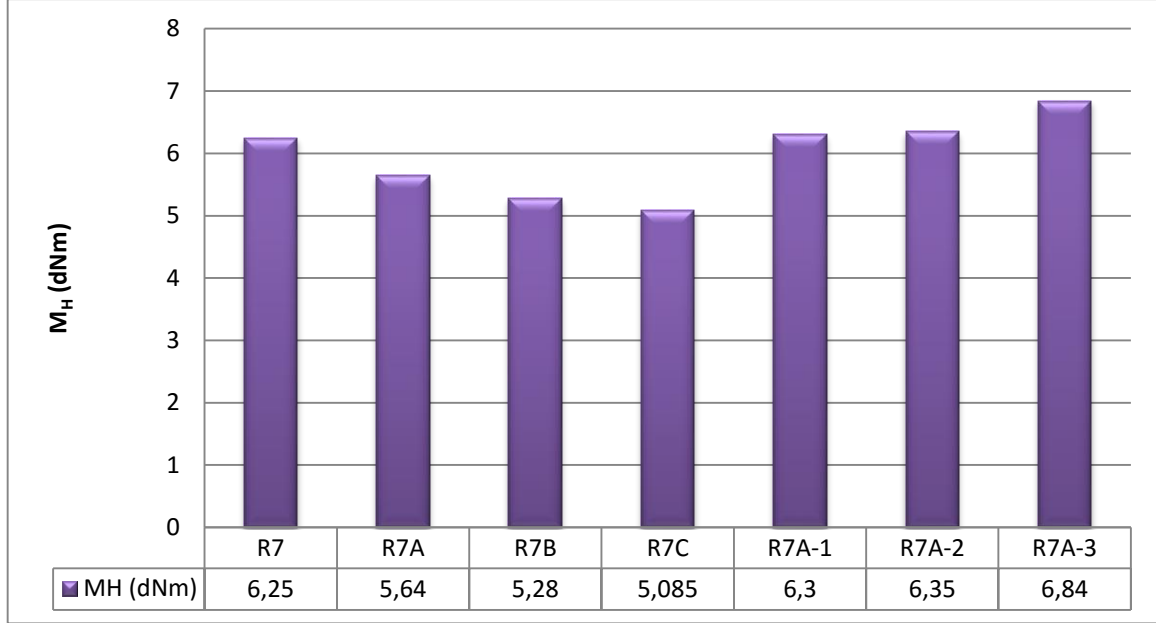


Şekil 5.1. Başlangıç ve deneme reçeteleri M_H değerleri

Şekil 5.1’ de farklı kauçuk oranları ile hazırlanan RF, R1 ve R2 kodlu reçetelerin M_H değerleri 6,63 ile 6,77 dNm arasında değişmektedir. RF, R1 ve R2 kodlu reçetelere bakıldığında kloropren kauçuk oranının artırıldığı reçetelerde, M_H değerinin arttığı gözükmektedir. Kloropren kauçuğun yoğunluğunun ve viskozitesinin butil kauçuktan fazla olması M_H değerini arttırmaktadır. R1 ve R2 kodlu reçeteler RF kodlu reçeteye göre M_H değeri kıyaslandığında; R1 kodlu reçetenin %0,45 oranında M_H değeri ve R2 kodlu reçetenin %2,21 oranında M_H değeri artmıştır.

Farklı tür dolgu maddeleri ve oranları ile hazırlanan R3, R4, R5 ve R6 kodlu reçetelerde HAF N330 dolgu maddesi, R7, R8, R9 ve R10 kodlu reçetelerde N220 dolgu maddesi ve R11, R12, R13 ve R14 kodlu reçetelerde FEF N550 dolgu maddesi kullanılmış olan pişirme torbası

karişimlarının M_H değerine bakıldığında, 5,85 ve 9,65 dNm arasında değişiklik gösterdiği görülmektedir. ISAF N220, HAF N330 ve FEF N550 dolgu maddeleri kullanılan reçetelerde tanecik boyutu arttıkça M_H değerinde azalma gösterdiği gözükmemektedir. Hazırlanan reçetelerde dolgu maddelerinin 10 phr artması çapraz bağ yoğunluğunu da arttırdığından M_H değerini arttırmaktadır.

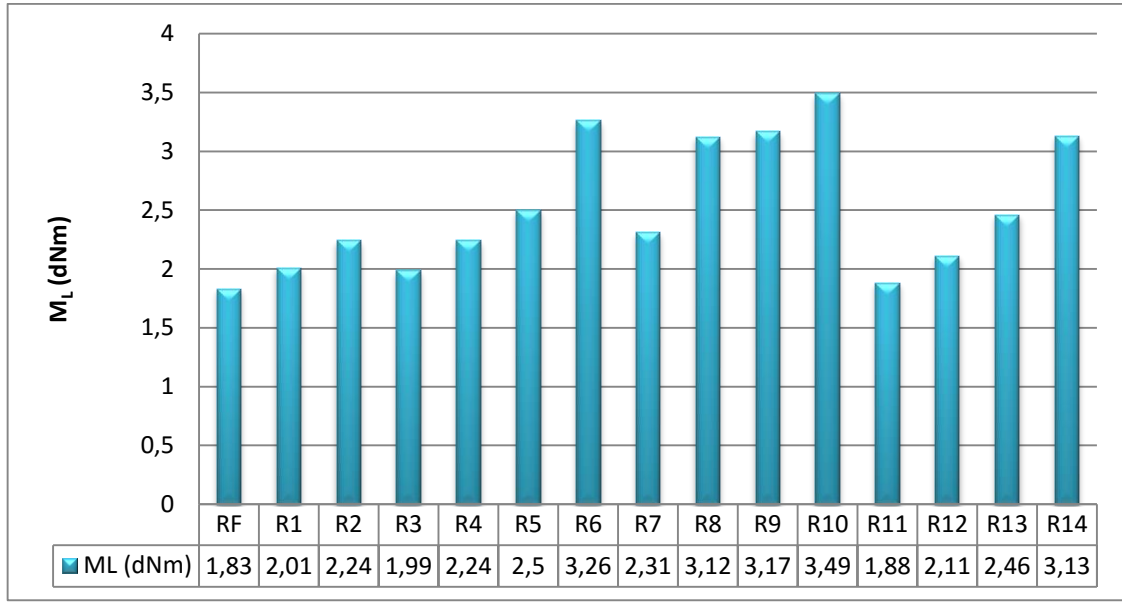


Şekil 5.2. R7 kodlu reçete ve geliştirme reçetelerinin M_H değerleri

Şekil 5.2' ye bakıldığında pişirme torbası karişimlarının M_H değeri 5,085 ve 6,84 dNm arasında değişiklik gösterdiği görülmektedir. ISAF N220 ile hazırlanan geliştirme reçetelerinde antioksidan oranlarının ve dolgu maddesi olarak kullanılan çam iğnesi yapraklarının kullanıldığı R7 kodlu reçete ve modifikasyonları; R7A, R7B ve R7C kodlu reçetelerde, antioksidan miktarının artması M_H değerinde yumuşatıcı gibi davrandığından düşüşe neden olmuştur. R7C kodlu reçetede 4,5 phr antioksidan kullanılması, R7 kodlu reçeteye göre M_H değeri kıyaslandığında %18,25 oranında azalma meydana getirmiştir. R7A-1, R7A-2 ve R7A-3 kodlu reçetelerde, ISAF N220 dolgu maddesi oranının azaltılıp, çam yaprağı dolgu maddesi oranının ise artırılması M_H değerinde selülozik yapısı nedeniyle artışa neden olmuştur. R7A-3 kodlu reçete 20 phr çam yaprağı ve 1,5 phr antioksidan kullanılması, R7 kodlu reçeteye göre M_L değeri kıyaslandığında %9,97 oranında azalma meydana getirmiştir.

5.1.2. Minimum tork değerleri (M_L)

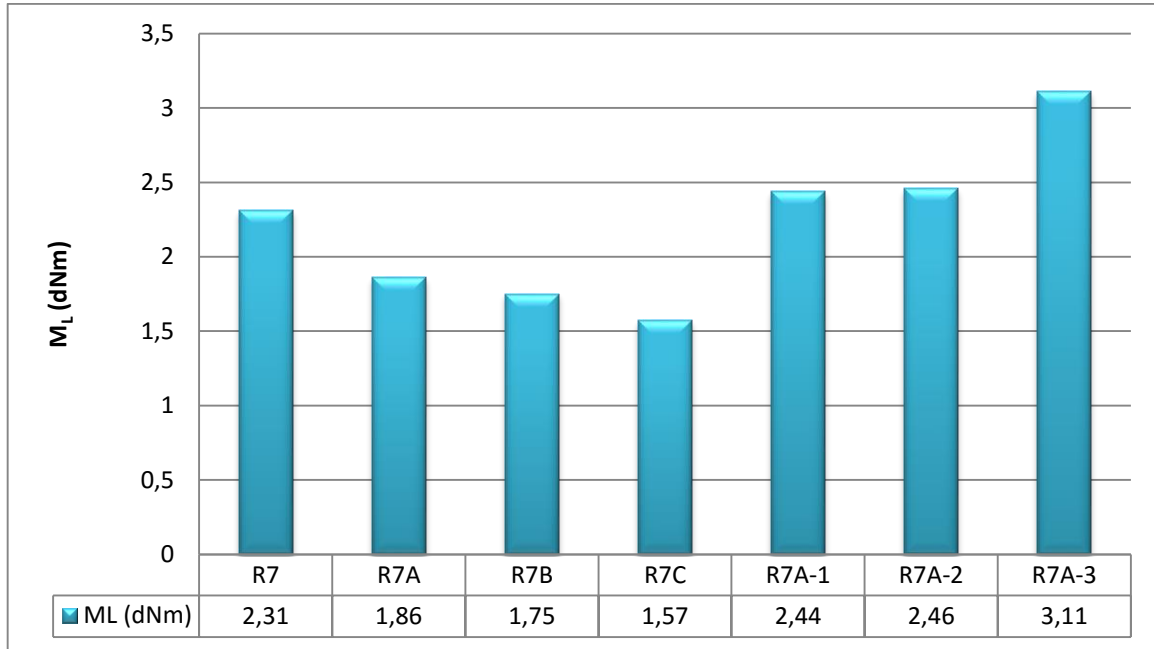
Başlangıç, deneme ve geliştirme reçeteleri ile hazırlanan pişirme torbası hamur karişım numunelerinin M_L değerleri Şekil 5.3 ve Şekil 5.4' de verilmiştir.



Şekil 5.3. Başlangıç ve deneme reçetelerinin m_L değerleri

Şekil 5.3' de farklı kauçuk oranları ile hazırlanan RF, R1 ve R3 kodlu reçetelerin M_L değerleri 1,83 ile 3,49 dNm arasında değişmektedir. Artan kloropren kauçuğun M_L değerini arttırdığı gözükmektedir. Kloropren kauçuğun yoğunluğunun ve viskozitesinin butil kauçuktan fazla olması M_H değerini arttırdığı gibi M_L değerini de arttırmaktadır. R1 ve R2 kodlu reçeteler RF kodlu reçeteye M_L değeri kıyaslandığında; R1 kodlu reçetenin %9,83 oranında M_L değerinde artış gösterdiği ve R2 kodlu reçete ise %22,40 oranında M_L değerinde artış gösterdiği gözükmektedir.

Farklı tür dolgu maddeleri ve oranları ile hazırlanan R3, R4, R5 ve R6 kodlu reçetelerde HAF N330 dolgu maddesi, R7, R8, R9 ve R10 kodlu reçetelerde N220 dolgu maddesi ve R11, R12, R13 ve R14 kodlu reçetelerde FEF N550 dolgu maddesi kullanılmış olan pişirme torbası karışımlarının M_L değerleri 1,99 ile 3,49 dNm arasında değişmektedir. ISAF N220, HAF N330 ve FEF N550 dolgu maddeleri kullanılan reçetelerde yüzey alanı arttıkça M_L değerinde artma meydana geldiği gözükmektedir. Kullanılan dolgu maddelerinde tanecik boyutunun küçük olduğu ISAF N220 ile hazırlanan R10 reçetesi 3,49 dNm ile en yüksek M_L değerine sahip olduğu gözükmektedir. Ayrıca hazırlanan reçetelerde dolgu maddelerinin 10 phr artması çapraz bağ yoğunluğunu da arttırdığından M_L değerini arttırdığı unutulmamalıdır.

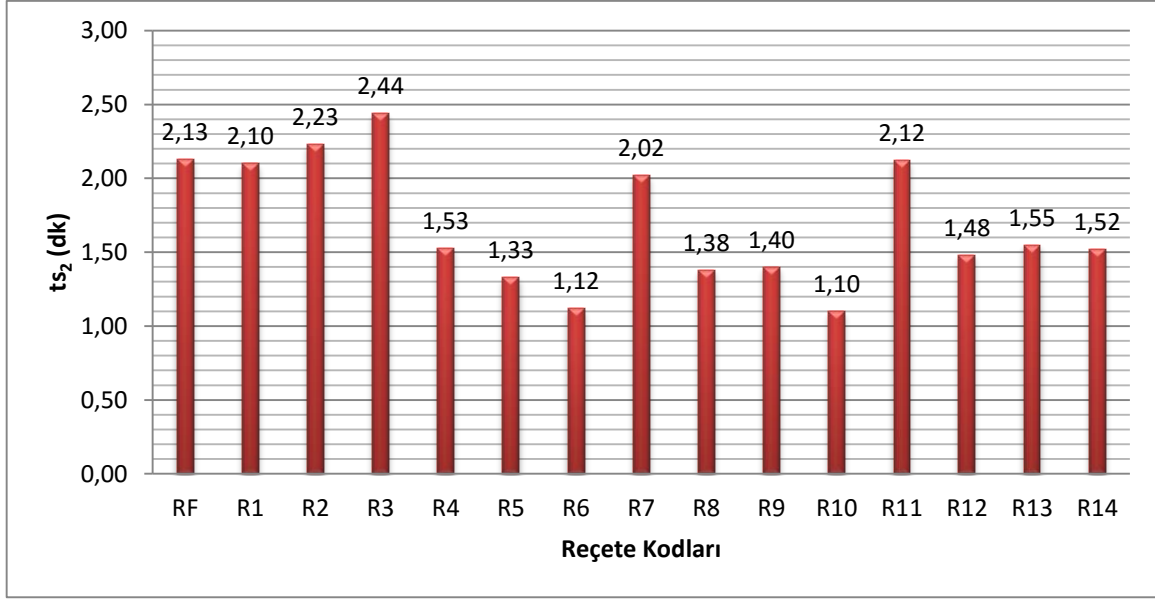


Şekil 5.4. R7 kodlu reçete ve geliştirme reçetelerinin m_L değerleri

Şekil 5.4' e bakıldığında pişirme torbası karışımlarının M_L değeri 1,57 ve 3,11 dNm arasında değişiklik gösterdiği görülmektedir. ISAF N220 ile hazırlanan geliştirme reçetelerinde antioksidan oranlarının ve dolgu maddesi olarak kullanılan çam iğnesi yapraklarının kullanıldığı R7 kodlu reçete ve modifikasyonları; R7A, R7B ve R7C kodlu reçetelerde, antioksidan miktarının artması M_L değerini yumuşatıcı gibi davrandığından düşürmüştür. R7C kodlu reçetede 4,5 phr antioksidan kullanılması, R7 kodlu reçeteye göre M_L değeri kıyaslandığında %32,03 oranında azalma meydana getirmiştir. R7A-1, R7A-2 ve R7A-3 kodlu reçetelerde, ISAF N220 dolgu maddesi oranının azaltılıp, çam yaprağı dolgu maddesi oranının ise artırılması M_L değerinde selülozik yapısı nedeniyle artışa neden olmaktadır. R7A-3 kodlu reçete 20 phr çam yaprağı ve 1,5 phr antioksidan kullanılması, R7 kodlu reçeteye göre M_L değeri kıyaslandığında %34,63 oranında azalma meydana getirmiştir.

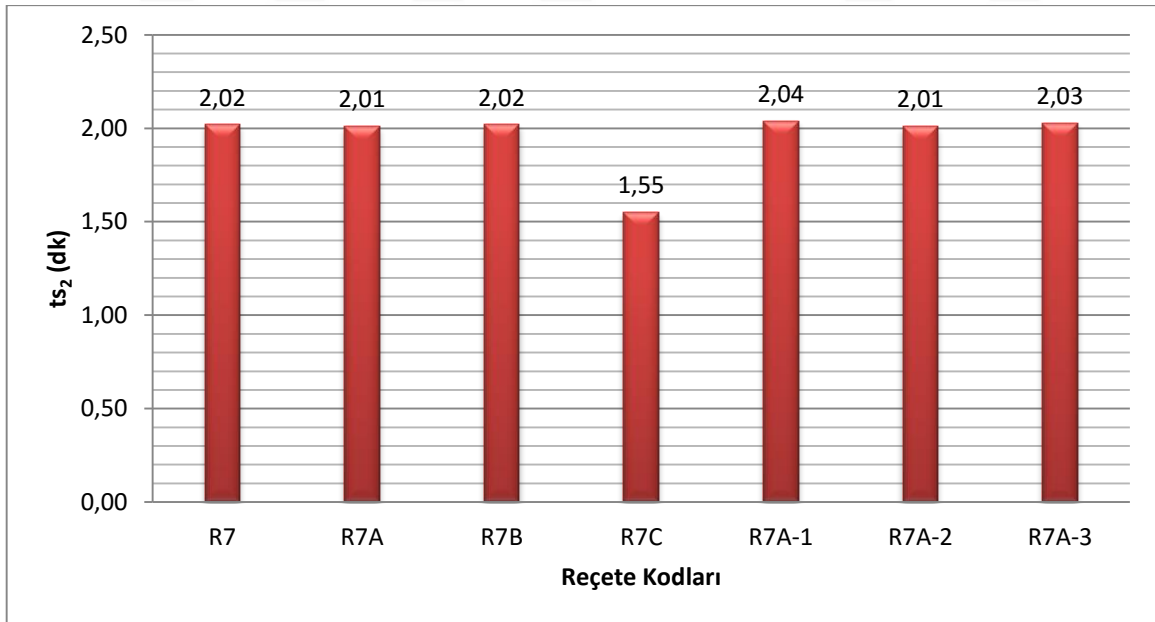
5.1.3. Kavrulma süresi (ts_2)

Başlangıç, deneme ve geliştirme reçeteleri ile hazırlanan pişirme torbası hamur karışım numunelerinin ts_2 değerleri Şekil 5.5 ve Şekil 5.6' da verilmiştir.



Şekil 5.5. Başlangıç ve deneme reçetelerin ts₂ değerleri

Şekil 5.5' e bakıldığında ts₂ değerlerinde en erken pişmeye başlayan 1,10 dk ile R10 kodlu pişirme torbası hamuru ve en geç başlayan ise 2,44 dk ile R3 kodlu pişirme torbası hamuru olduğu gözükmemektedir. Kavrulma süresinin karbon siyahı dolgu maddesi oranı arttıkça kavrulma süresinin agregatların birbirine ve polimer moleküllerine yaklaşması sonucu fiziksel etkileşim artarak kavrulma süresini kısaltmaktadır.

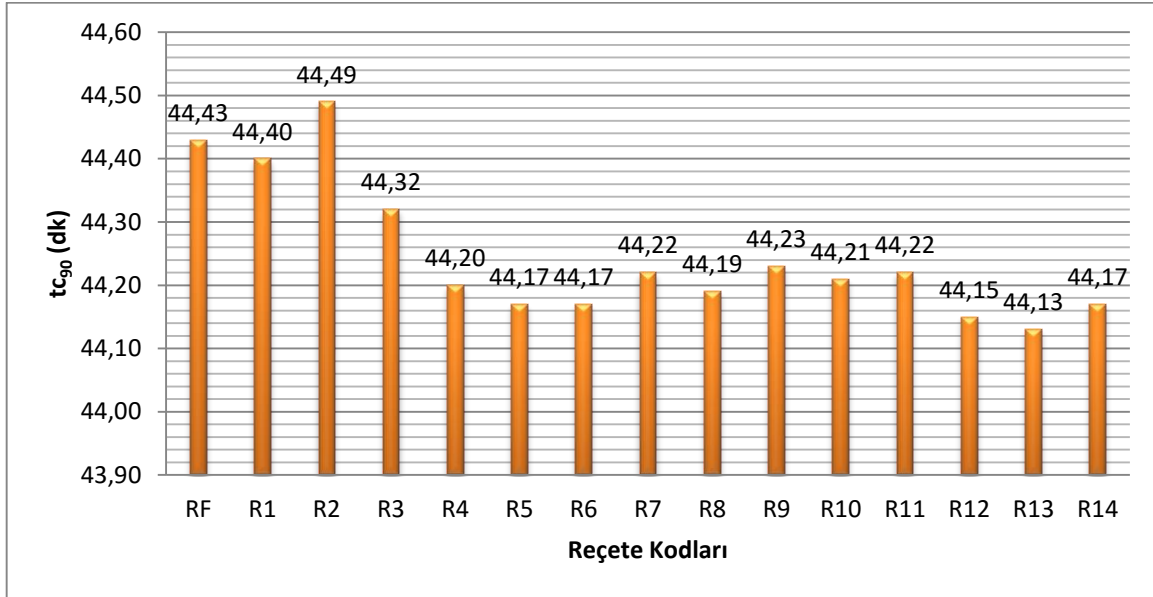


Şekil 5.6. R7 kodlu reçete ve geliştirme reçetelerinin ts₂ değerleri

Şekil 5.6' ya bakıldığında R7 kodlu reçeteye göre bir kıyaslama yapıldığında, antioksidan ve çam yaprağı dolgu maddesi oranlarının kavrulma zamanlarına önemli bir etki yapmadığı gözükmemektedir.

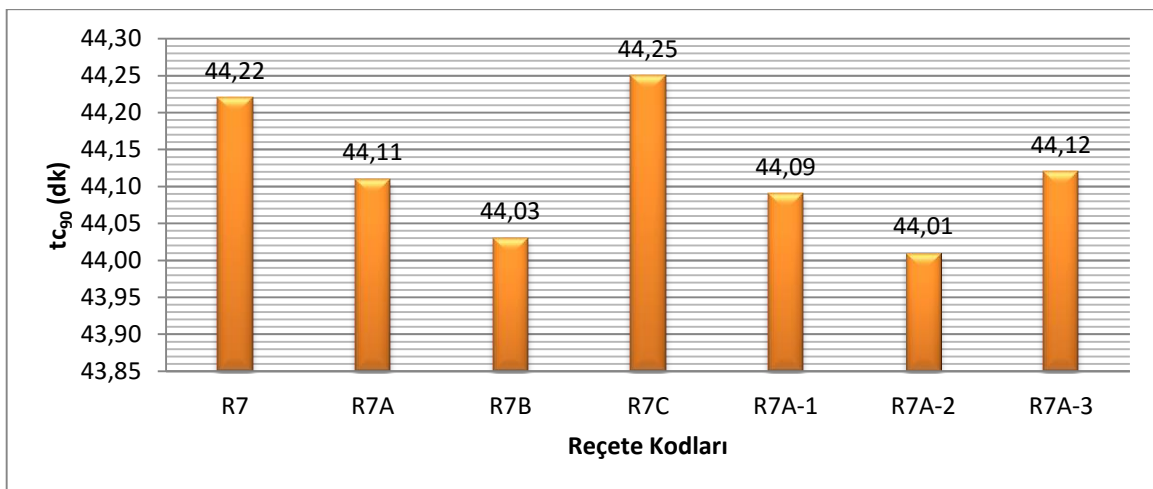
5.1.4. Sertleşme süreleri (t_{c90})

Başlangıç, deneme ve geliştirme reçeteleri ile hazırlanan pişirme torbası hamur karışım numunelerinin t_{c90} değerleri Şekil 5.7 ve Şekil 5.8’ de verilmiştir.



Şekil 5.7. Başlangıç ve deneme reçetelerin t_{c90} değerleri

Şekil 5.7’ ye bakıldığında t_{c90} süreleri karşılaştırıldığında pişmeye en erken 44,49 dk ile R2 kodlu pişirme torbası hamuru, en geç 44,13 dk ile R13 kodlu pişirme torbası hamurunun tamamlandığı gözükmemektedir. IIR/CR’ in vulkanizasyonu incelendiğinde sertleşme süresinin karbon siyahı oranı arttıkça, azaldığını söyleyebiliriz. Ayrıca IIR/CR kauçuklar ile hazırlanan pişirme torbası hamuru reçetelerinin kavrulma baktığımızda ise aynı şekilde karbon oranı arttıkça kavrulma süresi azalmaktadır. Buradan karbon siyahının IIR/CR kauçuklar ile uyumlu bir kuvvetlendirici dolgu maddesi olduğu sonucuna ulaşılabilir.



Şekil 5.8. R7 kodlu reçete ve geliştirme reçetelerinin t_{c90} değerleri

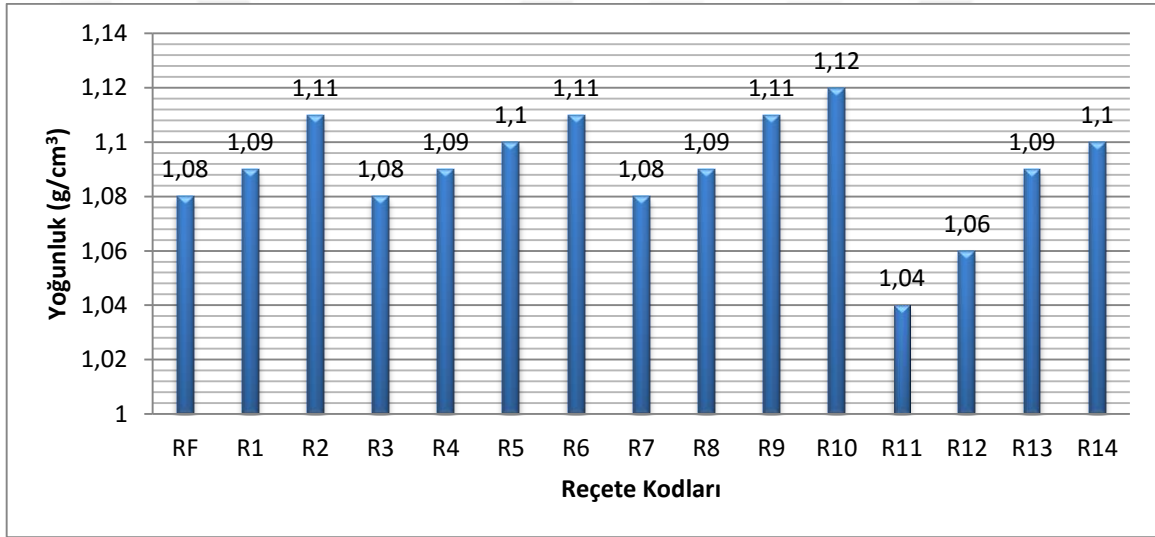
Şekil 5.8' e bakıldığında R7 kodlu reçeteye göre bir kıyaslama yapıldığında, antioksidan ve çam yaprağı dolgu maddesi oranlarının sertleşme zamanlarına önemli bir etki yapmadığı gözükmektedir.

5.2. Fizikomekanik Test Bulguları

Fizikomekanik test bulguları için; yoğunluk, sertlik, ısı yaşlandırmadan önce – sonra kopma, uzama, mod.%300 ve yırtılma değer testlerine bakılmıştır.

5.2.1. Yoğunluk testi

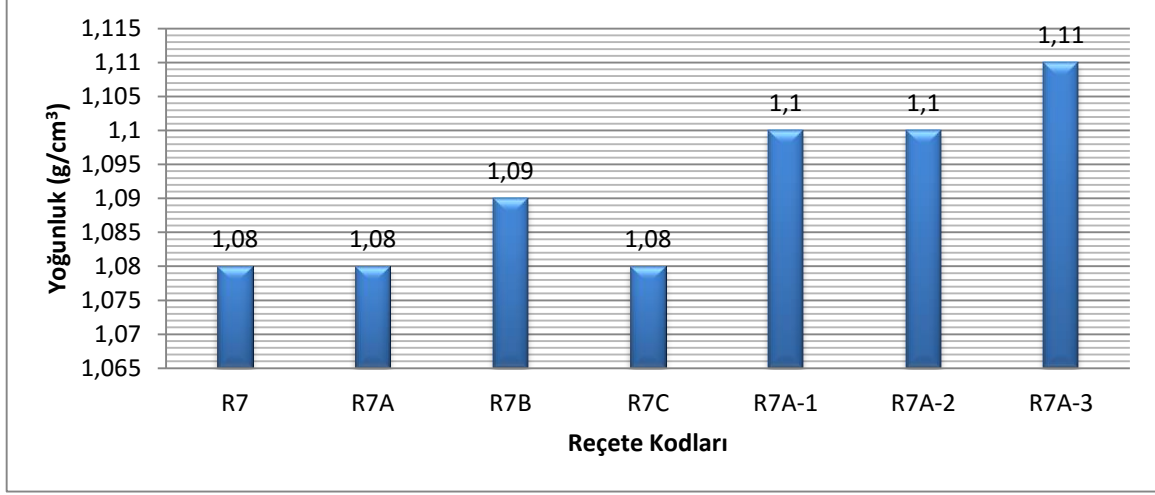
Yoğunluk test cihazında gerçekleştirilen ve Denklem 4.4' ten yararlanılarak hesaplanan başlangıç, deneme ve geliştirme reçeteleri ile hazırlanan pişirme torbası hamur karışım numunelerinin analiz verileri Şekil 5.9 ve Şekil 5.10' da verilmiştir.



Şekil 5.9. Başlangıç ve deneme reçeteleri yoğunluk analizleri

Şekil 5.9' da RF, R1 ve R2 kodlu reçetelere bakıldığında kloropren kauçuk oranının arttığı reçetelerde yoğunluk değerinin arttığı gözükmektedir. Kloropren kauçuğun yoğunluğunun ve viskozitesinin butil kauçuktan fazla olması yoğunluğu arttırdığı düşünülmektedir.

Farklı tür dolgu maddeleri ve oranları ile hazırlanan R3, R4, R5 ve R6 kodlu reçetelerde HAF N330 dolgu maddesi, R7, R8, R9 ve R10 kodlu reçetelerde N220 dolgu maddesi ve R11, R12, R13 ve R14 kodlu reçetelerde FEF N550 dolgu maddesi kullanılmış olan pişirme torbası karışımlarının artan karbon siyahı miktarıyla birlikte yoğunluğunun arttığı gözlemlenmiştir. Tanecik boyutu artan karbon siyahının yoğunluğu daha düşüktür. IIR kauçuk dolgu alabilme kapasitesi yüksek bir sentetik kauçuk olduğundan, fi faktörü banbury de genellikle %80 - %85 arasında çalışılmaktadır.

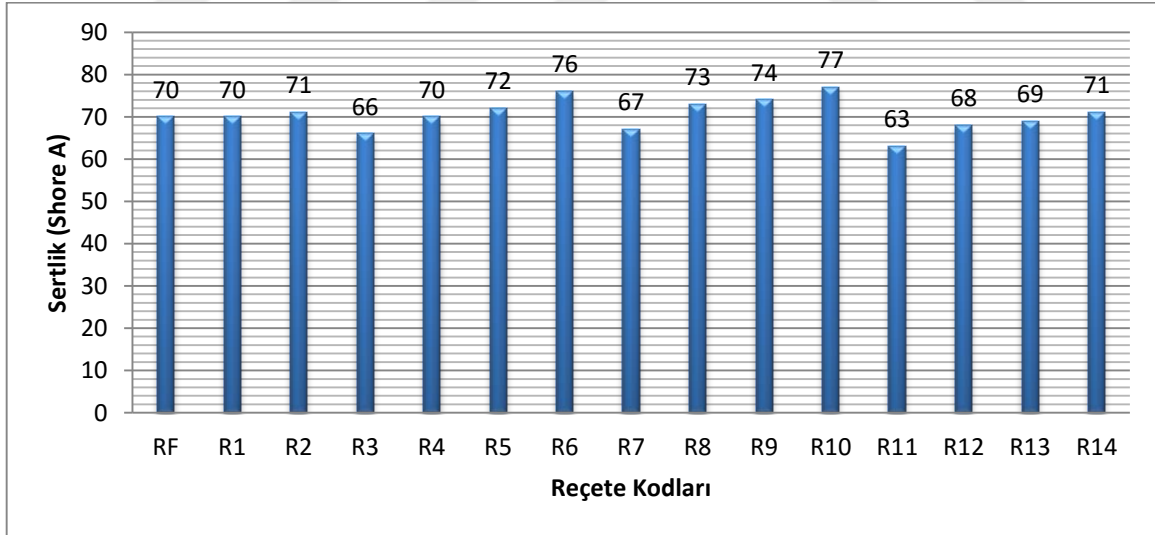


Şekil 5.10. R7 kodlu reçete ve geliştirme reçetelerinin yoğunluk analizleri

Şekil 5.10' a bakıldığında R7 kodlu reçeteye göre bir kıyaslama yapıldığında, antioksidan ve çam yaprağı dolgu maddesi oranlarının yoğunluğa bir etki etmediği gözükmemektedir.

5.2.2. Sertlik testi

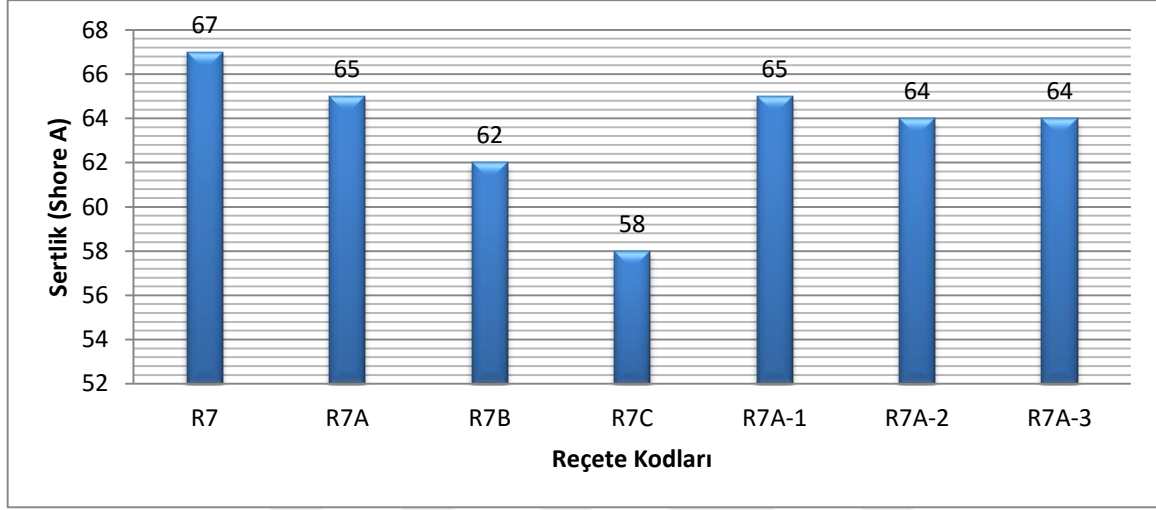
Başlangıç, deneme ve geliştirme reçeteleri ile hazırlanan pişirme torbası hamur karışım numunelerinin sertlik analiz sonuçları Şekil 5.11 ve Şekil 5.12' de verilmiştir.



Şekil 5.11. Başlangıç ve deneme reçeteleri sertlik analizleri

Şekil 5.11' e bakıldığında sertlik değeri 63 ve 77 Shore A arasında değiştiği gözükmemektedir. Kloropren kauçuk oranının artması sertliğe çok etki etmediği gözlemlenmiştir. Ancak kloropren kauçuk oranının 4,81 phr' dan 8 phr' ya çıkarılan R2 kodlu reçete, RF kodlu reçete ile kıyaslandığında 3,19 phr kloropren kauçuk oranı sertlikte 1 Shore A artışa neden olmuştur. HAF N330, ISAF N220 ve FEF N550 dolgu maddesi ile hazırlanan reçeteler

incelendiğinde; beklenildiği gibi dolgu maddesi karbon siyahı miktarının artırılması birim hacimdeki dolgu maddesi miktarını arttırdığından sertlik değerinin de orantılı bir şekilde arttığı gözlemlenmiştir. Dolgu maddeleri kendi içinde kıyaslandığında sertlik değerinin yüksek olan en büyük tanecik boyutuna sahip FEF N550 dolgu maddesi olduğu gözükmektedir. Sertlik değeri dolgu maddesi türüne göre büyükten küçüğe sıralandığında ISAF N220 > HAF N330 > FEF N550 şeklinde olduğu gözükmektedir.

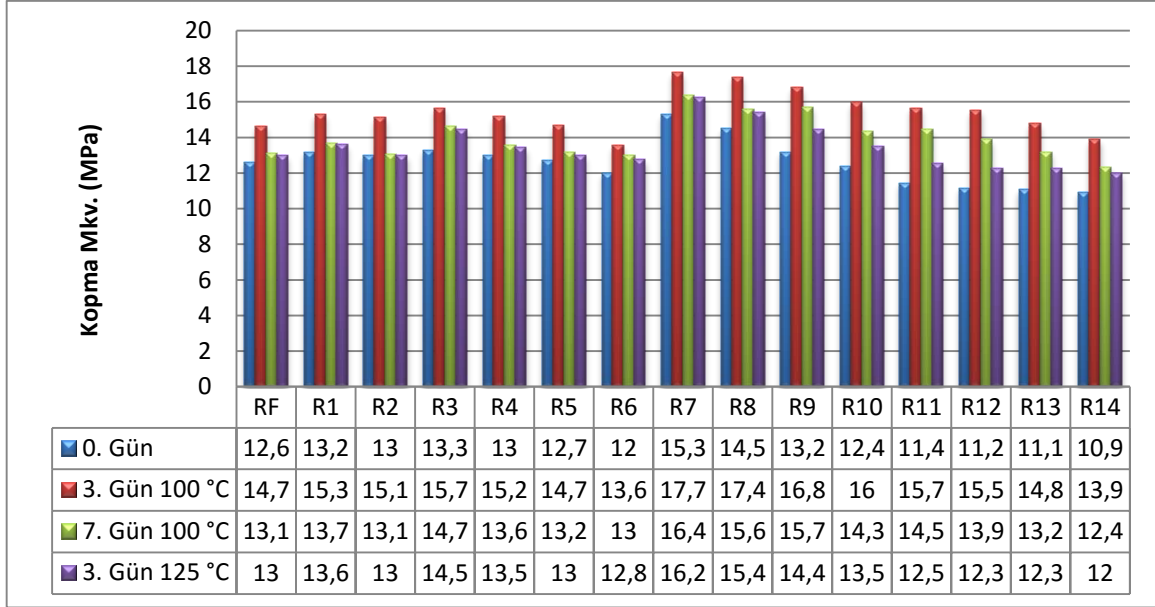


Şekil 5.12. R7 kodlu reçete ve geliştirme reçetelerinin sertlik analizleri

Şekil 5.12' e bakıldığında sertlik değerinin 58 ile 67 Shore A arasında değiştiği gözükmektedir. R7A, R7B ve R7C kodlu reçetelerde artan antioksidan oranının hamur karışımlarında yumuşatma etkisi gösterdiğinden, sertlik değerinde düşüşe neden olduğu gözükmektedir. R7A-1, R7A-2 ve R7A-2 kodlu reçetelerde çam yaprağı dolgu maddesi artırılmasına rağmen, selülozik yapısındaki liflerden dolayı sertlik değerinde çok bir değişim olmadığı gözlemlenmektedir.

5.2.3. Isıl yaşlandırma önce ve sonrası kopma mukavemeti

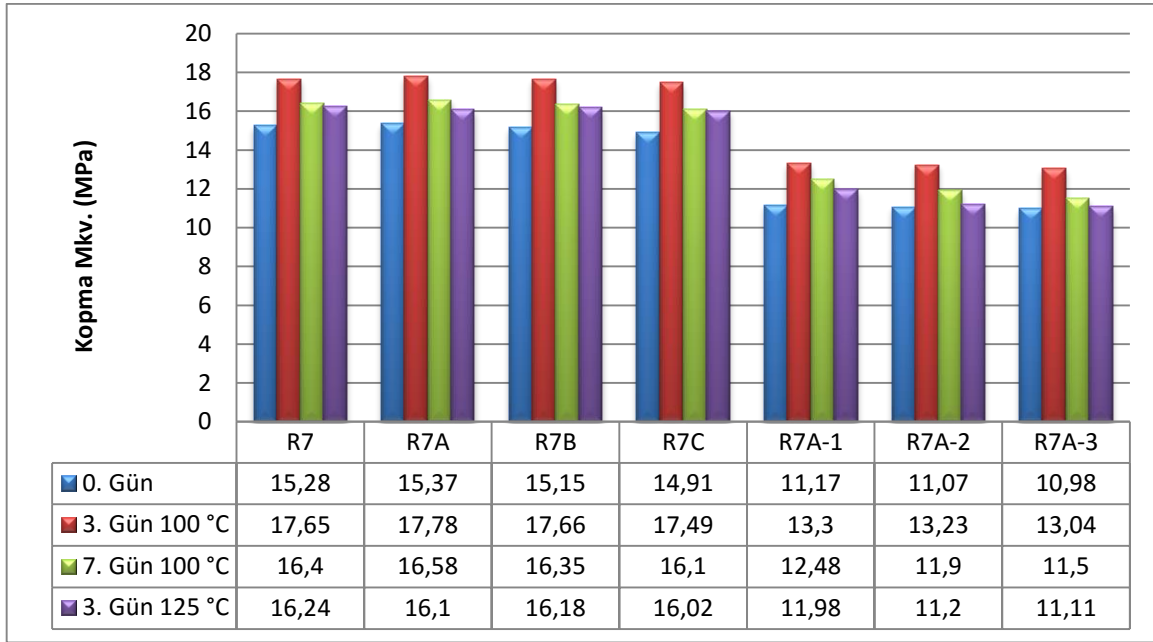
Başlangıç, deneme ve geliştirme reçeteleri ile hazırlanan pişirme torbası hamur karışım numunelerinin ısıl yaşlandırma önce ve sonrası kopma mukavemetleri Şekil 5.13 ve Şekil 5.14' de verilmiştir.



Şekil 5.13. Başlangıç ve deneme reçeteleri ısıl yaşlandırma öncesi ve sonrası kopma mukavemetleri

Şekil 5.13' e bakıldığında, ısıl yaşlandırma önce ve sonrası kopma mukavemetleri değerlendirilmiştir. RF, R1 ve R2 kodlu reçetelere bakıldığında, pişirme torbası hamur karışımlarında CR kauçuk ile belli doygunluk sağlandığı gözükmektedir. Kloropren kauçuğun 13,2 MPa ile en yüksek kopma mukavemeti değerini 6,5 phr ile R1 kodlu reçetenin verdiği gözükmektedir. R1 kodlu reçete 0. güne göre ısıl yaşlandırma sonrası kopma mukavemeti değerlendirildiğinde; 3. gün 100 °C' de %15,9 oranında arttığı, 7. gün 100 °C' de %3,78 oranında arttığı ve 3. gün 125 °C' de %3,03 oranında arttığı gözükmektedir.

Pişirme torbası hamur karışımları kopma mukavemetinin karbon siyahı dolgu maddesi cinsi ve oranı ile değişimi incelendiğinde; kopma mukavemeti değeri ISAF N220, HAF N330 ve FEF N550 dolgu maddesi ile hazırlanan karışım reçetelerinde 40 phr' ın üzerinde azalmaya başlandığı görülmüştür. Dolgu maddesi türünün kopma mukavemeti artırma üzerine etkisi ISAF N220 > HAF N330 > FEF N550 şeklindedir. IIR/Cr esaslı pişirme torbası karışımları 40 phr' ın üzerinde dolgu yüklemelerinde çapraz bağlanmanın yüksek olduğu kısımlarda meydana gelen kristalleşmelerden ötürü bu bölgeler ağ yapısı içine giriş yaparak, ağ yapısına fazladan yük getirdiği için kopma mukavemetini azalttığı gözükmektedir. 0. gün kopma mukavemetlerine bakıldığında en yüksek kopma mukavemetini ISAF N220 ile hazırlanan R7 kodlu reçetenin verdiği gözükmektedir. R7 kodlu reçete 0. güne göre ısıl yaşlandırma sonrası kopma mukavemeti değerlendirildiğinde; 3. gün 100 °C' de %15,51 oranında arttığı, 7. gün 100 °C' de %7,33 oranında arttığı ve 3. gün 125 °C' de %6,28 oranında arttığı gözükmektedir.

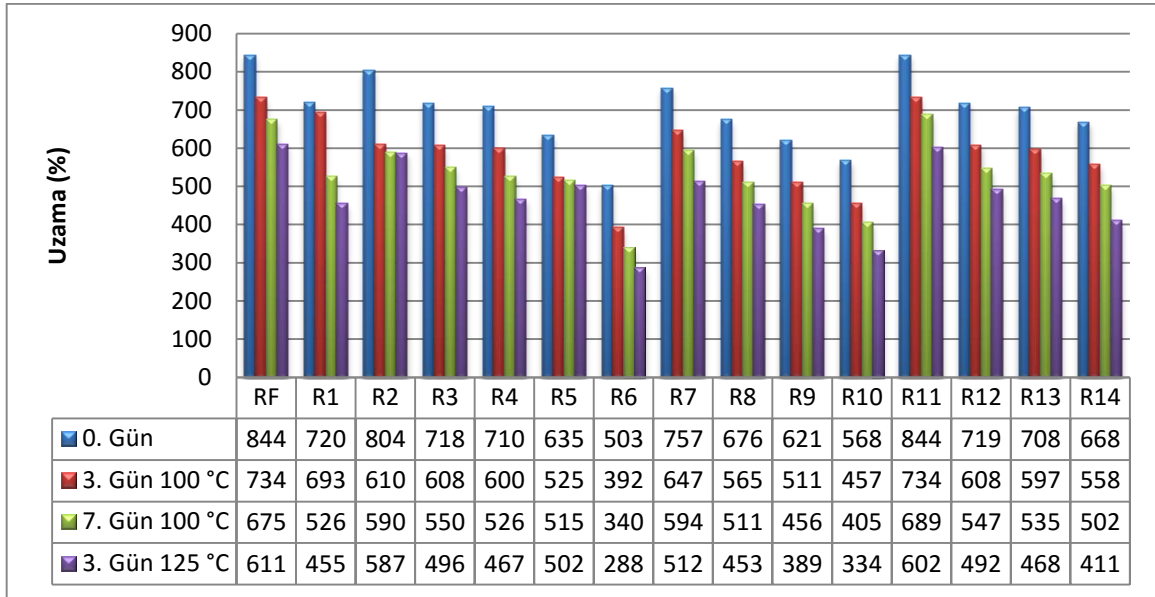


Şekil 5.14. R7 kodlu reçete ve geliştirme reçetelerinin ısı yaşlandırma öncesi ve sonrası kopma mukavemetleri

Şekil 5.14' e bakıldığında R7 kodlu reçete, geliştirme reçeteleri ile kıyaslandığında; R7A, R7B ve R7C kodlu reçetelerde antioksidan oranının artması kopma mukavemetini en fazla %0,58 oranında arttırdığı ve %2,42 oranında ise azalttığı gözükmektedir. R7A kodlu reçete 0. güne göre ısı yaşlandırma sonrası kopma mukavemeti değerlendirildiğinde; 3. gün 100⁰ C' de %15,68 oranında arttığı, 7. gün 100⁰ C' de %7,87 oranında arttığı ve 3. gün 125⁰ C' de %4,74 oranında arttığı gözükmektedir. R7 kodlu reçete 0. güne göre R7A kodlu reçete ile kopma mukavemeti kıyaslandığında 1,5 phr antioksidan ile %0,58 oranında iyileşme göstermiştir. Ancak R7A-1, R7A-2 ve R7A-3 kodlu reçetelere dolgu maddesi olarak kullanılan çam yaprağı oranı arttıkça kopma mukavemetinin ısı yaşlandırma önce ve sonrası diğer geliştirme reçeteleri ile kıyaslandığında, kopma mukavemetlerinde azalma olduğu gözükmektedir. R7A-1 kodlu reçete, RF kodlu reçete ile kıyaslandığında kopma mukavemetinin %11,35 oranında azaldığı gözükmektedir.

5.2.4. Isıl yaşlandırma önce ve sonrası % uzama

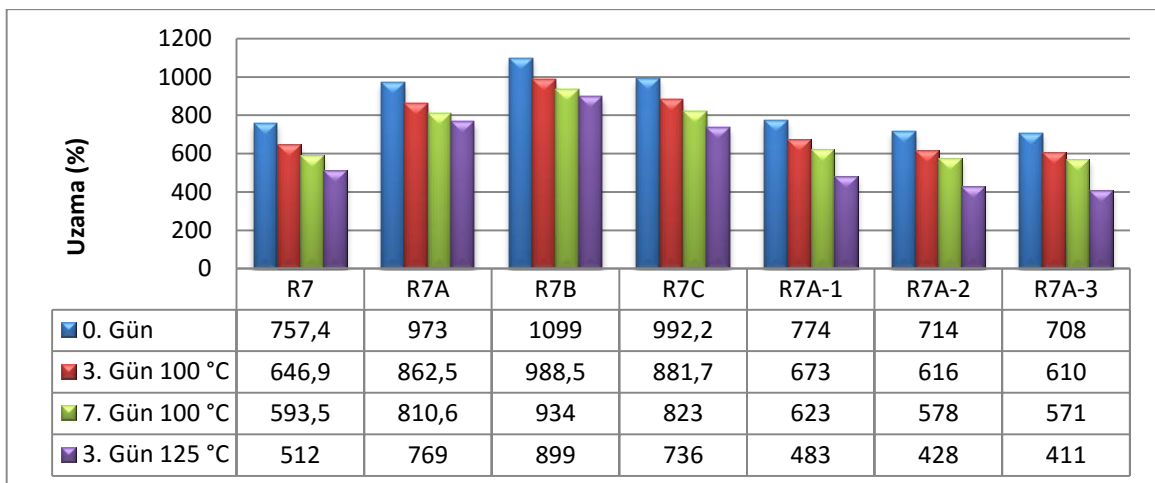
Başlangıç, deneme ve geliştirme reçeteleri ile hazırlanan pişirme torbası hamur karışım numunelerinin ısı yaşlandırma önce ve sonrası % uzama Şekil 5.15 ve Şekil 5.16' da verilmiştir.



Şekil 5.15. Başlangıç ve deneme reçeteleri ısıl yaşlandırma öncesi ve sonrası % uzama

Şekil 5.15' e bakıldığında, ısıl yaşlandırma önce ve sonrası % uzama değerleri değerlendirilmiştir. Kloropren kauçuk oranı artan RF, R1 ve R2 kodlu reçetelere bakıldığında en düşük %720 uzama ile R1 reçetesi olduğu gözükmektedir. Isıl yaşlandırma sonrası sistematik bir şekilde % uzama değerlerinin düştüğü gözükmektedir.

Pişirme torbası hamur karışımları % uzama değerleri karbon siyahı dolgu maddesi cinsi ve oranı ile değişimi incelendiğinde; % uzama değerinin ISAF N220, HAF N330 ve FEF N550 dolgu maddesi ile hazırlanan karışım reçetelerinde 40 phr' ın üzerinde azalmaya başladığı görülmüştür. Dolgu maddesi türünün % uzama değerini artırma üzerine etkisi FEF N550 > HAF N330 > ISAF N220 şeklindedir. Sertliği fazla olan pişirme torbası hamur karışımlarının % uzama değerlerinin düşük olduğu gözükmektedir.

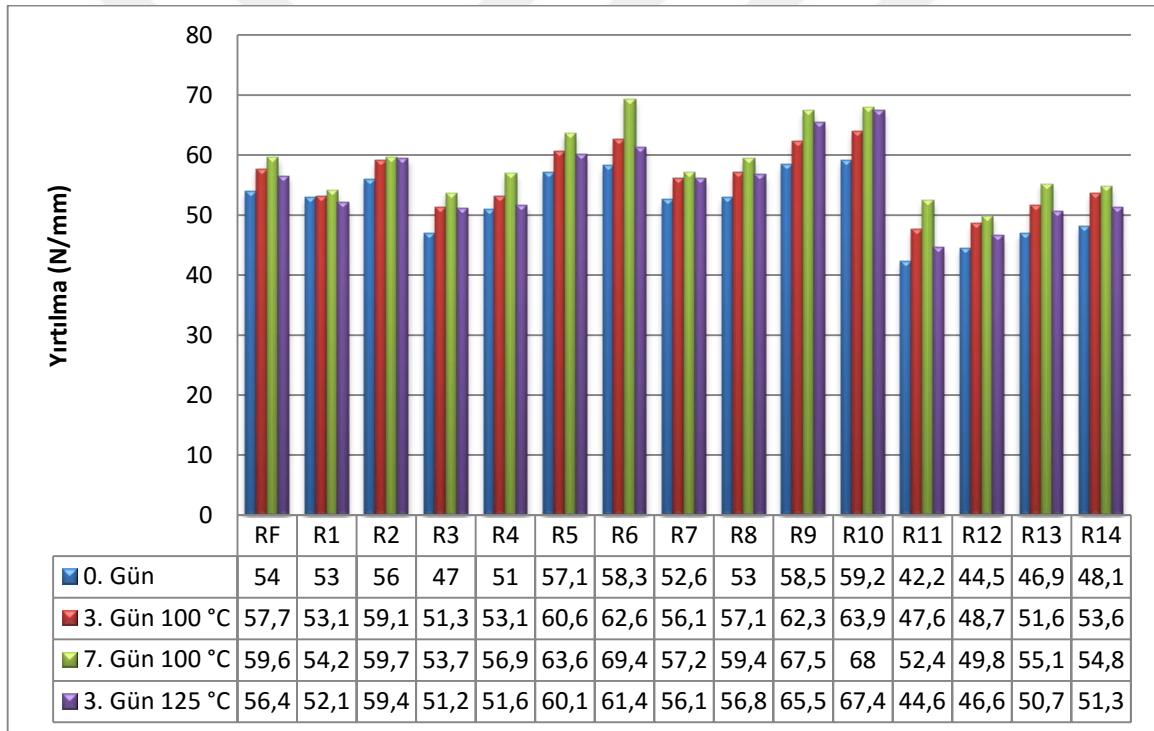


Şekil 5.16. R7 kodlu reçete ve geliştirme reçetelerinin ısıl yaşlandırma öncesi ve sonrası % uzama

Şekil 5.16' a bakıldığında R7 kodlu reçete, geliştirme reçeteleri ile kıyaslandığında; R7A, R7B ve R7C kodlu reçetelerde antioksidan oranının artması 3 phr 'a kadar % uzama değerini arttırmaktadır. % uzama değerleri ısıl yaşlandırmadan sonra bütün reçetelerde azaldığı gözükmektedir. R7A-1, R7A-2 ve R7A-3 kodlu reçetelere dolgu maddesi olarak kullanılan çam yaprağı oranı arttıkça % uzama değerleri ısıl yaşlandırma önce ve sonrası diğer geliştirme reçeteleri ile kıyaslandığında, % uzama değerlerinde ortalama %54,29 ile %35,58 oranında azalma olduğu gözükmektedir.

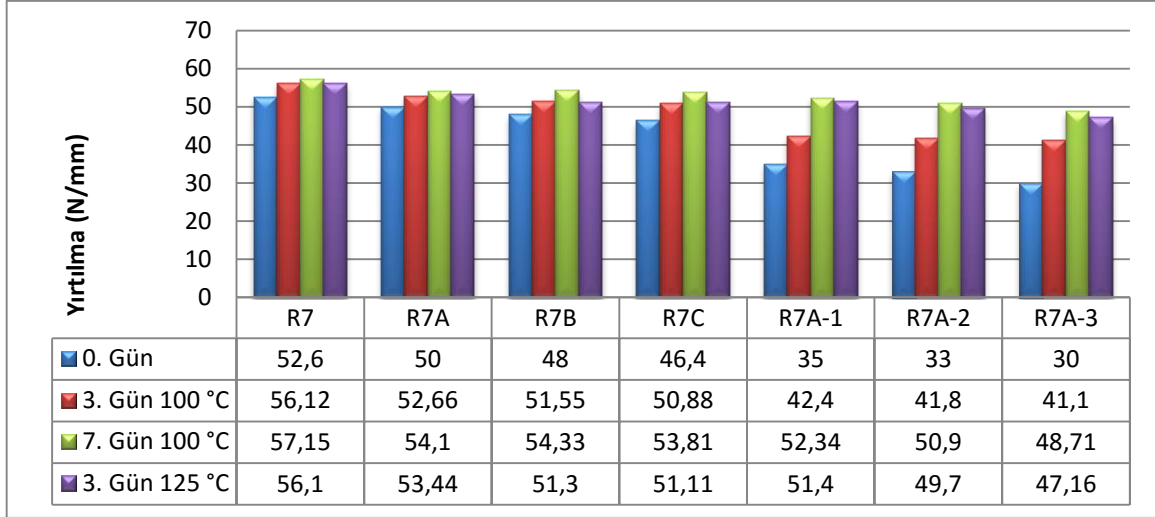
5.2.5. Yırtılma test bulguları

Başlangıç, deneme ve geliştirme reçeteleri ile hazırlanan pişirme torbası hamur karışım numunelerinin ısıl yaşlandırma önce ve sonrası yırtılma test bulguları Şekil 5.17 ve Şekil 5.18' de verilmiştir.



Şekil 5.17. Başlangıç ve deneme reçeteleri ısıl yaşlandırma öncesi ve sonrası yırtılma sonuçları

Şekil 5.17' e bakıldığında, R1 kodlu reçetenin 6,5 phr kloropren kauçuk oranında maksimum kopma değeri vermesine karşın minimum yırtılma değerini verdiği gözükmektedir. 0. günde en yüksek 59,2 N/mm yırtılma mukavemetine sahip R10 reçetesi gözükmektedir. Karbon dolgu maddeleri oranlarının artması ve tanecik boyutunun küçülmesi yırtılma mukavemetini arttırmaktadır. Isıl yaşlandırma sonrası verilere baktığımızda her bir reçete kendi içerisinde 0. güne göre %14,86 ile %24,17 arasında bir artış gösterdiği gözükmektedir.

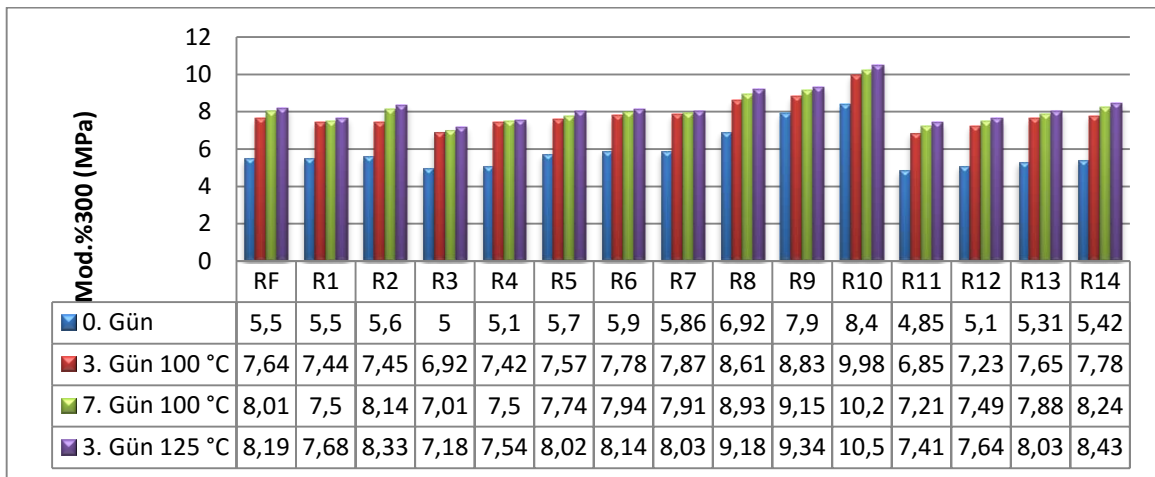


Şekil 5.18. R7 kodlu reçete ve geliştirme reçetelerinin ısı yaşlandırma öncesi ve sonrası yırtılma sonuçları

Şekil 5.18' e bakıldığında; R7 ve geliştirme reçetelerinin ısı yaşlandırma önce ve sonrası yırtılma mukavemet sonuçları karşılaştırıldığında 0. gün yırtılma değerleri 30 ile 52,6 N/mm arasında değişmektedir. Çam yaprağı ve antioksidan oranı arttıkça yırtılma mukavemetinde R7 kodlu reçeteye göre ısı yaşlanma öncesi en yüksek %42,97, ısı yaşlanma sonrası ortalama %15,94 oranında düşüş gözükmektedir.

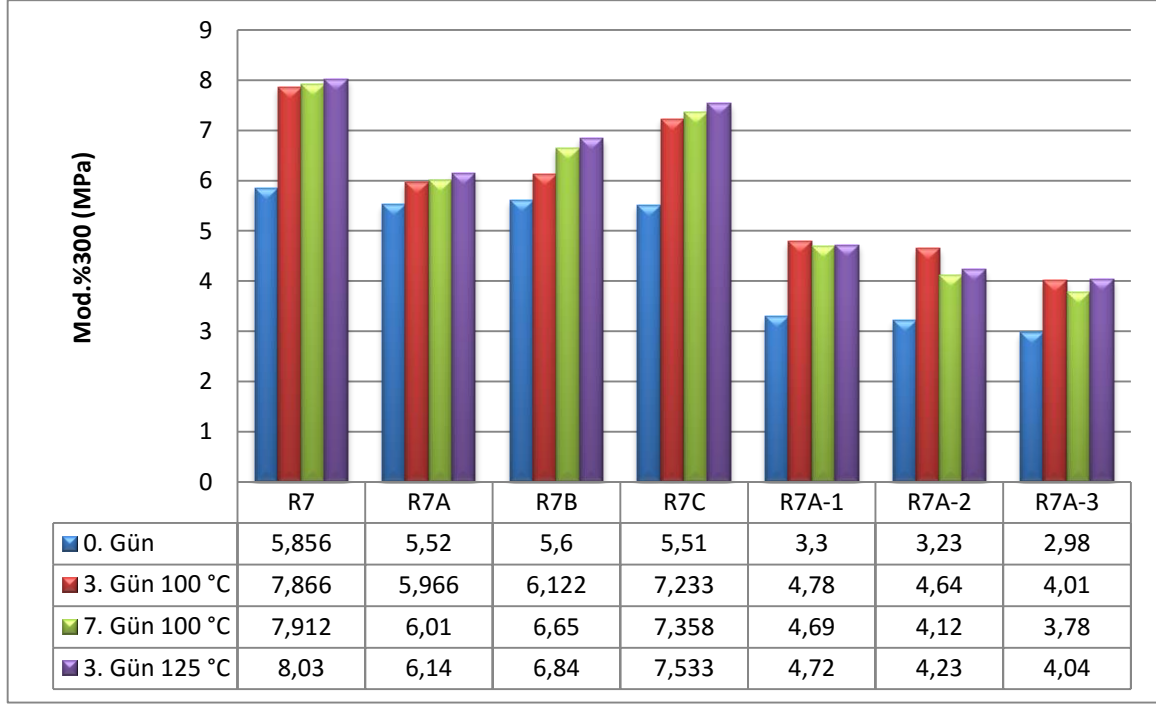
5.2.6. Özdayanım testi

Başlangıç, deneme ve geliştirme reçeteleri ile hazırlanan pişirme torbası hamur karışım numunelerinin ısı yaşlandırma önce ve sonrası mod.%300 test bulguları Şekil 5.19 ve Şekil 5.20' de verilmiştir.



Şekil 5.19. Başlangıç ve deneme reçeteleri ısı yaşlandırma öncesi ve sonrası Mod.%300 sonuçları

Şekil 5.19' a bakıldığında; modülüs %300 ile ifade edilen özdayanım testi, karışım reçetelerinin kopmaya başladığı noktayı ifade eder. Başlangıç ve deneme reçetelerine bakıldığında karbon dolgu maddeleri oranlarının artması ve tanecik boyutunun küçülmesi yırtılma mukavemetini arttırdığı gözlemlenmektedir. 0. günde 8,4 MPa, 3. Gün 100 °C 9,98 MPa, 7. Gün 100 °C 10,2 MPa ve 3. gün 125 °C' de 10,5 MPa ile R10 reçetesinin olduğu gözükmektedir.

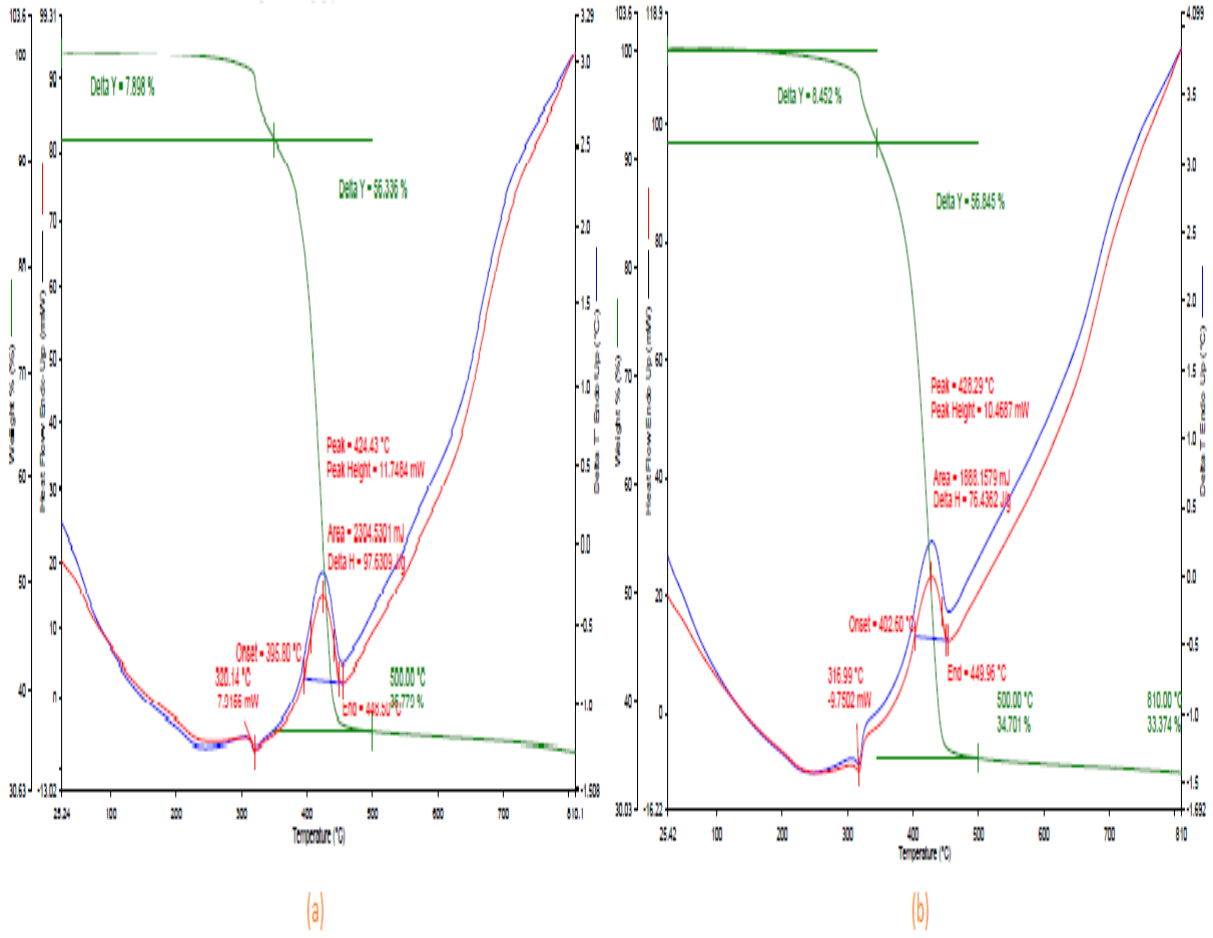


Şekil 5.20. R7 kodlu reçete ve geliştirme reçetelerinin ısıl yaşlandırma öncesi ve sonrası Mod.%300 sonuçları

Şekil 5.20' de, R7 ve geliştirme reçetelerinin ısıl yaşlandırma önce ve sonrası mod.%300 sonuçları karşılaştırıldığında; çam yaprağı oranı arttıkça ısıl yaşlandırma önce ve sonrası yırtılma mukavemetinde düşüşler olduğu gözükmektedir. En fazla yırtılma mukavemetinde değer kaybı %41,11 oranında 20 phr çam yaprağı dolgu maddesi kullanılan R7A-3 kodlu reçetede olmuştur.

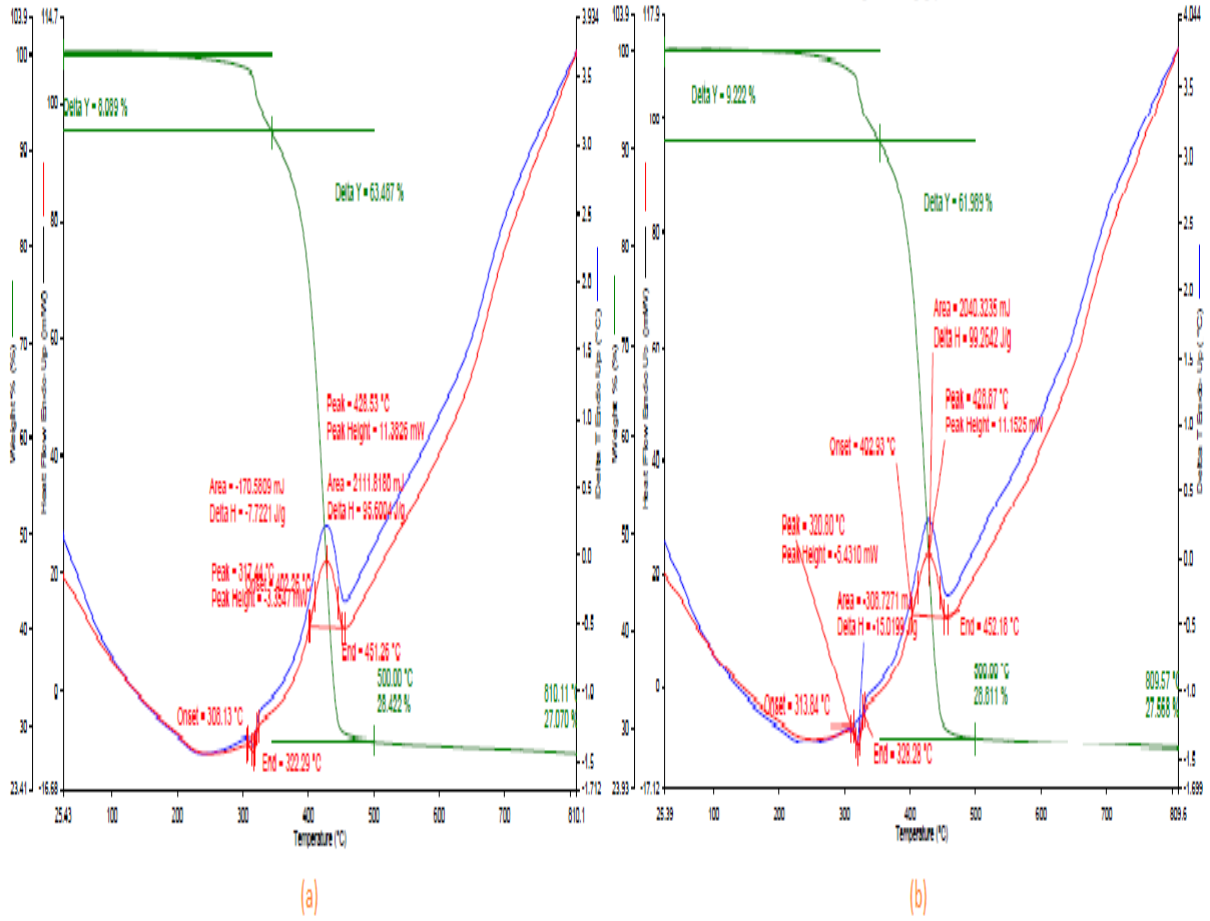
5.3. TGA/DTA Analizi

RF, R1, R7 ve R7A kodlu pişirme torbası hamur karışım numunelerinin TGA/TDA analiz sonuçları Şekil 5.21 ve Şekil 5.22' de verilmiştir. Elastomer malzemelerin kauçuk hamuru ana polimer zincirindeki bağların termal bozunma ile kopma sıralaması; yağ, polimer, karbon siyahı dolgu maddesi ve inert maddeler şeklindedir (Seher, E., 2007: 105). Şekil 21. (a) - (b) ve Şekil 22. (a) - (b) incelendiğinde ise vulkanizatların termal bozunmalarının 3 basamakta bozunduğu gözlemlenmektedir.



Şekil 5.21. (a) RF kodlu reçete ve (b) R1 kodlu reçeteye ait TGA/DTA sonuçları

Şekil 5.21. (a) – (b) incelendiğinde; IIR/CR vulkanizatların TGA analizinde, birinci basamakta homojenleştirici ve yumuşatıcı gibi uçucu bileşenlerin varlığında kütle kaybının 200 – 220 °C’ de başladığı gözükmektedir. Homojen karışmamış, vulkanizasyona katılmamış bileşenler ve ana zincir modülüne zayıf bağlı bağlar da erken bozunmayı başlattığı söylenebilir. İkinci basamakta, 300 °C HAF N330 dolgu maddesi olarak kullanılan karbon siyahının termal bozunması başlayıp, 500 °C’ de son bulduğu gözükmektedir. 500 °C sonunda, RF kodlu reçete ağırlığının %64,221’ ini ve R1 kodlu reçete ise ağırlığının %65,299’ unu kaybetmiştir. RF kodlu reçeteye göre kloropren kauçuk oranı 1,69 phr arttırılan R1 kodlu reçete, 810 °C sonunda ağırlığının %66,626’ nı kaybetmiştir.



Şekil 5.22. R7 ve R7A kodlu reçetelerin TGA/DTA sonuçları

Şekil 5.22. (a) – (b) incelendiğinde; IIR/CR vulkanizatların TGA analizinde, birinci basamakta homojenleştirici ve yumuşatıcı gibi uçucu bileşenlerin varlığında kütle kaybının 200 – 210 °C’ de başladığı gözükmetedir. İkinci basamakta, 320 °C ISAF N220 dolgu maddesi olarak kullanılan karbon siyahının termal bozunması başlayıp, 500 °C’ de son bulduğu gözükmetedir. 500 °C sonunda, R7 kodlu reçete ağırlığının %71,578’ ini ve R7A kodlu reçete ise ağırlığının %71,189’ unu kaybetmiştir. R7A kodlu reçeteye koyulan 1,5 phr antioksidan miktarı R7 kodlu reçeteye göre %0,389 oranında daha çok kütle kaybına neden olduğu gözükmetedir.

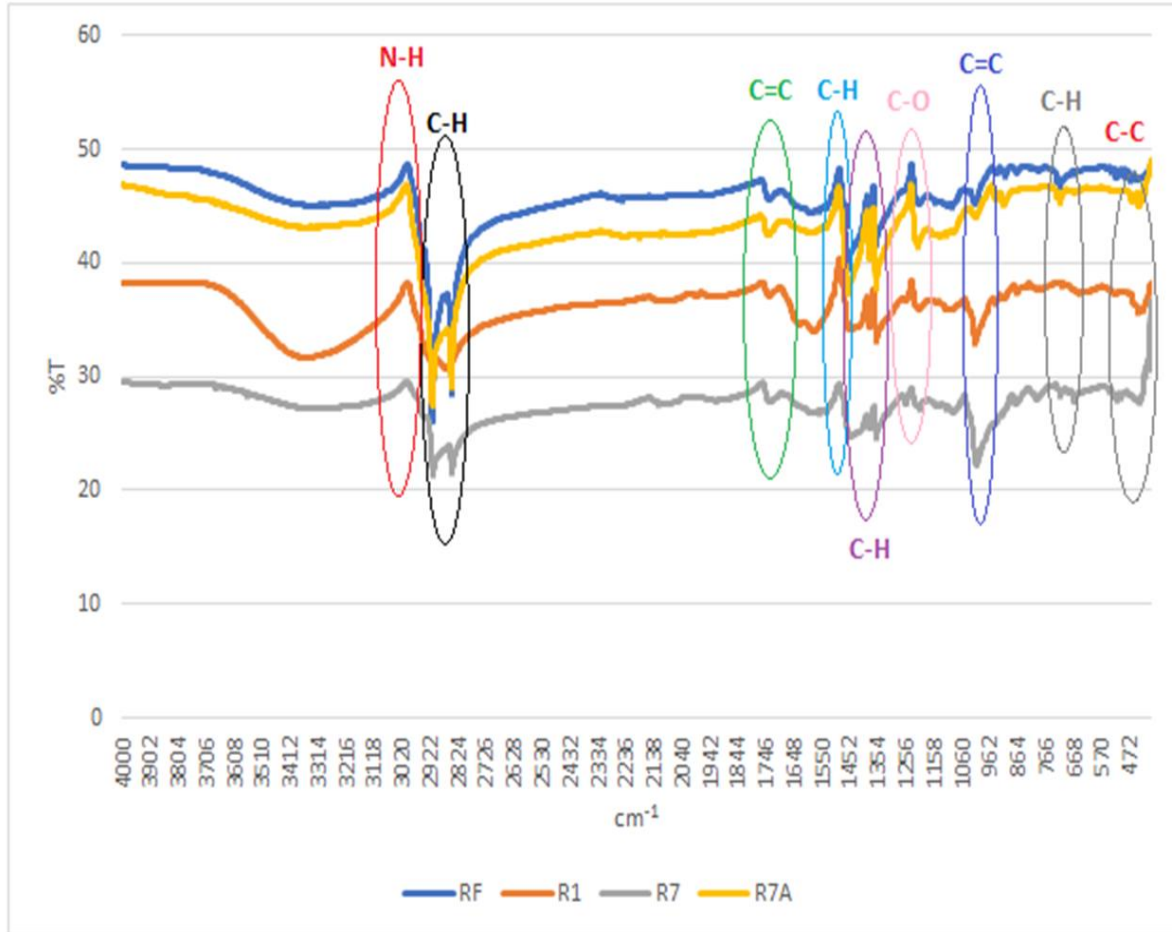
Şekil 5.21. (a) – (b) ve Şekil 5.22. (a) – (b) termal sonuçlarına bakarak, karbon siyahı miktarı fazla olan RF ve R1 kodlu reçeteler, R7 ve R7A kodlu reçetelere göre daha az % kütle kaybının olduğu gözlemlenmiştir.

Tablo 5. 1. TGA/DTA analiz sonuçları

Reçete Kodları	TGA			DTA		
	Kütle Kaybı (%)			T _{max} (°C)		
	I. Basamak	II. Basamak	III. Basamak	I. Basamak	II. Basamak	III. Basamak
RF	7,898	37,378	33,204	320,14	448,50	810
R1	8,452	34,818	33,379	316,99	449,96	810
R7	8,099	28,251	27,070	308,13	451,26	810,11
R7A	9,222	29,815	27,568	320,80	452,87	809,57

5.4. FTIR Analizi

RF, R1, R7 ve R7A kodlu pişirme torbası hamur karışım numunelerinin FTIR analiz sonuçları Şekil 5.23' de verilmiştir.



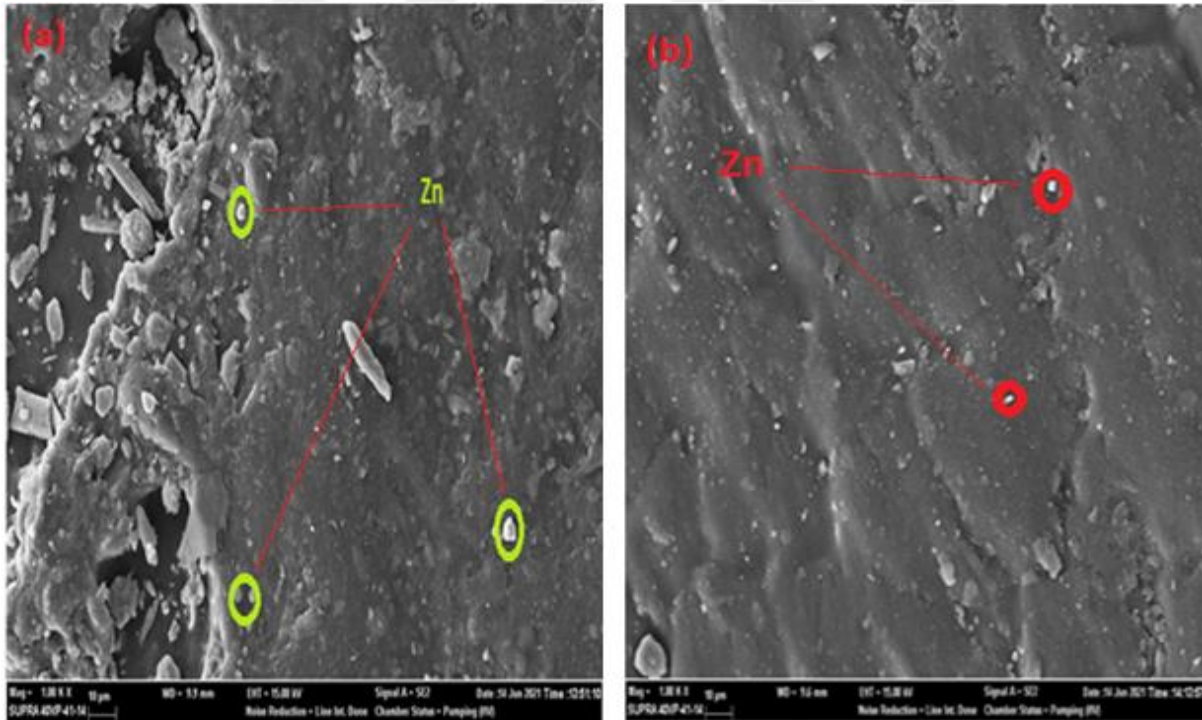
Şekil 5. 23. RF, R1, R7 ve R7A kodlu reçetelerin FTIR spektrumu

Şekil 5.23' de RF, R1, R7 ve R7A kodlu pişirme torbası hamur karışım numuneleri FTIR spektrumlarına bakıldığında; 3350 - 3310 cm⁻¹' deki bant kullanılan yumuşatıcı

kimyasalındaki N-H gerilimini vermektedir. Ayrıca sekonder amin gerilme bandının tek olarak pik vermesi sekoder aminin serbest olabileceğini göstermektedir. 2840 - 3000 cm^{-1} 'deki bantlar butil makromolekül zincirindeki asimetrik ve simetri C-H gerilmelerini gösterir. 1566 - 1650 cm^{-1} 'deki bant butadien zincirdeki C=C çift bağına aittir. 1450 - 1380 cm^{-1} çevresindeki bantlar sırasıyla $-\text{CH}_2-$ makaslama titreşimlerini ve metiletilen ünitesindeki C-H gerilmelerini göstermektedir. 1200 - 1087 cm^{-1} bölgesindeki bantlar antiozonat zincirindeki C-O gerilmelerini göstermektedir. 960 - 980 cm^{-1} 'deki bant IIR/Cr zincirindeki C=C gerilmeleri göstermektedir. (alken, disubstitue), 880 ± 20 - 750 ± 20 cm^{-1} bölgesindeki bantlar IIR/Cr zincirindeki C-H (1,3 disubstitue) piklerini gösterir. RF kodlu reçeteye göre R1 kodlu reçete 1,69 phr kloropren kauçuk oranı artırılması geçirgenliği ortalama %11 düşürmüştür. R7 ve R7A kodlu reçeteler geçirgenlik oranı R7A reçetesinde artırılan 1,5 phr antioksidan oranı ile ortalama %18 geçirgenlik artışı gözükmektedir.

5.5. SEM Analizi

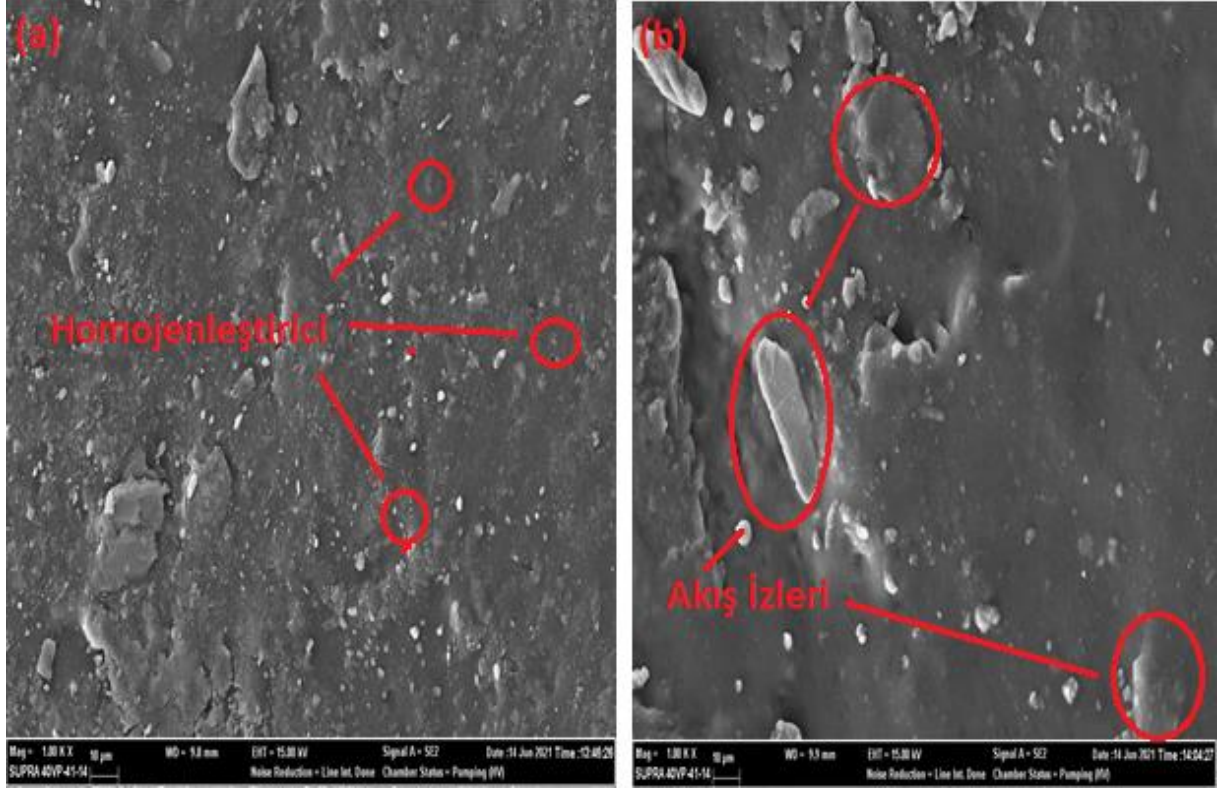
RF, R1, R7 ve R7A kodlu pişirme torbası hamur karışım numunelerinin SEM analiz sonuçları Şekil 5.24 ve Şekil 5.25' de verilmiştir.



Şekil 5. 24. (a) RF Kodlu Reçete ve (b) R1 Kodlu Reçeteye Ait 1Kx SEM Görüntüsü

Şekil 5.24 (a) ve (b) RF ve R1 kodlu reçetelerin SEM görüntüleri incelendiğinde, koyu siyah kısımlar elastomer matrisini, işaretli olan beyaz partiküller ise karışım formülasyonundaki aktivatörün reaksiyona girmemiş parçacıklarını ifade etmektedir. Aktivatör parçacık boyutları

küçüldükçe karışım içinde daha homojen bir şekilde çözündüğü gözükmektedir. Her iki reçetede de aynı tür karbon dolgusu (HAF N330) kullanılmasına ve karışma sürelerinin de eşit tutulmasına rağmen, R1 kodlu reçete RF kodlu reçeteye göre daha homojen karıştığı görülmektedir. RF kodlu reçeteye göre kloropren kauçuk oranının 1,69 phr artırılması, R1 kodlu hamur reçetesini daha homojen karışmasına neden olduğu gözükmektedir.



Şekil 5. 25. (a) R7 Kodlu Reçete ve (b) R7A Kodlu Reçeteye Ait 1Kx SEM Görüntüsü

Şekil 5.25 (a) ve (b)' de R7 ve R7A kodlu reçetelerin SEM görüntüleri incelendiğinde, R7 kodlu reçetede homojenleştiriciler görülmektedir. R7A kodlu reçetede antioksidan koruyucusunun elastomer matrisi içerisinde dolgu maddeleri ile etkileşimine bağlı olarak akış izleri görülmektedir. Antioksidanın karışıma eklendikten sonra bazı bölgelerde düzensiz yığılmaların olduğu görülmektedir. Hamur karışımı içerisindeki ISAF N220 dolgu maddesi, homojenleştirici ve kauçuk elastomerlerinin antioksidan koruyucu ile kaplandığı görülmektedir.

RF ve R1 kodlu reçetelerden farklı olarak hazırlanan, R7 ve R7A kodlu karışım reçetelerinde dolgu maddesinin farklılığı, ilave edilen homojenleştirici ve antioksidan koruyucusu sayesinde daha homojen karıştığı Şekil 5.24.(a)-(b) ve Şekil 5.25.(a)-(b) SEM görüntüleri incelendiğinde görülmektedir.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada IIR/CR kauçuk oranları, farklı tür dolgu maddeleri - oranları ve antioksidan oranlarının pişirme torbası hamuru üzerindeki fiziko-mekanik özellikler araştırılmıştır. Seçilen bazı reçetelerde FTIR, TGA/DTA ve SEM analizleri yapılarak termal özellikleri incelenmiştir.

Yarı mamül aşamasında pişirme torbası hamuru reçetelerine rheometre testi yapılmıştır. Kauçuk oranlarının (IIR/CR) değişimi M_H , M_L , ts_2 ve tc_{90} değerlerinde çok bir değişiklik meydana getirmemiştir. Tüm karışımlarda dolgu maddesi olarak kullanılan karbon siyahı tanecik boyutunun azalması ve oranının artması ile birlikte M_H ve M_L değerleri de artmıştır. ts_2 değeri karbon siyahı miktarının artması ile birlikte azalmıştır. Karbon siyahı dolgu maddesi oranının artması ile tc_{90} değerlerinde düzensiz artış ve azalmalar göstermiştir. Antioksidan koruyucu oranı artışı ile M_H ve M_L değerleri düşmüştür. Ancak ts_2 ve tc_{90} değerlerinde herhangi bir değişiklik olmamıştır. Çam yaprağı dolgu malzemesi oranının artması ile birlikte M_H ve M_L değerleri de artmıştır. ts_2 ve tc_{90} değerlerinin çok değişmediği görülmüştür. Ancak pişme karşılaştırıldığında, hazırlanan kauçuk hamuru reçeteleri her ne kadar karıştırma süreleri ve şartlanma süreleri eşit tutulmaya çalışılsa da açık milde yapılan karışımların sıcaklık kontrolü zor olduğundan sonuçlardaki farklılık doğal görülmüştür.

Pişirme torbası reçetelerine vulkanizasyon sonrası yoğunluk ve sertlik test sonuçlarına bakıldığında; artan CR kauçuk oranının yoğunluk değerini arttırdığı ancak sertlik değerini değiştirmediği görülmüştür. Dolgu maddesi olarak kullanılan karbon siyahı oranının ve tanecik boyutunun artmasıyla birlikte sertlik ve yoğunluk değerlerinde de artış meydana gelmiştir. Çam yaprağı dolgu malzemesi oranının artması sertlik ve yoğunluk değerinde önemli bir değişim meydana getirmediği görülmüştür.

Hazırlanan reçetelerde ise tanecik boyutu en büyük olan FEF N550 reçetesi hamurlarını işlemek ve proses etmek ISAF N220 ve HAF N330 dolgu maddesinin aynı phr' daki reçetelerine göre daha kolay olması bir avantaj olarak gözükse de, fiziko-mekanik test sonuçları bu avantajı bazen ortadan kaldırdığını sentetik bazdaki oluşturulan pişirme torbası reçetelerinde bariz şekilde gözükmektedir. Kopma mukavemetini en yüksek 6,5 phr CR kauçuk oranında hazırlanan reçetede verdiği ısı yaşlandırma önce ve sonrası testlerde gözükmektedir. Karbon siyahı miktarının ve tanecik boyutunun artması kopma mukavemetini ve % uzama değerlerini düşürdüğü görülmüştür. Antioksidan koruyucu ve çam yaprağı dolgu malzemesi oranının artması kopma mukavemeti ve % uzama değerinde düşüşe neden olduğu görülmüştür. 7 gün

100 °C sonunda ısıl yaşlandırma sonrası kopma mukavemeti en yüksek 1,5 phr antioksidan oranında verdiği görülmüştür.

Yırtılma mukavemeti ve mod. %300 değerlerinin artan karbon dolgu maddesi oranını ve türünün değişimi incelendiğinde, karbon siyahı oranının artması ve tanecik boyutunun azalması yırtılma mukavemetini ve mod.%300 değerlerini arttırdığı görülmüştür. Artan antioksidan ve çam yaprağı dolgu malzemesi ile birlikte kopma mukavemetleri ve mod.%300 değerlerinin azaldığı görülmüştür.

Karbon oranı fazla olan RF ve R1 kodlu reçetelerin TGA/DTA sonuçları incelendiğinde, R7 ve R7A kodlu reçetelere göre II. basamakta ürün stabiliteyi yüksek olduğundan % kütle kaybı daha az olduğu görülmüştür.

R7, R7A ve R7A-1 kodlu reçeteler ile zirai grup lastik için pişirme torbası denemesi üretilmiştir. Pişirme denemeleri için 7.50-16 BL120 desenine sahip zirai grup dış lastikler kullanılmıştır. Geliştirilen R7, R7A ve R7A-1 kodlu reçeteler, RF kodlu reçeteye göre servis ömrü kıyaslaması yapıldığında sırasıyla; %15,45, %47,82 ve %21,74 oranında iyileşme olduğu görülmüştür. Bu kapsamda geliştirilen R7A-1 kodlu reçetede kullanılan çam ağacı iğne yapraklarının hem atık olarak katma değer kazandırılması, hem de işlemde üretim sürecine ucuzlatıcı bir girdinin kazandırılması mümkün olmuştur.

KAYNAKÇA

- Alkan, A.** (2020). Bitkisel Yağların ve Selüloz Dolgu Maddelerinin Lastik Sırtının Kalite Özelliklerine Etkisi. Bilecik: Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Altın, M.** (2011). Taşıtlardan Kaynaklanan Lastik Emisyonlarının Deneysel İncelenmesi. Ankara: Gazi Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi.
- Aslan, M., & Kara, L.** (1997). Taşıt Lastiklerinin Ham Maddeleri ve Üretilme Metotları. Gaziantep Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi, 15-16.
- ASTM** (2000). Standard Test Method for Rubber Products - Chemical Analysis. In: ASTM Annual Book of American for Testing and Materials Standards. Easton, MD, USA, D297-15.
- ASTM** (2000). Standard Test Method for Rubber Property - Abrasion Resistance (Rotary Drum Abrader). ASTM Annual Book of American Society for Testing and Materials Standards. Easton, MD, USA: D5963-15.
- ASTM** (2000). Standard Test Method for Rubber Property - Durometer Hardness. In: ASTM Annual Book of American for Testing and Materials Standards. Easton, MD, USA, D2240-15.
- ASTM** (2000). Standard Test Method for Rubber Property - Viscosity, Stress Relaxation and Pre-Vulcanization Characteristics. In: ASTM Annual Book of American for Testing and Materials Standards. Easton, MD, USA, D1646-15.
- ASTM** (2000). Standard Test Method for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers - Tension. In: ASTM Annual Book of American for Testing and Materials Standards. Easton, MD, USA, D412-15.
- Aydın, P.** (2015). Latik Atığının Kompozit Malzeme Yapımında Değerlendirilmesi. Konya: Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.
- Babapour, A.** (2013). Doğal Kauçuk/Bütadien Kauçuk Esaslı Silecek Lastiği Malzemelerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu. Ankara: Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Balbay, Ş.** (2017). Atık Lastiklerin Kimyasal Yöntemle Bozundurulması ve Elde Edilen Ürünlerin Değerlendirilmesi. Bilecik: Anadolu Üniversitesi & Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Doktora Tezi.
- Boerger, V., Clarke, C., & Geidel, C.** (2020). New Struktol Plasticizers For An Improved Service-Life Of Tire Curing Bladders. 198th Technical Meeting of the Rubber Division. Hamburg: Schill+Seilacher "Struktol" GmbH.

- Borazan Akpınar, A., & Alkan, A.** (2019). The Effect of Plant-Based Oils and Cellulose Fillers On The Rheological and Physico-Mechanical Properties of Tire Tread. *Fresenius Environmental Bulletin*, 7227-7233.
- Cotten, G. R.** (1979). Influence of Carbon Black on Processability of Rubber Stocks II. Extensional Viscosity. *Rubber Chemistry and Technology*, 187-198.
- Cozewith, C.** (1989). Patent No. US4874820. Amerika Birleşik Devletleri.
- Dal, Ş. M.** (2015). *Kauçuk, Türleri, Özellikleri, Üretim Potansiyelleri, Kullanım Alanları, Atık Kauçuk Geri Kazanımı ve İşlenme Sistemlerinin Araştırması*. Mersin: Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Datta, S., Ravishankar, P. S., & Kaufman, G. L.** (1996). Patent No. US5571868. Amerika Birleşik Devletleri.
- Deghaidy, E. M.** (2000). Effect of Carbon Fiber on the Physico-Chemical Properties of Conductive Butyl-Rubber Composites . *J. Sol*, 167-177.
- Deniz, V., Karaağaç, B., & Ceyhan, N.** (2007). Thermal Stability of Butyl/EPDM/Neoprene Based Rubber Compounds. *Journal of Applied Polymer Science*, 557-563.
- Durna, E., Koz, G., & Genç, N.** (2020: 916). Türkiye’ de Ömrünü Tamamlamış Lastiklerin Yönetiminde En Uygun Bertaraf Seçeneğinin PROMETHEE ve Bulanık PROMETHEE Yöntemi ile Belirlenmesi. *Politeknik Dergisi*, 915-927.
- Erkek, S.** (2007). *Karbon Siyahı/Yağ ve Karbon Siyahı/Dolgu Maddesi Oranının Farklı Vulkanizasyon Sistemlerinde EPDM, NBR ve SBR Elastomerlerinin Fiziko-Mekaniksel Özellikleri Üzerine Etkisi*. Adana: Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Erol, D.** (2011: 37). Taşıt Lastikleri. *Taşıt Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 37-50.
- Fassenden, R.** (1992). *Organik Kimya* (s. 19-25). içinde Ankara: Güneş Kitapevi.
- Fu, G., Chang, X., Maob, J., & Shia, X.** (2016). Insights into the Reinforcement of Butyl Rubber by Carbon Black and Silica with the Aid of Their Dynamic Properties. *Journal of Macromolecular Science*, 925–936.
- Genadiev, V., Glavchev, I., & Iliev, I.** (2006). Compositions, Characterization and Reparation Of Conveyer Belts. *University of Chemical Technology and Metallurgy*, 35-40.
- Kahraman, B. C.** (2016). *Lastik Sektöründe Faaliyet Gösteren İşletmelerde İsg Risklerinin Tespiti Ve Çözüm*. Ankara: T.C. Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı İş Sağlığı ve Güvenliği Genel Müdürlüğü.
- Karaağaç, B., & Akpınar, S.** (2017). Devulkanizasyon. *Kauçuk Derneği*, 72-75.

- Karabörk, F., & Akdemir, A.** (2013). Atık Taşıyıcı Lastiklerinin Parçalanması ve Lastik Tozunun Karakterizasyonu. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 29-40.
- Karadeniz, Y.** (2019). Yanıt Yüzey Metodolojisiyle Kloropren Kauçuk Vulkanizasyon Karakteristiklerinin ve Mekanik Özelliklerinin En İyi İyilenmesi. *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Kashani, M. R., & Samadi, A.** (2015). Physical–Mechanical Properties of Carbon Black–Nanoclay Composites of Butyl Rubber as Curing Bladder Compounds. *Plastics Rubber and Composites*, 253-258.
- Kılıç, B., Akpınar, S., & Karaağaç, B.** (2017). Devulkanizasyon. *Kauçuk Derneği*, 72-75.
- Kim, M. H., & Lee, B. H.** (1993). Patent No. US5239000. Amerika Birleşik Devletleri.
- Kruželák, J., Sýkora, R., & Hudec, I.** (2016). Sulphur and Peroxide Vulcanisation of Rubber Compounds - Overview. *De Gruyter*, 1533-1555.
- Lambrinos, K.** (2014). New Butyl Polymer for Curing Bladders. *Rubber & Plastics News*, 25-26.
- Luo, S., & Ooij, W. V.** (2012). Surface Modification of Textile Fibers for Improvement of Adhesion to Polymeric Matrices: A Review. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 1715-1735.
- Nagdi, K.** (1993). *Rubber as an Engineering Material*. Hanser Gardner Publications.
- Öter, M.** (2011). Düşük Poliaromatik Hidrokarbon (PAH) İçerikli İşleme Yağları ile Lastik Hamurları Tasarımı. *Kocaeli: Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*.
- Özdemir, A. Ö.** (2019). Florokarbon/Karbon Siyahı Kauçuk Kompozitinin Mekanik ve Tribolojik Özelliklerine PTFE Katkısının Etkisinin İncelenmesi. *Sakarya: Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*.
- Öztürk, E.** (2008). Farklı Kauçuk Karışımlarının Vulkanizasyonuna Hızlandırıcıların Etkisi. *Sakarya: Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*.
- Palaty, S., & Joseph, R.** (2000). Xanthate Accelerators for Low Temperature Curing of Natural Rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 1769-1775.
- Patitsas, G. P., & Sandstrom, P. H.** (2000). Patent No. US006015525A. Amerika Birleşik Devletleri.
- Rodger, B., & Waddell, W.** (2013). *The Science of Rubber Compounding*. *The Science and Technology of Rubber*, 417-471.

- Rodger, M. B., Dias, A. J., & Claassen, R. J.** (2013). Patent No. WO 2013/052206 A1. Amerika Birleşik Devletleri.
- Savran, H.** (2001). Elastomer Teknolojisi I. İstanbul: Kauçuk Derneği Yayınları.
- Savran, H.** (2002). Elastomer Teknolojisi II. İstanbul: Kauçuk Derneği Yayınları.
- Simpson, R. B.** (2002). Rubber Basics. United Kingdom: Rapra Technology Limited.
- Sreekanth , B., Shriharsha, B., Raghavendra, D., Ananathapadmanabha , G., & Shashidhara, G.** (2000). Effect of Replacement of Castor Oil and Polychloroprene By Chlorinated Paraffin in Butyl Compounds of Tyre-Curing Bladder. Polymer International, 1684-1692.
- Srin, K. S.** (2014). Enhancement of Thermo-Mechanical Properties of Butyl Rubber Curing Bladders Using Graphene. Kanpur: Indian Institute of Technology.
- Suranjana, M.** (2021, Temmuz 03). LearnPick. LearnPick Web Sitesi: <https://www.learnpick.in/prime/documents/ppts/details/3809/butyl-rubber> adresinden alınmıştır
- Süpürenel, S.** (1996). Kauçuk Katkı Maddelerinin ve Kükürtlü Vulkanizasyon Sistemlerinin Ürün Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi. Eskişehir: Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Vahapoğlu, V.** (2006). Kauçuk Türü Malzemeler II. Sentetik Kauçuk . Karadeniz Teknik Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Fen ve Mühendislik Dergisi, 44-55.
- Vahapoğlu, V.** (2013: 32). Kauçuk Türü Malzemeler: Sınıflandırma. Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 4, 25-34.
- Viriyananthorn, N., Stacer, R. G., Sung, C., & Mead, J. L.** (2006). Effect of Carbon Black Loading on Electrospun Butyl Rubber Nonwoven Mats. Polymeric Nanofibers, 269-284.
- Xiaopeng Li, S. T.** (2016). The Effect of Paraffinic Oil and Aromatic Oil on the Crosslinks and Physical Properties of Butyl Rubber. Journal of Macromolecular Science, 494–502.
- Yakaboğlu, O.** (2010). Atık Lastik Yönetimi ve Atık Lastik Pirolyzi Model Tesisi İçin Yapılabilirlik Çalışması. Ankara: İstanbul Teknik Üniversitesi ,Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Yeşil, N. B.** (2016). Karbon Elyaf Takviyeli NR ve NR/ENR Esaslı Kauçuk Hamurlarının Özellikleri ve Vulkanizasyon Kinetiği. Kocaeli: Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.