



T.C.

**NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SBR TİPİ KAUÇUKLU BİLEŞİKLERİN
ÇAPRAZ BAĞLARINA CEVİZ KABUĞU
KÜLÜ VE KOZALAK KÜLÜNÜN ETKİSİ**

Seyda Süleyman BÜYÜK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Aralık-2019

KONYA

Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Seyda Süleyman BÜYÜK tarafından hazırlanan “SBR Tipi Kauçuklu Bileşiklerin Çapraz Bağlarına Ceviz Kabuğu ve Kozalak Külünün Etkisi” adlı tez çalışması 23/12/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Doç. Dr. Murat MAYDA

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Şaban BÜLBÜL

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Adnan BERBER

İmza







Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun .../.../20.. gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. S. Savaş DURDURAN
FBE Müdürü

Bu tez çalışması Konya Necmettin Erbakan Üniversitesi Bap Birimi tarafından 181351005 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Seyda Süleyman BÜYÜK

Tarih: 23/12/2019

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SBR TİPİ KAUCUKLU BİLEŞİKLERİN ÇAPRAZ BAĞLARINA CEVİZ KABUĞU KÜLÜ VE KOZALAK KÜLÜNÜN ETKİSİ

Seyda Süleyman BÜYÜK

Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Şaban BÜLBÜL

2019, 87 Sayfa

Jüri

Dr. Öğr. Üyesi Şaban BÜLBÜL
Doç. Dr. Murat MAYDA
Dr. Öğr. Üyesi Adnan BERBER

Yapılan bu çalışmada SBR tipi elastomer esaslı kauçuk malzemelerin çapraz bağları ve mekanik özelliklerine dolgu malzemeleri olarak farklı oranlarda kullanılan ceviz kabuğu külü ve kozalak külünün etkileri incelenmiştir. Çalışmada ana matris malzeme olarak Stiren Butadien Kauçuğu (SBR 1502) kullanılmıştır. Deneysel olarak aynı bileşiğe bağlı kalınarak, bileşikteki karbon siyahına ek olarak ceviz kabuğu külünden kütlece % 5, % 10 ve % 15, kozalak külünde de kütlece % 5 % 10 ve % 15 oranlarında hamura ilave edilerek toplamda 7 farklı bileşik oluşturulmuştur. Oluşturulan bileşiklerin yoğunluk, sertlik, kopma dayanımı, birim uzama, SEM, X-Ray MAP yöntemiyle ana matris ve katkı maddelerinin karakteristiği gözlemlenmiş ve elde edilen deney sonuçları kendi aralarında ve ISO standartlarında belirtilen değerlerle karşılaştırılmış ve yorumlanmıştır. Yapılan deney sonuçları incelendiğinde, SBR hamuruna ilave edilen ceviz kabuğu külü veya kozalak külünün ilave edilme oranının artmasıyla, yoğunluk, sertlik değerlerinde artış olmuştur. Ceviz kabuğu külü dolgu bileşiklerinde dolgu miktarına bağlı olarak kopma dayanımı, birim uzama ve yırtılma dayanımlarının azaldığı; kozalak külü içeren bileşiklerde ise dolgu miktarıyla arttığı ve test sonuçlarının standartların üzerinde olduğu gözlemlenmiştir. Bu özelliklerinin yanı sıra üretim maliyetlerinin analizleri yapılmıştır. Dolgu malzemesi olarak değerlendirilen ceviz kabuğu külü ve kozalak külleri maddi değerleri olmayan doğadan arındırılmayı bekleyen atık malzemelerdir. Bu küllerin SBR kauçuğuna eklenerek maliyetini kullanıldığı oranda ucuzlatarak maliyeti olumlu yönde etkilemiştir. Orijinal bileşiğin karbon siyahı dolgusuna ek olarak kullanılan ceviz kabuğu külü ve kozalak külünün SBR kauçuk matrisinde dolgu malzemesi olarak kullanılabileceği kanıtlanmıştır.

Anahtar kelimeler: Ceviz kabuğu külü, çapraz bağ yoğunluğu, dolgu, kozalak külü, SBR,

ABSTRACT

MS

THE EFFECT OF WALNUT SHELL ASH AND PINE CONE ASH ON CROSS LINKS OF SBR TYPE RUBBER COMPOUNDS

Seyda Süleyman BÜYÜK

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
NECMETTİN ERBAKAN UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN MECHANICAL ENGINEERING

Advisor: Asst. Prof. Dr. Şaban BÜLBÜL

2019, 87 Pages

Jury

Asst. Prof. Dr. Şaban BÜLBÜL
Assoc. Prof. Dr. Murat MAYDA
Asst. Prof. Dr. Adnan BERBER

In this study, the effects of walnut shell and pine cone ash which are used in different ratios as filling materials on the crosslinking and mechanical properties of SBR type elastomer based rubber materials are investigated. SBR 1502 is used as the main matrix material. In addition to the carbon black in the compound, seven different compounds of walnut shell and pine cone ash are added to compound at the rate of 5 %, 10 % and 15 %. Density, stress, tensile strength, unit elongation, SEM, X-Ray MAP methods of the formed compounds are used to observe the characteristics of the main matrix and additives. According the test results it is observed that density and hardness values increase with increasing rate of addition of walnut shell or cone ash added to SBR compound. In walnut shell ash filled compounds, depending on the amount of filler, tensile strength, unit elongation and tear strength decrease in. Cone ash containing compounds; increase with the fill amount and the test results are found to be above the standards. In addition to these features, production costs are analyzed. Walnut shell and pine cone ashes, which are considered as filling materials, are waste materials that have no material value and are waiting to be purified from nature. Adding these ashes to SBR rubber has reduces the cost as much as it is used and has a positive effect on the cost. In addition to the carbon black filler of original compound, it has been proven that the walnut shell and cone ash can be used as filler material in the SBR rubber matrix.

Keywords: Crosslink, filler, pine cone ash, SBR, walnut shell ash,

ÖNSÖZ

Bu projenin akademik hayatıma katkı sağlayacağını düşünüyorum. Konu seçiminden tezin yazılmasına kadar, araştırmanın bütün aşamalarında değerli yardımları ve rehberliği ile çalışmalarım boyunca bilgilerini ve yorumlarını esirgemeyerek beni yönlendiren saygıdeğer danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Şaban BÜLBÜL'e içtenlikle teşekkür eder saygılarımı sunarım.

Deneylerin yapılmasında yardımcı olan saygıdeğer hocalarım Dr. Öğr. Üyesi Hakan Burak KARADAĞ, Doç. Dr. Necati ATABERK'e ve burada adlarını sayamadığım bana her zaman yardımcı olmaya çalışan diğer hocalarıma, deneylerde yardım eden arkadaşlarım Ömer Faruk ÖZCAN ve Veysel Murat BOSTANCI'ya içtenlikle teşekkür eder saygılarımı sunarım.

Bu tez 181351005 numaralı Bilimsel Araştırma Projesi kapsamında Necmettin Erbakan Üniversitesi BAP Birimi tarafından desteklenmiştir. Necmettin Erbakan Üniversitesi Rektörlüğüne, saygıdeğer Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürüne, Enstitü personellerine, Necmettin Erbakan Üniversitesi BAP birimi çalışanlarına, Necmettin Erbakan Üniversitesi BİTAM çalışanlarına maddi ve manevi desteklerinden dolayı teşekkür etmeyi bir borç bilir ve içtenlikle teşekkür ederim.

Çalışmam sırasında birçok kişi maddi veya manevi olarak beni desteklemiştir. Bu desteklerin yanında çalışmam sırasında çalışmanın zorluklarını benimle aynı anda yaşamış ve paylaşmış canım aileme bu fedakârlıklarından ötürü ayrıca teşekkür ederim.

Seyda Süleyman BÜYÜK
KONYA-2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	4
3. POLİMERLER	12
3.1. Termoplastikler	13
3.2. Termosetler	13
3.3. Elastomerler	13
3.3.1. Kauçuklar	14
3.4. Dolgu Malzemelerinin Tanımlanması	20
3.4.1. Karbon siyahı	21
3.4.2. Silika	22
3.4.3. Kalsiyum Karbonat	23
3.4.3. Kozalak külü	23
3.4.4. Ceviz kabuğu külü	25
3.5. Katkı Maddeleri	26
3.5.1. Yumuşatıcılar	26
3.5.2. Yaşlanma önleyiciler	27
3.5.3. Çinko aktif	27
3.5.4. Stearik asit.....	27
3.5.5. Kükürt	27
3.6. Vulkanizasyon	28
3.6.1. Vulkanizasyon kimyasalları.....	30
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	32
4.1. Ceviz Kabuğu Külleri ve Kozalak Küllerinin Hazırlanışı	33
4.2. Hamur Bileşiminin Hazırlanışı ve Vulkanizasyon	33
4.3. Deneysel Yöntemler	35
4.3.1. Çapraz bağ yoğunluğunun ölçülmesi.....	35
4.3.2. Yoğunluk ölçümleri	41

4.3.3. Sertlik ölçümleri	43
4.3.4. Çekme ve birim uzama testleri	43
4.3.5. Yırtılma testleri	45
4.3.6. Taramalı Elektron Mikroskobu ile görüntüleme (SEM).....	46
4.3.7. Birim maliyet analizi	47
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	48
5.1 Çapraz Bağ Yoğunluk Sonuçları	48
5.2 Yoğunluk Test Sonuçları	50
5.2 Sertlik Test Sonuçları.....	51
5.3 Kopma Dayanım Test Sonuçları.....	52
5.4 Bileşiklerin Elementel Analizi ve SEM Görüntülerinin Yorumlanması	54
5.4.1. Orjinal bileşiğin kopma yüzeyinin incelenmesi.....	54
5.4.2. Ceviz kabuğu kül dolgulu bileşiklerin kopma yüzeyinin incelenmesi	56
5.4.3. Kozalak kül dolgulu bileşiklerin kopma yüzeyinin incelenmesi	59
5.5 Yırtılma Deney Sonuçları	62
5.7 Birim Maliyet Analiz Sonuçları.....	64
5.8 Sonuçların Yorumlanması ve Öneriler	65
KAYNAKLAR	67
ÖZGEÇMİŞ	73

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 3.1 Bazı polimerlerin molekül yapıları.....	12
Şekil 3.2 Kuvvet etkisindeki zincirlerin düzenli bir yönelmesinin şematik görüntüsü	14
Şekil 3.3 Kauçuk ağacından lateks sıvısının toplanması	15
Şekil 3.4 Doğal kauçuğun kimyasal formunun gösterim şekilleri.....	16
Şekil 3.5 Stiren bütadien kauçuğun kimyasal yapısı	16
Şekil 3.6 Polibütadienin molekül yapısı	18
Şekil 3.7 Nitril kauçuğun kimyasal yapısı.....	18
Şekil 3.8 EPM kuçuğun molekül yapısı	19
Şekil 3.9 EPDM kuçuğun molekül yapısı	19
Şekil 3.10 Stiren bütadien kauçuğun kimyasal yapısı	21
Şekil 3.11. a) Kozalak b) Çam fıstığı.....	24
Şekil 3.12 Ceviz meyvesi ve kabuğu.....	25
Şekil 3.13 2000-2019 seneleri arasındaki Türkiye’de ceviz üretimi	25
Şekil 3.14 Vulkanizasyonun şematik gösterimi	29
Şekil 3.15 Çeşitli çapraz bağlanma türleri.....	29
Şekil 4.1.a) Nevola marka ısı fırın b) LBS utest model elek sallama cihazı	33
Şekil 4.2.a) Banbury tipi karıştırıcı b) Çift silindri karıştırıcı	34
Şekil 4.3.a) Vulkanizasyon presi b) Vulkanizasyonda kullanılan kalıp	34
Şekil 4.4 Kern marka hassas terazi	36
Şekil 4.5 Deneyde kullanılan WN-H550 model manyetik karıştırıcılar	36
Şekil 4.6 Deneyde kullanılan Nevola fırında kurutulan numunler	37
Şekil 4.7 Deneyde kullanılan çeker ocak.....	37
Şekil 4.8 Çözücü içerisindeki numunelerin son hali	38
Şekil 4.9 Gaz Piknometre ünite sistemi.....	41
Şekil 4.10 Çalışmada kullanılan AS 60/220.R2 model hassas terazi	42
Şekil 4.11 Sertlik ölçümünde kullanılan LAC-YJ model durometre (Shore A)	43
Şekil 4.12.a) Deneysel çalışmada kullanılan çekme cihazı b) Çekme çenesi	44
Şekil 4.13 ISO 37 normuna uygun çekme numunesi	44
Şekil 4.14 TS 4698 ve ISO 34-1’e uygun numune ölçütleri gösterimi	45
Şekil 4.15 Dentom Vacuum Desk V model kaplama cihazı	46
Şekil 4.16 Hitachi VP-SEM SU1510 model SEM ünite sistemi.....	46
Şekil 5.1 Orijinal ve kozalak kül dolgu bileşiklerin çapraz bağ yoğunlukları	49
Şekil 5.2 Orijinal ve ceviz kabuğu kül dolgu bileşiklerin çapraz bağ yoğunlukları.....	49
Şekil 5.3 Bileşiklerin yoğunluk test sonuçları	50
Şekil 5.4 O,CKK, KK bileşik gruplarının sertlik sonuçları.....	51
Şekil 5.5 KK dolgulu bileşiklerin kopma gerilmeleri ve % birim uzamaları	52
Şekil 5.6 CKK dolgulu bileşiklerin kopma gerilmeleri ve % birim uzamaları	53
Şekil 5.7. a) Orijinal bileşiğin mikro yapısı b) Elementlerin dağılışı	54
Şekil 5.8 Orijinal bileşiğin elementel grafik analizi	55
Şekil 5.9 Orijinal bileşiğe ait elementlerin dağılımlarının X-Ray Mapping görüntüleri.....	55
Şekil 5.10. a) O b) CKK5 c) CKK10 d) CKK15 dolgulu bileşiklerin kopma yüzeylerinin SEM görüntüleri	56
Şekil 5.11. a) CKK15 bileşiğin mikro yapısı b) Elementlerin dağılışı	57
Şekil 5.12 CKK15 bileşiğin elementel grafik analizi	57
Şekil 5.13 CKK15 bileşiğinde görülen elementlerin dağılımlarının X-ray Mapping görüntüleri	58

Şekil 5.14. a) O b) KK5 c) KK10 d) KK15 dolgulu bileşiklerin kopma yüzeylerinin SEM görüntüleri	59
Şekil 5.15. a) KK15 bileşiğin mikro yapısı mikro yapısı b) Elementlerin dağılışı	60
Şekil 5.16 KK15 bileşiğinin elementel analizi	60
Şekil 5.17 KK15 bileşiğine ait elementlerin dağılımlarının X-Ray Mapping görüntüleri ..	61
Şekil 5.18 O, CKK, KK bileşiklerin yırtılma dayanım test sonuçları	63
Şekil 5.19 O, CKK, KK bileşiklerin birim üretim maliyetlerinin değişimleri	64



ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 3.1	Bazı fırın karbon siyahları ve özellikleri	21
Çizelge 3.2	Karbon siyahının vulkanize kauçuğa etkisi	22
Çizelge 3.3	Kozalak külü için elemental analiz verileri	24
Çizelge 3.4	Ceviz kabuğu külü için elemental analiz verileri	26
Çizelge 3.5	Vulkanize olmuş ve olmamış kauçukların mekaniksel özellikleri	30
Çizelge 4.1	Çalışmada kullanılan dolgu malzemelerinin teknik özellikleri	32
Çizelge 4.2	Bileşikte kullanılan dolgu ve katkı maddelerinin kütlece % oranları	32
Çizelge 4.3	Çalışmada kullanılan ürünlerin özellikleri	35
Çizelge 5.1	O, CKK ve KK dolgulu bileşiklerin çapraz bağlanma denklem verileri	48



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A _o :	Numunenin ilk kesiti (mm ²)
Al:	Alüminyum
Al ₂ O ₃ :	Alümina
C:	Karbon
Ca:	Kalsiyum
C ₁₃ H ₁₆ N ₂ S ₂ :	N-Cylonexyl 2 Benzothiazolesulpenamide
C ₁₃ H ₁₃ N ₃ :	Difenil Guanidin
C ₁₄ H ₁₈ N ₂ S ₄ :	Dibenzothiazole Disulfide
CaO:	Kalsiyum Oksit
CLD:	Cross-Link density (Çapraz bağ yoğunluğu)
d ₁ :	Çözücünün yoğunluğu (g/cm ³)
d ₂ :	Polimerin yoğunluğu (g/cm ³)
F:	Yırtılma kuvveti (N)
Fe ₂ O ₃ :	Demir (III) Oksit
F _{max} :	Uygulanan en yüksek kuvvet (N)
K ₂ O:	Potasyum Oksit
L :	% Uzama miktarı
L _o :	İlk boy (mm)
L _s :	Son boy (mm)
pH:	Bir bileşiğin asitlik veya bazlık derecesini gösteren birim.
Mg:	Magnezyum
MgO:	Magnezyum Oksit
Na ₂ O:	Sodyum Oksit
PbO:	Kurşun Oksit
P ₂ O ₅ :	Di Fosfor Penta Oksit
S:	Kükürt
SiO ₂ :	Silika (Silisyum Dioksit)
SO ₃ :	Kükürt Trioksit
TiO ₂ :	Titanyum Dioksit
TL:	Türk Lirası
T _s :	Yırtılma dayanımı (kN/m)
Zn:	Çinko
ZnO:	Çinko Oksit
σ _{max} :	Kopma dayanımı (MPa)
° C:	Celsius sıcaklık ölçüm birimi
mm:	Milimetre 1mm=10 ⁻³ metre
m:	Dolgunun hacim fraksiyonu
nm:	Nanometre 1 nm = 10 ⁻⁹ metre
rpm:	Revolutions per minute (devir/dk)
V _e :	Çapraz bağ yoğunluğu (mol/cm ³)
V ₂ :	Şişmiş numunenin hacim fraksiyonu
V _{2f} :	Dolgu içeren vulkanizatlı bileşiğin V ₂ değeri
V _s :	Çözücünün molar hacmi (cm ³ /mol)
µm:	Mikrometre 1 µm=10 ⁻⁶ metre
Q:	Şişme derecesi

w ₁ :	Çözücünün ağırlık fraksiyonu
w ₂ :	Polimerin ağırlık fraksiyonu
w _i :	Aseton çözücüyle ekstrakte olmuş numune ağırlığı (gram)
w _s :	Kloroform çözücüyle ekstrakte olmuş numune ağırlığı (gram)
w _{ds} :	Kurutma sonrası numune ağırlığı (gram)
\$:	Dolar birimi
δ :	Birim uzama miktarı
φ:	Dolgunun hacim fraksiyonu

Kısaltmalar

ASTM:	American Society for Testing and Materials
BR:	Bütadien Kauçuk
CF:	Conductive Furnace (İletken fırın siyahı)
CKK:	Ceviz Kabuğu Külü
CZ:	N-Cylonexyl 2 Benzothiazolesulpenamide
DCP	Dikumil Peroksit
DPG:	Difenil Guanidin
EB:	Electrom Beam (Yüksek enerjili elektron ışını)
EDX:	Energy Dispersive X-Ray (Enerji Dağınlımlı X ışını)
EN:	European Norm (Avrupa normu)
EPDM :	Etilen Propilen
EVA:	Etilen Vinil Asetat
EŞ:	Eşlenek
DSO:	Disulfide Oil (disülfür yağı)
FEF:	Fast Extruding Furnace (Hızlı ektstrüzyon karbon siyahı)
FF:	Fine Furnace (İnce fırın siyahı)
ISAF:	Intermediate Super Abrasion Furnace (Orta süper karbon siyahı)
ISO:	International Organization for Standardization
GPF:	General Purpose Furnace (Genel amaçlı karbon siyahı)
GTR:	Ground Tire Rubber (Araç lastik kauçuğu)
HAF:	High Abrasion Furnace (Yüksek aşınmalı karbon siyahı)
HMF:	High Modulus Furnace (Yüksek modüllü karbon siyahı)
KK:	Kozalak Külü
LCM:	Latex Compounding Method (lateks bileşik hazırlama yöntemi)
MBT:	Merkapto 2 Mercaptobenzotiyaz
NR:	Natural Rubber (Doğal Kauçuk)
OGM:	Orman Genel Müdürlüğü
PEG 4000:	Polietilen Glikol
PB:	Polibütadien
PS:	Polisitren
POSS:	Polihedral Oligomerik Silsekuioksan
PyGC-MS:	Pyrolysis gas chromatography mass spectrometry (piroliz gazı kromatografisi kütle spektrometresi)
SAF:	Super Abrasion Furnace (Süper aşınma fırın karbon siyahı)
SBS:	Poli (stiren-b-bütadien-b-stiren bütadien)
SBR:	Stiren-Bütadien Kauçuk
SEM:	Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
SRS:	Semi Reinforcing Furnace

TGA: Thermogravimetric Analysis (Termogravimetrik Analizi)
XBNR : Karboksilik Akrilonitril-Bütadien Kauçuk



1. GİRİŞ

Polimerler kendini tekrar eden küçük birimlerin birbirleri arasında kovalent bağlar bulunduran amorf malzemelerdir. Polimerik malzemeler diğer malzemelere göre hafif, kolay işlenebilen üretim maliyetleri az olan mühendislik malzemeleridir [1]. Şekillendirilebilme özelliklerine göre termosetler, elastomerler ve termoplastikler olarak sınıflandırılmaktadırlar [2].

Elastomerler; şekil alma yönünden termosetlere, mekanik dayanım ve üstün süneklilik bakımından termoplastiklere benzerlik göstermektedir. Elastomerler polar sıvılara dayanım, aşınma ve yırtılma dirençli, kolay işlenebilen yüksek dayanımlı esnek malzemeler olarak otomotiv, havacılık, makine ve ayakkabı taban sektörü başta olmak üzere endüstrinin birçok sahasında çeşitli amaçlar dâhilinde değerlendirilmektedir [1,2].

Uygulama sahasında pek çok nedenden dolayı malzemelerde yırtılma, kopma, çatlama, aşınma gibi çeşitli deformasyon hataları zamanla kendini göstermektedir. Dolgu ve katkı maddelerinin değerlendirilmesi bu tür mekaniksel hataların en aza indirerek daha kaliteli son ürün üretme çalışmalarıdır. Bileşiklere eklenen dolguların tane boyutu, yüzey alanı, özgül ağırlığı, kül miktarı, pH değeri ve nem gibi ortam koşullarıyla ilişki olarak son ürünün mekaniksel özelliklerini belirlemektedir. Bileşik için seçilen dolgunun tane boyutu düştükçe üretilen ürünün mukavemet değerinde artış sağlanmaktadır [3].

Günümüzde daha iyi nitelikli ürün geliştirmek için çeşitli çalışmalar dünyanın birçok yerinde yapılmakta olup Manchester şehrinde kauçuk mekaniği ve termoelastisitesi hakkında yapılan çalışmalar temel araştırmalar kabul edilmektedir [4].

Kauçuk türü malzemelerin mekaniksel ve termal özelliklerinin ilk incelenmesini 18. yüzyılda Gough araştırmıştır [5]. Vulkanize olmamış kauçuk çekme işlemine tabi tutulduğunda ısındığını ve üzerindeki etki sıfırlandığında soğuduğunu gözlemlemiştir. Sabit yük altında çekme işlemini tekrarlandığında malzemenin boyunda kısalmalar, soğuk ortamda ise elastikiyet kaybı ve bağıl yoğunlukta artış gözlemlemiştir [6].

Geniş bir alanda kullanılan polimerlerin üretimi zaman içerisinde gelişmekte ve artmaktadır. Başta gelişmiş ülkeler olmak üzere çeşitli ihracatlar yapmaktayız. Üretilen kauçuk, dolgu ve katkı maddeleri ithal edilmesi de paralel olarak artmaktadır. Her geçen gün içinde gelişen teknoloji, bilgi ve birikimle daha kaliteli ürün üretme ve araştırma çabaları uygulanmaktadır. Üretilen ürünlerden arta kalan atıklar veya çalışma süresini doldurmuş ürünlerin tekrar değerlendirilmesi, çevremizi ve yaşama ortamlarımızı daha temiz ve güvenilir bir şekilde gelecek nesillere aktarma çalışmalarıdır.

Bu çalışmanın amacı çevreyi kirleten ceviz kabuğu ve kozalak küllerinin tekrar değerlendirilerek bir geri dönüşüm malzemeleri olduklarını ve üretimde ithalat için kullanılacak olan dolgu ve katkı maddeleri yerine polimer dünyasında kullanılabileceklerini ispat etmektir. Ayrıca dolgu malzemesi olarak kullanılmış olan ceviz kabuğu ve kozalak külleri dünya literatüründe bu alanda hiç değerlendirilmemiş malzemelerdir. Ekonomik olarak ise petrol türevli katkı ve dolgu maddeleri olarak kullanılan bileşiklerin maliyetlerine göre çeşitli amaçlarla değerlendirilmiş olan ceviz kabuğu ve kozalak külü gibi kullanılabilen madde atıklarının polimer endüstrisinde değerlendirilerek daha ekonomik ve aynı standartlara uygun bir şekilde dayanıklı malzeme olabileceklerini çalışmada ispatlamak hedeflenmektedir.

Evrende kaynakların oluşum süreleri ve belirli bir kullanım potansiyel limitleri vardır. Bundan ötürü birçok kaynaktan elde edilen ürünler çeşitli amaçlar için değerlendirilirken arta kalan atıklarının değerlendirilmesi maliyette olumlu etki ettiği gibi çevre bilincine de olumlu katkı sağlayacaktır. Çeşitli işlemlerde ürünlerin işlenmesinde arta kalan atıkların değerlendirilmesi bunlardan arta kalan atıkların biyoyakıt olarak kullanılarak enerji üretilmesi ve kalan atıkların polimer endüstrisinde kullanılmasıyla ülkemizin ekonomisine, enerji ihtiyacına destek bir çözüm ve polimerde küllerin kullanılmasıyla da doğasının korunmana fayda sağlayacaktır.

Bu çalışmada, SBR kauçuk matris yapısında belirli oranlarda ve bir birinden farklı organik ve inorganik dolguların çapraz bağlar üzerindeki etkileri irdelenmiştir. Deneysel çalışmamızda üretilmiş olan son ürünlerin yoğunlukları ISO 2781, sertlik testleri ISO 868, çekme testi ISO 37, yırtılma testleri ise ISO 34-1 standartlarında belirtilen kurallara uygun şekilde gerçekleştirilmiştir. Elastomer yapılı malzemelerin çok geniş bir kullanım alanına

sahip olmasından dolayı bu çalışmada ayakkabı taban sektöründe kullanılan standartlar esas alınarak gerçekleştirilmiştir.

Çalışma beş bölümden oluşmaktadır. İlk bölüm olan giriş bölümünde çalışmanın amacı, deneyler, polimer ve çevre bilinci hakkında genel bilgiler verilmektedir. İkinci bölümde ise doğal kauçuk, sentetik kauçuk ve dolguların üzerine yapılan çalışmalardan bahsedilmektedir. Üçüncü bölümde kullanılmış olan kauçuk, dolgu ve katkı maddeleri, karışım hazırlama ve vulkanizasyon anlatılmaktadır. Dördüncü bölümde çalışmada kullanılan elastomerlerin üretim koşulları, kullanılan malzemelerin özellikleri, test cihazları, çalışma prensipleri ve hangi standartlara göre yapıldıkları incelenmektedir. Beşinci bölümde deneysel çalışmalar ve test yöntemleri ve elde edilen verilerin değerlendirilmesi anlatılmaktadır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Kauçuklar az da olsa çapraz bağlar içeren ısı ve sıcaklık etkisi altında yeni çapraz bağlar oluşturabilme özelliklerine sahip vulkanize olabilen elastomerlerdir [7]. *Havea Brasiliensis* ağaç öz sıvısı olan latekslerin toplanıp çeşitli işlemlerden geçirilerek doğal kauçuk üretilmektedir [8].

Güney Amerika, Malezya ve Endonezya gibi coğrafi konumlarda *Havea Brasiliensis* bitkisinin yaşam bölgelerinden bazılarıdır. Ağaç gövdesine açılan bir iz ile içerideki lateks bir kapta biriktirilmektedir. Lateks sıvısı formik asit ile pıhtılaştırma veya konsantrasyon işlemiyle kauçuk malzemeleri oluşturmaktadır [8].

Kauçukların çeşitli dolgu ve katkı maddeleriyle işlenerek son ürünün elde edilmesi vulkanizasyon ile gerçekleştirilmektedir. Vulkanizasyon endüstride gerekli ve önemli bir teknolojik uygulamalarından birisidir. Vulkanizasyon sürecinde moleküller arasında çapraz bağlı ağ yapısının dönüşümü ve kauçuk makro molekül birleşimlerini birleştiren kimyasal ağ yapılı bağlar veya zincir köprülerinin kurulması gerçekleşmektedir [9]. Oluşan çapraz bağlı son ürün elastomerik özellik sergilemekte ve sıkıştırma veya germe etkilerinden sonra eski orijinal boyutlarına ulaşabilmektedir [10,11].

Vulkanizasyon yönteminde üretilen malzemedeki beklenen özelliklere sahip olması için işleme sürecinde birçok farklı görev ve özellikte dolgu ve katkı maddeleri bileşik hamurunun içerisine katılmaktadır. Ana matrise eklenen dolgu malzemelerinden mekanik ve fiziksel özellikleri iyileştirmek, çapraz bağ yoğunluğunu artırmak ve ekonomik üretim giderlerinin azaltılması hedeflenmektedir [1]. Vulkanizasyon işlemi asidik dolgular tercih edildiğinde yavaşlamakta, bazik dolgular tercih edildiğinde ise hızlı gerçekleşmektedir [3].

Ana matrislerin yanında kullanılan dolgu malzemeleri uygulama çalışma alanındaki yırtılma, aşınma, kopma gibi yapısal hataları en aza indirmek, ekonomik ve kaliteli ürünler ortaya çıkarmak için araştırılmaktadır. Fiziksel ve kimyasal yapısından dolayı karbon siyahı dolgu malzemesi olarak seçilmektedir. Lakin dolar ve petrol fiyatlarındaki spekülasyon ve ani değişimlerin etkisiyle bilim insanları için organik ve inorganik dolguların kullanılmasını ve araştırılmasını zorunlu hale getirmiştir. [12,13].

Hassan ve arkadaşları yaptıkları araştırmada Stiren Butadien (SBR) kauçuk içerisinde % 10-100 değişen oranlarda silika ve karbon siyahı ekleyerek hamur bileşikleri oluşturmuşlardır. Bu hamurun mekaniksel, fiziko-kimyasal özellikleri ve kullanılan dolgu maddelerinin etkileri incelenmiştir. Dolgu malzemesi olarak karbon siyahı eklenen bileşiklerde daha fazla çapraz bağ oluşumunu gözlemlemişlerdir. Her iki dolgunun kullanıldığı bileşiklerde de dolgu miktarı arttıkça mekaniksel özelliklerinde artışlar meydana geldiğini ve silikalı bileşiklerde kopma dayanımlarında, birim uzama ve elastik modüllerinde diğer bileşikli yapıya göre yüksek değerlerde olduğu ama sertlik ve aşınma dirençlerinin ise daha da düşük olduğunu belirlemişlerdir [14].

Bieliński ve Stepkowska çalışmasında Stiren Butadien (SBR) kauçuk ve Karboksilik Akrilonitril-Bütadien (XNBR) kauçuk vulkanizasyon kauçuklarının çapraz bağ yapılarındaki yüzey enerjisi, mekanik, dinamik özellikleri ve bileşik sürtünmeleri üzerindeki etkileri araştırmıştır. Sonuçlarda kutuplu çapraz bağ içeriğinin artması ve bileşiklerin özellikle de kutuplu bileşiklerde daha yüksek yüzey enerjisine neden olduğu gözlenmiştir. SBR bileşiği yüzey enerjisinin, çapraz bağ yapısına bağlı olduğu ancak kükürt içeriğiyle orantılı olmadığı sonucuna varılmıştır. Artan yapışmaya rağmen bileşiklerde daha düşük sürtünme katsayısı gözlenmiştir [15].

Ray ve arkadaşı doğal kauçuk (NR) ve Styrene Butadiene (SBR) kauçuk membranları, her birinden üç çapraz bağlı bileşik elde etmek için kükürt oranlarına üç farklı dozda çeşitli hızlandırıcıyla çapraz bağlamıştır. Bu altı bileşik, toluenin ağırlıkça % 10'a kadar olan Toluen-Metanol bileşik içerisinde çözümlenerek ayrılması için yaygın olarak kullanılmaktadır. Vulkanizasyon sisteminde daha yüksek derecede çapraz bağ yoğunluğu ve yayılma seçiciliği ile sonuçlanan konvansiyonel ve verimli sisteme geçerek kükürt oranında hızlandırıcı artışı gözlenmiştir. Tüm bileşiklerde makul derecelerde iyi bir akı aralıklarına sahip oldukları, en yüksek çapraz bağlı yoğunlukların Toluen-Metanol içeriğinin az olduğu bileşiklerinde görüldüğü ve Toulen için maksimum ayırma faktörü gösterdiği sonuçlarına varılmıştır. Aynı zamanda karşılaştırılabilir çapraz bağ yoğunluğu SBR kauçuklarda doğal kauçuklara göre daha iyi ayırma faktörü gösterdiği tespit etmiştir [16].

Jing ve arkadaşları dolgu malzemesi olarak karbon siyahıyla doldurulmuş olan NR/SBR bileşiğine yüksek enerji (EB) ile mekanik özellikler, dolgu ağı, aşınma direnci, aşınma direnci ve ıslak kayma direnci ve oluşan çapraz bağlı yapılarını araştırmışlardır. Çapraz bağ yapısının önemli ölçüde değiştiği poli ve di-sülfür çapraz bağlarının azalarak mono sülfür bağlarının arttığını ve ışınlama sonrasında geliştiğini kaydetmişlerdir. NR/SBR bileşiğine 600 kGy EB dozuyla aşınma kaybının azaldığı, 300 kGy'de aşınma direncini % 11,4 azaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca 200 kGy'nin altındaki EB dozlarının ıslak kayma direnci üzerinde belirgin bir etkisi gözlenmemiştir. [17].

Mohan ve arkadaşları çalışmasında NR/SBR bileşiği kullanılarak gerçekleştirdiği çalışmada dolgu malzemesi olarak nanokil malzemesini seçmişlerdir. Çalışmadaki bileşiğin mekanik ve termal nitelikleri incelendiğinde nanokil oranı arttığında sertlik değerinde biraz artış olduğu görülürken soğuk yırtılma dayanımında düşüş olduğu gözlenmiştir [18].

Akdüz yaptığı araştırmasında çapraz bağlanmış manyetit nano taneciklerin Poli(vinil alkol) çözeltisi içerisinde tutulabilmesi için bir amonyakla dispersiyon hazırlamıştır. Yaptıkları çalışmada ilk kez Poli (vinil alkol)'ün % 2,2 konsantrasyonlarındaki Fenton Reaktif tarafından oldukça çabuk bir şekilde çapraz bağlandığını saptamışlardır. Bileşiğe hidrojen peroksit göre % 50 fazla Fe (II) kullanılmasıyla 2 : 1 oranında Fe (III) / Fe (II) içeren demir sülfatların poli (vinil alkol) içinde hapsedilmişlerdir. Elde ettikleri bulgulara göre bileşik içerisinde % 45 oranına kadar manyetit nano tanecikleri içeren oluşumlar hazırlanabildiğini söylemektedirler. SEM yöntemiyle tanecik boyutlarını 260-48 nm aralığında olduğunu gözlemişlerdir [19].

Karaağaç yaptığı çalışmada Silikon kauçuk/Polihedral Oligomerik Silsekuioksan (POSS) nanokompozitlerinin çapraz bağlanma kinetiğinin lineer ve nonlinear modeller olarak incelemiştir. Ayrıca silikon kauçuğun peroksit ile vulkanizasyonun etkinliğini araştırmak için 13 farklı bileşik oluşturarak bu bileşikleri farklı sıcaklıklarda reometre eğrilerden yararlanılarak zamana bağlı reaksiyon ilerleme derecelerini belirlemiştir. Reaksiyon sonuçlarını literatürde kullanılan birinci derece, t25-t45 Isayev ve Deng kinetik modellerine göre değerlendirmiştir. Birinci derece ve t25-t45 lineer modellerinin Silikon/POSS nanokompozitlerinin vulkanizasyon kinetiğini açıklamada yetersizliğini ve elde edilen kinetik parametrelerin matematiksel uyumsuzluğuyla birlikte en doğrudan ölçülen reolojik özellikler ile uyum göstermemesine dayandırılarak ispatlamıştır. Isayev ve Deng modeli,

Silikon/POSS nanokompozitlerinin vulkanizasyon kinetiğini modellemede başarılı bir şekilde kullanılarak elde edilen kinetik verilerinin nanokompozitin reolojik özelliklerine uygun olduğu ve POSS türü ve miktarına göre gerçekleşen değişim sonuçlarını elde etmiştir [20].

Dayıoğlu'nun yaptığı çalışmada doğal kauçuk esaslı bileşiklerin performanslarını, ömürlerini ve içerdikleri çapraz bağ yoğunluklarının etkilerinin araştırmıştır. Vulkanizasyonla ürettiği bileşiğin şişirme (Swelling) yöntemiyle çapraz bağ oluşumu incelemiştir. Elde ettiği sonuçları Flory-Rehner eşitliğiyle kullanarak hesaplamıştır. Ürettiği bileşiklerin mekaniksel özellikleri inceleyebilmek için sertlik, kopma dayanımı, birim uzama, yırtılma direnci, ısıtılma sonrası sertlik ve kopma uzaması değişimi analizlerini gerçekleştirmiştir. Elde ettiği bulgularda vulkanizasyon işlem süresi 10 dakika olan bileşiklerin diğer bileşiklere göre en iyi performansa sahip olduğunu gözlemlemiştir. Vulkanizasyon süresi uzadıkça çapraz bağ oluşumunun olumsuz etkilediğini saptamıştır. Yaptığı deneyler sonucunda çapraz bağlanmanın yüksek görülen bileşiklerde en iyi performans ve çalışma ömrüne sahip olduğu sonucuna varmıştır [21].

Erkol yaptığı çalışmasında Poliakrilamid hidrojellerinin radikalik ortamda hazırlayarak literatürde yaygın olarak seçilen veya seçilmeyen çapraz bağlayıcıların etkilerini araştırmıştır. Aynı oranda kullanılan çapraz bağlayıcıların hidrojellerle şişme özelliklerini, difüzyon ve ağ yapısına ait parametreleri hesaplamıştır. Seçtiği çapraz bağlayıcı çözeltilerin aynı hidrojel köprüleriyle etkileşimlerini birbirleriyle mukayese ederek çapraz bağlı yapılarını Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi ile karakterize etmiştir. Elde ettiği bulgularda çapraz bağlı poliakrilamid hidrojellerinin tarım, biyotıp ve biyoteknoloji alanlarında kullanımını önermiştir [22].

Ji ve arkadaşları çalışmasında Stiren Bütadien (SBR) kauçuk matrisli köpük malzemesine belirli bir kristallığe sahip olan Etilen Vinil Asetat (EVA) eklenerek destek yapısı oluşturulmuş ve dönüşümlü çapraz bağlanma gerçekleştirilmiştir. Bu işlemle daha az büzülme ve boyutsal stabiliteye sahip SBR/EVA köpükler üretilmiştir. Elde ettikleri bulgularda SBR/EVA köpüklerinin büzülmenin SBR köpüklere kıyasla % 70 oranında azaldığını ve EVA destekli yapının etkin bir rol oynadığı saptanmıştır [23].

Sabzekar ve arkadaşları yapmış olduğu çalışmada atık olan Etilen Propilen Dien (EPDM) kauçuğunun mekanokimyasal özelliklerinin geri kazanımı, gaz rafinerilerinde üretilen yağlı atık olan Disülfür yağı (DSO) kullanılarak, belirli bir çalışma koşulunda bir geri kazanım maddesi olarak gerçekleştirilmiştir. Ham kauçuk içerisine kütlece % 20-80 arasında atık kauçuk eklenmiştir. Üretilen bileşiklerde çapraz bağ yoğunlukları sol-jel ve Mooney Viskozite yöntemlerine başvurulmuştur. Kütlece % 60 oranına kadar olan bileşiklerde yanma, optimum sertleşme süresine olumsuz bir etki gözlenmemiştir. Buna ek olarak % 40 oranında ham kauçuktan oluşan bileşiğin mekanik özellikleri içerisine eklenen atık kauçukla birlikte gelişmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve numunelerin termogravimetrik (TGA) analizleri sonucunda eklenen atık kauçukla yapının ısı stabilesini ortaya koymaktadır. Yaptıkları çalışmayla atık malzemelerin atılması sorununa bir yöntem önermektedirler [24].

Yapılan bir çalışmada doğal kauçuk ve Stiren Bütadien kauçuk bileşiğinin grafen ile takviyeli vulkanizasyonu ile bileşiğin vulkanizasyon kinetiği ve mekaniksel dayanımı araştırılmıştır. Bu çalışmada yüksek çözünürlüklü Piroliz gazı kromatografi-kütle spektrometresi (PyGC-MS) kullanılmıştır. Doğal kauçuk zincirleri arasındaki çapraz bağlanma oranının SBR zincirlerinde meydana gelen çapraz bağlanma oranından daha düşük olduğu ve ham grafen ile karıştığı gözlenmiştir. Ayrıca bu çalışmada SBR ve NR arasındaki boşluğun grafenli bileşiklerde etkili bir şekilde küçüldüğü ve iyi bir vulkanizasyon işlemi gerçekleştiği beyan edilmektedir. Buna ek olarak, vulkanizasyon hızlandırıcı grafen kauçuk matris içinde homojen dağılmış ve yüksek mekanik mukavemet ve ısı iletkenlik ile donatılmış kauçuk karışımlarının oluşturduğu saptanmıştır [25].

Yang ve arkadaşları çözünür olan amino değiştiricilerin yardımıyla kaolinit/SBR kompozitlerinin vulkanizasyon gecikmesini azaltmak ve lateks bileşik hazırlama yöntemine (LCM) uygun şekilde doymuş kauçuk bileşiğinin optimum kürlenme süresini bulmak için çalışmışlardır. Bu yöntem sayesinde geleneksel bileşik hazırlama yönteminden daha homojen dağılım gösteren kaolinit içerikli kompozitler elde edilmiştir. Kompozitlerde kuaterner amonyum tuzu ve amino silan olan iki farklı amino değiştiricinin kullanılmasıyla fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal bağlanmalar gözlenmiştir. Hareketli kalıp reometresiyle kürlenme işleminde çapraz bağlanmanın hızlandığı ve kaolinitin içeren kompozitin geleneksel olandan daha iyi vulkanizasyon performansına sahip olduğu ölçülmüştür. Ayrıca

oluşturulan kaolinit içerikli kompozitin mekanik özelliklerinde iyileşmenin vulkanizasyon sürecinde oluşan çapraz bağlardan kaynaklandığı belirtilmektedir [26].

Santana ve arkadaşları araç lastik kauçuğu (GTR) dolgulu SBR bileşiklerinin kendi kendini iyileştirme etkinliğini geleneksel karbon siyahı dolgulu bileşiklerle karşılaştırmışlardır. Kendiliğinden iyileşebilen polimerik yapıların onarım ve mekanik özellikleri arasında zorlayıcı bir denge olması ve kendi yapısını onarım oranı yüksek olan bileşiklerde düşük mekanik mukavemet ve sertliğe sahip olduğunu söylemektedirler. Deneylerinde vulkanizasyon sisteminin etkisi ve silan bazlı bağlanma ajanlarının kullanılmasındaki etkiler araştırılmıştır. Elde ettikleri sonuçlarda yarı verimli kükürt bazlı vulkanizasyon işlemine tabi tutulmuş SBR bileşiklerinin mekanik özelliklerinin yaklaşık olarak % 50'sine kadar arttığını ve disülfid bağlarıyla kendini onarabilme tepkisi verdiğini gözlemlemişlerdir. Çalışmalarında GTR dolgulu bileşiklerin iyileşme yeteneğiyle birlikte iyi mekanik özelliklere sahip olarak ekonomik ve çevresel açıdan yeni sürdürülebilir uygulamalar geliştirilmesinde örnek teşkil ettiğini belirtmektedirler [27].

Choi ve Kim çalışmasında Stiren Bütadien (SBR) ve Nitril Bütadiyen kauçuk (NBR) bileşiklerinin ısı olarak yaşlandırılmasıyla çapraz bağ yoğunluğu değişikliklerini incelenmiştir. Her iki bileşik içinde çapraz bağ yoğunluğunun arttığı gözlenmiştir. SBR bileşiğindeki çapraz bağ yoğunluk değişikliğinin NBR'den daha büyük olmasının nedenin alikil proton içerikli, fenil veya nitril gruplarının çinko kompleksiyle aktivasyon enerjisinin biraz daha düşük olmasından kaynaklandığı söylenmektedir. Hızlandırılmış ısı yaşlandırma yöntemiyle oda sıcaklığında % 50 ve % 100 oranında ulaşma ömrünün NBR bileşiğinde SBR'ye göre daha kısa sürede meydana geldiği rapor edilmektedir. Deneye göre SBR bileşiği % 50 ve % 100 ömrü için 2371 ve 3758 gün iken NBR bileşiğinde 6310 ve 14962 gün olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre NBR bileşiğinin SBR bileşiğe göre daha iyi termal dirence sahip olduğu sonucuna varmışlardır [28].

Shih ve arkadaşları Polisitren (PS), Polistiren-b-bütadien-b-stiren (SBS), Stiren Bütadien (SBR) kauçuktan oluşan köpüklerinin peroksitle çapraz bağlanmasını ve mekanik özelliklerine etkisini araştırmıştır. Tane büyüklüğü ve SBS/PS/SBR köpüklerinin dağılımı, daha yüksek Dikumul Peroksit (DCP) konsantrasyonu içeren SBS/PS/ SBR köpüğü için içi boşluklu taneciklerinin daha küçük ve yoğun olduğu bölgeleri gösteren SEM görüntüleri incelemişlerdir. Sonuçlarda istedikleri gibi SBS/PS/SBR köpüklerinin yoğunluğunun DCP

miktarıyla orantılı olarak arttığını gözlemlemişlerdir. Buna ek olarak DCP konsantrasyonunun artmasıyla birlikte, yumuşak Polibütadien (PB) alanlarının hafif çapraz bağlanmasından dolayı yoğunluk, sertlik, büzülme, çekme dayanımı, yırtılma mukavemeti ve vulkanizasyon süresi arttığını belirtmektedirler. PB zincir hareketlerinin çapraz bağlanma bağlantılarıyla sınırlanmasıyla kopmadaki uzamayı geciktirdiği rapor edilmektedir [29].

Liu ve arkadaşları vulkanize edilmiş SBR numunelerinin çapraz bağ yoğunluğunun şişme tepkilerini ve üç boyutlu çözünürlük parametreleri üzerindeki etkisini incelemek için yazılım programı kullanmışlardır. SBR'nin şişme değişimleriyle birlikte çapraz bağ yoğunluğunun belirgin olarak arttığını gözlemlemişlerdir. Çalışmalarında bu durumla ilgili olarak üç boyutlu çözünürlük parametreleri yöntemlerine herhangi bir değişikliğe sebep olmadığını bildirmektelerdir. Üç boyutlu çözünürlük parametre yöntemiyle kauçuk-dolgu bileşiği arasındaki etkileşimleri öngörebilmek için bir dizi yeni Flory-Huggins etkileşim verileri kullanmışlardır. Bileşikte şişmenin normalleşme durumuyla alakalı elde ettikleri içerikteki korelasyon indeksiyle alakalı olarak daha fazla bağıntı olduğu sonucuna varılmıştır. Sonuçlarda şişme oranı arttıkça üç boyutlu çözünürlük parametre değerinde azalış saptanmıştır. Her bir SBR grubu için çapraz bağ yoğunluğunun arttığı belirtilmektedirler. Bu çalışmanın avantajından yararlanarak, potansiyel katkı maddelerinin ön hazırlıklarını kauçuk formül tasarımındaki uygunlukları için kolayca yararlanılabileceğini ifade etmektedirler [30].

Maciejewska ve arkadaşları Stiren Bütadien kauçuğun kükürt vulkanizasyonu gerçekleştirirken organik ve kompleks olan çinko tuzlarını aktivatör olarak kullanılmışlardır. Organik çinko tuzları kullanılarak bileşik içerisinde geleneksel olarak kullanılacak olan çinko oksit içeriği ağırlıkça % 70-90 oranında azaltılmıştır. Bu seçimin sebebi ekolojik olarak suda yaşayan canlılar için çinko oksitin toksit olarak olumsuz etkilemesinden kaynaklanmaktadır. Deneylerinde farklı organik çinko aktivatörlerle bileşiklerin sertliklerini, çapraz bağ yoğunluklarını ve mekaniksel özelliklerini, yaşlanma direncini ve ısıl davranışları üzerindeki etkileri araştırmışlardır. Organik çinko tuzlarının vulkanizasyon süresine ve sıcaklığa olumsuz etkilemeden kükürt ile birlikte bileşikler oluşturduğu gözlemlemişlerdir. Deney sonuçlarında geleneksel çinko oksit içeren bileşiklere göre daha iyi çapraz bağlanma, yüksek çekme mukavemeti ve daha iyi bir sönümleme özellikleri gösterdiği rapor edilmektedir [31].

Çalışmalarında belirttiği gibi kauçuk matrisli bileşiklerde ucuz maliyetli dolgu isteme ihtiyacı yaygın olan bir istektir. Fakat kullanılan dolgu malzemelerinin birçoğu dünya literatüründe bilinen dolgulardır. Bu araştırmada tercih edilen ceviz kabuğu ve kozalak külleri, kauçuk içeren bileşiklerde dolgu malzemesi olarak kullanılmamıştır. Polimer sektörü ülkemizde gelişim gösteren bir alan olup kullanılan hammadde ihtiyaçlarıyla doğru orantılı olarak artış göstermektedir. İthal edilmekte olan petrol türevli malzemelere nispeten daha ekonomik dolgular aranmaktadır. Bu araştırmalar mineral içeren çeşitli dolguların uygulanıp yeni ürünlerin ortaya çıkarma arayışlarına dönüşmüştür [12,13]. Özellikle geri dönüşümü olmayan dolgu malzemelerin değerlendirilmesinde önem kazanmıştır. Karbon siyahına ek seçilen ceviz kabuğu ve kozalak küllerinin içerdiği CaO, SiO₂, MgO gibi inorganik bileşikler polimerlerde kullanılmakta olan çeşitli dolgu ve katkı maddelerinin içerdiği bilinmektedir.

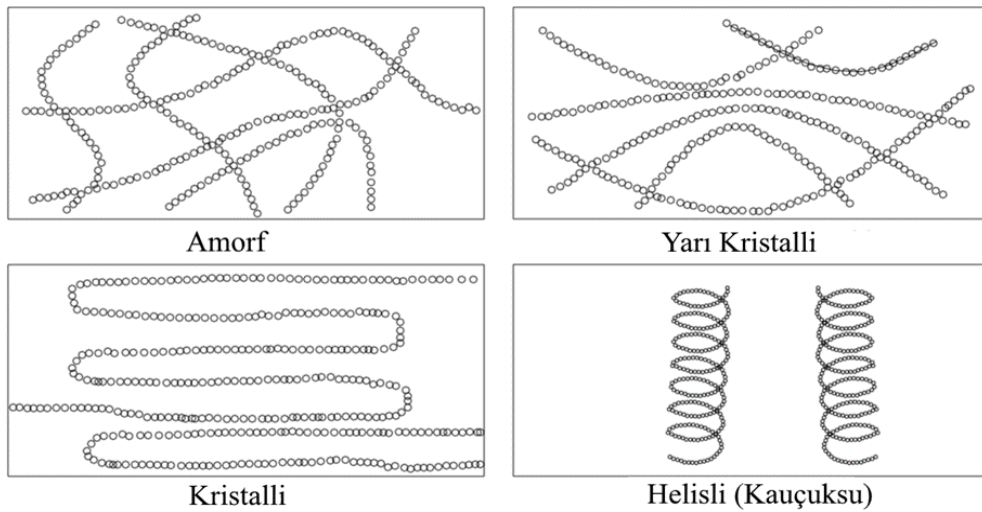
Bu çalışmayla ana matris olarak kullanılan SBR kauçuğa eklenen karbon siyahına ek olarak ceviz kabuğu külü, kozalak külünden kütlece % 5, % 10 ve 15 ilave edilerek çapraz bağları ve mekanik özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Ayrıca ceviz kabuğu ve kozalak küllerinin bir kullanım alanı bulunmadığı için polimer sektöründe dolgu olarak kullanılabileceğini gösterilmektedir.

3. POLİMERLER

Polimerler, ufak kimyasal birimlerin sıralı bir şekilde dizilerek daha büyük bir yapıyı oluşturmasıdır. Latince kelime olan *poli* kavramı çok, *meros* ise parça tanımı olarak ifade edilebilmektedir [1]. Polimer yapı malzemeler büyük elastik şekil değişimine dayanıklı ve lineer özellikler sergilemeyen, hafif malzemelerdir [2].

Polimerler yapı içerisinde küçük birimler atom veya atom grupları şeklinde kendini tekrarlayarak sıralanmaktadır. Kendini tekrarlayan bu yapılar polimerin fiziksel, kimyasal yapısını ve polimerizasyon derecesini etkilemektedir. Polimerizasyon derecesi molekül ağırlığıyla bağlantısı sebebiyle yapının viskozite, elastik ve şekil değiştirebilme özelliklerine doğrudan etkilemektedir. Molekül ağırlığı 10.000'den yukarı olan makro moleküller polimer olarak kabul edilebilmektedir. Molekül ağırlığındaki artış elastik, şekil değiştirebilme, mekaniksel özelliklere etki etmenin yanında yapının yumuşama ve erime riskini artırmaktadır [1].

Polimerler zincirleri Şekil 3.1'de görüldüğü gibi amorf veya kristal yapılabilmektedirler. Kristal düzen içerisinde birbirini takip eden birimler düzenli ve birbirlerine olan yakınlıkları sayesinde amorf yapıdakilere göre birbirleriyle etkileşimleri artmaktadır. Bu durum malzemenin sert, rijit ve birim alana daha düzenli yerleştiği için molekül ağırlığının artırmaktadır [32]. Polimerler şekillendirilebilme kabiliyetine göre termosetler, termoplastikler, elastomerler olarak sınıflandırılmaktadırlar [2].



Şekil 3.1 Bazı polimerlerin molekül yapıları [32]

3.1. Termoplastikler

Termoplastikler ısı enerjisi veya basınç altında bağların çözülmesiyle yumuşayarak şekil alabilen ve üzerinden bu etkiler kalktığına sertleşerek katılaşılan polimerlerdir. Bu şekil değişimi sırasında kimyasal değişim sergilememektedirler. Termoplastik polimerin üretim sürecinde çapraz bağ oluşumu gözlenmeyerek ve molekülerde vulkanizasyon olmaması ile elastomer ve termosetlerden farklıdır. [33].

Lineer moleküllü zincir yapıları arasında bir arada tutan kovalent bağlarla bağlanmışlardır. Moleküller arasında fiziksel bağ bulunmadığı ve sadece zayıf etkileşimsel bağ içerdikleri bilinmektedir. Moleküller arası bu etkileşim sayesinde hareketi zorlaştırmakta ve ısı veya basınç etkisinde çözümlenebilmektedir [1].

3.2. Termosetler

Termoset malzemelerde kritik sıcaklık değeri aşıldığında kalıcı çapraz bağlar oluşmasıyla sertleşerek yumuşamayan polimerlerdir. Boyutsal kararlılıkları ve darbe dirençleri içerdikleri çapraz bağlar ve diğer etkileşimsel bağlar sayesinde fazladır. Bu tür malzemelere istenilen form verebilmek için çapraz bağlar oluşturulurken uygulanmalıdır [34]. Termoplastiklerle mukayese edildiklerinde içerdikleri kuvvetler ve çapraz bağların etkisiyle plastik mukavemetleri, rijitlikleri, daha iyi sıcaklıkta çalışabilme ve ortam koşullarına dayanım açısından gelişmişlik gösterebilmektedirler. Yumuşama ve plastikleşme özellikleri olmadığı için sıcaklık sonucu meydana gelen termal hasarlar kalıcıdır [2, 34].

3.3. Elastomerler

ASTM'de tanımlandığı gibi elastomerler, oda sıcaklık ortamında ilk boy uzunluğunun en az iki katı uzayabilen ve üzerinden şiddet kaldırıldığında orijinal boyutlarına çekilebilen polimer malzemelerdir [35].

Elastomerlerin, yüksek elastik özellik sergilemelerini sağlayan içerdikleri polimer zincirlere ve düşük çapraz bağlı amorf yapılarıyla ilişkilidir. Yapıları genellikle düzensiz ve rastgele bir şekildedir. Düşük çapraz bağlı bir şekilde enerjiyle birbirlerine bağlı olmaları

neticesinde polimer zincirleri birbirleri üzerinden, içlerinden geçebilerek rastgele bükülebilmektedirler [36].

Elastomer yapılı polimerlerin diğer mühendislik malzemelerinden avantajlı hale getiren özellikleri; yüksek deformasyon yetenekleri, rijitlik, orijinal boyut konumunu koruma isteğinin düşük olması, içerdiği bağlar arasında büyük enerji depolayabilmesidir. Sıvılara benzer şekilde sıkıştırılabilirlik özelliği gösteren malzemelerdir. Buna ek olarak korozif, kimyasal, yağ, ozon dayanımları ve diğer çevre şartlarına karşı direnç sergileyebilmektedirler [37].

Bir çekme kuvvetine maruz kaldıklarında polimer zincirleri Şekil 3.2'deki gibi yönelme gerçekleştirecektir. Bu yönelme sırasında zincir birimleri düzenli bir yapıya gelerek üzerlerinde kuvvetin etkisiyle yüksek enerjili seviyelere geçmektedirler. Yüksek enerjili durumda kalmak istemeyecekleri için üzerlerinden yük kaldırıldığında, ilk orijinal boylarındaki karmaşık ve düzensiz yapıya dönerek çevreye enerji bırakmaktadır [38]. Isıl genişleme katsayıları bu sebeple negatif olmasından dolayı çekme işleminde ısı yayarlar ve gevşediklerinde ısı enerjisi absorbe etmektedirler. Sabit yük altında boyları kısalmış ve soğutma işlemiyle uzamaktadırlar [39].



Şekil 3.2 Kuvvet etkisindeki zincirlerin düzenli bir yönelmesinin şematik görüntüsü

3.3.1. Kauçuklar

Kauçuklar, polimer zincirlerinde düşük oranda çapraz bağ içeren ama ısı ve enerjinin etkisiyle çapraz bağlanma özelliği gösterebilen vulkanize elastomerlerdir [7]. Kauçuklar; su, akaryakıt, fren hortumları, cam profilleri ve silecekleri, aks körükleri, contalar, otoyol ve köprüyollarında elastomer yataklar, ayakkabı imalatı, taban, ökçe, pençe, gıda, sağlık ve konveyör sistemleri gibi birçok alanlarda kullanılmaktadır [2].

Kauçuk içerisindeki çapraz bağ yapmamış bağ ve amorf düzendeki zincirlerin hareketiyle elastik davranabilen ve ısı ile termoplastik davranış sergileyen elastomerlerdir. Isı ve çapraz bağ oluşturabilme potansiyeliyle dayanıklılığı, yumuşaklığı, elektrik direnç gelişmişliği, hava ve su gibi akışkanların akışını engellemek, yapıştırma özelliği bunlara bağlı olarak şekillenen bir üründür [11].

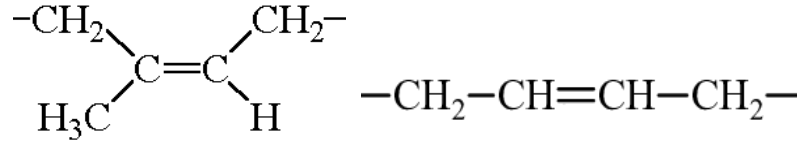
3.3.1.1. Doğal kauçuklar (NR)

Kauçuk malzemesi *Hevea Brasiliensis* bitki gövdesindeki özsuyun işlenmesiyle elde edilmektedir. Bu bitki Güney Amerika, Malezya ve Endonezya gibi coğrafi konumlarda görülmektedir. Ağacın ortalama boy oranları 20-25 metre civarında olup sıcak ve yağışlı bölgelerde yetişmektedir. Kauçuk elde etmek için ağaç gövdesine delik açılarak özsu toplanmaktadır. Özsu süt renginde olduğu için latince *lateks* kelimesiyle ifade edilmektedir [40]. Toplanan sıvının kurumaması için içerisinde çeşitli koruyucular eklenmesiyle hali korunmaktadır. Toplanan özsu formik asit ile pıhtılaştırılarak veya konsantrasyon yöntemiyle kauçuk polimere dönüşmektedir. Konsantrasyon yönteminde % 30'luk sıvının konsantrasyonu % 60 seviyelerine getirilmektedir. Sıvı içerisindeki zararlı kimyasal bileşenlerden ayırmak için santrifüjleme, buharlaştırma ve kaymak arıtma işlemlerine tabi tutulmaktadır [8]. Şekil 3.3'de kauçuk ağacının gövdesinden lateks sıvısının biriktirme işlemi gösterilmektedir [40].



Şekil 3.3 Kauçuk ağacından lateks sıvısının toplanması [40]

Faraday, 1825 yılında yaptığı çalışmada doğal kauçuğun ampirik formülünü $[C_5H_8]_n$ olarak kayıtlara aktarmıştır. Şekil 3.4’de doğal kauçuğun kimyasal gösterim şekilleri bulunmaktadır [7].

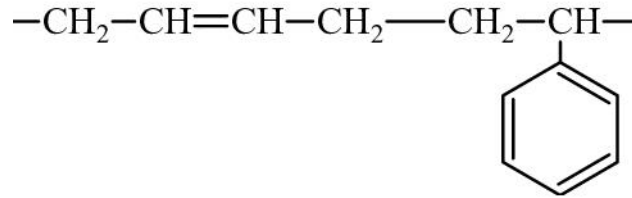


Şekil 3.4 Doğal kauçuğun kimyasal formunun gösterim şekilleri [7]

Doğal kauçukta moleküller ortalama 200.000–400.000 g/mol ağırlıkta bulunabilmektedirler. Bu oranlar işlenebilmelerini oldukça kolaylaştırmaktadır. Her moleküler birim arasında yer alan çift bağlar kükürt ile vulkanize olabilmektedir. Ayrıca bu bağlar ortamda bulunan oksijen veya ozonla aktivite olduklarında malzemede yaşlanma göstermektedirler. Isı dayanımları daha az gelişmiş olduğu için vulkanizasyon sırasında tekrar eski hallerine dönmektedirler. Bu durumdan etkilenmemek için vulkanizasyon işlemi düşük sıcaklıkta yapılırken hamurun pişmesi takip edilmelidir [7].

3.3.1.2. Stiren Butadien Kauçuklar (SBR)

E. Tchunkur ve A. Bock yaptıkları 75/25 oranında butadien/stiren çözelti polimerleştirme ve kopolimerik çalışmasında doğal kauçuk yapısı misalinde bir yapı gözlemlemiştir. Şekil 3.5’de gözlemlenen yapının kimyasal yapısı gösterilmektedir [7].



Şekil 3.5 Stiren bütadien kauçuğun kimyasal yapısı [7]

SBR kauçuklar kritik sıcaklık eşiği stiren oranıyla -54°C ile -64°C arasında değişiklik gösterebilmektedir. Düşük polarite sayesinde dien kauçuklarda birlikte uygulamada kullanılabilir. Otomotiv tekerlekleri ve iç ısınmada kullanılan önemli bir elastomerik kazanım sergilemektedir. SBR içerikli bileşikler doğal kauçuklu bileşiklere nispeten kolay

ve az zamanda hazırlanabilmektedirler. Elastikiyet özellikleri doğal kauçuk kadar gelişmişlik gösteremediği için dinamik yorulmada yetersiz bir malzemedir. Kopma mukavemetlerinin doğal kauçuğa yakın bir şekilde geliştirilebilmesi için kaliteli ve optimum dolgu maddesi kullanılabilir [41, 42].

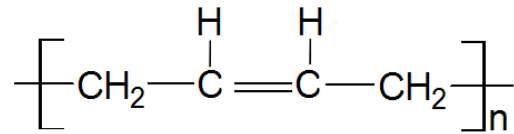
Bileşiklerinde içerdikleri stiren miktarı arttıkça zaman sertlik ve kopma direnç değerinde artış görülmüştür. Aşınma dayanımında da azalışların olduğu saptanmıştır. Bütadien ya da doğal kauçuk ile birlikte kullanıldıklarında taşıt lastiği ya da ayakkabı tabanı gibi çeşitli uygulamada değerlendirilmektedirler. SBR kauçuklarla birlikte nitril kauçuklar kullanıldığında yağ direnci geliştirilebilmektedir. SBR kauçuklu bileşiklerin vulkanizasyon süreci doğal kauçuk ile benzerlik göstermektedir [7].

SBR-1502 kauçuk kodundaki 150 sayısı üretim sıcaklığını, 2 sayısı ise içerdiği yağ oranının kodlanmasıdır. Kauçuğun kodlanması içerisine atılan katkılarına ve sıcaklığa bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Üretimi diğer kauçuklara göre kolay ve ucuz olduğu için SBR kauçuklar yaygın bir şekilde tüketilmektedirler. Yaklaşık olarak piyasanın % 60'nı payına sahiptir [2]. SBR, yapışkanlığı doğal kauçuk kadar gelişmediğinden içerisine reçine eklenilerek çeşitli tekstil ürünlerde değerlendirilebilirler [30]. SBR matrisli bileşikler, ucuz ve aşınma dirençlerinin gelişmişliğinden dolayı başta ayakkabı tabanının olmak üzere araç lastiklerinde, konveyör bantlarında, V kayışlarında, kablo ve elektrik hatlarında yoğun bir şekilde kullanılmaktadırlar [7].

3.3.1.3. Bütadien kauçuklar (BR)

Bütadien kauçuklar işlendiğinde, cis ve polibütadien bileşikler oluşmaktadır. Bütadien kauçuklar üretiminde genellikle çözelti polimerizasyon yöntemi kullanılmaktadır. İçerisine eklenen katalizör koordinasyonunu ayarlamaktadır.

Katalizör, matrisin özelliğinde etkin bir rol aldığı için koordinasyon katalizörü olarak adlandırılmaktadır. Koordinasyon katalizörleriyle polimerleşmede yaklaşık olarak % 92 bütadien, cis 1,4 yapısında bağlanmalar görülmektedir. [7, 41]. Şekil 3.6'da Polibütadien kauçuğun molekül formu gösterilmektedir.

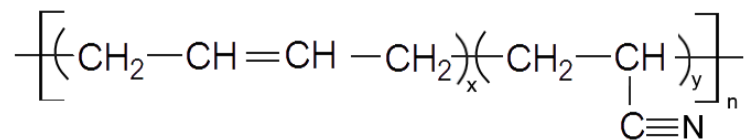


Şekil 3.6 Polibütadienin molekül yapısı [41]

Bütadien kauçuk, genellikle SBR kauçuk ile bir bileşik hazırlanarak değerlendirilmektedir. Vulkanizasyon süreci NR ve SBR'le benzerdir fakat işlenmesi zor olduğu için daha az kükürt kullanılması gerekmektedir. Mekaniksel açıdan değerlendirildiklerinde SBR ve NR'den birim uzama, kopma ve yırtılma dayanımları daha az gelişmiştir. Yaşlanma değerleri SBR ile benzerlik göstermektedir. Yağ ve çözelti dirençleri SBR ve NR ile mukayese edildiğinde hemen hemen benzerdir. BR aşınmanın etkili olduğu yerlerde tercih edilmektedir. Konveyör bantlar, ayakkabı tabanları ve lastik gibi malzemelerde değerlendirilmektedirler [42].

3.3.1.4. Nitril kauçuklar (NBR)

Bütadien ve akrilonitril moleküllerinin emülsiyon polimerizasyonda tepkime sonucu üretilmektedir. Yapı birimlerinin polimerleşmesi için başlatıcı olarak radikal aktivatör ve katalizör eklenmektedir. 30-40 °C sıcaklıkta, 5-12 saat arasında % 70 kauçuklaşma olduğunda işlem süreci durdurularak tepkimeye girmeyen birimlerden arındırılır. Bu oluşan yapıya kalsiyum klorür ve alüminyum sülfat eklendikten sonra elde edilen katılaşmış kauçuğu yıkayarak nitril kauçuk elde edilmiş olmaktadır. Şekil 3.7'de NBR kauçuğun moleküler şekli verilmektedir [41].



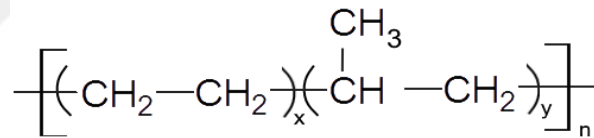
Şekil 3.7 Nitril kauçuğun kimyasal yapısı [41]

NBR içerdiği nitril yapıları sayesinde polar kutuplu yönelmeler gösterebilmektedir. İçerdiği nitril miktarına bağlı olarak yağ, solvent ve aşınma özellikleri gelişmişlik göstermektedir [43]. Yapılan bir araştırmada NBR kauçuk içerisinde kükürdün yavaş çözülmesinden dolayı vulkanizasyon sürecinde ilk sırada konulması gerektiği söylenmektedir [40].

NBR bileşikler normal olarak 90 °C’de devamlı kullanabileceği, 120 °C’de 40 gün ve 150 °C’de yaklaşık olarak 3 günlük ömrü olduğu belirtilmektedir. Ozonla etkileştiklerinde dayanımları oldukça düşmektedir [44]. Polar yapıları sebebiyle elektrik iletimleri gelişmiştir ve ızalasyon malzemesi olarak kullanılmazlar. [11]. Conta hortum, bant, mil ve çeşitli metal kapların kaplanması için kullanılabilmektedirler. Maliyetlerinin yüksek olması kullanım alanında isteğe bağlı şekilde sınırlandırmaktadır [2, 11].

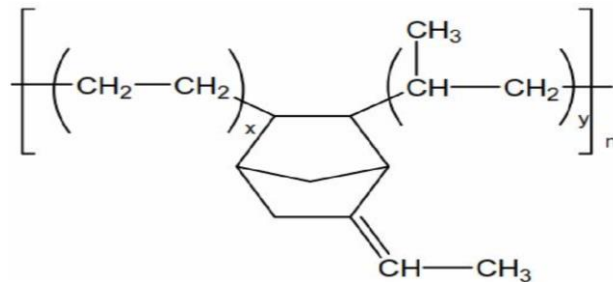
3.3.1.5. Etilen propilen kauçuklar (EPD-EPDM)

Kopolimer Etilen Propilen (EPM) ve Etilen Propilen Dien (EPDM) kauçuklardır. Polimerleşmiş EPM, etilen ve propilenin tepkimeyle birleşmesiyle tek bağlı doymuş yapılu kauçuktur. Bağlarının tek ve birbirleriyle bağlantı yapmış olması sayesinde oksijen ve ozon ortamlarına çok iyi direnç sağlamaktadır. Vulkanizasyonları için peroksit veya radyasyon ile gerçekleştirilebilmektedir [6, 7]. Şekil 3.8’de EPM kauçuğun moleküllü yapısı görülmektedir.



Şekil 3.8 EPM kauçuğun molekül yapısı [41]

EPDM içerdiği dien moleküllerinin oluşturduğu çift bağlar neticesinde kükürt ile bağ yapabileceği potansiyeli ortaya çıkmaktadır. EPDM içerisine eklenebilecek dienler; 1,4-hekzadien, disiklopentadien ve etiliden norbornendir [7]. Şekil 3.9’da EPDM kauçuğun moleküler yapısı gösterilmektedir.



Şekil 3.9 EPDM kauçuğun molekül yapısı [41]

EPDM vulkanizasyon sırasında içerisinde peroksit eklenirse bileşimin çok yüksek sıcaklık içeren ortamlarda bağlara direnç sağlayarak etkili yaşlanma direncini ve elektrik iletkenliğini artırabilmektedir. EPDM içerdiği yapı sayesinde 200 °C üzerinde vulkanizasyonu gerçekleştirebilmektedir. EPM ve EPDM kauçukların işlem sonrasında bağları doyduğu için ısı, oksijen, ozona direnç gösterebilmektedirler. Yaklaşık olarak 150 °C çalışma sıcaklığına kadar değerlendirilebilmektedirler. Işık ve ultraviyole ışınlarına karşı TiO₂, parafinik yağlarla birlikte tercih edilmektedirler. EPD ve EPDM için dolgu malzemesi olarak plastifiyan seçilmektedir. Maliyeti düşürerek, düşük sertlikte (20-30) ve mekanik özellikleri gelişmiş bileşikler elde edilebilmektedir [45]. Radyatör, hortum, cam, kapı profillerinde, çatı kaplamada izalasyon malzemesi olarak çeşitli ürünlerde kullanılmaktadırlar [2].

3.4. Dolgu Malzemelerinin Tanımlanması

Bileşiklerde kullanıma seçilecek dolgu malzemesinin kimyasal yapısı, tane boyutu, yüzey alanı özgül ağırlığı, kül miktarı, pH değerlerin belirlenmesi ve buna uygun kullanımı oluşturulacak ürünün mekaniksel özelliklerine etki etmektedir. Genelde seçilen dolgu tane boyutunun ufak olması taneler arasında boşlukları doldurup bağ kurarak yapının mukavemet faktörünün artmasını sağlamaktadır. Yüzey alanı da buna paralel olarak artış sergilemektedir. Vulkanizasyon hızı, seçilen asidik dolguyla artmakta ve bazik dolgular da ise azalış sergilemektedir [3].

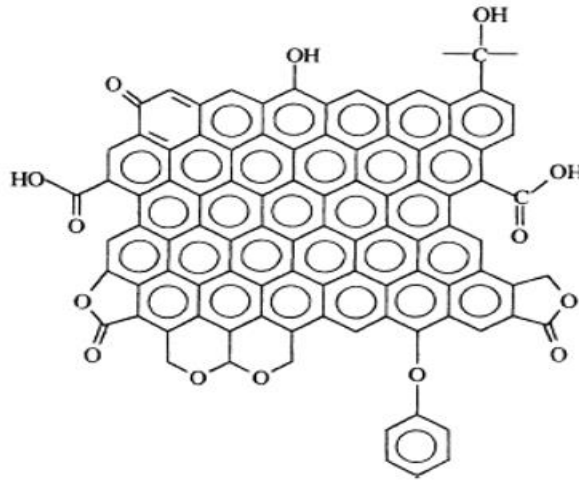
Dolgunun mukavemet etkisi elastikiyet ve kopma direncinin ölçümüyle ifade edilebilmektedir [2]. Elastomerlerde mukavemet artırma ve bağ yapmada kullanılan dolgular; karbon siyahı, kalsiyum karbonat, kil, kaolin, silika gibi kimyasal formlardır.

Üretilecek olan bileşimin hafif olması istendiği için dolgu seçiminde yoğunluk değerleri araştırılmalıdır. Yoğunluk arttıkça üretimi gerçekleşen ürün maliyetini artırmakta ve gereksiz bir ağırlıkta oluşabilecek ürün ortaya koymaktadır. Bu sebepten ötürü aynı mekaniksel değerlere sahip hafif olanlar istenilmektedir.

3.4.1. Karbon siyahı

Kısmi yanma tepkimesiyle termik parçalanmış gaz veya sıvı faz halinde bulunan grafit misalinde olan karbondur. İs karası olarak da zikredilmektedir [46]. Hazırlanan kauçuk matrisli bileşiklerde kopma dayanımı, modül, aşınma ve yırtılma değerlerinde küçük taneli olmaları ve çift bağlar kurabilmeleri sayesinde artış sağlayabilmektedirler [47].

Dolgu taneleri birbirleri arasında zincirimsi şekilde bağlı yığınlar halinde üzüm salkımına benzetilebilirler [48]. Karbon siyahının yapısı Şekil 3.10'da gösterilmiştir.



Şekil 3.10 Stiren bütadien kauçuğun kimyasal yapısı [41]

Siyah karbonlar içerdikleri niteliklere ve üretim şekline bağlı olarak değişiklik arz etmektedir [41]. Petrol ve kömür sahasında yan ürünlerin değerlendirilmesiyle oluşturulmaktadır. Bazı önemli fırın karbon siyahları Çizelge 3.1'de gösterilmektedir [49].

Çizelge 3.1 Bazı fırın karbon siyahları ve özellikleri [43]

İsim	Özellik
SAF (Super Abrasion Furnace)	Üstün aşınma
ISAF (Intermediate Super Abrasion Furnace)	Orta üstün aşınma
HAF (High Abrasion Furnace)	Yüksek Aşınma
HMF (High Modulus Furnace)	Yüksek Modül
FEF (Fast Extruding Furnace)	Hızlı ekstrüzyon
SRF (Semi Reinforcing Furnace)	Yarı kuvvetlendirici
GPF (General Purpose Furnace)	Genel amaçlı
CF (Conductive Furnace)	İletken fırın siyahı
FF (Fine Furnace)	İnce fırın siyahı

Karbon siyahı, hamur bileşiminin performans kriterlerini ve formulasyon özelliklerini belirlemek amacıyla eklenir [50]. Hamur içerisindeki katılma oranı ve içerdiği tane yapısına bağlı olarak etkilemektedir. Kauçuk ile karşılaştırıldığında tane boyutundaki ufak olanlar değerlendirildiğinde ürünün gerilme, aşınma ve yorulma dirençlerini artırmaktadır. Bu özellikleri yüzey alanına daha fazla nüfus ederek bağ kurarak yapabilmektedir [41]. Karbon siyahının tane boyutu ve yapısının vulkanize olmuş kauçuğa etkisi Çizelge 3.2’de verilmektedir [42].

Çizelge 3.2 Karbon siyahının vulkanize kauçuğa etkisi [36]

Madde	Tane boyutu küçüldükçe	Tane boyutu büyütüldükçe
Piştirme Oranı	Azalır	Düşük
Çekme Dayanımı	Artar	Azalır
Modül	Maksimuma kadar artar sonra azalır	Artar
Sertlik	Artar	Artar
Uzama	Minimuma kadar azalır sonra artar	Azalır
Aşınma Dayanımı	Artar	Artar
Yırtılma Dayanımı	Artar	Artar
Esneme Dayanımı	Artar	Azalır
Rezilyans	Azalır	Düşük
Kalıcı Deformasyon	Düşük	Düşük
Isınma	Artar	Çok az artar
Elektrik İletkenliği	Artar	Düşük

3.4.2. Silika

Karbon siyahına alternatif olarak kullanılabilen dolgulardır [2]. Silika gelenekselleşmiş dolgular arasında ikinci en iyi mukavemet veren dolgu malzemesidir. İçerdiği yapı itibariyle karbon siyahına benzer özellikler sergilemektedir. Kauçuklara beyaz veya farklı renge sahip olmaları için kullanılmaktadırlar [41, 48].

Cam üretmek için kullanılan fırınlarda yüksek sıcaklık altında silis kumları eritilerek katı halli silikatlara dönüştürülür. Bu katı malzemeye su ile tepkimeye sokularak sodyum silikat üretilmektedir. Son adım olarak Sülfirik asitle amorf silika oluşturulmaktadır. Silika kurutma ve öğütme işlemiyle dolgu malzemesi haline getirilmektedir. Tane boyutları karbon siyahına benzer boyutlarda ve yüzey aktivitesine sahip olduğu için mukavemet açısından karbon siyahına benzer sonuçlar verebilmektedir. Bileşimin içerisinde bulunan dolgunun yüzey alanının artışıyla matrisle bağlar oluşturularak kopma, aşınma ve yırtılma değerlerini artırabilmektedir. [40].

Dolgu malzemesi olarak karbon siyahının kullanıldığı yerlerde tercih edilirse malzemeye yüksek viskozite, işleme zorluğu, uzun zaman süren vulkanizasyon süreci ve düşük çapraz bağ oluşumuna neden olmaktadır. Yapının elastikiyetini, yırtılma değerini ve yapışmasını olumlu etkilemektedir. Oluşan bu durum karbon siyahı ve silikaların bileşik içerisinde kauçuklarla etkileşimlerine ve farklı yüzey aktivite gruplarına sahip olmalarındandır [41].

3.4.3. Kalsiyum Karbonat

CaCO_3 yaygın bir şekilde bileşiğin maliyetini ucuzlatmak için kullanılabilir. Yeryüzünde bol miktarda kireç taşı olarak görülmektedir. Eklendiği oranda maliyeti azaltırken yapının aşınma ve yırtılma direncini düşürerek daha az dayanıklı hale getirmektedir [41].

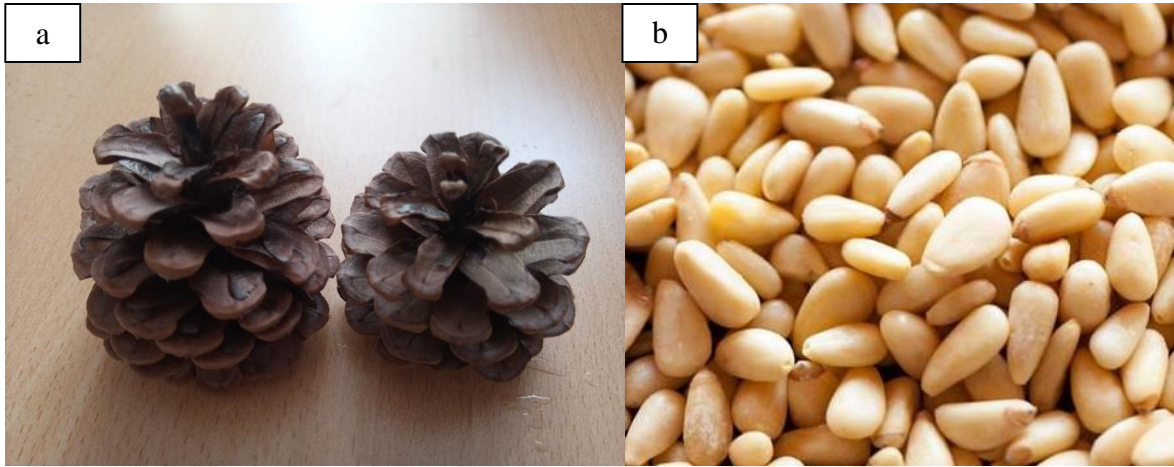
Kalker taşından, istiridye kabuklarından veya çökme yöntemiyle kalsiyum karbonat üretilmektedir. İstiridyeden üretilen kalsiyum karbonatlar diğer türlere göre yüksek modüle sahip olduğu görülmüştür [41]. Kalsiyum karbonatların tane boyları 100nm büyüklüğe kadar çöktürme yöntemiyle düşürülebilmektedir. Bu küçük tanecikler matrisli yapıyı biraz daha güçlendirerek yırtılma direncini çok azda olsa artırabilmektedir [43].

Kalsit çeşitli şekilde kristalimsi mineralli camsı yapıda renksiz saydamdır. Yoğunluğu $2,6 \text{ g/m}^3$ ve boyutları 25-40 μm 'dir. Bileşiğinin sertliğini artırmakta ve yüksek sıcaklıkta matrisinin bozunmasında yapıyı korumakta değerlendirilir. Renk, sade içeriği ve maliyetinin az olmasıyla PVC, kablo, ayakkabı tabanı vb. ürünlerin üretiminde değerlendirilirler [2].

3.4.3. Kozalak külü

Çam ağaçlarında yetişen çam fıstığı elde etmek için kozalaklar toplanmaktadır. Toplanan kozalaklar ayıklanarak çam fıstıkları elde edilir. Bu meyveler gıda sanayisinde değerlendirilmektedir. Çam ağaçları Portekiz ile Suriye arasında çeşitli bölgelerde yayılış göstermektedir. Batı ülkelerinde küçük korular halindedir. Ülkemizde marmara bölgesinde Aydın, Muğla civarında geniş yayımlı ve Manavgat, Kahramanmaraş, Trabzon ve Çoruh vadisinde ise bölgesel yayılım arz etmektedir. Kozalakların gelişim çağı yaklaşık olarak üç

yıl olup genellikle Ocak ile Mayıs ayları arasında toplanabilmektedirler [51,52]. Şekil 3.11’de çamdan elde edilmekte olan kozalak ve çam fıstığı gösterilmektedir.



Şekil 3.11. a) Kozalak b) Çam fıstığı

Bir çam ağacının kozalak verme yaşı 7-9 yaşlarıdır. Çam ağacından kozalakların toplanması için Orman Genel Müdürlüğünün (OGM) uygun gördüğü toplama işlemi 10-15 yaşlarından itibaren yapılmaktadır. Çam ağaçlarından yaklaşık olarak 100-120 kg kozalak biriktirilmektedir. Biriktirilmiş olan kozalaklar içerisinden yaklaşık olarak 6-8 kg arası çam fıstığı ayıklanabilmektedir. Çam fıstığından ayıklanmış arta kalan kozalak kütlesi ise 102-114 kg civarındadır [53]. Çam fıstıkları TSE standartlarında kökenine göre Kozak, Aydın ve Maraş olarak özelliklerine göre ise tek sınıf olarak tanımlanmıştır. Kozak ve Mazon fıstıkçam ormanlarında bir çamda 22 ve 56 adet kozalak miktarı tespit edilmiştir. Ayrıca bu bölgelerde hektara bağlı olarak sırasıyla 68,3 ve 118,5 kg’lık fıstık toplanabilmektedir [54,55]. Bu atık kütle biyoyakıt olarak kullanılabilir. Arta kalan kozalak kül bileşiğinin ise herhangi bir kullanım alanı bulunmamaktadır. Kozalak külü içerdiği % 35 CaO, % 18 MgO ve % 9 SiO₂ oranıyla polimer sektöründe kullanılan dolgu veya katkı maddelerinin içerikleriyle benzerlik göstermektedir. Kozalak külü yüksek sıcaklıklarda bozunma direncini ve sertliği artırmak için iyi bir dolgu malzemesi olabilir. Çizelge 3.3’de kozalak külünün kimyasal bileşimi verilmiştir.

Çizelge 3.3 Kozalak külü için elemental analiz verileri

Kül	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Tanımlanamayan
(%, w/w)	9.47	9.95	1.2	35.87	18.49	0.5	0.8	3	20.84

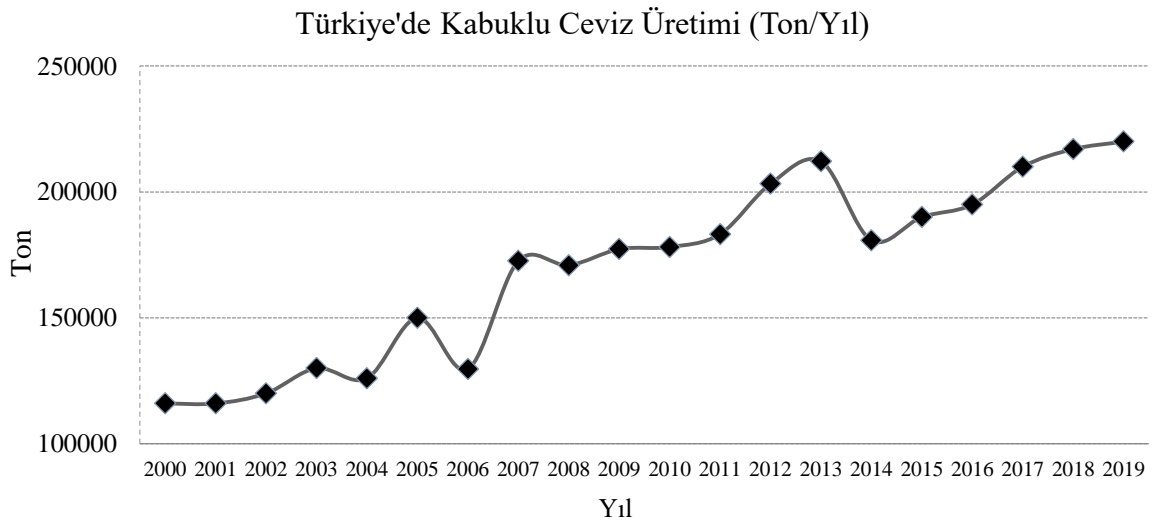
3.4.4. Ceviz kabuğu külü

Ceviz, Türkiye'nin birçok bölgesinde yetiştirilmekte olan ve farklı kullanımlarından dolayı önemli bir tarım ürünüdür. Birincil enerji kaynağı olarak dışa bağılı olan ülkemizde meyve kabukları ve tarımsal atıklar önemli birer potansiyel enerji araçlarıdır [56]. Şekil 3.12'de ceviz meyvesi ve kabuğu gösterilmektedir.



Şekil 3.12 Ceviz meyvesi ve kabuğu

Birleşmiş Milletler Dünya Gıda Örgütü verilerine göre 2000-2017 aralığında Türkiye'ye ait ceviz üretimi Şekil 3.13'de gösterilmektedir. 2019'da yaklaşık olarak 220000 ton kabuklu ceviz ülkemizde üretilmiştir [57].



Şekil 3.13 2000-2019 seneleri arasındaki Türkiye'de ceviz üretimi [57]

Türkiye’de fındık, ceviz kabuğu, zeytin artığı, ayçiçeği küspesi, pamuk çiğiti, mısır sapı gibi bitki atıkları enerji endüstrisinde kullanılabilirler. Yakılma işlemleri doğrudan veya dolaylı gerçekleştirilir. Yanma verimleri kömürle aynı seviyelerde olup çevre kirlenme riskleri kömürden oldukça düşüktür. Yaklaşık olarak biyokütle ısı değerleri 3800-4300 kcal/kg’dır [58].

Ağaçların küllerini yakıldığı zaman % 70-80 arası kütle kayıpları olmaktadır. Bu yüzden gerekli kül miktarını elde edebilmek için gerekli ham madde biriktirilmesi gerekir. Çizelge 3.4’de ceviz kabuklarından elde edilen ceviz kabuğu külünün kimyasal bileşimi verilmiştir. Ceviz kabuğu küllerinin bir kullanım alanı bulunmamaktadır.

Çizelge 3.4 Ceviz kabuğu külü için elemental analiz verileri

Kül	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅	Tanımlanamayan
(%, w/w)	9,9	2,4	1,5	16,6	13,4	0,1	1,0	32,9	2,2	6,2	13,8

3.5. Katkı Maddeleri

Kauçuk bileşiklerine eklenerek proses sırasındaki işlemleri düzenlemekte yardımcı maddelerdir. % 1-10 civarında kullanılan katkı maddeleri bağ oluşum süresi ve yaşlanmayı engellemek, hamur bileşiğinin aşırı sertleşmesine set olmak için kullanılmaktadırlar [2].

3.5.1. Yumuşatıcılar

Yumuşatıcılar, proses sırasında bileşik hamurun akışkansı özellik kazandırarak daha az enerjiyle kısa sürede işlemin yapılmasına yardımcı olmaktadır. Kazandırdığı akışkanlık sayesinde dolguların ana matris içerisinde daha kolay hareket ederek bağ oluşmasına yardımcı olmaktadır. Karbon siyahı ile birlikte, yüksek oranda kullanıldıklarında üretim giderlerini azaltmaktadırlar. Düşük sıcaklıklarda, bileşik hamurunun alev direnci, uzama ve elastikiyet değerlerini iyileştirmektedirler [59].

Üretim şekillerine göre belirli sınıflara ayrılmamaktadırlar. Hayvansal, bitkisel, petrol artıkları, esterler, eterler, kömürdür. Tercih edilen yumuşatıcının pH değeri işlem süresini

değiştirmektedir. Asidik yumuşatıcılar işlemin daha geç sürede tamamlamasını sağladığı için dikkat edilmelidir [2].

3.5.2. Yaşlanma önleyiciler

Ürünler zamanla herhangi bir etki olmadan fiziksel ve kimyasal çözülme süreçleri içine girmektedirler. Bu çözülmeyle malzeme istenilen nitelikte çalışamayacak durumlara gelmektedir. Polimerlerdeki bağ doygunluğu arttıkça yaşlanmanın direnç sürelerinde gelişim sağlayabilmektedirler. Yaşlanma engellenemez ama çeşitli işlemlerle süresi uzatılabilmektedir. Sentetik kauçuklarda çapraz bağlanma, sertleşme ve kırılmalık faktörlerini tetiklemektedir. Bu durum neticesinde % 2 oranında kullanılması tercih edilmektedir [2].

3.5.3. Çinko aktif

İşlem süresini kısaltmak amacıyla bağ kuran kükürt elementine ilave olarak eklenmektedirler. Kimyasal olarak üretilen bir üründür. İçerdiği Çinko oksit oranı yaklaşık olarak % 93-95 arasında olup streaik asit ile kullanıldıkları zaman çapraz bağ oluşumunu hızlandırır. Aktif dolgu içeren bileşiklere % 5'e kadar içermeyenlere % 3'e kadar katılabilmektedirler [60].

3.5.4. Stearik asit

Stearin elastomerik yapıların içinde yağ asidi olarak değerlendirilir. Ana matris içerisindeki sürtünmeyi azaltmakla birlikte aktif çinko ile uygulandığında yapıyı çözmektedirler. Bu çözünme sürecinde kükürt ile bağlar oluşturmalarına sebep olmaktadır [60].

3.5.5. Kükürt

Kauçuk matris içerisindeki bağlarla etkileşime girerek yapının elastikiyetini ve mekaniksel özelliklerini geliştirmektedir. İçerisinde % 99,5 gibi yüksek oranda saf olarak asidik içerikler görülememektedir. Tek başlarına hızlandırıcı ve aktivatörler olmadan

kullanıldıklarında işlem süreleri muazzam şekilde artış sergilemektedir. Ana matris içerisine çok fazla katıldıklarına yapıyı aşırı sertleştirerek yaşlanmasına ve beyazımsı bir şekilde görünmesine sebebiyet vermektedirler [2].

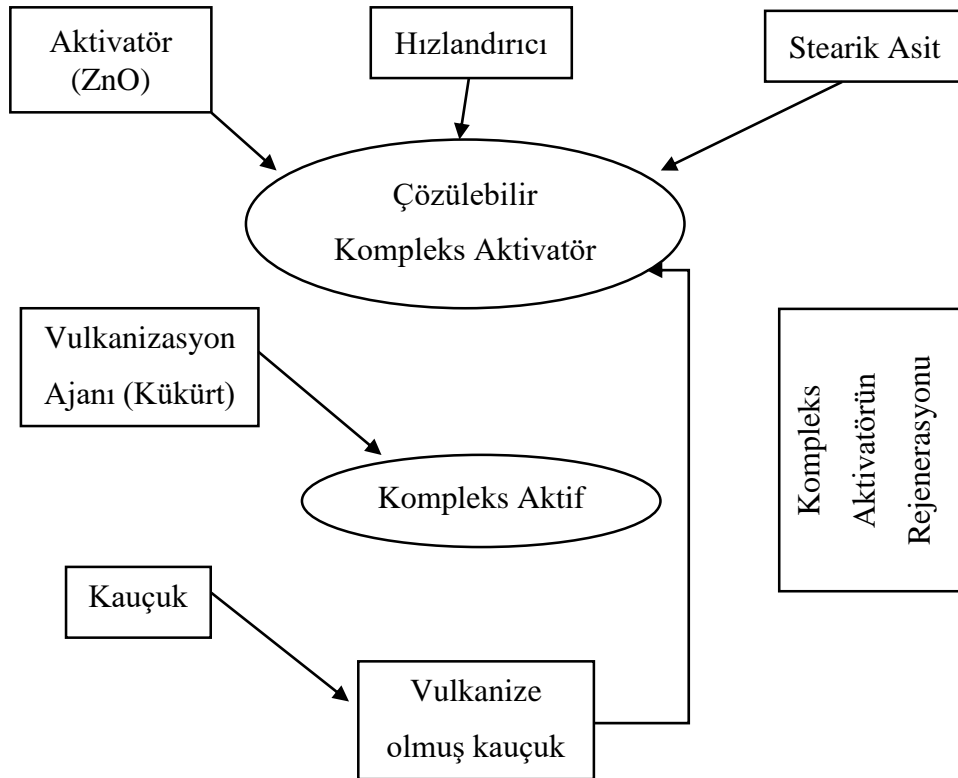
3.6. Vulkanizasyon

Vulkanizasyon işlem sürecinde oluşturulmuş olan hamur bileşiğinin içerdiği moleküllerin çapraz bağlı ağ yapısına dönüştürerek zincir bölgeleri arasında kimyasal bağlar veya köprüler tahsis etmektir [9].

Kauçukların içerisine sadece eklenen katkı bileşenleriyle üzerine bir tepki veya ısı verildiğinde kolay deforme olan veya bulunduğu ortamın şeklini alan yapıdır. Doğal kauçuk ve kükürtün tepkimesiyle elde edilen bileşiğin özelliklerinde etkin bir şekilde değişiklikler 1839 yılında Charles Goodyear tarafından gözlenmiştir. Bu prosesi bulduğu halde işletememiş ve 1843 yılında Thomas Hancock tarafından yürürlüğe konularak Roma ateş tanrısının adı vulkanizasyon ismi bu uygulamaya verilmiştir [3,11].

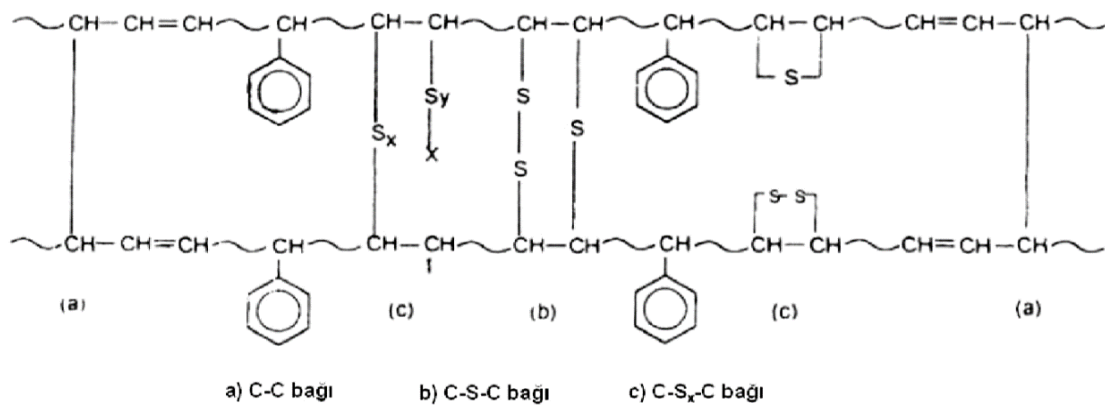
Vulkanizasyonla kauçuk bileşiğin yapışkanlığının kalmadığı, çeşitli ortam koşullarına ve ısıya karşı dirençli olabildikleri, yapıları itibariyle kopma ve elastikiyet özelliklerini geliştirerek daha elverişli bir malzemeye dönüştükleri ifade edilmiştir. Vulkanizasyon öncesi kauçuklar plastik davranışlar sergilerken bu yöntemle elastomerik özellikler göstererek elastomerik ürünlere dönüşmektedirler [40].

Hamur bileşik yapısındaki uzun zincirli yapıların açık bulunan bağları ile kükürt etkileşime girerek çapraz bağlı yapıları meydana getirir. Bu oluşum benzoil peroksit, mor ötesi ışın veya iyonlaştırma çalışmalarıyla da ayrıca yapılabilmektedir. Kükürt ile bağ kurulan yapılarda hamurun esnekliği artmakta ve yaşlanmaya karşı daha etkili olabilmektedir. Genellikle % 1-5 arasında bileşik hamuruna katılmaktadırlar. Şekil 3.14'de vulkanizasyon işleminin genel işlem görüntüsü verilmektedir [42].



Şekil 3.14 Vulkanizasyonun şematik gösterimi [42]

Vulkanizasyon prosesinde oluşturulmakta olan çapraz bağlar tek kükürt atomuyla kurulabildiği gibi birçok kükürt atomundan veya sadece karbon atomları arasında gerçekleşme olasılıkları gösterebilmektedirler. Şekil 3.15’de bu duruma benzeyen örnek verilmektedir [61].



Şekil 3.15 Çeşitli çapraz bağlanma türleri [61]

Çapraz bağlar oluşturmuş kauçuk ile az çapraz bağlı kauçukların mekaniksel özellikleri birbirlerinden farklılık arz etmektedir. Genel olarak vulkanize olmuş ve olmamış olarak bir tablosunu çıkarttığımızda Çizelge 3.5’de gösterildiği gibi özellikler sunmaktadır [2].

Çizelge 3.5 Vulkanize olmuş ve olmamış kauçukların mekaniksel özellikleri [2]

Vulkanize olmamış	Vulkanize olmuş
Yumuşak	Sert
Yapışkansız	Yapışkan değildir
Düşük mukavemet	Yüksek mukavemet
Yüksek kalıcı deformasyon	Düşük kalıcı deformasyon
Çözünür	Çözünmeyebilir veya az çözünür
Isıdan etkilenir	Isıdan az etkilenir
Termoplastik özellikler	Elastik özellikler

3.6.1. Vulkanizasyon kimyasalları

Kauçuk hamurunun çapraz bağları oluşturulurken hızlandırıcılar, çapraz bağlayıcı ajanlar, aktivatörler, geciktiriciler işlem süresine ve yapıya etki etmek için tercih edilmektedirler [2]. Seçilen aktivatörler hamurdaki açık yapıyla atomlarla kükürt arasında bağların kurulmasında etkilidirler [41]. Kauçuğu boyayabilmek için içerisine atılan çeşitli CaO, MgO, PbO, ZnO gibi bileşikle tanımlanmış yapılardır. Çinko oksit, stearik asit gibi bileşikler aktivatör olarak değerlendirilmektedir [62].

Geciktiriciler, hamurun erken işlem aşamasında yanmasını engellemek için vulkanizasyon hızını yavaşlatmakta kullanılmaktadırlar [2]. Daha sonra eklenen hızlandırıcılar ve aktivatörlerin etkileşimiyle aktif bir sülfürizasyon ajanları oluşmaktadır. Oluşan bu yapı bağ kurulmasına önemli oranda etki etmektedir [41]. Hızlandırıcılar işlem süresine etki etmesine göre yavaş, orta hızlı, yarı ultra hızlı ve ultra hızlı olarak sınıflandırılabilirler.

DM (Dibenzothiazole Disulfide) çeşitli kauçuklara eklenerek süreci kısaltmada ve bileşiği plastikleştirek pişmeyi geciktirmek için tercih edilmektedir. Moleküler formülü $C_{14}H_{18}N_2S_4$ ’dür [2].

MBT (Merkapto 2 Mercaptobenzotiyaz) yarı ultra hızlıdır kategorisinde yer almaktadır [2]. MBT, % 96 saflıkta ve leke bırakmayan organik hızlandırıcıdır [30].

CZ (N-Cylonexyl 2 Benzothiazolesulpenamide) orta hızlı hızlandırıcı olarak süreci kısıltırken yapıya sertlik kazandırmaktadır. Yaklaşık olarak 2 mm zerrecik boyutunda olarak kükürt veya ultra hızlandırıcı türleriyle de kullanılabilirler. CZ, $C_{13}H_{16}N_2S_2$ kimyasal yapılı hızlandırıcı çeşitli kauçuklarda sıklıkla kullanılabilen bir aktivatördür [2].

Difenil Guanidin (DPG) % 94 saflıkta, beyazımsı, 1,5-2,5 mm boyutunda olarak eklendiği kauçuğun kıvamını ve hacmini artırabilmektedir. Kimyasal formu $C_{13}H_{13}N_3$ olarak kükürt ve diğer hızlandırıcılarla uygulanabilmektedirler [2].

Polietilen Glikol (PEG 4000); Çözücü, plastikleştirici ve kıvam artırmak için tercih edilirler. Silika içeren bileşiklerde silikaların dağılımlarının kolaylaştırarak ve çapraz bağ yoğunluğunun attırmada rol almaktadır [2].

Koruyucular, hamur bileşiğinin tokluğunu artırmak maksadıyla içerisine katılan oksitlenmeden koruyan yapılardır. Bu özelliklerinin yanında yaşlanma zamanının artmasına olumlu etki yapmaktadırlar [2].

4.1. Ceviz Kabuğu Külleri ve Kozalak Küllerinin Hazırlanışı

Ceviz kabukları ve kozalak ayrı ayrı zamanlarda taş değirmende öğütülerek küçük parçalar halinde ufalanmışlardır. Oluşturulan küçük parçalar, 600 ° C’de 8 saat boyunca kapalı çelik bir kap içerisinde Şekil 4.1.a’da verilen tav fırınında (Nevola marka) yakılarak kül (karbürize) haline dönüştürülmüştür. Karbürize edilmiş ceviz ve kozalak külleri tamamen soğuduktan sonra, 11000 dev/dk hızla çalışan çelik gövdeli Süper Mikser marka SM 132 model bir öğütücü yardımıyla tane boyutları küçültülmüştür. Tane küçültmesi yapılan küller Şekil 4.1.b’de verilmekte olan mekanik elek sallama cihazından geçirilerek tane 10-20 µm boyutlarına ayrılmıştır.

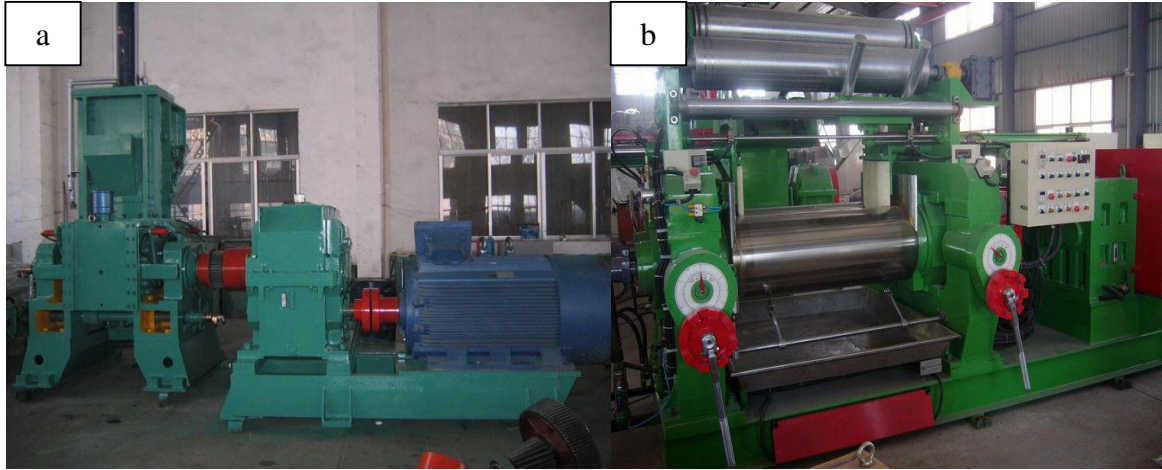


Şekil 4.1. a) Nevola marka ısıl fırın b) LBS utest model elek sallama cihazı

4.2. Hamur Bileşiminin Hazırlanışı ve Vulkanizasyon

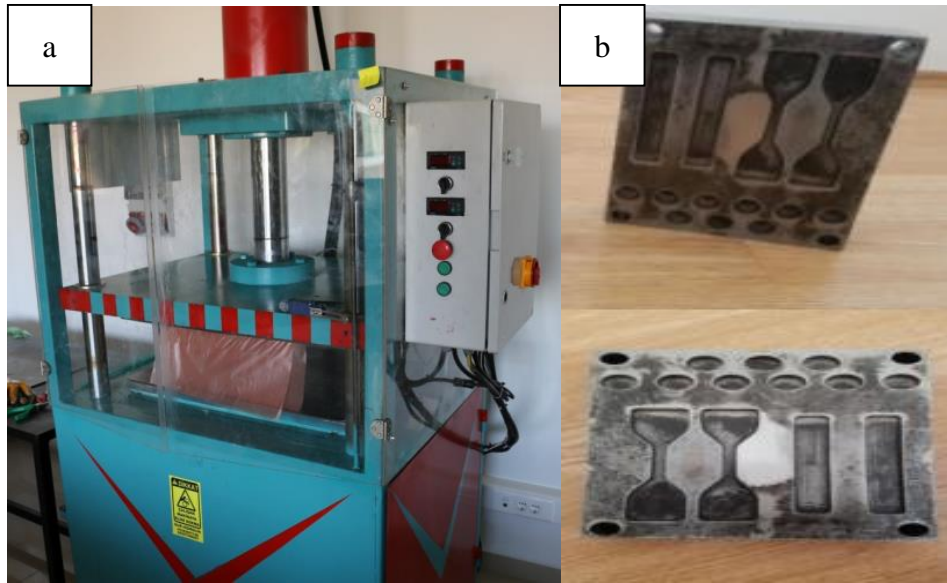
Deneyde tercih edilmiş olan hamur bileşikleri 5 dakika boyunca 80 °C sıcaklıkta ve 60 dev/dk laboratuvar tipi banburyde homojen bir bileşik olacak şekilde karıştırılmışlardır. Laboratuvar tipi banbury karıştırıcısı Şekil 4.2.a’da verilmektedir. Karıştırılan hamur oda şartlarında 24 saat boyunca şartlandırılmıştır. Daha sonra SBR kauçuk açık karıştırıcıda (Güncaanlar marka) karbon siyahına ek olarak % 0, % 5, % 10 ve % 15 oranlarında ceviz kabuğu külü ve kozalak külleri farklı oranlarda bileşiklere ilave edilerek karıştırma işlemine

5 dakika daha devam edilmiştir. Şekil 4.2.b’de Flame marka 560x1530 mm model gösterilmektedir. Son olarak çapraz bağların oluşmasında rol oynayacak olan kükürt, proses kolaylaştırıcılar, yaşlanma önleyiciler, vulkanizatörler eklenerek karıştırma işlemi 2 dakika kadar daha uzatılmıştır. Toplamda karıştırma işlemi 12 dakika boyunca 60 °C sıcaklıkta ve 40 dev/dk hızında gerçekleştirilerek işlem tamamlanmıştır.



Şekil 4.2.a) Banbury tipi karıştırıcı b) Çift silindirli karıştırıcı

Karıştırma işleminden sonra hamur karışımı 180x120x3 mm boyutlarındaki sıcak pres kalıplarında 160 °C ve 16 MPa basınç altında 6 dakika bekletilerek vulkanizasyon süreci tamamlanmıştır. Şekil 4.3.a’da deneyde kullanılmakta olan vulkanizasyon presi ve Şekil 4.3.b’de vulkanizasyonda kullanılan kalıp gösterilmektedir.



Şekil 4.3.a) Vulkanizasyon presi b) Vulkanizasyonda kullanılan kalıp

4.3. Deneysel Yöntemler

Gerçekleştirilen bütün deneyler ve şartlandırma işlemleri, kauçuk esaslı ayakkabı taban malzemeleri için belirlenen ISO normlarına uygun olarak Necmettin Erbakan Üniversitesi Seydişehir Ahmet Cengiz Mühendislik Fakültesi laboratuvarlarında ve BİTAM Merkezi test laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

Testler elastomer malzemeler üretildikten 24 saat sonra yapılmıştır. Numuneler test edilmeden önce standartlara göre, 23 °C’de (± 2 °C Sıcaklık toleransı) ve % 50 bağıl nemde bekletilmiştir.

4.3.1. Çapraz bağ yoğunluğunun ölçülmesi

Kauçuk matrisli bileşiklerin çapraz bağ yoğunlukları şişme ölçümlerinden; Mooney-Rivlin çizimlerinden, Young modülü ölçümlerinden, Sıcaklık-Taramalı Gerinim Gevşemesi analizinden, dinamik testlerden ve pulsNMR spektropi tekniğinden hesaplanabilmektedir [63]. Çizelge 4.3’de çapraz bağ yoğunluklarının hesaplanmasında kullanılan ürünlerin temin edildikleri firmalar, miktarları ve yoğunlukları verilmektedir.

Çizelge 4.3 Çalışmada kullanılan ürünlerin özellikleri

Madde	Temin Edilen Firma	Yoğunluk (g/cm ³)
Aseton	Kozmopleks Magazacılık A.Ş.	0,79
Kloroform	Bereket Kimya	1,48
Parafilm	Süber Cam Lab. Malzemeleri İmalatı ve Kimyasal Maddeler Sanayi Tic. Ltd. Şti.	-

Deneyde işlemlerin daha rahat yapılabilmesi için ağırlık ve hacimce birbirlerine yakın numune boyutlarından kesitler seçilmiştir. Alınan numunelerin kuru ağırlıkları 0,001 gram hassasiyetli Kern marka hassas terazi ile gözlemlenmiştir. Hassas terazinin çalışma sıcaklıkları 5-35 °C arasında olup 250 grama kadar ölçüm yapabilmektedir. Şekil 4.4’de Kern marka terazi ile numune ağırlığının ölçümü gösterilmektedir.



Şekil 4.4 Kern marka hassas terazi

Kuru ölçme işlemi gerçekleştirildikten sonra küçük kesilmiş olan numuneler aseton ile beher içerisine eklenmiştir. Beheri alüminyum folyo ile ağzı kapatılarak hava geçirgenliği engellenmek için sarılmıştır. Daha sonra alüminyum folyo parafilm ile kaplanır. Şekil 4.5’de gösterilmekte olan WN-H550 model dijital ısıtmalı manyetik balıklı karıştırıcı ile parçacıklar 24 saat boyunca karıştırılma işlemine tabi tutulurlar.



Şekil 4.5 Denede kullanılan WN-H550 model manyetik karıştırıcılar

Karıştırma işleminde çapraz bağ oluşumu göstermeyen ama bileşiğe eklenmiş bileşenler aseton ile bileşikten arındırılmıştır. Denede kullanılan 20 litreye kadar karıştırabilme kapasiteli dijital ısıtmalı WN-H550 model manyetik karıştırıcılar ve deney numune örnekleri gösterilmektedir. Dijital ısıtmalı manyetik karıştırıcı 5-50 °C arasında çalışabilmekte olup 200-2000 rpm arasında karıştırabilen ve 10 rpm’lik adımlarla artıp azalabilen bir manyetik karıştırıcıdır.

Ceviz kabuğu ve kozalak kl dolgulu numuneler 24 saat karıştırıldıktan sonra beherden alınarak hızlıca Nevola marka fırında etüv edilirler. Nevola marka ısıf fırında numunler 70 °C sıcaklıkta olarak 24 saat boyunca kurutulmuşlardır. Şekil 4.6'da Nevola marka fırında kurutulan numunelerin görüntüsü verilmektedir.



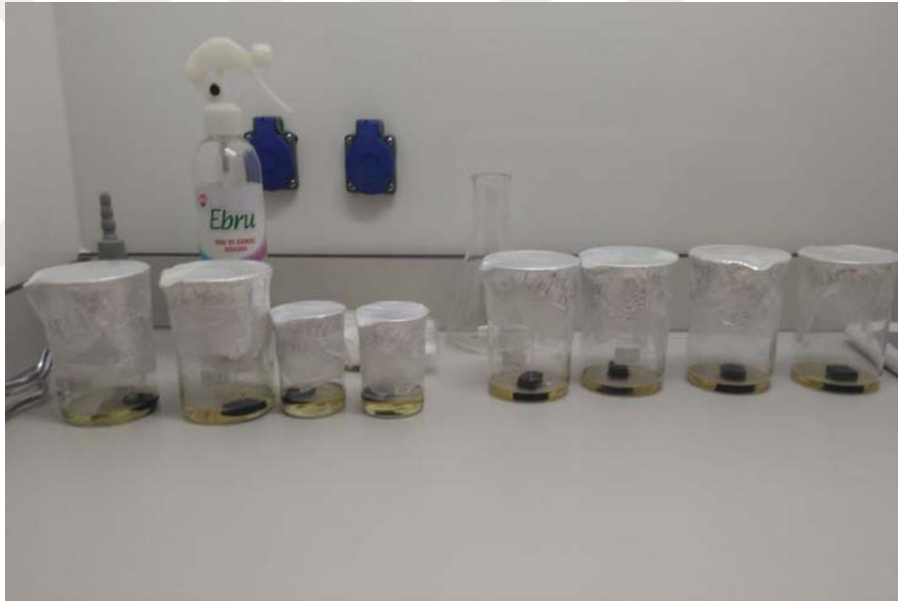
Şekil 4.6 Deneyde kullanılan Nevola fırında kurutlan numunler

Fırında kurutulduktan sonra parçalar tekrar hassas terazi ile lçřtkten sonra verileri kaydedilmiştir. SBR 1502 kauçuk matrisli kozalak külü ya da ceviz kabuğu kl dolgulu bileşiklere kloroform üzücü seşildikten sonra her bir numune için ayrı ayrı beher içerisine eklendikten sonra 72 saat boyunca Şekil 4.7'de gösterilmekte olan çeker ocakta numuneler muhafaza edilmiştir.



Şekil 4.7 Deneyde kullanılan řeker ocak

Çözücü 1 grama 20 mililitre olacak şekilde eklenmiştir. Kloroform çözücünde bekleyen parçalar 72 saat sonucunda çözücünden ayrıştırılarak tekrar hassas teraziyle ölçülmüştür. Çözücü teraziye konulurken elle temas etmemesi gerekmektedir. Bu sebeple işlemler gerçekleştirilirken laboratuvar eldivenleri kullanılmıştır. Ölçülen veriler en kısa sürede kaydedilmiştir. Hassas terazide ilk görülen değerler dikkate alınmıştır. Bunun sebebi kullanılan çözücünün oldukça uçucu olmasındandır. Çapraz bağ yoğunluğu az olan numunelerin daha fazla şiştiği gözlemlenmiştir. Ölçüm işlemi tamamlandıktan sonra tekrardan nevola ısı fırında 70 °C’de 24 saat kurutmaya bırakılmıştır. Son işlem olarak hassas terazi ile ölçüm gerçekleştirildikten sonra elde edilen veriler Eşlenek 4.1-4.6 arasındaki formüllerle çapraz bağ yoğunlukları hesaplanmıştır. Şekil 4.8’de alüminyum folyo ve parafilm kaplı numunelerin son hali görülmektedir.



Şekil 4.8 Çözücü içerisindeki numunelerin son hali

Bileşiklerin çapraz bağ yoğunlukları temelde denge hacim şişme eşitliğiyle (Flory-Rehner) hesaplanmaktadır. Uygulamada kauçuk bileşiğine eklenen çözücüyle yapının şişirilmesine dayanmaktadır. Çapraz bağlanmanın görüldüğü noktalar arasında polimer zincirleri uzadıkça elastik toparlanma kuvvetleri ters orantılı olarak değişmektedir. Bu nedenden ötürü şişmenin yüksek olduğu numunelerde çapraz bağ yoğunluğunun daha az olduğu bilinmektedir. Şişirme metoduyla kauçuk bileşiği çözücü sıvı içerisinde bir süre bekletilmiştir. Kauçuğun çözücü ortamdaki şişme oranına bağlı olarak oluşan çapraz bağ

yoğunluğu Eşlenek 4.1'de verilen Flory-Rehner eşitliğinden yararlanılarak hesaplanmıştır [63, 64].

$$V_e = \frac{-[\ln(1 - V_2) + V_2 + \chi_2^2]}{V_s[V_2^{1/3} - \frac{V_2}{2}]} \quad (4.1)$$

Burada;

- V_e : Çapraz bağ yoğunluğu (mol/cm³)
- V_2 : Şişmiş numunenin hacim fraksiyonu
- V_s : Çözücünün molar hacmi (cm³/mol)
- χ : Bileşik-çözücü etkileşim parametresi

Şişmiş numune hacim fraksiyonunu bulabilmek için şişme ölçümlerinin verilerinden yararlanılmaktadır. Çapraz bağ yoğunluğu ölçülecek olan numuneden katkı maddelerini önemli bir miktarını uzaklaştırabilmek için 24 saat boyunca aseton çözücü içerisinde ekstrakte işlemi gerçekleştirilmiştir (w_{in}). Numune bekleme işleminden sonra etüvde kurutulup oda sıcaklığında tartılmaktadır. Numuneye ait şişme derecesi için bileşik-çözücü etkileşim parametresi (χ) bilinen çözücüde 72 saat ekstrakte edilir. İşlem süresi dolduğu anda numune üzerinde fazla bulunan çözücü kâğıtla kurulandıktan hemen sonra tartılma işlemine alınmıştır (w_s). Şişmiş numune, kullanılan çözücünün buharlaşma sıcaklığı dikkate alınarak etüvden sabit tartıma gelinceye kadar kurutulur. Oda sıcaklığında soğutulan numunenin verisi kaydedilir (w_{ds}) ve şişme derecesi (Q), Eşlenek 4.2 yardımıyla hesaplanır.

$$Q = \frac{w_s}{w_{ds}} - 1 \quad (4.2)$$

Şişmiş bileşik numunesine ağırlık fraksiyonuyla (w_2) şişme derecesi (Q) arasındaki bağıntı Eşlenek 4.3 ile hesaplanmaktadır.

$$w_2 = \frac{1}{1+Q} \quad (4.3)$$

Şişmiş numuneye eklenen çözücünün ağırlık fraksiyonu (w_1) Eşlenek 4.4 formülüyle kolayca bulunabilmektedir.

$$w_1 = 1 - w_2 \quad (4.4)$$

Eşlenek 4.3 ve Eşlenek 4.4'ten hesaplanan ağırlık fraksiyonları bileşiğin yoğunluğu ve çözücünün yoğunluğu ile birlikte Eşlenek 4.5'te verilmekte olan denklemlerle şişmiş numunenin hacim fraksiyonu (V_2) bulunmuş olmaktadır.

$$V_2 = \frac{w_2 / d_2}{w_2 / d_2 + w_1 / d_1} \quad (4.5)$$

Bileşik-çözücü etkileşim parametresi (χ) ise birçok bileşik-çözücü için literatürden bulunabilmektedir. Bu değer kloroform-epdm için 0,491483 olarak literatürden alınmıştır. Kloroformun molar hacmi 106,27 cm³/mol olarak kullanılmıştır [14].

Flory-Rehner formülü teorik yöntem olarak en yakın CLD (Cross-Link Density) verileri vermesine rağmen uzun zamanda gerçekleşmesi, uygulama sıkıntısı ve tekrarlanabilme eksiklikleri ve bileşik-çözücü etkileşim parametre ihtiyacında bu yöntemin dezavantajlarıdır.

Çapraz bağ yoğunluğu bulunurken bağıl olarak karşılaştırıldığında sadece şişme seviyelerinin araştırıldığı, çözünen ve çözünemeyen fraksiyonların hesaplanabildiği metotlar bulunmaktadır.

Dolgu içermeyen kauçuklarda şişme yöntemiyle çok hassas ölçüm verileri olarak hesaplanabilmektedir. Günlük hayatta ise genellikle kauçuk matrisi dolgu bileşikli olarak değerlendirilmektedir. Bu sebeple rijit dolgu birimlerinin çapraz bağlı ağ yapısı içinde yönelimi, dolgu ara yüzeylerinin kauçuk matrisiyle fiziksel ve kimyasal etkileşimi çapraz bağ yoğunluk hesaplanmasını etkileyen faktörlerden biridir.

Karbon siyahına içeren kauçuklu bileşiklerde Eşlenek 4.1'deki şişmiş numune hacim fraksiyonu (V_2) değerinin ampirik bir eşitlik ile düzeltilerek hesaplanması, daha doğru çapraz bağ yoğunluğu sonuçlarına ulaştırmaktadır. Bu düzeltme Kraus düzeltmesi (Krauscorrection) olarak adlandırılmakta olup Eşlenek 4.6'daki gibidir.

$$\frac{V_2}{V_{2f}} = 1 - m\phi(1 - \phi) \quad (4.6)$$

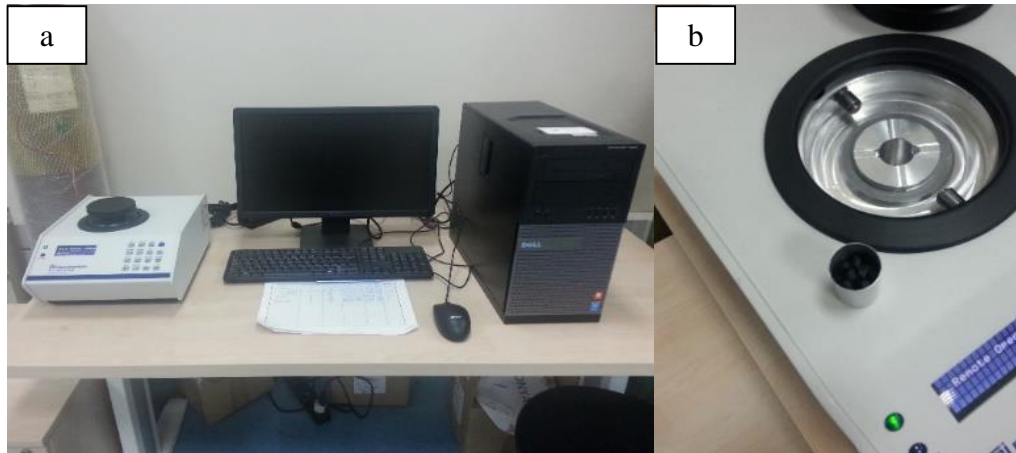
Burada;

- V_2 : Şişmiş numunenin hacim fraksiyonu
- V_{2f} : Dolgu içeren vulkanize olmuş bileşik için geçerli V_2 değeri
- m : Kauçuk- Dolgu etkileşim parametresi
- ϕ : Dolgunun hacim fraksiyonudur.

Bu yaklaşımla, farklı örnek çalışmalara benzer şekilde karbon siyahı için yoğunluk değeri $1,8 \text{ g/cm}^3$ olarak alınmıştır. Dolgu hacim fraksiyonu hesaplanmasında bileşiğin yalnızca kauçuk ve dolgudan oluştuğu düşünülerek ham kauçuğun bileşiğinin yoğunluğu ele alınmaktadır [65].

4.3.2. Yoğunluk ölçümleri

Üretilecek son ürün malzemelerin daha az enerji harcayarak üretilmesi, kolay taşınma ve kolay monte edilebilmeleri için hafif olmaları bütün endüstri sektörlerinde istenilen bir durumdur. Şekil 4.9'da ceviz kabuğu küllü ve kozalak küllerine sahip olan bileşiklerin yoğunluklarını belirlemek için Micromeritics AccuPyc II 1340 model Gaz piknometre ünite sistemi gösterilmektedir.



Şekil 4.9 Gaz Piknometre ünite sistemi

Deneysel çalışmada AS 60/220.R2 model 10–40 °C aralığında çalışmakta olan ve 0,000001 mg hassasiyetli hassas terazi ile üretilen bileşiklerin ağırlıkları ölçülmüştür. Hassas terazinin kapasitesi 220 gramdır. Şekil 4.10’da kül takviyeli bileşiklerin ölçüldüğü terazi gösterilmektedir.



Şekil 4.10 Çalışmada kullanılan AS 60/220.R2 model hassas terazi

Üretilen numunelerin gerçek yoğunluklarının bulunabilmesi için AccuPyc II 1340 gaz piknometresi ile gaz deplasman değişim farkı ölçülmüştür. Cihaz 15-50 °C sıcaklıklarında çalışabilmekte ve 0,01’den 350 cm³ hassasiyetle yoğunluk ölçmektedir. Cihaz Boyle kanunu kullanarak basınç ile hacim oranındaki değişimden faydalanılarak içerisine atılan parçaların hacmini bulmaktadır. Hassas terazide ölçülen ağırlık ölçümünün test cihazında kullanılmasıyla numunelerin gerçek yoğunluk değerleri bulunmuştur.

Üretilmiş olan numune kabın içerisine sıgacak şekilde küçük parçalara ayrılarak parçalanmıştır. Gaz piknometresi içerisinde bulunan sabit ve kapalı kap ortamına eklenen numune parçaları üzerine yüksek saflıkta helyum gazı püskürtülmüştür. Sabit kabın ve eklenen miktardaki helyum gazının hacimleri bilindiği için ikisi arasındaki farktan yararlanılarak üretilmiş olan ürünlerin gerçek hacimleri bulunmuştur. Hassas teraziden elde edilen kütle bilgisiyle oranlandığında üretilen ceviz kabuğu ve kozalak kül dolgululu bileşiklerin yoğunlukları hesaplanmaktadır. ISO 5676 standardına göre, elastomer malzemelerde en yüksek yoğunluk değeri 1,5 g/cm³ olması istenmektedir.

4.3.3. Sertlik ölçümleri

Tronic marka LAC-YJ model, ISO 868 standartlarına uygun AFFRI 3001 model durometre ile gerçekleştirilmiştir. Durometre 0-100 Shore A arası $\pm 0,5$ duyarlıkla sertlikleri ölçebilmektedir. Şekil 4.11’de sertlik ölçümlerinin yapıldığı cihaz gösterilmektedir.



Şekil 4.11 Sertlik ölçümünde kullanılan LAC-YJ model durometre (Shore A)

Standartlarda belirtildiği üzere numune kalınlıkları 6-30 mm çapında olması istenilmektedir. Numunelerin sertlikleri üretilme işleminden 48 saat sonra oda sıcaklığında her bir numunenin 5 farklı noktasından sertlik değerleri alınarak ölçülmüştür. Ölçülen değerlerin ortalaması alınarak sonuçlar elde edilmiştir.

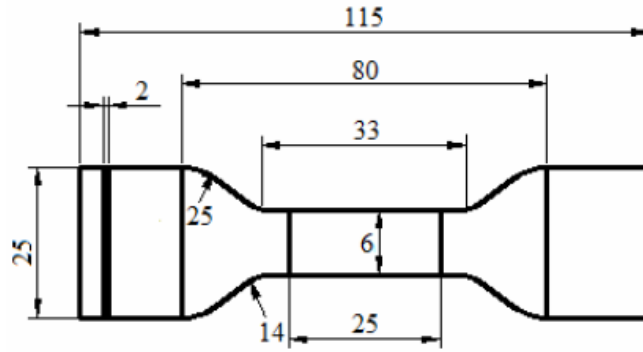
4.3.4. Çekme ve birim uzama testleri

Üretilen numunelerin mekanik özellikleri belirleyebilmek için çekme testi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, tek eksenli bir çekme metodu kullanılmıştır. Kopma dayanımı ve birim uzaması deneyleri için çekme hızı 10 mm/sn de yapılmıştır. Deneyler ISO 37 normuna göre Şekil 4.12.a’da gösterilen Shimadzu marka AGS-X Floor model çekme cihazında yapılmıştır. Şekil 4.12.b’de çekme cihazının çekme çenesine yerleştirilmiş deney numune görüntüsü gösterilmektedir.



Şekil 4.12.a) Deneysel çalışmada kullanılan çekme cihazı b) Çekme çenesi

ISO 37 standartlarına göre istenilen numune boyutları Şekil 4.13’de gösterilmektedir.



Şekil 4.13 ISO 37 normuna uygun çekme numunesi

Testte kullanılacak olan parçalar 115 mm boyutunda papyonlar şeklinde levhalardan kesilerek hazırlanmıştır. Şekil 4.14’de de görüldüğü gibi 25 mm’lik bölge testin sonuçlarının belirleneceği alandır. Birim uzama miktarı Eşlenek 4.7’de verilen bağlantıyla hesaplanmıştır.

$$\delta = \frac{L_s - L_o}{L_o} * 100 \quad (4.7)$$

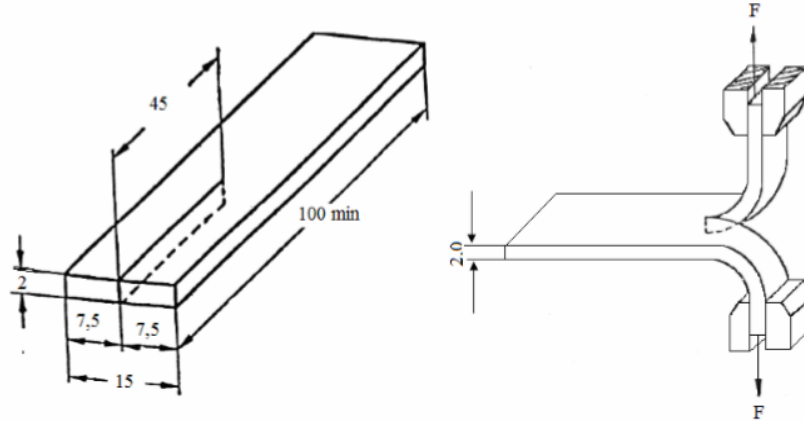
Kopma dayanım ise uygulanan kuvvet ile ilk kesit alanı Eşlenek 4.8'de formülle hesaplanmıştır.

$$\sigma_{\max} = \frac{F_{\max}}{A_o} \quad (4.8)$$

4.3.5. Yırtılma testleri

Elastomer malzemelerde ayakkabı tabanlarına uygulanan ISO 34-1 standartlarına göre yırtılma testi uygulanmıştır. Standartta belirtilen ölçülerde hazırlanan numuneler 250 N yük altında $8 \pm 0,8$ mm/sn hızda yırtılmışlardır. Şekil 4.14'de ISO 34-1'e göre numune ölçütleri verilmektedir.

Numunelerin üretiminden 24 saat sonra 23 ± 2 °C ve % 50 bağıl nem oranı olan bir ortamda gerçekleştirilmiştir. Deneyde Shimadzu marka AGS-X Floor model cihazla gerçekleştirilmiştir. Her bir bileşik grubuna ait olan 3 numunenin ortalaması alınarak yırtılma dayanımları bulunmuştur.



Şekil 4.14 TS 4698 ve ISO 34-1'e uygun numune ölçütleri gösterimi

Yırtılma, fermuar tipindeki numunelerin ortasındaki kesik bölgeden gerekli olan kuvvetin deney parçası kalınlığına oranıdır. Yırtılma dayanımı uygulanan yırtılma kuvvetiyle numunenin et kalınlığı arasındaki bağıntıyı içeren Eşlenek 4.9 formülüyle hesaplanmıştır.

$$T_s = \frac{F}{t} \quad (4.9)$$

4.3.6. Taramalı Elektron Mikroskobu ile görüntüleme (SEM)

Hazırlanan bileşiklerin mikro yapı incelemelerinde taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. SEM çalışmalarından önce numune yüzeylerine 5 nm kalınlığında altın kaplama yapılmıştır. Kaplama işleminde Şekil 4.15’de gösterilen Denton Vacuum Desk V model cihazla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.15 Dentom Vacuum Desk V model kaplama cihazı

Şekil 4.16’da mikro yapı SEM çalışmalarının yapıldığı, Necmettin Erbakan Üniversitesi BİTAM Merkezinde bulunan Hitachi VP-SEM SU1510 model cihazın görüntüsü verilmiştir.



Şekil 4.16 Hitachi VP-SEM SU1510 model SEM ünite sistemi

4.3.7. Birim maliyet analizi

Elastomerik malzemelerde üretim giderlerinin doğrusal olarak bir artış göstermemesi büyük bir problemdir. Bu durum üretici ve tüketici sınıfında olumsuzluklara sebebiyet vermektedir. Özellikle sınırlı miktarda üretilebilen doğal kauçuk ve kullanılan karbon siyahı gibi petrol türevli dolguların dolar ve spekülasyonlarla dalgalanması belirsizliği daha da artırmaktadır. Fiyatlar birçok faktöre bağlı olarak değişkenliklere sahip olabilmektedir.

Bileşiklerin birim fiyat analizleri yapılırken, bileşiklerde kullanılan dolgu ve katkı malzemelerinin fiyatları 1 \$ = 6 TL olarak hesaplanmıştır. Bileşiklerde kullanılacak olan dolgu ve katkı maddeleri Konya'da üretildiğinden, kullanılan dolgu malzemelerinin, nakliye ücretleri bileşiklerin maliyetine eklenmiştir.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada SBR matrisli bileşiklere farklı oranlarda ceviz kabuğu ve kozalak külleri ilave edilerek 7 farklı bileşik hazırlanmıştır. Hazırlanan bileşimler içerdikleri dolgu maddelerine göre ceviz kabuğu külleri (CKK5- CKK10- CKK15), kozalak külü (KK5- KK10- KK15) ve orijinal (O) olarak isimlendirilmiştir. Bileşiğin yoğunluk, sertlik, kopma dayanımı, uzama miktarı, yırtılma dayanımı özellikleri incelenmiştir. Bunun yanında hazırlanan bileşiklerin birim maliyet analizi yapılmıştır. Elde edilen veriler birbirleriyle ve standartlara uygun olarak mukayese edilmiştir.

5.1 Çapraz Bağ Yoğunluk Sonuçları

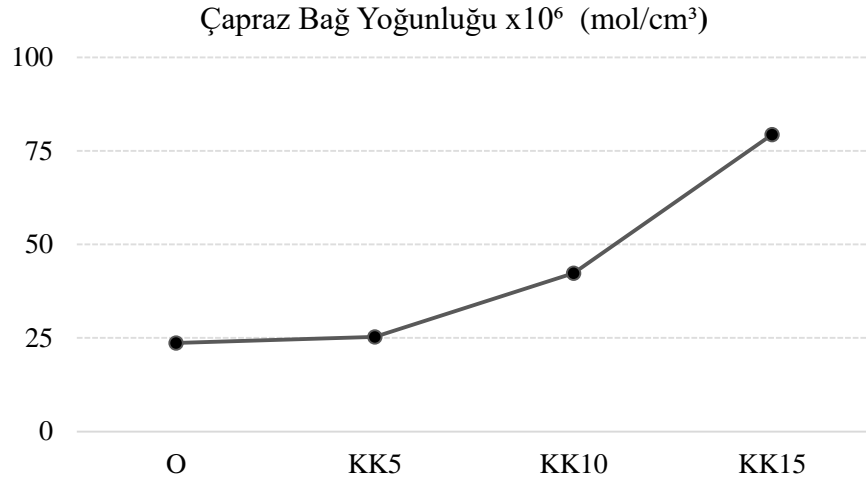
Çizelge 5.1’de orijinal, ceviz kabuğu ve kozalak kül dolgulu bileşiklerinin çapraz bağ yoğunluğunun hesaplanmasında kullanılmak üzere aseton sonrası, kloroform sonrası ve kurutma sonrasında numuneler tartılarak Çizelge 5.1 oluşturulmuştur. Flory-Rehner eşitliklerinde belirtilen formüllerinde yerlerine yazılarak çapraz bağ yoğunlukları hesaplanmıştır. Bileşik-çözücü etkileşim parametresi 0,491483 ve çözücünün molar hacmi 106,2 olarak literatür araştırmasından alınarak kullanılmıştır [14].

Çizelge 5.1 O, CKK ve KK dolgulu bileşiklerin çapraz bağlanma denklem verileri

Bileşikler	O	CKK5	CKK10	CKK15	KK5	KK10	KK15
Aseton sonrası tartım (w_i , g)	0,373	0,584	0,613	0,634	0,574	0,58	0,604
Kloroform sonrası tartım (w_s , g)	2,316	3,524	3,448	3,276	3,41	2,963	2,495
Kurutma sonrası tartım (w_{ds} , g)	0,341	0,533	0,551	0,573	0,514	0,537	0,562
Şişme derecesi (Q, %)	5,791	5,611	5,257	4,717	5,634	4,517	3,43
Bileşik ağırlık fraksiyonu (w_2)	0,147	0,151	0,159	0,174	0,15	0,181	0,225
Çözücü ağırlık fraksiyonu (w_1)	0,852	0,848	0,84	0,825	0,849	0,818	0,774
Bileşik yoğunluğu (d_2 , g/cm ³)	0,94	0,94	0,94	0,94	0,94	0,94	0,94
Çözücü yoğunluğu (d_1 , g/cm ³)	0,867	0,867	0,867	0,867	0,867	0,867	0,867
Bileşik hacim fraksiyonu (V_2)	0,137	0,141	0,149	0,163	0,14	0,169	0,211
Çözücü molar hacmi (V_s , cm ³ /mol)	106,2	106,2	106,2	106,2	106,2	106,2	106,2
Çapraz bağ yoğunluğu (V_e , mol/cm ³)	23,64	25,48	29,70	38,27	25,24	42,33	79,40

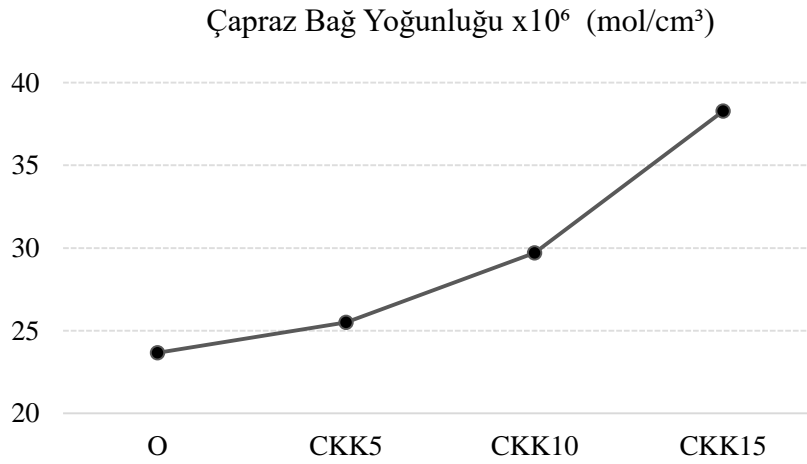
SBR 1502 matrisli bileşiklerin çapraz bağ yoğunlukları, Şekil 5.1’de kozalak külü miktarıyla sistematik olarak artışı gösterilmektedir. Elde edilen en yüksek çapraz bağ yoğunluğu KK15 bileşi için $79,40 \times 10^6$ mol/cm³’tür. Orijinal bileşikte ise bu değer $23,66 \times 10^6$ mol/cm³’tür. Buna göre % 15 oranında kozalak kül dolgusu eklenmesiyle çapraz bağ yoğunluğu 3,35 kat daha fazla artışı gözlemlenmiştir. KK5 ve KK10 için sırasıyla çapraz

bağ yoğunlukları $25,25 \times 10^6$ ve $42,33 \times 10^6$ mol/cm³ olarak ölçülmüştür. Yapılan birçok çalışmada çapraz bağ yoğunluklarıyla birlikte sertlik birim uzama kopma değerlerinin arttığı gözlenmiş olup deneysel çalışmalarda elde edilen kopma dayanımı, sertlik, birim uzama değerleri bunu kanıtlar niteliktedir [14, 25, 26, 66, 67].



Şekil 5.1 Orijinal ve kozalak kül dolgu bileşiklerin çapraz bağ yoğunlukları

SBR 1502 matrisli bileşiğin içerisinde bulunan ceviz kabuğu külü miktarıyla sistematik olarak artışı Şekil 5.2’de gösterilmektedir.

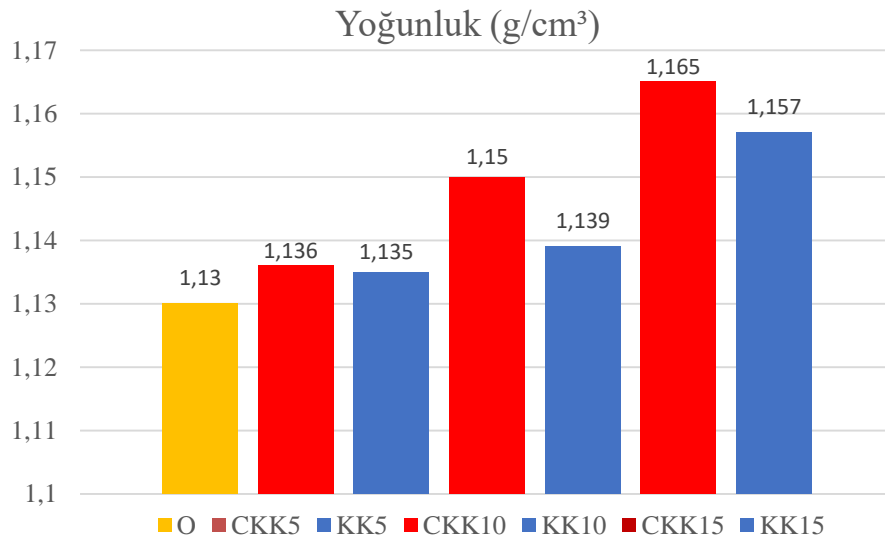


Şekil 5.2 Orijinal ve ceviz kabuğu kül dolgu bileşiklerin çapraz bağ yoğunlukları

Ceviz kabuk külü içeren bileşiklerde en yüksek çapraz bağ yoğunluğu CKK15 bileşiğinde olduğu hesaplanmıştır. Bu değer $38,27 \times 10^6$ mol/cm³'tür. CKK5 ve CKK10 da sırasıyla $25,48 \times 10^6$ ve $29,70 \times 10^6$ mol/cm³ olarak bulunmuştur. Orijinal bileşikte ise bu değer $23,66 \times 10^6$ mol/cm³'tür. Yaklaşık olarak 1,61 kat daha fazla çapraz bağ olduğu gözlenmiştir.

5.2 Yoğunluk Test Sonuçları

Kauçuk malzemelerin yoğunlukları kullanılan kauçuk miktarına, dolgu ve katkı malzemelerine göre farklılık gösterebilir. Bileşiklerin TS 5499 standardına göre en fazla yoğunluğunun 1,5 g/cm³ olması istenilmektedir. İstenilen düşük yoğunluğun az olması üreticilerin daha hafif ürünler üretme isteklerini karşılamak için uygulanmaktadır. Şekil 5.3'de yoğunluk test sonuçlarında bağlı grafikler verilmiştir.



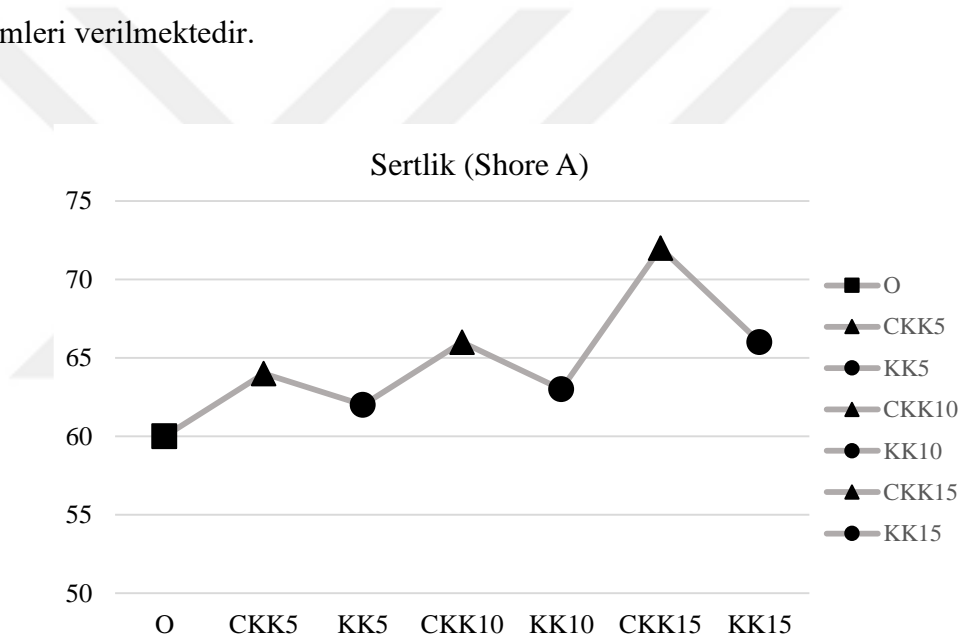
Şekil 5.3 Bileşiklerin yoğunluk test sonuçları

Yoğunluk test sonuçları incelendiğinde artan ceviz kabuğu külü ve kozalak külü içeriğine bağlı olarak yoğunlukların arttığı gözlenmiştir. En yüksek yoğunluk değeri CKK15 bileşiğine aittir. Bu değer 1,165 g/cm³ olarak hesaplanmıştır. CKK ile KK dolgulu bileşikler O bileşiğine göre kıyaslandığında, ceviz kabuğu kül dolgulu bileşiklerde sırasıyla % 5,3 - % 17,6 ve % 30,9 oranlarında, kozalak kül dolgulu bileşiklerde ise % 4,42 - % 7,96 ve % 23,9 yoğunluğu arttırdığı görülmüştür. Bileşiklere eklenen ceviz kabuğu külleri ve kozalak küllerinin yoğunluklarındaki artışın temel nedeni çalışmada kullanılan karbon siyah

dolgununun yoğunluğunun ceviz kabuğu ve kozalak külünden daha düşük olmasıdır. Yapılan bir çalışmada yoğunluğu fazla olan dolguların kullanım oranları arttıkça bileşiklerin yoğunluğunu da genel bileşiğe oranla nispeten arttırdığı görülmüştür. Dolayısıyla bu çalışma daha önceki yapılan çalışmalarla paralellik göstermektedir [66].

5.2 Sertlik Test Sonuçları

Kauçuk esaslı bileşiklerin sertlik değerlerinin belirlenmesinde kullanım alanları, iklim ve dış şartlar etkin rol oynamaktadır. Sağlık sektöründe kullanılan eldivenlerin yumuşak olması istenirken araç lastiklerinde ve ayakkabı tabanlarında kullanılan bileşiklerin sert olması istenilmektedir. Şekil 5.4’de ilave edilen dolgu ve oranlarına göre, SBR bileşiklerinin sertlik değişimleri verilmektedir.

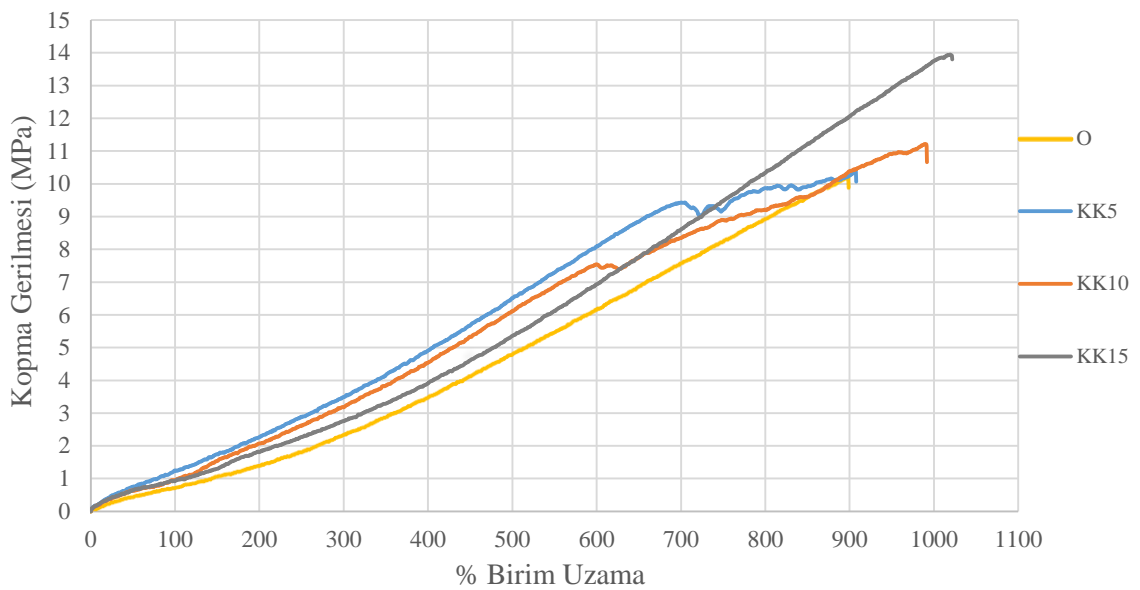


Şekil 5.4 O,CKK, KK bileşik gruplarının sertlik sonuçları

Şekil 5.4’de verilen grafik incelendiğinde en yüksek sertlik değerinin CKK 15 bileşiğine ait olduğu görülmüştür (72 Shore A). O bileşiğinin sertliği 60 Shore A iken CKK ilaveli bileşiklerin sertlik değerlerinin 62 Shore A ve 72 Shore A arasında olduğu görülmüştür. KK bileşikleri O bileşiğiyle mukayese edildiklerinde ise kozalak kül dolgulu bileşiklerde (KK5, KK10, KK15) bileşiğinin sertliği sırasıyla % 3,33, % 5 ve % 11 oranlarında artış olduğu gözlemlenmiştir. Sertlikteki artışın sebebi, karbon siyahından daha sert olan ceviz kabuğu ve kozalak küllerinin eklenmesidir. Yapılan benzer çalışmalarla elde edilen sonuçlar bu çalışmadaki sonuçlarla paralellik göstermektedir [14, 66].

5.3 Kopma Dayanım Test Sonuçları

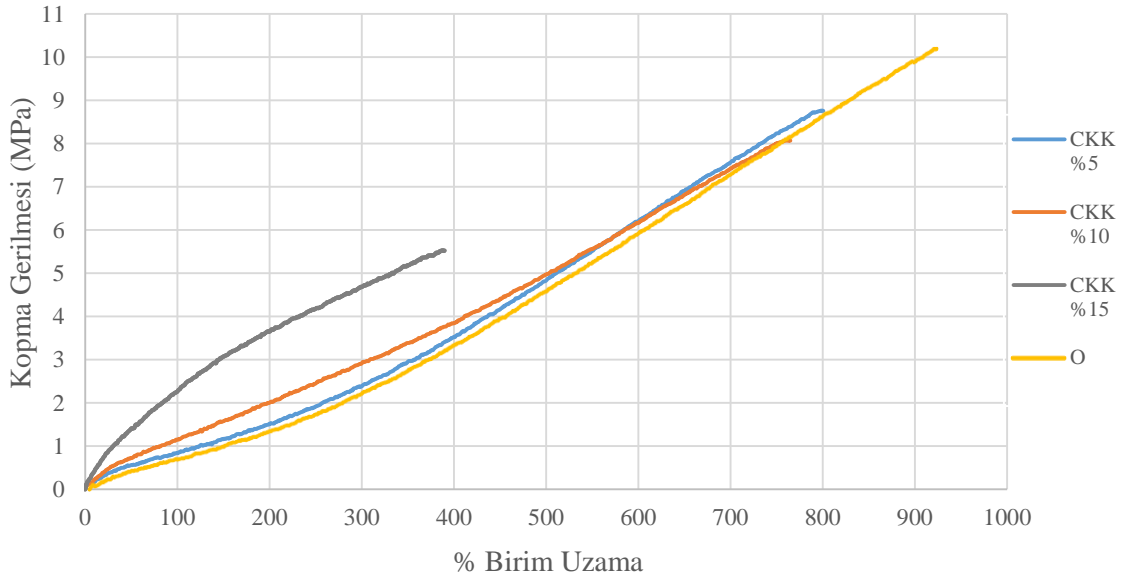
Bileşiklerin içerdikleri dolgu ve katkı miktarları, tane boyutları, ana matris uyumu, çapraz bağ kurabilme potansiyeli ve üretim metotlarıyla karakteristik özellikleri şekillenir. TS 5499 standardına göre ayakkabı tabanları için kullanılacak bileşiklerde alt limit 5,88 MPa'dır [2]. Araştırmada kullanılan kozalak kül dolgulu bileşiklerin kopma mukavemetleri Şekil 5.5'de verilmiştir.



Şekil 5.5 KK dolgulu bileşiklerin kopma gerilmeleri ve % birim uzamaları

Şekil 5.5'de kozalak kül dolgu miktarı arttıkça üretilen bileşiğin kopma dayanımının arttığı görülmektedir. En yüksek kopma mukavemeti KK15 bileşiğinde 13,95 MPa olarak ölçülmüştür. KK5 bileşiği 10,38 MPa, KK10 bileşiği ise 11,21 MPa olarak gözlemlenmiştir. Bileşiğin kopma dayanımının artmasının en önemli faktörlerinden bir tanesi çapraz bağ yoğunluğunun artmasından dolayı elde edilen sertlik değerleri, yoğunluk değerleri ve kopma dayanımları artmıştır. Nabil ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada çapraz bağ yoğunluğu arttıkça numunenin sertliklerinin ve birim uzama (kopma uzama) değerinin artacağını rapor edilmiştir [67]. Çapraz bağ sayısındaki artışın bileşiklerin matris yapısının içerisinde bulunan ana bağlar ve çapraz bağların çekme esnasında çekme yönüne doğru hareket etmesine engel teşkil etmektedir. Bu durum deney numunelerinin mukavemetini artırmaktadır [14, 26, 68]. Yapılan çalışmalarda çapraz bağ yoğunluğuna bağlı olarak

bileşiklerin kopma dayanımları, uzamaları ve yırtılma dayanımları daha dirençli olabileceği kanıtlanmıştır [25, 69]. Araştırmada kullanılan ceviz kabuğu kül dolgulu bileşiklerin kopma mukavemetleri Şekil 5.6'da verilmiştir.



Şekil 5.6 CKK dolgulu bileşiklerin kopma gerilmeleri ve % birim uzamaları

Şekil 5.6 incelendiğinde en az kopma mukavemeti, CKK15 bileşiğinde elde edilmiştir. Bu değer 5,56 MPa olarak bulunmuştur. Üretilen CKK5 ve CKK10 bileşiklerinde elde edilen kopma test sonuçları 8,76 ve 8,08 MPa olarak TS 5499 standarda göre istenilen değerin oldukça üzerinde olduğu görülmektedir. CKK15 bileşiğinin ise kabul edilebilir toleranslar içerisinde olduğunu söylemek mümkündür.

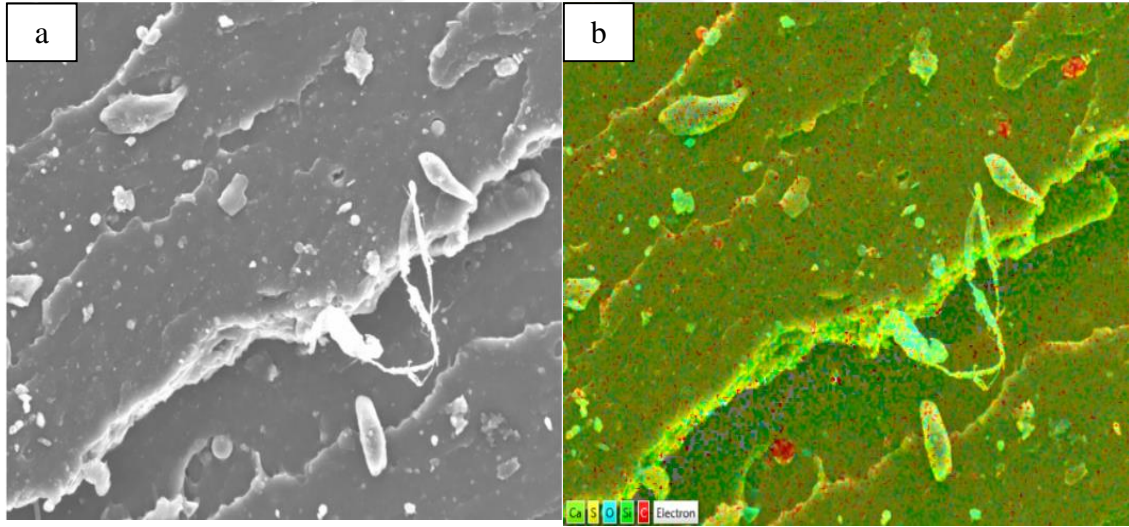
Şekil 5.6'da Ceviz kabuğu kül dolgulu bileşiklerde dolgu miktarındaki artışıyla birlikte birim uzamaların azaldığı Şekil 5.5'de de kozalak kül dolgulu bileşiklerde arttığı görülmektedir. ISO 5676 standardına göre ayakkabı tabanlarında kullanılan bileşiklerden en az % 200 birim uzama beklenmektedir. Yapılan kopma dayanım test sonuçlarına göre en yüksek birim uzama CKK15 bileşiğine ait olup % 1023'dür. Kozalak kül bileşiklerinde sırasıyla (CKK5 ve CKK10) birim uzaması % 909 ve % 994 olarak ölçülmüştür. Ceviz kabuğu kül dolgulu bileşiklerinde (CKK5, CKK10, CKK15) ise % 800, % 765 ve % 389 oranlarındadır. Orijinal karışımın birim uzaması % 918'dir. Ceviz kabuğu kül dolgulu bileşiklerde dolgu miktarındaki artışıyla bileşiğin matris-dolgu etkileşiminin azalmasından dolayı kopma dayanımı ve birim uzamasında azalışın olduğu düşünülmektedir [70]. Ceviz

kabuğu kül dolgulu bileşiklerdeki birim uzama ve kopma dayanımındaki düşüşün temel nedeni bileşiklerin ceviz kabuğu külü içerisinde bulunan potasyum miktarının fazla olmasından kaynaklanmaktadır. SEM görüntüleri incelendiğinde potasyumun bir ara yüzey oluşturduğu görülmektedir. Bu ara yüzey dolgu kauçuk etkileşimini azaltmakta ve yırtılma dayanımını birim uzamasını ve kopma dayanımını düşürmektedir. SEM görüntülerini ve yapılan literatür çalışmaları bu durumu desteklemektedir [66, 67].

5.4 Bileşiklerin Elementel Analizi ve SEM Görüntülerinin Yorumlanması

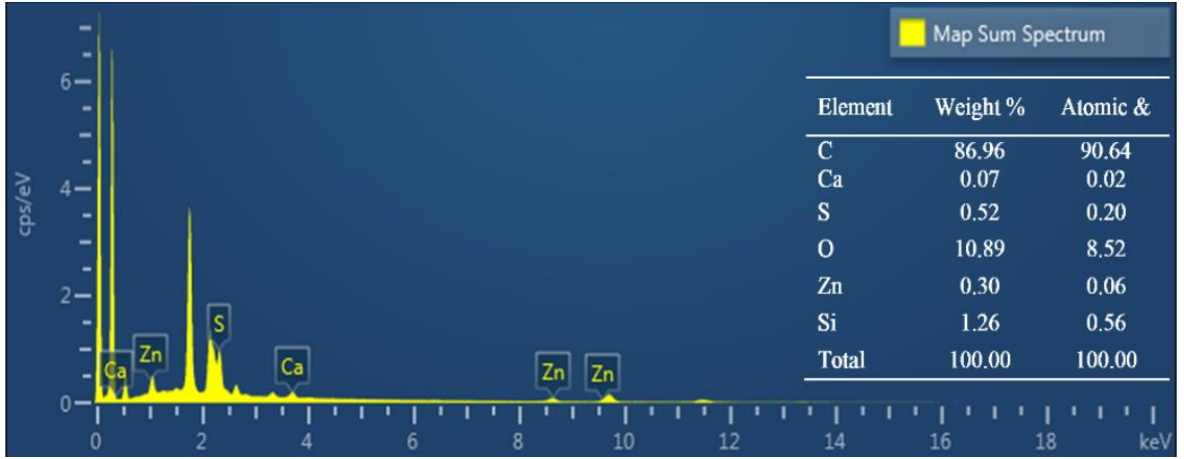
İmal edilen ceviz kabuğu ve kozalak kül dolgulu bileşiklerin çekme testi sonrası kırık yüzeyleri incelenerek kopma davranışları ve elemental içeriği hakkında bilgi sahibi olmak için SEM görüntülerine ve X-Ray MAP yöntemlerine başvurulmuştur.

5.4.1. Orijinal bileşiğin kopma yüzeyinin incelenmesi

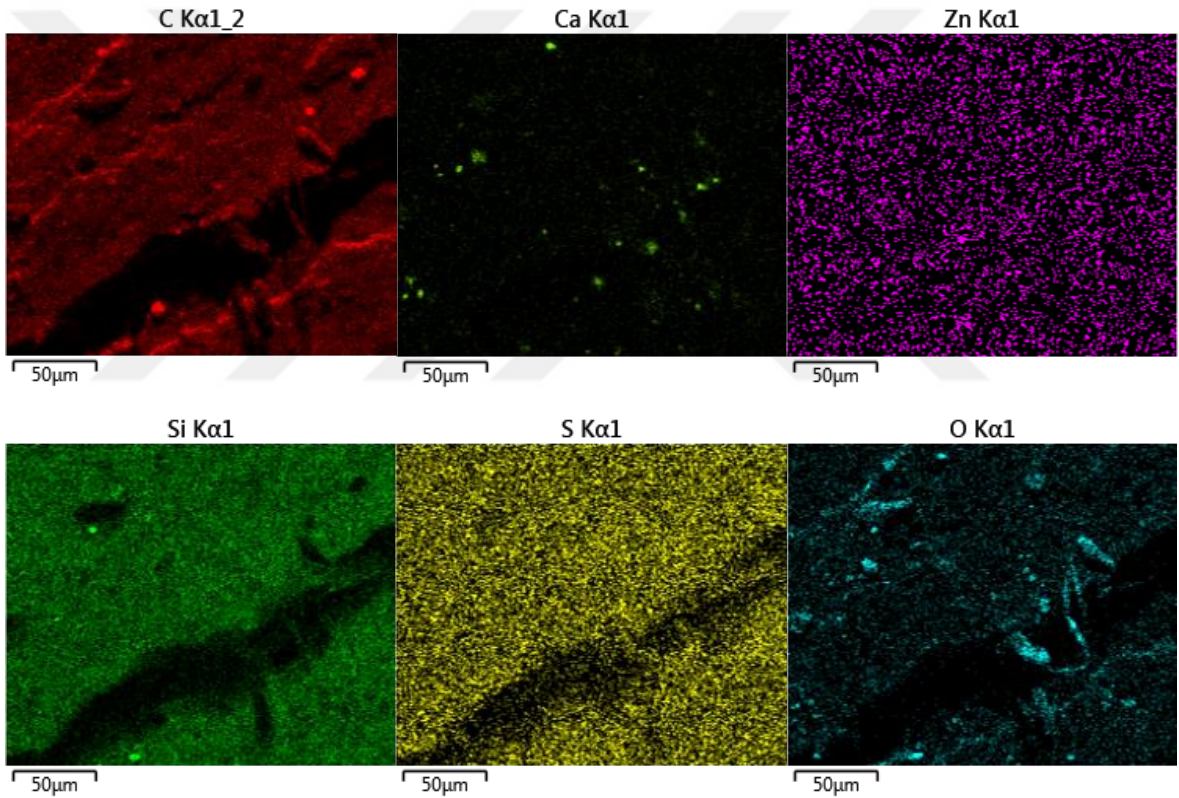


Şekil 5.7. a) Orijinal bileşiğin mikro yapısı b) Elementlerin dağılışı

Şekil 5.7’de orijinal bileşiğin kopma testinde kırılan yüzeyin EDX analizi verilmiştir. Şekil 5.8’de orijinal bileşiğin içerisinde bulunan C, Ca, S, O, Zn, Si, elementlerinden oluştuğunun elemental analiz grafiği sunulmaktadır. Bileşik içerisinde kütlece en çok karbon ve oksijen elementlerinin olduğu saptanmıştır.



Şekil 5.8 Orijinal bileşiğin elementel grafik analizi



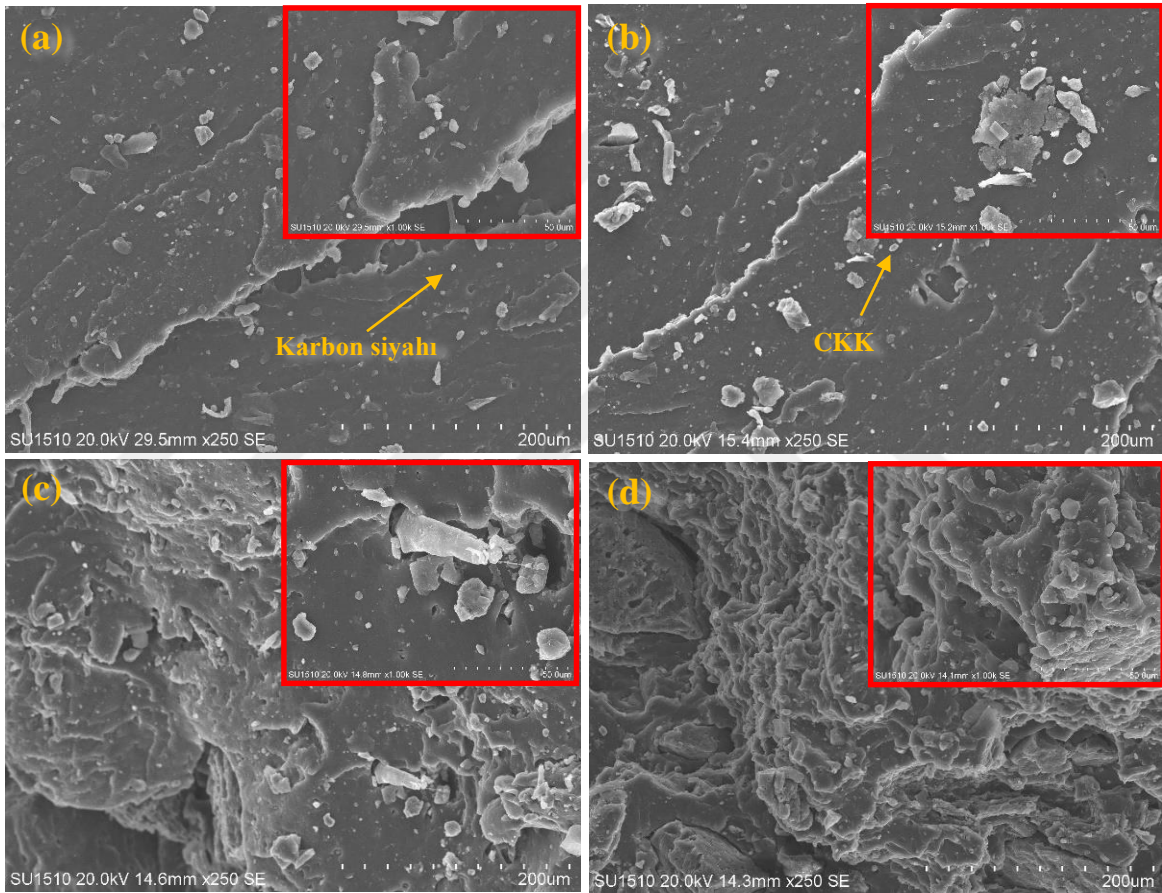
Şekil 5.9 Orijinal bileşiğe ait elementlerin dağılımlarının X-Ray Mapping görüntüleri

Şekil 5.9'da Orijinal bileşiğin kopma yüzeyine uygulanan EDX analizi ile Çinko, Silisyum ve Kükürt elementlerinin yüzeyde homojen dağılım gösterdiği fakat Kalsiyum ve Oksijen elementlerinin ise heterojen olduğu görülmektedir. Homojen dağılan elementler bileşik içerisine ilave edilen katkı maddeleri olduğu tespit edilmiştir. İlave edilen dolgu malzemeleri ise matris malzeme içerisinde heterojen olarak dağıldığı söylenebilir. Şekil 5.9'da oksijen, karbon, görüntüleri incelendiğinde homojen dağılan karbon ve oksijen

elementleri bileşimin ana matrisine ait olup belirli noktalarda toplanan karbon ve oksijen elementleri dolgu malzemelerinden ilave edilmiştir.

5.4.2. Ceviz kabuğu kül dolgulu bileşiklerin kopma yüzeyinin incelenmesi

Orijinal karışıma % 0, % 5, % 10 ve % 15 oranında ilave edilen bileşiklerin O, CKK5, CKK10, CKK15, uygulanan çekme gerilmesi sonrasındaki kopma yüzeylerine ait olan SEM görüntüleri Şekil 5.10'da verilmiştir.

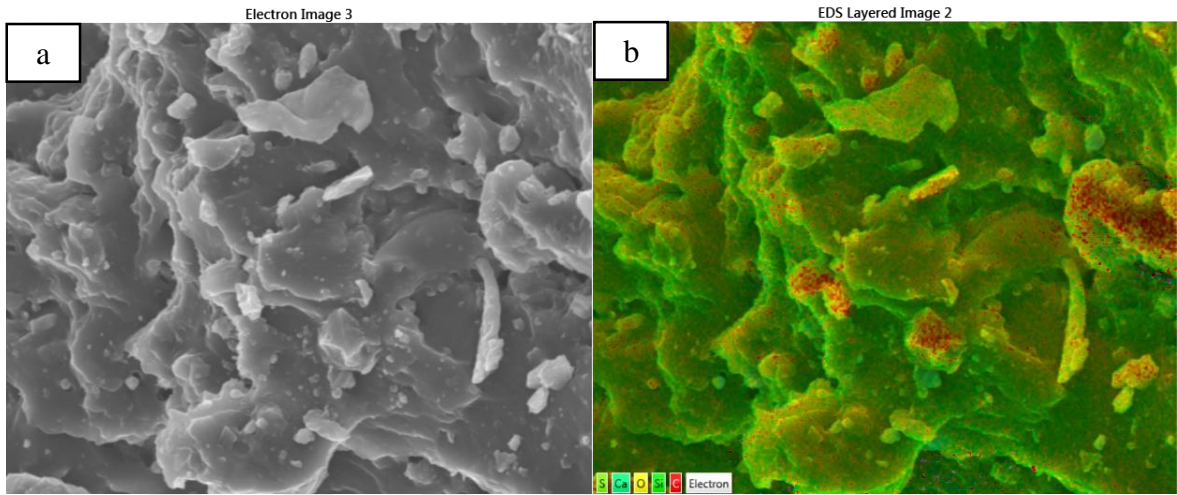


Şekil 5.10. a) O b) CKK5 c) CKK10 d) CKK15 dolgulu bileşiklerin kopma yüzeylerinin SEM görüntüleri

Şekil 5.10 incelendiğinde bileşiklerdeki ceviz kabuğu kül ilavesinin oranı arttıkça dolguların ana matris içerisinde heterojen şekilde dağıldığı ve kendi aralarında toplanarak gruplaştıkları görülmektedir. CKK miktarının artışıyla beraber boşluklu yapının da arttığı (Şekil 5.10 d'de) gözlemlenmiştir.

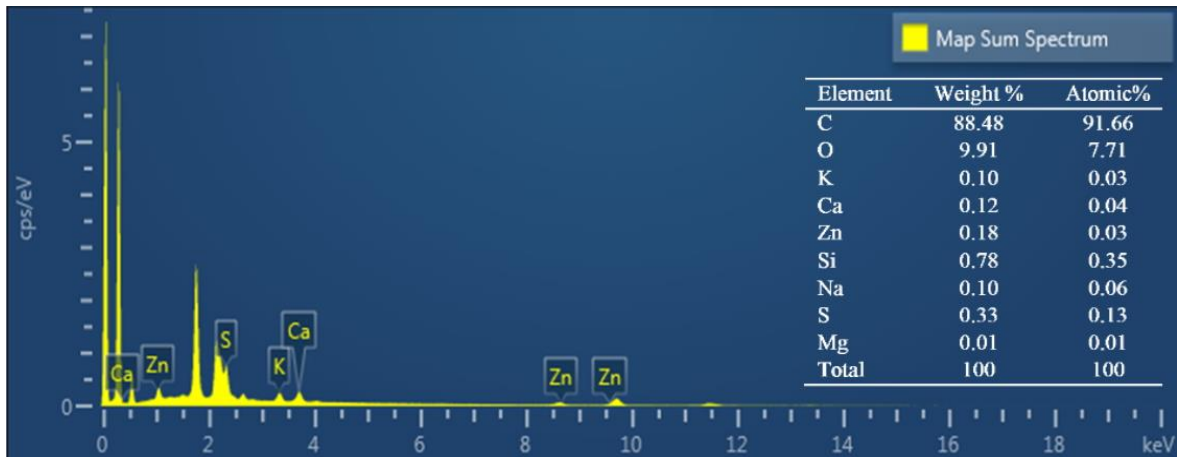
Normalde gözenekli yapının artması bileşiklerin yoğunluğunu düşürmesi beklenir. Fakat ceviz kabuğu külünün yoğunluğu kullanılan karbon siyahının yoğunluğundan daha fazla olmasından kaynaklı olarak bileşiklerin yoğunluğunu artırmıştır.

Ana matris içerisinde oluşan ara yüzeyler bileşiğinin kopma ve yırtılma değerlerini düşürdüğü SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır. Yapılan bir çalışmaya ait bulgularda matris ile kullanılan dolgular arasında ara yüzeylerin oluşması nedeniyle çekme ve yırtılma değerlerinin azaldığını vurgulamışlardır [71].

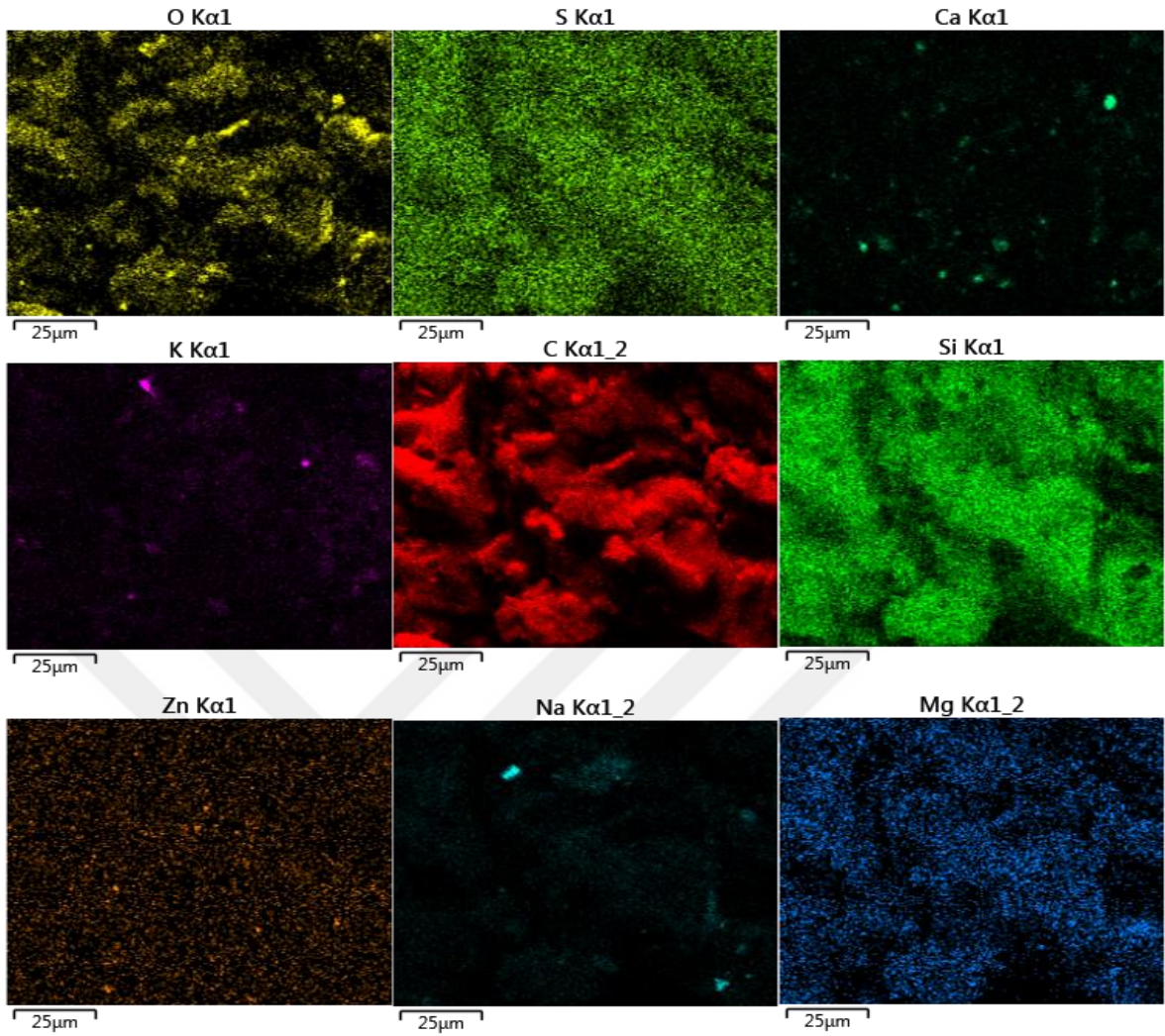


Şekil 5.11. a) CKK15 bileşiğin mikro yapısı b) Elementlerin dağılışı

Şekil 5.11’de ceviz kabuğu kül dolgulu bileşiklerin ana matris içerisinde heterojen dağılarak birbirleri arasında ara yüzeyler meydana getirir. EDX ile elementlerinin yerinin saptanmasında, elementlerin dağılımlarının daha net görülebilmesi için dolgu miktarı en fazla olan CKK15’e ait kopma numunesi incelenmiştir.



Şekil 5.12 CKK15 bileşiğin elementel grafik analizi

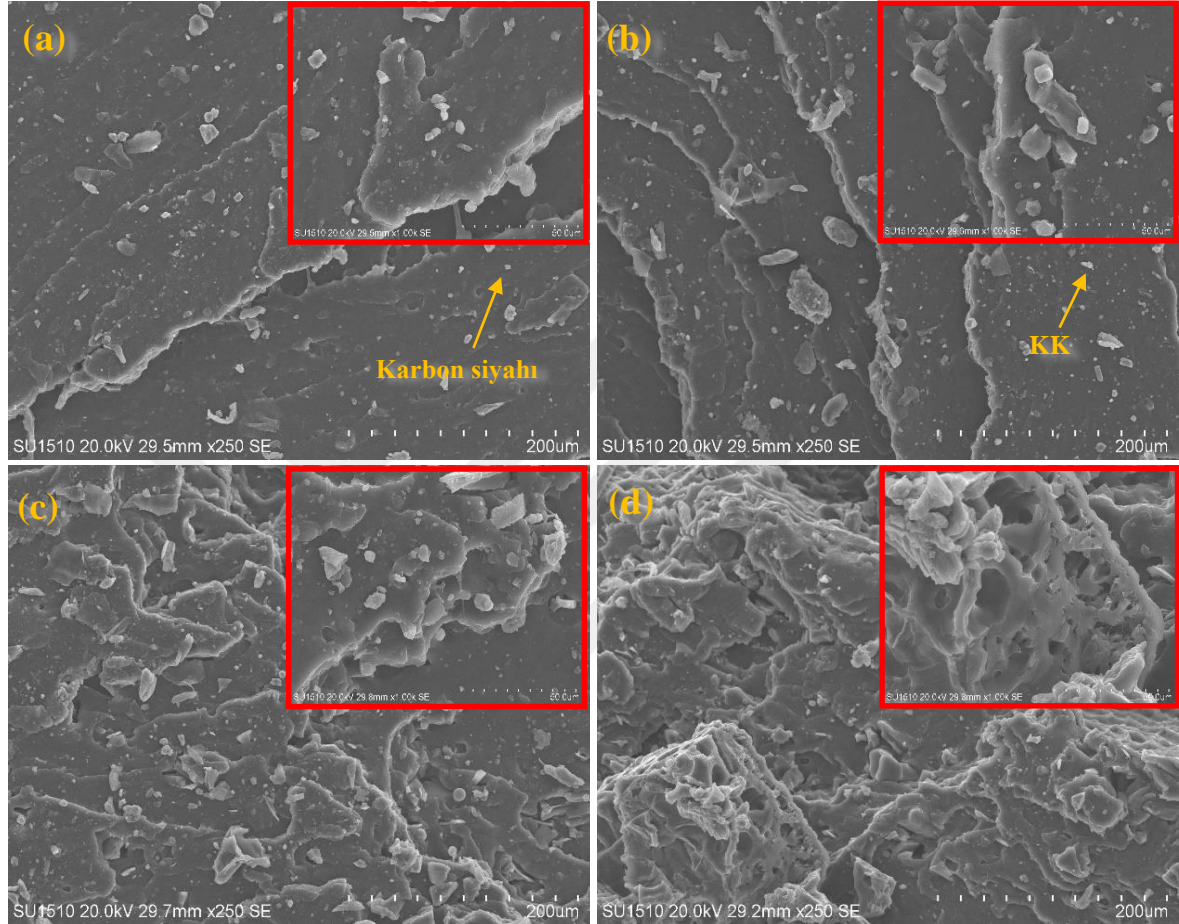


Şekil 5.13 CKK15 bileşiğinde görülen elementlerin dağılımlarının X-ray Mapping görüntüleri

Ceviz Kabuğu kül dolgusunun kopma yüzeyinde bulunan Oksijen, Kükürt, Kalsiyum, Potasyum, Karbon, Silisyum, Çinko, Sodyum ve Magnezyum elementlerinin dağılımı Şekil 5.13’de gösterilmektedir. Homojen dağılan Oksijen, Kükürt, Silisyum, Çinko, Magnezyum elementleri vulkanizasyon prosesinde kullanılan ceviz kabuğu külünün inorganik bileşimleri ve katkı maddelerinden gelmektedir. Sodyum, Kalsiyum, Potasyum elementleri bir araya gelerek matris yapı içerisinde toparlandığı ve bu toparlanmalara bağlı olarak ceviz kabuğu külü ilaveli bileşiklerin yırtılma ve kopma dayanımlarında azalmaya sebep olduğu söylenebilir. Mohan ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada benzer sonuçlar bulmuştur [18].

5.4.3. Kozalak kül dolgululu bileşiklerin kopma yüzeyinin incelenmesi

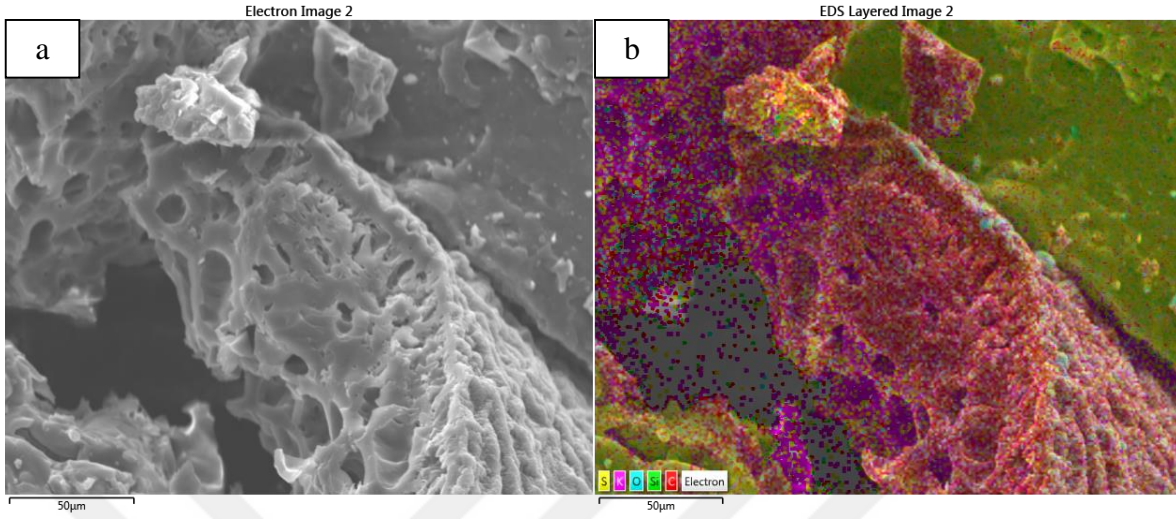
Orijinal bileşiğe % 0, % 5, % 10 ve %15 oranlarında eklenen kozalak kül dolgu malzemelerin SEM görüntüleri Şekil 5.14’de verilmiştir.



Şekil 5.14. a) O b) KK5 c) KK10 d) KK15 dolgululu bileşiklerin kopma yüzeylerinin SEM görüntüleri

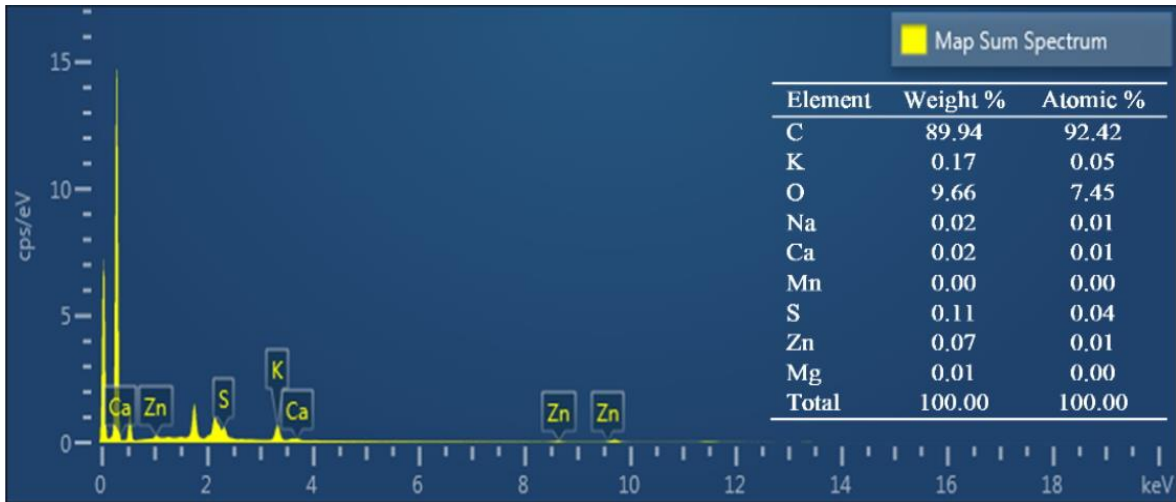
Şekil 5.14’de verilen SEM görüntüleri incelendiğinde kütlece dolgu oranının artmasıyla dolguların homojen olarak dağıldığı görülmüştür. Dolguların bir araya gelerek bir ağ sistemi kurduğu ve bu ağın dolgu kauçuk etkileşimini arttırdığı söylenebilir. Şekil 5.14 a) incelendiğinde kopmanın kauçuk matrisinden olduğu diğer görüntülerde ise (Şekil 5.14 b, c ve d) dolguların yoğun olduğu yerlerden kaynaklandığı söylenebilir. Kopma yüzeyleri dikkatlice incelendiğinde çekme esnasında dolguların malzemeden koparak ayrıldığı ve bunun neticesinde numune yüzeylerinde derin boşluklar oluştuğu görülmüştür. Bileşiklere ilave edilen kozalak külü, kauçuk dolgu etkileşimini arttırdığı SEM görüntülerinden ve mekanik test sonuçlarından anlaşılmaktadır. Test sonuçlarına göre kozalak külü ilaveli

bileşiklerin çekme, yırtılma ve birim uzama değerlerinde artışın olduğu SEM görüntüleri ile desteklenmektedir.

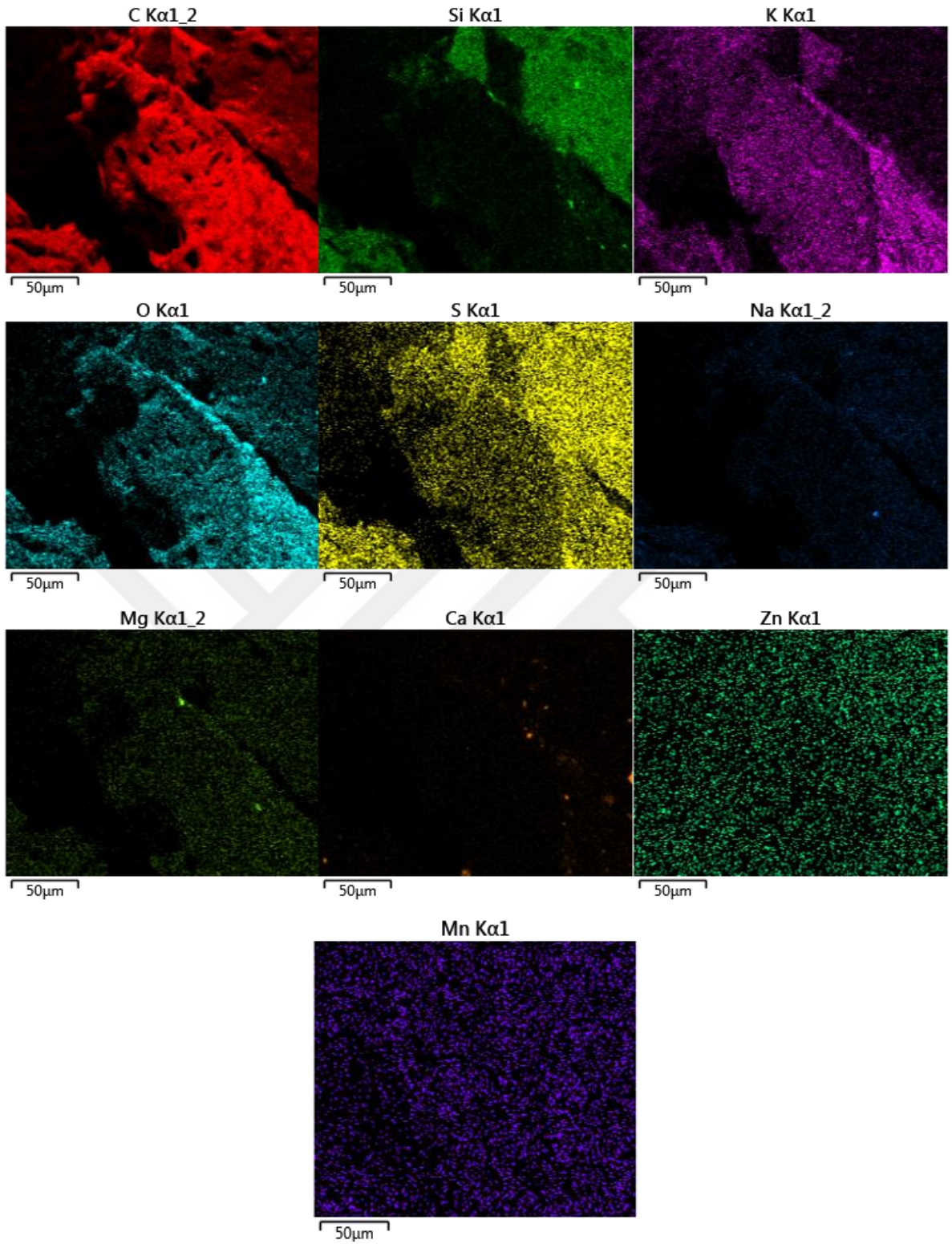


Şekil 5.15. a) KK15 bileşiğin mikro yapısı mikro b) Elementlerin dağılışı

Şekil 5.15’de kozalak kül dolgululu bileşiklerin mikro yapısında elementlerin dağılımlarının daha net görülebilmesi için dolgu miktarı en fazla olan KK15 bileşiğinin kopma numunesinin yüzeyi incelenmiştir. % 15 kozalak kül dolgululu bileşiğin yapısında bulunan C, K, O, Na, Ca, Mn, S, Zn, Mg elementlerinin Şekil 5.16’da gösterildiği gibi elementel analiz sonucu miktarları tespit edilmiştir.



Şekil 5.16 KK15 bileşiğinin elementel analizi



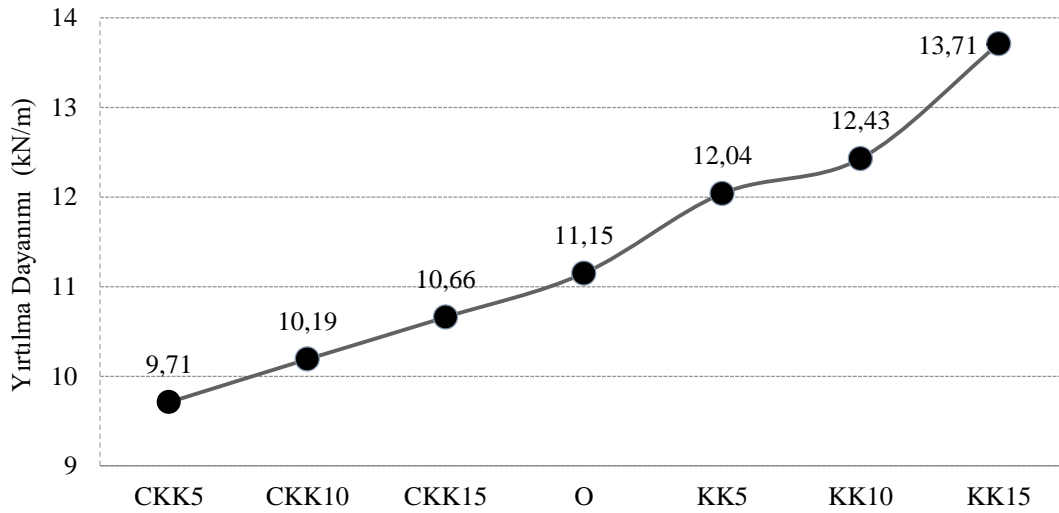
Şekil 5.17 KK15 bileşiğine ait elementlerin dağılımlarının X-Ray Mapping görüntüleri

KK15 bileşiğine ait kopma yüzeyin X-Ray MAP yöntemiyle Karbon, Silisyum, Potasyum, Oksijen, Kükürt, Sodyum, Magnezyum, Kalsiyum, Çinko, Mangan elementlerin dağılımları Şekil 5.17'de verilmiştir. KK15 bileşiğinin kopan yüzeyi incelendiğinde Silisyum, Potasyum, Kükürt, Karbon, Oksijen, Sodyum, Çinko, Magnezyum, Kalsiyum ve Mangan elementlerinin vulkanizasyon işleminde bileşiğe eklenen kozalak külünün inorganik bileşimleri ve katkı maddelerinden gelmektedirler. Silisyum, Kükürt, Magnezyum, Mangan Çinko elementlerinin homojen dağılım göstererek dolgu-kauçuk etkileşimini artırdığı ve bir ağ yapıda matrisi sardığı görülmektedir. Ağ yapıda matrisi saran bu etkileşim bileşiğin kopma dayanımı ve sertliğini artırmıştır. Ayrıca yapılan başka çalışmalarda benzer sonuçlar görülmüştür. [66, 67]

Seçilen dolgu malzemelerinin birbirlerine oldukça yakın içeriklere sahip olmasına rağmen kozalak kül dolgulu bileşiklerde kopma dayanımı ve birim uzaması artarken ceviz kabuğu kül dolgulu bileşiklerde azaldığı görülmüştür. Bunun sebebi kullanılan içeriklerin oldukça birbirlerine yakın olmasına rağmen ceviz kabuğu kül dolgusunun içerdiği potasyum ve sodyum miktarının diğer bileşikten oldukça fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Bu elementlerden oluşan ara yüzler, kauçuk-dolgu etkileşimini azaltarak çapraz bağ oluşumunu engellediği görülmektedir. Bileşiğin mukavemet ve sertliği azalmıştır.

5.5 Yırtılma Deney Sonuçları

Üretilen bileşiklerin yırtılma dayanımları seçilen dolgularının ilave edilme miktarına ve karakteristik özelliklerinden etkilenmektedir. ISO 5676 standardında asgari kabul edilebilecek yırtılma dayanımı 6 kN/m'dir [72,73]. Şekil 5.18'de orijinal, ceviz kabuğu kül dolgulu ve kozalak kül dolgulu bileşiklerin yırtılma deney sonuçları gösterilmektedir.

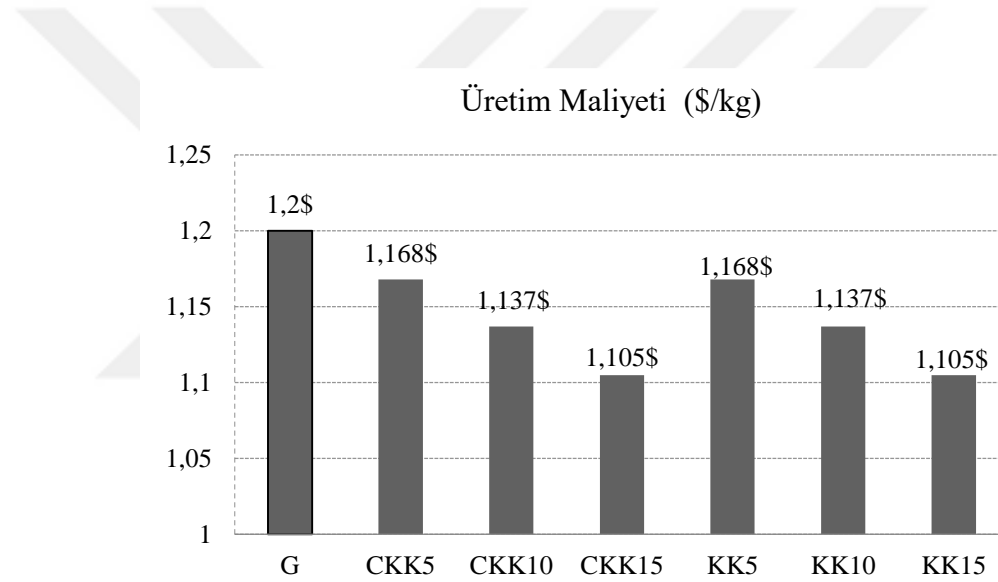


Şekil 5.18 O, CKK, KK bileşiklerin yırtılma dayanım test sonuçları

Bileşiklere ceviz kabuğu külü ve kozalak kül dolgu miktarı oranı arttıkça yırtılma dayanımlarında sistematik olarak bir artış Şekil 5.18’de görülmektedir. En yüksek yırtılma dayanımı KK15 bileşiğine ait olup 13,71 kN/m’dir. Elde edilen deney sonuçları ISO 5676 standardında belirtilen değerin üzerinde olduğu görülmüştür. Kozalak külü (KK5, KK10, KK15) ilaveli bileşiklerin yırtılma dayanımları O bileşiğine göre sırasıyla % 10,8 - % 11,14 ve % 12,95 oranında artmıştır. Bu artışın temel nedeni bileşik içerisinde oluşan çapraz bağ yoğunlukları, yırtılma dayanımında doğru orantılı olarak değişmesinde önemli bir etkidir. Çapraz bağ yoğunluğu arttığı zaman bu özelliklerde artış görülmektedir [2]. Ceviz kabuğu kül dolgulu bileşiklerde (CKK5, CKK10, CKK15) ise sırasıyla % 9,73 - % 9,13 ve % 13,65 oranında azaldığı ölçülmüştür. Bu azalmanın temel nedeni bileşiğe eklenen ceviz kabuğu kül partikül boyutunun (20 nm) kozalak kül partikül boyutundan (10 nm) 2 kat daha büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Yırtılma deney sırasında 250 N yük altında $8 \pm 0,8$ mm/sn hızla ceviz kabuğu kül dolgulu bileşiklerde moleküler zincirimsi yapılar kuvvet etkisinde yönelmektedir [40]. Fakat belirli hızla bu yönelim gerçekleşirken tane boyutunun büyük olmasıyla ceviz kabuğu külleri enerjinin aktarılmasına ve bu yönelmeye direnç göstererek malzemenin beklenenden daha düşük performansla tahrip olmasına neden olmuştur. ISO 5676 standardıyla ceviz kabuğu ve kozalak kül dolgulu bileşiklerin yırtılma dayanımları mukayese edildiğinde istenilen değerden oldukça yüksek oldukları görülmüştür.

Ana matrise eklenen ceviz kabuğu ve kozalak kül dolgularının içerikleri birbirleriyle yakın içeriklere sahip olmalarına rağmen kozalak kül dolgulu bileşiklerde yırtılma dayanımının arttığı ceviz kabuğu kül dolgulu bileşiklerde ise azaldığı görülmüştür. Ceviz kabuğu kül dolgulu bileşikler içerdikleri potasyum ve sodyum elementlerinin diğer bileşikten oldukça fazla olmasından dolayı bu sonuçlarda farklılığın olduğu düşünülmektedir. Bu elementler bileşiğin içerisinde ara yüzeyler meydana getirerek dolgu-kauçuk etkileşimini engelleyerek daha az çapraz bağ oluşumuna neden olmuştur. Yapılan bir çalışmada dolguların karakteristik özellikleri ve miktarına bağlı olarak değişiklik göstereceği bildirilmiştir. [72, 73]

5.7 Birim Maliyet Analiz Sonuçları



Şekil 5.19 O, CKK, KK bileşiklerin birim üretim maliyetlerinin değişimleri

Şekil 5.19 incelendiğinde orijinal, kozalak külü ve ceviz kabuğu kül dolgulu bileşiklerin birim kütle üretim maliyetleri gösterilmektedir. Bileşik içerisine eklenen ceviz kabuğu ve kozalak dolgu miktarı arttıkça birim maliyetinin azaldığı tespit edilmiştir. Sadece karbon siyahı dolgusu içeren orijinal bileşiğin üretim maliyeti 1,2 \$/kg iken bu değer CKK15 ve KK15 bileşikleri için 1,105 \$/kg'a kadar gerilemiştir. Ceviz kabuğu kül dolgulu bileşiklerde sırasıyla % 2,7 - % 5,54 ve % 8,6 oranlarında azalış görülmüştür. Bu oranların aynısı kozalak kül dolgulu bileşikler için de geçerlidir. Çok büyük bir fark olmadığını düşündürse de 1 tonda yaklaşık olarak 95 \$ = 570 TL'lik bir avantaj sağlamaktadır. Orijinal bileşiğin içerisine eklenen ceviz kabuğu ve kozalak küllerini herhangi bir ticari değeri olmadığı, ceviz ve kozalak üreticisine ve nakliyeye herhangi bir ödeme yapılmadığından bu durum göz ardı

edilmiştir. Çam fıstığı ve cevizler meyve gıda endüstrisinde kullanılırken arta kalan kozalak ve ceviz kabukları biyoyakıt olarak tüketilmektedir. Buna ek olarak arta kalan küllerinin polimer dünyasında değerlendirilmesiyle bir üründen üçüncü bir kullanım yöntemi oluşmaktadır. Çevreyi olumsuz etkileyebilecek olan atıkların değerlendirilerek SBR kauçuk içerisinde ayakkabı tabanlarında kullanılarak daha temiz bir ortam oluşturulmuş olacaktır. Ayrıca bu araştırma ile ayakkabı tabanı üreticilerinin birbirleriyle fiyat ve kalite yönünden rekabet edebilecekleri bir yol göstermektedir.

5.8 Sonuçların Yorumlanması ve Öneriler

SBR 1502 matrisli ceviz kabuğu ve kozalak kül takviyeli bileşiklerin çapraz bağları üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Orijinal bileşik, kozalak ve ceviz kabuğu kül dolgulu olmak üzere 7 farklı bileşiğe mekanik testler yapılmış olup kopma numunelerin SEM görüntüleri incelenerek X-Ray MAP yöntemi kullanılmış ve birim maliyet analizleri hesaplanmıştır.

Mekanik test sonuçlarına göre kozalak kül dolgulu bileşiklerin dolgu miktarları arttıkça kopma dayanımı, birim uzama, sertlik, yoğunluk ve yırtılma dayanımlarının arttığı ve istenilen standartların oldukça üstünde oldukları tespit edilmiştir. Bileşik içerisinde ana bağların yanında oluşan çapraz bağların ve homojen dağılan dolgular sayesinde dolgu kauçuk etkileşiminin arttığı gözlemlenmiştir.

Ceviz kabuğu kül dolgulu malzemelerde sertlik ve yoğunluk değerleri dolgu miktarıyla artarken kopma dayanımı, birim uzama ve yırtılma değerlerinde azalışların olduğu gözlemlenmiştir. Bu azalmanın nedeni olarak dolgu-kauçuk etkileşiminin azalarak çapraz bağların oluşmasında engel olan potasyum ve sodyum elementlerinin ara yüzeyler oluşturmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Kopma dayanımları CKK5 ve CKK10 için yapılan testlerin sonuçları istenilen standartlara göre oldukça üstünde olduğu CKK15 bileşiği içinde kabul edilebilir toleranslar içerisinde değerlendirilebileceği sonuçları saptanmıştır. CKK15 bileşiğinin en yüksek kopma, yırtılma dayanımına sahip olduğu, sertlik ve yoğunluğun en fazla olduğu bileşik ise CKK15 bileşiğinin olduğu sonucuna varılmıştır.

Çalışmada bileşik içerisinde değerlendirilen dolgulara ait birim maliyet analizleri yapılmıştır. İncelemede ceviz kabuğu ve kozalak kül dolgulu bileşiklerde dolgu oranı

artıkça buna bağı olarak birim maliyetin azaldığı görülmüştür. Birim fiyatı 1,2 \$/kg olan orijinal karışımın içerisine eklenen CKK ve KK dolgularıyla maliyeti % 8,6'ya kadar düşürülmüştür. Kullanılan ceviz kabuğu ve kozalak küllerinin atık malzeme olup ticari değeri olmadığı için maliyetleri oldukça düşürmüşlerdir. Deneysel çalışmada istenilen standartlar sağlanırken maliyetin düşürülmesi oluşturulan bileşiklerin optimum şartları sağladığı belirlenmiştir.

Çam fıstığı ve cevizler meyve gıda endüstrisinde işlenirken arta kalan kozalak ve ceviz kabuğu atıklarının biyoyakıt olarak kullanılması ve ardından elde edilen küllerini polimer dünyasında kullanılmasıyla geri dönüşümü olmayan atıklar değerlendirilmiştir. Bu çalışma ceviz kabuğu ve kozalak küllerinin polimer endüstrisinde de değerlendirilmesiyle bir üründen 3 farklı yöntemle kullanılmasına olanak sağlamıştır. Bu çalışma ile zaman, enerji ve kaynakların daha etkin kullanılma amacı benimsenmesinde bir örnek teşkil etmektedir.

Bileşiklerin kopma yüzeylerinin SEM görüntüleri incelendiğinde, SBR matris içerisine ilave edilen ceviz kabuğu ve kozalak kül dolgularının tane boyutları ve homojen ya da heterojen olarak dağılmaları, dolgu-kauçuk etkileşimleri ve arayüz oluşumlarının çapraz bağlar üzerindeki etkileri görülmüştür.

Çapraz bağ yoğunluk sonuçlarına göre eklenen kozalak külü ve ceviz kabuğu kül miktarıyla sistematik artışlarının olduğu gözlenmiştir. Oluşan çapraz bağlar kozalak kül dolgulu bileşiklerin matrislerini güçlendirerek kopma dayanımı yırtılma dayanımını, sertlik ve birim uzama değerlerini artırmıştır. Ceviz kabuğu kül dolgulu bileşiklerde de çapraz bağ yoğunluğu artmasıyla sertlik ve yoğunluk değerleri artmış fakat içerisinde bulunan potasyum elementinden kaynaklı oluşan ara yüzeyler yapının kopma dayanımını ve yırtılma dayanımında düşüslere neden olmuştur. Elde edilen test sonuçlarına göre bileşiğe eklenilecek dolgu ve katkı malzemelerinin, tane boyutları, kimyasal karakteristikleri, çapraz bağların oluşmasında ve mekanik özelliklerin etkilenmesinde önemli olduğu sonucuna varılmıştır. Ceviz kabuğu ve kozalak küllerinin SBR kauçuk matrisinde karbon siyahına ek olarak dolgu malzemesi olarak kullanabileceği kanıtlanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] V. Vahapoğlu, Kauçuk Türü Malzemeler: Sınıflandırma, *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*. 4 (2013) 25–34.
- [2] Ş. Bülbül, Farklı İnorganik ve Organik Dolguların NR/SBR Tipi Elastomer Malzemelerin Mekanik Özellikleri Üzerindeki Etkisi, Doktora Tezi, *Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İmalat Mühendisliği Anabilim Dalı*, Karabük, 2014.
- [3] N. Warrington, Rubber, Footwear Open Tech, *Satra Footwear Technology Center*, Module 31, London, 1994.
- [4] G. Allen, Rubber elasticity-Manchester's contribution over 170 years, *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*. 48 (2007) 197-209. doi:10.1002/polc.5070480115.
- [5] X. Moya, S. Kar-Narayan, N.D. Mathur, Caloric materials near ferroic phase transitions, *Nature Materials*. 13 (2014) 439-450. doi:10.1038/nmat3951.
- [6] V. Vahapoğlu, Kauçuk Türü Malzemeler II Sentetik Kauçuk, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen ve Mühendislik Dergisi*. 9 (2006) 44-55.
- [7] Ö.H. Savran, Elastomer Teknolojisi 2, Temel Elastomerler, *Kauçuk Derneği Yayınları*, İstanbul, 2001.
- [8] L. Bateman, The chemistry and physics of rubber-like substances, *Maclaren*, London, 1963.
- [9] W. Hoffman, Rubber Technology Handbook, *Carl Hanser Verlag*, Munich, 1989.
- [10] B.M. Walker, C.P. Rader, Handbook of Thermoplastic Elastomers, *Van Nostrand Reinhold*, 1963.
- [11] O.R. Babbit, The Vanderbilt Rubber Handbook, *Vanderbilt Company Inc*, 30 Winfeld Street, Norwalk, C.T. 06855, USA, 1978.
- [12] C.R.G. Furtado, J.L. Leblanc, R.C.R. Nunes, Fatigue Resistance of Mica-Carbon Black-Styrene Butadiene Rubber (SBR) Compounds, *European Polymer Journal*. 35(1999) 1319-1325. doi:10.1016/S0014-3057(98)00205-5.
- [13] C.R.G. Furtado, J.L. Leblanc, R.C.R. Nunes, Mica as Additional Filler in SBR-Silica Compounds, *European Polymer Journal*. 36(2000) 1717-1723. doi:10.1016/S0014-3057(99)00215-3.
- [14] H.H Hassan, E.Ateia, N.A. Darwish, S.F. Halim, A.K. Abd El-Aziz, Effect of filler concentration on the physico-mechanical properties of super abrasion furnace black and silica loaded Styrene Butadiene Rubber, *Materials and Design*. 34(2012) 533-540. doi:10.1016/j.matdes.2011.05.005.

- [15] D.M. Bieliński, A. Stepkowska, Mechanical Properties and Friction of Rubber Vulcanizates: Aspect of Crosslink structure, *Archives of Civil and Mechanical Engineering*. 13 (2013) 192-198. doi:10.1016/j.acme.2012.12.004.
- [16] S. Ray, S.K. Ray, Separation of Organic Mixtures by Pervaporation Using Crosslinked and Filled Rubber Membranes, *Journal of Membrane Science*. 285 (2006) 108-119. doi:10.1016/j.memsci.2006.08.009.
- [17] J. Shen, S. Wen, Y. Du, N. Li, L. Zhang, Y. Yang, L. Liu, The Network and Properties of the NR/SBR Vulcanizate Modified by Electron Beam Irradiation, *Radiation Physics and Chemistry*. 92 (2013) 99-104. doi:10.1016/j.radphyschem.2013.07.022.
- [18] T.P. Mohan, J. Kuriakose, K. Kanny, Effect of Nanoclay Reinforcement on Structure, Thermal and Mechanical Properties of Natural Rubber-Styrene Butadiene Rubber (NR-SBR), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 17 (2011) 264–270. doi:10.1016/j.jiec.2011.02.019.
- [19] M. Akdüz, Çapraz Bağlı PVA İçine Ters Emülsiyon Yöntemi ile Manyetit Nanotaneciklerin Hapsedilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı*, İstanbul, 2006.
- [20] B. Karaağaç, Silikon Kauçuk/POSS Nanokompozitlerinin Çapraz Bağlanma Kinetiğinin Çeşitli Modellerle İlgilenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı*, İstanbul, 2006.
- [21] A. K. Dayıoğlu, Vulkanizasyon Parametrelerinin Doğal Kauçukların Çapraz Bağ Yoğunluğu ve Malzeme Ömrü Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Bursa Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İleri Teknolojiler Anabilim Dalı*, Bursa, 2018.
- [22] M.Ç. Erkol, Farklı Çapraz Bağlayıcılarla Hazırlanmış Poliakrilamit ve Poli (2-Hidroksietil Metakrilat) Hidrojellerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı*, Çanakkale, 2010.
- [23] Z. Ji, J. Ma, X. Qin, Y. Wu, R. Xu, Z. Ma, C. Xue, J. Qin, L. Shao, Improved dimensional stability of styrene butadiene rubber/ethylene vinyl acetate composite foams with skeleton support structure based on alternately cross-linking process, *Polymer*. 157 (2018) 103–110. doi:10.1016/j.polymer.2018.10.028.
- [24] M. Sabzekar, M.P. Chenar, G. Zohuri, S.M. Mortazavi, Investigation of mechanical, thermal, and morphological properties of EPDM compounds containing reclaimed rubber, *Rubber Chemistry and Technology*. 90 (2017) 765–776. doi:10.5254/rct.18.81651.
- [25] H. Dong, Y. Luo, B. Zhong, J. Bai, D. Jia, Effects of vulcanization accelerator functionalized graphene on the co-vulcanization kinetics and mechanical strength

- of NR/SBR blends, *Polymer Testing*. (2019). doi:10.1016/j.polymertesting.2019.106169.
- [26] Y. Yang, H. Zhang, K. Zhang, L. Liu, L. Ji, Q. Liu, Vulcanization, interfacial interaction, and dynamic mechanical properties of in-situ organic amino modified kaolinite/SBR nanocomposites based on latex compounding method, *Applied Clay Science*. (2019) 105366. doi:10.1016/j.clay.2019.105366.
- [27] M. Hernández Santana, M. Huete, P. Lamedra, J. Araujo, R. Verdejo, M.A. López-Manchado, Design of a new generation of sustainable SBR compounds with good trade-off between mechanical properties and self-healing ability, *European Polymer Journal*. 106 (2018) 273–283. doi:10.1016/j.eurpolymj.2018.07.040.
- [28] S.S. Choi, J.C. Kim, Lifetime prediction and thermal aging behaviors of SBR and NBR composites using crosslink density changes, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 18 (2012) 1166–1170. doi:10.1016/j.jiec.2012.01.011.
- [29] R.S. Shih, S.W. Kuo, F.C. Chang, Thermal and mechanical properties of microcellular thermoplastic SBS/PS/SBR blend: Effect of crosslinking, *Polymer*. 52 (2011) 752–759. doi:10.1016/j.polymer.2010.12.026.
- [30] S.S. Liu, D. Liu, Z.W. Cui, K. Wang, G.X. Qiu, G.Y. Liu, Effect of crosslink density on solubility parameters of styrene butadiene rubber and the application in pre-screening of new potential additives, *Polymer Testing*. (2019) 106253. doi:10.1016/j.polymertesting.2019.106253.
- [31] M. Maciejewska, A. Sowinska, J. Kucharsk, Organic zinc salts as pro-ecological activators for sulfur vulcanization of styrene-butadiene rubber, *Polymers*. 11 (2019) 1723. doi:10.3390/polym11101723.
- [32] F. Kocataşkın, Yapı Mühendislerine Malzeme Bilimi, *İstanbul Teknik Üniversite Matbaası*, İstanbul, 1976.
- [33] E. Uluğ, SEBS/PS, SIS/PS ve SBR/PS Polimer Karışımlarının Ayakkabı Taban Malzemesi Olarak Üretilmesi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Metal Eğitimi Anabilim Dalı*, İstanbul, 2011.
- [34] B. Boşnak, Kauçuktan Yarı Mamül Üretim Teknolojileri, Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı*, İstanbul, 2010.
- [35] P.A. Schweitzer, Corrosion of Polymers and Elastomers, Corrosion Engineering Handbook, *CRC Press*, New York, 2006.
- [36] T. Yüksel, Yüksek Sıcaklıklarda Wollstonit Katkılı NR-SBR Elastomer Esaslı Polimerlerin Dielektrik Spektroskopi Analizi, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı*, Sakarya, 2010.

- [37] E. Pay, Taşıt Lastiklerinin Tasarım ve Üretim Teknolojisi, Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı*, İstanbul, 2009.
- [38] G. İyibakanlar, Polimerlerin Dielektrik Özelliklerinin Sıcaklık ve Frekansla Değişiminin İncelenmesi, Doktora Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivil Havacılık Anabilim Dalı*, Eskişehir, 2003.
- [39] A. Karataş, Elastomer Malzemelerin Statik ve Dinamik Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı*, İstanbul, 2001.
- [40] N. Akçakale, NR/SBR Tipi Elastomer Esaslı Ayakkabı Taban Malzemelerinin Mekaniksel Özelliklerine Bazı Dolgu Maddelerinin Etkilerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Eğitimi Anabilim Dalı*, Sakarya, 2008.
- [41] E. Öztürk, Farklı Kauçuk Karışımlarının Vulkanizasyonuna Hızlandırıcıların Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı*, Sakarya, 2008.
- [42] B. Soyubol, Elastomerlerin Statik ve Dinamik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı*, Bursa, 2006.
- [43] D. HERTZ, L. Daniel, An analysis of rubber under strain from an engineering perspective, *Elastomerics*. 123 (1991) 14–21.
- [44] D.G. Baird, D.I. Collias, Polymer processing : principles and design, *Wiley*, USA, 1998.
- [45] G. (Geoffrey) Allen, J.C. Bevington, Comprehensive polymer science: the synthesis, characterization, reactions & applications of polymers, *Pergamon Press*, 1989.
- [46] Devlet Planlama Teşkilatı, Kauçuk ürünleri özel ihtisas komisyonu raporu karbon siyahı ve sentetik kauçuk alt komisyonu raporu, *DPT: 2809, Ankara*, 1-2, 2001
- [47] M.J. Wang, C.A. Gray, S.A. Reznick, K. Mahmud, Y. Kutsovsky, Carbon Black, içinde: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, *John Wiley & Sons, Inc.*, Hoboken, NJ, USA, 2003. doi:10.1002/0471238961.0301180204011414.a01.pub2.
- [48] M.E. Semaan, C.A. Quarles, L. Nikiel, Carbon Black and silica as reinforcers of rubber polymers: Doppler broadening spectroscopy results, *Polymer Degradation and Stability*. 75 (2002) 259–266. doi:10.1016/S0141-3910(01)00227-0.
- [49] E.M. Dannenberg, Influences and trends in the carbon black market, *Plastics and Rubber International*, Vol.3 No.1, 1978.

- [50] A. Mostafa, A. Abouel-Kasem, M.R. Bayoumi, M.G. El-Sebaie, Effect of carbon loading on the swelling and compression set behavior of SBR and NBR rubber Compounds, *Materials and Design*. 30 (2009) 1561–1568. doi:10.1016/j.matdes.2008.07.043.
- [51] İ. Şafak, Kekik, defne ve çam fıstığının üretimi ve pazarlanması, *Doğu Akdeniz Ormancılık Araştırma Müdürlüğü DOA Dergisi*. 10 (2004) 101–129.
- [52] R. Anşın, Z. Özkan, Tohumlu bitkiler, *Karadeniz Teknik Üniversitesi Orman Fakültesi*. 197 (1997) 507.
- [53] OGM, Ülkemizdeki bazı önemli orman tali ürünlerinin teşhis ve tanıtım klavuzu, *Orman Bakanlığı Yayın No: 659, Seri No:18, Ankara*, 89, 1987.
- [54] TSE, Çam fıstığı Standardı, TS 1771, ICS 67.220.10, Ankara, 2003.
- [55] F. Bilgin, Z. Ay, Ege bölgesinde çam fıstığı işletmeciliği üzerine araştırmalar, *Orman Bakanlığı Ege Ormancılık Araştırma Müdürlüğü*, Orman Bakanlığı Yayın No: 045, İzmir, 49 1997.
- [56] Y. Kar, Co-pyrolysis of walnut shell and tar sand in a fixed-bed reactor, *Bioresource Technology*. 102 (2011) 9800–9805. doi:10.1016/j.biortech.2011.08.022.
- [57] Food And Agriculture Organization Of The United States, Production/Yield quantities of Walnuts with Shell in Turkey, <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC/visualize> (erişim 6 Mayıs 2019).
- [58] H. Çoban, Keçiboynuzu küspesinin piroliz ile biyoyakıt eldesi, Yüksek Lisans Tezi, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı*, Afyonkarahisar, 2016.
- [59] Ö.H. Savran, Elastomer Teknolojisi 1, *Kauçuk Derneği Yayınları*, İstanbul, 2001.
- [60] E. Demirkıran, Termoplastiklerin Özelliklerine Dolgu Maddelerinin Etkileri, *PAGEV Plastik Dergisi*. (2004) 98–104.
- [61] M. Öter, Düşük Poliaromatik Hidrokarbon (PAH) İçerikli İşleme Yağları ile Lastik Hamurları Tasarımı, Yüksek Lisans Tezi, *Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı*, Kocaeli, 2011.
- [62] J.A. Brydson, Rubbery materials and their compounds, *Elsevier Applied Science*, 1988.
- [63] B. Çakar, M. Konukcu, R.S. Erdoğan, Farklı dolgu malzemelerinin çapraz bağ yoğunluğuna etkisi, Bitirme Projesi Tezi, *Necmettin Erbakan Üniversitesi Seydişehir Ahmet Cengiz Mühendislik Fakültesi*, Konya, 2019.

- [64] S.G. Croll, Application of the Flory-Rehner equation and the Griffith fracture criterion to paint stripping, *Journal of Coatings Technology and Research*. 7 (2010) 49–55. doi:10.1007/s11998-009-9166-4.
- [65] Satra, Moulded Units and Sheet Soling, *Satra Footwear Technology Center, Modern Shoemaking No.33, London, 1991*.
- [66] Ş. Bülbül, Doğal Atık Malzemelerle Yeni NBR Bazlı Bileşiklerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, *Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*. 6 (2019) 42-49. doi: 10.35193/bseufbd.563572.
- [67] H. Nabil, H. Ismail, C.T. Ratnam, Simultaneous Enhancement of Mechanical and Dynamic Mechanical Properties of Natural Rubber/Recycled Ethylene-Propylene-Diene Rubber Blends by Electron Beam Irradiation, *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*. 19 (2014) 272–285. doi:10.1080/1023666X.2014.880023.
- [68] M.J. Wang, P. Zhang, K. Mahmud, Carbon-silica dual phase filler, a new generation reinforcing agent for rubber: Part IX. Application to truck tire tread compound, *Rubber Chemistry and Technology*. 74 (2001) 124–137. doi:10.5254/1.3547633.
- [69] V. Rao, J. Johns, Mechanical properties of thermoplastic elastomeric blends of chitosan and natural rubber latex, *Journal of Applied Polymer Science*. 107 (2008) 2217–2223. doi:10.1002/app.27265.
- [70] D.E. El-Nashar, N.M. Ahmed, A.A. Yehia, The role of ion-exchange bentonites in changing the properties of styrene-butadiene rubber composites, *Materials and Design*. 34 (2012) 137–142. doi:10.1016/j.matdes.2011.07.072.
- [71] H. Ismail, S.M. Shaari, N. Othman, The effect of chitosan loading on the curing characteristics, mechanical and morphological properties of chitosan-filled natural rubber (NR), epoxidised natural rubber (ENR) and styrene-butadiene rubber (SBR) compounds, *Polymer Testing*. 30 (2011) 784–790. doi:10.1016/j.polymertesting.2011.07.003.
- [72] F. Findik, R. Yilmaz, T. Köksal, Investigation of mechanical and physical properties of several industrial rubbers, *Materials and Design*. 25 (2004) 269–276. doi:10.1016/j.matdes.2003.11.003.
- [73] Ş. Bülbül, N. Akçakale, The Production and mechanical properties of carburized corn cob ash added rubber compounds, *KGK-Kautschuk Gummi Kunststoffe*. 72 (2019) 30-35.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Seyda Süleyman BÜYÜK
Uyruğu : Türkiye Cumhuriyeti
Doğum Yeri ve Tarihi : Etimesgut/ANKARA 14/06/1994
Telefon : 5346725689
Faks :
e-mail : seydasuleymanbuyuk@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Gülveren Lisesi, Mamak, Ankara	2012
Üniversite	: Selçuk Üniversitesi, Seydişehir, Konya	2016
Yüksek Lisans	: Necmettin Erbakan Üniversitesi, Meram, Konya	Devam Ediyor

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
04.08.2014 - 26.08.2014	Eti Alüminyum A.Ş	Stajer
25.07.2017 - 18.08.2015	Eti Alüminyum A.Ş	Stajer

UZMANLIK ALANI

Makine Mühendisliği

YABANCI DİLLER

İngilizce

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

Autocad, 3d Max, Ansys, Blender, Nifskope grafik programlarıyla ilgilenmektedir.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR

S.S. Büyük, Ş. Bülbül, Kauçuklu Bileşiklerin Mekanik Özelliklerine Ceviz Kabuğu Külünün Etkisi, *Uluslararası Multidisipliner Çalışmaları ve Sempozyumu (ISMS 2018)*, Ankara, 2018.

S.S. Büyük, Ş. Bülbül, Kauçuklu Bileşiklerin Mekanik Özelliklerine Ceviz Kabuğu Külünün Etkisi, *Mühendislik Bilimlerinde Güncel Akademik Çalışmalar-2018, Iype, Cetinje-Montenegro*, 2018, ss. 372-380.