



T.C.

**NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KAUÇUK MATRİS İÇERİSİNE
KÖMÜR KÜLÜ TAKVİYESİNİN
MEKANİK ÖZELLİKLERE VE ÇAPRAZ BAĞ
YOĞUNLUĞUNA ETKİSİ**

ENES AYHAN

Yüksek Lisans Tezi

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

KONYA

Ekim 2022

Her Hakları Saklıdır

TEZ BİLDİRİMİ

" Bu tezdeki görsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik kurallara uygun olarak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. "

DECLARATION PAGE

"I declare that all the visual and written information in this thesis have been obtained by me in accordance with academic rules and ethical rules, I have documented all the results and information in the thesis that are not specific to this study, by citing the source in the thesis, and I accept all kinds of legal consequences in case of the contrary. I will."

Enes AYHAN
Tarih: 26/10/2022

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KAUÇUK MATRİS İÇERİSİNE KÖMÜR KÜLÜ TAKVİYESİNİN MEKANİK ÖZELLİKLERE VE ÇAPRAZ BAĞ YOĞUNLUĞUNA ETKİSİ

Enes AYHAN

Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Şaban BÜLBÜL

2022, 96 Sayfa

Jüri

Doç. Dr. Şaban BÜLBÜL
Prof. Dr. Murat CİNİVİZ
Doç. Dr. Hakan GÖKMEŞE

20. Yüzyılda dünya genelinde özellikle endüstride en çok kullanılan malzemelerden biri olan kauçuk, başta polimer sektörü olmak üzere günümüzde çok geniş bir kullanım alanına sahiptir. Otomotiv sektöründe, havacılıkta, sağlıkta, oyuncaklarda, mekatronik sistemlerde, kaplama ve ambalajlama endüstrisinde, titreşim, gürültü ve şok engelleyici olmak üzere birçok alanda kauçuk kullanılmaktadır. Kauçuk içeren malzemelerin mekanik özellikleri ve ömürleri, üretim yöntemi, kullanılan dolgu malzemeleri ve üretim parametreleri ile doğrudan ilişkilidir. Dolayısıyla kullanım alanı giderek artan bu malzemelerin fiyatlarındaki istikrarsızlık yüzünden rekabet gücü düşmekte ve ham madde kaynakları azalmaktadır. Bu çalışma polimer malzemelerde çok yoğun olarak kullanılan karbon siyahına olan ihtiyacı azaltmak, bunun yanında çevre bilincini artırarak ve geri dönüşümü olmayan kömür külünün bir dolgu olarak kullanılabilirliğini göstermektir. Kömür külleri doğaya atıldıklarında kar ve yağmur sayesinde içme sularına karışarak insan sağlığını ciddi şekilde tehlikeye sokmaktadır. Kömür külü toksin maddeler içermektedir. Bu sebeple hem içme sularına hem de ekim alanlarımıza ciddi zararlar verebilmektedir. Ülkemize çok sayıda termik santral bulunmaktadır. Bu termik santrallerden çıkan atıkların geri dönüştürülmesi yani polimer malzemelerde dolgu olarak kullanılabilirliğinin araştırılması ülkemiz için önem arz etmektedir. Dünyada ve Ülkemizde maalesef bu atıkların geri dönüştürülmesi ile ilgili sınırlı sayıda çalışma vardır. Polimerlerle dolgu olarak kullanılmasıyla ilgili ise taranabilen literatürde hiçbir çalışmaya rastlanmamıştır.

Bu çalışmada, ana matris olarak kullanılan SBR kauçuğuna eklenen kömür külünün kauçuk malzemelerde kullanılması sonucunda mekanik özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmış, kauçuk matris içerisindeki fiziksel ve kimyasal davranışlarının belirlenmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar kapsamında deneylerde aynı bileşiğe bağlı kalarak, kömür külü kütlece %0, %5, %10, %15 oranlarında bileşiğe ilave edilerek 4 farklı bileşik elde edilmiştir. Elde edilen bileşiklere, sertlik, yoğunluk, çekme, % uzama ve yırtılma testleri yapılmıştır. Buna ilave olarak kömür külünün bileşiklerdeki çapraz bağ yoğunluğu ve çapraz bağ yoğunluğunun mekanik özelliklere etkisi incelenmiştir. Bileşiklere ilave edilen kömür külü oranı artıkça, bileşiklerin çapraz bağ yoğunluğu, kopma dayanımı, % birim uzaması, sertlik ve yoğunluk değerlerinin arttığı görülmüştür. Üretim maliyetlerinde ise kayda değer bir düşme olduğu gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kauçuk, kömür külü, mekanik özellikler, SBR,

ABSTRACT

MS

THE EFFECT OF COAL ASH ADDED IN RUBBER MATRIX ON MECHANICAL PROPERTIES AND CROSSLINK DENSITY

Enes AYHAN

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

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Şaban BÜLBÜL

2022, 96 Pages

Jury

Assoc. Prof. Dr. Şaban BÜLBÜL

Prof. Dr. Murat CİNİVİZ

Assoc. Prof. Dr. Hakan GÖKMEŞE

Rubber which is one of the most used materials around the world in 20th century, today is utilized very broad range of applications, particularly in the polymer industry. The mechanical properties and service life of rubber-containing materials are directly related to the production method, the filling materials, and the production parameters. Therefore, due to the instability in the prices of these materials, which are increasingly used, competitiveness diminishes, and raw material resources are depleted. This study aims to lessen the usage of carbon black, which is utilized extensively in polymer materials, as well as to increase environmental awareness and to show the usability of non-recyclable coal ash as a filler. When coal ashes are thrown into the nature, they mix with drinking water due to snow and rain and seriously endanger human health. Coal ash contains toxic substances. For this reason, it can cause serious damage to both drinking water and our cultivation areas. There are many thermal power plants in our country. It is important for our country to recycle the wastes from these thermal power plants, specifically to investigate the use of polymer materials as fillers. Unfortunately, there are limited studies on the recycling of these wastes in the world and in our country. No studies were found in literature regarding the use of polymers as a filler.

In this study, the effect of coal ash added to SBR rubber, which was used as the main matrix, on the mechanical properties of rubber materials was investigated, and studies were carried out to determine their physical and chemical behaviors in the rubber matrix. Within the scope of these studies, 4 different compounds were obtained by adhering to the same compound in the experiments, by adding 0%, 5%, 10%, 15% coal ash to the compound. Hardness, density, tensile, % elongation and tear tests were performed on the compounds. In addition, the crosslink density of coal ash in the compounds and the effect of crosslink density on mechanical properties were investigated. It was

observed that the crosslink density, breaking strength, % elongation, hardness and density values of the compounds increased as the amount of coal ash added to the compounds increased. It was observed that there was a significant decrease in production costs.

Keywords: Rubber, coal ash, mechanical properties, SBR,



ÖNSÖZ

Tez çalışmaları süresince yardım ve desteğini esirgemeyen, değerli fikir ve önerileri ile yol gösterici olan çok değerli danışmanım Doç. Dr. Şaban BÜLBÜL'e ve burada adlarını sayamadığım bilgi, kaynak ve görüşleriyle her zaman yardımcı olan diğer değerli hocalarıma ve arkadaşlarıma, hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Enes AYHAN
KONYA-2022

İÇİNDEKİLER

ABSTRACT	vi
ÖNSÖZ	viii
İÇİNDEKİLER	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	xv
1. GİRİŞ	1
2. KAÇUK KAVRAMI, SINIFLANDIRMASI VE POLİMERLERDEN AYIRAN ÖZELLİKLERİ	8
2.1. Kaçuğun Tarihsel Gelişimi	8
2.2. Kaçuk Kavramı.....	9
2.3. Polimerlerden Ayıran Özellikleri	10
2.4. Kaçuğun Sınıflandırılması	10
2.4.1. Doğal (Tabii) Kaçuk (NR).....	11
2.4.2. Stiren-Butadien Kaçuğu (SBR)	13
2.4.3. Butadien Kaçuğu (BR)	15
2.4.4. Etilen Propilen Kopolimeri (EPM)	16
2.4.5. Etilen Propilen Dien Termopolimeri (EPDM)	16
2.4.6. Nitril (Akrilnitril Butadien) Kaçuk (NBR)	17
3. DOLGU VE KATKI MALZEMELERİ	18
3.1. Dolgu ve Katkı Malzemelerinin Tanımlanması	18
3.1.1. Dolgu Malzemeleri.....	19
3.1.1.1. Karbon Siyahları	20
3.1.1.2. Silikalar	25
3.1.1.3. Kalsiyum Karbonat	25
3.1.1.4. Kalsiyum Silikat.....	26
3.1.1.5. Sodyum Alüminyum Silikat (ZEOLEX)	26
3.1.1.6. Kaolen (Kaolin).....	27
3.1.1.7. Kil.....	27
3.1.1.8. Talk	28
3.1.1.9. Kömür Külü	28
3.1.1.10. Beyaz ve Renkli Dolgu Malzemeleri	30
3.1.1.11. Diğer Dolgu Malzemeleri	31
3.1.2. Katkı Maddeleri.....	31
3.1.2.1. Yumuşatıcılar.....	32
3.1.2.2. Yaşlanma Önleyiciler	32

3.1.2.3. Çinko Aktif.....	32
3.1.2.4. Stearik Asit.....	33
3.1.2.5. Kükürt	33
3.1.3. Hazırlanma Aşamaları ve Üretim Koşulları	33
3.1.3.1. Karıştırma	33
3.1.3.1.1. Açık (Çift Silindirli) Karıştırıcılar	34
3.1.3.1.2. Banbury Karıştırıcılar	35
3.1.3.1.3. Ekstrüzyon (Vidalı) Karıştırıcılar.....	35
3.1.3.2. Kükürtleme	37
3.1.3.3. Aktivatörler.....	37
3.1.3.4. Hızlandırıcılar.....	37
3.1.3.5.Geciktiriciler	38
3.1.3.6. Vulkanizasyon (Çapraz Bağlanma)	38
3.1.3.7. Vulkanizasyon Mekanizması.....	40
3.1.3.8. Kalıplama	41
3.1.3.9. Bitirme Operasyonları	42
4. MATERYAL VE METOD.....	44
4.1. Çalışmada Kullanılan Dolgu ve Katkı Malzemeleri.....	44
4.2. Kullanılan SBR Esaslı Kauçuğun Mekanik Özellikleri.....	44
4.3. Numune Malzemelerinin Hazırlanması.....	45
4.4. Bileşiklerin Hazırlanmasında Kullanılan Makineler	46
4.4.1. Titreşimli Elek Sallama Cihazı.....	46
4.4.2. Kauçuk Hamur Makinası (Çift Silindirli Karıştırıcı)	47
4.4.3. Vulkanizasyon Presi (Sıcak Pres).....	48
4.4.4. Hassas Terazî	50
4.4.5. Sertlik Cihazı.....	50
4.5. Deney Yöntemleri	51
4.5.1. Deney Kalıpları	51
4.5.2. Yoğunluk Ölçümü (Piknometre)	51
4.5.3. Çapraz Bağ Yoğunluğu Ölçümü	52
4.5.4. Sertlik Ölçümü	56
4.5.5. Çekme Deneyi.....	57
4.5.6. Yırtılma Deneyi.....	58
4.5.7. Uzama Deneyi.....	59
4.5.8. SEM İncelemeleri.....	59
5. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN İRDELENMESİ.....	61

5.1. Çapraz Bağ Yoğunluğu Sonuçları.....	61
5.2. Yoğunluk ve Sertlik Test Sonuçları.....	62
5.3. Kopma Gerilmesi ve % Birim Uzama Test Sonuçları.....	64
5.4. SEM Görüntülerinin Yorumlanması.....	66
5.4.1. KK0 Bileşiğin Kopma Yüzeyinin İncelenmesi	66
5.4.2. Kömür Külü Dolgu Bileşiklerinin Kopma Yüzeylerinin İncelenmesi	68
5.5. Yırtılma Test Sonuçları.....	71
5.6. FT-IR Sonuçları.....	72
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	74
6.1. Sonuçlar.....	74
6.2. Öneriler.....	75
KAYNAKLAR.....	76
ÖZGEÇMİŞ.....	82

ŞEKİLLER LİSTESİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 3. 1. Karbon Nodulü (Partikülü), Partiküllerden Meydana Gelen Agregasyon Yapısı ve Agregasyonların Birbirine Bağlanmasıyla Oluşan Aglomera Yapısı ve Boyut Aralıkları [48]	21
Şekil 3. 2. Karbon Siyahı Kısaltmalarının Gösterimleri [50].....	22
Şekil 3. 3. Karbon Siyahı Paketleri Üzerindeki Yazıların Anlamları [24].....	22
Şekil 3. 4. Karbon Siyahının Kimyasal Yapısının Gösterimi [59]	24
Şekil 3. 5. Karbon Siyahı Tanecik Boyutu [59]	24
Şekil 3. 6. Açık Karıştırıcı	34
Şekil 3. 7. Banbury Tipi Kapalı Karıştırıcı [73]	35
Şekil 3. 8. Vidalı Ekstrüzyon Makinası [75]	36
Şekil 3. 9. Vidalı Karıştırıcı Vida Kısmı [76]	36
Şekil 3. 10. Kauçuk Molekülleri ve Kauçuk Moleküllerinin Kükürt İle Yaptıkları Çapraz Bağlar [55]	39
Şekil 3. 11. Vulkanizasyon Mekanizması [55,72]	41
Şekil 3. 12. Kalıplama Yöntemleri [55]	42
Şekil 4. 1. Titreşimli Elek Sallama Cihazı.....	47
Şekil 4. 2. Çalışmada Kullanılan Çift Silindirli Karıştırıcı	47
Şekil 4. 3. Silindir Karıştırıcıdan Elde Edilen Numuneler	48
Şekil 4. 4. Çalışmalarda Kullanılan Vulkanizasyon Presi.....	49
Şekil 4. 5. Vulkanizasyon Sonrası Elde Edilen Test Numuneleri a) Yoğunluk ve Sertlik, b) Yırtılma c) Çekme.....	49
Şekil 4. 6. Çalışmada Kullanılan Hassas Teraziler	50
Şekil 4. 7. Çalışmada Kullanılan Sertlik Ölçüm Cihazı.....	50
Şekil 4. 8. Deney Kalıpları	51
Şekil 4. 9. Gaz Piknometre Ünite Sistemi.....	52
Şekil 4. 10. Deneylerde Kullanılan Hassas Teraziler	53
Şekil 4. 11. Deneyde Kullanılan Manyetik Karıştırıcı ve Numuneler	53
Şekil 4. 12. Çeker Ocak.....	54
Şekil 4. 13. Çözelti İçerisindeki Numunelerin Son Hali.....	54
Şekil 4. 14. Sertlik Ölçme Cihazı (Durometre-Shore A).....	56
Şekil 4. 15. a) Tensometre (Çekme) Cihazı ve b) Çekme Çenesi	57
Şekil 4. 16. TS ISO 37 Standartlarına Uygun Çekme Numunesi Ölçüleri [79].....	58
Şekil 4. 17. Pantolon Şeklindeki Deney Numunesi ve Şekil 4. 18 Numunenin Çekme Cihazına Yerleştirilme Şekli [82].....	58
Şekil 4. 19. SEM Ünite Sistemi.....	59
Şekil 4. 20. Kaplama Cihazı	60
Şekil 5. 1. Yoğunluk ve Sertlik Testi Sonuçları	63
Şekil 5. 2. Kopma ve Birim Uzama Test Sonuçları.....	65
Şekil 5. 3. a) Orijinal Bileşiğin Mikro Yapısı b) Orijinal Bileşikte Bulunan Elementlerin Dağılışı.....	66
Şekil 5. 4. KK0 Bileşiğine Ait Elementel Grafik Analizi	67

Şekil 5. 5. KK0 Bileşiği İçerisinde Bulunan Elementlerin Dağımlarını Gösteren X-Ray Mapping Görüntüleri.....	67
Şekil 5. 6. a) KK0 b) KK5 c)KK10 d)KK15 Dolgulu Bileşiklerin Kopma Yüzeylerinin SEM Görüntüleri.....	68
Şekil 5. 7. KK15 Bileşiğinin a) Mikro Yapısı b) Elementlerin Dağılışı.....	69
Şekil 5. 8. KK15 Bileşiğine Ait Elementel Grafik Analizi.....	70
Şekil 5. 9. KK15 Bileşiği İçerisinde Bulunan Elementlerin Dağımlarını Gösteren X-Ray Mapping Görüntüleri.....	70
Şekil 5. 10. Yırtılma Test Sonuçları.....	71
Şekil 5. 11. F-TIR Sonuçları.....	72



TABLolar LİSTESİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
Tablo 3. 1. ASTM Sınıfına Göre Karbon Siyahının Yüzey Alanı ve Tane Büyüklüğü [24]	23
Tablo 3.2. Kömür Küllerinin Kimyasal Analiz Sonuçları [68]	30
Tablo 3. 3. Kükürtlü Pişirme Sistemi İle Vulkanizasyon [25]	40
Tablo 4. 1. Çalışmada Kullanılan Dolgu ve Katkı Malzemelerin Teknik Özellikleri ve Ticari İsimleri	44
Tablo 4. 2. Deneysel Çalışmada Kullanılan Dolgu ve Katkı Maddelerinin Kütlece Oranları (%)	46
Tablo 5. 1. KK0, KK5, KK10 ve KK15 Dolgulu Bileşiklerin Çapraz Bağlanma Denklem Verileri	61

SİMGELER VE KISALTMALAR

°C	Santigrat Derece
µm	Mikrometre
s	Saniye
NR	Tabii Kauçuk
SBR	StirenBütadien Kauçuk
BR	Butadien Kauçuğu
EPM	Etilenpropilenkauçuk, Kopolimer
EPDM	Etilenpropilen Kauçuk
NBR	Nitril Kauçuk
TESPD	Bis [γ -trietoksisililpropil] Disülfürün
DMA	Dinamik Mekanik Analiz
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
Tg	Cam Geçiş Sıcaklığında
CaO	Kalsiyum Oksit
K ₂ O	Potasyum Oksit
Na ₂ O	Sodyum Oksit
MgO	Magnezyum Oksit
CR	Klor Kauçuğu
ACN	Akrilo Nitril
CO ₂	Karbondioksit
SO ₂	Kükürtdioksit
HCl	Hidroklorik Asit
SiO ₂	Silisyum Oksit

Fe ₂ O ₃	Demir(III) Oksit
SO ₃	Kükürt Trioksit
PVC	Polivinil Klorür
MBT	2-merkaptobenzotiyazol



1. GİRİŞ

Polimer, birçok molekülün kimyasal bağlar yardımıyla bir araya gelmesiyle oluşabilen yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Diğer malzemelerle karşılaştırıldığında üretim maliyeti daha düşüktür [1]. Bağ yapılarına ve üretim yöntemlerine göre elastomerler, termosetler ve termoplastikler olarak sınıflandırılırlar [2]. Elastomer malzemeler diğer polimer malzemelere göre kolay şekil almaları, üretim maliyetlerinin düşük olması, polar sıvılara, aşınmaya ve yırtılmaya karşı dirençli, süper elastikiyet (% birim uzama) özelliği göstermesi, asitlere ve bazlara karşı göstermiş olduğu dayanımdan dolayı diğer polimerlere göre üstün özellikler sergilemektedir [3]. Bağ yapısı olarak termosetlere, mekanik dayanım ve mükemmel süneklik açısından termoplastiklere benzemektedir. Hayatın pek çok alanında kullanılan doğal ve sentetik kauçuklar, modern hayatın vazgeçilmez mühendislik malzemeleridir. Başta otomotiv sektörü olmak üzere, boru ve tarımda sulama amaçlı olan; radyatör, benzin, mazot gibi yakıtların dağıtımında kullanılan yüksek kaliteli hortumlar ile her türlü hava taşıtları ve deniz araçlarında kullanılan yüksek kaliteli dayanıklı aksam ve parçalarda, madencilikte kullanılan kayışlar, taşıma bantları, hareketli mekanizmaların titreşim sönümleyici takozlarında, sızdırmazlık elemanlarında, körükler, inşaat sektöründeki kapı ve pencere profillerinde, zemin kaplamalarında, yol ve köprü inşaatlarında, makine, giyim ve özellikle ayakkabı sektöründe, büro eşyaları, mobilya, oyuncak ve pek çok ürünün hammaddesi olarak kauçuk kullanılmaktadır.

Türkiye’de kauçuk imalatı, sanayi endüstrisinin önemli sektörlerinden birisidir. 2019 verilerine bakıldığında Dünya da toplam kauçuk ihracatından yüzde 1,64, toplam kauçuk ithalatından ise yüzde 1,42 pay almaktadır. Kauçuk hammadde olarak büyük ölçüde dışarıya bağımlı olan kauçuk ürünleri, başta otomotiv sektörü olmak üzere diğer birçok sektör kanalı ile doğrudan ve dolaylı ihracat da yapmakta olup ekonomiye yılda 4 milyar doların üzerinde bir döviz girdisi sağlamaktadır [4]. Kauçuğun iç pazar tüketim miktarı 2013 yılında 437 bin ton ve 2 milyar 979 milyon dolar olan kauçuk mamulleri tüketimi yılda ortalama ton bazında % 5,5 ve fiyat bazında da % 1,8 artarak 2017 yılında 542 bin ton ve 3 milyar 195 milyon dolara yükselmiştir. Bununla birlikte 2017 yılında, 2016 yılına kıyasla kauçuğun iç pazar

tüketimi ton bazında % 12,8 fiyat bazında da % 16,4 artış göstermiştir. Ekim 2019-2020 ihracatını karşılaştırdığımızda 2019 yılında 109 milyon \$ ihracat gerçekleştirildiği, 2020 yılında gerçekleştirilen 124 milyon dolarlık ihracatın bir önceki yıla göre %88 oranında artış göstermiştir. Pandemi döneminde olunmasına rağmen bu artışın ülke ekonomisine büyük bir katkı sağladığı söylenebilir [5]. Bu ihracatın büyük bir bölümünü sentetik kauçuklar oluşturmaktadır. En çok kullanılan sentetik kauçuk türü SBR kauçuklarıdır. SBR; düşük özgül ağırlık, yüksek aşınma direnci, artan sertlik, iyi esneklik ve yüksek çekme mukavemeti sunar, dolayısıyla doğal kauçuktan daha fazla uygulama bulur. SBR ile ilgili bir sonraki büyüleyici özellik, düşük maliyeti ve üstün nitelikleri nedeniyle, kauçuk bazlı malzemelerin yerine geçen ilk sentetik kauçuk olmasıdır. Birincil zincirlerinde bir çift bağın varlığı nedeniyle, SBR'ler yüksek mekanik özelliklere sahip değillerdir. Buna rağmen ısı ve nem gibi çevresel faktörlere karşı son derece hassastır [3,6].

Başta karbon siyahı ve silika olmak üzere birçok inorganik ve organik malzemeler, kauçuk bazlı bileşiklerde mekanik özellikleri geliştirmek için kullanıldığı bilinmektedir [7,8]. Güçlü hidrojen bağına yol açan önemli sayıda yüzey kutup grubunun varlığı, silikayı polimer endüstrisinde yaygın olarak kullanılmasının önünü açmıştır [9]. Karbon Siyahı ile karşılaştırıldığında, kauçuğa silika eklenmesi, silika karışımlarına bağlantı maddeleri dahil edilerek azaltılabilen zayıf dağılıma neden olabilir [10]. Silika-kauçuk bileşiklerinin mekanik mukavemetini arttırmada kullanılan en yaygın bağlantı maddesi silandır. Bis [γ -trietoksisililpropil] disülfürün (TESPD) silikanın kauçuk matriste dağılımını iyileştirdiği bilinmektedir. Silan bileşiklerinin kauçuk bileşenlerin mekanik özellikleri, fiziksel özellikleri ve yüzey kalitesi üzerindeki etkileri geniş çapta araştırmalar mevcuttur [11–14]. Fakat bu üstün özellikleri gösterebilmek için bağlayıcı ajan olarak Bis [γ -trietoksisililpropil] disülfürün (TESPD) kullanılması gerekmektedir. Silan bağlama ajanlarının gerek maliyetinin yüksek olması gerekse ulaşılabilirliğinin zor olmasından dolayı Karbon Siyahı'nın daha çok tercih edilmesine neden olmuştur. Karbon Siyahı, kauçuk bileşiklerinin özelliklerini (fiziksel, kimyasal ve mekanik) geliştirmek artırmak için çeşitli literatür çalışmalarda dolgu malzemesi olarak kullanıldığı görülmektedir [15–18].

Karbon siyahının dolgu malzemesi olarak kullanılması, her türlü mekanik özellikleri geliştirmek, üretimden kaynaklı hataları en aza indirmek ve kullanım

alanlarına en uygun malzemeyi üretme işidir. Bileşiğe eklenen dolgu maddesinin partikül boyutu, yüzey alanı, özgül ağırlık ve nem gibi çevresel koşullarla ilgili nihai ürünün mekanik özelliklerini belirler. Bileşik için seçilen dolgu maddesinin tane boyutu küçüldükçe üretilen ürünün mukavemet değeri artar [19].

Kauçuklara çeşitli katkı ve dolgu malzemeleri eklenerek son ürünün elde edilmesi işlemi vulkanizasyon ile gerçekleştirilmektedir. Bu işlem sırasında, moleküller arasındaki çapraz bağ ağının yapısal değişimi ve kauçuk makromoleküllerin kombinasyonlarını birleştiren kimyasal ağ bağları veya zincir köprülerin kurulması gerçekleşir [20]. Yapılan literatür çalışmalarına bakıldığında dolgu ve katkı malzemelerinin çeşitliliği, çapraz bağ yoğunluğu, termal, kimyasal, mekanik ve fiziksel özelliklere etkisi incelenmiştir. Ana matrise eklenen dolgu ve katkı malzemeleri, mekanik ve fiziksel özelliklerini iyileştirmeyi, çapraz bağlanma yoğunluğunu arttırmayı ve ekonomik üretim maliyetini düşürmeyi amaçlar [14].

Hassan ve arkadaşları yaptıkları çalışmada Stiren Butadien kauçuğuna (SBR) farklı oranlarda karbon siyahı ve silika ekleyerek viskoz bileşikler üretmişlerdir. Dolgu olarak karbon siyahı ilavesiyle bileşiklerde daha fazla çapraz bağlanma oluşumu gözlemlenmiştir. Dolgu miktarı arttıkça her iki dolgu maddesinin mekanik özelliklerinin arttığını ve silika bileşiklerinin çekme mukavemeti, birim uzama ve elastik modülünün diğer kauçuklara göre daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir. Sertliğin ve aşınma direncinin daha da düşük olduğunu gözlemlemişlerdir [21].

Xiang ve arkadaşları, SBR'nin termal-oksidatif yaşlanma süreci, iki boyutlu korelasyon analizi ve FTIR analizi kullanılarak incelenmiş ve ardından viskoelastik özelliklerdeki değişiklikler dinamik mekanik analiz (DMA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) yöntemlerini kullanılarak değerlendirmiştir. Alifatik kısımda, doymamış α karbonil gruplarının, yaşlanmadan sorumlu olan asetofenon gruplarından daha hızlı oluştuğuna dikkat çekmişlerdir. Yaşlanma sırasında oluşan karbonil konsantrasyonundaki artışın, yaşlanmanın ilerleyen aşamalarında tekrar düşebileceğini ve yaşlanmanın çok daha ilerleyen aşamalarında bu yapının değişken olabileceğini göstermişlerdir. Termal yönden bozulmuş SBR vulkanizatlarının gevşeme davranışını DMA ve DSC kullanılarak incelenmiş ve serbest radikallerin eklenmesiyle indüklenen çapraz bağlanma nedeniyle her iki teknik için de cam geçiş sıcaklığında (T_g) bir artış gözlemlemişlerdir [22].

Günasekaran ve arkadaşları, NR, SBR, NBR ve EPDM kauçukların ham halde, vulkanize edilmiş halde ve takviye edici dolgu maddeleriyle birlikte hazırlamışlar, her kauçuk tipinin ve karışımlarının zamanla değişen FTIR spektrumlarını takip etmişlerdir. Her bir kauçuk için, yaşlanma sırasında hangi fonksiyonel grupların değiştiği ve ne oranda değiştiği gibi önemli sonuçları topladılar. Chen ve arkadaşları da doğal kauçuk üzerinde benzer bir çalışma yapmıştır [23].

Schmidt ve arkadaşları, çapraz bağlı PANI/EPDM kauçuk karışımlarının termal kararlılığını incelemişler ve karışımdaki PANI oranı ve çapraz bağlanma derecesinin EPDM'nin termal kararlılığı üzerindeki etkilerini FTIR ve TGA yöntemleri kullanılarak araştırmışlardır. Malzemenin bozunma aktivasyon enerjisinin yüksek çapraz bağ yoğunluğunda arttığını görmüşlerdir [24].

Dayıoğlu, araştırmasında doğal kauçuk esaslı bileşiklerin performansını, ömrünü ve çapraz bağ yoğunluğunun etkisini inceledi. Şişme yöntemi, vulkanizasyon ile üretilen bileşiklerin çapraz bağlanma oluşumunu incelemek için kullanıldı. Sonucu Flory-Rehner denklemini kullanarak hesapladı. Ürettiği bileşiklerin mekanik özelliklerini kontrol etmek için termal yaşlandırma sonrası sertlik, kırılma mukavemeti, spesifik uzama, yırtılma direnci ve kopma uzaması analizleri yaptı. Buluşunda diğer bileşiklere kıyasla en iyi performansı 10 dakikalık vulkanizasyon süresine sahip bileşiğin gösterdiğini gözlemledi. Kurlenme süresinin çok uzun olmasının, çapraz bağ oluşumunda olumsuz etkisi olduğu tespit edilmiştir. Deneylerinin bir sonucu olarak, yüksek derecede çapraz bağlanmaya sahip bileşiklerin en iyi çalışma ömrüne ve performansa sahip olduğu sonucuna varmıştır [25].

Santana ve ark. araç lastiği kauçuğu dolgulu SBR bileşikleri içerisindeki kendi kendini iyileştirme verimliliğini karbon siyahı dolgulu bileşiklerle karşılaştırdı. Kendi kendini iyileştiren polimer yapıların mekanik ve onarım özellikleri arasında bir denge olduğunu, yüksek kendi kendini iyileştirme oranlarına sahip bileşiklerin ise daha düşük sertliğe ve mekanik dayanıma sahip olduğunu belirtmişlerdir. Deneylerinde vulkanizasyon sisteminin etkileri ve silan bazlı yapıştırıcıların kullanımı incelenmiştir. Elde ettikleri sonuçlara göre, yarı verimli kükürt bazlı çapraz bağlanabilme işleminden sonra SBR bileşiğinin mekanik özelliklerinin yaklaşık %50

arttığını ve disülfid bağının kendi kendini iyileştirme tepkisinin oluştuğunu gözlemlemişlerdir [26].

Choi ve Kim'in çalışmasında, stiren bütadien (SBR) ve nitril kauçuk (NBR) bileşiklerinin termal yaşlanması, çapraz bağ yoğunluğundaki değişimi araştırdı. Her iki bileşiğin çapraz bağlanma yoğunluğunun arttığı gözlemlendi. Alil protonları içeren nitril veya fenil grubunun ve çinko kompleksinin aktivasyon enerjisinin biraz daha az olması nedeniyle, SBR kauçuk bileşiğinin çapraz bağlanma yoğunluğunun NBR'den daha büyük bir çapraz bağlanma yoğunluğu değişimine sahip olduğunu söylemişlerdir. Raporlara göre, hızlandırılmış termal yaşlandırma yöntemleri kullanılarak NBR bileşikleri, oda sıcaklığında SBR bileşiklerine göre daha kısa sürede %50 ve %100 ömre ulaşabilmektedir. Deneylere göre, SBR bileşiğinin %50 ve %100 ömürleri sırasıyla 2371 gün ve 3758 gün, NBR bileşiğinin ömrü 6310 gün ve 14962 gündür. Bu sonuçlara dayanarak, NBR bileşiklerinin SBR bileşiklerinden daha iyi bir ısı direncine sahip olduğu sonucunu çıkarmışlardır. [27].

Liu ve ark. vulkanize edilmiş SBR numunesinin çapraz bağ yoğunluğunun 3 boyutlu çözünürlük parametreleri üzerindeki etkisi ve şişme tepkisini incelemek için bir yazılım programı kullandı. SBR'nin şişmesi ile çapraz bağ yoğunluğunun önemli ölçüde arttığını gözlemlediler. Araştırmalarında bu durum için 3 boyutlu çözünürlük parametre yönteminin değişmediğini bildirmişlerdir. Yeni bir Flory-Huggins etkileşim verisi dizisi kullandılar ve kauçuk dolgulu bileşikler arasındaki etkileşimi tahmin edebilmek için üç boyutlu bir çözünürlük parametresi yöntemi kullandılar. Sonuç, bileşikteki normalleştirilmiş şişme durumuyla ilgili elde ettikleri içeriğin, kolerasyon indeksi ile daha büyük bir kolerasyona sahip olmasıdır. Şişme hızı arttıkça, üç boyutlu çözünürlük parametresinin değeri azalır. Bu nedenle her bir SBR grubunun çapraz bağ yoğunluğunun artacağına dikkat çekmişlerdir [28].

Maciejewska ve diğerleri, stiren bütadien kauçuğu kükürt vulkanize ederken aktivatör olarak organik ve kompozit çinko tuzları kullanmışlardır. Organik çinko tuzu kullanılarak, bileşikte geleneksel olarak kullanılan çinko oksit içeriği ağırlık olarak %70-90 oranında azaltılır. Bu tercihin nedeni, çinko oksidin bir zehir olarak ekolojik su organizmaları üzerindeki olumsuz etkisidir. Deneylerinde kullandığı diğer organik çinko aktivatörle; bileşiklerin sertlikleri, çapraz bağ yoğunluğu ve mekanik özellikler, yaşlanma direnci ve termal davranış üzerindeki etkilerini incelenmiştir. Organik çinko tuzunun kürlenme süresini ve sıcaklığını olumsuz

etkilemeden kükürtlü bir bileşik oluşturduğu gözlemlenmiştir. Test sonuçlarına göre, çinko oksit içeren bileşiklere göre yüksek çekme mukavemeti, daha iyi çapraz bağlanma, daha iyi sönümlenme performansı gösterir [29].

Birçok kişinin çalışmalarında belirttiği gibi, kauçuk matris bileşiklerinde ucuz dolgu maddelerine duyulan ihtiyaç yaygın bir şekilde artmaktadır. Ancak kullanılan dolgu malzemelerinin çoğu dünya literatüründe bilinen malzemelerdir. Bu çalışmada tercih edilen kömür külü, kauçuk içeren bileşiklerde dolgu maddesi olarak kullanılmıştır. Polimer sektörü ülkemizde gelişmekte olan sektörlerden biridir ve büyümesi kullanılan hammaddelere olan taleple orantılıdır [30]. Özellikle geri dönüştürülemeyen dolgu malzemelerinin değerlendirilmesinde önemlidir. Karbon siyahına ek seçilen kömür külünün içerdiği CaO, MgO, Na₂O ve K₂O inorganik bileşikler ve polimerlerde kullanılan çeşitli katkı ve dolgu maddelerini içerdiği bilinmektedir.

Bu çalışmanın amacı, çevreyi kirleten kömür külünün, üretimde ithal edilen dolgu ve katkı maddelerinin yerine polimer dünyasında kullanılabilir geri dönüştürülebilir malzemeler olduğunu kanıtlamaktır. Ayrıca dolgu malzemesi olarak kullanılan kömür külü de dünya literatüründe kauçuklarda hiç değerlendirilmemiş dolgu malzemeleridir. Öte yandan, çalışmada petrol türevi katkı ve dolgu maddesi olarak kullanılan bileşiklerin maliyetinden hareketle kömür külü gibi çeşitli amaçlara yönelik malzeme atıklarının değerlendirilebileceğinin kanıtlanması amaçlanmaktadır. Polimer endüstrisinde aynı standartlara uygun olarak daha ekonomik ve daha dayanıklı malzemeler kullanılabilir.

Evrendeki kaynakların oluşum dönemleri ve potansiyel kullanım kısıtlamaları vardır. Bundan dolayı birden çok kaynaktan elde edilen ürünlerin değerlendirilmesi çeşitli amaçlarla kullanılsa da kalan atıkların değerlendirilmesi maliyetlere olumlu etki yapacağı gibi çevre bilincinin oluşmasına da olumlu katkı sağlayacaktır. Ürünlerin her proseste işlenmesi sırasında kalan atıkların değerlendirilmesi, atıkların biyoyakıt olarak enerji üretimi için kullanılması ve geri kalan atıkların polimer sanayinde değerlendirilmesi ülkemizin enerji ihtiyacını destekleyecek çözümler sunacak ve ayrıca kömür külü kullanarak polimerin özelliklerini korumaya yardımcı olacaktır.

Sürekli artan fosil yakıt tüketimi ve bunlara olan yoğun bağımlılığımız, 21. yüzyıldaki en acil sorunlardan biri haline geldi. Fosil kaynaklara olan bağımlılığımızı azaltmak için, malzeme bilimcileri tarafından yaygın olarak iki karşı önlem benimsenmektedir: Birincisi, petrol bazlı ürünlerin yerini alacak yenilenebilir endüstriyel ürünlerin araştırılması, ikincisi ise evsel ve endüstriyel atıkların yeniden kullanılması ve geri dönüştürülmesidir.

Bu çalışmamda ana matris olarak kullanılan SBR kauçuğuna eklenen kömür külünün kauçuk malzemelerde kullanılması sonucunda mekanik özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmış, kauçuk matris içerisindeki kimyasal ve fiziksel davranışlarının belirlenmesi için çalışmalar yapılmıştır. Çalışmalar kapsamında deneylerde aynı bileşiğe bağlı kalarak, kömür külü %0, %5, %10 ve %15 oranlarında bileşiğe ilave edilerek 4 farklı bileşik elde edilmiştir. Elde edilen bileşiklere, yoğunluk, sertlik, % uzama, çekme ve yırtılma testleri yapılmıştır. Buna ilave olarak kömür külünün bileşiklerdeki çapraz bağ yoğunluğu ve çapraz bağ yoğunluğunun mekanik özelliklere etkisi incelenmiştir. Ayrıca kömür külünün çok kullanım alanı çok fazla olmadığından dolayı polimer sektöründe dolgu malzemesi olarak kullanılabilmesi gösterilmektedir.

Bu çalışmam toplamda beş bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde polimerler, kauçuklar, vulkanizasyon, kaynak araştırması ve çalışmanın amacı hakkında genel bilgiler verilmektedir. İkinci bölümde ise kauçuğun tanımı, tarihsel gelişimi, plastiklerden ayıran özellikleri ve kauçukların sınıflandırılması hakkında bilgilerden bahsedilmektedir. Üçüncü bölümde deneylerde kullanılmış olan kauçuk, karbon siyahı, dolgu ve katkı maddeleri, hazırlanma ve üretilme koşulları, kullanılan malzemelerin özellikleri anlatılmaktadır. Dördüncü bölümde ise test cihazları ve çalışma prensipleri, deneylerin hangi standartlara uygun olarak yapıldıkları incelenmektedir. Beşinci ve son bölümde deneysel çalışmalar, test yöntemleri ve elde edilen sonuçların değerlendirilmesi anlatılmaktadır.

2. KAUÇUK KAVRAMI, SINIFLANDIRMASI VE POLİMERLERDEN AYIRAN ÖZELLİKLERİ

2.1. Kauçuğun Tarihsel Gelişimi

Kauçuk ile ilgili bilgilerin keşfini Kristof Kolomb'un Amerika kıtasına yaptığı seyahatler sırasında şimdiki ismi Haiti adası olan adadaki yerlilerin 'ağlayan ağaç' anlamına gelen 'cahucho'dan giysi ve çeşitli malzemeler yaptıkları bilgisini aktarmıştır. Kauçuk, amazon bölgesinde yaşayan yerlilerinin dilinde (caa-o-cu - ağlayan ağaç) anlamına gelir [31]. Brezilya'da çok eskiden kurutulmuş balçık kalıp üstüne kat kat sürülen lateksin pıhtılaştırılmasıyla ayakkabı yapılıyordu. Lateksin bezlerin arasına koyularak kurutulmasıyla da su geçirmez bezler üretiliyordu.

Kauçuktan ilk olarak 1530 senelerinde bahsedilmeye başlandı. Modern kauçuk üretimi ise kauçuğun vulkanizasyon süreci (1839) ile başlamıştır. Bu endüstrinin gelişmesi, kauçuk hammaddelerinin birçok yerde işlenmesine ve kullanılmasına olanak sağlamıştır. 1839'dan 1840'a kadar Amerika Birleşik Devletleri'nde Goodyear ve Birleşik Krallık'ta Hancock, ısıtıldığında yapışkan olmayan ve soğukken elastikiyetini kaybetmeyen bir madde elde etmek için kauçuğu kükürt ile birleştirdi. Günümüz kauçuk lastik endüstrisinin temelleri atılmış oldu.

Kauçuğun tarihine bakıldığında, kauçuğun keşinden şimdiye kadar şu şekilde sıralayabiliriz. Kristof Kolomb'un 1493 yılında Amerika kıtasına yaptığı ikinci yolculuğunda kauçuğu keşfetmesi. 1803 yılında ilk olarak ticari anlamda kauçuk hammaddesinden kadın çorapbağı üreten kauçuk fabrikasının kurulması. Devamında ise Charles Macintosh tarafından 1823 yılında 'Macintosh' adı verilen çift dokulu su geçirmez pelerinler üretilmesi [31]. 1839 yılına gelindiğinde Goodyear ve Hancock tarafından kauçuğun kükürtle sertleştirilmesi (vulkanizasyon) keşfedilmiştir [32]. 1888 yılında ilk havalı bisiklet lastiği John Boyd Dunlop tarafından üretilmiştir. Bu kauçuğun hammaddesinin özellikle endüstri sektörü olmak üzere işlenerek birçok yerde uygulanmasına sebep oldu. John Perkins 1899 yılında formik asit kullanarak lateks pıhtılaşmasını keşfetmiştir. Almanya'da Bayer Laboratuvarlarında 1909 yılında F.Holman tarafından ilk sentetik kauçuk patenti alınmış ve üretilmiştir. İlk otomobil lastiği %100 sentetik kauçuktan olacak şekilde 1912 yılında Almanya'da üretilmiştir.

Kauçuğu kükürtle birleştirerek, ısıtıldığında yapışkan olmayan ve soğukken elastik olan ve günümüzün lastik endüstrisinin temelini oluşturan bir malzeme elde ettiler. 1916 yılında Farney H. Banbury, kendi ismini verdiği kapalı karıştıracının orijinal patentini almıştır. 1929 yılında Hermann Staudinger Bütadien'den SBR ve NBR kauçuklarını elde etmiştir ve bu kauçukların üretimine başlanmıştır. 1937 yılına gelindiğindeyse Amerikalı kimyagerler Thomas ve Sparks tarafından Butil kauçuğu elde edilmiş ve şu anda günümüzde kullanılmakta olan sentetik kauçukların temelleri atılmıştır [33].

2.2. Kauçuk Kavramı

Kauçuk ağacı doğal olarak; Brezilya, Güney Amerika, Malezya, Endonezya, Cava Adası, Meksika, Seylan, Doğu ve Orta Afrika'da yetişir. Yüzlerce yıldır kauçuk ağacına çizikler atarak, doğal kauçuk elde etmek için içerisindeki süt halinde akan özsuyu (lateks) toplanır ve bu toplanan suyu kurumaya ve sertleşmeye bıraktıktan sonra çeşitli işlemler kullanılarak elde edilmektedir. Brezilya'da ayakkabılar, kurutulmuş bir balçık kalıbı üzerinde bir kauçuk tabakasının pıhtılaştırılmasıyla yapıldı. Lateksin kumaşta kurutulmasıyla bir muşamba üretilir. 20. yüzyılda, endüstrideki gelişmeler, yağda kauçuk kullanarak yapay (sentetik) versiyonlar yaratmayı mümkün kıldı.

Kauçuk, günümüzde sanayi endüstrisindeki en önemli malzemelerden biridir. Motorlu ve motorsuz araçların tekerlekleri, her türlü yağmurluk, ayakkabı, kablolardaki en önemli yalıtkanlar, düğmeler, taraklar, kalemler ve diğer maddeler, yapıştırıcı solüsyonlar, vernikler, kauçuğun endüstriyel uygulamalarıdır. Doğal kauçuğun yaygın kullanımını nedeniyle talep karşılanamadı, ucuz ve bol kauçuk elde etmek için Almanlar 1909'da sentetik (yapay) kauçuk elde etti [33]. Aslında kauçuk bir ağaç adıdır. Bu ağacın kendisinden ve özsuyu olarak lateksten elde edilen maddeler endüstride kullanılmıştır. Son yıllarda sentetik kauçuğun ve doğal kauçuğun yaygınlaşmasıyla birlikte çeşitli kauçuklar ortaya çıkmıştır. Her sene üretilen milyonlarca ton kauçuğun çoğu sentetik kauçuktur. Kauçuğun en önemli özelliği yüksek elastikiyeti yani eski haline geri döndürülebilen bir yapıda olmasıdır.

Bu özelliği kauçuk işleme endüstrisinin gelişmesine ve kauçuğun hemen her sektörde kullanılmasına temel teşkil etmektedir.

2.3. Polimerlerden Ayıran Özellikleri

Polimer ve elastomerleri birbirinden ayırt edebilmek için mekanik özelliklerini inceleyebiliriz. Bu amaçla uygulanabilecek en kolay yöntem polimerlerin kopma noktasına kadar uzamalarını takip edebiliriz. Doğal kauçuk, Hevea Brasiliensis isimindeki kauçuk ağacının özsütü olan lateks'den elde edilmiş maddelerdir. Kauçuk ağacının kabuğu hafifçe yarılnca akan beyaz sütsü madde akarken hemen donmaya başlar fakat yumuşaklığını kaybetmez. Buradan elde edilen polimer poli(cis-1,4-izopren) polimeridir [cis-poliizopren veya poli(cis-izopren) de denir]. Poliizoprenin cis- izomeri; yumuşak, amorf yapıdadır [3].

Lateks, polimer taneciklerinin su içerisindeki dağılmış halidir. Lateks protein, nişasta, alkaloid, şeker, yağ, tanin, reçine, sakız gibi birçok maddenin karışımından oluşan kompleks bir sıvıdır. Lateksin ortalama % 35 i doğal kauçuktan oluşmaktadır. %100 doğal kauçuktan yapılan ürünler de mikroorganizmalar yaşayamaz, bu nedenle terleme yapmaması için sürekli olarak havalandırma sağlanması gerekmektedir. Doğal kauçuktan yapılan ürünlerde kullanım esnasında hiç bir ses çıkarmadığından rahatsızlık vermez.

2.4. Kauçuğun Sınıflandırılması

Kauçuklar, sentetik ve doğal kauçuklar olmak üzere ikiye ayrılır. Diğer bir sınıflandırma yöntemi de yaygın kullanıma göre sınıflandırılmasıdır. Yaygın kullanıma göre, geneli ve özel kullanım kauçukları olarak sınıflandırılabilir. Kauçuk tüketiminin yaklaşık olarak %95'ini genel kullanım kauçukları oluşturmaktadır. Nitril Kauçuğu (NBR) ve Klor Kauçuğu (CR) özel kullanım kauçuklarında en bilindik ve en önemlileridir[34].

2.4.1. Doğal (Tabii) Kauçuk (NR)

Kauçuk ağacının kabuğundaki beyaz akışkana "Lateks" ismi verilmiştir. Bir araya gelen akışkanın %30-40 kısmından kauçuk elde edilir. Toplanan sıvının kurumasını önlemek için, durumunu korumak için çeşitli koruyucular eklenir. Toplanan özsu, pıhtılaşma veya formik asit ile konsantrasyon yoluyla kauçuk polimere dönüştürülür. Konsantrasyon yönteminde % 30 olan sıvı konsantrasyonu % 60'a ayarlanır. Sıvı içerisindeki zararlı kimyasal bileşenleri ayırmak için santrifüj, buharlaştırma ve krem saflaştırma işlemlerinden geçer [1].

Doğal kauçuk düzenli bir yapıya sahip olduğundan dolayı fiziksel özellikleri de olumlu etkilenir. Önemli bir başka özelliği de gerilim ve yük altında yapısının düzgünleşmesidir. Bu özelliği sayesinde yapısında güçlendirici dolgu maddesi olmasa dahi kopma mukavemet değerleri artmaktadır. Kullanma sıcaklığı aralığı -30 °C - 105 °C, aralıklı çalışmalarda 105 °C sıcaklığa kadar kullanılabilirler [35]. Ortam dayanımı yönünden Stiren Butadien Kauçuk ile benzer özellikler gösterir. Yüksek elastiklik ve iyi mekanik özellikler gerektiren yerlerde kullanılır.

Polimerin akrilonitril birimindeki polar nitril grubu nedeniyle yağa ve solventlere karşı dayanıklıdır. Kauçuk içerisindeki akrilonitril oranı ayarlanarak birçok farklı amaç için kullanılabilen elastomerler hazırlanabilmektedir. Otomotiv sektöründe akaryakıt ve yağ hortumları, conta imalatı ve sıvı sızdırmazlığı için kullanılır. Hidrolik yağ hortumları, konveyör bantları, baskı silindirleri, contalar ve diğer malzemelerin tamamı endüstride üretilmektedir. Nitril gruplarının sayısı arttıkça NBR'nin yağ ve solvent direnci, aşınma direnci, diğer polimerlerle karışabilirliği ve hava geçirgenliği artarken, kırılma mukavemeti ve camsı geçiş sıcaklığı artar [36]. Mooney viskozitesi ne kadar yüksek olursa, kesme mukavemeti o kadar yüksek olur. Yakıtta sınırlı genişleme gösterir ve şişirildiğinde bile iyi fiziksel özellikleri korur. Çeşitli greslere ve endüstriyel yağlara karşı dayanıklıdır. Bazı katkı maddeleri ile ozon ve diğer dış ortam etkilerine karşı daha dayanıklı hale gelebilir. Sular yüksek polaritesine rağmen genellikle nitril vulkanizatlar üzerinde az bir etki yapar [35].

Greslere ve yağlara karşı dayanıklı ve çoğu keçe uygulaması için önerilen evrensel bir malzemedir. Yakıtlar ve endüstriyel akışkanlar için çeşitli karışımlar

kullanılabilir. Glikol bazlı fren yağlarına ve aşırı basınç katkı maddeleri içeren yağlara karşı zayıf toleransı vardır. Fiyat/fonksiyon dengesi açısından ilk tercihtir. Conta üretiminde mantar dolgulu nitril karışımı kullanılmaktadır. Bu malzemelerin mukavemet özellikleri standart nitrillere benzer. Mantarın varlığı ayrıca sıkıştırılabilirlik (hacim büzülmesi) sağlar. Mantar nitril sadece statik uygulamalar için kullanılır [1]. Kürleşirken akrilonitril ve bütadien ile polimerize olur. Akaryakıtta, yağa, yağlama yağına, yaşlanma direncine, yorulma direncine, aşınma direncine ve düşük hava geçirgenliğine dayanıklı sentetik kauçuk grubuna "nitril kauçuk" denir ve N, nitril kauçuk (NR) ve NBR sembolleri ile temsil edilir. Nitril kauçuk Forbenindustrie tarafından 1934 yılında IG tarafından üretilmiştir. 1939'da B.F. Goodrich Company şirketi imalat olarak NBR kauçuklarını üretmeye başladı. Daha sonra diğer üreticiler NBR üretmeye başladı.

ACN (Akrilo Nitril) oranı, nitril kauçuğun performansını etkiler. NBR'de ACN oranları 5 temel grupta toplanır. Yüzde olarak %20, %28, %33, %40 ve %50. Ayrıca birçok özel nitril kauçukta da geliştirilmiştir;

- ✓ Yağlı NBR
- ✓ Kroslink NBR
- ✓ Polimerize edilmiş sıcak NBR
- ✓ Toz halinde NBR
- ✓ Sıvı NBR

Nitril kauçuk, bütadien ve asetonitril monomerlerinin emülsiyon polimerizasyonu ile oluşturulur. Yüksek fiyatı nedeniyle NBR, yağ direnci, benzin direnci, yaşlanma direnci, aşınma direnci, ısı direnci ve iyi mekanik özellikler gerektiren uygulamalarda kullanılır. Tipik kullanım alanları;

- ✓ Contalarda (O-ring, sızdırmazlık contası, ventil)
- ✓ Hortumlarda (soğutucu hortumlar, yağ, hidrolik ve pnömatik sistemlerde bulunan yüksek basınç hortumları, boya püskürtme hortumları)
- ✓ Mil ve silindirlerde
- ✓ Bağlama parçalarında
- ✓ Taşıyıcı bantlarda
- ✓ Kaplamalarda
- ✓ Kablolarda kullanılmaktadır [37]

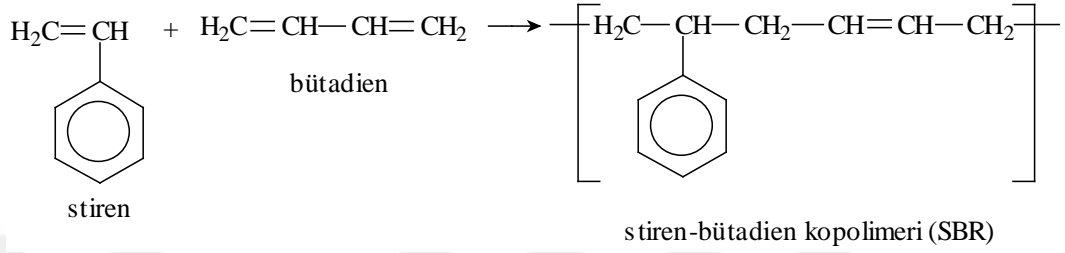
2.4.2. Stiren-Butadien Kauçuğu (SBR)

Stiren ve bütadien'den türetilmiş olan Stiren bütadien kauçuğu (SBR), üretimi en çok yapılan sentetik kauçuktur. NR ve IR gibi bir genel kullanım kauçuğu olarak düşünülebilir ve birçok uygulamada kullanılabilir. SBR'nin iyi yaşlanma ve aşınma direnci olduğundan dolayı doğal kauçuk yerine kullanılabilen bir sentetik kauçuktur. Doğal kauçuk ile yapılan karışımlarda yırtılma direnciyle birlikte yapışma özelliği de gelişmektedir. NR veya BR ile karışımları lastik uygulamalarında önemlidir. Katkı maddesi kullanılmadığı zamanlarda havaya ve ozona karşı direnci düşmektedir [17]. Emülsiyon SBR ve Solüsyon SBR olarak 2 tipte üretilmektedir.

Stiren-Butadien Kauçuğu, polaritesi düşük olan bir dien kauçuk olduğundan dolayı polar olmayan tüm diğer dien kauçukları ile her oranda karıştırılabilirler. Polimer zincirinde genellikle % 25 stiren, % 75 bütadien bulunur, bu karışımların emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile kopolimerleştirmesiyle elde edilir ve doğal kauçuğa benzeyen bir sentetik kauçuk türüdür. Çözelti polimerizasyonunda monomer, saf çözücü içinde çözülerek gerçekleşmekte polimerizasyon reaksiyonunun başlamasıyla ortamın viskozitesi artar. Reaksiyon, lityum ve bir alkil katalizörü ile başlar. İstenen dönüşüm elde edildikten sonra katalizör devre dışı bırakılır ve kauçuk çökeltme ile çökeltiden ayrılır. Burada, bütadien ve stiren monomerlerinin reaksiyon durumları farklıdır, önce bütadien reaksiyona girmektedir. Bu nedenle kauçuk zincirler stiren ve bütadien bloklar halindedir. Eter ve üçüncül amin ilavesiyle zincirlerin dağılımı rastgele veya aglomere olur. Gelişigüzel yapıya sahip bir kauçuk elde edildiğinde, kauçuk benzeri özellikler elde edilmesine rağmen, blok yapılı bir kauçuk elde edildiğinde termoplastik özellikler göstermektedir. İçerisinde bulunan stiren miktarı arttıkça, camsı geçiş sıcaklığı yükselir, sertlik artar, çekme direnci iyileşir ve aşınma direnci azalır [24,38]. Elastikiyeti iyi olmadığından bu özelliği elde etmek için diğer kauçuklarla karıştırılabilir.

Stiren butadien kauçuk üretiminde dikkat edilmesi gerekenler; monomer oranı, polimerizasyon sıcaklığı, zincir hazırlayıcılar (viskoziteyi ve işlenebilirliği etkiler), stabilizörler, yağların tipi ve miktarı, karbon siyahı tipi ve miktarıdır. Vulkanizasyon sistemleri olarak diğer doymamış kauçuklar gibi genellikle kükürt ile vulkanize edilirler. SBR kauçuğu, vulkanizasyon sisteminde yaygın olarak daha az kükürt ve daha fazla hızlandırıcı kullanılması bakımından doğal kauçuktan farklıdır.

1500-1599 no'lu tipleri Soğuk Kauçuk Tipleri, 1700-1799 no'lu tipleri Yağlı Soğuk Kauçuk tipleridir. Ülkemizde en popüler ürünler SBR 1502, SBR 1712 ve SBR 1723'tür. Burada gösterilen ilk 3 sayı kauçuğun elde edilmesindeki sıcaklığı, son sayı ise % yağ miktarını göstermektedir [1]. Şekil 2.2.'de gösterildiği üzere emülsiyon polimerizasyonu ve çözelti ile elde edilmektedir.



Şekil 2. 1. Stiren ve Bütadien'nin Çözelti ve Emülsiyon Polimerizasyonu İle SBR Oluşumu [38]

SBR kauçuklar uygun dolgu maddesi ile karıştırıldıklarında doğal kauçuklardan iyi bir kopma dayanımına sahip olabilir. Yaşlanma ve aşınma dayanımı yönünden doğal kauçuğa kıyasla daha iyidir ve kısa sürede kolayca işlenebilirler. Uygulama alanları, hidrolik fren hortumları, ayakkabı tabanı ve topuğu, araç lastikleri, otomobil paspasları, mekanik ürünler, ekstrüzyon malzemeleri, spor eşyası, fren ve debriyaj balataları, sakız, sünger, kablolar ve elektrik malzemeleri, V kayışları, konveyör bantları, şeffaf bantlar ve yapıştırıcılar olmak üzere sanayi endüstrisinin birçok alanında kullanılmaktadır [39].

SRB kauçukların kullanma sıcaklıkları -50 °C ile +100 °C arasındadır. 1920'li yıllarda doğal kauçuğa benzer yapıda kopolimer oluşturduğu bulunmuştur. SBR kauçuktan yapılan karışımlar, doğal kauçuğa kıyasla daha kısa zamanda ve daha kolay gerçekleştiğinden dolayı birçok uygulamada doğal kauçuğun yerine kullanılmaktadır. Yaşlanma, aşınma ve ısıya dayanım özellikleri kauçuktan üstün olmasına rağmen elastik davranışları doğal kauçuğa kıyasla daha zayıftır. Dinamik yorulma direnci yeteriz olduğundan dolayı pnömatik uygulamalarda ısı artışına sebebiyet verir. Yakıt ve yağlara karşı dayanıksız olduğu için SBR kauçuk karışımına nitril kauçuk ilave edilmektedir. Polar olmayan sıvılara, seyreltik asit ve bazlara, çözücülere karşı dayanıklıdır. Aşınma direnci ve elastikiyeti oldukça iyidir. Kastor esaslı hidrolik sıvılarda çalışır [40].

Kullanım alanları;

- ✓ 1500 serisi Sırt kauçuğu ve türlü teknik malzemelerde
- ✓ 1502 serisi Açık renkli teknik malzemelerde
- ✓ 1507 serisi Kalenderleme ve ekstrüzyon için iyi akış özelliği istenen karışımlarda
- ✓ 1509 serisi Elektrik ve kablo malzemelerinde
- ✓ 1573 serisi Debriyaj balataları ve fren, yapıştırıcılar ve şeffaf bantlarda
- ✓ 1707 serisi Açık renkli ve şeffaf malzemelerin kalıplı ve ekstrüzyonlu imalatında
- ✓ 1712 serisi Konveyör bant, sırt kauçuğu ve koyu teknik parçalarda
- ✓ 1808 serisi Elektrik ve sırt kauçuğu malzemelerinde
- ✓ 1848 serisi dinamik parçaların imalatında kullanılmaktadır [35].

2.4.3. Butadien Kauçuğu (BR)

Bütadienin çözeltili polimerizasyonu sonucunda elde edilen bu kauçuklar, SBR kauçuktan sonra en çok kullanılan sentetik kauçuklardır. Bütadien kauçukların genel özellikleri şu şekilde sıralanabilir;

- ✓ Aşınma mukavemeti çok iyidir.
- ✓ Düşük ısı oluşumu verirler.
- ✓ Elastikiyet özellikleri mükemmeldir.
- ✓ Düşük sıcaklıklarda, dinamik yorulmaya karşı dirençleri ve elastikiyetleri çok iyidir.
- ✓ Kopma mukavemeti değerleri çok düşüktür.
- ✓ Çatlama ve aşınma mukavemetleri çok iyidir.
- ✓ Düşük ısılarda bile çok iyi elastik özellikleri gösterirler.
- ✓ Tek başına kullanıldığında zayıf işlenebilme özelliği gösterebilirler.

Doğal kauçuklar diğer kauçuklarla karıştırılabilirler. En yaygın kullanım alanı araç lastik imalatıdır. Bunun dışında; hortum, konveyör, bant, golf topu ve ayakkabı tabanı imalatlarıdır. Butil kauçuğun en önemli özellikleri hava geçirmez olması ve elastikliğidir.

Butil kauçuklar belirtilen özellikleri nedeniyle endüstride yüksek basınçlı borular, iç lastik, contalar, o-ring, sakız mayası, yapıştırıcılar, yalıtım kabloları, tel gibi geniş bir alanda kullanılmaktadır. Isıya, ozona, nem ve havaya karşı dayanıklılığı çok iyidir. Yırtılma, yorulma ve aşınmaya karşı dayanıklıdır. Diğer elastomerlerle karışmaya yatkın değildir bu sebeple halojenlendirilmiş bütillerle üretim yapılır. Halojenlendirilmiş şekilde üretilen elastomerler SBR, NBR ve NR ile karıştırılarak üretilirler. Bütül bazlı uygulamaların tipik çalışma sıcaklık aralığı -25 °C ile + 120 °C arasındadır [41].

2.4.4. Etilen Propilen Kopolimeri (EPM)

İsminden de anlaşılacağı gibi etilen ve propilenin kopolimerizasyonu ile üretilirler. Tamamen doymuş bir yapıda olduğu için ozona ve oksijene karşı çok iyi bir dayanıklılık gösterir. Elektrik özelliği mükemmeldir, dolgu ve yağ alma özellikleri iyidir, petrol esaslı yağlara karşı dayanıksızdır. Otomotiv motorlarında, elektrik kablolarında ve inşaatıta kullanım için ürünler haline getirilirler [42].

2.4.5. Etilen Propilen Dien Termopolimeri (EPDM)

Etilen propilen dien termopolimeri (EPDM), farklı uygulamalarda kullanılan sentetik bir kauçuktur. Etilen, Propilen ve Dienin tepkimeye girmesi ile elde edilmektedir. EPDM, 150 °C sıcaklığa dayanacak şekilde formüle edilebilir. Bu özelliği nedeniyle bozulma olmadan uzun yıllar kullanılabilir. Yoğunluğu düşük olmasından dolayı hafif malzemelerin üretiminde tercih edilirler.

Etilen propilen dien kauçukların genel özelliklerini aşağıdaki şekilde sıralayabiliriz;

- ✓ İklim, ozon ve suya karşı büyük direnç gösterirler.
- ✓ Isıya karşı mükemmel direnç (150 °C'ye kadar) gösterirler.
- ✓ Polar solvent (alkol, keton ve etilen glikol), hidroklorik asit ve kostik sodaya uygulanabilirler.
- ✓ Yüksek sıcaklıktaki buhara karşı büyük direnç ve gaza karşı büyük geçirimsizlik gösterirler.

- ✓ Yağa karşı zayıf direnç gösterirler.
- ✓ Aromatik hidrokarbona direnç yoktur.

Etilen propilen dien kauçuklar; kapı profilleri, yüksek voltaj kablolarında yalıtkan malzemesi, cam izolasyonu, ısıtıcı hortumlar ve radyatör, otomotiv için conta ve körük, beyaz eşya, taşıyıcı bantlar, çatı kaplamaları, su ve kimyevi tanklar için izalasyon malzemeleri olarak kullanılabilirler [33].

2.4.6. Nitril (Akrilnitril Butadien) Kauçuk (NBR)

NBR (Nitril) kauçuk, bütadien ve akrilonitrilin bir kopolimeridir. Çok iyi elastomerik özelliklerine ek olarak yağa, suya, kostiklere ve alifatik hidrokarbonlara karşı dirençlidir. Akrilonitril içeriği ne kadar yüksek olursa, yağa karşı direnç o kadar iyi olur, akrilonitril içeriği ne kadar düşükse, düşük sıcaklığa karşı dirençleri de o kadar iyidir [43]. NBR, -25 °C~100 °C arasındaki sıcaklıklarda kullanılır.

Nitril çözücüler ve klorlu hidrokarbonlar için uygun değildir. Yakıt ve sıcak suya karşı dayanıklı değildir. Keton, ozon, nitro bileşiği, MEK ve kloroform gibi polar solvent için geçerli değildir. Çekme sırasında kristalize olmaz ama dayanım değerlerini arttırmak için katkı maddesi kullanılmalıdır. Konveyör kayışlarında, bağlantı elemanlarında, conta imalatında, işçi elbise ve botları imalatında kullanılmaktadır [44].

3. DOLGU VE KATKI MALZEMELERİ

3.1. Dolgu ve Katkı Malzemelerinin Tanımlanması

Kauçuğa genellikle kuru ve toz olarak eklenen çok küçük partikül boyutlu maddeler, takviye veya dolgu maddesi olarak tanımlanır. Bu maddeler kauçuğu güçlendirmek, işlenebilirliği geliştirmek, ekonomik karışımlar ve renk oluşturmak için kullanılır [45]. Takviye türleri kauçuğun fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerinde güçlendirici bir etkiye sahipken, dolgu türleri genellikle formülasyonların mekanik özellikleri iyileştirme ve daha ekonomik karışımlar hazırlanmasına olanak sağlar. "Güçlendirme etkisi" terim olarak, dolgu maddelerinin polimer molekülleri ile etkileşimlerini, karışımın fiziksel ve mekanik özelliklerindeki (çekme mukavemeti, modül, yırtılma ve aşınma direnci) gelişmeyi vurgulamaktadır. Örneğin; herhangi bir dolgu maddesi içermeyen saf SBR kauçuk karışımlarının yırtılma mukavemeti değerleri 24-31 kg/cm² olarak test edilmiştir. Fakat SBR kauçuklarına belirli bir oranda karbon siyahı takviye edildiğinde bu değer 200 kg/cm²'ye ulaştığı görülmektedir [46]. Partikül boyutu ve yapısı, dolgu maddesinin miktarı, dolgu-kauçuk etkileşimi ve işleme teknikleri fiziksel özelliklerin belirlenmesinde en önemli faktörlerdir.

Dolgular iki kategoriye ayrılabilir: siyah dolgular ve beyaz dolgular. Etkilerine göre:

- ✓ Aktif dolgu maddeleri (güçlendirici maddeler): karbon siyahı ve çökeltilmiş silika
- ✓ Yarı aktif dolgu maddeleri (kısmen güçlendirilmiş): kalsiyum silikat, talk, sodyum alüminyum silikat, kaolin
- ✓ Aktif olmayan dolgu maddesi: kalsiyum karbonat

Mott ve Matthews'ın 1904'te İngiltere'de yapmış oldukları çalışmada, kauçuk matrisli bileşiklere ilave edilen karbon siyahının fiziksel ve mekanik özellikleri güçlendirici bir etkisi olduğunu keşfetmişlerdir. Yapılan bu keşfin bir sonucu olarak, 1910 yılında otomobil lastiklerinin üretiminde karbon siyahı eklenmeye başlanmış ve lastiklerin ömrünü uzatmıştır.

Kauçukta kullanılan dolgu malzemelerini tanımlayan temel özellikler şunlardır:

- ✓ Yüzey alanı,
- ✓ Yapı özellikleri,
- ✓ Tanecik büyüklüğü,
- ✓ Spesifik gravite (özellik ağırlık)

Buna ek olarak, vulkanizasyon sürecini (kürleme süresi) etkileyen dolgu malzemelerinin aşağıdaki özelliklerinin anlaşılmasında fayda vardır:

- ✓ Bazik veya asidik olması,
- ✓ Nem miktarı,
- ✓ Suda çözünebilir madde miktarı,
- ✓ Kül miktarı,
- ✓ Isıtıldıkları zaman oluşan ağırlık kaybı,

Kauçuk matrisler için seçilen kimyasal yapı, partikül boyutu, yüzey alanı özgül ağırlığı, kül içeriği, pH değeri ve uygun dolgu kullanımı, üretilecek ürünün mekanik özelliklerini etkileyen faktörlerdir. Genel olarak seçilen dolgu partiküllerinin küçük boyutta olanları, diğer partiküller arasındaki boşlukları doldurur ve bağ kurar, buna paralel olarak yapının mukavemeti ve yüzey alanı da artar. Vulkanizasyon hızı, ilave edilen asidik dolguların kullanılmasıyla artar, alkali dolguların kullanılması durumunda ise azalır.

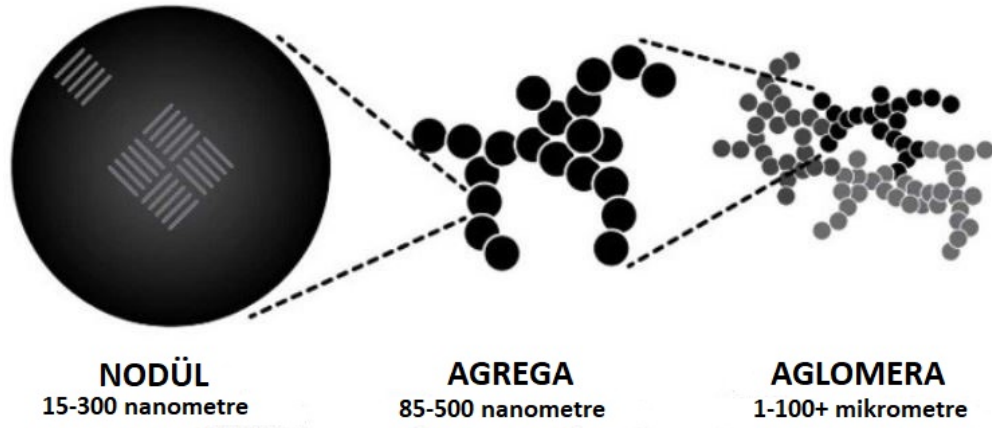
3.1.1. Dolgu Malzemeleri

Kullanılan dolguların mukavemet etkisi, kopma direnci ve elastikiyetinin ölçümü ile ifade edilmektedir. Elastomerlerde bağ yapma ve mukavemet artırmada kullanılan dolgular; karbon siyahı, kil, silika, kalsiyum karbonat ve kaolin gibi kimyasal malzemelerdir. Üretilecek olan ürünün hafif olması istendiği için dolgu malzemesi seçerken yoğunluk değerleri araştırılmalıdır.

3.1.1.1. Karbon Siyahları

Kauçuk endüstrisinde en çok kullanılan dolgu malzemelerinden biri karbon siyahıdır. Karbon siyahı kauçuğun mekanik ve fiziksel özelliklerinin gelişmesinde önemli rol oynamaktadır. İçeriğinde %95 oranında karbon elementi bulunduran ve bununla birlikte az miktarlarda oksijen, hidrojen ve nitrojen de barındırmaktadır. Karbon siyahı, sıvı veya gaz halindeki karbonun termal ayrışmasıyla elde edilir. Bunun dışında fırınlar, tanklar, lambalar ve diğer işlemlerle de elde edilebilir. Karbon siyahının özelliklerini; safsızlık oranı, partikül boyutu, yüzey alanı veya yüzey aktivitesi belirler [16]. Bu özellikleri nedeniyle dolgu malzemesi olarak karbon siyahı tercih edilmektedir. Dünyada üretilen karbon siyahı malzemesinin %95'i kauçuk endüstrisinde kullanılırken %5'i plastik, boya (renklendirici), mürekkep ve su absorpsiyon malzemesi olarak da kullanılmaktadır [46].

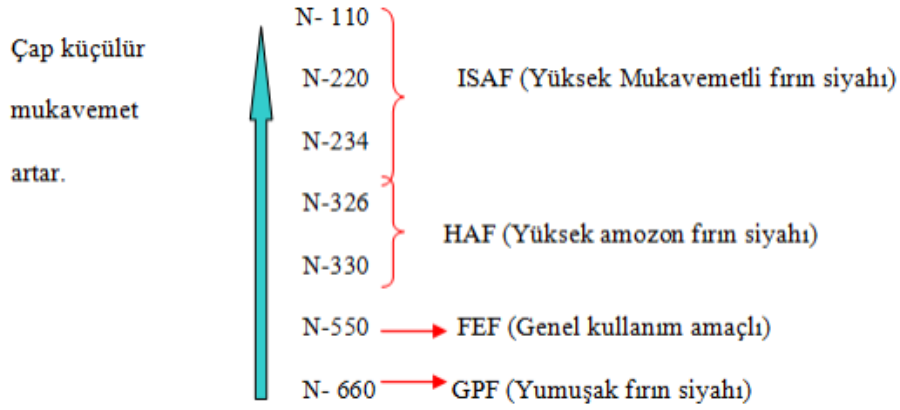
Karbon siyahı, hidrokarbon bileşiklerinin termal veya termal oksidasyon ayrıştırma metodlarıyla, karbon ve hidrojen bileşenlerine parçalanmasıyla elde edilir. Küresel parçacıkların (100-800 Å boyutunda) koloidal yapışmasıyla oluşan kümelerdir. Parçacık boyutları çok küçük olduğundan dolayı elektron mikroskobu ile ölçülür [45]. Karbon siyahları üretim metotlarına bağlı olarak, aglomera boyutuna, agrega boyutuna ya da farklı karbon partikül boyutlarına sahip olabilmektedir. Bu 3 boyut karbon siyahının ana özellik karakteristiklerini belirleyen faktörlerdir. Karbon partikül boyutları 10-500 nm aralığındadır. Partikül boyutları karbon siyahının karakteristik özelliklerini belirlemede önemli etkisi bulunmaktadır. Bu nedenle bir karbon siyahından bahsederken karbon partikül boyutu en önemli parametre denilebilir [47]. Şekil 3.1'de Karbon Nodulü (partikülü), partiküllerden meydana gelen agrega yapısı ve agregaların da birbirine bağlanmasıyla oluşan Aglomera yapısı ve boyut aralıkları verilmiştir.



Şekil 3. 1. Karbon Nodülü (Partikülü), Partiküllerden Meydana Gelen Agregasyon Yapısı ve Agregaların Birbirine Bağlanmasıyla Oluşan Aglomera Yapısı ve Boyut Aralıkları [48]

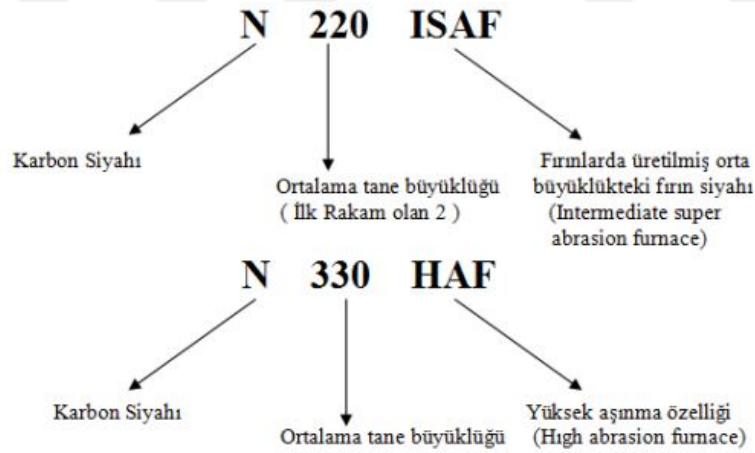
Karbon siyahı parçacıklarının birbirine zincirler halinde bağlanan ve yığınlar oluşturan bir yapısı vardır. Bu yığınlar üzüm salkımına benzer. Yığınlaşma ne kadar fazlaysa moleküler zincir uzunluğu o kadar büyük olur. Yığınlaşma yapısı yağ emme testi ile belirlenebilir. Karbon siyahının yüzey aktivitesi; kauçuk yüzeyindeki oksijen içeren grupların varlığı ile ilgilidir. Kanal siyahı, yüzeylerinde çok fazla oksijen içeriği için yüksek yüzey aktivitelere sahiptir. Termal ve fırın siyahlarındaki oksijen miktarı çok düşük seviyede olduğundan dolayı normal yüzey aktivitelere sahiptirler [49].

Bir karbon siyahı türü seçilirken maliyet, işlenebilirlik ve istenilen kauçuk özellikleri dikkate alınmalıdır. Genel olarak, her bir karbon siyahı özelliği, işlenebilen ve kürlenebilen ürünü etkiler. İşlenme kolaylığı incelendiğinde, partikül boyutu arttıkça karışımın işlenmesinin kolaylaştığı görülmüştür. Karbon siyahı özellikleri, kürlenmiş nihai ürün özelliklerinin yanı sıra işlenme özelliklerini de etkiler.



Şekil 3. 2. Karbon Siyahı Kısaltmalarının Gösterimleri [50]

Takviye özelliği en çok olan karbon siyahı, N 110 SAF'dir. Kauçuk içine karıştırıldıklarında işlenmesi oldukça zor olduğundan dolayı kullanımı sınırlıdır. N 330 HAF ve N 220 ISAF karbon siyahları yırtılmaya ve aşınmaya karşı dirençli oldukları için araç lastiklerinde kullanılır. N 762 SRF ve N 660 GPF genel amaçlı karbon siyahlarıdır. En düşük güçlendirme özelliğine sahip karbon siyahı ise N 990 MT'dir.



Şekil 3. 3. Karbon Siyahı Paketleri Üzerindeki Yazıların Anlamları [24]

Tane büyüklüğü elektron mikroskobu ile 50000X-75000X arasında büyütülmesi ile ölçülmektedir. Karbon siyahı tanecikleri ne kadar küçük boyutta olursa birim hacim başına düşen yüzey artacağı için, absorpsiyon hızı ve özelliği artacaktır. Küçük taneli karbon siyahlarının görüntülemesi yapıldığında iri taneli karbon siyahlarına göre renginin daha koyu olduğu görülmektedir. [50]. Polimer

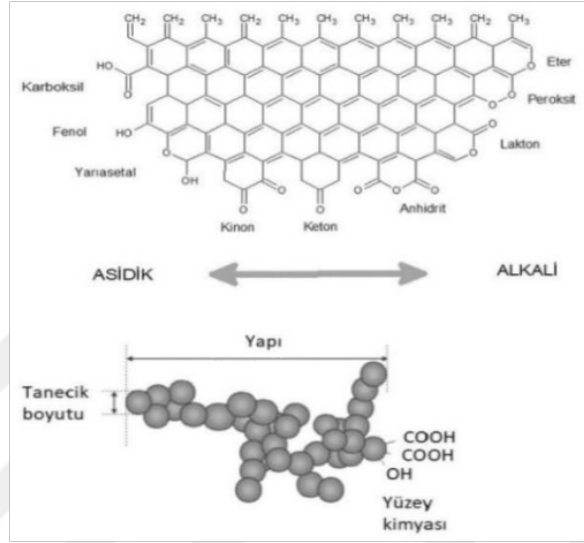
endüstri sektöründe kullanılan karbon siyahlarının çeşitleri Tablo 3.1.'de verilmektedir [51].

Tablo 3. 1. ASTM Sınıfına Göre Karbon Siyahının Yüzey Alanı ve Tane Büyüklüğü [24]

ASTM Sınıf	İsmi	Özelliği	Tane Büyüklüğü (nm)	Yüzey Alanı (cm ² /g)
N110	SAF	Yüksek takviye; aşınma direnci yüksektir	11-19	125-155
N220	ISAF	Yüksek takviye, aşınma direnci ve yırtılma mukavemeti. İyi işlenebilir.	20-25	110-140
N330	HAF	Orta-yüksek takviye, esnek, bisiklet lastikleri, düşük modül, karkas ve yanak bileşikleri, lastik sırtlarında	26-30	70-90
N550	FEF	Orta-yüksek takviye, yüksek sertlik ve modül, düşük kalıp	40-48	36-52
N660	GPF	Düşük ısı birikimi, iyi esneklik ve yorulma direnci; iç astar, lastik gövdesi ve yan duvarlar,	49-60	26-42
N762	SRF	Düşük sıkıştırma kümesi, yüksek uzama ve esneklik; mekanik ürünler,	61-100	17-33
N990	MT	Düşük takviye, gerilme ve sertlik mukavemet, yükleme kapasitesi ve yüksek uzama; tel izolasyon	320	9

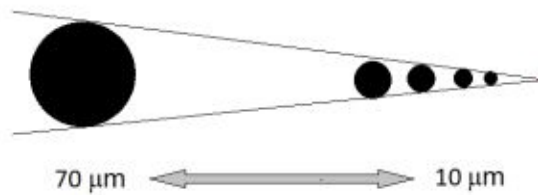
Tablo 3.1 incelendiğinde, kauçuğun yapısına, aşınma direncine, elastikiyet ve mukavemetine bağlı olarak farklı karbon siyahları tercih edilmektedir [52–54]. Karbon siyahı, ASTM standart sınıflandırma formatında N100-N990 olarak kodlanmıştır. Bu kodda N, normal bir karbonizasyon oranına sahip olduğunu ve N110 düşünüldüğünde ilk rakam olan "1" ortalama tane boyutunu belirtir. Son rakam ne kadar düşük olursa karbon siyahı o kadar güçlü olur. Rakamlar azaldıkça yüzey alanı arttığından dolayı boyama yoğunluğu da artar ve dispersiyon azalır. Bu iki özelliğin de kauçukları güçlendirme etkisi oldukça yüksektir. SAF N110 güçlendirme özelliği en yüksek karbon siyahı olmasına rağmen kauçuk endüstrisinde kullanımı oldukça sınırlıdır. Bunun en önemli nedeni, karbon siyahının kauçuğa homojen olarak dağılması ve bu nedenle işlenmesini zorlaştırmasıdır. HAF N330 ve ISAF N220 karbon siyahları, yüksek yırtılma direnci ve aşınma nedeniyle araç lastik üretiminde kullanılmaktadır. FEF N550 karbon siyahı özellikle ekstrüzyon işlemleri için geliştirilmiştir. SRF N762 ve GPF N660 türleri ise daha genel amaçlı karbon siyahlarıdır [55].

Karbon siyahı asetilen gazı, doğal gaz veya yağların düşük oksijenli ortamda yakılmasıyla elde edilen bir pigmenttir. Karbon siyahının özellikleri yanma sıcaklığına, partikül boyutuna ve yakılacak maddenin cinsine bağlı olarak çok farklı kalitelere bulunan bir pigment ve dolgu maddesidir [56]. Şekil 3.4’de karbon siyahının kimyasal yapısının gösterimine bakıldığında kömüre çok benzemektedir. İçeriğinde fenol, keton, karboksil, peroksit ve eter gibi çeşitli fonksiyonel grupları barındırdığı görülmektedir [57,58].



Şekil 3. 4. Karbon Siyahının Kimyasal Yapısının Gösterimi [59]

Karbon siyahının kullanım alanlarını belirleyici kriterlerin başında; fizikokimyasal özellikleri ve yapısı, tanecik boyutu ve yüzey kimyası gelmektedir. Piroliz sonucu elde edilen karbon siyahına genel olarak pirolitik karbon siyahı denilir. Pirolitik karbon siyahı içerisinde kalan inorganik katkı maddeleri ve bileşenleri kül olarak adlandırılır ve kül oranı % 10 - % 20 arasında değişmektedir [60]. Şekil 3.5'te gösterildiği gibi, polimer endüstrisinde kullanılan karbon siyahının partikül boyutu tipik olarak 10 ile 70 μm arasında değişir [61]. Parçacık boyutu ne kadar küçük olursa, renk tonu kuvveti o kadar yüksek olur, ancak polimeri dağıtmak o kadar zor olur. Bu nedenle karbon siyahının yapısı büyüdükçe dağılması kolaylaşır ve renklendirme kuvveti azalır.



Şekil 3. 5. Karbon Siyahı Tanecik Boyutu [59]

3.1.1.2. Silikalar

Silikalar karbon siyahına alternatif olarak kullanılabilen ve hatta karbon siyahına denk olan beyaz dolguların başında gelir. Cam ergitme fırınında yüksek sıcaklıkta ergitilen silis, önce katı sodyum silikata, ardından suda çözündürülerek sıvı sodyum silikata dönüştürülür. Dönüştürülen sodyum silikat, amorf silika oluşturmak için sülfürik asit ile reaksiyona girer. Süzme yoluyla ortamdan ayrılan silika, etüv fırınlarında kurutma ve kırma makinalarında öğütme işlemine tabi tutulur. Silikalar, partikül boyutu ve yüzey aktivitesi yönünden karbon siyahına yakındır. Bu nedenle, takviye malzemesi için karbon siyahına alternatif olarak tercih edilebilirler. Sil 233 örnek olarak kullanılabilir. Bu silika 150 cm²/g yüzey alanına ve 20 µm ile 25 µm partikül boyutuna sahiptir. Bu özelliklerine bakıldığında ISAF N 220 karbon siyahına benzer. Toplam yüzey alanındaki artış, kauçuk bileşiğinin kopma, aşınma ve yırtılma mukavemetini artırır. Kütleme sırasında, partikül yüzeyi güçlü bir polarite sergiler ve diğer bileşikler absorbe ederek vulkanizasyon reaksiyonunu yavaşlatırlar[45].

Silika (silisik asit) sentetik olarak iki yöntemle elde edilir. Çökeltilmiş silika, alkali metal silikat çözeltisinden bir asit ile kontrollü çökeltme yoluyla elde edilir. Parçacık boyutları çok ince olduğundan yüksek aktiviteye sahip olabilmektedirler. Silisyum tetraklorürün oksijen ve hidrojen ile birlikte yüksek sıcaklıkta reaksiyona girmesiyle elde edilen kolloidal silika, çökeltilmiş silikadan daha ince ve daha reaktiftir. Ancak, daha pahalıdır. Kauçuk ile karıştırıldığında kolayca dağılır. Silika partikül yüzeyi, güçlü polarite sergiler ve vulkanizasyon sırasında diğer bileşiklerin yüzeyine absorbe olur. Bu nedenle, vulkanizasyonu hızlandırmak için formülasyona dietilen glikol eklenmelidir. Renkli veya beyaz kauçuk ürünleri üretmek için kullanılabilir. Vulkasil, Hi-Sil 223, O-SIL, CAB, Ultrasil VN3, Aerosil ticari isimleri altında ticari olarak temin edilebilir [55].

3.1.1.3. Kalsiyum Karbonat

Kireçtaşı adı altında doğada bol miktarda bulunur. Kireçtaşı yaklaşık 30 µm'dir ve parçacık boyutuna göre öğütülür. Öğütme ıslak veya kuru olarak yapılır. Islak yöntem kullanılarak 1-2 µm'lik daha pürüzsüz taneler elde edilebilir.

Öğütülmüş kalsiyum karbonat diğer dolgular gibi emilmez ve işlenmesi kolaydır. Bu nedenle bileşiklere yüksek hızda eklenebilir. Eklendiği miktarda maliyeti düşüren bu dolgu malzemeleri, yapının yırtılma ve aşınma direncini de düşürerek bu yapıyı daha az dayanıklı hale getirmektedir [40].

Kalsiyum karbonat; kalker taşından ve istiridye kabuklarından çöktürme yöntemi ile üretilmektedir. Ürünün modülü ve sertliği düşüktür. Çöktürme yöntemiyle elde edilen kalsiyum karbonat parçacıkları, 0,1-0,4 µm parçacık boyutu ile çok incedir. Çeşitli şekillerde olan kalsit, renksiz, saydam ve kristalimsi mineralli camsı yapıdadır. Sade içeriği, renk ve maliyetinin az olması nedeniyle ayakkabı tabanı, PVC, kablo vb. ürünlerin üretiminde kullanılırlar [1,62].

3.1.1.4. Kalsiyum Silikat

Kalsiyum silikat, kalsiyum klorür çözeltisinin sodyum silikat çözeltisi ile karıştırılması ve çökeltilmesiyle elde edilen dolgu malzemeleridir. Kalsiyum silikat iyi güçlendirme özelliklerine ve ince tanelere sahiptir. Silene EF ticari adı altında satılmaktadır [55].

3.1.1.5. Sodyum Alüminyum Silikat (ZEOLEX)

Sodyum alüminyum silikat kaolinden elde edilen dolgu maddeleridir. Kaolinden daha ince bir partikül boyutuna sahip olduğundan dolayı kauçuk üzerinde daha güçlü bir takviye edici etkiye sahiptirler. Bu nedenle, iyi yırtılma mukavemetine ve esnekliğe sahiptir. Sert kilden elde edilen zeolex, hidrat içeren bir sodyum alüminyum silikattır. Geri kazanılmış kil olarak düşünülebilir. Kalsiyum silikatla aynı özelliklere sahip olan zeolex, kuvvetlendirme etkisi ve karışma özelliği, çöktürülmüş silikaya daha yakındır [45].

3.1.1.6. Kaolen (Kaolin)

Sertlik, kırılma mukavemeti ve aşınma değerleri yönünden karbon siyahı ve silikaya yakındır. Kauçuk sektöründe sert kaolin ve yumuşak kaolin olmak üzere iki şekilde bulunmaktadır. Sert kaolin, yumuşak kaolinden daha yüksek çekme mukavemetine ve elastikiyet modül değerlerine sahiptir. Yumuşak kaolinin parçacık boyutu 2 μ 'den büyüktür. Sert kaolin beyaz renklidir ve partikül boyutu 2 μ m'den daha küçüktür. Sert kaolin kalsine edilirse rengi beyazlaşır ve güçlendirme etkisi artar. Vulkanizasyon reaksiyonunu içerisinde asit olduğundan dolayı geciktirirler. Yumuşak ve sert killer aside dayanıklı olduklarından teneke boyası karışımlarında kullanılabilirler [55].

3.1.1.7. Kil

Kil, doğada bulunan alüminyum silikat ve feldspat minerallerinin termal parçalanmasından elde edilir. Kalsiyum karbonattan sonra en yaygın kullanılan beyaz dolgu maddesidir. Kauçuk ürünlerin sertliğini arttırmakla birlikte orta derecede aşınma direnci kazandırarak dayanıklılığı da artırır. Killer bileşiklere eklendiğinde modül ve çekme dayanımı yönünden kalsiyum karbonata göre daha az etkiye sahiptir. Bunun nedeni kilin düz katmanlı bir yapıya sahip olmasından dolayıdır.

İçeriğinde asit olduğundan dolayı vulkanizasyon reaksiyonunu geciktirirler. Bu gecikmeyi önlemek için karışımın içerisine az miktarda trifloroetilen amin veya dietilen glikol ilave edilmelidir. Aside dayanıklı olduğundan mekanik ürünlerde, tank boya karışımlarında, hortumlarda, zemin ve taban üretiminde kullanılırlar. Sert killerin güçlendirme etkisi kalsine edildiklerinde artar[63]. Kalsinasyon işlemi malzemedeki nemi uzaklaştırır. Bu özelliğinden dolayı renk ve elektriksel özelliklerin önemli olduğu yerlerde tercih edilirler. Daha fazla takviye kil parçacıkları silanlar, aminler, polibütadien vb. gibi bileşiklerle kaplanırsa, kaliteli mekanik ürünler üretmek için kullanılabilirler [55].

3.1.1.8. Talk

Talk, partiküllerinin yapısına bağlı olarak katmanlı veya granüler iğnemsli lifli partiküllerin bir kombinasyonu şeklinde olabilen magnezyum alüminyum silikatın kimyasal bileşimidir. Birinci yapı olan katmanlı yapı biraz pahalı olsa da yüksek elektriksel ve mekanik özelliklere sahiptir. Nemlendirme özellikleri çok düşüktür [63].

Sülfidasyon direnci ve modül değerleri kalsin ve kil ile yapılanlara göre daha fazladır. Bununla birlikte, hidratlı silikatlardan daha düşüktür. İkinci yapı olan talk, inert bir dolgu maddesi olarak işlev gören granüler iğnemsli lifli parçacıklardan oluşur.

3.1.1.9. Kömür Külü

Kömür düzensiz ve yoğundur. Çoğunlukla bitki parçalarından oluşur ve katmanlı şekildedir. Kömür külünün büyük bir kısmını C oluşturmaktadır, içeriğinde az miktarda H-OS ve N elementleri de vardır. Aynı zamanda inorganik maddeler (kil, silt, eser elementler gibi) içerebilir. Bozulan canlı organizma bitki ise linyit veya taşkömürü, hayvan ise petrol oluşur. Bazı kömürler bitki ve hayvan bozunma ürünleri içerir. Oluşum yaşı ve jeolojik faktörlere bağlı olarak, değişen miktarlarda oksijen, hidrojen ve karbon ile kömürler oluşur. Zamanın yanı sıra biyolojik faktörler, hidroliz, oksidasyon, kabuğun basıncı ve sıcaklığı karbonizasyonda önemli rol oynar.

Kömürleşme derecesine bağlı olarak antrasit % 87-94 oranında karbon içerir ve yandıklarında 9000 kcal/kg-9500 kcal/kg ısı oluşturur, taş kömürü ise % 75-87 oranında karbon içerir ve yandıklarında 7000 kcal/kg-9000 kcal/kg ısı ortaya çıkar ve linyit % 55-75 oranında karbon içerir ve yandığında 4000 kcal/kg-7000 kcal/kg ısı elde edilir [64].

Kömür, yapısında çeşitli minerallerden oluşan ve inorganik maddeler içeren katı bir fosil yakıttır. Kömür külü, kömürün yanmasından oluşan oksitlenmiş yanmaz bir kalıntıdır ve mineral içeriğiyle yakından ilişkilidir [65]. Kömürde bulunan ve yanma sonucu kül oluşturan mineraller alüminosilikatlar (killer), karbonatlar,

sülfürler ve silika olmak üzere dört gruba ayrılabilir [64]. Yüksek sıcaklıklarda kimyasal olarak değişmeyen silikanın dışında, diğer kömür minerallerinin çoğu değişkenlik gösterebilir. Kil mineralleri nemi kaybeder, bu nedenden dolayı camsı veya kristalli bileşiklere dönüşür. Karbonatlar MgO, CaO, CO₂, ve kompleks oksitlere dönüştürülür, sülfürler büyük ölçüde metal oksitler (spinel, magnetit ve hematit) ve SO₂ şeklinde oksitlenir, klorürler ise buharlaşma ve sülfidasyon yoluyla HCl ve sülfatlara dönüşür. Kazan alevinin yüksek sıcaklık koşullarında, partiküller bir dizi karışık fiziko-kimyasal dönüşüm meydana getirirler, bu dönüşüm sırasında partiküllerin erime işleminde etkili yüzey gerilimleri nedeniyle hızlı bir şekilde küresel yapılara dönüşürler. Soğutma hızları büyük ölçüde parçacık boyutuna bağlıdır. Daha büyük parçacıklar daha yavaş soğuyacak, bu nedenle kristalleşme malzeme yüzeyinden daha uzakta gerçekleşecek. İnce parçacıklar ise cam benzeri bir yapıda soğutulur [66].

Uçucu kül, termik santrallerde enerji üretmek için yakılan kömürün atık maddesidir. Koyu gri ve çok küçük tane yapısına sahip malzemelerdir. Renginin tonu, elde edildiği kömüre ve yanma koşullarına bağlıdır. Eksik yanma ile oluşan uçucu küle siyah rengini veren, içindeki yanmamış karbondur. İyi bir yanmanın sonucunda oluşan uçucu kül, eksik yanma ile oluşan uçucu küle göre daha açık renklidir. Uçucu külün boyutu ilk olarak kazana eklenen kömürün öğütülme derecesi ile belirlenir, inceliği etkileyen ikinci faktör ise uçucu külün bacadan kaçmasını engelleyerek mümkün olduğu kadar fazla tutmaktır. Uçucu kül camsı ve çoğunlukla küresel yapıda bulunan parçacıklardır, genellikle 0,5 ila 200 mikron boyut aralığındadır. Spesifik yüzey alanları 1800 cm²/gr ile 5000 cm²/gr arasında değişse de ortalama 2800 cm²/gr -3800 cm²/gr aralığındadır. Uçucu külün yoğunluğu, partikül boyutu ve mineral yapısına bağlıdır. Katı küresel parçacıklardan oluşan uçucu külün mutlak yoğunluğu 2,2 gr/cm³- 2,7 gr/cm³ arasındadır [67]. Taş kömürlerinin yanma sonucunda kimyasal analiz sonuçları Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.2. Kömür Küllerinin Kimyasal Analiz Sonuçları [68]

	Na ₂ O (%)	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	SO ₃ (%)	K ₂ O (%)	CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)
Çayırhan	1,12	3,15	13,02	42,08	15,58	1,24	9,04	13,81
Elbistan	0,1	2,63	13,35	25,15	25,43	0,66	25,78	5,32
Ermenek	0,9	9,13	9,99	15,67	27,46	0,36	22,97	11,93
Orhaneli (ara kesme)	0,1	4,24	14,24	16,80	32,77	0,71	22,69	7,18
Orhaneli (orijinal)	0,06	1,64	25,39	38,45	14,66	0,92	9,56	8,30
Soma	0,12	1	33,15	48,73	4,72	1,13	4,95	4,83
Tufanbeyli	0,03	0,85	11,15	17,50	16,64	0,53	47,13	5,13
Tunçbilek	0,04	1,69	26,71	49,75	3,23	1,04	2,68	13,44
Zonguldak	0,16	1,18	28,71	42,65	6,19	2,32	9,68	7,16

Tablo 3.2’de verilen kömür küllerinin kimyasal analiz sonuçları incelendiğinde Soma ve Tunçbilek linyitinin diğer kömürlere göre daha yüksek SiO₂ (Silisyum oksit) içeriğine sahip olduğu görülmektedir. Soma ve Tunçbilek linyitinin HCl ile reaksiyona girmesi ve liç (hidrometalurjik zenginleştirme) sırasında ağırlığının % 53’ünü kaybetmesi bu kimyasal analiz sonucunu doğrulamaktadır. Kömürün SiO₂ oranı % 15-50 aralığındadır. Tufanbeyli (% 17), Orhaneli (% 16) ve Ermenek (% 15) linyitlerinde bu oran çok düşüktür. Kömürün K₂O, Na₂O, Fe₂O₃ ve MgO değerleri birbirine çok yakın ve oldukça düşüktür. Kömürün SO₃ oranı tipik olarak % 15-30 olup, Soma (% 4), Tunçbilek (% 3) linyit ve Zonguldak taşkömüründe (% 6) oldukça düşüktür [68].

3.1.1.10. Beyaz ve Renkli Dolgu Malzemeleri

En yaygın kullanılan beyaz dolgu malzemesi titanyum dioksittir. Beyaz dolgular arasında en yüksek kırılma indeksine, mekanik ve kimyasal dirence sahip dolgu malzemesidir. Kauçuk teknolojisinde kullanılan renkli dolgular inorganik ve organik dolgular olmak üzere iki kategoriye ayrılmaktadır. İnorganik dolgular

ucuzdur ancak donuk renklidir. Organik dolgular ise daha pahalıdır ve renkleri daha parlaktır. En sık kullanılan renkli dolgular; antimon sülfür (kırmızı, turuncu), kadmiyum sülfür (koyu kırmızı, turuncu, sarı), demir oksit (koyu kırmızı), krom oksit (yeşil), ultramarindir [55].

3.1.1.11. Diğer Dolgu Malzemeleri

Aramid ve selüloz gibi kısa lifler yönlü takviyeye sahiptir ve özellikle ekstrüzyon için uygundur. Polivinil klorür (PVC) ve NBR elastomerlerde ozona ve yakıtlara karşı direncini arttırmak için kullanılır. Kauçuk içerisinde karbon siyahının kullanılmasıyla birlikte magnezyum oksit ve çinko oksit pahalı ve yoğun oldukları için dolgu maddesi olarak önemini yitirmiştir. Bu nedenle kauçuk endüstrisinde aktivatör olarak kullanılmaya başlanmıştır [55].

3.1.2. Katkı Maddeleri

Proses sırasında kauçuk bileşiklerine eklenerek, kauçuğun kimyasal ve fiziksel özelliklerini iyileştirici etkiye sahip olan maddelerdir. Yaşlanma, bağ oluşum süreleri ve hamur bileşiğinin aşırı sertleşmesi gibi özelliklerini düzenlemek için bileşiğe %1-10 arasında katılırlar [69]. Kauçuk hamurunda kullanılan katkı maddeleri tercihen aşağıdaki özelliklere sahiptir [70];

- ✓ İşlevlerini etkin bir şekilde yerine getirmelidir,
- ✓ Proses koşullarında değişmez,
- ✓ Çiçek açma ve kasma yapmamalı,
- ✓ Diğer katkı maddelerinin işlevlerini engelleyici olmamalı,
- ✓ Uygun fiyatlı olmalı,
- ✓ Zararlı ve zehirli olmamalı,

3.1.2.1. Yumuşatıcılar

Yumuşatıcılar, bileşikler hazırlanırken hamura daha akışkansı özellik kazandırarak daha az enerjiyle ve daha kısa sürede bileşiklerin hazırlanmasına yardımcı olmaktadır. Bileşiklere kazandırdığı bu akışkansı özellik sayesinde ana matris içerisindeki dolguların daha rahat hareket ederek bağ oluşturmalarını sağlamaktadır. Karbon siyahı ile birlikte kullanıldıklarında üretim maliyetlerini azaltmaktadır. Bileşikler hazırlanırken düşük sıcaklıklarda ilave edilirse, bileşik hamurunun elastikiyet, uzama ve alev direnci özelliklerini iyileştirmektedir. Başlıca yumuşatıcıları bitkisel, hayvansal, petrol atıkları, eterler, esterler gibi yağ esaslı malzemeler şeklinde sıralayabiliriz. Yumuşatıcıların pH değerleri işlem sürelerini etkiledikleri için, yumuşatıcı seçimi yapılırken dikkat edilmelidir. Asidik değerleri arttıkça bileşikler hazırlama işlemleri de uzamaktadır [1].

3.1.2.2. Yaşlanma Önleyiciler

Üretilen ürünler herhangi bir etki olmadan, zamanla kendiliğinden fiziksel ve kimyasal olarak çözünebilmektedir. Bu çözünmeyi geciktirmek için polimerlerdeki bağ doygunluğunun artması gerekmektedir. Bileşik hazırlanırken çeşitli işlemler kullanılarak yaşlanma direnç sürelerinde iyileştirmeler yapılabilmektedir [1]. Kauçuklarda yaşlanmayı önlemek için kauçuk hamurunu hazırlarken eklenen kimyasallara koruyucular ya da stabilizörler denilmektedir.

3.1.2.3. Çinko Aktif

İşlem sürelerini kısaltmak için, kükürt elementine ilave olarak eklenen katkı maddeleridir. Kimyasal olarak üretilen bu maddeler yaklaşık olarak % 93-95 arasında oksit içermektedir. Stearik asit ile kullanıldıklarında çapraz bağ oluşum sürelerini hızlandırır. Bileşik içerisinde aktif dolgu malzemesi içeren bileşiklere % 5 oranında, içermeyen bileşiklere ise % 3'e kadar katılabilmektedir [71].

3.1.2.4. Stearik Asit

Stearik asit, elastomerik yapılar içerisinde yağlayıcı ve yumuşatıcı olarak değerlendirilir. Ana matris içerisindeki sürtünmeleri azaltır ve çinko aktif ile kullanıldığında ana matris yapısını çözmektedir. Çözünme işlemi sırasında kükürt ile bağlar oluşturmaktadır [71].

3.1.2.5. Kükürt

Kükürt bileşiğe eklendiğinde kauçuk matris içerisindeki bağlar ile etkileşime girerek bileşiğin mekanik özelliklerini ve elastikiyetini arttırmaktadır. Kükürt içerisinde %99,5 oranında saf asidik yapılar görülmektedir. Aktivatör olmadan tek başına kullanıldıklarında işlem sürelerini çok hızlandırmaktadırlar. Bileşik içerisine çok fazla miktarda katıldığında ana matris yapısını sertleştirerek yaşlanmasına neden olmaktadır [1].

3.1.3. Hazırlanma Aşamaları ve Üretim Koşulları

Kauçuk esaslı malzemeler tek başına işlenmeye elverişli olmadıklarından dolayı kauçuk hamur içerisine dolgu ve katkı maddeleri eklenerek işlenebilecek duruma getirilmektedir. Kauçuk hamuru hazırlanırken uygulanan karışım ve kauçuğun işlenebilirliğine dikkat edilmelidir [24].

3.1.3.1. Karıştırma

Karıştırma, hazırlanan kauçuk hamuruna dolgu ve maddelerinin belirli bir sırayla konularak homojen bir şekilde hazırlanmasıdır [55]. Kauçuk endüstrisindeki karıştırma işlemine yoğurma da denilmektedir. Karıştırıcıları 2 başlıkta toparlayabiliriz.

- ✓ Açık karıştırıcı: Ayarlanabilir boşluklara sahip iki paralel silindirden oluşur.

- ✓ Kapalı karıştırıcı: Banbury en yaygın kullanılanıdır ve karıştırma süresini azaltır.

3.1.3.1.1. Açık (Çift Silindirli) Karıştırıcılar

Açık karıştırıcılar, kauçuk endüstrisinde kullanılan en eski karıştırıcılardır. Zıt yönlerde ve farklı hızlarda dönen iki silindirden oluşmaktadır. Açık karıştırıcı Şekil 3.6'da gösterilmiştir. Silindirlerin açısız hizalama oranına sürtünme katsayısı denir.



Şekil 3. 6. Açık Karıştırıcı

Açık karıştırıcıda bulunan iki adet silindirden bir tanesi sabitlenmiştir ve silindirler arasındaki mesafeyi ayarlamak için diğer silindir hareket ettirilir. Silindirler, soğutma ve ısıtma sağlamak için oyuk yapılmıştır. Kenarlarda malzemenin dökülmesini önlemek için hamur sınırlayıcılar mevcuttur. Açık karıştırıcılarda makine ve operatör güvenliği açısından ek önlemler alınmalıdır. Açık bir karıştırıcı, silindirin boyutları ile tanımlanır. Örneğin 500x1000 şeklindeki gösterimde 500 mm silindirin dış çapını ve 1000 mm uzunluğunu ifade eder [55].

3.1.3.1.2. Banbury Karıştırıcılar

Banbury karıştırıcılar, içerisinde iki rotor bulunan bir yapıdan oluşmaktadır. Kauçuk bileşikleri, pistonla birlikte hareket eden ağırlık tarafından hazneye zorlanır. Üst kapaktan doldurma işlemi ve alt kapaktan boşaltma işlemi yapılmaktadır. Banbury karıştırıcı Şekil 3.7'de gösterilmektedir. Banbury tipi karıştırıcılarda farklı hızlarda dönen iki adet rotor vardır. Karıştırma işlemi rotorlar arasında sıkıştırma ve gevşeme ile gerçekleşir. Banbury karıştırıcıların kapasitesi 1 litreden 500 litreye kadar değişir [72].



Şekil 3. 7. Banbury Tipi Kapalı Karıştırıcı [73]

3.1.3.1.3. Ekstrüzyon (Vidalı) Karıştırıcılar

Vidalı karıştırıcılarda açık ve kapalı karıştırıcıların aksine karıştırma işlemi sürekli olarak gerçekleşir. Süreklilik maliyetleri düşürür. Vidalı karıştırıcıda kullanılan elastomer toz halinde olmalıdır. Günümüzde bazı doğal kauçuk türleri, CR ve NBR parçalanabilmektedir. Ayrıca vidalı karıştırıcılar diğer karıştırıcılar kadar güçlü değildir [74]. Şekil 3.8'de vidalı ekstrüzyon makinasının resmi gösterilmiştir.



Şekil 3. 8. Vidalı Ekstrüzyon Makinası [75]

Besleme bölgesi, vidanın hazneden malzeme aldığı kısımdır. Bu alanın görevi, huniden çıkarılan toz veya granül hammaddeyi vida kanalına iletmektir. Genellikle bu bölgedeki hatve derinliği sabittir. Buradaki hatveler sayesinde plastik malzemeye basınç artışı sağlanarak besleme hunisinden alınır ve ileriye doğru itilir. Hammaddenin bu alandaki ilerlemesi kovana sürtünerek tutunmasına ve vida üzerinde kaymasına bağlıdır.

Eritme bölgesinin görevi, bu bölgeye gelen plastiği eritmektir. Bu nedenle plastik sıkıştırılır, basınç artırılır ve dozajlama bölgesine gönderilir. Besleme bölgesinin hacimsel boyutlarının ölçüm bölgesinin hacimsel boyutlarına oranı vidada "sıkıştırma oranı" olarak adlandırılır.

Vidanın en önemli dozajlama bölgesidir. Gerekli basıncı oluşturarak erimiş plastiğin kalıptan çıkmasını sağlar. Normal bir 3 bölgeci vidada, çıkışta basınç maksimuma ulaşır, ancak kalıp geri basınca duyarlıdır ve kapasite düşebilir [76]. Şekil 3.9'da vidalı karıştırıcının vida kısmı görülmektedir.



Şekil 3. 9. Vidalı Karıştırıcı Vida Kısmı [76]

3.1.3.2. Kükürtleme

Elastomer malzemelerin üretiminde en yaygın kullanılan kükürtleme yöntemi: kauçuk bileşiği bir kalıba yerleştirilir, elektrik, radyasyon, sıcak yağ veya sıcak buhar ile ısıtılır ve bir hidrolik preste plakalar arasına koyulur, daha sonra basınç ve sıcaklık etkisiyle kükürtlenir.

Basınçlı kalıplama sistemlerinde kullanılan kalıplar tipik olarak iki parçadan oluşmaktadır. Önceden hazırlanmış hamuru kalıp boşluğuna yerleştirilir ve sıkıştırılır. Artan kalıntılar kanallar yoluyla dışarı atılır. Artan bu kalıntılara çapak adı verilir [55].

3.1.3.3. Aktivatörler

Aktivatörler, vulkanizasyon sürecini hızlandıran ve mekanik özelliklerini etkileyen maddelerdir. Etkinlikleri hızlandırıcının türüne göre, çinko oksit ve stearik asit bu maddelerin başında gelir [55].

3.1.3.4. Hızlandırıcılar

Yanma süresinin uzunluğu, kükürt halkasının daha fazla parçalanmasına ve sonunda kükürtün atomlara indirgenmesine neden olur. Oluşan köprüler kısalır ve termal olarak daha dirençli hale gelir. Hızlandırıcı önce aktif kükürtle bağlanır ve polimerdeki doymamış karbon atomları ile köprüleme sürecini hızlandırır. Özellikle kalın kauçuk numuneleri pişirirken bu etki önemlidir. Optimum ateşleme, mekanik özelliklerin en iyi dengesini sağlayan ateşleme süresidir [72].

Bu organik maddeler vulkanizasyon hızını artıran ve elde edilen ürünlerin mekanik özelliklerine olumlu etki yapan maddelerdir. Etkinlik derecesine göre dört kategoriye ayrılırlar.

- ✓ Çok Hızlı: Thiuram, dithiocarbamate ve ksanthate cinsi hızlandırıcılardır. Bunlar kullanılırsa 140 °C'den başlayan vulkanizasyon süresi birkaç dakikaya kadar düşürülebilir.
- ✓ Hızlı: benzotiyazolil ve 2-merkaptobenzotiyazol (MBT) sülfidler.
- ✓ Orta Hız: heksametilentetramin ve difenilguanidin. Bu hızlandırıcılar çoğunlukla yardımcı hızlandırıcılar olarak kullanılır.
- ✓ Yavaş Hızlandırıcı: Sülfenamid hızlandırıcılardır. Gecikmeli bir etkiye sahiptirler [55].

3.1.3.5.Geciktiriciler

Vulkanizasyonu geciktirerek erken kavrumayı önleyen ve işleme sürecine zaman kazandıran maddelerdir.

3.1.3.6. Vulkanizasyon (Çapraz Bağlanma)

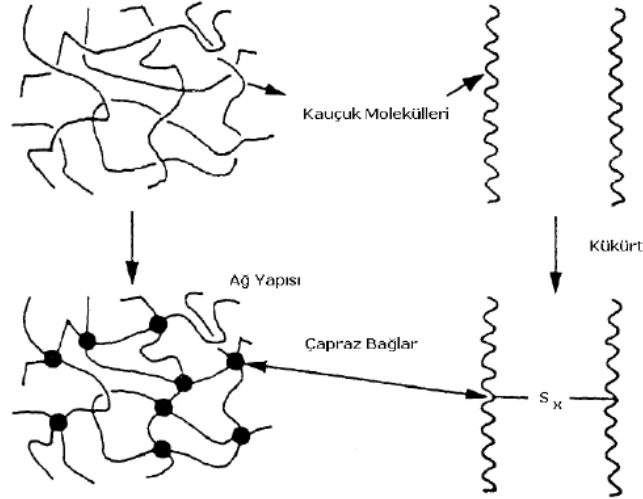
Vulkanizasyon; ham kauçuğun çekme mukavemetini ve dayanıklılığını artırmak için, belirli kimyasalların eklenerek işlenmesi ve kullanıma hazır hale getirilmesidir. Charles Goodyear 1839 yılında doğal kauçuğun kükürt ile reaksiyona girmesi sonucunda özelliklerinin değiştiğini keşfetti, ancak süreci çalıştıramadı. Bu süreç 1843 yılında Thomas Hancock tarafından Londra'da sonuçlandırıldı. Vulkanizasyon adını ise Roma ateş tanrısından esinlenerek verdi. [77]. Kauçuk katkı maddesi karıştırıldıktan sonra plastik bir haldedir. Isıtıldığında veya dış kuvvete maruz kaldığında bulunduğu kabın şeklini alır ve deforme olur.

Vulkanizasyonun icadından sonra kauçuk daha kullanışlı bir malzeme haline geldi. Vulkanize edilmiş kauçuğun yapışkanlığını kaybettiği, çekme mukavemetini ve elastikiyetini arttırdığı, solventlerde çözünmediği, hava koşullarına, ısıya, ışığa, sıcaklığa karşı daha dirençli olduğu gözlemlendi. Başlangıçta, kauçuk moleküllerinin kükürt ya da kükürt köprüleri yoluyla çapraz bağlanmasına "vulkanizasyon" adı verildi. Ancak daha sonra, bu çapraz bağlama işleminin diğer kimyasallar (peroksitler vb.) ve diğer yöntemlerle (yüksek enerjili ışınlar) gerçekleştirilebileceği öğrenildiğinde, kauçuğu daha plastik bir halden elastomere dönüştürme işlemine

"vulkanizasyon" denilmeye başlandı. Genel olarak kauçuklar vulkanizasyon işleminden sonra aşağıdaki değişiklikleri gösterir;

- ✓ Çekme kuvvetinde artmalar.
- ✓ Yapışkan özelliğın önlenmesi,
- ✓ Plastiklikte azalma ve soğukta akma,
- ✓ Solventlerdeki çözünmede azalışlar,
- ✓ Sıcaklığa karşı hassasiyetinde azalma,
- ✓ Elastiklik özelliklerinde artış,

Şekil 3.10'da kauçuk molekülleri ile kauçuk moleküllerinin kükürtle yaptıkları çapraz bağlar gösterilmektedir. Çapraz bağlar, bir tane kükürt atomundan, iki veya daha fazla kükürt atomundan oluşabilen kısa bağlardır.



Şekil 3. 10. Kauçuk Molekülleri ile Kauçuk Moleküllerinin Kükürtle Yaptıkları Çapraz Bağlar [55]

Kauçuk molekülleri birbirine bağlı olmadığından özellikle yüksek sıcaklıklara maruz kaldıklarında birbirlerine karşı serbest hareket edebilirler. Bu malzeme plastik olduğundan termodinamik ve mekanik olarak tersinmez akışkanlık sergiler. Çapraz bağlanmanın sonucunda üç boyutlu bir ağ yapısı oluşturan kauçuk, termoplastikten elastığe dönüşür. Ayrıca aşırı kükürt atomları veya örneğın peroksitler ile vulkanizasyon yoluyla doğrudan karbon-karbon bağlarından oluşturulabilir. Çapraz bağ yoğunluğu veya vulkanizasyon derecesi dediğimiz çapraz bağların miktarı, kullanılan kimyasallara, kauçuğın moleküler yapısına, bunların aktivitelerine ve reaksiyon süresine bağlıdır. Çapraz bağ yoğunluğu fazlaştıkça,

belli bir deformasyon özelliği kazandırmak için gerekli olan gerilim değeri kuvvetide artar [39,78].

Tablo 3.3’de kükürtlü pişirme sistemi ve vulkanizasyon işleminde kullanılan katkı maddeleri görülmektedir.

Tablo 3. 3. Kükürtlü Pişirme Sistemi İle Vulkanizasyon [25]

Karışım Katkıları		
Vulkanizasyon Elemanları	Kükürt Kükürt Esaslı Hızlandırıcılar	
Hızlandırıcılar	Bazik Tip	Diefenil Guanilid Tiocarbanilit
	Asidik Tip	Tiazoller Sulfnamidler
Ultra Hızlandırıcılar	Thiuramlar Ditiokarbonatlar Xantat’lar	
Hızlandırıcı Aktivatörler	Çinkooksit Steatik Asit Diğer Değiştiriciler (Metal Oksitler)	

3.1.3.7. Vulkanizasyon Mekanizması

Kükürt, kauçuk vulkanizasyonunda kullanılan malzemelerden biridir. Kükürt ile uzun polimer zincirleri köprülerle birbirine bağlanır. Zincirlerin köprülenmesi ayrıca benzoil peroksit, UV ışığı veya iyonlaştırıcı radyasyonun etkisiyle de sağlanabilir. Vulkanizasyon, kauçuğun gerçek esnekliğini, yani eskimeye karşı direnci sağlar. Kauçuk sektöründe %1 - %5 arasında kullanılmaktadır.

Çinko oksit en çok kullanılan aktivatörlerden birisidir. Fakat kauçukta iyi çözünmediğinden, çözünürlüğü arttırmak için stearik asit eklenir. Stearik asit ile çinko asit birleşerek hamur içerisinde çözünen karmaşık bir aktivatör oluşturur. Bu

nihai ürün kükürdü kauçuk zincirine transfer eder. Şekil 3.11’de vulkanizasyon mekanizmasının genel şeması gösterilmiştir [55,72].



Şekil 3. 11. Vulkanizasyon Mekanizması [55,72]

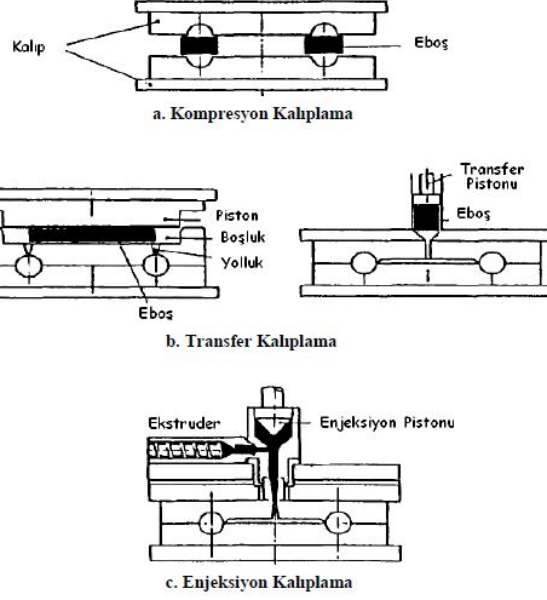
3.1.3.8. Kalıplama

Kalıplamada, sıkıştırma tipi, transfer tipi ve enjeksiyon çeşitleri vardır. Bu yöntemlerin hepsinde parça, basınç ve sıcaklık altında bir kalıpta kürlenir. Kürlenme süresi karışım formülasyonuna ve kalıp sıcaklığına bağlıdır. Kalıp sıcaklığı 150–220 °C arasında değişmektedir.

Sıkıştırma kalıplama, işlemin basitliği ve nispeten ucuz kalıplar nedeniyle küçük parçaların ve büyük parçaların kalıplanması için yaygın olarak kullanılmaktadır (Şekil 3.12.a). Boş (ekstrüde yarı mamul) daha önceden ısıtılmış bir kalıp boşluğuna yerleştirilir ve kalıp kapatıldığında, malzeme boşluğun her noktasına yayılmaya başlar. Birkaç saniye sonra, kürlenme için gereken basıncı (5-10 MPa) uygulamadan önce kalıp, sıkışmış havanın kaçmasına izin vermek suretiyle birkaç kez aralanır ve daha sonrasında kapatılır. Vulkanizasyondan sonra kalıp açılır ve parça otomatik veya manuel olarak çıkarılır.

Küçük parçaların seri üretimi için transfer kalıplama kullanılır. Sıkıştırma yöntemlerinden farklı olarak, boşluklar tüm boşluklara değil, kalıp üzerindeki

boşluklara yerleştirilir. Kalıp kapatıldıktan sonra boş bir yolluk vasıtasıyla kalıp haznesine aktarılır (Şekil 3.12.b). Transfer kalıplamada sıkıştırma presleri veya transfer presleri kullanılmaktadır.



Şekil 3. 12. Kalıplama Yöntemleri [55]

Transfer presindeki malzemeyi sıkıştırmak ve aktarmak için iki ayrı piston bulunmaktadır. Transfer işlemi kalıp kapatıldıktan sonra gerçekleştiği için daha az çapak oluşumu ve malzeme kaybı olur. Enjeksiyon kalıplamada, bir sonsuz vida içinde yumuşatılmış ve ısıtılmış bir karışım, ayrı bir piston veya sonsuz vida ile kapalı bir kalıba preslenir (Şekil 3.12.c). Yüksek sıcaklıklarda kürlenme süreleri çok kısadır, çapak miktarını önemli ölçüde azaltması ve otomatik çalışma sağlaması açısından tercih edilmektedir. Kalıpların ve enjeksiyon kalıplama makinelerinin dezavantajı, pahalı olmaları ve ekonomik olmaları için büyük miktarlarda preslenmeleri gerekmesidir.

3.1.3.9. Bitirme Operasyonları

Enjeksiyondan sonra çapak alma, uç montajı ve kauçuk kaplama gibi bitirme işlemlerinden geçer. Lastik çapaklı bir lastik parçası ondan çıktı ve çıkıntı yaptı, görünüşte kusurluydu ve imha edilmesi gerekiyordu. Çapaklar, donmuş parçalar

aşındırılarak veya yırtılarak giderilmelidir. Yırtma işlemi sırasında çapak toplama alanı parçaya yakındır ve çapağın büyük kısmı bu noktadan çekilir. Dondurmada çapak alma işlemi kriyojenik adı verilen bir makinede yapılır.

Çapakları alınmış parçayı tambura yerleştirin. Tambur dönmeye başladığında, parçanın yüzeyine karbon veya nitrojen püskürtülür ve parça dondurulur. Donma ile ince çapaklar bozulmaya başlar. Tamburdan çıkarılan parçalar elek sisteminden geçerek çapakları alınır. Soğutucu ile cam boncuk kullanmak çapakları kırmayı kolaylaştırır. Bu işlem, elle temizleme işlemi zor olan küçük parçalardan oluşan büyük partiler için kullanılır, ancak parçanın geometrisi kritiktir. Parçalar çapaklardan dolayı kırılabilir. Kauçuk parçalardaki metal eklerin çevre koşullarına karşı direncini arttırmak için enjeksiyon sonrası çinko ve fosfat kaplama işlemi uygulanabilir. Burada dikkat edilmesi gereken kaplama işleminin kauçuğun özelliklerini bozmamasıdır [55].

3.1.3.10. Çapak Alma

Kalıbın birleşim yerlerinden taşan çapaklar genellikle makasla alınır, böylece kalıp çıktıktan sonra ürüne şekil verilebilir. Gelişmiş kalıplama sistemlerinde çapaksız ürünler de üretilebilmektedir. Ancak bu çok hassas presleme ve karıştırma gerektirir. Bazı makinelerin çapaklarının alınması daha kolaydır. Fırçaların dönen bir tambura yerleştirilmesi ve içeriden -60 °C 'de nitrojen verilmesi işlemi kısa sürede tamamlar. Bu işlemin zorluğu sıvı nitrojen tanklarının depolanması ve taşınmasında yatmaktadır.

4. MATERYAL VE METOD

4.1. Çalışmada Kullanılan Dolgu ve Katkı Malzemeleri

Elastomerler malzemelere çeşitli dolgu ve katkı malzemeleri karıştırılarak özellikleri değiştirilebilmektedir. SBR 1502 kauçuk hamurunda kömür külü kullanmanın mekanik özellikleri, çapraz bağlama, bileşik hazırlama ve deneysel yöntemler üzerindeki etkisi anlatılmaktadır. Bu çalışmada kullanılan SBR 1502 stiren bütadien kauçukları, dolgu maddeleri, katkı malzemeleri ve kimyasallar LBS Bileşim ve Belge Teknolojileri LTD.ŞTİ. tarafından temin edilmiştir. Çalışmada kullanılan kömür külü ise Manisa'da hizmet veren Elektrik Üretim A.Ş. firmasına ait olan Soma Termik Santralinden temin edilmiştir. Tablo 4.1'de çalışmada kullanılan kauçuk ve dolgu malzemelerin ticari isimleri ve teknik özellikleri verilmiştir [71].

Tablo 4. 1. Çalışmada Kullanılan Dolgu ve Katkı Malzemelerin Teknik Özellikleri ve Ticari İsimleri

Madde	Ticari İsimleri	Yoğunluk (g/cm ³)	Tane Boyutu (µm)
Styrene Butadien Rubber	SBR 1502	0.94	-
Karbon Siyahı	HAF N330	1.8	0.028
Mikronize Kalsit	KARLİS	2.71	20
Kömür Külü	-	2.4	20

4.2. Kullanılan SBR Esaslı Kauçuğun Mekanik Özellikleri

Bu çalışmada, ana matris olan SBR kauçuğuna, kömür külünün eklenmesi sonucunda mekanik, kimyasal ve fiziksel özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bu çalışma kapsamında deneylerde aynı bileşiğe bağlı kalarak, kömür külü % 0, % 5, % 10, % 15 oranlarında bileşiğe ilave edilerek 4 farklı bileşik elde edilmiştir. Bileşiklerden elde edilen deney numunelerine sertlik, yoğunluk, çekme, uzama ve yırtılma testleri yapılmıştır. Buna ilave olarak kömür külünün bileşiklerdeki çapraz bağ yoğunluğu ile çapraz bağ yoğunluğunun mekanik özelliklere etkisi incelenmiştir.

4.3. Numune Malzemelerinin Hazırlanması

Yapılan bu çalışmada kullanılan kömür külü (Testform marka) mekanik kırıcılarda kırılarak toz haline getirilmiş ve titreşimli elek sallama (LBS Marka) cihazından geçirilmiştir. 20 µm altı tozlar elde edilerek dolgu malzemesi olarak kullanılmıştır.

Çalışmanın ilk aşamasında SBR kauçuğu Laboratuvar tipi çift silindirli karıştırma makinesinde ön karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Orijinal bileşiğe bağlı kalarak, karbon siyahı, kalsit ve kömür külü tartılarak kauçuk hamuruna ilave edilmiş ve karıştırma işlemi 5 dk. boyunca devam etmiştir. Daha sonra koruyucu ve hızlandırıcı katkı malzemeleri Kauçuk hamuruna ilave edilerek homojen bir yapı sağlanıncaya kadar karıştırma işlemine yaklaşık 3 dk. devam edilmiştir. Ardından yumuşatıcı olarak yağ ve diğer dolgu malzemeleri eklenmiş ve karıştırma işlemi 4 dk. boyunca devam etmiştir. Son aşamada ise çapraz bağ yapıcılar kükürt ve aktif çinko karışıma ilave edilmiş karıştırma işlemine yaklaşık 3 dk. daha devam edilmiş ve işlem sonlandırılmıştır.

Homojen hale gelen kauçuk hamuru 24 saat oda sıcaklığında bekletilmiş ve preslenme işlemine geçilmiştir. Elde edilen hamurlar önceden 165 °C de ısıtılmış hidrolik preste 160x160x6 milimetrelik kalıba koyularak 160 bar basınçta 5 dk boyunca presleme işlemi yapılmış ve vulkanizasyon işlemi tamamlanmıştır. Deneysel çalışmada kullanılan dolgu ve katkı maddelerinin ağırlıkça oranları Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4. 2. Deneysel Çalışmada Kullanılan Katkı ve Dolgu Maddelerinin Kütlece Oranları (%)

Dolgu ve Katkı Malzemeleri	KK0	KK5	KK10	KK15
SBR 1502	100	100	100	100
Karbon Siyahı	30	30	30	30
Mikronize Kalsit	20	20	20	20
Parafinik Yağ	10	10	10	10
Aktif Çinko	2	2	2	2
Kükürt	2,5	2,5	2,5	2,5
MBT	5,5	5,5	5,5	5,5
CZ	1	1	1	1
Stearik Asit	2	2	2	2
DPG	1	1	1	1
Kömür Külü	-	5	10	15

4.4. Bileşiklerin Hazırlanmasında Kullanılan Makineler

Bileşiklerin hazırlanmasında dolgu ve katkı malzemelerinin önemli olduğu kadar kullanılan makineler, proses şartları, iklimlendirme ve sıcaklık da önemlidir. Bu nedenle numuneler üretilirken oda sıcaklığında yapılmaya ve makinelerin kalibrasyonlarına dikkat edilmiş ve önem gösterilmiştir.

4.4.1. Titreşimli Elek Sallama Cihazı

Toz haline getirilen kömür külü ve LBS firmasından temin edilen kalsit titreşimli elek sallama cihazından geçirilmiştir. Elde edilen 20 µm altı tozlar çalışmada dolgu olarak kullanılmıştır. Dolgu malzemelerinin içeriği kadar partikül boyutu da bileşiklerin mekanik özelliklerini etkileyen en büyük unsurlardan bir tanesidir. Bu sebeple eleğin en alt bölgesinde toparlanan tozlar dolgu olarak tercih edilmiştir. Şekil 4.1’de LBS marka Utest model titreşimli elek sallama cihazı görülmektedir.



Şekil 4. 1. Titreşimli Elek Sallama Cihazı

4.4.2. Kauçuk Hamur Makinası (Çift Silindirli Karıştırıcı)

Çift silindirli karıştırma makinalarında iki tane birbirine zıt yönlerde dönen silindir bulunmaktadır. Bu silindirlere bir tanesi sabit tutulurken diğeri hareketli bir sistem aracılığıyla sabit silindire doğru itilmektedir. İki silindir arasına yapılan besleme ile kauçuk malzemeler istenilen boyut ve özelliklerde hazırlanmaktadır. Bu özellikler silindirlere uygulanan basınç ile kontrol edilmektedir. Çok eskiden beri kauçuk hamur karışımı hazırlamasında kullanılan bir yöntemdir. Şekil 4.2’de çalışmada kullanılan çift silindirli karıştırıcı görülmektedir.



Şekil 4. 2. Çalışmada Kullanılan Çift Silindirli Karıştırıcı

Kauçuk malzeme istenilen kıvama gelene kadar yaklaşık olarak 15 dk. karıştırma işlemine devam edilir ve son olarak vulkanizasyon işlemine tabi tutulur. Şekil 4.3’de elde edilen numuneler gösterilmektedir.



Şekil 4. 3. Silindir Karıştırıcıdan Elde Edilen Numuneler

4.4.3. Vulkanizasyon Presi (Sıcak Pres)

Kauçukların çapraz bağlanmasını (vulkanizasyon) oluşturmak için kullanılan preslerdir. Çalışmada vulkanizasyon işlemi için elektrikli hidrolik pres kullanılmıştır. Isı kontrolleri alt ve üst plakalarda ± 2 °C hassasiyetindedir. Şekil 4.4’de numune parçalarının pişirildiği vulkanizasyon presini görülmektedir.



Şekil 4. 4. Çalışmalarda Kullanılan Vulkanizasyon Presi

Levha haline getirilen kauçuk hamurları vulkanize edilmek için küçük parçalar halinde kesilmiş 160*160*6 mm ölçülerinde önceden ısıtılmış kalıpta 160 °C’de 12 MPa basınç altında Hidroliksan marka sıcak hidrolik preste 5 dk. vulkanize edilmiştir. Şekil 4.5’te vulkanizasyon işleminden sonra elde edilen test numuneleri gösterilmektedir.



Şekil 4. 5. Vulkanizasyon Sonrası Elde Edilen Test Numuneleri a)Yoğunluk ve Sertlik, b)Yırtılma c)Çekme

4.4.4. Hassas Terazi

Çalışmalarda laboratuvar tipi 15-30 °C sıcaklık aralığında çalışmaya uygun ve 0,0001 g hassasiyetle ölçüm yapma imkânına sahip terazi (G&G marka- JJ224BC model) kullanılmıştır. Hassas terazinin maksimum kapasitesi 610 gram'dır. Şekil 4.6'da kauçuk katkı ve dolgu malzemelerinin tartılmasında kullanılan (G&G marka- JJ224BC model) hassas terazi görülmektedir.



Şekil 4. 6. Çalışmada Kullanılan Hassas Terazi

4.4.5. Sertlik Cihazı

Üretilen bileşiklerin sertlik ölçümleri, TS EN ISO 868'e uygun olarak Shore A cinsinden ölçüm yapan TRONİC marka PD 800 model cihazda (durometre) gerçekleştirilmiştir. Vulkanizasyondan sonra elde ettiğimiz her bir numune için üç farklı noktadan ölçülüp çıkan sonuçların aritmetik ortalaması alınarak elde edilmiştir. Bu işlem kömür külü ilaveli numunelerinin hepsi için aynı işlem yapılmıştır. Şekil 4.7'de çalışmada kullanılan sertlik ölçüm cihazı gösterilmektedir.



Şekil 4. 7. Çalışmada Kullanılan Sertlik Ölçüm Cihazı

4.5. Deney Yöntemleri

Yapılan bütün kondüsyonlama işlemleri ve deneyler kauçuk esaslı elastomer malzemeler için belirlenen ISO ve TSE standartlarına uygun olarak Karamanoğlu Mehmet Bey Üniversitesi BİLTEM test laboratuvarlarında ve Seydişehir Ahmet Cengiz Mühendislik Fakültesi laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Çift silindri karıştırıcı kullanılarak kauçuk bileşiklerinin hazırlanmasından sıcak preste pişirilmesine kadar numunelerin işlem koşullarının aynı olmasına dikkat edilmiştir. Malzemelerin üretimi tamamlandıktan sonra mekanik testler öncesinde kauçuk test numuneleri standartlara göre 23 °C'de, % 50 bağıl nemde ve 24 saat şartlandırılmıştır. Sıcaklık toleransı genel olarak ± 3 °C alınmıştır. Her bir numune için 5 test yapılmış ve elde edilen sonuçlar için aritmetik ortalama hesaplanmıştır.

4.5.1. Deney Kalıpları

Standartlara uygun olarak hazırlanan kalıplar yardımı ile deneylerde kullanılan numuneler hazırlanmıştır. Şekil 4.8'de deneylerde kullanılan kalıplar gösterilmiştir.



Şekil 4. 8. Deney Kalıpları

4.5.2. Yoğunluk Ölçümü (Piknometre)

Yoğunluk, belirli bir sıcaklıkta bir elastomerin birim haciminin kütlesine verilen isimdir ve g/cm^3 cinsinden ifade edilir. Deneylerde kullanılan cihaz 310 gram ağırlığa kadar olan nesnelerin yoğunluğunu ölçebilmektedir. Yoğunluk ölçme cihazı

$\pm 0,001$ g hassasiyetindedir. Şekil 4.9’da yoğunluk ölçme cihazı (Micromeritics marka-AccuPyc II 1340 model- gaz piknometre ünite sistemi) görülmektedir.



Şekil 4. 9. Gaz Piknometre Ünite Sistemi

Malzeme yoğunluk ölçümü yapılırken önce numune tartılır ve cihaz sıfırlanır. Daha sonra aynı numune suyun içine koyulur ve çıkarılır. İlk ağırlık ile son ağırlık birbirine bölünerek yoğunluk hesaplanır. Ayrıca sudan hafif olan maddelerin yoğunluğunu ölçmek için de kullanılır. Yoğunluk ölçüm cihazları hassas teraziler olarak da kullanılabilir. Yoğunluk ölçümü için kullanılan saf su sıcaklığı 23 ± 2 °C olmalıdır.

4.5.3. Çapraz Bağ Yoğunluğu Ölçümü

Kauçuk matrisli bileşiklerde çapraz bağ yoğunluklarını ölçmek için Mooney-Rivlin çizimlerinden, şişme ölçümlerinden; Sıcaklık-Taramalı Gerinim Gevşemesi analizinden, Young modülü ölçümlerinden, pulsNMR spektropi tekniğinden ve dinamik test yöntemlerinden herhangi birisi ile hesaplanabilmektedir.

Hacim ve ağırlık olarak birbirine yakın olan numune boyutlarından kesitler seçilerek bu numunelerin kuru ağırlıkları $\pm 0,001$ gr hassasiyetinde ölçüm yapan Kern marka hassas terazi ile ölçümler yapılmıştır. Bu kullanılan hassas terazi 250 grama kadar ve $5-35$ °C çalışma sıcaklıkları arasında ölçüm yapabilmektedir. Şekil 4.10’da hassas terazi ve ölçülen numunenin ağırlığı gösterilmektedir.



Şekil 4. 10. Deneylerde Kullanılan Hassas Terazi

Küçük kesilmiş numuneler, kuru ölçme işlemlerinden sonra aseton kullanılarak beher içerisine eklenmiştir. Hava geçirgenliğini engellemek için beheri alüminyum folyoyle ağzı kapatılmıştır. Bu işlemlerden sonra alüminyum folyo parafilm ile kaplanmış ve 24 saat boyunca dijital ısıtmalı manyetik balıklı karıştırıcı ile karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem yapılırken bileşiğe eklenmiş fakat çapraz bağ oluşumu sergilemeyen bileşenler asetonlar yardımıyla bileşikten arındırılmıştır. 20 litre karıştırabilme özelliğine sahip WN-H550 model dijital ısıtmalı manyetik karıştırıcılar ve deneyde kullanılan numune örnekleri Şekil 4.11’de gösterilmektedir.



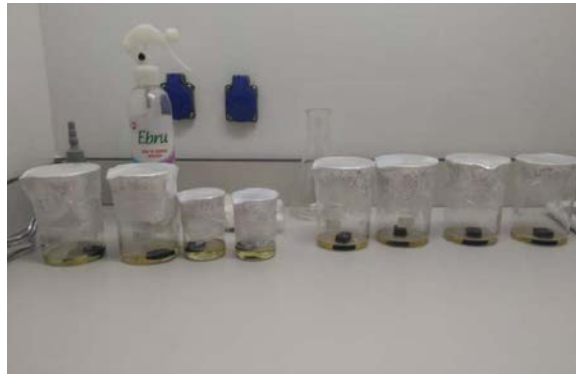
Şekil 4. 11. Deneyde Kullanılan Manyetik Karıştırıcı ve Numuneler

İçerisinden kömür külü bulunan numuneler 24 saat karıştırıcılarda karıştırıldıktan sonra beherden çıkarılarak fırında etüv edilirler. Isıl işlem fırınına koyulan numuneler 70 °C sıcaklıkta 24 saat boyunca kurutulmuşlardır. Kurutulan parçalar fırından çıkarılarak tekrar hassas terazi yardımıyla ölçülüp verileri tekrar kaydedilmiştir.



Şekil 4. 12. Çeker Ocak

SBR kauçuk matrisli kömür külü dolgulu bu bileşikler için kloroform çözücüsü seçildikten sonra, her numune için beher ilave edildi ve numuneler 72 saat boyunca bir çeker ocak içinde bekletildi. Seçilen çözücü her 1 grama karşılık 20 mililitre olacak şekilde ekleme yapılmıştır. Çeker ocakta bekleme işlemi biten parçalar çözücünden ayrıştırıldıktan sonra tekrar hassas teraziyle ölçülmüş ve kaydedilmiştir. Kullanılan çözücü oldukça uçucu olduğu için hassas teraziye koyulduktan hemen sonra ölçülen değerler dikkate alınmıştır. Çözücü terazideyken ellerle temas edilmemelidir. Bu nedenle işlem yapılırken lateks eldivenler kullanılmıştır.



Şekil 4. 13. Çözelti İçerisindeki Numunelerin Son Hali

Çapraz bağ yoğunluğu daha düşük olan numunelerin diğer numunelere göre daha fazla şiştiği gözlemlenmiştir. Ölçüm işleminden sonra ısıtma fırınına tekrar koyulan numuneler 24 saat ve 70 °C’de kurutulmaya bırakılmıştır. Kurutulma işleminden sonra hassas terazi ile ölçüm yapılmış ve elde edilen veriler kaydedilmiştir. Daha sonra kaydedilen bu veriler ve formüller (Eşlenek 4.1 - 4.4 kullanılarak) kullanılarak çapraz bağ yoğunlukları hesaplanmıştır.

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

V_s : Çözücünün molar hacmi

V_e : Çapraz bağ yoğunluğu

V_2 : Şişmiş örneğin hacim fonksiyonu

χ : Polimer çözücü etkileşim parametresi

$$Q = \frac{W_s}{W_{ds}} - 1 \quad (4.2)$$

W_s : Şişme sonrası ilk tartım

W_{ds} : Kurutma sonrası tartım

Q : Şişme derecesi

$$W_2 = \frac{1}{1 + Q} - 1 \quad (4.3)$$

$$W_1 = 1 - W_2$$

W_1 : Şişmiş örneğin ağırlık fraksiyonu

W_2 : Çözücünün ağırlık fraksiyonu

$$V_2 = \frac{w_2/d_2}{w_2/d_2 + (w_1)/d_1} \quad (4.4)$$

d_1 : Çözücünün yoğunluğu

d_2 : Polimerin yoğunluğu

4.5.4. Sertlik Ölçümü

Kauçuk bileşiklerin sertlik değerlerinin tespit edilmesinde kullanım alanları, iklim ve dış şartlar önemli rol oynamaktadır. Araç lastiklerinde, ayakkabı tabanlarında, gol topu ve tank kaplamalarında sert olması istenirken, özellikle sağlık sektöründe kullanılan eldivenlerde, spor eşyaları, sünger, yapıştırıcı, hortum ve kablolarıda daha yumuşak olması istenilmektedir. Elastomerlerde aşınma direnci ile sertlik ters orantılıdır. Uygun formülasyon olmadığında aşırı sertlik kauçuk malzemelerinde aşınma ve kırılmaya sebep olur. Bir kauçuk malzemenin sertliği genelde sivri bir metal malzemenin batmasına karşı gösterdiği direncin ölçülmesi ile ifade edilir [55]. Elastomer esaslı kauçuk malzemelerde istenilen sertlik değeri minimum 55 Shore A olmalıdır. Deneylerde TS 1324 standartlarına göre ölçüm yapılmıştır [55]. Kullanılan sertlik ölçme cihazında batma ucu küt ve koni görünümünde olup ölçümler düz bir zeminde yapılmaktadır. Ölçüm sonuçları Shore A cinsinden gösterilmektedir. Şekil 4.14'de deney numunelerinin sertlik ölçümlerinin yapıldığı sertlik ölçme cihazı gösterilmiştir. Tronic marka AFFRI 3001 model durometre ile ölçümler gerçekleştirilmiştir. Kullanılan durometre 0-100 Shore A arasında ve $\pm 0,5$ duyarlıkla sertlikleri ölçebilmektedir.



Şekil 4. 14. Sertlik Ölçme Cihazı (Durometre-Shore A)

Standartlarda istenildiği üzere sertlik için ölçülecek malzemenin çapının en az 30 mm ve kalınlığının 6 mm'den büyük olmasına dikkat edilmiştir. Vulkanizasyon işleminden 48 saat sonra 23 ± 2 °C'de sertlik ölçümleri yapılmıştır. Sertlik ölçümleri yapılırken oda sıcaklığında ve her numunenin 5 farklı noktasından ölçümler yapılmıştır. Bu ölçümlerden elde edilen değerlerin ortalamaları alınarak sonuçlar elde edilmiştir.

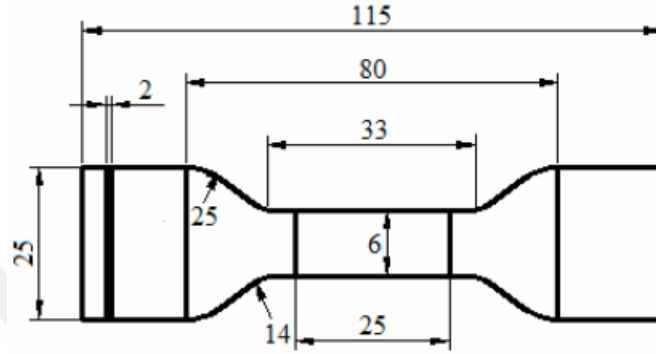
4.5.5. Çekme Deneyi

Statik yük altında bir malzemenin mukavemet özelliklerini ortaya çıkarmak için kullanılan mekanik bir testtir. Test sonunda her nokta için % uzama ve gerilme değerleri hesaplanır. Çalışmada kopma dayanımı, % uzama değerleri ve çekme deneyi grafikleri hesaplamalarda kullanılmıştır. Kopmanın gerçekleştiği anda ölçülen kuvvetin numunenin ilk kesitine oranına kopma dayanımı denir. Kopma deneylerinde kullanılan TS 5499 standardına uygun olan gerinim ölçer (tensometre) cihazı kullanılmıştır. Kopma uzaması ve kopma dayanımı deneyleri için çekme hızları 10 mm/sn de ve tek eksenli çekme metodu uygulanmıştır. Şekil 4.9'da deneylerde kullanılan tensometre (Shimadzu marka-AGS-X Floor model) cihazı ve çekme çenesine yerleştirilmiş olan deney numunesi görülmektedir.



Şekil 4. 15. a) Tensometre (Çekme) Cihazı ve b) Çekme Çenesi

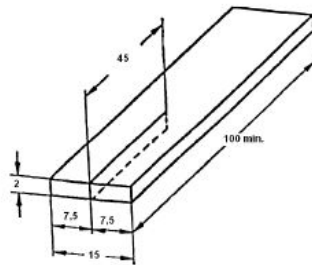
Deney çalışmalarımız TS EN ISO 12803 standardına göre yapılmıştır. Numune kesim bıçakları yardımıyla kesilen deney numunelerinin kalınlıkları çeşitli yerlerinden bir mikrometre ile ölçülmüştür. Numune boyutları için tolerans değerleri $\pm 0,05$ mm olarak kabul edilmiştir. Aşağıdaki şekilde TS ISO 37 standartlarında istenilen numune boyutları gösterilmektedir. Şekil 4.10'da istenilen standartlara uygun çekme numunesi ölçüleri verilmiştir. Şekildeki 25 mm'lik kısım çekme deney sonuçlarının belirleneceği alandır.



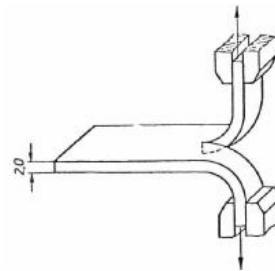
Şekil 4. 16. TS ISO 37 Standartlarına Uygun Çekme Numunesi Ölçüleri [79]

4.5.6. Yırtılma Deneyi

Kauçuk malzemeler için TS EN 12771 standardına göre olması gereken yırtılma kuvveti en az 6 kg/mm'dir [80,81]. Yırtılma deneyi numuneleri standartta belirtilen kuvvete göre çekme cihazında yırtılma dayanımları ölçülür. Deney numunelerinin çekme hızları $8 \pm 0,8$ mm/s'dir. Şekil 4.17'de ISO 34-1'e göre yırtılma deneyi numunesi ve Şekil 4.18'de ise hazırlanmış pantolon şeklindeki numunelerin çekme cihazı çenelerine bağlanma pozisyonu ve test edilmiş yöntemi gösterilmektedir.



Şekil 4.17.



Şekil 4.18.

Şekil 4. 17. Pantolon Şeklindeki Deney Numunesi ve Şekil 4. 18 Numunenin Çekme Cihazına Yerleştirilme Şekli [82]

Yırtılma; pantolon şeklindeki bir numunenin kesliğini yırtmak için gereken kuvvetin numune kalınlığına oranı olarak tanımlanabilir [55]. Yırtılma mukavemetinin birimi kg/mm'dir. Yapılan yırtılma testleri numunelerin üretiminden 48 saat sonra, 23 ± 2 °C sıcaklıkta ve % 50 bağıl nem oranı olan bir ortamda gerçekleştirilmiştir.

4.5.7. Uzama Deneyi

Elastomer malzemelerin uzama kabiliyetini belirlemek için yapılan bir testtir. Tensometre cihazında kesme bıçağı ile kesilen papyon şeklindeki numune çekilerek hesaplanır. Deney numunesinin koptuğu anda ölçülen geri dönüşümsüz uzama miktarıdır. Uzama cinsinden ifade edilen % uzama, kauçuk malzemelerin elastikiyetini gösteren sayısal değerlerden biridir.

4.5.8. SEM İncelemeleri

Hazırlanan numunelerin mikro yapılarını incelemek için SEM (taramalı elektron mikroskobu) kullanılmıştır. Şekil 4.18' de SEM Ünite Sistemi gösterilmektedir.



Şekil 4. 19. SEM Ünite Sistemi

SEM alışmaları yapılmadan önce deney numunelerinin yüzeylerine 5 mm kalınlığında olacak şekilde altın kaplama işlemi yapılmıştır. şekil 4.19’da kaplama işlemi yapılırken kullanılan cihaz görülmektedir.



şekil 4. 20. Kaplama Cihazı

5. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN İRDELENMESİ

Bu çalışmada SBR 1502 matrisli bileşiklere farklı oranlarda kömür külü ilave edilerek 4 farklı bileşik hazırlanmıştır. Hazırlanan bu bileşimler içerdiği dolgu maddelerine göre orijinal (KK0) ve kömür külü (KK5-KK10-KK15) olarak isimlendirilmiştir. Kömür külü katkılı bu bileşiğin; çapraz bağ yoğunluğu, yoğunluk ve sertlik, kopma ve birim uzama, SEM görüntüleri, yırtılma ve FI-TR özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar birbirleri ile karşılaştırılmıştır.

5.1. Çapraz Bağ Yoğunluğu Sonuçları

Kömür külü dolgulu bileşiklerin; aseton, kloroform ve kurutma işlemleri sonrasında numuneler tartılarak kaydedilmiştir. Daha sonra bu kayıtlara bakılarak çapraz bağ yoğunlukları hesaplanmış ve Tablo 5.1 oluşturulmuştur.

Tablo 5. 1. KK0, KK5, KK10 ve KK15 Dolgulu Bileşiklerin Çapraz Bağlanma Denklem Verileri

Bileşikler	KK0	KK5	KK10	KK15
Aseton sonrası tartım (w_i , g)	1,4523	1,4804	1,4633	1,542
Kloroform sonrası tartım (w_s , g)	6,7608	6,5223	6,151	6,1977
Kurutma sonrası tartım (w_{ds} , g)	1,2191	1,2458	1,2419	1,3219
Şişme derecesi (Q, %)	4,5459	4,2358	3,9532	3,6885
Bileşik ağırlık fraksiyonu (w_2)	0,1804	0,191	0,2019	0,2132
Çözücü ağırlık fraksiyonu (w_1)	0,8195	0,8089	0,798	0,7867
Bileşik yoğunluğu (d_2 , g/cm ³)	0,94	0,94	0,94	0,94
Çözücü yoğunluğu (d_1 , g/cm ³)	0,867	0,867	0,867	0,867
Bileşik hacim fraksiyonu (V_2)	0,1687	0,1788	0,1892	0,2
Çözücü molar hacmi (V_s , cm ³ /mol)	106,2757	106,2757	106,2757	106,2757
Çapraz bağ yoğunluğu (V_e , mol/cm ³)	$41,8984 \times 10^6$	$49,2355 \times 10^6$	$57,7752 \times 10^6$	$67,6782 \times 10^6$

Tablo 5.1 incelendiğinde SBR matrisli bileşiklerinin içerisindeki kömür külü oranı arttıkça çapraz bağ yoğunluğunun da buna bağlı olarak arttığını göstermektedir. En yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip olan bileşiğin KK15 ($67,6782 \times 10^6$)

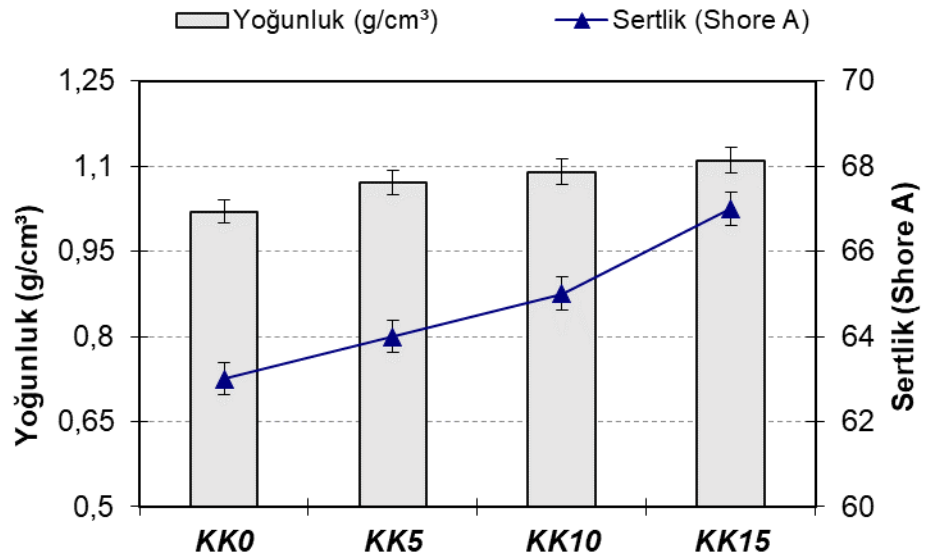
mol/cm³) olduğu görülmektedir. KK15 bileşiğindeki çapraz bağ yoğunluğunun orijinal bileşiğe göre % 62 oranında arttığı gözlemlenmiştir. KK5 ve KK10 bileşiklerindeki çapraz bağ yoğunlukları sırasıyla $49,2355 \times 10^6$ mol/cm³ ve $57,7752 \times 10^6$ mol/cm³ olarak hesaplanmıştır. Kömür külü ilaveli bileşiklerin çapraz bağ yoğunlukları kendi aralarında mukayese edildiğinde KK15 bileşiğinin KK5 ve KK10 bileşiklerine göre sırasıyla % 37 ve % 10 oranlarında arttığı görülmüştür. KK ilaveli bileşiklerin çapraz bağ yoğunluğundaki artışın temel nedeni kömür külünün kimyasal bileşiminden kaynaklanmaktadır. Kömür külünün kimyasal bileşiminde % 48,73 oranında SiO₂, % 33,15 oranında Al₂O₃, % 1 oranında MgO ve % 4,83 oranında Fe₂O₃ bulunmaktadır. Bu artışın iki temel sebebinin olduğu düşünülmektedir. Bunlardan birincisi SBR matrisli bileşiğe ilave edilen metal oksit ile hamur ısı kapasitesinin artması ve dinlenme süresinde sıcaklığın daha yavaş düşmesi ile gerçekleşen ilave pişme (post-cure) olayıdır. İkinci sebebi ise metal oksitlerin hızlandırıcı radikallerine kauçuk ana zincirine taşımadaki etkisidir. Bu işi her ne kadar aktif çinko yapmış olsa da metal oksitlerin çinko oksitlere benzeyen görevler üstlendiği bilinmektedir [83,84]. Al₂O₃, SiO₂ ve MgO katı malzemelerinin kauçuk bileşiklere ilave edilmesi neticesinde çapraz bağ yoğunluğunu arttırdığı bilinmektedir [85–88]. Yapılan literatür çalışmalarında kömür külünün kimyasal bileşiminde bulunan elementlerin kullanıldığı çalışmalar mevcuttur [88]. Çalışmada hesaplanan çapraz bağ yoğunluğundaki artışa bakıldığında diğer literatür çalışmalarındaki sonuçlar ile paralellik göstermektedir [89].

5.2. Yoğunluk ve Sertlik Test Sonuçları

Polimer malzemelerde yoğunluk ve sertliğin belli bir standardı yoktur. Bunun en büyük sebebinin kullanıldıkları iklim şartlarına, sıcaklığa ve kauçuklu bileşiklerden beklenen özelliklere göre belirlenebilmesidir. Araç lastiği üretimi yapılan bir firmadan örnek verecek olursak Afrika ülkeleri için üretmiş olduğu bir araç lastiğiyle Rusya için üretmiş olduğu lastik aynı sertlikte olması mümkün değildir. Kauçuklu bileşikler soğuk havalarda sertleşir ve kırılma dayanımı düşer. Sıcakta ise yumuşar ve aşınma dirençleri düşer. Diğer bir örnek ise araç lastiğinde yoğunluk maksimum 1,5 gr/cm³ olması istenirken bir ayakkabı tabanında maksimum yoğunluk

değeri 1,2 gr/cm³ olması istenmektedir. Bu örnekten anlaşılabilceği gibi bir standart konulması mümkün değildir.

Şekil 5.1’de verilen grafik incelendiğinde, bileşiklere ilave edilen KK oranı arttıkça yoğunluk değerlerinin de orantılı olarak arttığı görülmektedir. En düşük yoğunluk değerine sahip olan bileşik KK0 dır (1,02 g/cm³). En yüksek yoğunluk değerine sahip bileşik ise KK15 bileşiğine aittir (1,11 g/cm³). KK5 ve KK10 bileşiklerinin yoğunluk değerleri ise sırasıyla 1,07 g/cm³ ve 1,09 g/cm³ olarak ölçülmüştür. KK15 bileşiğindeki yoğunluğun KK0 bileşiğine göre % 9 oranında arttığı gözlemlenmiştir. Bileşiklerdeki yoğunluk artışının sebebi çalışmada kullanılan karbon siyah (1,8 g/cm³) dolgusunun yoğunluğunun kömür külünden (2,4 g/cm³) daha düşük olmasıdır. Yapılan literatür araştırmalarında yoğunluğu fazla olan dolgu malzemelerinin kullanım oranları arttıkça bu bileşiklerdeki yoğunlukların da genel bileşiğe oranla arttığı görülmüştür. Bu çalışma daha önceki yapılan çalışmalarla benzer sonuçları gösterdiği söylenebilir [90]. Şekil 5.1’de numunelerin yoğunluğunu ve sertliğini gösteren çizelge verilmiştir.



Şekil 5. 1. Yoğunluk ve Sertlik Testi Sonuçları

Bileşiklerin sertlikleri Shore A cinsinden ölçüm yapan durometre yardımıyla her numunenin 5 farklı noktasından ölçüm yapılarak aritmetik ortalamaları alınmış ve test sonuçları kaydedilmiştir. Elde edilen sertlik ölçümlerine bakıldığında en yüksek sertlik değeri KK15 bileşiğine aittir (67

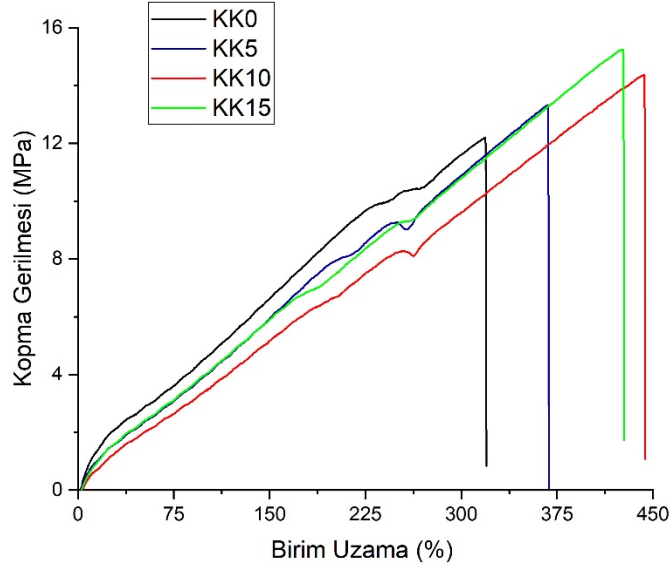
Shore A). Şekil 5.1 incelendiğinde en düşük sertlik kömür külü ilavesinin olmadığı KK0 bileşiğinde elde edilmiştir (63 Shore A). Bileşiklere ilave edilen KK oranı arttıkça sertlik değerlerinin de sistematik olarak arttığı görülmüştür. KK5 bileşiğinin sertlik değeri 64 Shore A iken KK10 bileşiğinin sertlik değeri 65 Shore A'dır. KK15 bileşiğindeki sertlik değerinin KK0 bileşiğine göre % 6 arttığı gözlemlenmiştir. Sertlikteki bu artışın başlıca nedeni kömür külü ilaveli bileşiklerin çapraz bağ yoğunluğundaki artıştan kaynaklandığı düşünülmektedir. Doaa E. El- Nashar ve ark. yapmış oldukları bir çalışmada çapraz bağ yoğunluğunun artması neticesinde bileşiklerin sertlik değerinde artma olduğunu rapor etmişlerdir. Yapılan bu çalışma literatürdeki çalışmayla sertlik ve çapraz bağ yönünden paralellik sergilemektedir. Sertlik değerindeki artışın diğer bir sebebi, bileşiklere ilave edilen kömür külünün kimyasal bileşiminde bulunan metal oksitlerdir (Fe_2O_3 ve Al_2O_3). Kauçuk bileşiklere ilave edilen karbon siyahı metal oksitlere nazaran daha yumuşaktır. Dolayısıyla sert dolguların yumuşak dolgulara göre kauçuk matrisli bileşiklerde sertliği artırıcı görev yaptığı görülmüştür [91,92].

5.3. Kopma Gerilmesi ve % Birim Uzama Test Sonuçları

Bileşikler içerisine eklenen dolgu malzemelerinin miktarları, ana matris uyumu, tane boyutları, üretim metotları ve çapraz bağ kurabilme özellikleri bileşiklerin kopma gerilmesi ve birim uzama gibi karakteristik özelliklerini şekillendiren başlıca özelliklerdir.

Şekil 5.2 incelendiğinde, bileşiklere ilave edilen kömür külü takviye oranı arttıkça bileşiklerin % birim uzama ve kopma değerlerinde artma olduğu görülmüştür. En düşük kopma dayanımı kömür külü ilavesinin olmadığı KK0 bileşiğinde görülürken, en yüksek kopma dayanımının %15 kömür külü ilave edilen numunelerde (KK15) görülmüştür. KK0 bileşiğinin kopma dayanımı 12,19 MPa iken KK5 bileşiğinin kopma dayanımının 13,29 MPa olduğu görülmüştür. Bileşik içerisindeki KK oranı arttıkça KK10 ve KK15 bileşiklerinin sırasıyla kopma dayanımları 14,35 MPa ve 15,21 MPa'a yükseldiği görülmüştür. KK15 bileşiğindeki kopma dayanımının KK0 bileşiğine göre yaklaşık 3 MPa daha mukavemetli olduğu gözlemlenmiştir. Deneylede kullanılan kömür külü katkılı bileşiklerin kopma

gerilmesi ve birim uzama miktarları Şekil 5.2' de gösterilmiştir. KK dolgu malzemesi içerisinde bulunan SiO₂ ve MgO elementleri çapraz bağı arttırdığı için bu da bileşiklerin mukavemetlerini arttırmaktadır. Bu nedenle kopma gerilmelerinde de artış olmaktadır.



Şekil 5. 2. Kopma ve Birim Uzaman Test Sonuçları

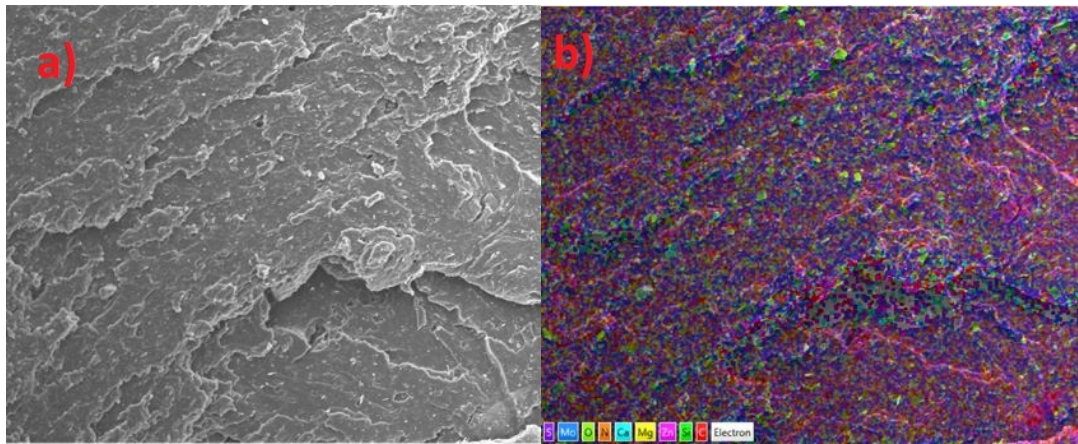
Şekil 5.2'de gösterilen birim uzama sonuçlarına bakıldığında ise KK10 bileşiğindeki % birim uzamanın, diğer bileşiklere oranla daha fazla olduğu görülmektedir. KK0, KK5, KK10 ve KK15 bileşiklerindeki % birim uzama değerleri sırasıyla % 319, % 368, % 443 ve % 427 olduğu görülmektedir. KK10 bileşiğindeki birim uzamanın orijinal bileşiğe göre % 34 arttığı gözlemlenmiştir. Çapraz bağ yoğunluğunun artmasıyla birlikte kopma dayanımları artan bileşiklerin birim uzama değerlerinde artışa sebep olmuştur. Fakat KK15 dolgulu bileşiğin birim uzama değeri KK10 bileşiğin % birim uzama değerinden daha küçük çıkmıştır. Bunun sebebi çapraz bağ yoğunluğunun artmasıyla birlikte kauçuk ana zincir hareketliliğini kısıtlamasıdır ve bu durum yapılan çalışmalarda rapor edilmiştir [93,94]. Çekme testi sırasında çapraz bağ yoğunluğu fazla olan bileşiklerdeki bağlar çekme yönüne doğru hareket edemeyeceğinden dolayı mukavemet artarken süneklilik azalabilmektedir [95]. Bileşiklerde kullanılan dolgu maddesi konsantrasyonu arttıkça dolgu partiküllerinin aglomera olma eğiliminde olduğu için zincirler arasındaki fiziksel etkileşimler (van der waals) nedeniyle birim uzaması azalabilmektedir [96].

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde çapraz bağ yoğunluğunun artmasından dolayı ölçülen yoğunluk, sertlik, kopma dayanımı ve birim uzama değerlerinde artmalar görülmektedir. Bu artışın nedeni bileşik içerisinde bulunan matris yapısındaki çapraz bağların ve ana bağların çekme sırasında çekme yönünün tersi yönde hareket etmek istemelerinden dolayı deney numunelerinin mukavemetlerini arttırdıkları görülmektedir. Daha öncesinde yapılmış olan çalışmalardan da anlaşılacağı gibi bileşiklerdeki çapraz bağ yoğunluğundaki artışlar numunedeki birim (kopma) uzama ve sertlik değerlerinin de artacağını rapor etmişlerdir [97]. Yapılan literatür çalışmaları ve bu testlerin sonuçları karşılaştırıldığında elde edilen sonuçların birbirlerini destekler nitelikte olduğu görülmektedir

5.4. SEM Görüntülerinin Yorumlanması

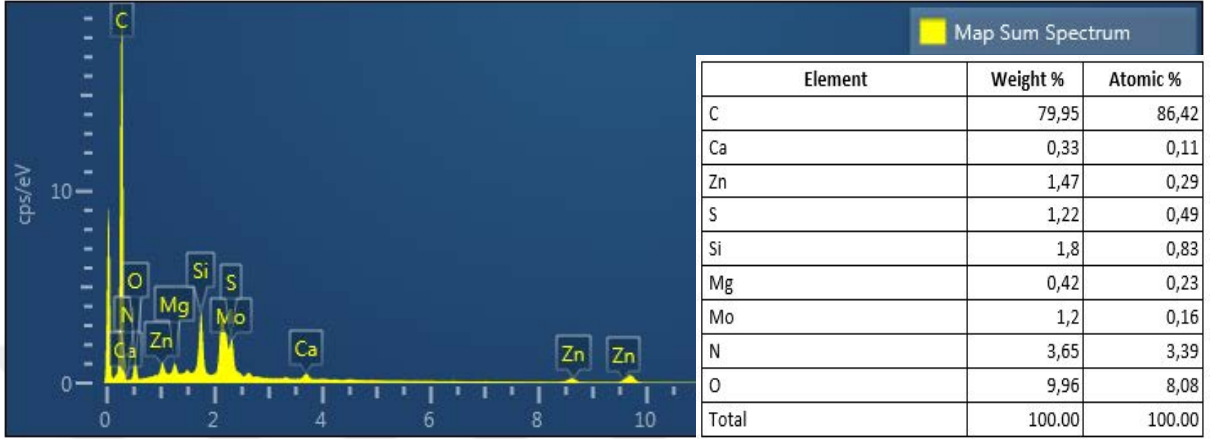
Hazırlanan kömür kül dolgululu bileşiklerin kopma testi sonrasında oluşan kırık yüzeyleri X-Ray MAP yöntemleri ve SEM görüntüleri kullanılarak, bileşiğin elemental içeriği ve kopma davranışları hakkında bilgi sahibi olmak için incelenmiştir.

5.4.1. KK0 Bileşiğin Kopma Yüzeyinin İncelenmesi

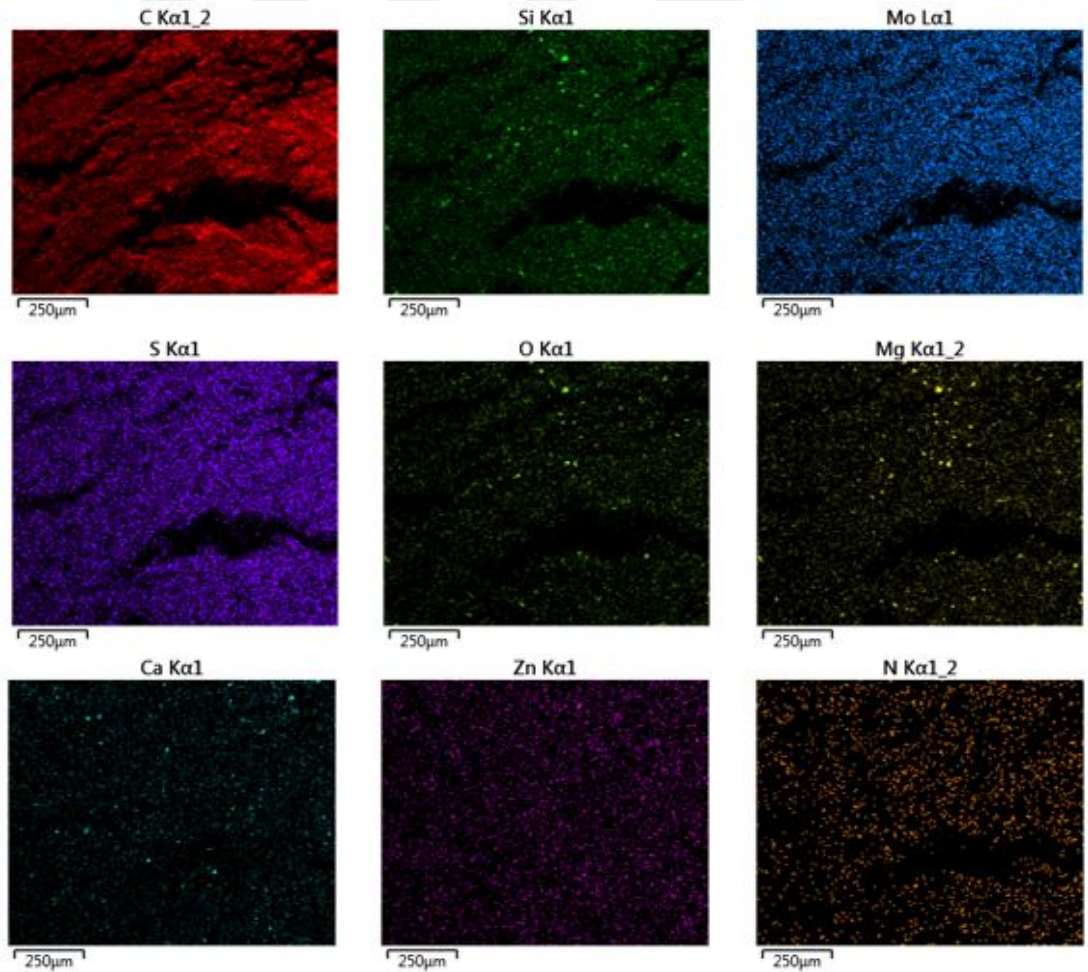


Şekil 5. 3. a) Orijinal Bileşiğin Mikro Yapısı b) Orijinal Bileşikte Bulunan Elementlerin Dağılışı

Şekil 5.3’de KK0 bileşiğinin kopma testi sonunda kırılan yüzeyin EDX analizi gösterilmiştir. Şekil 5.4’de KK bileşiğinde bulunan C,O, N, Si, Zn, S, Mo, Mg ve Ca elementlerinden oluştuğu elemental analiz grafiği verilmektedir. Bileşik içerisinde kütlece en fazla C ve O elementinin olduğu görülmektedir.



Şekil 5. 4. KK0 Bileşiğine Ait Elementel Grafik Analizi

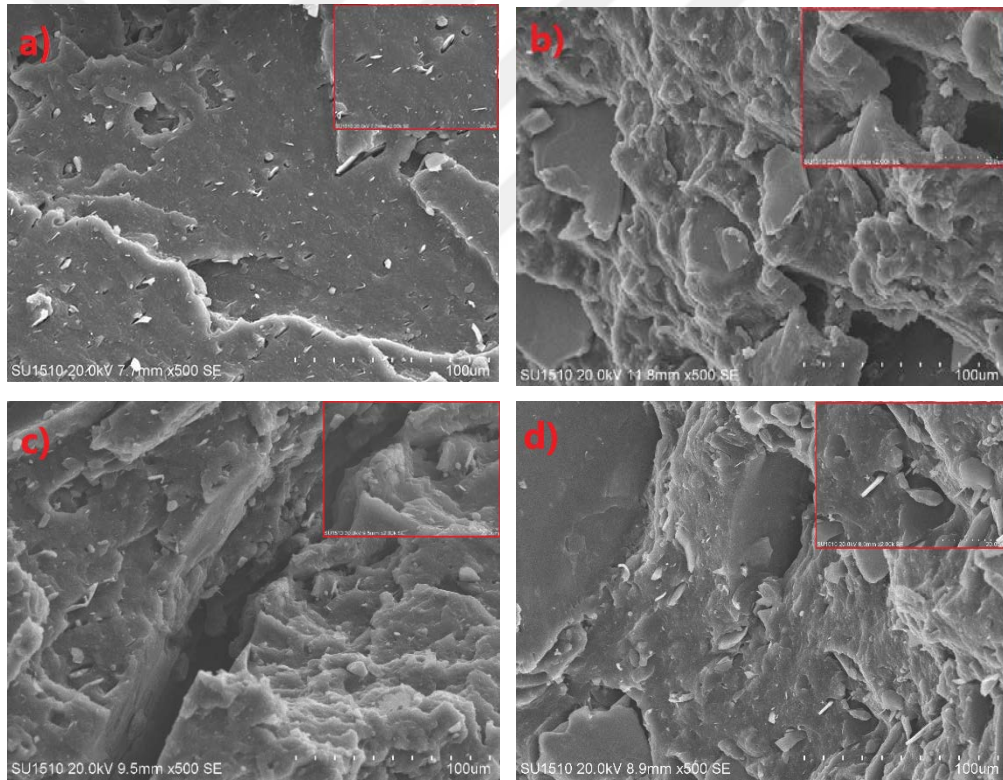


Şekil 5. 5. KK0 Bileşiği İçerisinde Bulunan Elementlerin Dağılımlarını Gösteren X-Ray Mapping Görüntüleri

Şekil 5.5’ de KK0 bileşiğinin kopma yüzeyine ait EDX analizi gösterilmektedir. Görüntüler incelendiğinde Zn, C, S, Mo ve N elementlerinin yüzeyde homojen bir şekilde dağılım gösterdiği fakat Si, Mg, Ca ve O elementlerinin ise heterojen şekilde dağıldıkları görülmektedir. İlave edilen katkı malzemelerinin matris malzeme içerisinde homojen olarak dağıldığı, dolgu malzemelerinin ise heterojen olarak dağıldığı tespit edilmiştir.

5.4.2. Kömür Külü Dolgu Bileşiklerinin Kopma Yüzeylerinin İncelenmesi

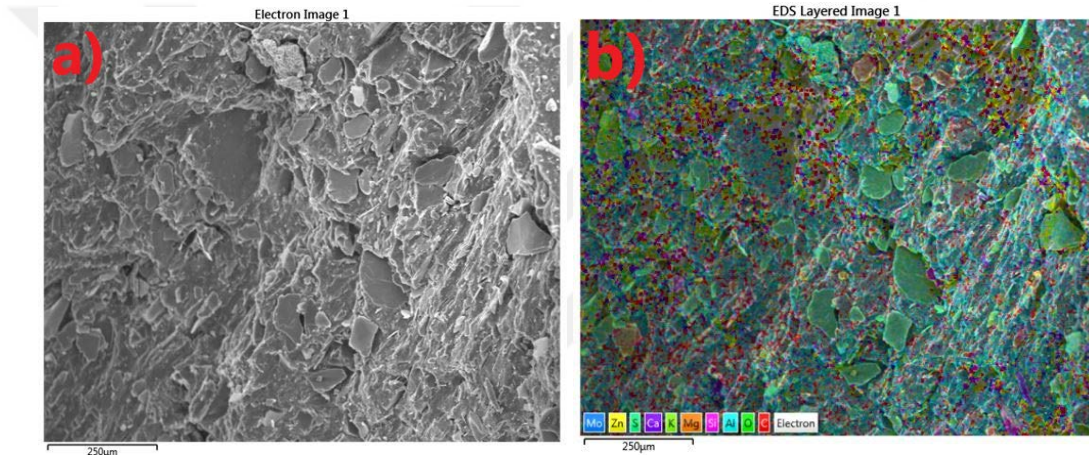
Şekil 5.6’da KK0 bileşiğine % 0, % 5, % 10 ve % 15 oranında eklenen KK dolgu malzemesinin SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 5. 6. a) KK0 b) KK5 c)KK10 d)KK15 Dolgulu Bileşiklerin Kopma Yüzeylerinin SEM Görüntüleri

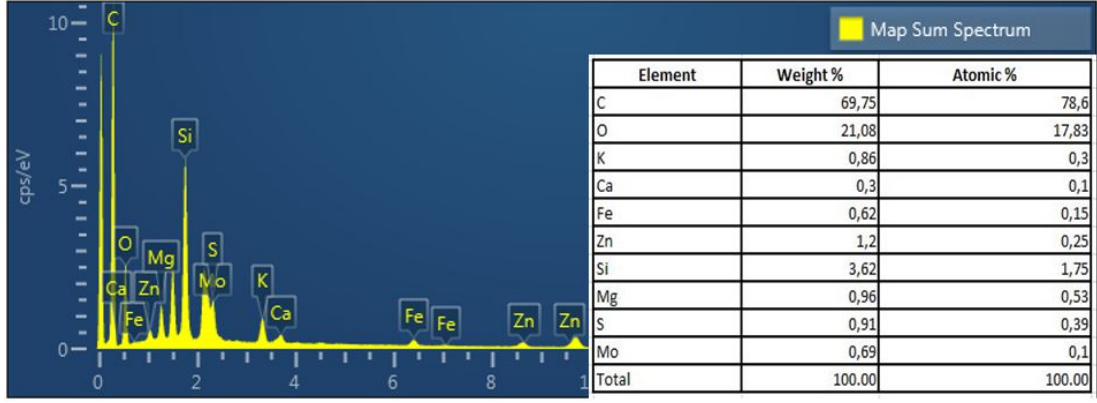
Şekil 5.6’da gösterilen SEM görüntüleri incelendiğinde bileşik içerisine katılan KK dolgu malzemesinin artmasıyla, kauçuk matris içerisinde homojen olarak dağılım gösterdiği söylenebilir. KK dolgu ilavesi ile birlikte yapının içerisindeki bağların bir araya gelerek dolgu kauçuk etkileşimini ciddi ölçüde arttığı ve daha

güçlü bir ağ sistemi kurduğu görülmüştür. Şekil 5.6 a) 'ya bakıldığında kopma yerinin kauçuk matrisinden, diğer şekillerde ise (Şekil 5.6 b, c ve d) kopma yerinin dolguların yoğun olduğu yerlerden gerçekleştiği söylenebilir. Şekillerdeki kopma yüzeyleri dikkatlice incelendiğinde numune yüzeylerinde derin boşluklar oluştuğu görülmektedir. Bunun nedeni homojen olarak dağılan dolguların malzemeden koparak ayılmasıdır. SEM görüntüleri ve test sonuçlarına bakıldığında bileşiklere ilave edilen KK dolgusunun, matris malzemedeki mekanik özelliklerini ve kauçuk dolgu etkileşimini arttırdığı anlaşılmaktadır. Test sonuçlarına bakıldığında KK dolgu ilaveli bileşiklerin yırtılma, birim uzama ve çekme değerlerinde artışın olduğu, SEM görüntüleriyle de desteklenmektedir.

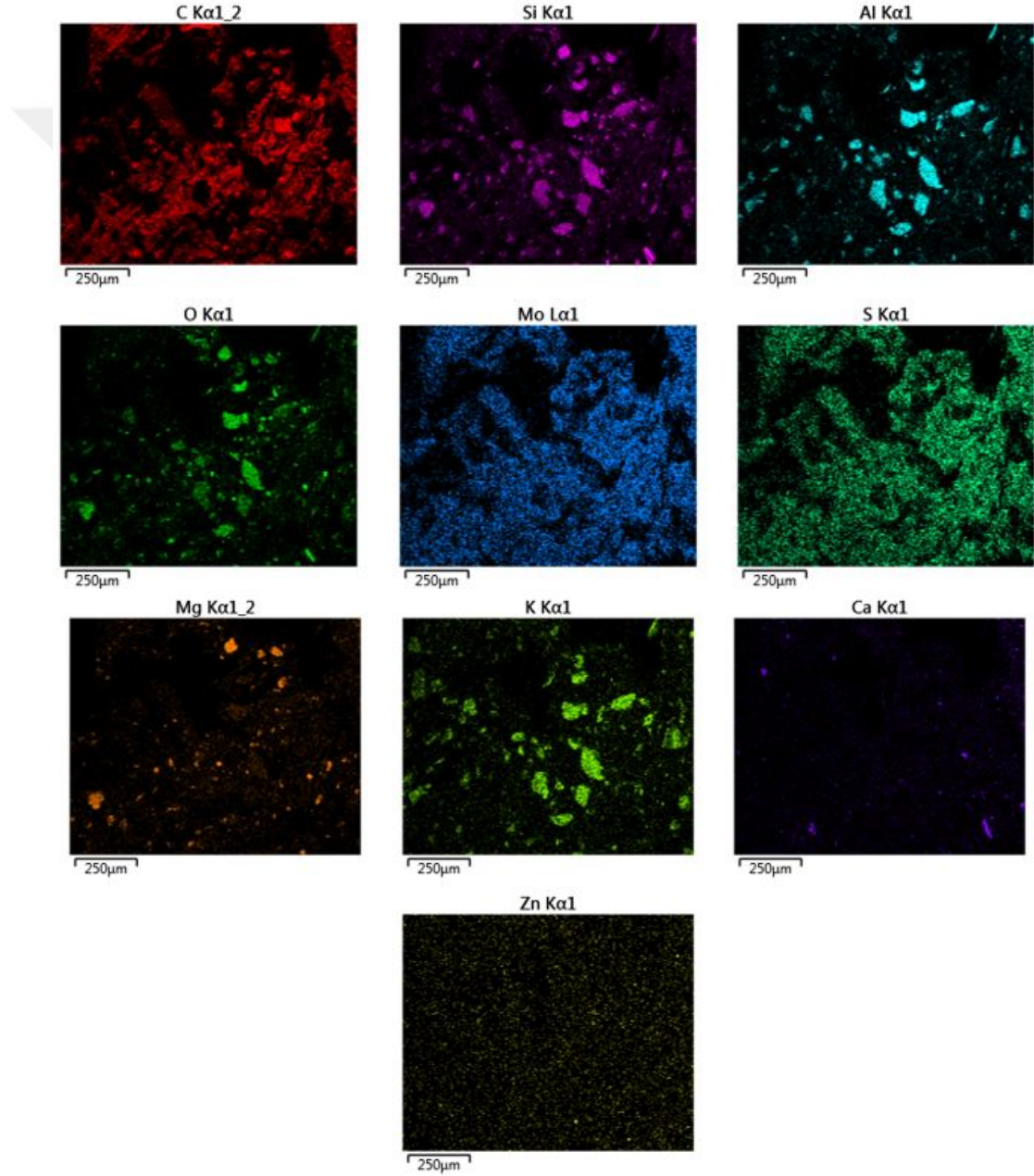


Şekil 5. 7. KK15 Bileşiğinin a) Mikro Yapısı b) Elementlerin Dağılışı

Şekil 5.7’de KK dolgu ilaveli bileşiklerin mikro yapısı ve mikro yapısında bulunan elementlerin dağılımlarının daha iyi görülebilmesi için, dolgu miktarı en çok olan KK15 bileşiğine ait kopma numunesinin yüzeyi incelenmiştir. Şekil 5.8’de KK15 bileşiğinin yapısında bulunan C, O, Si, Zn, Mg, S, K, Mo, Fe ve Ca elementlerine ait elementel analiz sonuçları gösterilmiştir.



Şekil 5. 8. KK15 Bileşiğine Ait Elementel Grafik Analizi

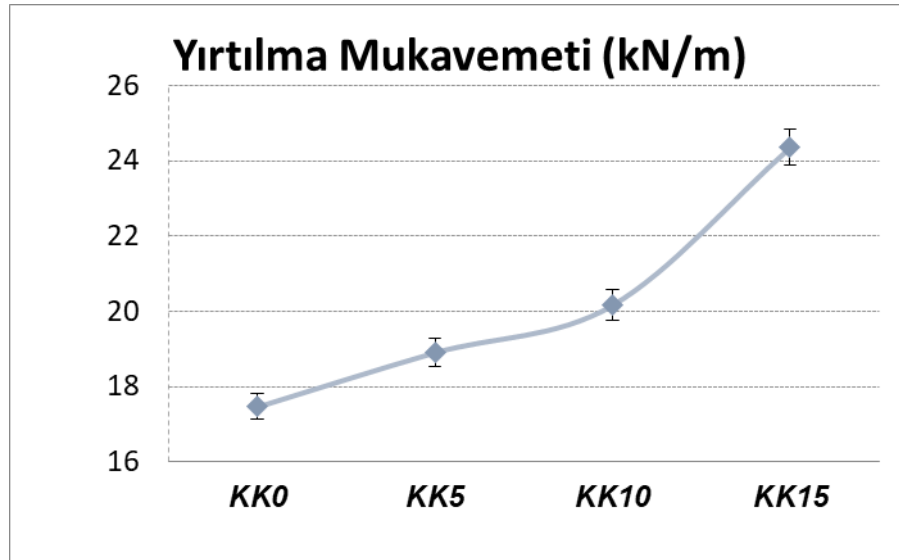


Şekil 5. 9. KK15 Bileşiği İçerisinde Bulunan Elementlerin Dağılımlarını Gösteren X-Ray Mapping Görüntüleri

Şekil 59’da KK15 bileşiğine ait kopma yüzeyi X-Ray Mapping yöntemi kullanılarak incelendikten sonra, içerisindeki C, O, Si, Zn, Mg, S, K, Mo, Al ve Ca elementlerinin dağılımları gösterilmiştir. KK15 bileşiğinin kopma yüzeyi incelendiğinde vulkanizasyon sırasında bileşiğe eklenen KK’de bulunan inorganik bileşimler ve katkı maddeleri yoluyla bileşik içerisine Si, K, S, C, O, Na, Mg, Zn, Mn ve Ca elementlerinin girdiği anlaşılmaktadır. Al, Si, K ve O elementlerinin bileşik içerisinde heterojen olarak, diğer elementlerin ise homojen olarak dağılım gösterdiği görülmektedir. Homojen olarak dağılan bu elementler dolgu kauçuk etkileşimini arttırarak matrisi çok daha iyi sardığı görülmektedir. Artan bu etkileşim sonucunda bileşiğin sertliği ve kopma dayanımı da artmıştır. Yapılan diğer çalışmalar da bu sonucu desteklemektedir [97,98].

5.5. Yırılma Test Sonuçları

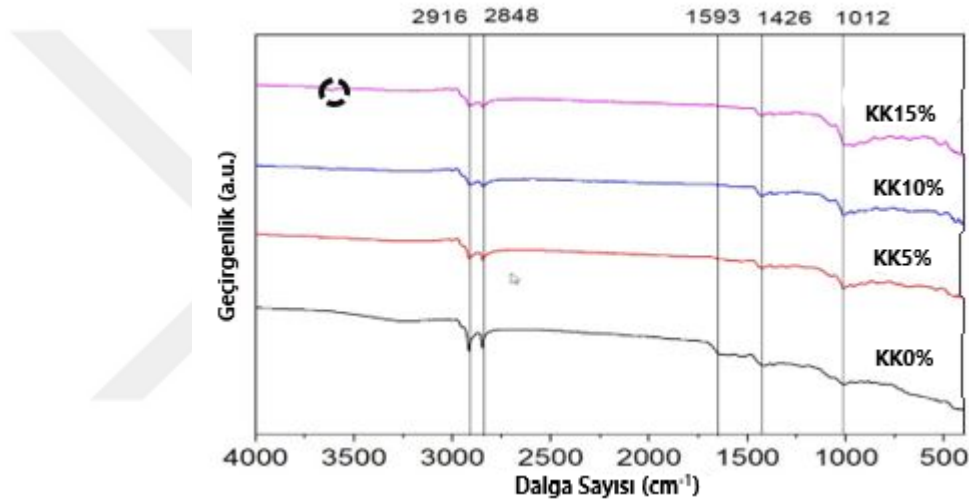
Seçilen dolgu ve katkı maddelerinin karakteristik özellikleri ve ilave edilme miktarlarına bağlı olarak yırılma dayanımları değişiklik göstermektedir. Şekil 5.10’da kömür külü dolgulu bileşiklerin yırılma test sonuçları gösterilmektedir.



Şekil 5. 10. Yırılma Test Sonuçları

En yüksek yırtılma dayanımına sahip bileşiğin KK15 (24,36 kN/m) olduğu görülmüştür. Yırtılma deneyleri $8 \pm 0,8$ mm/sn hızla ve 250 N yük altında yapılmıştır. Şekil 5.10'da görüldüğü üzere bileşiklere eklenen kömür külü dolgusu arttırıldıkça yırtılma dayanımlarının da sistematik olarak arttığı görülmektedir. Bu artışın nedeni bileşik içerisinde oluşan çapraz bağ yoğunluklarının artmasından kaynaklandığı görülmektedir. Yapılan diğer çalışmalardan da anlaşılacağı üzere, eklenen dolgu miktarı ve karakteristik özelliklerine bağlı olarak yırtılma kuvvetlerinin de değişiklik göstereceği bildirilmiştir [99–101].

5.6. FT-IR Sonuçları



Şekil 5. 11. F-TIR Sonuçları

Şekil 5.11'de FT-IR sonuçları gösterilmektedir. Vulkanize olmuş SBR'nin FT-IR spektrumunda 2916 ve 2848 cm^{-1} 'deki pikler SBR zincirinde mevcut olan vinil grubu nedeniyle alifatik C-H gerilmesinden kaynaklanabileceği ifade edilmiştir [102]. Ayrıca, 1593 cm^{-1} 'deki C=C bağının gerilme titreşimi görülmektedir. 1426 cm^{-1} 'deki pikler C-H bağının simetrik ve asimetrik eğilme titreşimlerinden, 1012 cm^{-1} 'deki pik C-O bağının gerilme titreşiminden dolayı meydana gelebileceği düşünülmektedir [103]. SBR'ye ilave edilen taş kömür külünün artmasıyla, taş kömür içerisinde bulunan kaolin varlığı nedeniyle 3600 cm^{-1} civarında oluşan küçük bir pik gözlemlenmiştir [104]. Artan taş kömür külü ilavesiyle 2916, 2848 ve 1593 cm^{-1} 'deki pik şiddetlerinin azalması C-H bağlarının koparak 1012 cm^{-1} civarında Si-O-C bağları oluşumunda kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca taş kömürü külünün

içeriğinde bulunan alüminyum, kalsiyum gibi metal elementleri C-H grupları ile bağ yapabileceğinden dolayı pik şiddetlerinde azalış olması beklenilmektedir [105–107]. SBR'ye ilave edilen taş kömür külünün artmasıyla 1012 cm^{-1} civarında oluşan pik şiddetinin artmasındaki ana sebep taş kömür külün içerisinde bulunan asimetrik Si–O–Si veya Si–O–Al gruplarının artışından kaynaklanmaktadır [108]. Bai ve arkadaşları (2008) yapmış olduğu çalışmada Si–O–Si veya Si–O–Al gerilme titreşimleri $950\text{ ile }1100\text{ cm}^{-1}$ aralığında tespit edildiğini ifade etmişlerdir [109].



6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

1- KK0, KK5, KK10 ve KK15 bileşiklerindeki çapraz bağ yoğunlukları sırasıyla $41,8984 \times 10^6$ mol/cm³, $49,2355 \times 10^6$ mol/cm³, $57,7752 \times 10^6$ mol/cm³ ve $67,6782 \times 10^6$ mol/cm³ olarak hesaplanmıştır. KK15 bileşiği oran olarak KK0 bileşiğine göre %61,5 oranlarında artış göstermiştir. SBR matrisli bileşiklerin içerisindeki kömür külü oranı arttıkça çapraz bağ yoğunluğunun da buna bağlı olarak arttığı görülmüştür.

2- Yapılan yoğunluk testlerinde KK0, KK5, KK10 ve KK15 bileşiklerine ait yoğunluklar sırasıyla 1,02 g/cm³, 1,07 g/cm³, 1,09 g/cm³ ve 1,11 g/cm³ olarak ölçülmüştür. Yoğunluğu en düşük olan KK0 bileşiğine göre yoğunluğu en fazla olan KK15 bileşiğinin artış oranı %9 oranındadır. KK15 bileşiğindeki sertlik değerinin KK0 bileşiğine göre % 6 arttığı gözlemlenmiştir. KK5 bileşiğinin sertlik değeri 64 Shore A iken KK10 bileşiğinin sertlik değeri 65 Shore A'dır.

3- En düşük kopma dayanımı kömür külü ilavesinin olmadığı KK0 bileşiğinde görülürken, en yüksek kopma dayanımının %15 kömür külü ilave edilen numunelerde (KK15) görülmüştür. KK15 bileşiğindeki kopma dayanımının KK0 bileşiğine göre yaklaşık %24,8 oranında mukavemetinin arttığı gözlemlenmiştir. KK0, KK5, KK10 ve KK15 bileşiklerindeki % birim uzama değerleri sırasıyla % 319, % 368, % 443 ve % 427 olduğu görülmektedir. KK10 bileşiğindeki birim uzamanın orijinal bileşiğe göre % 34 arttığı gözlemlenmiştir. Yüzde birim uzama değerinin önemli olduğu durumlarda kömür külünün maksimum % 10 kadar ilave edilebileceği görülmüştür. Elde edilen çekme ve birim uzama sonuçları ayakkabı tabanlarında kullanılabilecek değerleri sağlamaktadır.

4- SEM görüntüleri dikkatlice incelendiğinde, kopma deneyi sonrası numunelerin kopma yüzeylerinin artan dolgu miktarına bağlı olarak küçük gruplar halinde toparlandığı ve bu grupların homojen olarak dağıldığı görülmektedir. Çekme testi sırasında kauçuk matristen koparak uzaklaşan dolguların yerleri belirgin bir şekilde görülmektedir. Bileşiklere ilave edilen kömür külü takviyesinin artmasıyla birlikte daha boşluklu bir yapının ortaya çıktığını söylemek mümkündür. Bu durumun bileşiklerin yoğunluğunu düşürmesi beklenir fakat çalışmada kullanılan

kömür külünün, karbon siyahına göre yoğunluğun daha fazla olması bu durumun önüne geçmiştir.

5- En yüksek yırtılma dayanımına sahip bileşiğin KK15 (24,36 kN/m) olduğu görülmüştür. KK0 (17,47 kN/m) bileşiğine göre %39,4 oranında artış gözlemlenmiştir. Çapraz bağ yoğunluğunun yırtılma dayanımını artıran en önemli etkenlerden biri olduğu görülmektedir.

6- Yapılan bu çalışma elde edilen veriler doğrultusunda çevreye atıldığında çok büyük zarar veren kömür külünün SBR 1502 kauçuk matrisli bileşiklerde iyi bir dolgu malzemesi olarak değerlendirilebileceği gösterilmiştir.

6.2. Öneriler

Yapılan çalışmalar neticesinde ileride yapılabilecek olan çalışmalara katkı sağlaması amacıyla aşağıda belirlenen konular önerilebilir;

1- İleriki çalışmalarda KK dolgu malzemesinin vulkanizasyon süresine etkisi ve curing (zaman, basınç ve sıcaklık) süresine etkisi incelenebilir.

2- Daha sonra yapılacak başka bir proje ile SBR kauçuğuna kömür külü yerine kömür külüncen elde edilmiş aktif karbonlarla ilgili başka bir çalışma yapılabilir.

3- Kömür külü yerine kömür tozu kullanılarak mekanik özelliklere etkisi incelenip karşılaştırılabilir.

4- SBR matris ve katkı malzemeleri sabit bırakılarak karbon siyahı yerine silika grupları kullanılarak kömür külü ilaveli bileşikler ile mukayese edilebilir.

5- Elde edilen bileşiklerin ısı ve elektrik iletim kabiliyetleri araştırılarak yalıtım malzemesi olarak kullanımı incelenebilir.

6- Kömür külü SBR matris yerine NR ya da diğer sentetik kauçuklar ile harmanlanarak çalışmalarda kullanılabilir.

7- Yapılan mekanik testlere ek olarak esnetme ve aşınma özellikleri incelenebilir.

8- Elde edilen bileşiklerin termal yaşlanma, Tg geçiş sıcaklığı incelenip şok direnci incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Ş. Bülbül, Farklı İnorganik ve Organik Dolguların NR/SBR Tipi Elastomer Malzemelerin Mekanik Özellikleri Üzerindeki Etkisi, Doktora Tezi, *Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 2014.
- [2] J.W. ten Brinke, S.C. Debnath, L.A.E.M. Reuvekamp, J.W.M. Noordermeer, Mechanistic aspects of the role of coupling agents in silica–rubber composites, *Composites Science and Technology*. 63: 1165-1174 2003.
- [3] I. Franta, *Elastomers and Rubber Compounding Materials*, Elsevier, 2012.
- [4] M. Arroyo, M.A. López-Manchado, J.L. Valentín, J. Carretero, Morphology/behaviour relationship of nanocomposites based on natural rubber/epoxidized natural rubber blends, *Composites Science and Technology*. 67 (2007) 1330-1339. doi:10.1016/j.compscitech.2006.09.019.
- [5] Kauçuk Sektör İzleme Raporu 2017.pdf, (t.y.). <http://pagev.org/upload/files/Hammadde%20Yeni%20Tebli%20C4%9F%20Bilg.%203/Kau%C3%A7uk%20Sekt%C3%B6r%20C4%B0zleme%20Raporu%202017.pdf> (erişim 19 Mayıs 2022).
- [6] M. Morton, *Rubber Technology*, Springer Science & Business Media, 2013.
- [7] S.-S. Choi, S.-H. Ha, Influence of the swelling temperature and acrylonitrile content of NBR on the water swelling behaviors of silica-filled NBR vulcanizates, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 15 (2009) 167-170. doi:10.1016/j.jiec.2008.09.016.
- [8] S.-J. Park, M.-K. Seo, C. Nah, Influence of surface characteristics of carbon blacks on cure and mechanical behaviors of rubber matrix compoundings, *Journal of Colloid and Interface Science*. 291 (2005) 229-235. doi:10.1016/j.jcis.2005.04.103.
- [9] N. Suzuki, M. Ito, F. Yatsuyanagi, Effects of rubber/filler interactions on deformation behavior of silica filled SBR systems, *Polymer*. 46 (2005) 193-201. doi:10.1016/j.polymer.2004.10.066.
- [10] B.T. Poh, C.C. Ng, Effect of silane coupling agents on the mooney scorch time of silica-filled natural rubber compound, *European Polymer Journal*. 34 (1998) 975-979. doi:10.1016/S0014-3057(97)00211-5.
- [11] T. Jesionowski, A. Krysztafkiewicz, Influence of silane coupling agents on surface properties of precipitated silicas, *Applied Surface Science*. 172 (2001) 18-32. doi:10.1016/S0169-4332(00)00828-X.
- [12] M. Abdelmouleh, S. Boufi, M.N. Belgacem, A. Dufresne, Short natural-fibre reinforced polyethylene and natural rubber composites: Effect of silane coupling agents and fibres loading, *Composites Science and Technology*. 67 (2007) 1627-1639. doi:10.1016/j.compscitech.2006.07.003.
- [13] P. Sae-oui, C. Sirisinha, U. Thepsuwan, K. Hatthapanit, Roles of silane coupling agents on properties of silica-filled polychloroprene, *European Polymer Journal*. 42 (2006) 479-486. doi:10.1016/j.eurpolymj.2005.09.003.
- [14] V. Vahapoğlu, Kauçuk Türü Malzemeler: Sınıflandırma, *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*. 4 (2013) 25-34.
- [15] N. Seshaiyah, N. Santhosh Kumar, M. Khadar Hussain Afrid, K. Sriram, K. Vinay, B. Sekhar Rahul, Investigation of cure behaviour and tensile properties of NR/SBR composite filled with carbon black and silica, *Materials Today: Proceedings*. 59 (2022) 387-391. doi:10.1016/j.matpr.2021.11.352.
- [16] C. Jiang, J. Bo, X. Xiao, S. Zhang, Z. Wang, G. Yan, Y. Wu, C. Wong, H. He, Converting waste lignin into nano-biochar as a renewable substitute of carbon black for reinforcing styrene-butadiene rubber, *Waste Management*. 102 (2020) 732-742. doi:10.1016/j.wasman.2019.11.019.

- [17] J. Tan, H. Cheng, L. Wei, C. Wei, Y. Xing, X. Gui, Using low-rank coal slime as an eco-friendly replacement for carbon black filler in styrene butadiene rubber, *Journal of Cleaner Production*. 234 (2019) 949-960. doi:10.1016/j.jclepro.2019.06.221.
- [18] D. Roucou, J. Diani, M. Brieu, D. Colombo, Experimental identification of fracture toughness of a carbon black-filled styrene butadiene rubber undergoing energy dissipation by Mullins softening, *Mechanics of Materials*. 151 (2020) 103645. doi:10.1016/j.mechmat.2020.103645.
- [19] D. Braun, Simple Methods for Identification of Plastics, Fifth edition, *Hanser Publishers*, Munich, 2013.
- [20] M. Porter, Rubber technology handbook werner hofmann, carl hanser verlag, munich, 1989. pp. xv + 611, price dm 86.00. isbn 3-446-14895-7: Book Reviews, *British Polymer Journal*. 23 (1990) 359-359. doi:10.1002/pi.1990.4980230405.
- [21] 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 & Design*. 34 (2012) 533-540. doi:10.1016/j.matdes.2011.05.005.
- [22] K. Xiang, X. Wang, G. Huang, J. Zheng, J. Huang, G. Li, Thermal ageing behavior of styrene-butadiene random copolymer: A study on the ageing mechanism and relaxation properties, *Polymer Degradation and Stability*. 97 (2012) 1704-1715. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2012.06.015.
- [23] S. Gunasekaran, R.K. Natarajan, A. Kala, FTIR spectra and mechanical strength analysis of some selected rubber derivatives, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 68 (2007) 323-330. doi:10.1016/j.saa.2006.11.039.
- [24] O. KANTARCI, KINANIN NİTRİL KAUCUK (NBR) VE STİREN BÜTADİEN KAUCUK (SBR) ESASLI MALZEMELERDE ANTİOKSİDAN ETKİSİ, Yüksek Lisans, KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ, 2019.
- [25] A.K. Dayioğlu, VULKANİZASYON PARAMETRELERİNİN DOĞAL KAUCUKLARIN ÇAPRAZ BAĞ YOĞUNLUĞU VE MALZEME ÖMRÜ ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN İNCELENMESİ, (t.y.) 120.
- [26] M. Hernández Santana, M. Huete, P. Lameda, 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.
- [27] 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.
- [28] H.Z. Chu, 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*. 81 (2020) 106253. doi:10.1016/j.polymertesting.2019.106253.
- [29] M. Maciejewska, A. Sowińska, J. Kucharska, Organic Zinc Salts as Pro-Ecological Activators for Sulfur Vulcanization of Styrene-Butadiene Rubber, *Polymers*. 11 (2019) 1723. doi:10.3390/polym11101723.
- [30] 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.
- [31] Yumpu.com, Natuurrubber 27 - Rubber Foundation Information Center for Natural ..., *Yumpu.Com*.(t.y.).<https://www.yumpu.com/en/document/read/25894397/natuurrubber-27-rubber-foundation-information-center-for-natural-> (erişim 22 Mayıs 2022).

- [32] G.S. Whitby, Rubber: Natural and Synthetic, H. J. Stern. Maclaren and Sons Ltd., London. Palmerton Publishing Co., Inc., New York. 519 pp. \$16.00, *Journal of Applied Polymer Science*. 11 (1967) 1823-1823. doi:10.1002/app.1967.070110921.
- [33] M. Topçu, DEVULKANİZE KAUCUĞUN ETİLEN PROPİLEN DİEN MONOMER (EPDM) ve DOĞAL KAUCUK (NR) KAUCUK KARIŞIMININ REOLOJİK ve MEKANİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ, (2021) 86.
- [34] R.O. Ebewele, Polymer Science and Technology, *CRC Press*, Boca Raton, 2000.
- [35] D. Soyel, SONLU ELEMENLAR METODU İLE NR/SBR TİPİ ELASTOMER ESASLI MALZEMELERİN DAVRANIŞ MODELLERİNİN BELİRLENMESİ, (t.y.) 198.
- [36] 6858.pdf, (t.y.). <http://libratez.cu.edu.tr/tezler/6858.pdf> (erişim 31 Mayıs 2022).
- [37] Y.L. Tezg, K.A. Dali, FEN BİLGİMLERİ ENSTİTÜSÜ, (t.y.) 66.
- [38] M. SAÇAK, Polimer Teknolojisi, *Gazi Kitapevi*, ANKARA, 2005.
- [39] sayi_14.pdf, (t.y.). http://www.kaucukdernegi.org.tr/yayinlar/sayi_14.pdf (erişim 31 Mayıs 2022).
- [40] K.E. Öztürk, FARKLI KAUCUK KARIŞIMLARININ VULKANİZASYONUNA HIZLANDIRICILARIN ETKİSİ, (t.y.) 93.
- [41] B. Soyubol, ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ, (t.y.) 96.
- [42] V. Vahap, Kauçuk Türü Malzemeler II. Sentetik Kauçuk, (2006) 12.
- [43] rubberunderstrain.pdf, (t.y.). <https://www.sealseastern.com/pdf/rubberunderstrain.pdf> (erişim 02 Haziran 2022).
- [44] R. Brentin, P. Sarnacke, Rubber Compounds - A Market Opportunity Study - September 2011, (t.y.) 92.
- [45] N. Akcakale, Filling Materials and Properties of Rubber Type Elastomers, 5 (2019) 11.
- [46] 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.
- [47] M.-J. Wang, C.A. Gray, S.A. Reznick, K. Mahmud, Y. Kutsovsky, Carbon Black, içinde: John Wiley & Sons, Inc. (Ed.), *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2003: s. 0301180204011414.a01.pub2. doi:10.1002/0471238961.0301180204011414.a01.pub2.
- [48] PLASTİK SEKTÖRÜNDE KULLANILAN KARBON SİYAHİ ve SİYAH MASTERBATCH, (t.y.). <https://tr.linkedin.com/pulse/plastik-sekt%C3%B6r%C3%BCnde-kullanilan-karbon-siyahi-ve-siyah-serdar-f%C4%B1nd%C4%B1k%C3%A7%C4%B1> (erişim 01 Temmuz 2022).
- [49] M. Edge, N.S. Allen, R. Gonzalez-Sanchez, C.M. Liauw, S.J. Read, R.B. Whitehouse, The influence of cure and carbon black on the high temperature oxidation of natural rubber I. Correlation of physico-chemical changes, *Polymer Degradation and Stability*. 64 (1999) 197-205. doi:10.1016/S0141-3910(98)00185-2.
- [50] M. Teknoloj, KARBON KARALARI VE TESTLERİ, (t.y.) 43.
- [51] M. Rahaman, D. Khastgir, A.K. Aldalbahi, ed., Carbon-Containing Polymer Composites, *Springer Singapore*, Singapore, 2019. doi:10.1007/978-981-13-2688-2.
- [52] 8605.pdf, (t.y.). <https://www.nipponsteel.com/en/tech/report/nsc/pdf/8605.pdf> (erişim 21 Mayıs 2022).
- [53] IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, International Agency for Research on Cancer, World Health Organization, ed., Carbon Black, Titanium Dioxide, and Talc, *International Agency for Research on Cancer; Distributed by WHO Press*, Lyon, France : Geneva, 2010.
- [54] Our Wiki: Everything about Carbon Black, *PentaCarbon GmbH*. (t.y.). <https://pentacarbon.de/en/wiki/> (erişim 21 Mayıs 2022).

- [55] N. Akçakale, NR/SBR TİPİ ELASTOMER ESASLI AYAKKABI TABAN MALZEMELERİNİN MEKANİKSEL ÖZELLİKLERİNE BAZI DOLGU MADDELERİNİN ETKİLERİNİN İNCELENMESİ, (t.y.) 220.
- [56] 08_KaucukUrunleriSanayii.pdf, (t.y.). https://www.sbb.gov.tr/wp-content/uploads/2018/11/08_KaucukUrunleriSanayii.pdf (erişim 20 Mayıs 2022).
- [57] orion-what-is-carbon-black.pdf, (t.y.). <https://www.thecarycompany.com/media/pdf/specs/orion-what-is-carbon-black.pdf> (erişim 20 Mayıs 2022).
- [58] Three Main Properties of Carbon Black, (t.y.). <http://www.carbonblack.jp/en/cb/tokusei.html> (erişim 20 Mayıs 2022).
- [59] U.S. Vural, Piroolitik Karbon Siyahının Rafinasyonu Ve Kauçuk Sektöründe Kullanımı, *Afyon Kocatepe University Journal of Sciences and Engineering*. 19 (2019) 850-860. doi:10.35414/akufemubid.613211.
- [60] S.-M. Lai, Y.-L. Chu, Y.T. Chiu, M.-C. Chang, T.-Y. Hsieh, M.-H. Hsieh, Effect of pyrolysis carbon black from waste tires on the properties of styrene-butadiene rubber compounds, *Polymers and Polymer Composites*. 29 (2021) 75-86. doi:10.1177/0967391120902882.
- [61] Karbon Siyahı ve Siyah Masterbatch | Konsantreler | AMPACET KURUMSAL, (2013). <https://www.ampacet.com/faqs/tutorials/carbon-black-black-masterbatch/> (erişim 20 Mayıs 2022).
- [62] by-daniel-l-hertz-jr-seals-eastern.pdf, (t.y.).
- [63] K.E. Kear, Developments in Thermoplastic Elastomers, *iSmithers Rapra Publishing*, 2003.
- [64] S. Yılmaz, KÖMÜR KÜLÜNÜN TOPRAKLARIN KİMYASAL ÖZELLİKLERİNE VE BİTKİ GELİŞİMİNE ETKİSİ, (t.y.) 113.
- [65] S. Bayburt, G. Yener, KÖMÜRLERDE KÜL ORANININ 2- μ ve DEMİR DÜZELTME YÖNTEMİ İLE ÖLÇÜLMESİ, (t.y.) 6.
- [66] 18516.pdf, (t.y.). <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/18516> (erişim 10 Haziran 2022).
- [67] G. Güler, E. Güler, Ü. İpekoğlu, H. Mordoğan, Uçucu Küllerin Özellikleri ve Kullanım Alanları, (t.y.) 6.
- [68] M. Mühend, M. Dali, BAZI TÜRK KÖMÜRLERİNDE MİNERAL MADDE MİKTARININ BELİRLENMESİ, (t.y.) 64.
- [69] S.S. Büyük, NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ, (t.y.) 87.
- [70] 0005651.pdf, (t.y.). <http://dspace.yildiz.edu.tr/xmlui/bitstream/handle/1/8205/0005651.pdf?sequence=1&isAllowed=y> (erişim 18 Haziran 2022).
- [71] S.S. Büyük, NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ, (t.y.) 87.
- [72] M. Sumaila, B. Ugheoke, T. Levi, O. Theophilus, A Preliminary Mechanical Characterization of Polyurethane Filled with Lignocellulosic Material, *Leonardo Journal of Sciences*. 5 (2006).
- [73] Kauçuk Banbury Karıştırıcı, *Yıldız Kar Ltd.* (t.y.). <http://tr.starprofitmachine.com/rubber-mixing-machine/rubber-banbury-mixer.html> (erişim 01 Temmuz 2022).
- [74] sayi_12.pdf, (t.y.). http://www.kaucukdernegi.org.tr/yayinlar/sayi_12.pdf (erişim 18 Haziran 2022).
- [75] Yüksek Verimlilik Xjg-75 Soğuk Besleme Silikon Tüp Ekstruder/silikon Kauçuk Boru Ekstrüzyon Makinesi - Buy Silicone Rubber Extruder Machine,Rubber Extruder,Rubber Extruding Machine Product on Alibaba.com, (t.y.). <https://turkish.alibaba.com/product-detail/Higher-efficiency-XJG-75-cold-feeding-60580707158.html> (erişim 01 Temmuz 2022).

- [76] Ekstrüzyon Uygulamalarında Kovan-Vida Tipleri ve Çalışma Prensipleri, *Novoma A.Ş.* (2021). <https://novoma.com.tr/ekstruzyon-uygulamalarinda-kovan-vida-tipleri-ve-calisma-prensipleri/> (erişim 01 Temmuz 2022).
- [77] N. WARRINGTON, Rubber, Footwear Open Tech, *Satra Footwear Technology Center.* (1994).
- [78] D.G. Lloyd, Additives in rubber processing, *Materials & Design.* 12 (1991) 139-146. doi:10.1016/0261-3069(91)90122-K.
- [79] ISO 37, Rubber, vulcanized or thermoplastic - Determination of tear strength - Part 1 : Trouser, angle and crescent test pieces., (2017).
- [80] Standard Detayı, (t.y.). <https://intweb.tse.org.tr/Standard/Standard/Standard.aspx?081118051115108051104119110104055047105102120088111043113104073099071078097073090076080100107084> (erişim 07 Temmuz 2022).
- [81] 13032015165511-2.pdf,(t.y.).<https://statik.tse.org.tr/upload/tr/dosya/icerikyonetimi/3499/13032015165511-2.pdf> (erişim 07 Temmuz 2022).
- [82] ISO 34-1, Rubber, vulcanized or thermoplastic - Determination of tear strength - Part 1 : Trouser, angle and crescent test pieces., (2010).
- [83] N.M. Ahmed, D.E. ElNashar, The effect of zinc oxide–phosphate core–shell pigments on the properties of blend rubber composites, *Materials and Design.* (2013) 11.
- [84] K. Pal, Effect of fillers on morphological and wear characteristics of NR/HSR blends with E-glass fiber, *Materials and Design.* (2012) 10.
- [85] J. Machotová, A. Kalendová, M. Voleská, D. Steinerová, M. Pejchalová, P. Knotek, L. Zárbynická, Waterborne hygienic coatings based on self-crosslinking acrylic latex with embedded inorganic nanoparticles: a comparison of nanostructured ZnO and MgO as antibacterial additives, *Progress in Organic Coatings.* 147 (2020) 105704. doi:10.1016/j.porgcoat.2020.105704.
- [86] J.-Y. Lee, N. Park, S. Lim, B. Ahn, W. Kim, H. Moon, H. Paik, W. Kim, Influence of the silanes on the crosslink density and crosslink structure of silica-filled solution styrene butadiene rubber compounds, *Composite Interfaces.* 24 (2017) 711-727. doi:10.1080/09276440.2017.1267524.
- [87] R. Mounir, maysa mohamed, M. El-Zaya, Thermal and Physico-Mechanical Properties of Irradiated Aluminum Oxide Filled Ethylene Propylene Diene Monomer Rubber Composites, *Arab Journal of Nuclear Sciences and Applications.* 0 (2021) 1-7. doi:10.21608/ajnsa.2021.62040.1444.
- [88] L.C. Sim, S.R. Ramanan, H. Ismail, K.N. Seetharamu, T.J. Goh, Thermal characterization of Al₂O₃ and ZnO reinforced silicone rubber as thermal pads for heat dissipation purposes, *Thermochimica Acta.* 430 (2005) 155-165. doi:10.1016/j.tca.2004.12.024.
- [89] 10.1016@j.jcomc.2020.100049.pdf, (t.y.).
- [90] S. Bulbul, Ergun Mehmet Emin, The Effect of Mica Powder-Filled SBR Compounds on Crosslink Density and Mechanical Properties, *Thermal Science.* (2022) 3019-3028.
- [91] S. Debnath, S.K. De, D. Khastgir, Effect of silane coupling agent on vulcanization, network structure, polymer-filler interaction, physical properties and failure mode of mica-filled styrene-butadiene rubber, *Journal of Materials Science.* 22 (1987) 4453-4459. doi:10.1007/BF01132046.
- [92] S. Bulbul, M. Yasar, N. Akcakale, Effect of Changing of Filling Materials in NR-SBR Type Elastomer Based Rubber Materials on Mechanical Properties, *Polymer Korea.* 38 (2014) 664-670. doi:10.7317/pk.2014.38.5.664.
- [93] R.S.A. Afia, E. Mustafa, Z.Á. Tamus, Condition Monitoring of Photovoltaic Cables Based Cross-Linked Polyolefin Insulation Under Combined Accelerated Aging Stresses: Electrical and Mechanical Assessment, *Energy Reports.* 8 (2022) 1038-1049. doi:10.1016/j.egyr.2021.11.122.

- [94] D. Min, C. Yan, Y. Huang, S. Li, Y. Ohki, Dielectric and Carrier Transport Properties of Silicone Rubber Degraded by Gamma Irradiation, *Polymers*. 9 (2017) 533. doi:10.3390/polym9100533.
- [95] M. Celina, K.T. Gillen, J. Wise, R.L. Clough, Anomalous aging phenomena in a crosslinked polyolefin cable insulation, *Radiation Physics and Chemistry*. 48 (1996) 613-626. doi:10.1016/0969-806X(96)00083-7.
- [96] F. Xjui, S. Ejttdt, Infrared spectroscopy FTIR–ATR, (t.y.) 7.
- [97] 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.
- [98] S. Bulbul, Doğal Atık Malzemelerle Yeni NBR Bazlı Bileşiklerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, *Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*. 6 (2019). doi:10.35193/bseufbd.563572.
- [99] S. Bulbul, N. Akcakale, The Production and Mechanical Properties of Carburized Corn Cob Ash added Rubber Compounds, *Kautschuk und Gummi Kunststoffe*. 72 (2019) 30-35.
- [100] F. Findik, R. Yilmaz, T. Köksal, Investigation of mechanical and physical properties of several industrial rubbers, *Materials & Design*. 25 (2004) 269-276. doi:10.1016/j.matdes.2003.11.003.
- [101] C. Yeswin, D.B.S. Vamsi, B.N. Vijay, I. Naveen, P.S.P. Reddy, N. Rahulan, Physical properties of nano Al₂O₃ reinforced NBR/SBR blends, *Materials Today: Proceedings*. 52 (2022) 2273-2278. doi:10.1016/j.matpr.2021.08.241.
- [102] M.A. Dubé, L. Li, In-Line Monitoring of SBR Emulsion Polymerization Using ATR-FTIR Spectroscopy, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 49 (2010) 648-656. doi:10.1080/03602551003664909.
- [103] S.B. Acar, M.A. Tasdelen, B. Karaagac, Methacrylate-functionalized POSS influence on cross-linking and mechanical properties of styrene-butadiene rubber, *Iranian Polymer Journal*. 30 (2021) 697-705. doi:10.1007/s13726-021-00924-x.
- [104] Yin, Wu, Qi, Tian, Zhang, Hu, Feng, Characterization of Coals and Coal Ashes with High Si Content Using Combined Second-Derivative Infrared Spectroscopy and Raman Spectroscopy, *Crystals*. 9 (2019) 513. doi:10.3390/cryst9100513.
- [105] S.V. Vassilev, K. Kitano, S. Takeda, T. Tsurue, Influence of mineral and chemical composition of coal ashes on their fusibility, *Fuel Processing Technology*. 45 (1995) 27-51. doi:10.1016/0378-3820(95)00032-3.
- [106] W. Wang, Y. Zhang, Y. Zhang, J. Sun, Vulcanization, static mechanical properties, and thermal stability of activated calcium silicate/styrene-butadiene rubber composites prepared via a latex compounding method, *Journal of Applied Polymer Science*. 139 (2022) 51462. doi:10.1002/app.51462.
- [107] M. Dasgupta, S. Kar, S.D. Gupta, R. Mukhopadhyay, A. Bandyopadhyay, Effect of Fly Ash as Filler in Rubber – A Comprehensive Study of the Vulcanisate Properties of Styrene-Butadiene Rubber Compounds, *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*. 29 (2013) 151-168. doi:10.1177/147776061302900302.
- [108] X. Liu, S. Zhao, X. Zhang, X. Li, Y. Bai, Preparation, structure, and properties of solution-polymerized styrene-butadiene rubber with functionalized end-groups and its silica-filled composites, *Polymer*. 55 (2014) 1964-1976. doi:10.1016/j.polymer.2014.02.067.
- [109] J. Bai, W. Li, B. Li, Characterization of low-temperature coal ash behaviors at high temperatures under reducing atmosphere, *Fuel*. 87 (2008) 583-591. doi:10.1016/j.fuel.2007.02.010.