

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Seher ERKEK

**KARBON SİYAHİ/YAĞ VE KARBON SİYAHİ/DOLGU MADDESİ
ORANININ FARKLI VULKANİZASYON SİSTEMLERİNDE EPDM, NBR
VE SBR ELASTOMERLERİNİN FİZİKO-MEKANİKSEL ÖZELLİKLERİ
ÜZERİNE ETKİSİ**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2007

ÖZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KARBON SİYAHI/YAĞ ve KARBON SİYAHI/DOLGU
MADDESİ ORANININ FARKLI VULKANİZASYON
SİSTEMLERİNDE EPDM, NBR VE SBR ELASTOMERLERİNİN
FİZİKO-MEKANİKSEL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ**

Seher ERKEK
ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman : Prof.Dr. Oktay ERBATUR

Yıl : 2007, Sayfa: 141

Jüri : Prof.Dr. Oktay ERBATUR

Prof.Dr. Sultan GİRAY

Yrd.Doç.Dr. Belgin GÖZMEN

Bu çalışmada C-siyahı/dolgu maddesi ve C-siyahı/yağ oranının farklı vulkanizasyon sistemlerinde, başta etilen-propilen-dien monomer(EPDM) olmak üzere akrilonitril-butadien kauçuğu(NBR) ve stiren-butadien kauçuğu(SBR)'nun fiziko-mekaniksel özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Kükürt ve peroksit vulkanizasyon sistemlerindeki denemelerde diğer tüm bileşenler sabit tutulurken, C-siyahı miktarı 10 phr artırılarak isteğe uygun ürün elde etmede C-siyahı/yağ ve C-siyahı/dolgu maddesi oranlarının belirlenmesi için çalışmalar yapılmıştır. Farklı her bileşim için yarı mamül aşamasında mooney scorch, mooney viskozite ve rheometre testleri; mamül aşamasında ise yoğunluk, kalıcı deformasyon, sertlik, kopma mukavemeti, kopma uzaması ve çapraz bağ yoğunluğu testleri yapılmıştır. Mamül aşamasında yapılan testler, yaşlandırma ile hazırlanan örnekler için tekrarlanmıştır. C-siyahı miktarının yeni bağ oluşumuna etkisi, vulkanizatların FT-IR'ın ATR modundaki ölçümleri ile incelenmiştir. Yine C-siyahı miktarının vulkanizatların termal özellikleri üzerine etkisini araştırmak için termal gravimetrik analiz(TGA) ölçümleri yapılmıştır.

Sonuçlardan; C-siyahının, güçlendirici dolgu maddesi olarak tüm kauçuklar için fiziko-mekaniksel özellikleri geliştirdiği belirlenmiştir. C-siyahının en olumlu etkisi ise EPDM'in kükürtlü vulkanizatlarında görülmüştür. Bununla birlikte C-siyahı miktarı artışının yeni bağ oluşumuna katkı sağlamadığı ancak çapraz bağ yoğunluğunda artışa neden olduğu tespit edilmiştir. Yine C-siyahı miktarının artmasıyla her üç kauçukta da polimer zinciri stabiliteilerinin artarak, ısıyla kütle kaybının azaldığı görülmüştür. Diğer taraftan C-siyahı miktarının artması tüm elastomerler için bozunmaya başlama sıcaklığını düşürmüştür.

Anahtar Kelimeler: Vulkanizasyon, karbon siyahı, EPDM, NBR, SBR

ABSTRACT
MSc THESIS

**THE EFFECT OF CARBON BLACK/OIL AND CARBON
BLACK/FILLER RATIO ON THE PHYSICO-
MECHANICAL PROPERTIES OF EPDM, NBR AND SBR
ELASTOMERS AT DIFFERENT VULCANIZATION
SYSTEMS**

Seher ERKEK

DEPARTMENT OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
UNIVERSITY OF ÇUKUROVA

Supervisor: Prof.Dr. Oktay ERBATUR
Year : 2007, Pages:141

Jury :Prof. Oktay ERBATUR
Prof. Sultan GİRAY
Assoc Prof. Belgin GÖZMEN

In this study, the effect of C-black/oil and C-black/filler ratio on the physico-mechanical properties of ethylene-propylene-dien-monomer(EPDM), acrylonitrile-butadiene rubber(NBR) and styrene-butadiene rubber(SBR) were investigated in different vulcanization systems. In order to determine the optimum C-black/oil and C-black/filler ratios that suitable to different request in both sulfur and peroxide curing systems, the amount of C-black has been increased 10 phr for each trail while all the other parameters were kept constant .While mooney viscosity, mooney scorch and rheometer tests were done in semi product step, density, compression set, hardness, tensile strenght, elongation at break and crosslinking density tests were done to the final product for each formulation. The tests which has been done to final product , were repeated after aging. Effect of C-black ratio on new bound formation were investigated by FT-IR measurements in ATR mode. Thermal gravimetric analysis were also done to determine the effect of C-black ratio on the thermal properties of vulcanizates. The results have shown that C-black has reinforced effect on physico-mechanical properties of all rubbers. The best improvement effect of C-black was observed for EPDM vulcanizates. Increasing of C-black ratio didn't have a positive effect on new bond formation but crosslinking densities were increased. Thermal analysis results have shown that breakdown products were decreased at second step. This means that stability of polimer chains were improved due to the increase of C-black ratio.On the other hand degradation began at lower temperatures with increasing C-black ratio for all rubber.

Keywords: Vulcanization, carbon black, EPDM, NBR, SBR

TEŞEKKÜR

Kimya eğitimim ve akademik çalışmalarında her konuda benden desteğini esirgemeyen, anlayış gösteren, tez çalışmam süresince yapmış olduğum araştırmalarda beni yönlendiren ve tez çalışmalarımı Seçil Plastik ve Kauçuk Ltd. Şti. Ar-Ge ve Kalite Kontrol Laboratuvarı'nda yürütebilmeme vesile olan danışmanım Prof. Dr. Oktay Erbatur 'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Araştırmalarım da fikirleri ve çabalarıyla bana her zaman sonsuz destek veren Arş. Gör. Osman Malik Atanur'a da çok teşekkür ederim. Katkılarından dolayı diğer analitik grubu üyelerine de teşekkür ederim.

Yüksek lisans tez çalışmalarımı yürütmemde gerekli ortamı sunan , başta Genel Müdür Yardımcısı ve İnsan Kaynakları Müdürü Seçil Koç Doğan olmak üzere; Yönetim Kurulu Baş Danışmanı M. Kemal Oğuztürk'e, Planlama ve Ar-Ge Müdürü Düşize Ökten Yılmaz'a, Üretim Müdür Yardımcısı Sedat Ergezer'e , Hamurhane Şefi Deniz Altunöz'e ve tüm Seçil Plastik ve Kauçuk çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca tez çalışmalarım süresince benden yardımlarını esirgemeyen Kalite Kontrol Analisti Ramazan Çökel'e çok teşekkür ederim.

Aileme ve özellikle de annem Zeynep ve babam Mehmet Erkek'e eğitim ve öğretim hayatım boyunca bana maddi, manevi her konuda destek oldukları ve her zaman güvendikleri için çok teşekkür ederim.

ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
SİMGE ve KISALTMALAR.....	XII
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Polimer Kimyası.....	1
1.1.1. Monomer ve Polimer Kavramları.....	1
1.1.2. Polimerlerin Sentezi.....	1
1.1.2.1. Basamaklı Polimerizasyon.....	1
1.1.2.2. Katılma Polimerizasyonu.....	3
1.1.3. Polimerlerin Sınıflandırılması.....	6
1.1.4. Polimerlerin Isıl Özellikleri.....	8
1.2. Elastomerler.....	9
1.2.1. Elastomer Tarifi.....	9
1.2.2. Elastomerlerin Plastik ve Elyaplardan Ayrılması.....	10
1.3. Kauçuk Kavramı.....	11
1.3.1. Kauçuğun Tarihçesi.....	12
1.3.2. Kauçuk Karışımı.....	13
1.3.3. Kauçuk Çeşitleri.....	15
1.3.3.1. Stiren – Butadien Kauçuklar (SBR).....	16
1.3.3.2. Akrilonitril – Bütadien Kauçuğu (NBR).....	18
1.3.3.3. Etilen-Propilen (EPM) ve Etilen-Propilen Dien Monomer(EPDM) Kauçuklar.....	19
1.4. Dolgu Maddeleri.....	21
1.4.1. Dolgu Maddelerinin Sınıflandırılması.....	22
1.4.2. Karbon Siyahları.....	22

1.4.3. Dolgu Maddelerinin Tanımlanması.....	22
1.5. Yumuşatıcılar.....	24
1.5.1. Yumuşatıcıların Sınıflandırılması.....	25
1.6. Proses Kolaylaştırıcılar.....	26
1.7. Aktivatörler.....	26
1.7.1. Çinko Oksit.....	27
1.8. Hızlandırıcılar (Akseleatörler).....	28
1.9. Vulkanizasyon.....	30
1.9.1. Polimer vulkanizasyona nasıl elverişli olur.....	31
1.9.2. Vulkanizasyon Mekanizması.....	33
1.9.3. Vulkanizasyon Sistemi.....	36
1.9.3.1. Konvansiyonel Sistem.....	36
1.9.3.2. Kükürt Verici Sistem.....	37
1.9.3.3 Peroksit Vulkanizasyonu.....	38
1.9.4. Vulkanizasyon Teknikleri.....	38
1.9.4.1. Pres Vulkanizasyonu.....	38
1.9.4.1.(a) Basınç Kalıplama.....	39
1.9.4.1.(b) Transfer Kalıplama.....	39
1.9.4.1.(c) Enjeksiyon Kalıplama.....	40
1.9.4.2. Açık Vulkanizasyon.....	40
1.9.4.3. Sürekli Vulkanizasyon.....	40
1.9.4.4. Soğuk Vulkanizasyon.....	42
1.9.5. Vulkanizasyon Eğrisi.....	42
1.9.6. Vulkanizasyon Değişkenleri.....	43
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	45
3. MATERYAL VE METOT.....	51
3.1. Materyal.....	51
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar.....	51
3.1.2. Kullanılan Cihazlar.....	52
3.2. Metod.....	56
3.2.1. Yarı Mamül Hazırlanması.....	56

3.2.2. Yarı Mamül Aşamasında Yapılan Testler.....	60
3.2.2.1. Mooney Viskozite Testi.....	60
3.2.2.2. Mooney Scorch Testi.....	60
3.2.2.3. Rheometre Testi.....	61
3.2.3. Test lakalarının Hazırlanması.....	63
3.2.4. Mamül Aşamasında Yapılan Testler.....	64
3.2.4.1. Yoğunluk Testi.....	64
3.2.4.2. Kalıcı Deformasyon Testi.....	64
3.2.4.3. Çekme – Kopma Testi.....	65
3.2.4.4. Sertlik Testi.....	66
3.2.4.5. Çapraz Bağ Yoğunluk Testi.....	67
3.2.5. ATR – FTIR Analizleri.....	68
3.2.6. TGA/DTA Analizleri.....	68
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	69
4.1. Yarı Mamül Aşamasında Yapılan Test Sonuçları.....	69
4.1.1. Mooney Viskozite Test Sonuçları.....	69
4.1.2. Mooney Scorch Test Sonuçları.....	72
4.1.3. Rheometre Test Sonuçları.....	77
4.2. Mamül Aşamasında Yapılan Testler.....	88
4.2.1. Fiziko-Mekaniksel Testler.....	88
4.2.1.1. Yoğunluk ve Sertliğin C-Siyahı/Yağ ve C-Siyahı/Dolgu Maddesi Oranı ile Değişimi.....	92
4.2.1.2. Kalıcı Deformasyonun C-Siyahı/Yağ ve C-Siyahı/Dolgu Maddesi Oranı ile Değişimi.....	95
4.2.1.3. %100 Uzama Kuvvetinin(M_{100}) C-Siyahı/Yağ ve C-Siyahı/Dolgu Maddesi Oranı ile Değişimi.....	96
4.2.1.4. Kopma Geriliminin C-Siyahı/Yağ ve C-Siyahı/Dolgu Maddesi Oranı ile Değişimi.....	98
4.2.1.5. Kopma Uzamasının C-Siyahı/Yağ ve C-Siyahı/Dolgu Maddesi Oranı ile Değişimi.....	101

4.2.1.6. Çapraz Bağ Yoğunluğunun C-Siyahı/Yağ ve C-Siyahı/Dolgu Maddesi Oranı ile Değişimi.....	102
4.3. ATR – FTIR Analiz Sonuçları.....	104
4.4. TGA/DTA Analiz Sonuçları.....	105
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	108
KAYNAKLAR.....	112
ÖZGEÇMİŞ.....	117
EK – A	118
EK – B	130

ÇİZELGELERDİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1.	Bazı kauçukların kimyasal formülleri.....	15
Çizelge 3.1.	EPDM ‘ in kükürtlü vulkanizasyonu için karışım formülleri...57	
Çizelge 3.2.	EPDM’in peroksitli vulkanizasyonu için karışım formülleri....58	
Çizelge 3.3.	NBR ‘nun kükürtlü ve peroksitli vulkanizasyonları için karışım formülleri.....	59
Çizelge 3.4.	SBR ‘ nun kükürtlü ve peroksitli Vulkanizasyonları için karışım formülleri.....	60
Çizelge 3.5.	Test plakaları hazırlama koşulları.....	63
Çizelge 4.1.	EPDM kükürtlü karışımlar için mooney viskozite test sonuçları.....	70
Çizelge 4.2.	EPDM peroksitli karışımları için mooney viskozite test sonuçları.....	71
Çizelge 4.3.	EPDM kükürtlü ve peroksitli karışımları için mooney viskozite test sonuçları.....	71
Çizelge 4.4.	SBR ‘nun kükürt ve peroksit karışımları için mooney viskozite test sonuçları.....	71
Çizelge 4.5.	EPDM kükürt karışımları için mooney scorch test sonuçları...74	
Çizelge 4.6.	EPDM peroksit karışımları için mooney scorch test sonuçları..75	
Çizelge 4.7.	NBR kükürt ve peroksit karışımları için mooney scorch test sonuçları.....	75
Çizelge 4.8.	SBR kükürt ve peroksit karışımları için mooney scorch test sonuçları.....	76
Çizelge 4.9.	EPDM kükürtlü formülleri için rheometre test sonuçları.....	79
Çizelge 4.10.	EPDM peroksit formülleri için rheometre test sonuçları.....	80
Çizelge 4.11.	NBR kükürt ve peroksit formülleri için rheometre test sonuçları.....	81
Çizelge 4.12.	SBR kükürt ve peroksit formülleri için rheometre test sonuçları.....	82

Çizelge 4.13.	EPDM kükürtlü formülleri için fiziko-mekaniksel test sonuçları.....	89
Çizelge 4.14.	EPDM peroksitli formülleri için fiziko-mekaniksel test sonuçları.90.....	90
Çizelge 4.15.	NBR kükürt ve peroksit formülleri için fiziko-mekaniksel test sonuçları.....	91
Çizelge 4.16.	SBR kükürt ve peroksit formülleri için fiziko-mekaniksel test sonuçları.....	92
Çizelge 4.17.	TGA/DTA Analiz Sonuçları.....	107

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1.	Etilen glikol ve asetik asitten etilen glikol diasetat oluşumu.....	2
Şekil 1.2.	(n)Diol ve (n)dikarboksilik asitten poliester oluşumu.....	3
Şekil 1.3.	Radikalik katılma polimerizasyonunun ilerleyişi.....	5
Şekil 1.4.	Katılma polimerizasyonu ve basamaklı polimerizasyonda mol kütlesinin zamanla değişimi.....	6
Şekil 1.5.	Polimerlerin sınıflandırılması.....	7
Şekil 1.6.	Amorf ve yarı kristal polimerlerde ısı geçişler sırasında gözlenen davranış değişiklikleri.....	9
Şekil 1.7.	Çeşitli polimerlerin gerilme-uzama eğrileri.....	10
Şekil 1.8.	Çapraz bağlanmış polimer yapısı.....	12
Şekil 1.9.	SBR'nun kimyasal formülü.....	17
Şekil 1.10.	SBR'nun kükürt ile vulkanizasyonu sırasında oluşan çapraz bağlanma türleri.....	17
Şekil 1.11.	NBR'nun kimyasal formülü.....	18
Şekil 1.12.	EPM' in kimyasal formülü.....	20
Şekil 1.13.	EPDM (dien monomer = Etilen nor boren(ENB))'in kimyasal formülü.....	20
Şekil 1.14.	Çinko oksitin vulkanizasyon sistemindeki aktifliği.....	27
Şekil 1.15.	Farklı akseleratörlerin vulkanizasyon üzerine etkisi.....	30
Şekil 1.16.	Sürekli vulkanizasyon proses şeması.....	33
Şekil 1.17.	Vulkanizasyon mekanizması.....	33
Şekil 1.18.	Çeşitli çapraz bağlanma türleri.....	33
Şekil 1.19.	Konvansiyonel vulkanizasyon mekanizması.....	36
Şekil 1.20.	Etkili vulkanizasyon mekanizması.....	37
Şekil 1.21.	Peroksit vulkanizasyonu mekanizması.....	38
Şekil 1.22.	Vulkanizasyon eğrisi.....	42
Şekil 1.23.	Vulkanizasyon değişkenleri.....	43
Şekil 3.1.	Alpha MDR 2000.....	52
Şekil 3.2.	Alpha MV 2000.....	53

Şekil 3.3.	Mettler Toledo yoğunluk ölçme kiti.....	53
Şekil 3.4.	Kalıcı deformasyon aparatı.....	54
Şekil 3.5.	Alpha Tensometer 2000.....	54
Şekil 3.6.	(a)Bareiss shore metre (b)Zwick Roell micro IRHD.....	55
Şekil 3.7.	Pike MIRacle™ ATR.....	55
Şekil 3.8.	Shimadzu DTG 60.....	56
Şekil 3.9.	Çekme-kopma testinde kullanılan Tip 2 test numunesi.....	66
Şekil 3.10.	Sertlik plakası.....	67
Şekil 4.1.	EPDM kauçuğunun kükürtlü ve peroksitli vulkanizasyonu için mooney viskozite test sonuçları.....	72
Şekil 4.2.	Kramer besleyici ve ekstrüder.....	73
Şekil 4.3.	EPDM kükürt ve peroksit karışımları için pişme hızının C-siyahı/yağ oranı ve C-siyahı/dolgu maddesi oranı ile değişimi.....	77
Şekil 4.4.	Rheometre test cihazından elde edilen vulkanizasyon eğrisi.....	82
Şekil 4.5.	EPDM kükürt ve peroksit vulkanizasyonu formülleri için ML değerinin C-siyahı/ yağ ve C-siyahı/dolgu maddesi oranı ile değişimi.....	83
Şekil 4.6.	EPDM 'in kükürt ve peroksit vulkanizasyonunda scorch süresinin C-siyahı/yağ ve C-siyahı/dolgu maddesi oranı ile değişimi.....	85
Şekil 4.7.	EPDM'in kükürt ve peroksit vulkanizasyonu için optimum pişme süresinin C-siyahı/yağ ve C-siyahı/dolgu maddesi oranı ile değişimi.....	86
Şekil 4.8.	EPDM kükürt ve peroksit vulkanizatları için maksimum torkun C-siyahı/yağ ve C-siyahı/dolgu maddesi oranı ile değişimi.....	87
Şekil 4.9.	EPDM kükürt ve peroksit vulkanizatları için yoğunluğun C-siyahı/yağ ve C-siyahı/dolgu maddesi oranı ile değişimi.....	89
Şekil 4.10.	Sertliğin (a = SA ; (b) = IRHD) C-siyahı/yağ ve C-siyahı/dolgu maddesi oranı ile değişimi.....	94

Şekil 4.11.	EPDM kükürt ve peroksit vulkanizatları için kalıcı deformasyonun C-siyahı /yağ ve C-siyahı/dolgu maddesi oranı ile değişimi.....	96
Şekil 4.12.	Karbon Siyahı Morfolojisi.....	97
Şekil 4.13.	EPDM kükürt ve peroksit vulkanizatları için M_{100} modülünün C-siyahı/yağ ve C-siyahı/dolgu maddesi oranı ile değişimi.....	98
Şekil 4.14.	EPDM kükürt ve peroksit vulkanizatlarının kopma nukavemetinin C-siyahı/yağ ve C-siyahı/dolgu maddesi oranı ile değişimi.....	100
Şekil 4.15.	EPDM kükürt ve peroksit vulkanizatlarının kopma anında uzama miktarlarının C-siyahı/yağ ve C-siyahı/dolgu maddesi oranı ile değişimi.....	101
Şekil 4.16	EPDM kükürt vulkanizatları için çapraz bağ yoğunluğunun C-siyahı/yağ ve C-siyahı/dolgu maddesi oranı ile değişimi.....	103

SİMGELER VE KISALTMALAR

C-siyahı	: Karbon siyahı
EPDM	: Ethylene-propylene diene monomer
NBR	: Acrylonitrile-butadiene rubber
SBR	: Styrene-butadiene rubber
phr	: Per hundred rubber
Y.O.	: Yaşlandırma öncesi
Y.S.	: Yaşlandırma sonrası
V.O.	: Vulkanizasyon öncesi
V.S.	: Vulkanizasyon sonrası
DOP	: Dioktil phtalat
PEG 4000	: Polyethylene glycol
CBS	: N-sikloheksil-2 benzothiazil sulfenamid
MBT	: Merkaptobenzo thiazol
MBTS	: 2,2-dibenzothiazole disulfide
TMTD	: Tetramethyl thiuram disulfide
DTDM	: 4,4'-dithio dimorpholine
R ₂ O ₂	: Organik peroksit
TAC	: Triallylcyanurat
TDEC	: Tellür-diethylditiokarbamat
ZDBC	: Zink-dibutylditiokarbamat
ATR	: Attenuated Total Reflection
FTIR	: Fourier Transformed Infrared
TGA	: Thermogravimetric Analyses
DTA	: Derivative Thermal Analyses
C	: Kalıcı deformasyon miktarı
Lo	: Diskin başlangıç kalınlığı
L	: Diskin son kalınlığı
Ls	: Ara plaka uzunluğu
Init	: Başlangıç viskozite değeri
M _M	: Money viskozite değeri
M _L	: Minimum viskozite
M _H	: Maksimum viskozite değeri
ts ₂	: Scorch süresi
t ₉₀	: Optimum pişme süresi
Rh	: Pişme indeksi
MPa	: Megapascal
C _D	: Çapraz bağ yoğunluğu
N _A	: Avagadro sayısı

μ_C	: Çapraz bağlanmalar arasında moleküler ağırlık
ρ_r	: Kauçuk yoğunluğu
V_S	: Çözücü molar hacmi
DS_E	: Şişme denge derecesi
χ	: Polimer-solvent etkileşim derecesi
ρ_s	: Solvent yoğunluğu
W_3	: Şişmeden sonraki örnek ağırlığı
W_0	: Şişmeden önceki örnek ağırlığı

1.GİRİŞ

1.1. Polimer Kimyası

1.1.1. Monomer ve Polimer Kavramları

Monomer, birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddeler için kullanılan bir tanımlamadır.

Polimer ise, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu iri molekülün adıdır. Polimer kelimesi, çok anlamına gelen –poly- ve tanecik, küçük parça anlamına gelen –meros- kelimelerinden türemiştir.

1.1.2. Polimerlerin Sentezi

Polimerlerin sentezinde değişik kimyasal tepkimelerden yararlanır ve bu tepkimeler genel işleyiş mekanizmaları açısından

Basamaklı polimerizasyon

Katılma polimerizasyonu

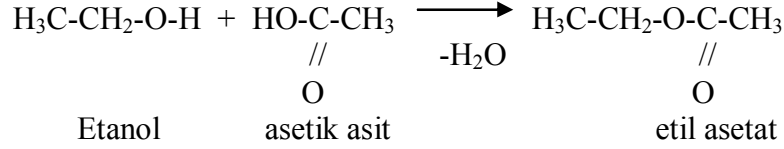
adları verilen iki temel polimerizasyon yöntemi altında toplanırlar.

1.1.2.1. Basamaklı Polimerizasyon

Basamaklı polimerleri kondensasyon, ester değişimi, üretan oluşumu, Diels-Alder katılması, aromatik nükleofilik yerdeğiştirme tepkimeleri gibi tepkimelerle sentezlemek olasıdır. Kondensasyon tepkimeleri basamaklı polimerlerin laboratuarlarda sentezine veya ticari üretimine en uygun tepkimedir. Bu nedenle basamaklı polimerizasyon yerine çoğu kez kondensasyon polimerizasyonu, basamaklı polimer yerine kondensasyon polimeri kavramları da kullanılır.

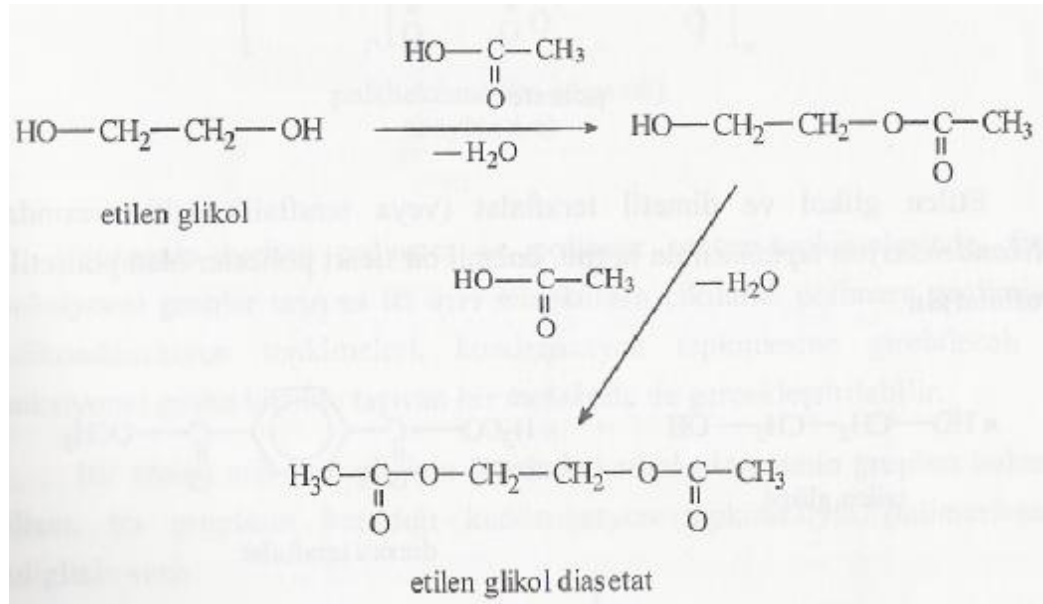
Kondensasyon tepkimelerinde –OH, –COOH, –NH₂ gibi fonksiyonel gruplar taşıyan iki ayrı molekül birleşir; bu sırada H₂O, NH₃ gibi küçük bir molekül ayrılır. Fonksiyonel grup bir molekülün kimyasal tepkimelerde yer alan kısmını tanımlar.

Monofonksiyonel bir alkol olan etil alkol ve yine monofonksiyonel bir asit olan asetik asit



şeklinde ilerleyen kondensasyon tepkimesiyle etil asetat verirler. Tepkime sırasında bir su molekülü açığa çıkar. Ürün olan etil asetatın üzerinde aynı koşullarda tepkimeye girebilecek fonksiyonel grup kalmadığı için yeniden etanol veya asetik asitle etkileşmez.

Alkol veya karboksilik asitten birisi bifonksiyonel seçilirse, örneğin etil alkol yerine etilen glikol kullanılırsa, yukarıdaki kondensasyon tepkimesi



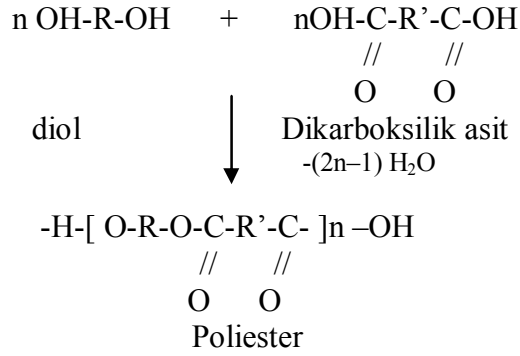
Şekil 1.1. Etilen glikol ve asetik asitten etilen glikol diasetat oluşumu

(Saçak , 2002)

şeklinde bir adım daha ilerler.

Tepkimeyle daha yüksek mol kütleli bir ester olan etilen glikol diasetat elde edilmiştir. Ancak, etilen glikol diasetat da ileri kondensasyon tepkimesine girebilecek fonksiyonel grup yoktur ve tepkime bu adımdan öteye gidemez.

Çıkış maddelerinin her ikisinin de bifonksiyonel seçilmesi halinde (diol ve karboksilik asit gibi) her bir tepkime adımında oluşan yeni molekül iki fonksiyonel grup taşıyacaktır. Bu fonksiyonel grupların her ikisi –OH veya –COOH olabileceği gibi birisi –OH diğeri –COOH olabilir. Böyle bir molekül kondensasyonu sürdürebilir ve sonuçta aşağıda verilen genel tepkimeye uygun olarak yüksek mol kütleli polimer(poliester) sentezlenir.



Şekil 1.2. (n)Diol ve (n)dikarboksilik asitten poliester oluşumu (Saçak , 2002)

Basamaklı polimerizasyonda zincir büyümesi adım adım ve yavaştır. Polimerizasyon benzer tepkimelerin yinelenmesiyle ilerler. Polimerizasyonun hemen başlarında ortamda monomer kalmaz, yüksek mol kütleli ürün ancak polimerizasyonun sonlarına doğru elde edilir.

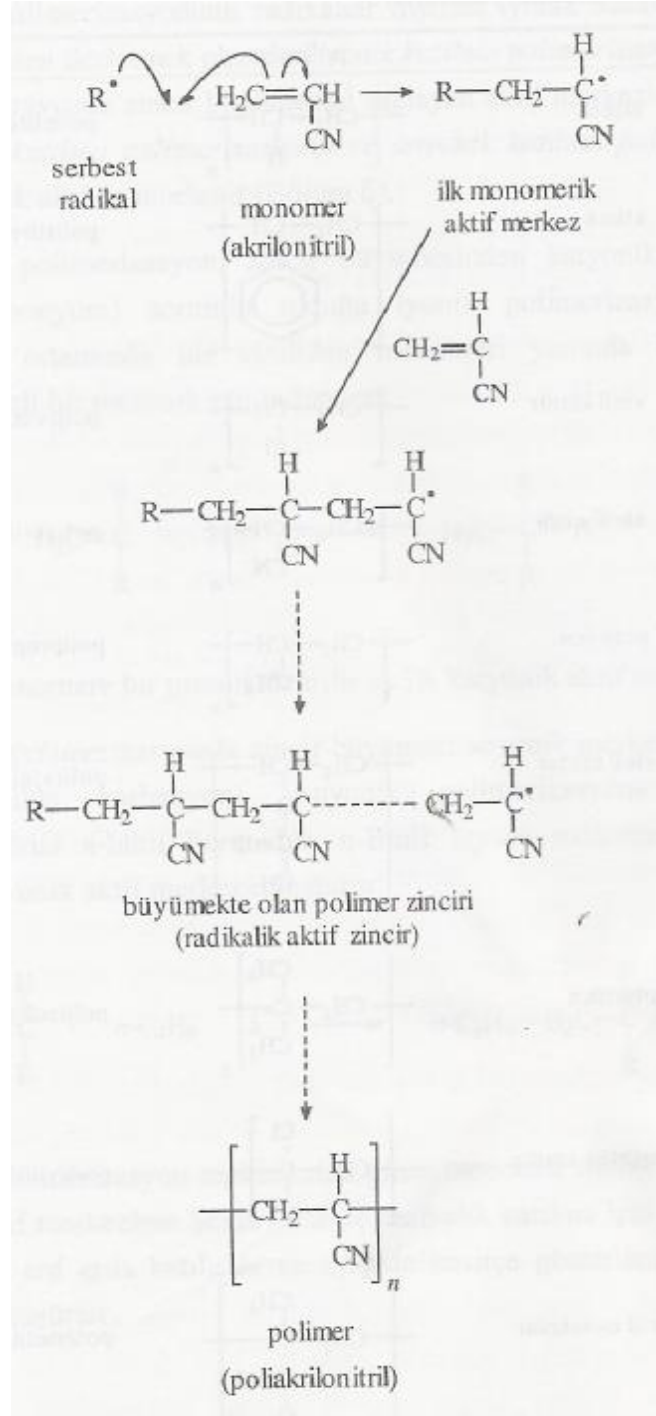
1.1.2.2. Katılma Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonunda monomer molekülleri polimer zincirlerine birer birer ve hızla katılırlar. Hızlı zincir büyümesinden dolayı her aşamada tepkime ortamında yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur.

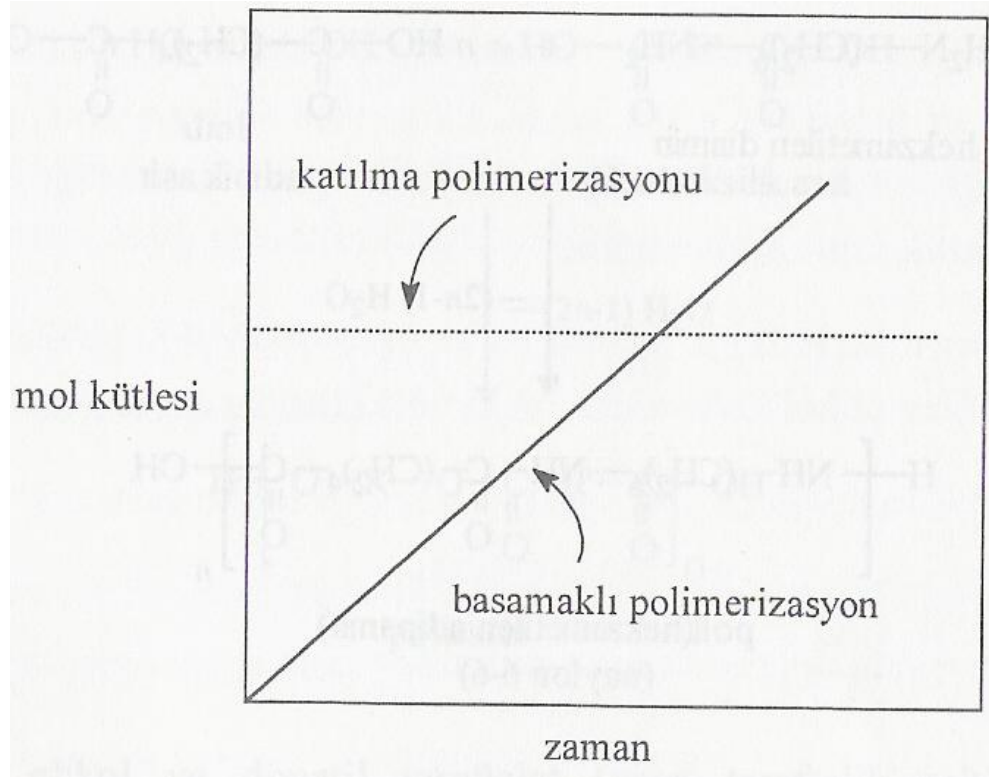
Katılma polimerizasyonu serbest radikallerden(çiftleşmemiş elektronu bulunan bileşikler) yararlanılarak başlatılabilir(radikalik katılma polimerizasyonu).

Basamaklı polimerizasyonda polimerizasyon ortamında bulunan her boy molekül birbirleriyle tepkimeye girerek zinciri büyütebilir. Katılma polimerizasyonunda ise büyüme tepkimeleri yalnız aktif zincirler ve monomer molekülleri arasındadır.

Doymamış bağlar taşıyan olefinler(alkenler), asetilenler, aldehitler veya diğer benzeri bileşikler katılma polimerizasyonu ile polimerleşebilirler. Özellikle vinil klorür, akrilonitril gibi vinil bileşikleri ($CH_2=CHR$) katılma polimerizasyonuna yatkındır. Viniliden klorür, metil metakrilat, α -metil stiren türü viniliden bileşikleri de ($CH_2=CRR$ veya $CH_2=CRR'$) bu yöntemle polimerleşebilirler.



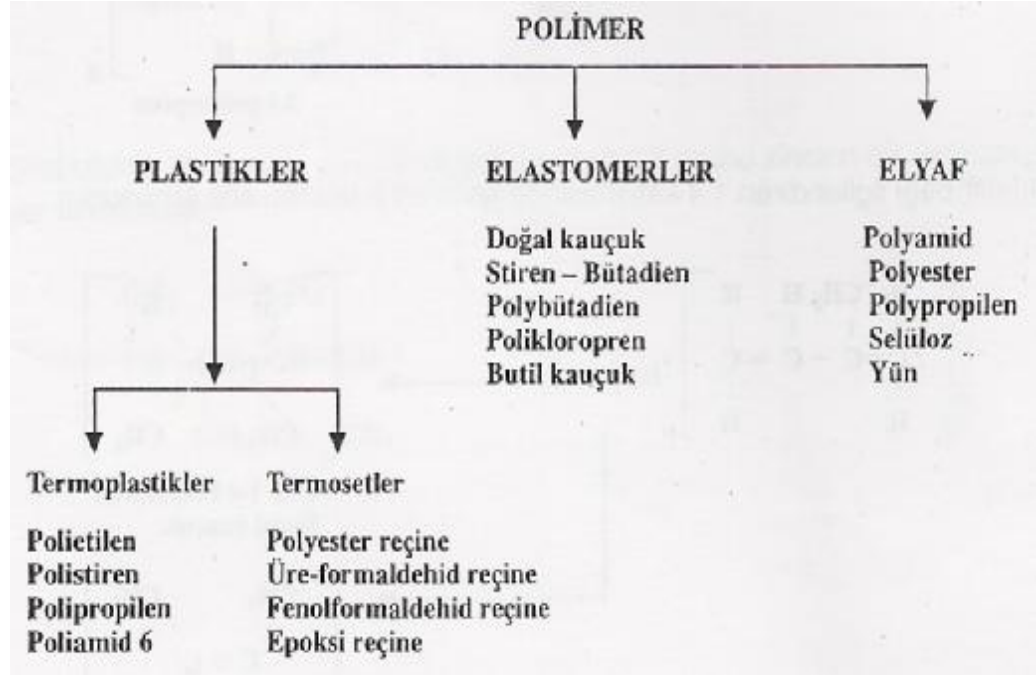
Şekil 1.3. Radikalik katılma polimerizasyonunun ilerleyişi. Akriilonitrilin polimerizasyonu örnek alınmıştır (Saçak , 2002)



Şekil 1.4. Katılma polimerizasyonu ve basamaklı polimerizasyonda mol kütlesinin zamanla değişimi (Saçak , 2002)

1.1.3. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerleri kimyasal yapılarına, menşelerine ve fiziksel özelliklerine göre sınıflandırmak mümkündür. Fiziksel özelliklerine göre sınıflandırmada, sınıflandırma kesin çizgilerle ayrılmayabilir. Şöyle ki; aynı polimer hem elyaf hem termoplastik sınıfı içinde yer alabilir. Örneğin poliesterden hem elyaf hem de plastik malzeme yapmak mümkündür. Aşağıdaki tablo polimerleri fiziksel özelliklerine göre sınıflandırmaktadır.



Şekil 1.5. Polimerlerin sınıflandırılması (Savran , 2001)

Plastikleri , termoplastik ve termoset malzemeler olarak iki gruba ayırabiliriz. Termoplastikler, ısıtıldığı zaman Tg üzerinde yumuşar ve şekillendirilebilir; soğutulduğunda ise sertleşebilir. Bu tür bir işlem defalarca tekrarlanabilir. Termoset malzemeler, kritik bir sıcaklığın üzerinde sık bir çapraz bağlanmaya uğrayarak kalıcı olarak sertleşir ve tekrar ısıtıldığında yumuşamazlar. Bu maddeler boyutsal bir kararlılığa sahiptir ve darbe dirençleri fazladır. Çözünebilir ürünlerden çapraz bağlı reçinelere döndürülmüş ve tekrar kalıplama ile şekillendirilemeyen plastiklerdir. Bu yüzden çapraz bağlanma sırasında şekillendirilmesi gerekir.

1.1.4. Polimerlerin Isıl Özellikleri

Polimer zincirleri iri yapılarına karşın polimer örgüsü içerisindeki bazı bölgelerde düzenli bir şekilde istiflenebilirler(kristal bölgeler). Kristal bölgeler polimerlerden son ürünler yapılırken uygulanan işlemler sırasında belli düzeyde kendiliğinden oluşur. Ancak bu aşamada tüm polimer zincirlerinin bir düzen içerisinde paketlenerek tam kristal bir yapı vermesi beklenemez. Bu nedenle, çeşitli amaçlar için kullanılan endüstriyel polimerlerin çoğu amorf ve kristal bölgeleri birlikte örgülerinde bulundurlar(yarı kristal). Yarı-kristal polimerlerin genel örgüsü, amorf faz içine gömülmüş kristal bölgelerden oluşan bir sisteme benzetilir.

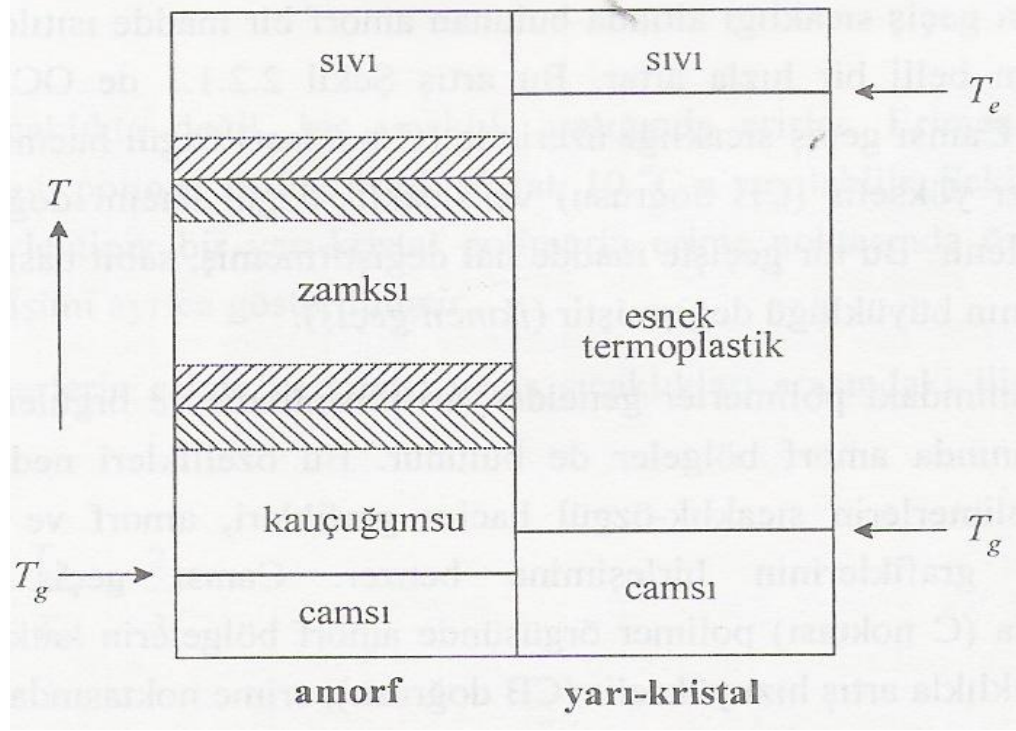
Bir polimerin ısı karşısındaki davranışı kristal, yarı kristal ya da amorf olmasıyla yakından ilişkilidir.

Amorf polimerler yeterince düşük sıcaklıklarda sert ve kırılğandırılar(cam gibi). Böyle bir polimer ısıtıldığında camsı geçiş sıcaklığı(Tg) denilen bir sıcaklıkta yumuşayarak kauçuk özellikleri gösterir. Polimerin camsı geçiş sıcaklığı üzerinde ısıtılması sürdürülürse; polimer, kauçuğumsu davranışı da bırakarak yavaş yavaş zamk görüntüsü üzerinden yeterince yüksek sıcaklıklarda sıvı halini alır. Ancak; kauçuğumsu, zamksı ve sıvı davranış değişiklikleri arasında kesin sıcaklık değerleri yoktur, geçişler derecelidir. Örneğin, amorf bir madde olan cam, camsı geçiş sıcaklığına kadar ısıtıldığında yumuşamaya başlar, biraz daha yüksek sıcaklıklarda kolayca şekillendirilir, yeterince ısıtılırsa sıvı gibi akar.

Yarı-kristal polimerler de amorf polimerler gibi camsı geçiş sıcaklıkları altında kırılğandırılar. Bu özelliklerini camsı geçiş sıcaklığına kadar korurlar. Camsı geçiş sıcaklığı geçildiğinde belli derecede yumuşaklık kazanmakla birlikte kristal yapılarından dolayı esnek termoplastik davranışa geçerler. Erime sıcaklığına(Te) kadar termoplastik özelliklerini değıştirmezler ve erime sıcaklığında kristal yapıları yıkılarak viskoz bir sıvı verecek şekilde erirler.

Tam kristal polimerler serttirler, camsı geçiş göstermezler, belli bir sıcaklıkta erirler.

Amorf ve yarı-kristal polimerlerin yukarıda değinilen ısı değişimleri basitçe aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 1.6. Amorf ve yarı kristal polimerlerde ısı geçişler sırasında gözlenen davranış değişiklikleri. Yarı-kristal polimerlerde geçişler belirgin, amorf polimerlerde camsı geçiş dışındakiler derecelidir (Saçak , 2002)

1.2. Elastomerler

1.2.1. Elastomer Tanımı

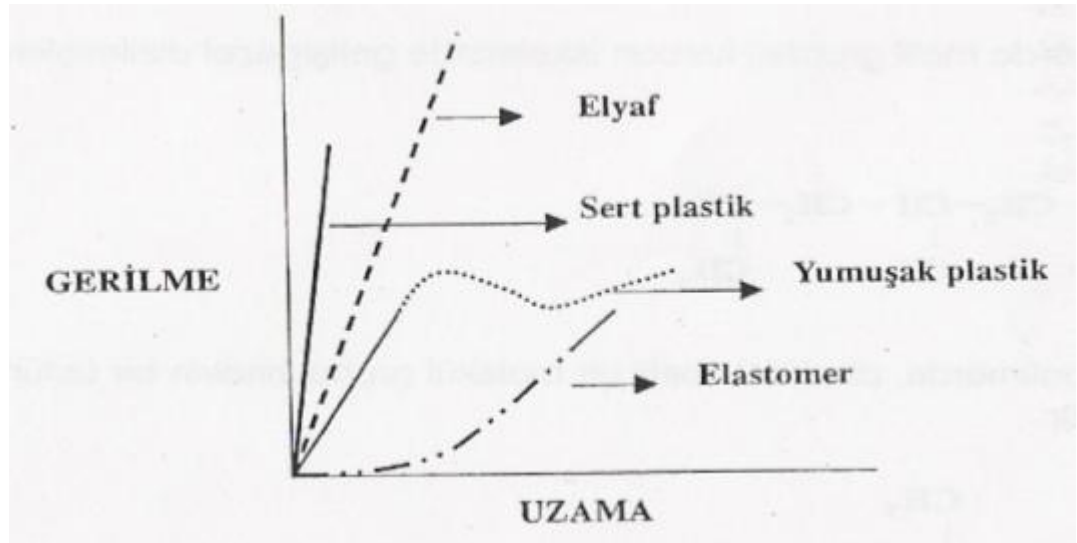
Oda sıcaklığında orijinal boyunun en az iki misline uzatılabilen ve bu uzamayı temin eden kuvvet ortadan kaldırıldığında hemen hemen orijinal haline dönebilen polimerik malzemeler elastomer olarak tanımlanır.

Elastomerleri daha kapsamlı bir şekilde 'Çok düşük sıcaklıklarda cam gibi sert olan, çok yüksek sıcaklıklarda dahi koyu sıvımsı akışkan özellikler göstermeyen, oda sıcaklığından, parçalanma sıcaklığına kadar geniş bir alan içerisinde elastik özellikler

gösteren seyrek çapraz bağlanmış(vulkanize olmuş) polimerik malzemeler' olarak tarif edebiliriz.

1.2.2.Elastomerlerin Plastik ve Elyaflardan Ayrılması

Polimerik maddelerin en önemli yanı, bu maddelerin doğal ürünler yerine materyal olarak kullanılmasına olanak sağlayan mekanik özellikleridir. Plastik, kauçuk ve elyaf o malzemenin gerilme-uzama eğrisine bakılarak ortaya çıkartılır. Bu amaçla, bir doğrultuda gerilen polimer örneğinin kopma noktasına kadar uzaması sırasındaki davranışı gözlenir. Gerilme, polimer örneğinin birim alanına uygulanan kuvveti; gevşeme ise, örneğin bu etkisi ile uzamasını belirtir.



Şekil 1.7. Çeşitli polimerlerin gerilme-uzama eğrileri (Savran , 2001)

Şekildeki eğrilerin başlangıçtaki eğimleri modül değerlerini verir. Eğrilerin son noktalarından kopma kuvveti ve kopma uzaması bulunabilir.

Elastomerler için gerekli şartlar

Elastomer, 'kauçuk' olarak tanımladığımız polimerlerin seyrek çapraz bağlanması ile oluşan ağ veya ağ yapısı halidir.

Elastomer hal için polimerin,

- Yüksek molekül ağırlığına
- Düşük zincirler arası kuvvete
- Gelişigüzel zincir yapısına
- Çapraz bağlanabilme özelliğine sahip olması gerekir.

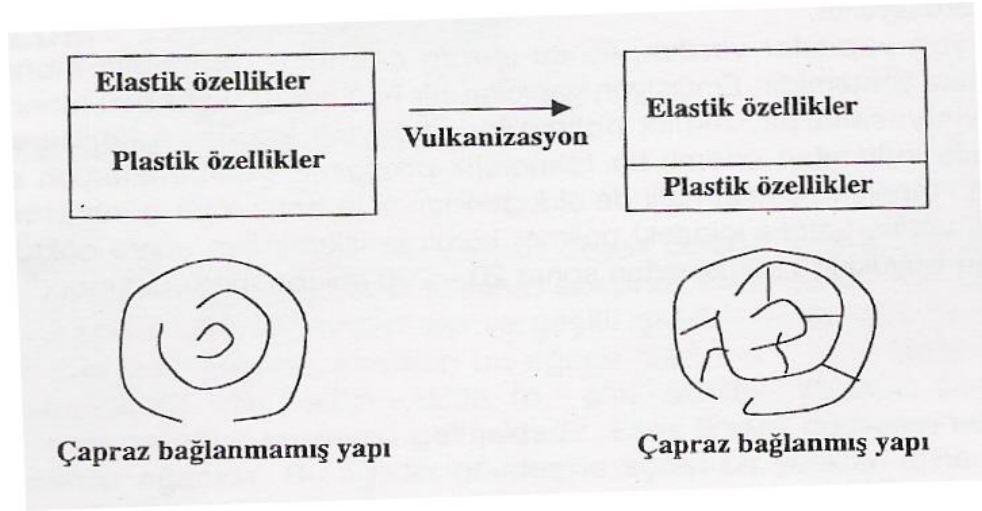
Polimerin elastik davranışlarda bulunabilmesi için, camsı geçiş sıcaklığının düşük ve tümü ile amorf olması gerekir. Ayrıca polimer zincirlerinin çeşitli evinimleri kolayca yapabilmesi ve moleküller arası çekim kuvvetlerinin küçük olması zorunludur. Çapraz bağlar esnekliğin tersinir olmasını sağlar. Tabii kauçuk(poliisopren) tipik elastomer özellikleri gösterir. Polimer -73 °C camsı geçiş sıcaklığında amorf olup kolayca çapraz bağlanabilir. Gerilme ile zincirler, uygulanan kuvvet doğrultusunda yönlendirilir ve bir miktar kristallenir. Böylece uzamaya karşı gittikçe artan bir direnç belirir.

1.3. Kauçuk Kavramı

Kauçuklar çapraz bağlanmamış, ama çapraz bağlanabilme özelliğine sahip yani vulkanize olabilen polimerlerdir. Yüksek sıcaklıkta ve deforme edici kuvvetlerin etkisi altında koyu sıvımsı akış özelliği gösterirler. Böylece uygun şartlar altında şekillendirilebilirler. Lastik kavramı, yukarıda tarif edilen elastomer kavramı ile eş anlamlıdır.

Çapraz bağlanabilme özelliği vulkanizasyonla açıklanabilir. Vulkanizasyon, kauçuğun kimyasal yapısının değişimine uğrayarak(çapraz bağlanma reaksiyonu) ve geri dönüşümsüz olarak elastik özelliklere sahip bir duruma gelmesi ve getirilmesi işlemidir.

Vulkanizasyon öncesi yüksek plastik özellikler, vulkanizasyon sonrası, yerini yüksek elastik özelliklere bırakır.



Şekil 1.8. Çapraz bağlanmış polimer yapısı (Savran , 2001)

1.3.1. Kauçuğun Tarihçesi

Kristof Kolomb'un kauçuğu ilk tanıyan beyaz olduğu tahmin edilmektedir. Kolomb Amerika kıtasına yaptığı ikinci seyahat sırasında Haiti adasındaki yerlilerin, ağaçtan elde edilen elastik reçineden top ve çeşitli giysiler yaptıklarını görmüştür. Amazon nehri civarında yaşayan yerlilerin bu ağaca 'caa-o-chu' dedikleri bilinmektedir. Yerlilerin dilinde 'caa' odun-tahta, 'o-chu' akmak-ağlamak demektir. 'caa-o-chu' ağlayan ağaç anlamına gelmektedir. Esas üretim dünyanın her yerinde *Havea Brasiliensis* ağacıdır. Bu ağacın gövdesine açılan bir yarıktan alınan süte benzer bir sıvıdan elastik malzemeler üretilmektedir.

Kauçuğun tarihçesinde önemli kilometre taşlarını aşağıdaki gibi sıralayabiliriz:

- 1751 İlk kez teknik anlamda kullanılmıştır.
- 1803 Paris'te ilk kauçuk fabrikası kurulmuştur.
- 1839 Charles Goodyear vulkanizasyonu keşfetmiştir.
- 1888 John Boyd Dunlop tarafından ilk havalı bisiklet lastiği üretilmiştir.
- 1909 Almanya'da Bayer Laboratuvarlarında F. Holman tarafından ilk sentetik kauçuk üretilmiş ve dünyada ilk patenti alınmıştır.

- 1912 Almanya’da %100 sentetik kauçuktan ilk otomobil lastiği üretilmiştir.
- 1916 İlk sentetik kauçuk tesisi 150 ton/ay kapasite ile üretime başlamıştır.
- 1929 Hermann Staudinger butadien’den SBR ve NBR kauçuklarını elde etmiş ve bu kauçukların üretimine başlanmıştır.
- 1937 Amerikalı kimyagerler Sperks ve Thomas tarafından Butil kauçuğu elde edilmiştir.
- 1963 EPDM kauçuğu ilk kez ticari olarak üretilmeye başlanmıştır.

1.3.2. Kauçuk Karışımı

İstenilen özelliklere göre ayarlanmış, kauçuk ve diğer hammaddeler ile katkı maddelerinden oluşan, vulkanize edilebilen bir karışımdır. Bir kauçuk karışımından beklenen özellikler şu şekilde sıralanabilir:

- Bitmiş mamülün çalışacağı ortama uygun özelliklerin yaratılması
- Karışımın uygulanacağı proses metot ve makinelere uygun olması
- Rekabet edilebilmesi için maliyet özellikleri

Kauçuk karışımı, bitmiş üründen istenilen özelliklerin sağlanabilmesi için uygun kauçuk(polimer) ve hammaddeler ile katkı maddelerinin seçilebilmesi ve birbirleriyle karıştırılması işlemidir. Maksada uygun olarak seçilmiş ve birbirleriyle oransal bir bütünlük sağlamış maddeler topluluğu reçete veya formül olarak adlandırılır.

Kauçuk teknolojisinde oranlar, ana hammadde olan polimerin(kauçuk) ağırlıkça 100 birim kabul edildiği bir esasa dayanır.

Bu reçete(formül) şunlardan oluşur:

Kauçuk	100
Dolgu maddeleri	50
Yumuşatıcılar	10
Proses kolaylaştırıcılar	1-5
Yaşlanmayı önleyiciler	
Aktivatörler	5
Hızlandırıcılar	1.2

Pişiriciler 0.2

Geciktiriciler 0.5

Kauçuk karışımında kullanılan maddeler proses özellikleri, son üründen istenen özellikler ve maliyet kontrolü gibi özellikleri kontrol etmede kullanılırlar. Bunlar:

- 1) Elastomerler (doğal ya da sentetik)
- 2) Vulkanizasyon ajanları (kükürt, kükürt verici akseleratörler, organik peroksitler, ikincil vulkanizasyon ajanları ve metalik oksitler)
- 3) Akseleratörler
- 4) Akseleratör aktivatörleri ve geciktiriciler
- 5) Yaşlanmaya karşı koruyucular (antioksidant ve antiozonatlar)
- 6) Proses yardımcıları, plastikleştiriciler, yumuşatıcılar ve yapıştırmacılar
- 7) Güçlendirici pigmentler ve reçineler
- 8) İnert dolgu maddeleri ve maliyet düşürücüler
- 9) Özel amaçlı kullanılan maddeler (aşındırıcı, şişirici ajanlar, renklendiriciler ve kokular)(Annicelli , 1990)

Her kauçuk karışımı, yukarıdaki maddelerin tamamının kullanılmasını gerektirmez; ancak kauçuk ile vulkanizasyon sistemini oluşturan maddelerin muhakkak bulunması gerekir.

Vulkanize olmuş ve vulkanize olmamış bir kauçuğun özelliklerini şu şekilde açıklayabiliriz:

Vulkanize olmamış

Yumuşak
Yapışkan
Düşük mukavemet
Yüksek kalıcı deformasyon
Çözünme
Isıdan etkilenme
Termoplastik özellikler

Vulkanize olmuş

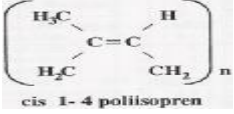
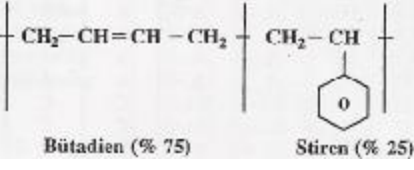

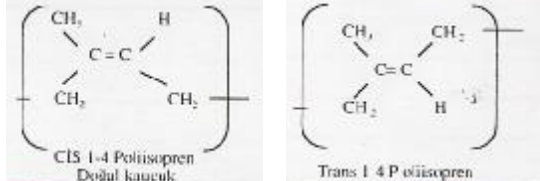
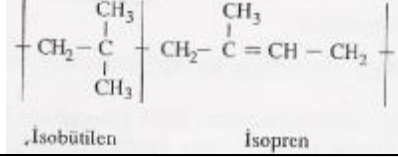
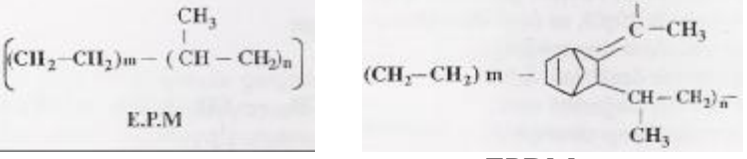
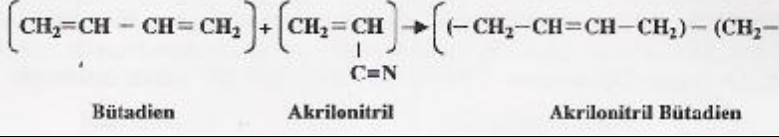
Sert
Yapışkan olmayan
Yüksek mukavemet
Düşük kalıcı deformasyon
Çözünmez ya da az çözünür
Isıdan az etkilenme
Elastik özellikler



1.3.3. Kauçuk Çeşitleri

Çizelge 1.1.

Bazı kauçukların kimyasal formülleri

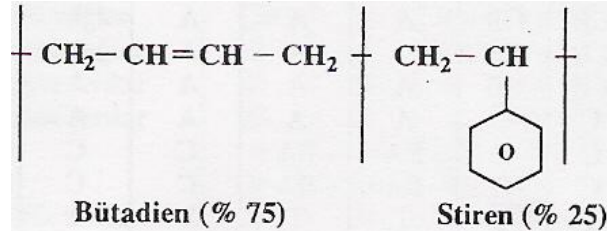
ADI	KİMYASAL FORMÜLÜ
TABIİ KAUKUK (NR)	 <p>cis 1-4 poliişopren</p>
STİREN- BÜTADİEN KAUKUKLAR (SBR)	 <p>Bütadien (% 75) Stiren (% 25)</p>
BUTADİEN KAUKUKLAR (BR)	 <p>Bütadien Polibütadien</p>
İSOPREN KAUKUKLAR (IR)	 <p>CIS 1-4 Poliişopren Doğal kauçuk Trans 1 4 P iişopren</p>
BUTİL KAUKUK (IIR)	 <p>İsobütilen İşopren</p>
EPM, EPDM KAUKUKLAR	 <p>E.P.M EPDM</p>
AKRİLONİTRİL- BÜTADİEN KAUKUĞU (NBR)	 <p>Bütadien Akrlonitril Akrlonitril Bütadien</p>

KLOROPEN KAUÇUKLAR (CR)	$\left[\text{CH}_2 = \overset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{C}}} - \text{CH} = \text{CH}_2 \right] \longrightarrow \left[\text{CH}_2 - \overset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{C}}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right]$ <p>2 Kloro 1-3 Bütadien Kloropren</p>
KLOROSÜLFON POLİETİLEN (CSM)	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{CH}}} \right] \left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{SO}_2\text{Cl}}{\underset{ }{\text{CH}}} - \text{CH}_2 \right]$ <p>Klorlanmış etilen Etilen Klorosülfone polietilen</p>
POLİSÜLFİD KAUÇUKLAR (T)	$\underset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{CH}_2}} - \underset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{CH}_2}} + \text{Na}_2\text{S}_4 \longrightarrow \left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{S}_4 \right]_n + 2 \text{NaCl}$ <p>1,2 Diklor etan Sodyum tetra sülfid Poly sülfid</p>
AKRİLİK KAUÇUKLAR (ACM)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{O} - \text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$ <p>Etil akrilat Butil akrilat</p>
FLORO ELASTOMERLE R (FKM)	$\text{CH}_2 - \text{CF}_2 - \text{CH}_2 - \text{CF}_2 - \text{CH}_2 - \text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \underset{\text{CF}_3}{\underset{ }{\text{CF}}} -$
POLİÜRETAN KAUÇIKLAR (AU)	$\text{R} - \text{N} = \text{C} = \text{O} + \text{R}' - \text{OH} \longrightarrow \text{R} - \underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{N}}} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} - \text{R}'$ <p>İSOSİYANAT ALKOL ÜRETHAN</p>
EPIKLORO HİDRİN KAUÇUKLAR (CO, ECO)	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2 - \text{Cl}}{\underset{ }{\text{CH}}} - \text{O} \right]$ <p>Poli epiklorohidrin (CO)</p>

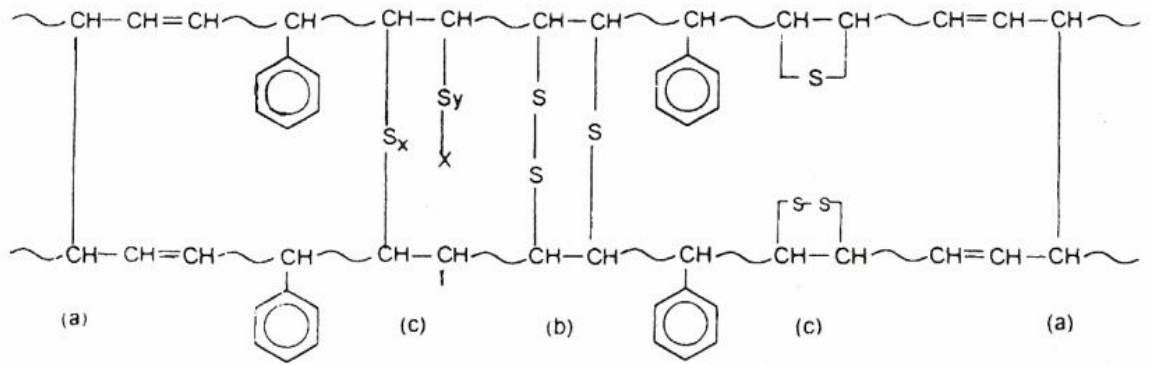
1.3.3.1. Stiren-Bütadien Kauçuklar(SBR)

Dünyada en çok kullanılan sentetik kauçuk türüdür. 75/25 oranında Bütadien/ Stiren karışımlarının tabii kauçuğa benzer yapıda kopolimer oluşturduğu 1920' li yıllarda bulunmuştur.

SBR, Stiren ve bütadien monomerlerinin polimerizasyonu ile elde edilmektedir.



Şekil 1.9. SBR'nun kimyasal formülü (Savran, 2001)



Şekil 1.10. SBR'nun kükürt ile vulkanizasyonu sırasında oluşan çapraz bağ türleri (George ve ark, 1999)

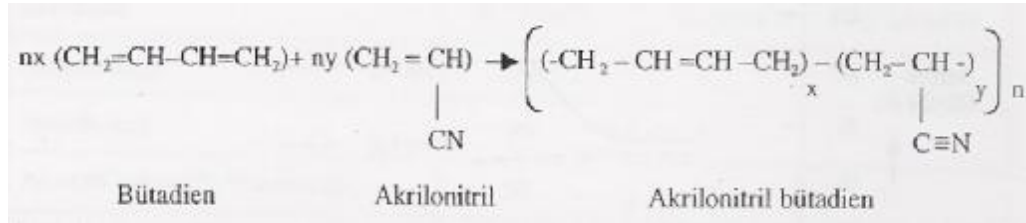
SBR Elastomerlerin Özellikleri

Sp. Gr.(g/cm ³)	0.94
Kopma mukavemeti(MPa)	>21
Sertlik (Shore A)	40-100
Elastikiyet	iyi
Yırtılma dayanımı	iyi
Aşınma dayanımı	mükemmel
Kalıcı deformasyon	orta-iyi
Atmosferik yaşlanma	zayıf-iyi
Oksidasyon dayanımı	iyi
Isı dayanımı	iyi
Düşük sıcaklıklara dayanım	iyi

Neme dayanım	iyi
Gaz geçirgenliği	orta
Sulu asitlere dayanım	orta-iyi
Konsantre asitlere dayanım	orta
Hidrokarbonlara dayanım	zayıf
Yağlara ve yakıtlara dayanım	zayıf
Bitkisel ve hayvansal yağlara dayanım	zayıf-iyi
Dielektrik özellikler	iyi

1.3.3.2. Akrilonitril-Bütadien Kauçuğu(NBR)

Akrilonitril-bütadien kopolimerizasyonu 1930'lu yıllarda gerçekleşmiştir.NBR kauçuk ilk kez 1934 yılında Almanya'da üretilmiştir.NBR kauçuk akrilonitril ve bütadienin emülsiyon polimerizasyonu ile üretilir. Monomerler aşağıdaki gibi kopolimerize olur.



Şekil 1.11. NBR'nun kimyasal formülü (Savran, 2001)

NBR Elastomerlerin Özellikleri

Sp. Gr.(gr/cm ³)	1.00
Kopma mukavemeti(MPa)	>24
Sertlik(Shore A)	20-100
Elastikiyet	orta-iyi
Yırtılma dayanımı	orta-iyi
Aşınma dayanımı	iyi
Atmosferik yaşlanma dayanımı	orta-iyi
Oksidasyon dayanımı	orta-iyi

Isı dayanımı	iyi
Düşük sıcaklık elastikiyeti	orta
Kalıcı deformasyon	iyi
Geçirgenlik dayanımı	çok iyi
Aleve dayanım	zayıf
Sulu asitlere dayanımı	iyi
Konsantre asitlere dayanımı	orta
Neme dayanım	çok iyi
Hidrokarbonlara dayanımı	orta
Oksijene ve sıvılara dayanım	zayıf
Yağ ve petrole dayanım	mükemmel
Hayvansal ve bitkisel yağlara dayanım	mükemmel
Dielektrik özellikleri	zayıf

1.3.3.3. Etilen-Propilen(EPM) ve Etilen-Propilen Dien Monomer(EPDM) Kauçuklar

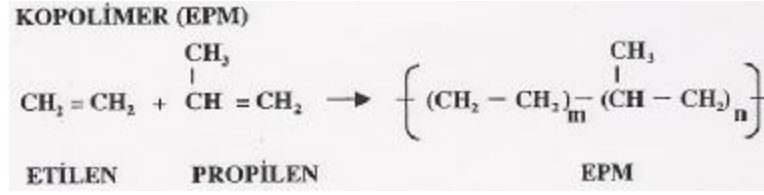
Ticari olarak ilk kez 1963 yılında üretilmeye başlanmıştır. EPM etilen ile propilenin kopolimerizasyonu ile üretilmektedir.

Kopolimer EPM amorf ve tamamen doymuş bir yapıdadır. Bu yapı koordinasyon katalizörlerinin varlığında, etilen ve propilenin kopolimerizasyonu sonucu elde edilir. Kopolimer EPM organik peroksitlerle çapraz bağlar oluşturur. Diğer polimerlerle karışabilme olanağı yoktur. Bu şekilde vulkanize edilmiş kopolimer oksidasyon ısı ve ozona karşı mükemmel dayanım gösterir.

Etilen-propilen kauçukların genel özellikleri şu şekilde sıralanabilir:

- Hava şartları ve ozona mükemmel dayanım,
- Isı ve oksidasyona çok iyi dayanım,
- Kimyasallara dayanım,
- Düşük ısılarda çok iyi elastik özellikler(etilen miktarına bağlı olarak),
- Mükemmel elektrik izolasyonu(yüksek dielektrik özellikler),
- Yüksek dolgu ve yağ alabilme özelliği(ekonomik karışımlar),

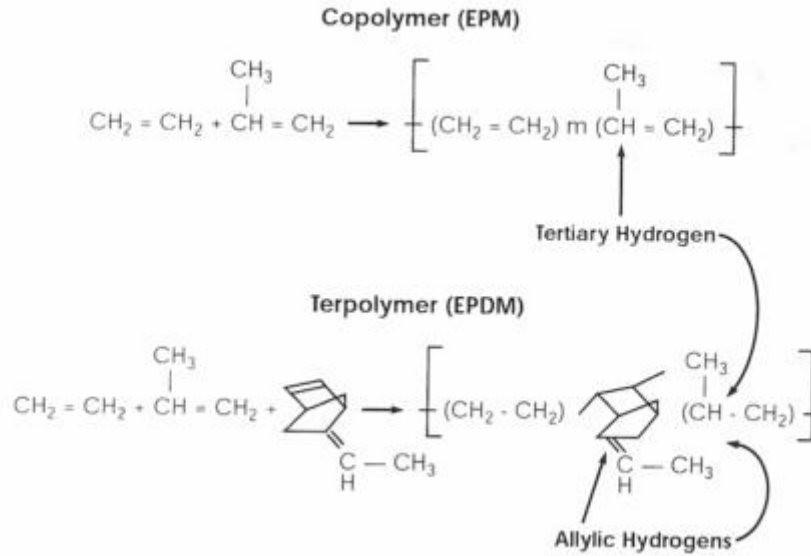
- Düşük yoğunluk(düşük gramajda mamul üretimi).



Şekil 1.12. EPM' in kimyasal formülü (Savran, 2001)

Reaksiyonda görüldüğü gibi etilen ve propilenin kopolimerizasyonu sonucu tamamen doymuş bir yapı oluşmakta yani zincirde çift bağ bulunmamaktadır.

Terpolimer EPDM, etilen ve propilenin yanı sıra üçüncü bir dienin reaksiyona katılması ile meydana gelmektedir. Dien'in reaksiyona katılması sonucu zincirde çift bağ yani doymamışlık oluşmaktadır. Bu durum peroksitlerin yanı sıra kükürtle vulkanizasyonu ve diğer polimerlerle karıştırılabilme imkanını sağlamaktadır.



Şekil 1.13. EPDM (dien monomer = Etilen nor boren(ENB))' in kimyasal formülü (ExxonMobil Chemical, 2000)

EPDM kauçukların genel özellikleri:

- Isı, ışık ve oksidasyona karşı mükemmel dayanıklılık gösterir.
- Yüksek dolgu ve yağ alabilme özelliğinden düşük maliyette karışımlar oluştururlar.
- Sulu ve konsantre asit ve alkalilere dayanıklılık gösterirler.
- Düşük yoğunluklu olduğu için hafif malzemeler üretmek mümkündür.
- İyi dielektrik özellikler vermektedir.

1.4. Dolgu Maddeleri

Kauçuklara kuru toz halinde katılan çok küçük tane boyutlu maddeler, ya güçlendirici(reinforcing agent) ya da dolgu maddeleri(filler) olarak tanımlanır. Bu maddeler kauçuğun kuvvetlendirilmesi, işlenebilme özelliklerinin geliştirilmesi, ekonomik karışımlar oluşturması ve renklendirebilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Dolgu maddeleri, tabii kauçuğun mastikasyonu yapılarak, bu maddeleri bünyesine alabileceği anlaşıldıktan sonra kullanılmaya başlanmıştır. Güçlendirici türde olanlar, kauçuğun fiziksel ve mekaniksel özelliklerinde, kuvvetlendirici etkiler yaparken, dolgu maddesi türünde olanlar genellikle formülasyonu ucuzlatmakta ve bazı proses işlemlerinde iyileştirici özellikler sağlamaktadır.

‘Güçlendirici Tesir’ sözcüğünden, polimer molekülleri ile etkileşime giren dolgu maddelerinin, karışımın fiziksel ve mekanik özelliklerini(kopma mukavemeti, modülüs, yırtılma ve aşınma mukavemeti) güçlendirmelerini anlıyoruz. Örneğin; hiçbir dolgu maddesi içermeyen saf SBR kauçuktan oluşan bir karışımın kopma mukavemeti değeri 25-30 kg/cm² olarak test edilmesine rağmen, belirli bir oran ve özellikte karbon siyahı ile takviye edilmesi halinde bu değer 200 kg/cm² ye ulaştığı görülmektedir. Dolgu maddesi miktarı, partikül boyutu ve yapısı, dolgu maddesi-karışım etkileşimi ve şişme ve proses teknikleri fiziksel özellikleri belirlemede anahtar faktörlerdir(Cho, 1997 : Deghaidy 2000’den).

1.4.1. Dolgu Maddelerinin Sınıflandırılması

Dolgu maddelerini, siyah ve beyaz dolgu maddeleri olarak iki sınıfa ayırmak mümkündür. Yapmış oldukları tesirlere göre de:

- Aktif dolgu maddeleri(güçlendirici) : karbon siyahı ve çöktürülmüş(presipite) silikalar
- Yarı aktif dolgu maddeleri(kısmen güçlendirici) : sodyum alüminyum silikat, kalsiyum silikat, talk, kaolin
- İnaktif dolgu maddeleri(güçlendirici etkisi olmayan) : kalsiyum karbonat(tebeşir)

1.4.2. Karbon Siyahları

Karbon siyahlarının kuvvetlendirici pigment olarak keşfi, 1904 yılında İngiltere’de Mote, Mathews ve diğer bilginler tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu gelişme sonucu, karbon siyahları 1910 yılında oto lastiği imaline girerek lastiğin kullanım ömrünü uzatmıştır.

Dünyada üretilen karbon siyahının %95 i kauçuk sanayinde tüketilmektedir. Kauçuk sanayi dışında plastik, boya maddesi, matbaa mürekkebi ve adsorban madde olarak kullanılmaktadır.

Metan gazı, ağır ve hafif petrol yağları ve aromatik hidrokarbonların kısmi yanması(az ve kontrollü oksijen ortamında) veya ısıl bozunması sonucu elde edilir. Küre şekline benzer parçacıkların (100-800 Å⁰ büyüklüğünde) koloidal olarak birbirine yapışması sonucu elde edilen kümelerdir. Tane büyüklükleri elektron mikroskobu ile ölçülmektedir. Tanecik ölçümü 1200-1500 arası partikülün 50000-75000 arası ölçüde büyütülmesi ile sağlanmaktadır.

1.4.3. Dolgu Maddelerinin Tanımlanması

Kauçuklarda kullanılan dolgu maddelerini tanımlayan başlıca özellikler şunlardır:

- Spesifik gravite,
- Tanecik büyüklüğü,
- Yüzey alanı,
- Yapı özellikleri.

Bunlara ek olarak dolgu maddelerinin vulkanizasyon işlemine etkisi bakımından aşağıdaki özelliklerinin bilinmesinde fayda vardır:

- Istıldıkları zaman meydana gelen ağırlık kaybı
- Kül miktarı
- Suda çözünebilen madde miktarı
- Asidik veya bazik olması,
- Nem miktarı.

Spesifik gravite : Kauçuktan elde edilen mamülün son ağırlığının belirlenmesi bakımından önemlidir. El topları bu konuya örnek olarak verilebilir. Yüksek spesifik graviteye sahip bir dolgu maddesinden yapılan ürünün, daha düşük spesifik graviteye sahip dolgu maddesinden yapılmış ürüne göre daha fazla dolgu maddesi harcaması gerektirdiğinden ağırlığı fazla olacaktır.

Tane büyüklüğü ve dağılımı: Tane büyüklüğü ve dağılımı, dolgu maddelerinin kauçuğu güçlendirmesi yönünden en önemli parametrelerden biridir. Dolgu maddelerinin tane büyüklüğü, nanometre cinsinden ifade edilmektedir. Bir nanometre, milimetrenin milyonda biridir. Dolgu maddelerinin tane büyüklüğü 1–5000 nanometre arasında değişmektedir. Kauçuğu güçlendirme özelliğine sahip olanlar 1-100 nanometre arasında tane büyüklüğüne sahiptir. Karbon siyahı taneleri ufaldıkça, birim hacimdeki yüzey artacağı için daha kolay ve daha fazla adsorbe edileceğinden, renk koyulaşır. Bu nedenle küçük taneli karbon siyahları, daha koyu siyah renkte olurlar.

Yüzey alanı : Dolgu maddelerinin kauçuğu güçlendirme özelliklerinden bir diğeri, yüzey alanıdır. Yüzey alanı, tanecik büyüklüğü ve gözenekliliğin bir fonksiyonudur. Yüzey alanı, kaç gram dolgu maddesinin yüzeyinin bir metrekare olduğunun ifadesidir. Bunun dışında, birim hacimdeki dolgu maddesinin yüzey alanını ifade eden hacimsel spesifik alanda kullanılmaktadır(m^2/cm^3).

Yapı özelliği : Dolgu maddelerini oluşturan taneciklerin birbirlerine eklenerek uzun zincirler halinde üç boyutlu kümeler oluşturması sonucunda dolgu maddesi bir yapı kazanmaktadır. Karbon siyahları için bu yapı üretim sırasında gaz fazda oluşmakta ve üretim şartlarına göre değişmektedir. Karbon siyahı dışındaki dolgu maddelerinde bu yapı, taneciklerin küresel şekillerini kaybederek, deforme olmasıyla ve yeni kümeler meydana getirmesi ile oluşmaktadır. Deformasyon ve küme oluşumu ne kadar fazla ise yapı da o kadar fazla olmaktadır.

1.5. Yumuşatıcılar

Yumuşatıcılar, kauçuk sanayinde, dolgu maddeleri ile birlikte, bir karışımın iskeletini oluşturur. Dolgu maddelerinden sonra en çok kullanılan malzemelerdir. Yumuşatıcı kavramını, esas itibariyle, işlem kolaylaştırıcı yönüyle ele almak gerekir. İşlem kolaylaştırma prosesin çeşitli kademelerinde karışıma çıkmaktadır :

- Yumuşatıcılar, polimer ve dolgu maddelerini ıslatarak karıştırma sırasında meydana gelen sürtünmeleri azaltır. Bu şekilde mekanik aşınmalar azaltılmış olur.
- Karıştırma sırasında, karışımın viskozitesini düşürerek, karıştırma enerjisini azaltır. Bu şekilde enerji tasarrufu sağlanmış olur.
- Dolgu maddelerinin ve kimyasallarının karışım içerisinde kolayca dağılımını sağlayarak, homojen kısımlar oluşmasını sağlar.
- Karışımın akışkanlığını arttırarak, işlenmesini kolaylaştırır.
- Karışımın yapışkanlığını arttırır.
- Düşük karıştırma ısıları sağlayarak, ön vulkanizasyon tehlikesini azaltır.
- Yüksek oranda dolgu maddeleri ile birlikte kullanıldığında, karışımın maliyetini düşürür.
- Karışımın fiziksel özelliklerinde değişiklikler meydana getirir (sertlik, uzama, elastikiyet ve düşük sıcaklık özellikleri).

1.5.1. Yumuşatıcıların Sınıflandırılması

Yumuşatıcılar, polimer ile yaptıkları etkileşim özelliklerine göre sınıflandırıldığı gibi menşesine göre de sınıflandırılabilir. Burada fiziksel ve kimyasal yumuşatıcılar olarak iki kısımda ele alınacaktır.

Kimyasal yumuşatıcılar : Kauçuğun kimyasal yolla yumuşatılmasına ‘peptizasyon’ katılan kimyasal maddelere ‘peptizer’ adı verilir. Peptizasyon sonucu kauçuğun viskozitesi düşürülerek dolgu ve kimyasalların dağılımı kolaylaştırılmaktadır. Peptizer olarak kullanılan maddeler : fenil hidrazin tuzları, aromatik merkaptanlar difenil disülfid ve alkil aril sülfonatlardır.

Fiziksel yumuşatıcılar : İsminden de anlaşılacağı gibi fiziksel yumuşatıcılar, karışımın ve vulkanize olmuş mamülün özelliklerine, önemli ölçüde etkiler yaparlar. 100 phr kauçuk esasına göre 5-20 phr arasında kullanılırlar. 20 phr üzerinde kullanıldığı zaman, ucuzlatıcı görevi görürler. 3 kısımda incelenirler:

1-Petrol Türevli Mineral Yağlar : Yumuşatıcılar arasında ucuz olması ve kolaylıkla polimer yapısına katılması nedeniyle, en çok kullanılan yağ grubudur. Karbon atomlarının diziliş şekillerine göre üçe ayrılır.

- Parafinik yağlar
- Naftenik yağlar
- Aromatik yağlar

2-Tabii Yağlar : Tabii yağlar, hayvansal ve bitkisel yağlar olmak üzere iki kısma ayrılır. Pamuk yağı, ay çiçek yağı, fındık yağı gibi bitkisel yağlar ile don yağı gibi hayvansal yağlar, ekstrüzyon kolaylaştırıcı özelliktedir ve yüzey parlaklığı sağlar.

3-Sentetik Yağlar : Fiyatlarının pahalı olması nedeniyle mineral yağlara göre daha az miktarda kullanılır. Genellikle polar yapıda olduklarından, polar NBR ve CR karışımlarında kullanılır. Hem karışımın fiziksel özelliklerine, hem de işlenebilme özelliklerine önemli etkiler yaparlar. Kauçuk karışımlarında genellikle 5-30 phr oranında kullanılırlar. Çeşitli fosfat, eter, thioeter, ester gruplarından oluşmuş yağlardır. DOP(dioktil ftalat), DBP(dibutil ftalat), DINP(diisono ftalat) en çok kullanılan yağlardır.

1.6. Proses Kolaylaştırıcılar

Kauçuk malzeme üretimi, hammaddenin depolama anından, mamulün oluşumuna kadar, bir seri işlemi kapsamaktadır. Her üretim kademesinde değişik zorluklar çıkabilmektedir. Bu zorlukları gidermek amacı ile proses kolaylaştırıcılar ya da diğer bir ifade ile proses yardımcı maddeleri geliştirilmiştir. Proses yardımcı maddelerinin işlevleri, yumuşatıcılara benzediği halde, karışıma düşük oranda katılmaları ve fiziksel özelliklere çok az tesir etmeleri nedeniyle farklılıklar göstermektedir.

Proses yardımcı maddelerini şu şekilde sınıflandırabiliriz:

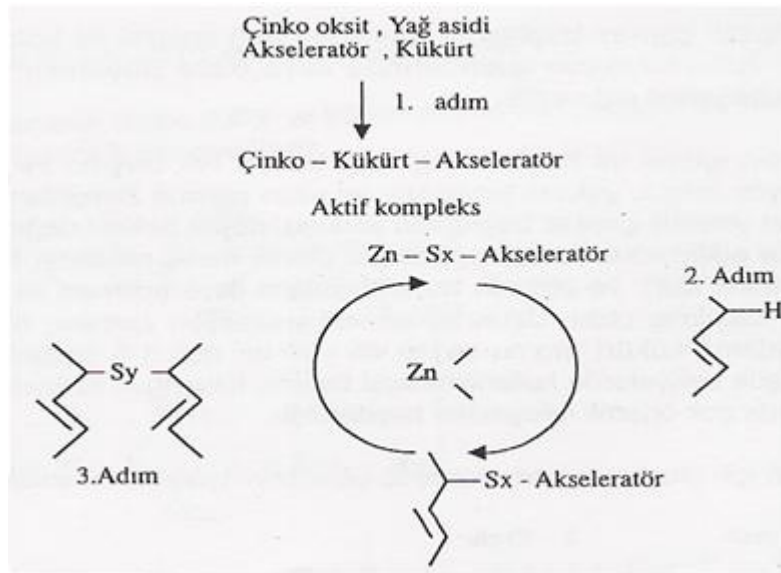
- Dağıtıcılar(dispergatörler),
- Akışkanlık arttırıcı maddeler,
- Mastikasyon yardımcı maddeler(peptizerler),
- Yapışkanlık arttırıcılar,
- Homojene edici maddeler,
- Kauçuk bağlı kimyasallar,
- Kalıp ayırıcılar,
- Özel amaçlı sentetik yumuşatıcılar.

1.7. Aktivatörler

Vulkanizasyon için hızlandırıcı(akseleratör) adı verilen organik maddelere ihtiyaç vardır. Vulkanizasyon işlemi hızlandıran ve çoğu zaman fiziksel özelliklere önemli ölçüde etki eden bu maddeler, işlevlerini tam olarak yerine getirebilmeleri için, ilave katılara gereksinim duyarlar. Hızlandırıcı aktivasyonu sağlayan bu maddelere, aktivatör denir. Aktivatör olarak kullanılan en önemli madde çinko oksittir.

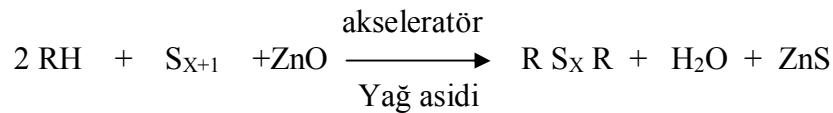
1.7.1. Çinko Oksit

Kauçuk karışımına katılma oranı genellikle 2-10 phr arasındadır. Çoğunlukla 5 phr oranında kullanılan ve yüksek derecede aktive etme özelliğine sahip bir aktivatördür. Kauçukta ilk zamanlarda dolgu maddesi olarak kullanılmış daha sonra aktivatör olarak önem kazanmıştır. Stearik asitte aktivasyonun bir parçasıdır. Görevi, çinko oksidin, kauçukta çözünürlüğünü arttırmaktır. Çinko oksitin vulkanizasyon sistemindeki aktifliği aşağıdaki şemada gösterilmektedir.



Şekil 1.14. Çinko oksitin vulkanizasyon sistemindeki aktifliği (Savran , 2001)

Basitleştirilmiş reaksiyon:



RH : Kauçuk hidrokarbon

R S_X R : Kükürt ile çapraz bağlanmış kauçuk hidrokarbon

Bu sülfürleşme reaksiyonu, akseleratör, kükürt ve çinko oksit tarafından sağlanmaktadır ve 'precursor' adını alır.

1.8. Hızlandırıcılar (Akseleratörler)

Hızlandırıcılar adından da anlaşılacağı gibi vulkanizasyon hızını arttırarak mamül özelliklerine olumlu etkiler yapan maddeler olarak tanımlanır. Farklı kimyasal yapıda olduklarından, vulkanizasyon sırasında farklı etkiler meydana getirebilmektedir.

Organik hızlandırıcıların temel etkileri aşağıda sıralanmaktadır:

- Kükürtle birlikte kullanıldığı zaman çapraz bağlanma reaksiyonunu hızlandırmaktadır. Bu şekilde kısa ekonomik pişme zamanları oluşur. Mamulün yaşlanmaya karşı direnci artar.

- İki veya daha fazla hızlandırıcı bir arada kullanıldığı zaman birbirlerini kuvvetlendiren bir etki oluşur. Farklı hızlandırıcı kombinasyonları ile kullanım oranları ayarlanarak, vulkanizasyon başlangıcı ve devamı ile ilgili çok iyi özellikler sağlanabilmektedir.

- Hızlandırıcı etkisi ile düşük kükürt kullanılarak sağlanan vulkanizasyon işlemlerinde kauçuk mamülün ısı dayanımı, dinamik özellikleri ve yaşlanma özelliklerinde optimum iyileşmeler sağlanmaktadır.

Hızlandırıcıları vulkanizasyondaki etkilerine göre çok hızlı, orta hızlı ve yavaş olmak üzere üç grupta toplayabiliriz.

DİTHİO KARBAMAT HIZLANDIRICILAR

Çinko dietil dithio karbamat	ZDEC
Çinko dibutil dithio karbamat	ZDBC
Çinko dimetil dithio karbamat	ZDMC
Çinko dibenzil dithio karbamat	ZBEC

Çok hızlı
(ultra hızlandırıcılar)

KSANTATLAR

Çinko isopropil ksantat	ZIX
Çinko butil ksantat	ZBX

Çok hızlı
(ultra hızlandırıcı)

THİURAMLAR

Tetra metil thiuram monosülfür	TMTM
Tetra metil thiuram disülfür	TMTD
Tetra etil thiuram disülfür	TETD

Orta hızlı
(yarı ultra hızlandırıcı)

TİAZOLLER**A-MERKAPTOLAR**

Merkapto benzo thiazol	MBT
Dibenzo thiazil disülfid	DM
Çinko 2 merkapto benzo thiazol	ZMBT

B-SÜLFENAMİDLER

N- sikloheksil-2 benzothiazil sülfenamid	CBS
N- tert-butil-2-benzothiazil sülfenamid	TBBS

Yavaş

ALDEHİD AMİNLER

Hexa metilen tetramin	HEXA
-----------------------	------

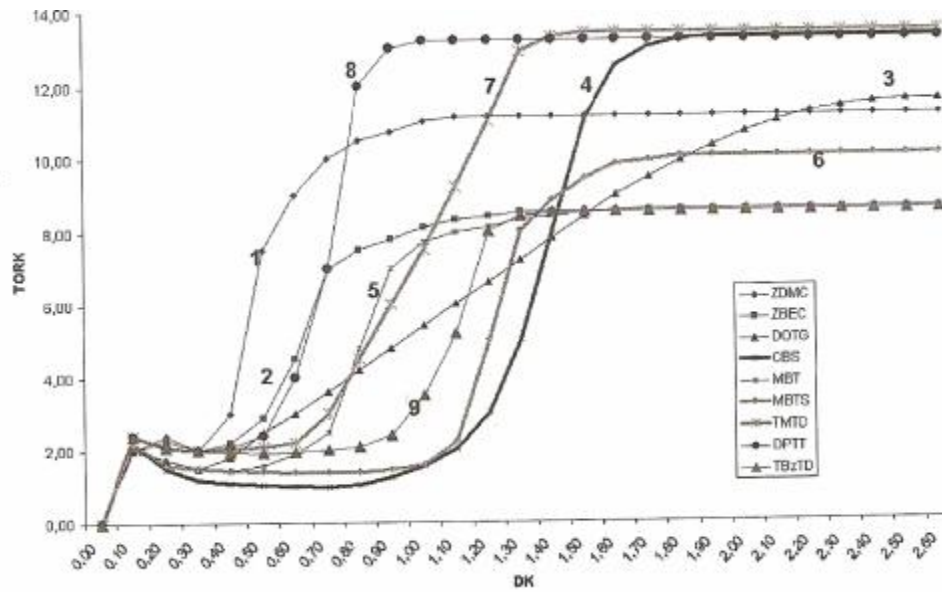
GUANİDİNLER

Difenil guanidine

DPG

Di-o-toly guanidine

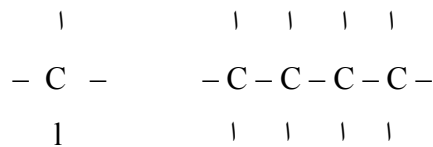
DOTG



Şekil 1.15. Farklı akseleratörlerin vulkanizasyon üzerine etkisi (Standart Profil eğitim notları ; Vulkanizasyon(LAM 10) , 2002-2005)

1.9. Vulkanizasyon

Kauçuk, katkı maddeleri ile karıştırıldığı zaman plastik haldedir. Dış bir kuvvete maruz bırakılırsa deforme olur ve bulunduğu kabın şeklini alır. Polimer yapısına bir benzetme yapalım ve bunu bir ip modeline benzetelim. Bu ip parçasının her bir noktasına bir karbon atomu yerleştirilmiş olsun.



Karbon atomu

Polimer

Kauçuk yukarıda gösterilen ip modelinin binlercesinin, milyonlarcasının bir arada bulunduğu bir yapıya sahiptir. Bu yapı, karbon siyahı gibi dolgu taneciği üzerinde düğümlenir ve birbirlerine dolanarak daha dirençli bir hale gelir. Dolgu tanecikleri homojen bir şekilde kauçuk molekülleri arasına dağılarak, polimer molekülleri tarafından sarılır. Bu şekilde oluşan bağlanmalar, kauçuk yapısının sağlamlaşmasına ve bir çığlık kuvveti oluşmasına sebep olur(çığ hamur mukavemeti, green strength).

Hamur çığ ve plastik olduğu halde mukavemeti artmıştır. Model ipin belirli yerlerinden komşu iplere veya kendisinin başka noktalarına köprüler atılmış olsun. Bu işlem en boy gibi iki boyutta olursa bir bez ya da halı dokumasındaki çözgü ve atkı modelini andırır. Bunun üç ya da daha fazla boyutlusunu, her yönde olanını gözümüzde canlandıralım. Kauçuk hamuru ısıtılarak bir enerji yüküne maruz kalırsa, bu çok yönlü atkılarla polimer birbirine bağlanır ve hamur plastik halden elastik hale dönüşür.

Elastik haldeki bu yapı, bir dış kuvvete maruz bırakılsa bile bu kuvvete karşı bir direnç gösterir ve kuvvet ortadan kaldırılırsa, eski haline dönmeye çalışır.

Plastik haldeki kauçuk hamurunun, dışarıdan tatbik edilen bir enerji ile elastik hale dönüşme işlemine vulkanizasyon denir.

Vulkanizasyon, uzun bir miktar yer değiştirme enerjisine sahip moleküllerin, çapraz bağlarla birbirine bağlanıp meydana gelen ağ örgüsü sayesinde yer değiştirmeyen bir yapının elde edilmesidir.

1.9.1. Polimer vulkanizasyona nasıl elverişli olur

Vulkanizasyon bir çapraz bağlanma işlemidir. Polimerin, karbon atomları arasındaki çapraz bağ köprüleri, vulkanizasyonda kükürt ile sağlanmaktadır. Köprünün kurulabilmesi için, köprünün uçlarının bağlanacağı uygun yerlerin var olması gerekir.

Her bir noktada C atomları olduğunu biliyoruz. Karbon atomlarının uzayda dört kolu vardır. İki kolu polimerdeki komşu karbon atomuna, diğer iki kolu ya başka

atomlara ya da polimerin yan kollarındaki komşu atomlara bağlı olabilir. Bir diğer şık, bu kollardan birinin komşu karbon atomu ile ikinci bir bağ kurmasıdır.



Karbon atomları arasındaki tek kollu bağ, doymuşluk; çift kollu bağ, doymamışlık durumunu ifade eder.

Vulkanizasyon reaksiyonu, çift kollu; yani, doymamış C atomları üzerinde olur. Köprü başları bu karbon atomlarıdır. İkinci bağ, birincisinden daha zayıftır ve kopabilir. Kopmaya hazır hale gelen bu bağların azlığı ve çokluğu, vulkanizasyon kabiliyetini gösterir. Polimerdeki bu bağları koparabilecek, bu noktalara kendisini bağlayacak ve köprüler kurabilecek maddelere ihtiyaç vardır. Bu maddelere ana vulkanizasyon maddesi denir ve en önemlisi kükürttür.

Kükürt atomunun sembolü 'S' dir. Kristalde sekiz adet kükürt atomu bulunur. Bu sekiz kükürt atomu halka şeklinde birbirine bağlanarak kükürt molekülünü meydana getirir. Bunlar belli bir enerji ile birbirlerine bağlanmıştır.



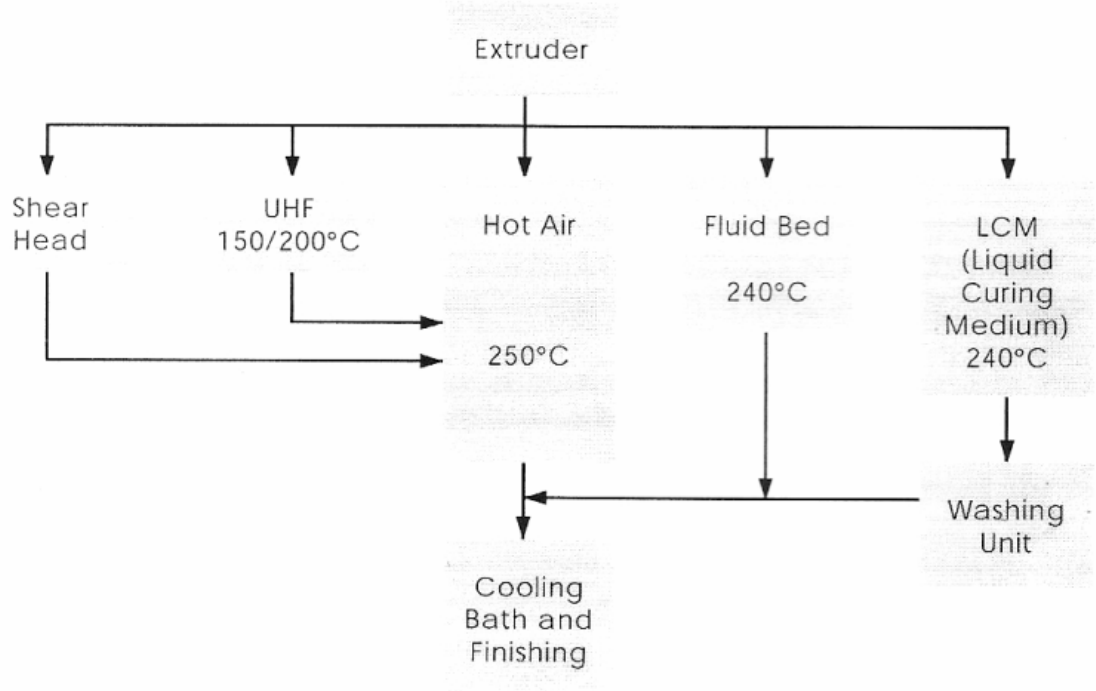
Kükürt atomu

Kükürt halkası

Uçları açılmış kükürt molekülü

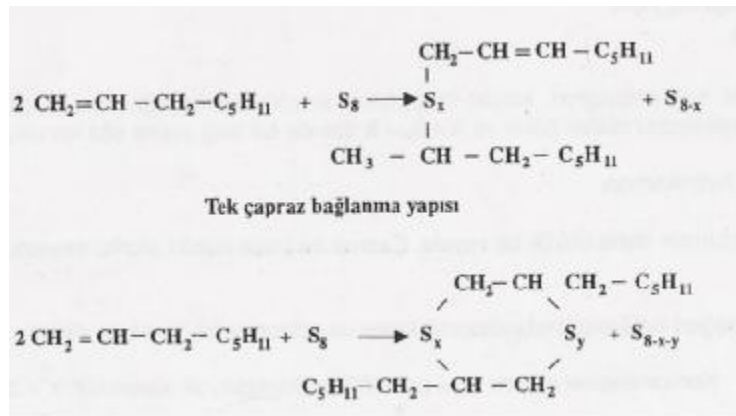
Vulkanizasyon işlemi sırasında, bu enerjinin üzerinde bir etki oluşur ve bağ kırılması meydana gelir. Halka şekli bozularak, düz bir zincir yapısı oluşur. Kükürt aktif hale gelir. Uçları açık ve aktif kükürt atomları doymamış (=C=) bağlarını kırarak bir enerjiye sahiptir. Kükürt zinciri kırılan doymamış bağın boşalan C atomuna bağlanır; zincirin diğer ucundaki aktif kükürt, başka veya komşu

polimerdeki uygun bir karbon atomuna bağlanırsa köprü kurulur. Köprüdeki kükürt atomu birden fazla olabilir(Sx).



Şekil 1.16. Sürekli vulkanizasyon proses şeması (Exon Mobil Chemical ; 2000)

1.9.2. Vulkanizasyon Mekanizması



Şekil 1.17. Vulkanizasyon mekanizması (komşu (vicinal) çapraz bağ yapısı) (Savran , 2001)

Çapraz bağlanma özelliği, vulkanizasyonu sağlayan maddenin miktarına, aktivitesine ve reaksiyon zamanına bağlıdır. Bu özellik vulkanizasyon derecesi ve çapraz bağlanma yoğunluğu olarak ifade edilir.

En çok kullanılan kükürt vulkanizasyonunda, diğer katkı maddelerinin, özellikle kullanılan hızlandırıcıların cins ve miktarına bağlı olarak farklı çapraz bağlanma şekilleri oluşabilmektedir. Vulkanize kauçuğun özellikleri büyük ölçüde çapraz bağlanma şekline ve yoğunluğuna bağlıdır.

Genel olarak vulkanizasyon, kükürt ile polimer zincirleri arasında oluşan çapraz bağlanma reaksiyonu olarak bilinir ve **R-S_x-R** tipinde bir bağ yapısı sözkonusudur.

R= Kauçuk hidrokarbon,

x= Bir veya birden daha büyük bir sayıdır. Çapraz bağdaki kükürt atomu sayısını belirtir.

Ortalama x değeri, kullanılan hızlandırıcının tipine ve miktarına bağlı olarak değişir.

C-S_x-C Konvansiyonel sistem veya polisülfür vulkanizasyon sistemidir. X>2

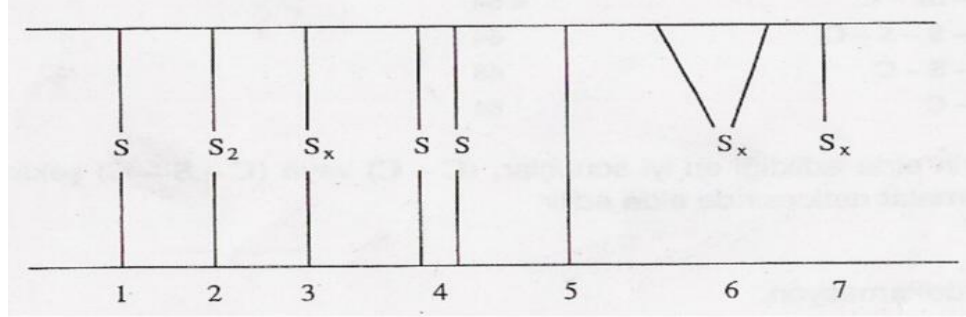
C-S-S-C Yarı etkili vulkanizasyon sistemi(semi-EV), disülfür çapraz bağlanma şeklindedir.

C-S-C Etkili vulkanizasyon sistemi(EV), düşük kükürt ile veya kükürt olmaksızın kükürt vericilerle sağlanan, mono sülfür veya disülfür çapraz bağlanma şeklidir.

C-C Peroksitle yapılan vulkanizasyon sistemidir. Karbon-karbon çapraz bağlanma şeklidir.

Yukarıda belirtilen bağ tiplerinin bağ enerjileri şu şekildedir.

<u>Bağ Tipi</u>	<u>Bağ Enerjisi(kcal/mol)</u>
-C -S _x -C	<64
-C -S - S - C	64
-C - S - C	68
-C - C	84



Şekil 1.18. Çeşitli çapraz bağlanma türleri (Savran, 2001)

Aşağıdaki özelliklerin elde edildiği en iyi sonuçlar (C-C) veya (C-S-C) şeklinde, kısa çapraz bağlanmalar neticesinde elde edilir.

Kalıcı deformasyon

Baskı altında kalıcı deformasyon

Isı stabilitesi

Reversiyon dayanımı

Aşağıdaki özelliklerin elde edildiği en iyi sonuçlar (C – S_x- C) şeklinde uzun çapraz bağlanmalar neticesinde elde edilir.

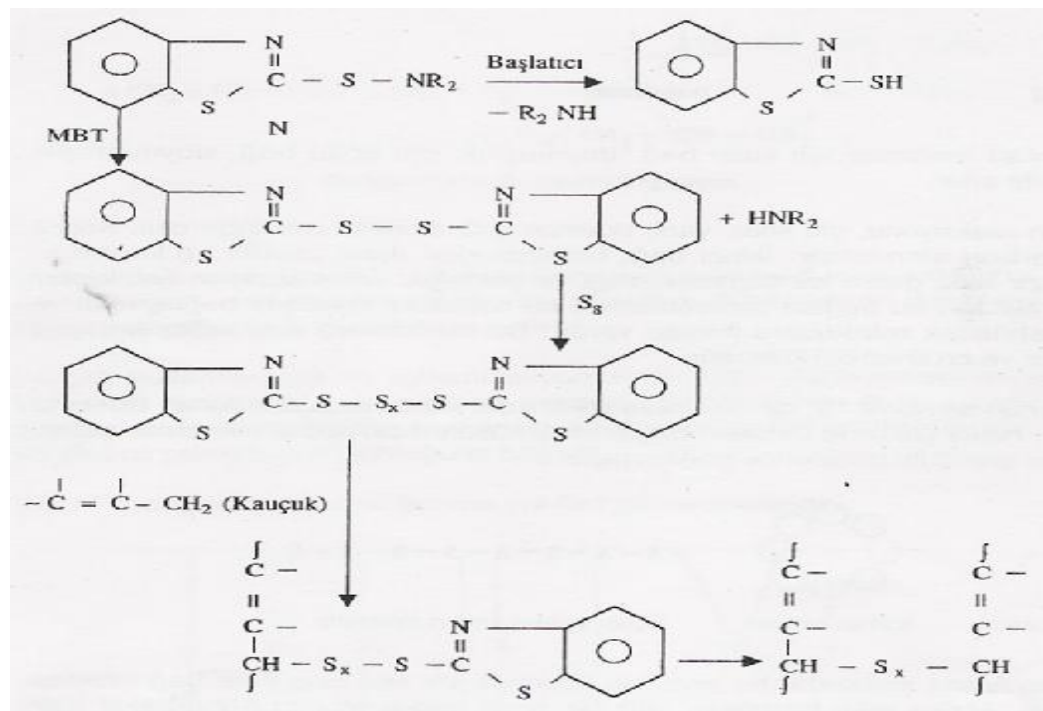
Kopma mukavemeti

Aşınma dayanımı

Yorulmaya dayanı

1.9.3. Vulkanizasyon Sistemi

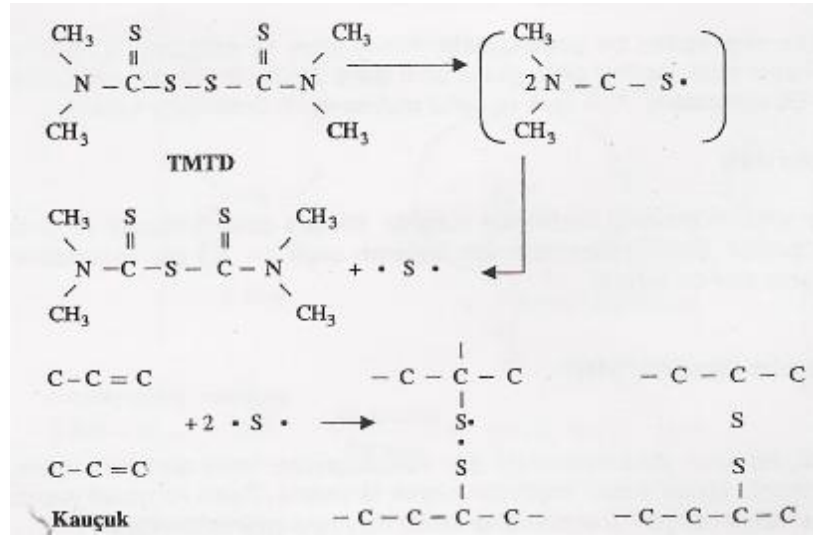
1.9.3.1. Konvansiyonel Sistem: (C – S_x – C) MBT / Kükürt Vulkanizasyonu



Şekil 1.19. Konvansiyonel vulkanizasyon mekanizması (Savran, 2001)

1.9.3.2. Kükürt Verici Sistem (C – S – C) (TMTD Vulkanizasyonu)

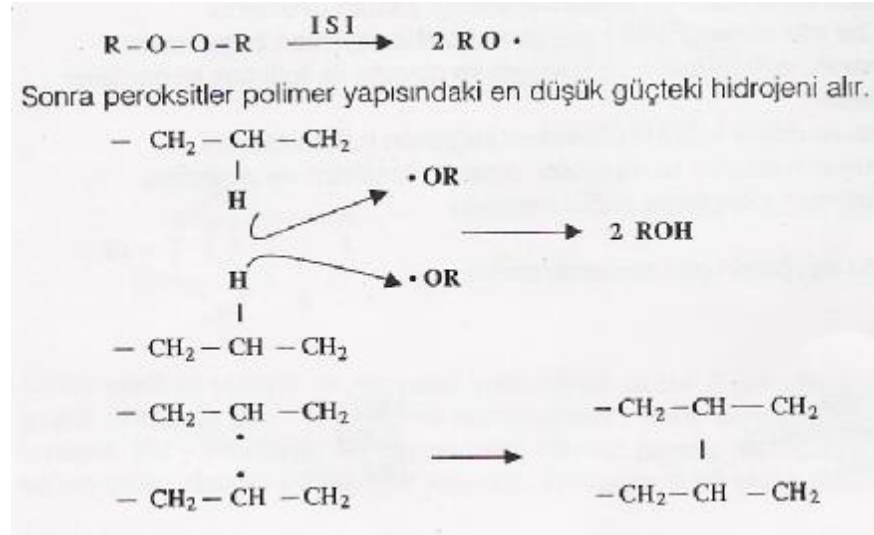
TMTD ısı ile parçalanarak mono sülfür ve kükürt atomu vermektedir. Bu kükürt çapraz bağlanma reaksiyonunda kullanılmaktadır.



Şekil 1.20. Etkili vulkanizasyon mekanizması (Savran , 2001)

1.9.3.3. Peroksit Vulkanizasyonu: (C – C)

Peroksitli çapraz bağlayıcılar genelde R-O-O-R yapısındadır. Burada R bir hidrokarbon grubudur. Peroksit ısıtıldığında aşağıdaki reaksiyon oluşur.



Şekil 1.21. Peroksit vulkanizasyonu mekanizması

1.9.4. Vulkanizasyon Teknikleri

Vulkanizasyon işlemi, değişik teknikler kullanılarak basınç ve yüksek sıcaklık altında gerçekleştirilir. En önemli vulkanizasyon metotları;

- Pres vulkanizasyon
- Açık vulkanizasyon
- Sürekli vulkanizasyon
- Soğuk vulkanizasyon

1.9.4.1. Pres Vulkanizasyon

Adından da anlaşılacağı üzere, pres vulkanizasyon ısı ve basınç destekli kalıplarda yapılır. Vulkanizasyon presi hidrolik basınçla ayrılan iki veya daha fazla

plaka içerir. Bu plakalar buhar ya da elektrikle ısıtılır. Kauçuk parçası ısıtılmış plakalar arasında, basınç altında ve değişik kalıplarda vulkanize edilir.

Kalıplama prosesi üç başlık altında sınıflandırılabilir:

1. basınç-sıkıştırma kalıplama
2. transfer kalıplama
3. enjeksiyon kalıplama

1.9.4.1.(a) Basınç Kalıplama

Kalıbın her bir boşluğu vulkanize olmamış parçalarla doldurulur. Daha sonra kalıp kapatılır ve yerleştirilir. Sıcaklık ve basınç altında parça akışkan hale gelir ve kalıbı doldurur. Kalıp özel kalıplama sıcaklığında belli bir zaman basınç altında kapalı tutulur. Daha sonra kalıp alınır, açılır ve parça çıkarılır.

Bu metodun dezavantajı, doğru bir şekilde kesim yapmayı ve her bir boşluk için yeterli miktarda parça tartmayı gerektirmesidir. Fazla parça koymak ya da boşluklara yanlış yerleştirmek çizgi oluşumu, kabarcık ya da dolgunsuz kısımlar gibi kusurlara neden olabilir. Fazla materyal kullanımı yalnızca atık oluşturmakla kalmaz, aynı zamanda kalıptan çıkarılması daha zor olan ağır yanma (heavy flash) ya neden olur. Diğer bir dezavantaj ise, pişme süresinin daha uzun olması ve kalıbı doldurup boşaltmak için daha fazla çalışma gerektirmesidir.

1.9.4.1.(b) Transfer Kalıplama

Basınçlı kalıplamadan farkı, hamurun kalıp boşluğuna bir delikten geçerek transfer edilmesidir. En basit transfer kalıplama piston, silindir ve kalıp boşluğu olmak üzere üç parça içerir. Vulkanize olmamış hamur parçası silindirin içine yerleştirilir ve pistonu basınç uygulanarak hamur kalıp boşluğuna itilir. Hamur kalıp boşluğun giderken kuvvete maruz kalıp akışkan hale geldiğinden pişme süresi kısalmır. Hamur piştikten sonra kalıp çıkarılır ve arta kalan pişmiş hamur silindirden alınır.

Tüm transfer kalıpları silindirin içindeki pişmiş hamur atıklarından ayrılır. Bu ek maliyet, daha kısa pişme süresini ve azaltılmış parça hazırlama maliyetlerini karşılar.

1.9.4.1.(c) Enjeksiyon Kalıplama

Enjeksiyon kalıplama, kauçuk parçasına kuvvet uygulanarak, bir boyundan kapalı kalıp boşluğuna hamurun verilmesi yönüyle transfer enjeksiyona benzer. Hamur şeridi ısıtılmış silindir içine beslenir ve bir vida ile mastike edilir. Kuvvetler kalıp boşluğuna giden hamuru ön ısıtmadan geçirir. Sonuç olarak kauçuk parçaları çok kısa bir sürede vulkanize olabilir(30-60 sn). Enjeksiyon kalıplamanın diğer avantajları; parça hazırlama maliyetlerinin azaltılması ve daha düşük pişmiş hamur atığıdır.

1.9.4.2. Açık Vulkanizasyon

Açık vulkanizasyon sıcak hava ya da buhar içinde gerçekleştirilebilir. Sıcak hava fırınlarında yapılan vulkanizasyon, sıcak havanın zayıf ısı transferinden dolayı çok verimli değildir ve oksijenin neden olduğu yaşlanmayı önlemek için daha düşük sıcaklıklarda uzun vulkanizasyon süresi gerektirir.

Açık buhar vulkanizasyonu; içine parçanın yerleştirilip buhar verildiği, ısıtma ceketli otoklav olarak adlandırılan geniş konteynırlarda yapılır. Sıcak havadan farklı olarak doygun buhar daha iyi ısı transferi sağlar ve inert gaz gibi davranır. Sonuç olarak yüksek sıcaklıklarda daha kısa pişme süreleri mümkündür. Açık buhar pişirme hortum, kablo ve şerit gibi ekstrüde olmuş ürünlerde kullanılır.

1.9.4.3. Sürekli Vulkanizasyon

Bu proste kauçuk parçası şekillendirilir ve tek-hat operasyonuyla pişirilir. Sürekli vulkanizasyonun bir çok metodu vardır ve hepsi aynı ilkeye sahiptir; şekillendirilmiş pişmemiş ürün pişme ortamı boyunca transfer edilir. Pişirme ortamı

sıvı, sıcak hava, buhar, mikrodalga ve infrared ve yüksek enerjili radyasyon olabilir. Sürekli vulkanizasyon genellikle ekstrüde olmuş ürünler; elektrik tesisatı kaplamaları, konveyör kemerleri ve döşemeler için kullanılır.

Sıvı banyo içinde sürekli vulkanizasyon LCM(liquid curing method) olarak adlandırılır. Bu proste, ekstrüdat(yarı mamül) ekstrüderden çıkar çıkmaz sıcak banyoya girer. Banyo sıcaklığı 200-300 °C arasındadır. Uygun bir ısıtma ortamı tuz karışımı, poliglikoller, silikon yağı ve metal alaşımı içerir. En sık kullanılan tuz karışımı %53 potasyum nitrat, %40 sodyum nitrit ve %7 sodyum nitrat içerir.

Sıcak hava tünelleri ince materyallerin sürekli pişirimi için kullanılabilir. Sıcak hava pişiriminin alternatif bir formu da, sıcak hava ve buhar içerisinde asılı olarak bulunan küçük cam baloncuklardan oluşan akışkan yatak kullanımudur. Burada ısı transferi yalnız sıcak hava ile olandan oldukça büyüktür.

Buhar tüplerinin içinde sürekli vulkanizasyon, başlıca kablo endüstrisinde kullanılır. Kauçuk ekstrüderden geçtikten sonra tele sarılır ve hemen ardından kablo, basınç altında buhar içeren tüplerden geçirilir.

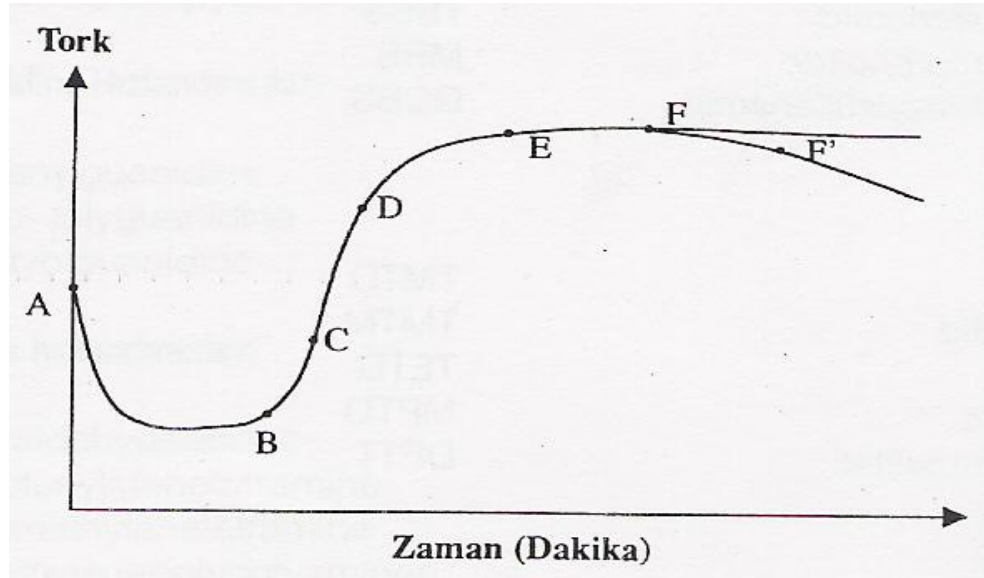
Konveyör kemerleri ve zemin kaplamaları gibi düz kauçuk eşyalar rotor pişirme metodu ile sürekli vulkanize edilir. Bu proses geniş çelik bantlar kullanımı gerektirir.

Mikrodalga enerjisi ya da UHF(ultrahigh frequency fields), ön ısıtma için ya da geniş veya düzgün olmayan çapraz bölgeler içeren kauçuk parçalarının vulkanize edilmesinde kullanılabilir. Mikrodalga genellikle ekstrüdatın hızlıca vulkanizasyon sıcaklığına getirilmesi için kullanılır. Daha sonra vulkanizasyon işlemi, sıcak hava gibi diğer bir vulkanizasyon ortamından geçirilerek tamamlanır. Bununla birlikte bu proses; polar olmayan materyaller mikrodalga enerjisiyi absorbe etmediği için polar kauçuk karışımları gerektirir. Sıcak hava veya buhardan farklı olarak mikrodalga enerji ile ısıtma işleminde ısınma materyalin iç kısımlarından dış yüzeye doğru gerçekleşir. Atom ve moleküller mikrodalga enerji tarafından uyarılır ve ısı materyalin tüm kalınlığına hızlı bir şekilde yayılır.

1.9.4.4. Soğuk Vulkanizasyon

İnce materyaller oda sıcaklığında sülfür monoklorit(S_2Cl_2) buharlarına maruz bırakılarak vulkanize edilebilirler. Bununla birlikte oda sıcaklığında vulkanizasyonu sağlayan ultra akseleratörler bu pişirme ajanlarının yerini almıştır.

1.9.5. Vulkanizasyon Eğrisi

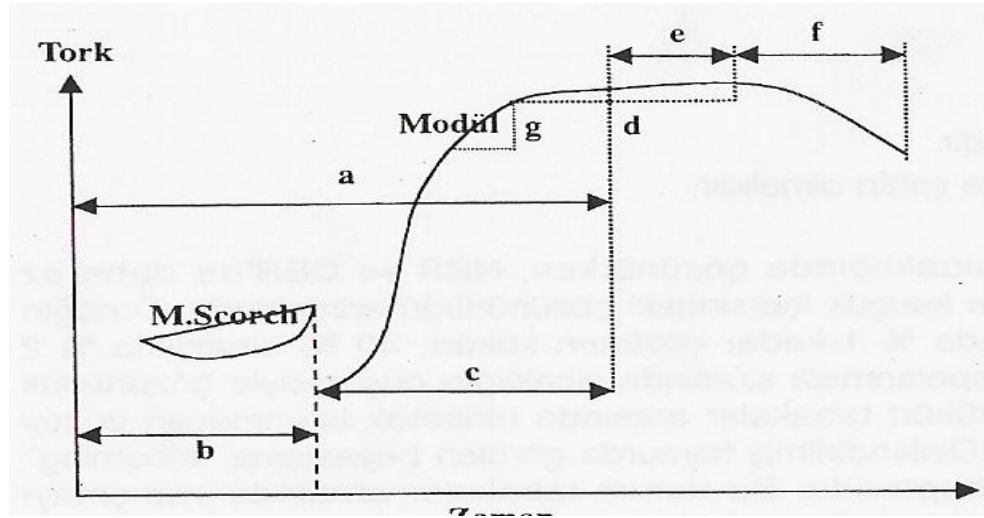


Şekil 1.22. Vulkanizasyon eğrisi (Savran , 2001)

- AB : Akma zamanı (hamur plastiktir, yumuşar ve kalıba akar)
- BC : Yanma zamanı (kükürt halkası açılarak polimeri etkilemeye başlamıştır)
- CD : Yetersiz vulkanizasyon (çapraz bağlanmaların başladığı zaman. Kükürt halkası açılıp yeni bağlar kuruyor)
- DE : Optimum vulkanizasyon (vulkanizasyon için en uygun zaman)
- EF : NBR'de sertleşme, kükürt bağlarının kısalması ve esnekliğin azalması.
- EF' : NR'de karbon karbon bağlarının açıldığı durum ve fiziksel özelliklerde düşme.

Bu eğrinin en önemli parçası CD parçasıdır. CD parçasının eğimi, vulkanizasyon hızını verir. Eğim ne kadar dik ise, vulkanizasyon o kadar hızlı olur. AB'nin uzunluğu çalışma emniyetini ifade eder. Tercih edilen uzun akma zamanı ve dik CD eğrisidir.

1.9.6. Vulkanizasyon Değişkenleri



Şekil 1.23. Vulkanizasyon değişkenleri (Savran , 2001)

- a** : Pişme zamanı, optimum pişmeye ulaşmak için geçen zamandır.
- b** : Scorch(pişmeye başlama) zamanı, ısıtma zamanı başlangıcı ile pişme başlangıcı arasındaki zamandır.
- c** : Vulkanizasyon zamanı, pişme başlangıcı ile optimum pişme arasındaki zamandır.
- d** : Optimum pişme, genellikle maksimum kopma mukavemetinin %90'ına ulaşmak için geçen zamandır.
- e** : Plato etkisi, pek çok gerilme-esneme eğri seviyesinin maksimuma yaklaşması ve gerilmenin (veya esnemenin) bir zaman aralığında sabit kalmasıdır.

f : Geri dönüş, özellikle kükürtle pişirilen yüksek doymamış elastomerlerde ısıtma ve vulkanizasyonun , optimum pişmeye ulaşmak için gerekenden daha fazla yapılmasıdır. Gerilim değerinin düşmesine sebep olur.

g : Pişme hızı, vulkanizasyon eğrileri genellikle, yavaş bir reaksiyon periyodunu takip eden hızlı bir reaksiyon sürecini ve derece derece yavaşlayan bir reaksiyon periyodu gösterirler. Pişme hızı, hızlı bir reaksiyon periyodu anındaki vulkanizasyon eğrisinin eğimi olarak kabul edilmiştir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Tokita ve ark. (1968) , Etilen-Propilen Monomer(EPM) ve Etilen-Propilen Dien Monomer(EPDM) polimerleri için başlangıç viskozitesinin bir fonksiyonu olarak maksimum gevşeme zamanı ile ağırlıkça E/P oranı arasındaki ilişki araştırılmıştır. EPM 'de etilen-propilen ağırlıkça oranı 60/40' ın altında olduğunda gevşeme zamanının yalnızca molekül ağırlığının bir fonksiyonu olduğu görülmüştür. Ağırlık oranı 60/40'ın üzerinde olduğunda etilen etkisinin meydana geldiği ve gevşeme zamanının aniden artarak en yüksek değere ulaştığı gözlemlenmiştir. Ayrılma sıcaklığının yaklaşık 50 °C olduğu bulunmuştur. EPDM polimerinin polimerizasyon kinetiğinde, termonomer özelliklerinin, uzun, dallanmış zincir içine girmede önemli bir faktör olduğu anlaşılmıştır.

Boldwin (1972) , EPDM vulkanizatlarının yapılarının tanımlanmasında akseleratör tipi ve konsantrasyonu, pişme süresi ve sıcaklığı ve stearik asit konsantrasyonu gibi pişirim değişkenlerinin rolü araştırılmıştır. Stearik asitin vulkanizasyon için yararlı bir katkı maddesi olduğu bulunmuştur. Stearik asit konsantrasyonunun 0-4 phr(per hundred rubber) arasında artmasıyla pişmenin daha hızlı olduğu ve polisülfidik çapraz bağlanmanın azaldığı görülmüştür. Düşük yüzdeli polisülfidik çapraz bağlanma içeren vulkanizatlar oluşturmak için pişme süresinin uzatılması ya da düşük sülfür ve düşük sülfür/akseleratör oranı gerektiği bulunmuştur.

Aynı çapraz bağlanma yoğunluğunda yüksek sıcaklıkta pişirimin düşük sıcaklıkta pişirimden daha düşük düzeyde polisülfidik çapraz bağlanma göstermiştir.

Dialkiltiokarbamik asit türevi ve benzotiazoliltio radikaline sahip akseleratör karışımının maksimum pişme oranı için en uygun olduğu ve düşük sülfür derecesine sahip daha kararlı çapraz bağlanmalar oluşturduğu bulunmuştur.

Fujio ve ark. (1978) , EPDM ve Divinil Benzen(DVB) bileşimlerinin peroksit pişirimi üzerine sülfür etkisi araştırılmıştır. EPDM(veya EPM) ve DVB bileşimleri, sert vulkanizatlar elde etmek, oldukça iyi mekaniksel özelliklere sahip olmak ve yüksek çapraz bağlanma yoğunluğu sağlamak için peroksit ile pişirilmiştir. EPDM ve DVB bileşimlerinde az miktarda kükürt kullanımı yaşlanma öncesi modülüs değerini

ve kopma enerjisini önemli derecede arttırmıştır. Kükürt eklenmesiyle çapraz bağlanma artmış ve bunun sonucunda dinamik mekaniksel özelliklerin ve şişme davranışının iyileştiği gözlemlenmiştir. Elektron mikroskopisi çalışmaları sülfür içeren vulkanizatların dispersiyon durumunun sülfürsüz pişirilen vulkanizatlardan daha iyi olduğunu göstermiştir. Sülfür miktarı fazla kullanıldığında DVB' nin yetersiz polimerizasyonu sonucu vulkanizatların modülüs değerlerinin önemli derecede azaldığı görülmüştür. Burada DVB polimerizasyonunun geciktiricisi gibi davranmıştır.

Pal ve ark. (1983) , Silan bağlı ajan varlığında silika ve kil dolgulu EPDM kauçuğun kesit çalışması yapılmış ve polimer-dolgu maddesi etkileşmesi, ağ yapısı ve fiziksel özellikleri araştırılmıştır. Silan bağlı ajanların, bis(trietoksisil propil) tetrasülfid(Si-69), silika ve kil dolgulu doğal kauçuk sisteminin ağ yapısı ve sülfürasyon prosesi üzerinde önemli bir etkiye sahip olmamasına karşın polimer-dolgu maddesi etkileşmesine bağlı olarak fiziksel özellikler değişik derecelerde geliştirilebilmiştir. Si-69 eklenmesinin hem silika hem de kil dolgulu karışımda mooney viskozitesini düşürdüğü, scorch süresini(t_{s2}) yükselttiği gözlemlenmiştir. Si-69'un silika dolgulu karışımın optimum pişme süresini(t_{90}) değiştirmezken kil dolgulu karışımın optimum pişme süresini arttırdığı görülmüştür. Si-69 hem çapraz bağlanma yoğunluğu hem de bağ oluşmasını, modülüs değerini ve sertliği arttırdığı için istenen yaşlanma özelliklerinin ve stabilitenin oluşmasını sağladığı bulunmuştur. Kopma dayanımı ve uzama miktarının düşük dolgu miktarında ve Si-69 varlığında arttığı görülmüştür.

Van Den Berg ve ark. (1983a) , Etiliden norbornan'dan (ENBH) vulkanizasyon ürünlerinin yapısı tanımlanmıştır. EPDM için model olan ve Etiliden norbornen (ENB) içeren ENBH'nin sülfür, çinko oksit, stearik asit, tetrametiltiuramdisülfid (TMTD) ve merkaptobenzotiazol(MBT) içeren sistemde vulkanizasyonu açıklanmıştır. Vulkanizasyon işlemi 140 °C ' de 1 saat yapılmıştır. Bu şartlar altında ana ürün genel yapısı $C_9H_{13}-Sn-C_9H_{13}$ olan bileşiklerin karışımıdır.

Ayırma metodu olarak yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ve tanımlayıcı metot olarak proton magnetik rezonans (^1H-NMR) kullanılarak her bir bileşiğin yapısı tanımlanmıştır.

Van Den Berg ve ark. (1983b) , Etiliden norbornan'dan vulkanizasyon ürünleri üzerine sıcaklık ve zamanın etkisi araştırılmıştır. Vulkanize olmuş EPDM'de kükürt çapraz bağlanmaları üzerine vulkanizasyon sıcaklığının ve zamanın etkisi düşük moleküler model olarak ENBH (C_9H_{14}) bileşiği kullanılarak çalışılmıştır. Vulkanizasyon şartları 180, 160, 140 ve 120 °C'de 60 dakika ve 140 °C'de 60,30,15,5 dakika olarak belirlenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda daha yüksek sülfid çapraz bağlanmaları yerine disülfidik çapraz bağlanmaların oluşumunun tercih edildiği, daha yumuşak vulkanizasyon şartları altında (60 dakika 120 °C'de veya 140 °C'de 5 dakika) bağlanmaları hemen hemen olmadığı ve pentasülfidik çapraz bağlanmaların en fazla olduğu görülmüştür.

Van Den Berg ve ark. (1984) , Etiliden norbornandan vulkanizasyon ürünleri üzerine vulkanizasyon sisteminin etkisi araştırılmıştır. Üç farklı vulkanizasyon sistemi kullanılarak ENBH'ın model vulkanizasyon çalışmaları yapılmıştır. Vulkanizasyon işlemi konvansiyonel, sülfürsüz, düşük sülfür-yüksek sülfür sistemleri kullanılarak 140 °C'de 1 saat süreyle yapılmıştır.

Çapraz bağlanmış ürün oluşumunda, kullanılan vulkanizasyon sistemine göre oldukça büyük farklılıkların olduğu görülmüştür. Yüksek sülfür sistemi konvansiyonel sistemden çok az daha etkili olmasına rağmen sülfürsüz ve özellikle düşük sülfür sistemi çok daha az etkilidir. Çapraz bağlanmış ürünlerin (C_9H_{13} -Sn- C_9H_{13}) toplam verimi üzerine sistem etkisi düşük sülfür en düşük verimi yüksek sülfür en yüksek verimi verir şeklinde düşünülebileceği ortaya konmuştur.

Botros ve ark. (1997) , Butil/Akrilonitril Bütadien kauçuk karışımının özellikleri incelenmiştir. Karışımın pişme davranışları, vulkanizatların fizikomekaniksel özelliklerinin yaşlanma ve yağ direnci özellikleri aydınlatılmıştır. Elektrik yalıtım uygulamaları dielektrik sabiti ve dielektrik kaybı ölçülmüştür.

Karışım içindeki NBR oranının artmasıyla maksimum tork artarken minimum tork ve pişme süresi azalmıştır. Kopma anında uzama ve gerilme kuvveti arttıktan sonra azalarak minimuma düşmüştür. (70/30), (30/70), (20/80) oranlarında karıştırılan IIR ve NBR vulkanizatların termal yaşlanmaya karşı en iyi performansı göstermiştir. IIR'un NBR ile karıştırılması NBR'nin toluen içindeki şişme

davranışını geliştirmiştir. NBR'un IIR ile karıştırılması IIR'nin motor yağı ve gazolin içindeki şişme davranışını geliştirmiştir.

Abdel Aziz ve ark. (1999), EPDM kauçuğun radyasyon vulkanizasyonu üzerine farklı polifonksiyonel bileşiklerin etkisi araştırılmıştır. γ - radyasyon ile vulkanize edilmiş EPDM kauçuğunun termal yaşlanması üzerine farklı antioksidantlar ve antioksidant karışımlarının etkisi incelenmiştir. Işınlanmış örneklerin 100 °C 'de 28 gün sonunda termal yaşlanması; kopma anında gerilme kuvveti ve uzama miktarı ile değerlendirilmiştir. Antioksidant tipleri arasındaki korelasyon, konsantrasyon ve verimlilik termogravimetrik analiz(TGA) ve diferansiyel tarama calorimetri(DSC) kullanılarak incelenmiştir.

Buzare ve ark. (2000) , organik peroksit ile hızlı vulkanizasyon sisteminde ve sülfür ile konvansiyonel sistemde vulkanize edilen dolgunsuz ve karbon siyahı dolgulu doğal kauçuk üzerine termal oksidatif yaşlandırma ve ağ oluşumunun etkisi katı hal ¹³C-NMR spektroskopisi ile araştırılmıştır. Çeşitli vulkanizatlarda gözlenen cis-trans izomerizasyonu ve farklı sülfid yapıları tanımlanmıştır. Farklı pişirim sistemlerinde doğal kauçukta meydana gelen farklı çapraz bağlanmalar NMR ile aydınlatılmıştır. Farklı pişirme zamanlarında NMR spektrumundaki değişiklikler çapraz bağlanma gelişimini tasarlamak için kullanılmıştır. Hızlı vulkanizasyon sisteminde(EV) peroksitle pişirilen vulkanizatların çapraz bağlanma yapısının yaşlanma etkilerine karşı fazla duyarlı olmadığı gözlemlenirken, konvansiyonel sistemde (CV) kükürt ile pişirilen vulkanizatlar üzerine yaşlanma etkilerinin polisülfidik çapraz bağlanmaların kırılması ve sertliğin artmasıyla ilişkili olduğu görülmüştür.

Deghaidy (2000), Isobutylene ve Isoprene Butil Kauçuk(IIR) kompozitlerinin fiziko-kimyasal özellikleri üzerine karbon fiberin(CF) etkisini araştırmıştır. IIR/CF kompozitlerinin vulkanizasyon prosesleri için kinetik parametreler hesaplanmış ve tartışılmıştır. Karbon fiber içeriğinin bir fonksiyonu olarak bağıl nem ve şişmeye esnasında direnç ölçülerek şişme mekanizması tanımlanmıştır. Gözlemleri desteklemek üzere SEM kullanılmıştır. Karbon fiberin pratik uygulamalarda katalizör gibi davranarak vulkanizasyon prosesini hızlandırdığı ve IIR'nun fiziko-kimyasal özelliklerini geliştirdiği gösterilmiştir.

Basfar ve ark.(2001) , tarafından stiren-bütadien kauçuğu(SBR) ve doğal kauçuğun(NR) stabilitesi ve fiziko-mekaniksel özellikleri üzerine farklı pişirim sistemlerinin etkisi araştırılmıştır. Radyasyon, sülfür ve peroksit ile pişirilmiş SBR ve NR'un fiziksel özellikleri karşılaştırılmıştır. Radyasyonla vulkanize edilmiş SBR ve NR'un mekaniksel özelliklerinin ko-ajan konsantrasyonu ve radyasyon dozuna bağımlılığı incelenmiştir. Radyasyonla pişirilmiş SBR formülasyonunun kimyasallarla vulkanize edilmiş diğer bileşimlerle karşılaştırıldığında en iyi mekaniksel özelliklere ve termal stabiliteye sahip olduğu görülmüştür. NR'un radyasyonla pişirilmiş formülasyonu, sülfürle vulkanize edilmiş bileşimlerle karşılaştırıldığında benzer mekaniksel özellikler gösterirken, çok iyi termal stabiliteye sahip olduğu ve peroksitle vulkanize edilmiş bileşimlerle karşılaştırıldığında çok az dah iyi özelliklere sahip olduğu görülmüştür.

Suzuki ve ark.(2004) , silika dolgulu SBR vulkanizatları için gerginlik-kuvvet davranışı üzerine kauçuk/dolgu maddesi etkileşimini, deformasyon sırasında kauçuk moleküllerinin zincir hareketleri ile ilgili olarak araştırılmıştır. Kauçuk/dolgu maddesi etkileşimi çeşitli türde silan bağlanma ajanı kullanılarak silika yüzeylerinin değiştirilmesiyle kontrol edilmiştir. Zincir hareketleri üzerine bilgi, elektron spin rezonans (ESR) tarafından sağlanmıştır. ESR sonuçlarına ve gerginlik-kuvvet verilerine göre, gerilme kuvveti kauçuk molekülleri ile silika yüzeyi arasında yüzeyel etkileşimlerin artmasıyla artmıştır. Silika dolgulu SBR vulkanizatlarının gerilme deformasyonu sırasında silika ve kauçuk molekülleri arasındaki kimyasal bağlanmanın zincir kuvvetini arttırdığı görülmüştür.

Essawy ve ark. (2004), diferansiyel tarama kalorimetri(DSC) elektron tarama mikroskopisi(SEM), fiziko-mekaniksel özellikler ve reometrik ölçümler kullanılarak montmorillonite kilinin dolgu maddesi olarak , Akrlonitril Bütadien Kauçuğu(NBR) ve Stiren Bütadien Kauçuğu(SBR) karışımı üzerine kuvvetlendirici ve bağdaştırıcı etkileri incelenmiştir. Bunun için montmorillonite kilinden SBR-NBR karışımına farklı oranlarda eklenmiştir. Optimum pişme süresi(t_{90}) ve scorch süresinde(ts_2) önemli derecede azalma görülmüştür. Bu durum pişme oranı indeksinin(CRI) artmasıyla desteklenmiştir. Dolgulu karışımlarda kopma anındaki gerilimin 2.5-5 kez

daha yüksek olduğu ve toluen içinde şişme direncinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Elektron tarama mikroskopisi, dolgu maddesinin, birbiriyle karışmayan farklı polimerlerin ara yüzeylerine birleştirici olarak yerleştiğini göstermiştir. Dolgulu kauçukların diferansiyel tarama kalorimetrisi camsı geçiş sıcaklığındaki(Tg) değişikliklerin ara yüzeyler arasındaki kuvvetin artmasına bağlanabileceğini göstermiştir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

- BUNA EPT 9650 (Etilen-propilen dien monomer (EPDM) kauçuk ; dien monomer : etilen nor boren (ENB) , etilen oranı: %54 , ENB oranı : %6,24) (Bayer)
- KELTAN 720 (EPDM kauçuk ; dien monomer : di siklo penta dien(DCPD) etilen oranı : %58,4 DCPD oranı : %4,6) (Bayer)
- NBR 3350 (Akrilonitril-butadien kauçuk (NBR) ; akrilonitril oranı : %33) (Petroflex)
- SBR 1712 (Stiren-butadien kauçuk (NBR) ; stiren oranı : %23,5 , yağ oranı : 37,5 phr) (Petroflex).
- C-siyahı (İRAN FEF N 550 , Polyplast)
- Parafinik Yağ (Tüpraş)
- Dioktil phtalat (DOP) (Dağaltı Kimya)
- Kalsiyum karbonat (tebeşir) (Afyon Tebeşir)
- Aktif çinko oksit (Brüggemaan)
- Stearik asit (Chemex)
- Aflux 42 (yağ asitleri, yağ alkolleri ve yağ asit esterleri karışımı) (Rheincheme)
- Poli etilen glikol(PEG 4000) (Protek)
- Kalsiyum oksit (Kezadol GR) (Kettlitz)
- N-sikloheksil-2 benzothiazil sülfenamid (CBS) (Lanxess)
- 2,2-dibenzothiazole disulfide (MBTS) (Lanxess)
- Tetramethyl thiuram disulfide (TMTD) (Lanxess)
- 4,4'-dithio dimorpholine (DTDM) (Flexisys)
- Rombik kükürt (Crystex OT-33) (Dağaltı Kimya)

- Rombik kükürt (Crosor S) (Dağaltı Kimya)
- Di(tert-butylperoxyisopropyl) benzen (Perkadox 14-40) (Akzo Nobel)
- Triallylcyanurate (TAC-GR 50) (Kettlitz)
- N-hegzan (Merck)

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

- Rheometre testleri, Alpha MDR 2000 cihazı (Şekil 3.1.) ile yapılmıştır.



Şekil 3.1. Alpha MDR 2000 (<http://www.alpha-technologies.com/instruments/mdr.htm>)

- Mooney viskozite ve mooney scorch testleri, Alpha MV 2000 cihazı (Şekil 3.2.) ile yapılmıştır.



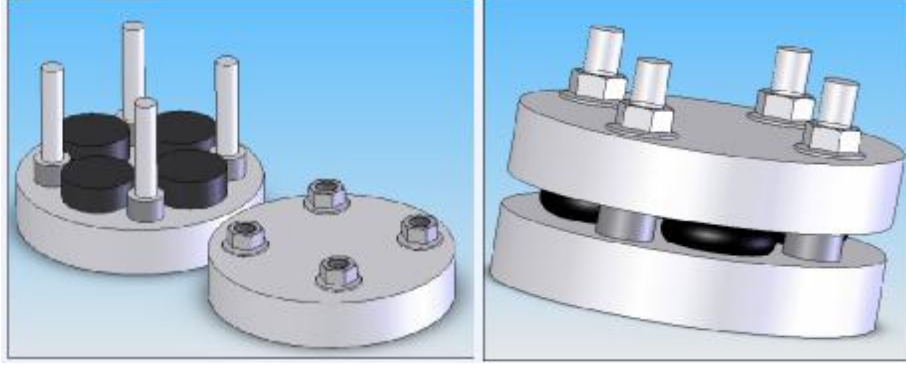
Şekil 3.2. Alpha MV 2000 (<http://www.alpha-technologies.com/instruments/mv.htm>)

- Yoğunluk testi, katı cisimlerin yoğunluğunu ölçmeye yönelik tasarlanmış Mettler Toledo yoğunluk ölçme kiti (Şekil 3.3.) ile yapılmıştır.



Şekil 3.3. Mettler Toledo yoğunluk ölçme kiti (http://us.mt.com/mt/filters/products-applications_laboratory-weighing_software-accessories_Density-determination/Density_FilterHierarchy-ProductFamily_1142260371408.jsp#)

- Kalıcı deformasyon testi, kalıcı deformasyon aparatı kullanılarak yapılmıştır.



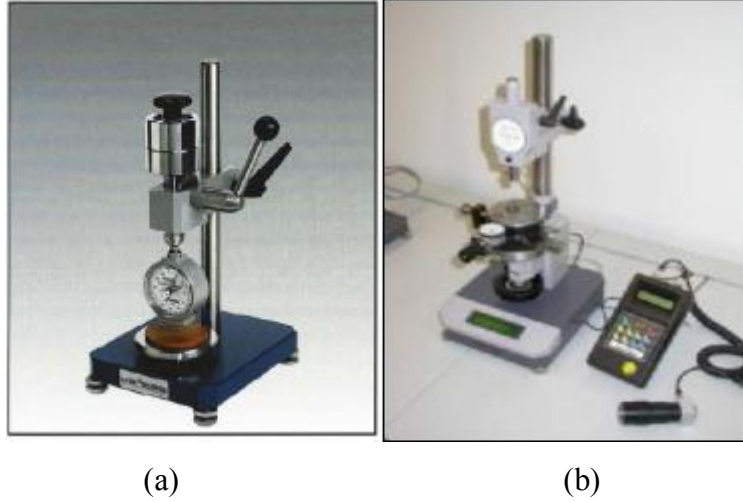
Şekil 3.4. Kalıcı deformasyon aparatı

- Kopma mukaveti ve kopma uzaması testi, Alpha Tensometer 2000 cihazı ile yapılmıştır.



Şekil 3.5. Alpha Tensometer 2000 (<http://www.alpha-technologies.com/pdf/low/english/t2000-uk.pdf>)

- Sertlik ölçümü, Bareiss shoremetre (Şekil 3.4.) ile Shore A cinsinden ve Zwick Roell Micro IRHD (Şekil 3.5.) ile IRHD cinsinden olmak üzere iki şekilde yapılmıştır.



Şekil 3.6. (a) Bareiss shore metre (<http://www.mapra.co.uk/mapra2005/pdf/b/1.pdf>)
(b) Zwick Roell micro IRHD
(<http://www.kutlultd.com.tr/tr/product.asp?PID=%7BC3CB2226-4026-44B3-8EC8-02801901B468%7D>)

- İnfrared spektrumları, ATR (Attenuated Total Reflection , Pike Techonologies MIRacle™ ATR) – FTIR (Fourier Transformed Infrared , Perkin Elmer) spektroskopi sisteminde alınmıştır.



Şekil 3.7. Pike MIRacle™ ATR (http://www.piketech.com/products/product-documentation-pdfs/MIRacle_PDS.pdf)

- TGA/DTA analizleri Shimadzu marka TGA/DTA cihazı ile yapılmıştır.



Şekil 3.8. Shimadzu DTG 60

(http://www.globalspec.com/FeaturedProducts/Detail/ShimadzuScientificInstruments/DTG60_Thermal_Analyzer/16955/0?fromSpotlight=1)

3.2. Metod

3.2.1. Yarı Mamül Hazırlanması

Her bir karışım, Tablo 3.1. , 3.2. , 3.3. ve 3.4.' te belirtilen karışım formülleri esas alınarak laboratuvar açık milinde hazırlanmıştır. Bunun için öncelikle kauçuk 3-4 dk açık milden geçirilip, polimer zincirlerinin açılması sağlanarak vulkanizasyon için uygun duruma getirilmiştir. Ardından c-siyahı, dolgu maddesi ve yağ eklenmiştir. Bu şekilde bir müddet daha açık milden geçirildikten sonra aktivatör grubu, en son olarak ta akseleratör grubu eklenerek yarı mamül hazırlanmıştır. Yarı mamül aşamasında vulkanizasyon değişkenlerini kontrol etmek amacıyla mooney viskozite, mooney scorch ve rheometre testleri yapılmıştır.

Çizelge 3.1.
EPDM ' in kükürtlü vulkanizasyonu için karışım formülleri

	EPDM	EPDM	EPDM	EPDM	EPDM	EPDM	EPDM	EPDM	EPDM	EPDM	EPDM	EPDM	EPDM	EPDM	EPDM	EPDM	EPDM	EPDM
	S01	S02	S03	S04	S05	S06	S07	S08	S09	S10	S11	S12						
BUNA EPT 9650	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
C-Siyahı	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150	160						
Tebeşir	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40						
Parafinik Yağ	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60						
Aktif ZnO	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3						
Stearik Asit	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2						
PEG 4000	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2						
Aflux 42	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2						
Kezadol GR	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5						
CBS	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25						
MBTS	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25						
TMTD	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1						
Crystex OT 33	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25						

Çizelge 3.2.
EPDM'in peroksitli vulkanizasyonu için karışım formülleri

	EPDM P01	EPDM P02	EPDM P03	EPDM P04	EPDM P05	EPDM P06	EPDM P07	EPDM P08	EPDM P09
Keltan 720	100	100	100	100	100	100	100	100	100
C-Siyalı	50	60	70	80	90	100	110	120	130
Tebeşir	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Parafinik Yağ	60	60	60	60	60	60	60	60	60
Aktif ZnO	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Stearik Asit	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Aflux 42	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Kezadol GR	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Perkadox 1440	7	7	7	7	7	7	7	7	7
TAC GR 50	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Çizelge 3.3.
NBR 'nun kükürtlü ve peroksitli vulkanizasyonları için karışım formülleri

	NBR S01	NBR S02	NBR S03	NBR S04	NBR S05	NBR S06	NBR S07	NBR P01	NBR P02	NBR P03
Nitril Kauçuk 3350	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
C - Siyalı	40	50	60	70	80	90	100	60	70	80
Tebeşir	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
DOP yağı	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Aktif ZnO	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Stearik asit	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
PEG 4000	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Aflux 42	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Kezadol GR	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
CBS	1	1	1	1	1	1	1			
DTDM	1	1	1	1	1	1	1			
TMTD	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5			
Crosor S	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5			
Perkadox 14-40								7	7	7
TAC GR 50								2	2	2

Çizelge 3.4.

SBR' nun kükürtlü ve peroksitli vulkanizasyonları için karışım formülleri

	SBR	SBR	SBR	SBR
	S01	S02	S03	P01
SBR 1712	100	100	100	100
C - siyahı	40	50	60	40
Tebeşir	10	10	10	10
Aktif ZnO	3	3	3	3
Stearik asit	2	2	2	2
PEG 4000	2	2	2	2
Aflux 42	2	2	2	2
Crosor S	2	2	2	
CBS	2	2	2	
MBTS	1,5	1,5	1,5	
Kezadol GR	13	13	13	13
Perkadox				
14-40				7
TAC GR				4

3.2.2. Yarı Mamül Aşamasında Yapılan Testler

3.2.2.1. Money Viskozite Testi

100 °C'de (1+4) dk süre ile ASTM D 1646 standartına uygun olarak yapılmıştır. 30 +/- 0,3 gr yarı mamül mooney test cihazına yerleştirilerek test başlatılır. Test sonuçları mooney cinsindedir. Ekstrüderdeki akış, hareket ve şekil alma özelliklerini incelemek ve hamurun akışkanlığını kontrol etmek amacıyla yapılır. Genel olarak yumuşak hamurların viskozitesi düşük sert hamurların viskozitesi yüksektir. Bunun yanında kauçuktaki dien monomer ve etilen oranı da mooney viskoziteyi etkiler. Dien monomer oranı yüksek olan kauçukların mooney

viskozitesi yüksek, etilen oranı yüksek olan kauçukların mooney viskozitesi düşüktür(Standart Profil eğitim notları, 2002-2005). Money viskozite test parametreleri aşağıdaki gibidir:

Init: Hamurun test cihazına ilk konulduğu andaki viskozite değeridir. Yani başlangıç viskozitesidir.

M_L: Hamurun en akışkan olduğu noktada ölçülen viskozite değeridir. Yani minimum viskozitedir.

M_M: Hamur viskozitesinin minimuma ulaştığı noktadan itibaren test bitene kadar alınan değerlerin ortalaması mooney viskozitedir. Değişimin çok azaldığı ya da sabitlendiği noktaların ortalamasıdır.

3.2.2.2. Money Scorch Testi

Mooney scorch testi 121 °C ' de 20 dk süre ile ASTM D 1646 standartına uygun olarak yapılmıştır. Bunun için 30 +/- 0,3 gr yarı mamül mooney test cihazına yerleştirilerek test başlatılır. Bu test hamurun ekstrüderde geçirdiği süre içerisinde değişen özellikleri hakkında bilgi verir. Mooney scorch test parametreleri aşağıdaki gibidir:

Init: Hamurun test cihazına ilk konulduğu andaki viskozite değeridir. Yani başlangıç viskozitesidir.

M_M : Hamurun en akışkan olduğu noktadaki viskozite değeridir. Mooney viskozitedir.

t₅ : M_M'den itibaren, Init ile M_M arasındaki tork farkının %5'ine ulaşmak için geçen süre(dk).

t₃₅ : M_M'den itibaren, Init ile M_M arasındaki tork farkının %35'ine ulaşmak için geçen süre(dk).

Rh : Pişme oranı olarak bilinir. M_M/ t₃₅ – t₅ bağıntısıyla ifade edilir. t₃₅ ile t₅ arasındaki farkın azalması Rh değerini artırır ve bu da pişmenin hızlı gerçekleştiği anlamına gelir. Birimi MU/dk dır.

tRh : Test süresini gösterir (dk).

3.2.2.3. Rheometre Testi

ASTM D5289 / ISO 6502 standartına uygun olarak yapılmıştır. Hazırlanan yarı mamülden 5,8 +/- 0,1 gr tartılarak rheometre cihazına yerleştirilir. Kükürt ile hazırlanan karışımlar 200 °C 'de 5 dk, peroksit ile hazırlanan karışımlar ise 177 °C'de 4 dk süre ile teste tabi tutularak vulkanizasyon değişkenleri kaydedilir. Rheometre test parametreleri aşağıdaki gibidir:

M_L : Testin yapıldığı sıcaklıktaki minimum viskozitedir. Bu noktada çapraz baplanma henüz sözkonusu değildir. Çapraz bağlanmanın başladığı noktadır. Bağlanma söz konusu olmadığından bu noktadaki tork değeri hamurun yoğunluğu dolayısıyla da sertliği hakkında bilgi verir.

M_H : %100 pişmenin gerçekleştiği andaki viskozitedir (tork değeridir). Bu noktada vulkanizasyon işlemi tamamlanmıştır. M_H dolgu maddesinin artmasıyla artmakla birlikte daha çok bağ sayısı ve bağ türünden etkilenir. Toplam bağ sayısının (monosülfidik + disülfidik + polisülfidik) artmasıyla M_H'da artar.

ts₂ : Scorch süresidir. Pişmenin ilk safhası anlamına gelir. Hamurun ekstrüderden pişme hattına girene kadar geçen süreyi ifade eder. Scorch zamanı pişmeye başlama zamanıdır. Kauçuk sektöründe en çok kullanılan parametredir. Pişmeye başlama süresi hakkında bilgi verir. Scorch süresinin işletme şartlarına göre belirli bir aralıkta olması istenir. Scorch süresinin kısa olması erken pişme problemine yol açar. Bu da şekil stabilitesinin bozulmasına ve yüzey pürüzlülüğüne neden olur. Scorch süresinin uzun olması ise, pişmenin istenen süreden daha uzun sürede gerçekleşeceğini ifade eder. Bu da yetersiz pişmeye neden olur. Ürün piştikten sonra şeklinin koruyamaz ve fiziksel özelliklerinde düşme görülür. Bunun yanında istenen durum emniyetli ve hızlı pişmedir. Yani scorch süresinin uzun olması, optimum pişme süresinin yeterince kısa olduğu durumlarda problem teşkil etmez aksine istenen bir durumdur. Fakat genel olarak ts₂ süresi uzun olan hamurların t₉₀ süreleri de uzun olmaktadır. ts₂ genel olarak M_H'a ulaşmak geçen sürenin %10-15 ' dir. Yani t₁₀ ile t₁₅ arasındadır.

t₅ : M_H' a ulaşmak için geçen sürenin %5 ' idir.

t₃₅ : M_H'a ulaşmak için geçen sürenin %35 'idir.

t_{50} : M_H 'a ulaşmak için geçen sürenin %50 'sidir.

t_{90} : M_H ' a ulaşmak için geçen sürenin %90'ıdır. Optimum pişme süresidir. Hamurun pişme hattında ne kadar kalacağıının belirlenmesi açısından önemlidir. Eğer hamur pişme hattından t_{90} 'dan daha kısa bir sürede çıkarsa pişme tamamlanmadan çıkmış olur. Bu da üründe şekil bozukluklarına ve fiziksel özelliklerde düşmeye neden olur. Eğer ürün pişme hattından t_{90} 'dan daha fazla kalırsa bu sefer fazla pişme olur ve bu da ürünün sert, kırılğan olmasına neden olur ve fiziksel özelliklerde düşmeye yol açar. Ürünün %100 değil %90 pişmesi stenir. Geriye kalan %10 ' luk pişme zamana yayılır. Böylece ürün fiziksel özelliklerini korur. Bu yüzden %90'lık pişme optimum pişme süresi olarak adlandırılır.

3.2.3. Test Plakalarının Hazırlanması

Hazırlanan yarı mamül 2 mm, 6 mm ve 12 mm kalınlığındaki kalıplara yerleştirilerek Çizelge 3.5.'de belirtilen şartlarda vulkanizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.5.

Test plakaları hazırlama koşulları

Plaka Kalınlığı(mm)	Kükürt Vulkanizasyonu			Peroksit Vulkanizasyonu		
	Sıcaklık (°C)	Basınç (bar)	Zaman (sn)	Sıcaklık (°C)	Basınç (bar)	Zaman (sn)
2	180	150	1200	180	150	720
6	180	150	1200	180	150	720
12	180	150	2400	180	150	900

3.2.4. Mamül Aşamasında Yapılan Testler

3.2.4.1. Yoğunluk Testi

Yoğunluk, elastomer malzemenin belirli bir sıcaklıkta birim hacminin kütlesidir. Bu test DIN 53 479 veya TS 2827 standartına göre yapılmıştır. Elastomerin metre gramajının belirlenmesi ve maliyet hesaplaması açısından önemlidir. Bu test için yüzeyleri düzgün, çatlak ve toz bulunmayan en az 2,5 gr ağırlığındaki deney parçaları alınarak önce havada daha sonra su içerisinde tartım alınır. Bu şekilde yoğunluk ölçme cihazı ile otomatik olarak yoğunluk ölçümü yapılmıştır. Her bir deneme için 4 kez yoğunluk ölçümü yapılarak ölçümlerin ortalaması alınmıştır.

3.2.4.2. Kalıcı Deformasyon Testi

Kalıcı deformasyon; belli bir sıcaklık, basınç ve süre sonunda elastomer malzemede meydana gelen kalıcı şekil bozukluğudur. Kalıcı deformasyon testi elastomer malzemenin sızdırmazlık özelliği bakımından oldukça önemlidir. Bu test DIN 53 517 veya TS 4595 standartına göre yapılmıştır. Lastikler basınç altında tutulduğunda fiziksel veya kimyasal özelliklerinde bazı değişiklikler meydana gelir ve bundan dolayı basınç kaldırıldıktan sonra eski haline dönmesi mümkün olmaz. Bu ezilme uygulanan basınca ve zamana bağlı olduğu kadar, basıncın ve sıcaklığın düşürülme sürelerine de bağlıdır. Yüksek sıcaklıklarda kimyasal değişiklikler önem kazanır ve bundan dolayı kalıcı ezilme için ölçümler numuneler oda sıcaklığına getirildikten sonra yapılabilir. Düşük sıcaklıklarda ise değişiklikler, cam sertleşmesi veya kristallenme dolayısıyla meydana gelir ve sıcaklığın yükseltilmesiyle bu etkiler tersine döneceğinden bütün ölçümlerin deney sıcaklığında yapılması gerekir(TS 8785 ; ISO 6471).

Bu test için; vulkanizasyondan en az 16 saat geçmiş ve laboratuvar ortamında (23 +/- 2 °C) en az 3 saat kondisyonlanmış, 12,5 +/- 0,5 mm kalınlığında ve 29,0 +/- 0,5 mm çapında diskler alınmıştır. Alınan disklerin kalınlığı ölçülerek not edilmiştir.

Bu şekilde hazırlanan dört disk kalıcı deformasyon aparatına yerleştirilmiştir. Vidalar sıkılarak diskler %25 oranında sıkıştırılmıştır. Bu şekilde 100 °C'deki etüve konulmuştur. 22 saat sonunda etüvden çıkarılarak vidalar açılmıştır. Diskler laboratuvar ortamında 30 +/- 3 dk süreyle kondisyonlandıktan sonra tekrar kalınlıkları ölçülerek not edilmiştir. Kalıcı deformasyon aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır.

$$C = \frac{L_0 - L}{L_0 - L_s} \quad (3.1.)$$

Burada;

C = Kalıcı deformasyon miktarı (%)

L₀ = Diskin başlangıç kalınlığı (mm)

L = Diskin son kalınlığı (mm)

L_s = Ara plaka uzunluğu (9,38 mm) (Ara plaka: Aparatın alt ve üst çelik diskleri arasındaki yüksekliği belirleyen metal parça)

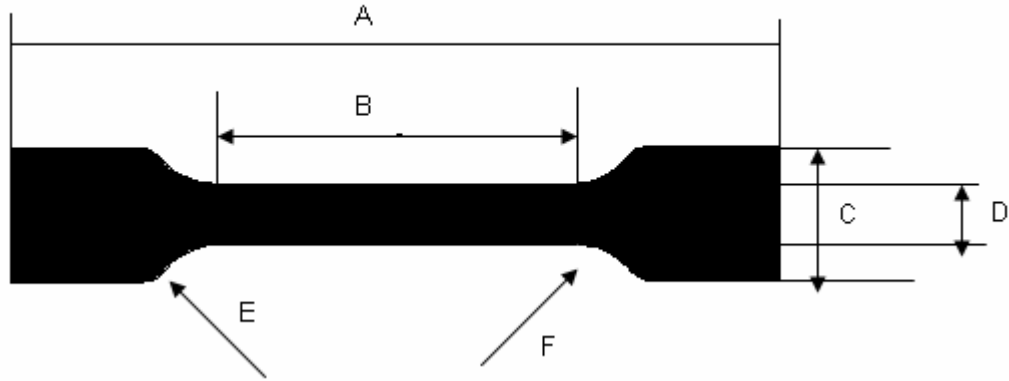
Ölçüm sonuçlarının ortalaması alınarak o deneme için ortalama kalıcı deformasyon hesaplanmıştır.

3.2.4.3. Çekme-Kopma Testi

Kopma mukavemeti, kopma anında elastomer malzemeye uygulanan kuvvettir. Elastomer malzemenin çekmeye karşı dayanımını gösterir. MPa cinsinden ifade edilir. Kauçuk teknolojisinde kopma mukavemetinin 7,5 MPa'ın altında olmaması istenir. Kopma uzaması ise; kopma anında, elastomer malzemenin ilk boyuna oranla uzama miktarıdır. %uzama cinsinden ifade edilir. Kauçuk sektöründe kopma uzamasının minimum %200 olması istenir.

Bu test DIN 53 504 veya TS 1967 sandartına göre yapılmıştır. 2 mm kalınlığında hazırlanan test plakası iki kısma ayrılır. Birinci kısım yaşlanma öncesi ikinci kısım ise yaşlanma sonrası için kullanılır. Yaşlandırma işlemi 100 °C etüvde bir hafta süre ile yapılır. Birinci kısımdan özel kesme aparatı (DIN 7863) ile papyon şeklinde 6 adet numune kesilir. Bu numunelerin et kalınlığı dijital lastik kumpası ile ölçülerek üzerlerine yazılır. Et kalınlığına göre küçükten büyüğe doğru sıralanan numuneler sırayla tensometre cihazına yerleştirilerek test edilir. Her bir numunenin

kopma mukavemeti ve çekme uzaması, ayrıca 6 numunenin ortalama kopma mukavemeti ve kopma uzaması tensometre cihazından hem sayısal veri hem de grafiksel gösterim olarak bilgisayar çıktısı şeklinde alınır. Aynı işlemler yaşlandırma sonrası için tekrarlanarak kıyaslama yapılır. Yaşlandırma sonrasında kopma mukavemetinde en fazla %25 lik azalma, kopma uzamasında ise en fazla %50 'lik azalma kabul edilebilir.



Şekil 3.9.Çekme-kopma testinde kullanılan Tip 2 test numunesi

A: Toplam uzunluk ; 75 mm

B: Dar kısmın uzunluğu ; 25 mm

C : Uçların genişliği ; 12,5

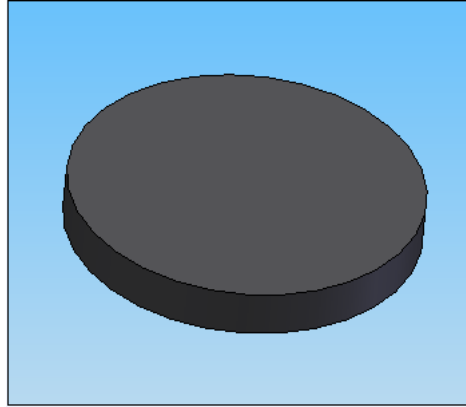
D: Dar kısmın genişliği ; 4 mm

E : Kavis yarıçapı (dış) ; 8 mm

F : Kavis yarıçapı (iç) ; 12,5 mm

3.2.4.4. Sertlik Testi

Bu test TS ISO 48 standartına göre yapılmıştır. Sertlik deneyi; küçük bir temas kuvveti ile büyük bir batma kuvveti altında batma ucunun kauçuk içinde ilerlediği derinlikler arasındaki farkın ölçülmesidir. Shore A ve IRHD cinsinden ölçülmüştür.



Şekil 3.10.Sertlik plakası

3.2.4.5. Çapraz Bağ Yoğunluk Testi

Yüksek sıcaklıkta kauçuk ve kükürt çapraz bağ reaksiyonu verir. Kükürt atomu polimer zincirlerinin arasına girerek, çift bağa bağlı olan karbonla çapraz bağ oluşturur. Böylece çift bağın yeri değişir.(Savran , 2001)

Toplam çapraz bağ yoğunluğu Flory-Rehner eşitliğiyle hesaplanmıştır. Bunun için vulkanize olmuş her bir denemeden(kükürt vulkanizasyonu için) 1 cm çapında ve 2 mm kalınlığında 10 adet disk kesilmiştir. Her bir diskin ağırlığı kaydedilmiştir. Daha sonra bu diskler n-hegzanda 4 gün bekletilmiştir ve 4 günün sonunda ağırlıkları tekrar kaydedilmiştir. Flory-Rehner eşitliğiyle toplam çapraz bağ yoğunluğu hesaplanmıştır.

$$C_D = \frac{\rho_r N_A}{\mu_c} \quad (3.2.)$$

C_D : Çapraz bağ yoğunluğu ($1/cm^3$)

N_A : Avagadro sayısı ($6,02.10^{23}$)

μ_c : Çapraz bağlanmalar arasında moleküler ağırlık

ρ_r : Kauçuk yoğunluğu (BUNA EPT 9650 için 0,844 gr/cm³

SBR 1712 için : 0,94 gr/cm³

NBR 3350 için : 1 gr/cm³)

$$\mu_C = - \frac{(\rho_r VS) ((DS_E^{(-1/3)} - DS_E^{-1}) / 2)}{\ln(1 - DS_E^{-1}) + DS_E^{-1} + \chi DS_E^{-2}} \quad (3.3.)$$

V_S : Çözücü molar hacmi (Hegzan için : 21 °C'de 127,6343 cm³)

DS_E : Şişme denge derecesi

χ : Polimer-solvent etkileşim derecesi

$$DS_E = (1 + (\rho_r / \rho_s)) * ((W_3 / W_0) - 1) \quad (3.4.)$$

ρ_s : Solvent yoğunluğu (Hegzan için 21 °C'de 0,6738 gr/cm³)

W_3 : Şişmeden sonraki örnek ağırlığı (gr ; 4 gün sonunda)

W_0 : Şişmeden önceki örnek ağırlığı (gr)

$$\chi = 0,431 - 0,311DS_E^{-1} - 0,036DS_E^{-2} \quad (3.5.)$$

3.2.5. ATR – FTIR Analizleri

25 °C'de yapılmıştır. 10 mm çapında ve 2 kalınlığında disk plakalar ATR cihazına yerleştirilerek 450 – 4400 cm⁻¹ aralığında 4 cm⁻¹ çözünürlükte infrared spektrumlar alınmıştır.

3.2.6. TGA/DTA Analizleri

30-1200 °C arasında 20 °C/dk ısıtma hızı ile, 50 ml/dk dinamik azot atmosferinde ve 6,124-8,221 mg örnek ağırlığı ile TGA/DTA analizi yapılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada; C-siyahı/dolgu maddesi ve C-siyahı/yağ oranının farklı vulkanizasyon sistemlerinde EPDM, NBR ve SBR kauçuklarının fiziko-mekaniksel özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Pişirim sistemi olarak kükürt (yarı etkili) ve peroksit vulkanizasyonu kullanılmıştır. Her bir kauçuk için standart bir reçeteden yola çıkılarak, her deneme için C-siyahı miktarı 10 phr artırılmıştır. Yarı-mamül aşamasında rheometre, mooney scorch ve mooney viskozite testleri yapılmıştır. Mamül aşamasında ise yoğunluk, kalıcı deformasyon, sertlik, çekme-kopma ve çapraz bağ yoğunluk testleri yapılmıştır. Ayrıca infrared spektrumu ile C-siyahı miktarının bağ oluşumu üzerine etkisi araştırılmıştır. TGA yöntemi ile örneklerin sıcaklığa karşı kararlılıkları incelenmiştir. Böylece kükürt ve peroksit vulkanizasyon sistemlerinde EPDM, NBR ve SBR kauçuklarının fiziko-mekaniksel ve kimyasal özelliklerinin C-siyahı/dolgu maddesi ve C-siyahı/yağ oranı ile değişimi incelenmiştir.

4.1. Yarı Mamül Aşamasında Yapılan Test Sonuçları

4.1.1. Money Viskozite Test Sonuçları

Ham kauçukları tanımlamada kullanılan ilk özellik mooney viskozitedir(Johnson, 2001). Kauçuk karışımı için mooney viskozite değerini polimerdeki etilen ve dien monomer oranı, molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı gibi parametreler etkiler. Dien monomer oranı yüksek olan kauçukların mooney viskozitesi yüksek, etilen oranı yüksek olan kauçukların mooney viskozitesi düşüktür (Standart Profil Eğitim Notları , 2002-2005). Bunun yanında karışımda kullanılan dolgu maddesi tipi ve oranı da viskozite değerlerini değiştirir. Genel olarak yumuşak hamurların viskozitesi düşük sert hamurların viskozitesi yüksektir. EPDM SBR ve NBR ‘nun kükürtlü ve peroksitli karışımlarının mooney viskozite değerleri Tablo 4.1. , 4.2. , 4.3. ve 4.4.’de verilmiştir.

Çizelge 4.1.

EPDM kükürtlü karışımlar için mooney viskozite test sonuçları

100 °C'de (1+4) dk												
	EPDM S01	EPDM S02	EPDM S03	EPDM S04	EPDM S05	EPDM S06	EPDM S07	EPDM S08	EPDM S09	EPDM S10	EPDM S11	EPDM S12
C-Siyahı/Yağ	0,833	1,000	1,167	1,333	1,500	1,667	1,833	2,000	2,167	2,333	2,500	2,667
C-Siyahı/ Dolgu Maddesi	1,250	1,500	1,750	2,000	2,250	2,500	2,750	3,000	3,250	3,500	3,750	4,000
İnit (MU)	50,20	70,50	73,90	82,70	81,60	108,90	116,30	135,70	155,10	156,90	158,70	213,20
M _L (lb-in)	37,50	49,50	51,70	60,90	65,10	76,30	86,30	101,80	118,50	130,10	145,80	211,20
M _m (lb-in)	37,50	49,40	51,60	60,90	62,80	76,10	86,10	101,60	118,50	129,80	145,20	213,20

Çizelge 4.2.
EPDM peroksitli karışımları için mooney viskozite test sonuçları

100 °C'de (1+4) dk									
	EPDM P01	EPDM P02	EPDM P03	EPDM P04	EPDM P05	EPDM P06	EPDM P07	EPDM P08	EPDM P09
C-Siyahı/Yağ	0,833	1,000	1,167	1,333	1,500	1,667	1,833	2,000	2,167
C-Siyahı/ Dolgu Maddesi	1,250	1,500	1,750	2,000	2,250	2,500	2,750	3,000	3,250
Init (MU)	54,40	53,00	54,90	62,90	67,00	71,70	85,20	90,60	102,00
M_L (lb-in)	33,10	34,70	38,80	41,20	46,90	52,10	60,70	61,50	71,50
M_m (lb-in)	33,10	34,70	38,80	41,20	46,90	52,10	60,70	61,50	71,50

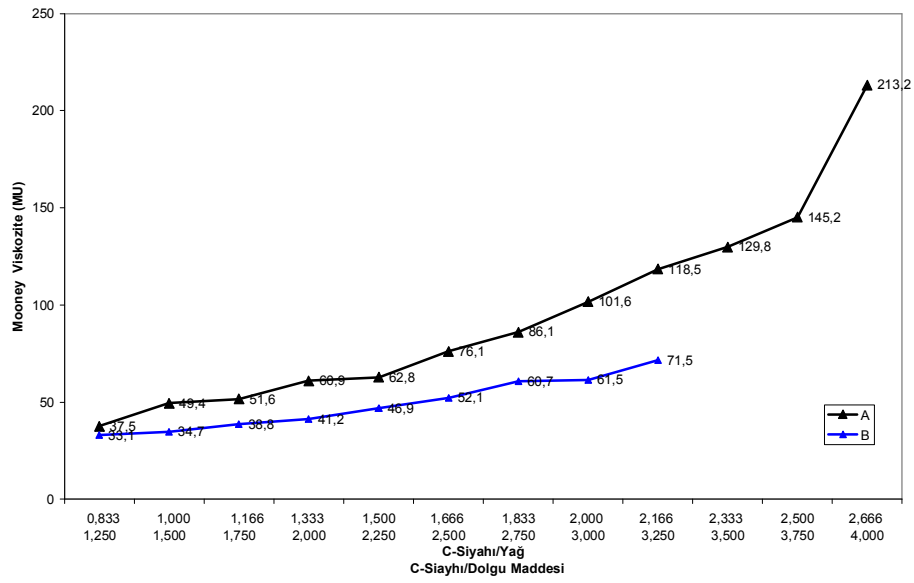
Çizelge 4.3.
NBR 'nun kükürtlü ve peroksitli karışımları için mooney viskozite test sonuçları

100 °C'de (1+4) dk										
	NBR S01	NBR S02	NBR S03	NBR S04	NBR S05	NBR S06	NBR S07	NBR P01	NBR P02	NBR P03
C-Siyahı/Yağ	2,000	2,500	3,000	3,500	4,000	4,500	5,000	3,000	3,500	4,000
C-Siyahı/ Dolgu Maddesi	4,000	5,000	6,000	7,000	8,000	9,000	10,000	6,000	7,000	8,000
Init (MU)	68,60	66,60	69,00	78,70	96,80	130,50	133,80	70,40	81,20	99,30
M_L (lb-in)	30,80	35,90	40,80	45,40	59,70	67,90	88,60	41,20	46,70	51,20
M_m (lb-in)	30,80	35,90	40,80	45,40	59,70	67,90	88,50	41,20	46,70	51,30

Çizelge 4.4.
SBR 'nun kükürt ve peroksit karışımları için mooney viskozite test sonuçları

100 °C'de (1+4) dk				
	SBR S01	SBR S02	SBR S03	SBR P01
C-Siyahı/Yağ	1,467	1,834	2,200	1,467
C-Siyahı/ Dolgu Maddesi	4,000	5,000	6,000	4,000
Init (MU)	55,60	74,20	81,60	55,90
M_L (lb-in)	37,10	49,50	52,50	39,40
M_m (lb-in)	37,00	49,50	52,50	39,40

EPDM'in kükürt ve peroksit vulkanizasyonu için mooney viskozite değerlerini karşılaştırdığımızda aynı C-siyahı/dolgu ve C-siyahı/yağ oranına sahip olmalarına rağmen kükürtlü karışımların viskozite değerlerinin daha yüksek olduğunu görülmüştür. Burada etkili olan kullanılan kauçuk türüdür. Kükürtlü vulkanizasyonda kullanılan kauçuğun dien monomer oranı daha yüksek ve etilen oranı daha düşüktür.



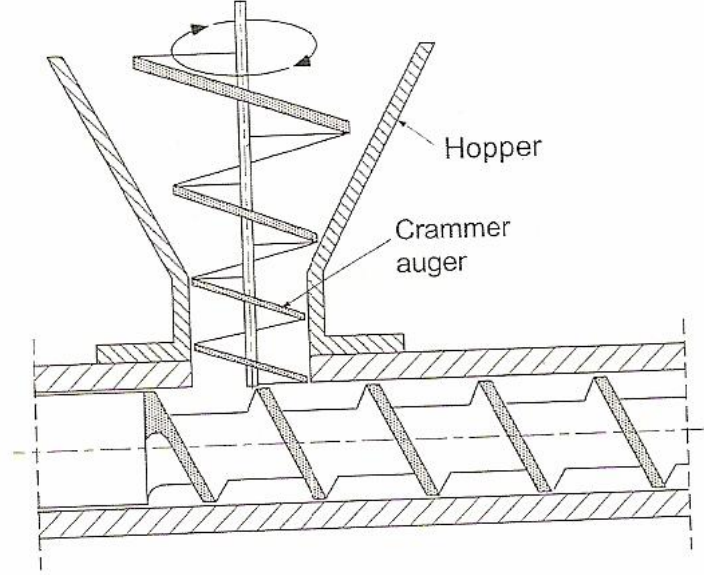
Şekil 4.1. EPDM kauçuğunun kükürtlü ve peroksitli vulkanizasyonu için mooney viskozite test sonuçları(A= EPDM kükürtlü B= EPDM peroksitli)

SBR ve NBR için mooney viskozite test sonuçlarını incelediğimizde c-siyahı/yağ oranı ve c-siyahı/dolgu maddesinin artmasına dolayısıyla da karışımın yoğunluğunun artmasına bağlı olarak mooney viskozite değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir.

4.1.2. Mooney Scorch Test Sonuçları

Ekstrüzyon prosesinde başlıca iki sınıf özellik vardır : reolojikel özellikler ve termal özellikler. Reolojikel özellikler belli bir kuvvet altında materyalin nasıl şekil

aldığını tanımlar. Amorf materyallerin reolojik özellikleri ekstrüderin besleme ağzı bölgesinde önemlidir(Rauwendaal , 2001).



Şekil 4.2. Kramer besleyici ve ekstrüder (Rauwendaal ; 2001)

Mooney scorch testi temel olarak sıcaklığın etkisi ile elastik maddelerin, akışkan hale getirilerek reolojik karakteristiklerinin tesbiti için kullanılır. Karışımın ekstrüderde geçirdiği süre içinde değişen özellikleri hakkında bilgi verir. EPDM , SBR ve NBR kauçuklarının kükürt ve peroksit karışımları için mooney scorch test sonuçları Tablo 4.5. , 4.6. , 4.7. ve 4.8. 'de verilmiştir.

Çizelge 4.5.
EPDM kükürt karışımları için mooney scorch test sonuçları

121 °C'de 20 dk												
	EPDM K01	EPDM K02	EPDM K03	EPDM K04	EPDM K05	EPDM K06	EPDM K07	EPDM K08	EPDM K09	EPDM K10	EPDM K11	EPDM K12
C-Siyahı/Yağ	0,833	1,000	1,167	1,333	1,500	1,667	1,833	2,000	2,167	2,333	2,500	2,667
C-Siyahı/ Dolgu Maddesi	1,250	1,500	1,750	2,000	2,250	2,500	2,750	3,000	3,250	3,500	3,750	4,000
Init (MIU)	66,80	74,00	71,90	88,10	90,70	122,30	133,90	151,50	142,30	153,60	171,40	208,90
M _m (lb-in)	23,60	32,80	35,30	46,40	48,20	57,00	62,90	77,00	91,10	102,90	133,50	
t ₅ (dk)	15,37	17,98	17,07	16,12	14,62	14,00	12,37	11,23	10,05	9,42	7,93	
t ₃₅ (dk)	19,86			19,99	18,60	17,70	15,48	14,37	12,73	12,03	10,24	
R _k (MIU/dk)	2,68	2,73	2,96	5,67	5,29	6,13	6,60	6,51	7,57	7,64	6,58	
tR _k (dk)	19,78	19,90	19,93	19,93	18,55	17,65	15,42	14,32	12,68	11,97	12,22	

Çizelge 4.6.
EPDM peroksit karışımları için mooney scorch test sonuçları

121 °C'de 20 dk									
	EPDM P01	EPDM P02	EPDM P03	EPDM P04	EPDM P05	EPDM P06	EPDM P07	EPDM P08	EPDM P09
C-Siyahı/Yağ	0,833	1,000	1,167	1,333	1,500	1,667	1,833	2,000	2,167
C-Siyahı/ Dolgu Maddesi	1,250	1,500	1,750	2,000	2,250	2,500	2,750	3,000	3,250
Init (MU)	57,30	59,90	83,90	71,00	81,20	85,00	108,10	113,30	131,70
M _m (lb-in)	21,90	23,90	27,80	29,00	33,80	38,70	45,40	45,30	54,00
t ₅ (dk)									
t ₃₅ (dk)									
R _h (MU/dk)	0,23	0,31	0,26	0,28	0,42	0,53	0,53	0,39	0,33
tR _h (dk)	16,88	16,60	15,97	16,77	14,85	16,52	19,37	19,00	10,07

Çizelge 4.7.
NBR kükürt ve peroksit karışımları için mooney scorch test sonuçları

121 °C'de 20 dk										
	NBR S01	NBR S02	NBR S03	NBR S04	NBR S05	NBR S06	NBR S07	NBR P01	NBR P02	NBR P03
C-Siyahı/Yağ	2,000	2,500	3,000	3,500	4,000	4,500	5,000	3,000	3,500	4,000
C-Siyahı/ Dolgu Maddesi	4,000	5,000	6,000	7,000	8,000	9,000	10,000	6,000	7,000	8,000
Init (MU)	58,10	62,80	155,80	108,60	116,50	123,90	220,90	105,80	114,10	124,10
M _m (lb-in)	17,60	21,70	26,90	31,80	41,50	46,90		27,30	30,30	35,80
t ₅ (dk)			19,58	14,08	13,43	10,05				
t ₃₅ (dk)				18,85	16,66	12,12				
R _h (MU/dk)	0,10	0,16	2,07	13,83	19,56	27,10		1,82	2,45	3,20
tR _h (dk)	19,93	19,00	19,93	18,80	16,60	12,07		19,93	17,80	16,40

Çizelge 4.8.

SBR kükürt ve peroksit karışımları için mooney scorch test sonuçları

121 °C'de 20 dk				
	SBR S01	SBR S02	SBR S03	SBR P01
C-Siyahı/Yağ	1,467	1,834	2,200	1,467
C-Siyahı/ Dolgu Maddesi	4,000	5,000	6,000	4,000
Init (MU)	58,60	78,10	81,50	
M _m (lb-in)	26,50	36,40	38,40	
t ₅ (dk)				
t ₃₅ (dk)				
R _h (MU/dk)	0,70	0,84	2,94	
tR _h (dk)	19,92	19,63	19,93	

Burada en çok kullanılan parametre pişme oranı (cure rate) olarak ta bilinen pişme hızıdır.

$$R_h = \frac{M_m}{(t_{35} - t_5)} \quad (4.1.)$$

bağıntısıyla ifade edilir.

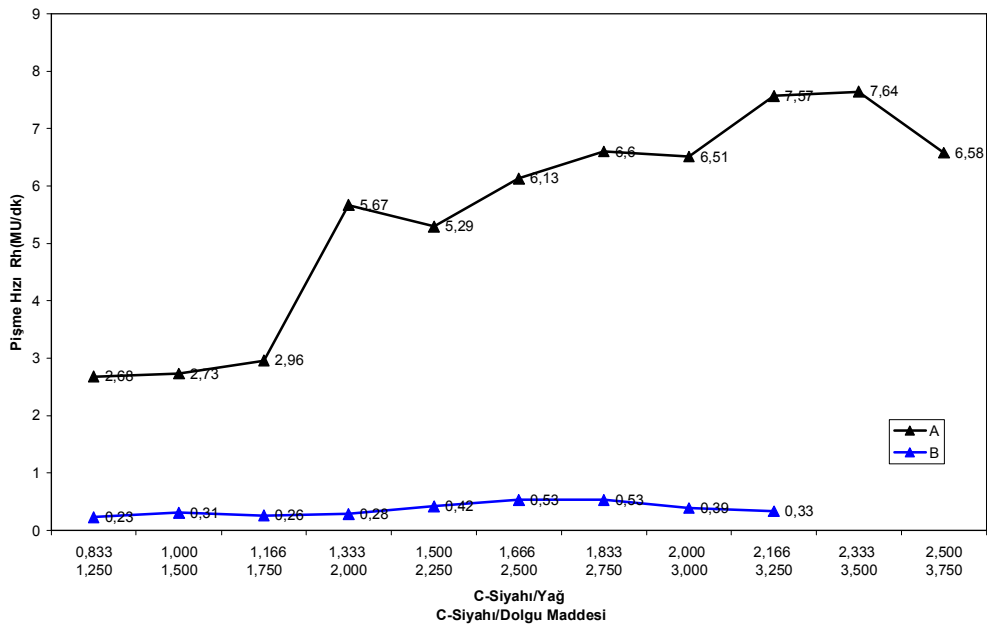
EPDM 'in kükütlü vulkanizasyonunda artan C-siyahı/yağ ve C-siyahı/dolgu maddesi oranı ile birlikte pişme hızının da arttığı gözlenmiştir. EPDM'in peroksit karışımları içinde aynı durum sözkonusudur. Fakat EPDM 'in kükürt ve peroksit karışımları karşılaştırıldığında, kükürtlü karışımların pişme hızının peroksitli karışımları pişme hızına göre yaklaşık 10 kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Burada reaksiyon mekanizmasının izlediği yol önemli rol oynamaktadır. Vulkanizasyon reaksiyonunun ilk safhası aktif radikaller ve kompleksler oluşturma safhasıdır. Bu safhaya giriş safhası denir ve



$Ac^* + Sx + Ac^*$ = Aktif kükürt ajanı ($Ac - Sx - Ac$)

$Ac - Sp^* + Akseleratör$ = Aktif kükürt ajanı ($Ac - Sx - Ac$)

şeklinde ilerler. (Standart Profil Eğitim Notları (LAM 10) , 2002-2005). Görüldüğü gibi vulkanizasyonun ilk safhasında akseleratörlerin rolü oldukça önemlidir. EPDM'in kükürt ile peroksit karışımları arasında pişme oranı farkının akseleratör sisteminin farklılığından dolayıyla da reaksiyon mekanizmasının farklılığından kaynaklandığı tahmin edilmektedir.



Şekil 4.3. EPDM kükürt ve peroksit karışımları için pişme hızının c-siyahı/yağ oranı ve c-siyahı/dolgu maddesi oranı ile değişimi (A= EPDM kükürtlü B=EPDM peroksitli)

NBR 'nun kükürtlü ve peroksitli karışımlarının pişme hızı karşılaştırıldığında, peroksitli karışımların pişme hızının kükürtlü karışımlara göre daha hızlı olduğu görülmektedir. SBR 'nin peroksitli karışımı için test sonucu alınamamıştır. Bunun yanında EPDM 'in kükürtlü karışımları tüm karışımlar içinde en yüksek pişme hızını sergilemiştir.

4.1.3. Rheometre Test Sonuçları

Kauçuk endüstrisinde oldukça önemli bir yere sahip olan rheometre testleri vulkanizasyon sırasında değişen özellikler hakkında bilgi verir. Vulkanizasyon

değişkenlerini kontrol altında tutma , karışıma özgü vulkanizasyon şartları belirleme ve işletme şartlarını belirleme açısından oldukça önemli bir yeri vardır. EPDM , NBR ve SBR kauçuklarının kükürt ve peroksitli formüllerinin rheometre test sonuçları Tablo 4.9. , 4.10. , 4.11. ve 4.12.'de verilmiştir.

Çizelge 4.9.
EPDM kükürtlü formülleri için rheometre test sonuçları

		200 °C'de 5 dk											
	EPDM S01	EPDM S02	EPDM S03	EPDM S04	EPDM S05	EPDM S06	EPDM S07	EPDM S08	EPDM S09	EPDM S10	EPDM S11	EPDM S12	
C-Siyahı/Yağ	0,833	1,000	1,167	1,333	1,500	1,667	1,833	2,000	2,167	2,333	2,500	2,667	
C-Siyahı/ Dolgu Maddesi	1,250	1,500	1,750	2,000	2,250	2,500	2,750	3,000	3,250	3,500	3,750	4,000	
M _L (lb-in)	0,37	0,67	0,85	1,09	1,16	1,47	1,60	2,09	2,76	3,27	3,76	4,28	
M _H (lb-in)	8,10	9,29	8,88	10,47	10,68	12,30	13,77	14,38	16,93	17,76	18,44	19,55	
t ₂	0,49	0,50	0,45	0,43	0,42	0,40	0,37	0,37	0,34	0,32	0,32	0,32	
t ₅	0,38	0,39	0,35	0,34	0,33	0,33	0,31	0,31	0,29	0,28	0,27	0,27	
t ₁₀	0,42	0,43	0,39	0,38	0,37	0,36	0,35	0,34	0,32	0,31	0,30	0,30	
t ₃₅	0,52	0,54	0,49	0,47	0,47	0,46	0,44	0,43	0,40	0,39	0,38	0,38	
t ₅₀	0,57	0,58	0,53	0,52	0,52	0,50	0,48	0,48	0,45	0,43	0,42	0,42	
t ₉₀	0,92	0,76	0,77	0,75	0,78	0,73	0,73	0,70	0,70	0,71	0,64	0,62	

Çizelge 4.10.
EPDM peroksit formülleri için rheometre test sonuçları

177 °C'de 4 dk										
	EPDM P01	EPDM P02	EPDM P03	EPDM P04	EPDM P05	EPDM P06	EPDM P07	EPDM P08	EPDM P09	EPDM
C-Siyahı/Yağ	0,833	1,000	1,167	1,333	1,500	1,667	1,833	2,000	2,167	
C-Siyahı/ Dolgu Maddesi	1,250	1,500	1,750	2,000	2,250	2,500	2,750	3,000	3,250	
M _L (lb-in)	0,78	0,85	0,99	1,02	1,28	1,48	1,86	1,74	2,14	
M _H (lb-in)	4,77	5,04	5,55	6,08	6,86	7,67	8,42	8,13	9,98	
t _{s2} (dk)	1,79	1,70	1,51	1,32	1,18	1,05	0,95	1,03	0,84	
t ₅ (dk)	0,40	0,40	0,37	0,38	0,37	0,35	0,35	0,34	0,34	
t ₁₀ (dk)	0,54	0,55	0,50	0,51	0,48	0,47	0,46	0,46	0,46	
t ₃₅ (dk)	1,29	1,28	1,23	1,19	1,15	1,13	1,07	1,14	1,09	
t ₅₀ (dk)	1,78	1,79	1,73	1,67	1,63	1,61	1,52	1,63	1,56	
t ₉₀ (dk)	3,44	3,43	3,43	3,38	3,39	3,37	3,28	3,39	3,33	

Çizelge 4.11.
NBR kükürt ve peroksit formülleri için rheometre test sonuçları

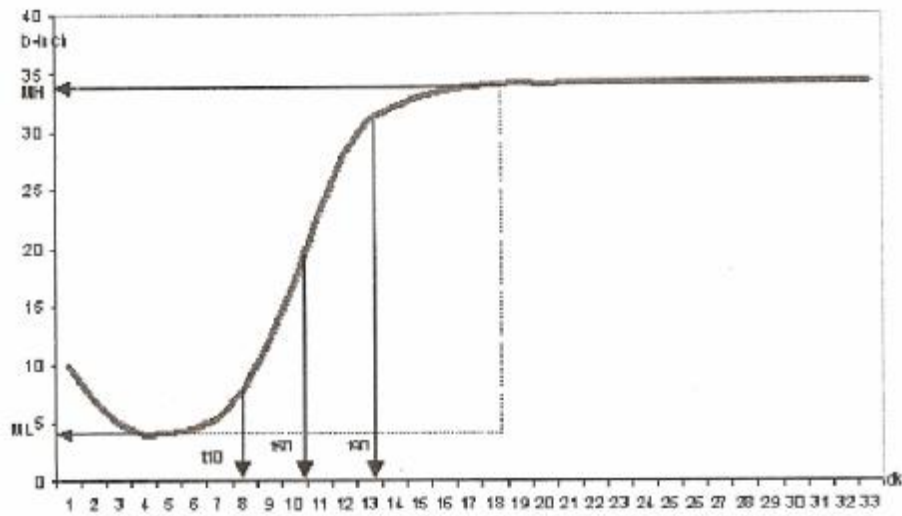
	200 °C'de 5 dk										177 °C'de 4 dk			
	NBR S01	NBR S02	NBR S03	NBR S04	NBR S05	NBR S06	NBR S07	NBR P01	NBR P02	NBR P03				
C-Siyalı/Yağ	2,000	2,500	3,000	3,500	4,000	4,500	5,000	3,000	3,500	4,000				
C-Siyalı/ Dolgu Maddesi	4,000	5,000	6,000	7,000	8,000	9,000	10,000	6,000	7,000	8,000				
M _L (lb-in)	0,29	0,36	0,59	0,76	1,38	1,78	2,53	0,38	0,43	0,51				
M _H (lb-in)	8,43	10,56	13,07	14,06	17,58	16,27	20,39	14,32	15,48	17,81				
t ₅ (dk)	0,45	0,44	0,41	0,37	0,38	0,34	0,33	0,50	0,48	0,45				
t ₅ (dk)	0,39	0,38	0,36	0,33	0,33	0,29	0,29	0,35	0,34	0,33				
t ₁₀ (dk)	0,42	0,41	0,39	0,36	0,37	0,33	0,33	0,43	0,42	0,42				
t ₃₅ (dk)	0,47	0,47	0,45	0,41	0,44	0,39	0,40	0,83	0,85	0,88				
t ₅₀ (dk)	0,50	0,50	0,48	0,45	0,47	0,43	0,44	1,19	1,20	1,24				
t ₉₀ (dk)	0,760	0,820	0,930	0,800	0,870	0,810	0,900	3,850	2,970	3,020				

Çizelge 4.12.

SBR kükürt ve peroksit formülleri için rheometre test sonuçları

	200 °C'de 5 dk			177 °C'de 4 dk
	SBR S01	SBR S02	SBR S03	SBR P01
C-Siyahı/Yağ	1,467	1,834	2,200	1,467
C-Siyahı/ Dolgu Maddesi	4,000	5,000	6,000	4,000
M _L (lb-in)	0,75	1,23	1,32	1,11
M _H (lb-in)	9,05	11,32	13,15	9,37
t _{s2} (dk)	0,40	0,42	0,40	0,53
t ₅ (dk)	0,32	0,33	0,33	0,31
t ₁₀ (dk)	0,36	0,37	0,37	0,37
t ₃₅ (dk)	0,43	0,45	0,44	0,71
t ₅₀ (dk)	0,45	0,48	0,47	1,14
t ₉₀ (dk)	0,52	0,61	0,66	3,20

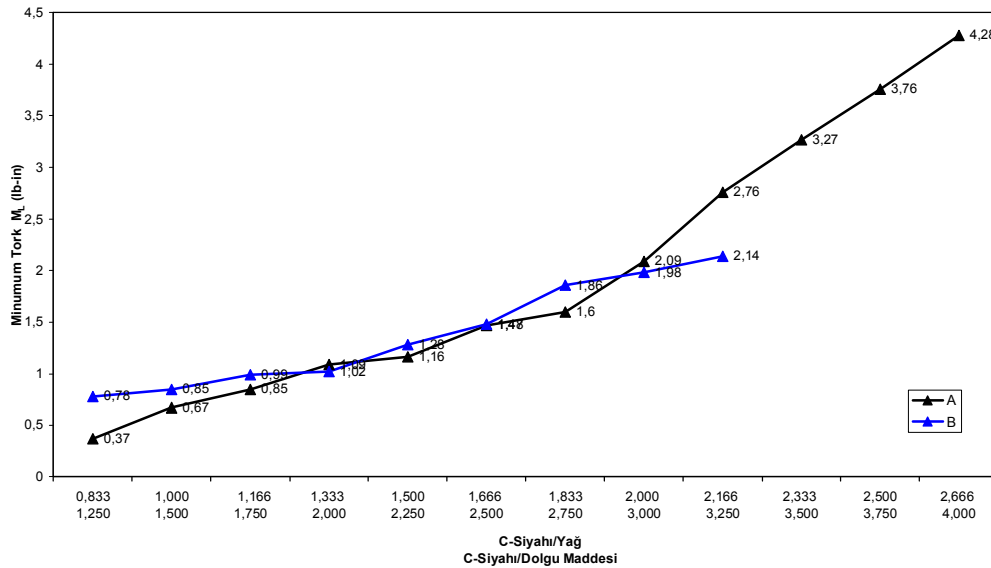
Kauçuk endüstrisinde en çok kullanılan parametreler; minimum tork (M_L) , scorch süresi (t_{s2}) , optimum pişme süresi (t₉₀) ve maksimum tork (M_H)'dur.



Şekil 4.4. Rheometre test cihazından elde edilen vulkanizasyon eğrisi (Standart Profil eğitim notları (LAM 10) , 2000-2005)

Minumum tork (M_L), testin yapıldığı sıcaklıktaki minumum viskozitedir. Burada vulkanizasyon henüz başlamamıştır. Bu noktadan itibaren çaprazbağlanmanın başlamasıyla karışımın sertliği artacak dolayısıyla viskozite değeri yükselecektir. Proses esnasında hamur sertliği ve yoğunluğu hakkında bilgi vermesi bakımından önemlidir.

EPDM'in hem kükürlü hem de proksitli vulkanizasyonunda C-siyahı/yağ oranı ve C-siyahı/dolgu maddesi oranının artmasıyla karışımın yoğunluğunun artması sonucu M_L değerinin de beklenildiği üzere arttığı görülmüştür.



Şekil 4.5. EPDM kükürt ve peroksit vulkanizasyonu formülleri için M_L değerinin C-siyahı/ yağ ve C-siyahı/dolgu maddesi oranı ile değişimi (A= EPDM kükürlü B= EPDM peroksitli)

M_L değeri karışımda kullanılan kauçuk tipine ve karışımda kullanılan diğer maddelerin oranına bağlı olarak değişir. Yani fiziksel bir özelliktir. NBR ve SBR 'nin kükürt ve peroksit vulkanizasyonunda M_L değerlerinin, artan c-siyahı miktarıyla arttığı gözlenmiştir.

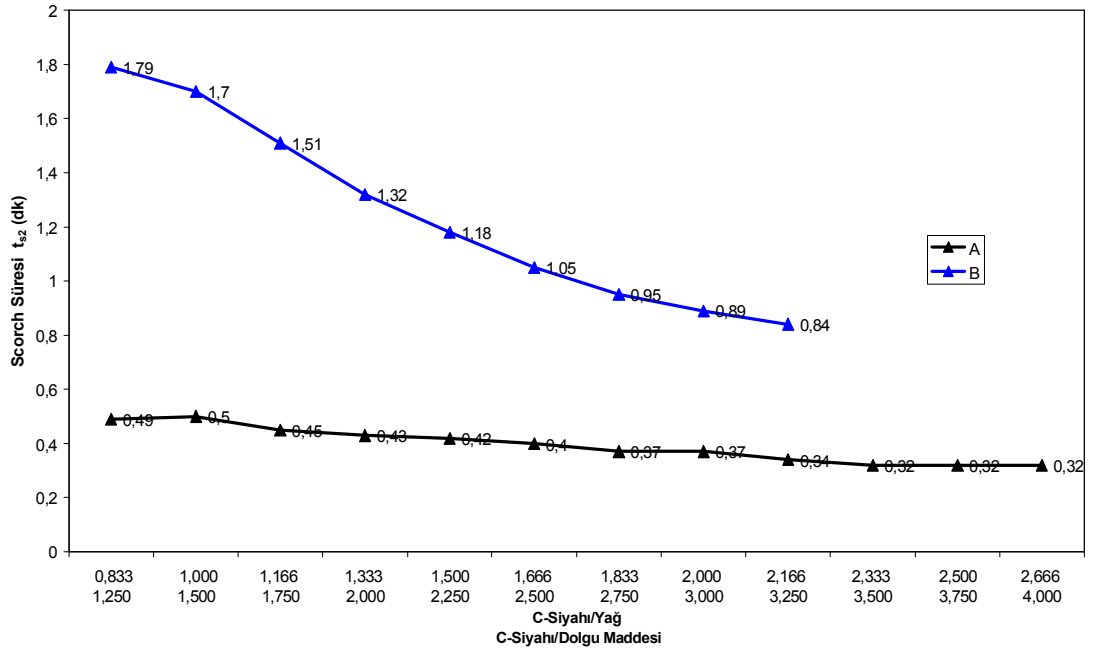
Scorch, vulkanizasyonun ilk başladığı noktadır. Hamur karışımı scorch noktası başladığında ekstrüzyon kalıbından yeni çıkmış olmalıdır, aksi takdirde şeklini koruyamama riski vardır. Scorch kimyasal olarak aktivatör ve akseleratörlerin kompleksler oluşturarak vulkanizasyonu başlattıkları andır. Akseleratörlerin hangi

kompleksleri oluşturdıkları bugün bilinse de bu komplekslerin vulkanizasyon mekanizması içerisindeki davranışları ve etkileri tam olarak bilinmemektedir. Tüm araştırmacıların üzerinde birleştiği anahtar kompleksin aşağıdaki kompleks olduğudur. (Standart Profil Eğitim Notları (LAM-010) , 2000-2005)



Polimer moleküllerinin %5 kadar küçük bir kısmının çapraz bağlanmaya uğraması akış özelliklerini ciddi şekilde bozar. Bu durum daha sonraki prosesleri zorlaştırır, son ürünün fiziksel özelliklerini ve yüzey görünümünü etkiler. Bu durumda karışımın erken vulkanizasyona karşı ne derece hassas olduğunun bilinmesi gerekir. Scorch süresi olarak bilinen bu süre proses için önemli bir bilgidir. Karışımın ısı duyarlılığını kontrolünde ne kadar dikkat gerektiğini belirler. Karışımın soğutma yapılmalıdır yoksa soğuk alanda bekletmek yeterlidir sorularına yanıt verir.(Johnson , 2001). Scorch süresinin işletme şartlarına göre belli bir aralıkta olması istenir. Scorch süresinin gerekenden kısa olması erken pişme problemine yol açacağı, böylece şekil stabilitesini koruyamama ve yüzey pürüzlülüğü gibi problemlere neden olacağı gibi; gereğinden kısa olması, geç pişme (ürünün pişme tamamlanmadan pişme hattından çıkması) ve böylece şekil stabilitesinin korunamamasından kaynaklı ölçü bozuklukları gibi problemlere neden olur.

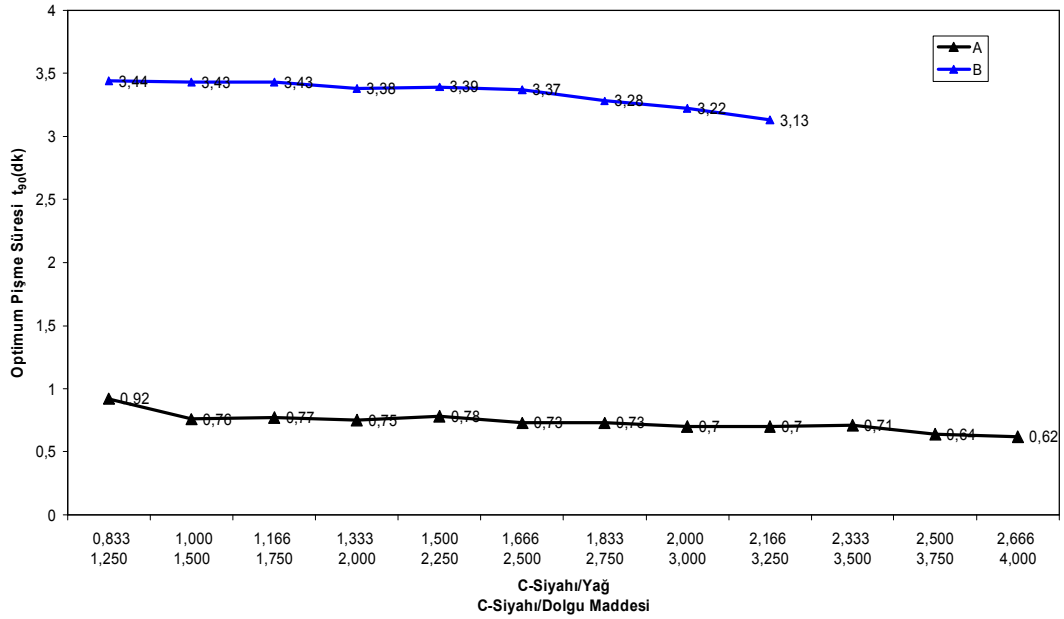
EPDM 'in kükürtlü vulkanizasyonunda scorch süresinin C-siyahı/yağ ve C-siyahı/dolgu maddesi oranı ile değişimi incelendiğinde, artan C-siyahı miktarıyla scorch süresinin kısaldığı görülmektedir. Burada C-siyahı miktarının artmasıyla agregatların birbirine ve polimer moleküllerine yaklaşması sonucu aradaki fiziksel etkileşimin artması ile vulkanizasyona başlama süresinin kısılacağı düşünülebilir.



Şekil 4.6. EPDM ‘in kükürt ve peroksit vulkanizasyonunda scorch süresinin c-siyahı/yağ ve c-siyahı/dolgu maddesi oranı ile değişimi(A= EPDM kükürtlü B= EPDM peroksitli)

NBR ve SBR kükürt ve peroksit vulkanizatları için de scorch süresinin artan c-siyahı/yağ ve c-siyahı/dolgu maddesi oranı ile azaldığı görülmektedir.

Optimum pişme süresi M_H ’a ulaşmak için geçen sürenin %90’ı olarak tanımlanır. Ürünün pişme hattından ne kadar sürede geçmesi gerektiğini belirlemek açısından önemlidir. EPDM ‘in hem kükürt hem de peroksit vulkanizasyonları için optimum pişme süresinin C-siyahı/yağ ve C-siyahı/dolgu maddesi oranı ile azaldığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.7. EPDM'in kükürt ve peroksit vulkanizasyonu için optimum pişme süresinin c-siyahı/yağ ve c-siyahı/dolgu maddesi oranı ile değişimi (A= EPDM kükürtlü B= EPDM peroksitli)

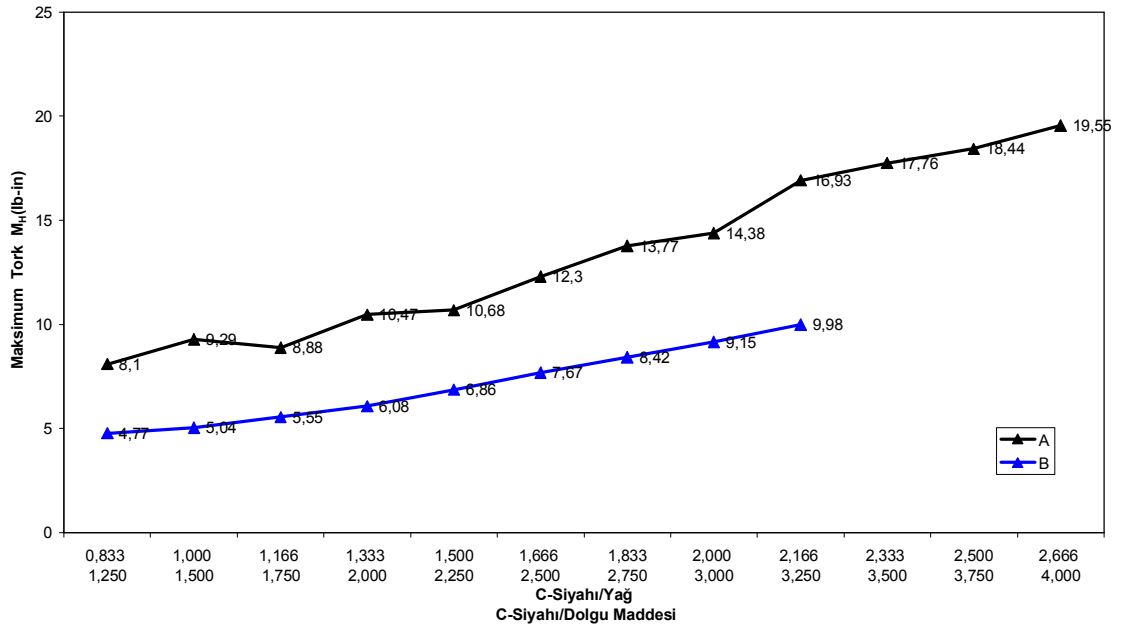
NBR ve SBR 'de ise artan C-siyahı/yağ ve C-siyahı/dolgu maddesi oranı ile birlikte optimum pişme süresinde uzadığı görülmektedir. Kauçuk sektöründe istenen durum hızlı ve güvenli pişmedir. Yani scorch süresinin uzun, optimum pişme süresinin kısa olması istenir. SBR ve NBR de ise C-siyahı miktarının artmasıyla tersi durum ortaya çıkmış, scorch süresi kısalmış optimum pişme süresi uzamıştır. Buradan C-siyahının EPDM ile daha uyumlu bir kuvvetlendirici dolgu maddesi olduğu sonucuna varmak mümkündür.

Maksimum tork %100 pişmenin gerçekleştiği an olarak tanımlanır. Polimer tipi, çapraz bağ türü, çapraz bağ yoğunluğu ve karışımın yoğunluğuna dolayısıyla da karışımın sertliğine bağlı bir modüldür. Bu noktada vulkanizasyon işlemi tamamlanmıştır. M_H , dolgu maddesinin artmasıyla artmakla birlikte, daha çok bağ sayısı ve bağ türünden etkilenir. Toplam bağ sayısının (monosülfidik + disülfidik + polisülfidik) artmasıyla M_H 'da artar. Bunun yanında mono ve disülfidik bağlar polisülfidik bağlara göre daha kuvvetli olduğundan bu bağların sayısının artması M_H 'ı daha fazla artırır. M_H 'ın yükselmesi direk sertlik artışı olarak yorumlanamaz. Çünkü

sertlik birinci dereceden dolgu maddesi ve yağ oranı ile alakalıdır. Bunun için sertlik artarken M_H sabit kalabilir ya da tam tersi M_H artarken sertlik sabit kalabilir.

Sertliğin sabit kalıp M_H 'ın arttığı durumlarda kopma mukavemeti ya da kopma uzamasına veya her iki özellikte de artma gözlemlenebilir. Bu değişim bağ yapısıyla alakalıdır. Mono ve disülfidik bağlanmalardan dolayı M_H yükselmişse kopma mukavemeti, polisülfidik bağlanmalardan dolayı M_H yükselmişse kopma uzamasının artması beklenir.

EPDM'in maksimum tork değerinin C-siyahı/yağ ve C-siyahı/dolgu maddesi oranı ile değişim incelendiğinde, artan c-siyahı miktarı ile maksimum torkun yükseldiği gözlemlenmiştir. C-siyahı miktarının artması ile gerek çapraz bağ yoğunluğunun gerek vulkanizat yoğunluğunun artmasından ötürü M_H yükselmiştir. Her ikisinin de C-siyahı/yağ oranı ve C-siyahı/dolgu maddesi oranlarının aynı olduğu göz önünde bulundurulacak olursa, maksimum torkta görülen farklılığın kullanılan polimer tipi, çapraz bağ yapısı ve çapraz bağ sayısına bağlı olduğu düşünülebilir. NBR ve SBR kauçukları için de artan C-siyahı oranı ile M_H değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.8. EPDM kükürt ve peroksit vulkanizatları için maksimum torkun C-siyahı/yağ ve c-siyahı/dolgu maddesi oranı ile değişimi (A= EPDM kükürtlü B= EPDM peroksitli)

4.2. Mamül Aşamasında Yapılan Testler

4.2.1. Fiziko – Mekaniksel Testler

C-siyahı/yağ oranı ve C-siyahı/dolgu maddesi oranının farklı vulkanizasyon sistemlerinde EPDM , NBR ve SBR elastomerlerinin fiziko-mekaniksel özellikleri üzerine etkisini incelemek amacıyla yoğunluk, kalıcı deformasyon, sertlik, kopma mukavemeti, kopma uzaması ve çapraz bağ yoğunluk testi yapılmıştır. Bu testlere ait sonuçlar Tablo 4.13. , 4.14. , 4.15. ve 4.16.'da verilmiştir.

Çizelge 4.13.
EPDM kükürtlü formüllerini için fiziko-mekaniksel test sonuçları

	EPDM S01	EPDM S02	EPDM S03	EPDM S04	EPDM S05	EPDM S06	EPDM S07	EPDM S08	EPDM S09	EPDM S10	EPDM S11	EPDM S12
C-Siyahı/Yağ	0,833	1,000	1,167	1,333	1,500	1,667	1,833	2,000	2,167	2,333	2,500	2,667
C-Siyahı/ Dolgu Maddesi	1,250	1,500	1,750	2,000	2,250	2,500	2,750	3,000	3,250	3,500	3,750	4,000
Yoğunluk (g/cm ³)	1,151	1,164	1,177	1,191	1,209	1,216	1,232	1,240	1,255	1,263	1,272	1,288
Kalıcı Deformasyon (%)	27	25	25	21	21	22	22	24	24	24	24	24
Sertlik (SA)	Y.O.	53	56	61	64	68	71	72	76	79	80	81
	Y.S.	55	58	64	67	70	73	75	78	82	82	83
Sertlik (IRHD)	Y.O.	52	54	60	64	68	70	70	73	79	82	79
	Y.S.	56	57	62	68	69	74	75	81	83	83	86
M ₁₀₀ (MPa)	1,236	1,557	2,047	2,431	2,727	3,363	3,749	4,140	5,368	5,288	5,701	6,145
Kopma Mukavemeti (MPa)	Y.O.	9,242	9,174	8,290	9,473	9,310	10,393	11,752	11,112	11,183	9,800	9,371
	Y.S.	7,899	8,282	8,049	8,406	9,277	10,324	10,430	10,483	10,984	10,094	9,877
Kopma Uzunması (%)	Y.O.	568,81	461,75	384,63	371,00	342,50	316,63	297,81	281,50	243,13	226,06	179,13
	Y.S.	455,44	396,50	345,69	305,88	319,50	276,81	240,63	236,50	213,31	194,50	160,69
Çapraz Bağ Yoğunluğu X10 ²⁰ (L/cm ³)	11,035	13,393	15,407	17,133	19,305	20,423	21,746	23,022	26,192	26,968	26,719	28,825

Çizelge 4.14
EPDM peroksitli formülleri için fiziko-mekaniksel test sonuçları

	EPDM P01	EPDM P02	EPDM P03	EPDM P04	EPDM P05	EPDM P06	EPDM P07	EPDM P08	EPDM P09
C-Siyahı/Yağ	0,833	1,000	1,167	1,333	1,500	1,667	1,833	2,000	2,167
C-Siyahı/ Dolgu Maddesi	1,250	1,500	1,750	2,000	2,250	2,500	2,750	3,000	3,250
Yoğunluk (g/cm ³)	1,159	1,177	1,191	1,197	1,206	1,229	1,240	1,249	1,263
Kahcı	17	17	16	16	16	14	14	13	13
Deformasyon (%)									
Sertlik (SA)	Y.O.	47	50	53	56	64	66	68	74
	Y.S.	48	51	55	57	61	66	68	75
Sertlik (IRHD)	Y.O.	42	44	47	50	60	61	65	72
	Y.S.	44	45	50	51	57	63	65	75
M ₁₀₀ (Mpa)	0,778	0,841	0,940	1,098	1,277	2,444	2,375	1,955	2,775
Kopma Mukavemeti (Mpa)	Y.O.	8,543	8,802	8,905	10,464	9,735	8,827	6,969	5,138
	Y.S.	9,261	8,799	9,211	9,907	9,751	8,962	7,381	6,452
Kopma Uzunması (%)	Y.O.	951,06	830,38	727,44	722,06	595,56	289,75	266,25	212,47
	Y.S.	971,94	817,38	757,81	670,38	568,44	321,63	281,19	252,73

Çizelge 4.15.

NBR kükürt ve peroksit formülleri için fiziko-mekaniksel test sonuçları

	NBR S01	NBR S02	NBR S03	NBR S04	NBR S05	NBR S06	NBR S07	NBR P01	NBR P02	NBR P03
C-Siyahı/Yağ	2,000	2,500	3,000	3,500	4,000	4,500	5,000	3,000	3,500	4,000
C-Siyahı/ Dolgu Maddesi	4,000	5,000	6,000	7,000	8,000	9,000	10,000	6,000	7,000	8,000
Yoğunluk (g/cm ³)	1,186	1,203	1,221	1,239	1,257	1,271	1,289	1,900	1,197	1,215
Kahcı Deformasyon (%)	14	13	11	11	11	11	12	6	6	6
Sertlik (SA)	Y.O. 64	67	71	74	79	82	85	71	74	76
	Y.S. 65	69	73	78	81	84	87	74	78	80
Sertlik (IRHD)	Y.O. 63	67	72	76	79	80	85	70	72	74
	Y.S. 64	69	76	79	81	84	89	75	78	80
MI100 (Mpa)	1,767	2,235	3,300	3,913	4,545	6,620	7,704	3,158	3,951	4,775
Kopma Mukavemeti (Mpa)	Y.O. 14,017	15,507	14,904	15,620	15,292	15,710	13,714	9,184	5,374	4,939
	Y.S. 10,919	12,590	12,301	13,977	14,108	13,165	11,617	7,877	4,970	5,664
Kopma Uzaması (%)	Y.O. 574,13	499,75	368,88	327,88	295,19	230,88	175,88	130,25	125,94	109,25
	Y.S. 256,88	311,50	278,94	252,38	222,81	152,69	121,06	93,13	91,06	93,55
Çapraz Bağ Yoğunluğu X10 ²⁰ (l/cm ³)	158,152	173,449	188,370	191,538	204,358	182,460	236,692			

Çizelge 4.16.

SBR kükürt ve peroksit formülleri için fiziko-mekaniksel test sonuçları

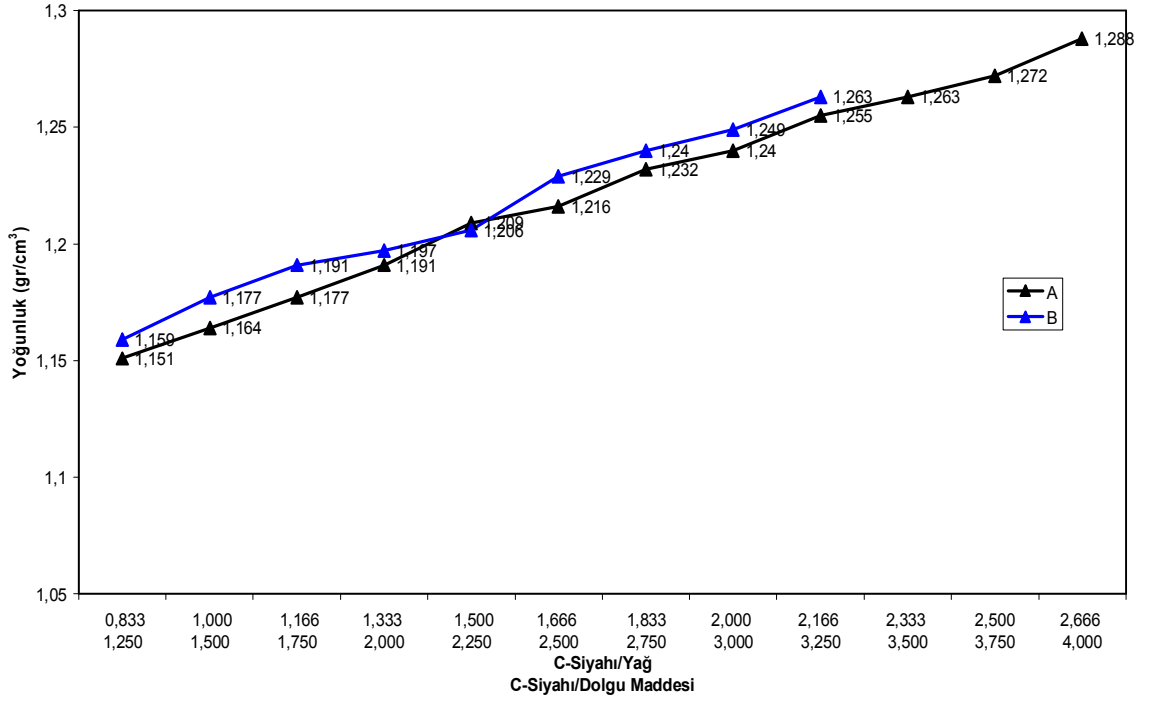
	SBR S01	SBR S02	SBR S03	SBR P01	
C-Siyahı/Yağ	1,467	1,834	2,200	1,467	
C-Siyahı/ Dolgu Maddesi	4,000	5,000	6,000	4,000	
Yoğunluk (g/cm ³)	1,217	1,233	1,254	1,224	
Kalıcı Deformasyon (%)	11	14	17	12	
Sertlik (SA)	Y.O.	61	67	71	73
	Y.S.	62	71	75	78
Sertlik (IRHD)	Y.O.	59	67	71	71
	Y.S.	63	70	75	73
M ₁₀₀ (Mpa)	1,753	1,775	2,448	4,063	
Kopma Mukavemeti (Mpa)	Y.O.	11,166	14,172	12,200	5,600
	Y.S.	10,930	12,750	6,228	6,605
Kopma Uzaması (%)	Y.O.	488,81	443,25	303,19	138,19
	Y.S.	395,63	318,25	148,38	149,50
Çapraz Bağ Yoğunluğu X10 ²⁰ (1/cm ³)	56,600	63,672	66,370		

4.2.1.1. Yoğunluk ve Sertliğin C-Siyahı/Yağ Oranı ve C-Siyahı/Dolgu Maddesi Oranı ile Değişimi

EPDM'in kükürt ve peroksit vulkanizatları için yoğunluk ve sertlik değerleri C-siyahı/dolgu ve C-siyahı/yağ oranına karşılık grafiğe geçirilmiştir. Sertlik değeri Shore A ve IRHD olmak üzere iki farklı birimde ölçülmüştür.

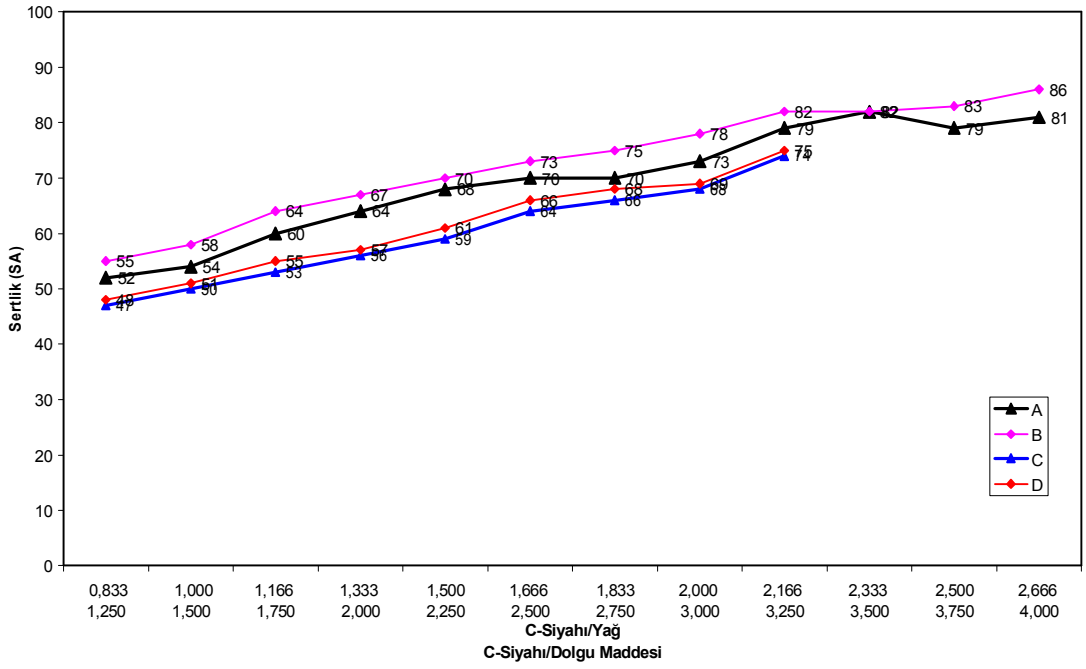
EPDM'in kükürt ve peroksit vulkanizatları için C-siyahı/yağ ve C-siyahı/dolgu maddesi oranı ile sertlik değerinin değişimi incelendiğinde; beklenildiği üzere, artan C-siyahı miktarıyla yoğunluğun orantılı bir şekilde arttığı gözlemlenmiştir. EPDM dolgu alabilme kapasitesi oldukça yüksek bir polimerdir. Uygun karışım formülleriyle %600-700'e kadar dolgu alabilir. Böylece karışım

üzerinde istenildiği şekilde maliyet ayarlaması yapılabilir. EPDM'in tercih edilmesindeki en önemli nedenlerden biri de yüksek dolgu alabilme kapasitesidir. Burada diğer tüm bileşenlerin sabit tutulup C-siyahı miktarının artırılması birim hacimdeki dolgu maddesi miktarını arttırdığından yoğunluk ve sertlikte artma görülmüştür.

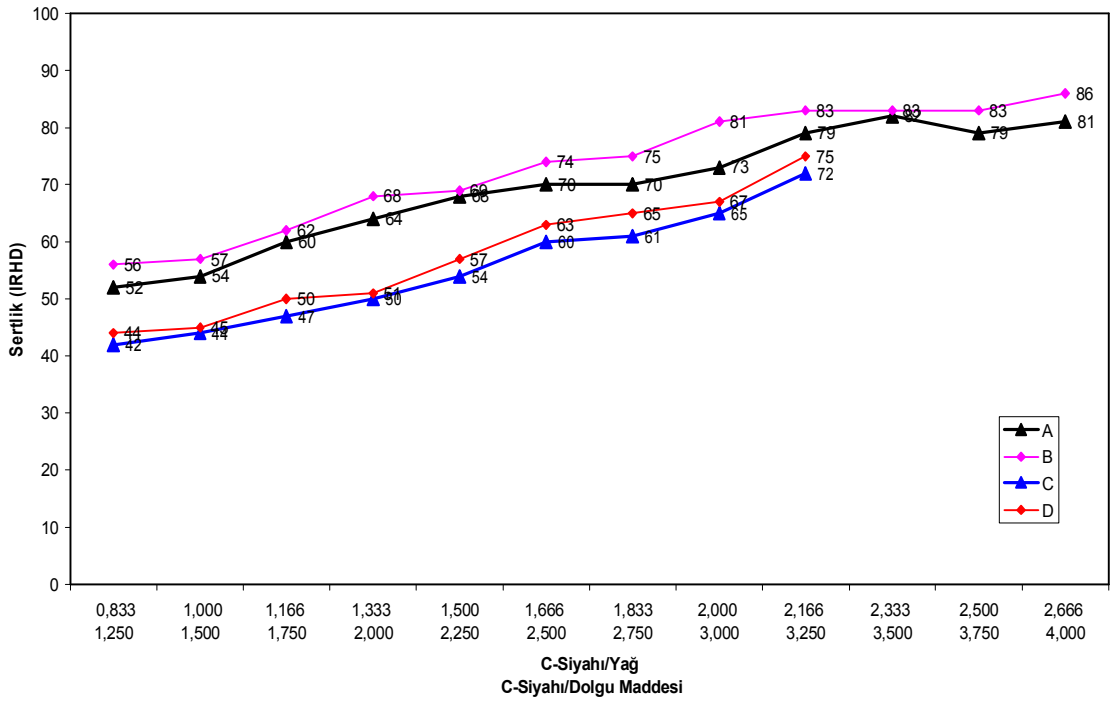


Şekil 4.9. EPDM kükürt ve peroksit vulkanizatları için yoğunluğun C-siyahı/yağ ve C-siyahı/dolgu maddesi oranı ile değişimi (A=EPDM kükürtlü , B=EPDM peroksitli)

NBR ve SBR için de aynı şekilde artan C-siyahı oranıyla birlikte yoğunluk ve sertlikte artış görülmüştür.



(a)



(b)

Şekil 4.10. Sertliğin ((a) = SA , (b) = IRHD) C-siyahı/yağ ve C-siyahı/dolgu maddesi oranı ile değişimi (A=EPDM kükürtlü Y.O. B= EPDM kükürtlü Y.S. C= EPDM peroksitli Y.O. D= EPDM peroksitli Y.S.)

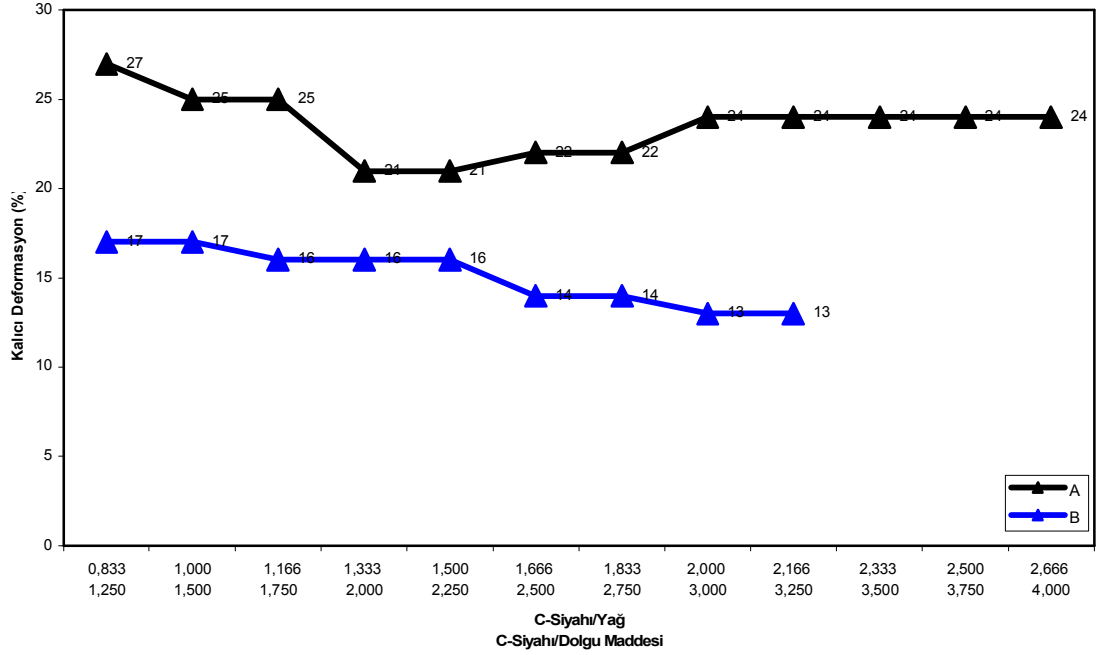
4.2.1.2. Kalıcı Deformasyonun C-Siyahı/Yağ ve C-Siyahı/Dolgu Maddesi Oranı ile Değişimi

Kalıcı deformasyon, belli bir süre sıcaklık ve süre sonunda elastomer malzemede meydana gelen kalıcı şekil kaybıdır. Elastomerin eski haline dönebilme yeteneğinin anlaşılması açısından önemli bir testtir. Bir çok kauçuk mühendisi, otomotiv hortumu, köprü yatak pedleri ve motor yatakları gibi bir çok uygulamalar için kalıcı deformasyonun en önemli özellik olduğunu düşünmektedir (Sartomer Company , 2002).

EPDM kükürt vulkanizatları için kalıcı deformasyon değerleri incelendiğinde; düşük kalıcı deformasyon değeri için belli bir C-siyahı/yağ ve C-siyahı/dolgu maddesi oranının olması gerektiği tespit edilmiştir. Hem düşük hem de yüksek C-siyahı/yağ ve C-siyahı/dolgu maddesi oranı değerlerinde kalıcı deformasyon değerlerinin yüksek olduğu görülmüştür. EPDM kükürt vulkanizatları için optimum C-siyahı/yağ ve C-siyahı/dolgu maddesi oranları sırasıyla C-siyahı/yağ = 1,333 ; 1,500 ve C-siyahı/dolgu maddesi = 2,250 ; 2,500'dur.

EPDM peroksit vulkanizatları için ise düşük C-siyahı/yağ ve C-siyahı/dolgu maddesi oranlarında kalıcı deformasyon değerlerinin yüksek olduğu ve C-siyahı miktarının artmasıyla kalıcı deformasyon değerlerinin düştüğü gözlemlenmiştir.

NBR kükürtlü vulkanizatlar için, aynı şekilde düşük C-siyahı/yağ ve C-siyahı/dolgu maddesi oranlarında kalıcı deformasyonun daha yüksek olduğu görülmüştür. Artan C-siyahı miktarıyla kalıcı deformasyon azalmış ve daha sonra sabitlenmiştir. NBR peroksit vulkanizatlarının kalıcı deformasyon değerleri ise artan C-siyahı miktarından etkilenmemiştir. SBR ' da ise kalıcı deformasyon değerleri artan C-siyahı miktarı ile artma göstermiştir. Sonuç olarak her üç polimer çeşidinde de peroksit vulkanizatlarının kalıcı deformasyon değerlerinin, kükürt vulkanizatlarının kalıcı deformasyon değerlerine göre daha düşük olduğu görülmüştür.

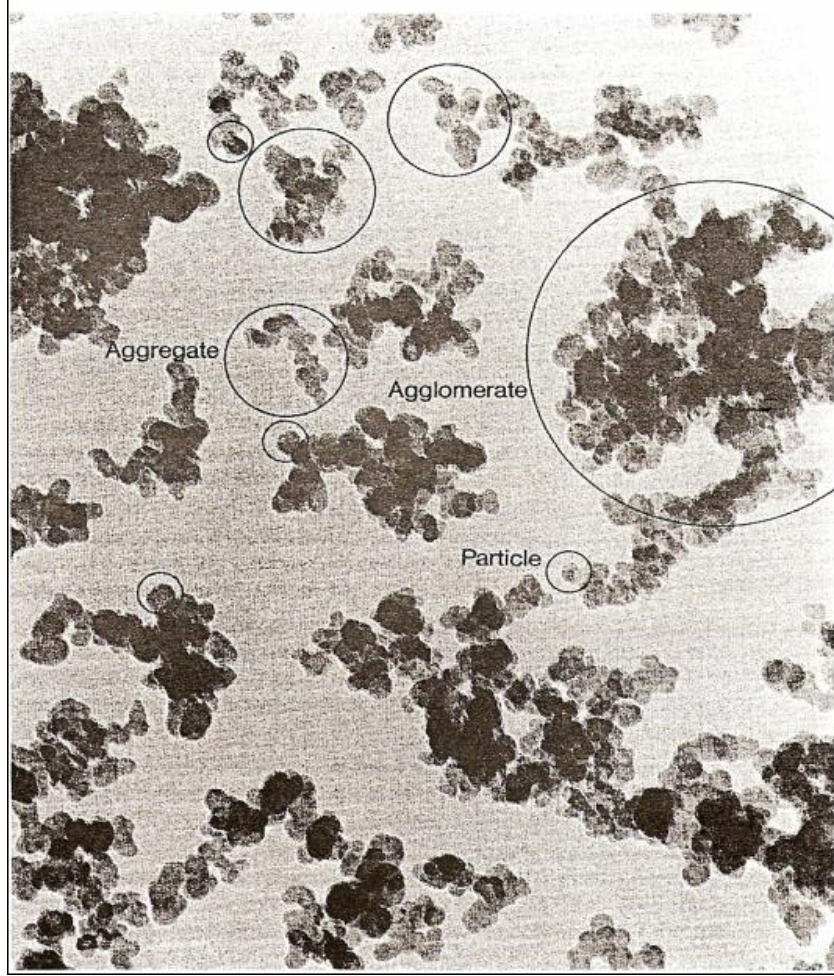


Şekil 4.11. EPDM kükürt ve peroksit vulkanizatları için kalıcı deformasyonun C-siyahı /yağ ve C-siyahı/dolgu maddesi oranı ile değişimi(A=EPDM kükürtlü , B= EPDM peroksitli)

4.2.1.3.%100 Uzama Kuvvetinin (M_{100}) C-Siyahı/Yağ ve C-Siyahı/Dolgu Maddesi Oranı ile Değişimi

Çapraz bağlanmış kauçuk sistemlerinin mekaniksel özelliklerinin, karbon siyahı ve silika gibi partikül dolgu maddelerinin etkileşimi ile geliştirildiği iyi bilinir(Suzuki ve ark, 2004 : Payne 1962'den). Buradaki güçlendirici etki dolgu maddelerinin ikincil yapısı (aglomerat) ve kauçuk-dolgu etkileşimine bağlıdır(Suzuki ve ark, 2002 : Pliskin 1972'den). Geniş uzama bölgelerinde (>100%) uzama geriliminin kauçuk-dolgu etkileşimiyle yakından ilgili olduğu kabul edilir(Payne 2002). C-siyahı miktarına bağlı olarak M_{100} değerlerinin değişimi incelendiğinde M_{100} değerinin C-siyahı miktarının artmasıyla birlikte etkili ve orantılı bir şekilde arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum sadece kauçuk zincirleri arasında meydana gelen bağlanmalarla açıklanamaz. Burada C-siyahı ayrı bir faz gibi davranmıştır. %100 uzama değerinde C-siyahı, 80+/- 10 partikülün birbiriyle bağlanarak oluşturduğu

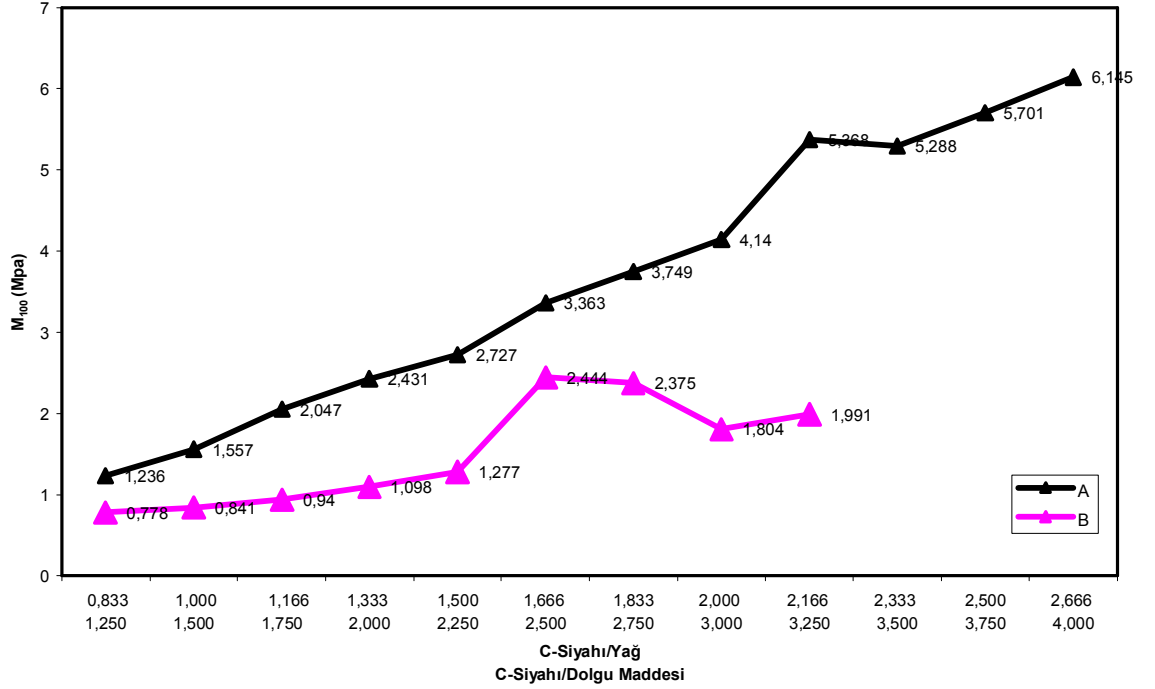
agregat durumundadır ve ayrı bir faz gibi davranarak vulkanize olmuş karışımların M_{100} değerini arttırarak kopma modülünü arttırmada katkıda bulunmuştur(Donnet ve ark , 1993 : Magda , 2007'den).



Şekil 4.12. Karbon Siyahı Morfolojisi (Annicelli ve arkadaşları , 1990)

EPDM kükürt ve peroksit vulkanizatları için C-siyahı/yağ ve C-siyahı/dolgu maddesi oranına karşılık M_{100} modülünün değişimi incelendiğinde c-siyahı miktarının artmasıyla M_{100} değerinin etkili bir biçimde arttığı gözlemlenmiştir. Özellikle EPDM kükürt vulkanizatlarının M_{100} değeri incelendiğinde EPDM S12 formülünde M_{100} değerinin kopma mukavemetine oldukça yaklaştığı görülmüştür. Buradan, EPDM kükürt vulkanizatları için yüksek dolgu yüklemelerinde kopma

mukavemetinin büyük bir kısmı c-siyahının kendi arasında ve polimer zinciriyle kendi arasında oluşturduğu bağlar tarafından karşılandığı sonucuna varılabilir.



Şekil 4.13. EPDM kükürt ve peroksit vulkanizatları için M_{100} modülünün c-siyahı/yağ ve c-siyahı/dolgu maddesi oranı ile değişimi (A=EPDM kükürtlü , B= EPDM peroksitli).

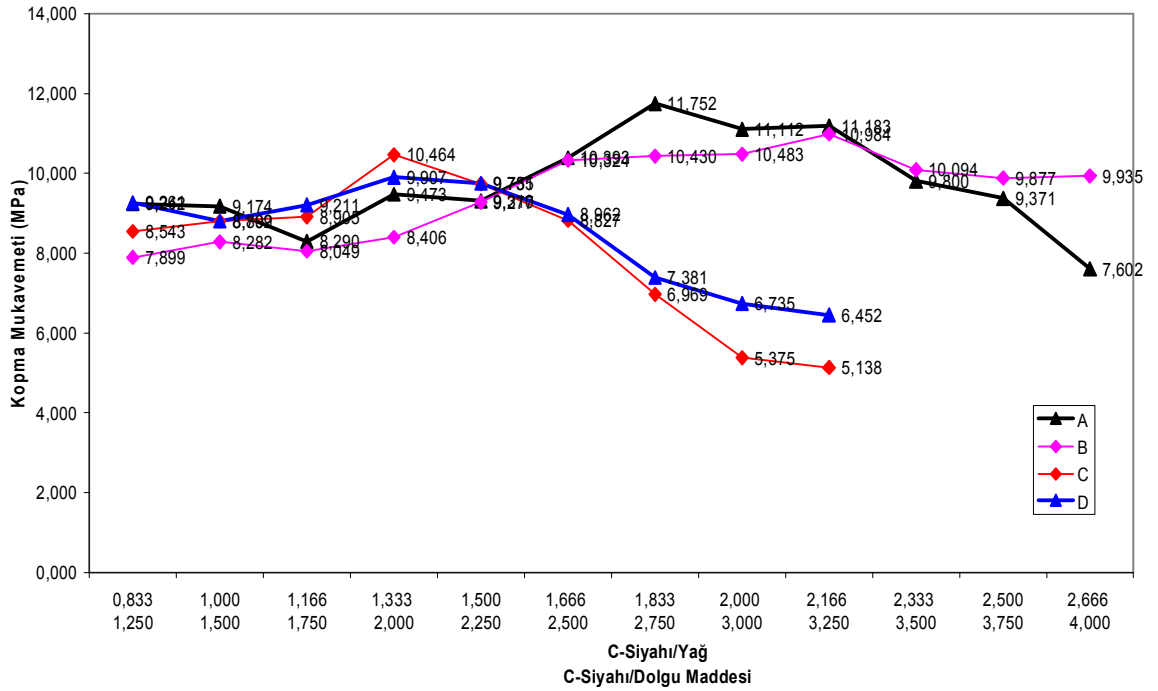
NBR ve SBR için de aynı şekilde C-siyahı oranının artmasıyla M_{100} değerinin etkin bir biçimde arttığı görülmekle birlikte C-siyahının güçlendirici etkisi en fazla EPDM kükürt vulkanizatlarında görülmektedir.

4.2.1.4. Kopma Geriliminin C-Siyahı/Yağ ve C-Siyahı/Dolgu Maddesi Oranı ile Değişimi

Kauçuk ve polimer sistemiyle ilgili, partikül dolgu maddesi olarak karbon siyahının güçlendirici etkisi iyi bilinir (Ghosh, ve ark 1999: Payne 1950'den). Karbon siyahının güçlendirici etkisi partiküllerin birbiri arasındaki fiziksel etkileşimleriyle ya da kauçuk zinciri ile dolgu maddesi üzerindeki reaktif köşeler arasında oluşan

bağlarla açıklanır. Kuvvetlendirici etkiyi fiziksel ve kimyasal etkileşimler birlikte açıklayabilir(Ghosh ve ark 1999 : Kraus 1950'den).

EPDM'in kükürtlü ve peroksitli vulkanizatları için kopma mukavemetinin C-siyahı/yağ ve C-siyahı/dolgu maddesi oranı ile değişimi incelendiğinde; kopma mukavemetinin belli bir noktaya kadar arttıktan sonra azalmaya başladığı görülmüştür. C-siyahı miktarının kopma gerilimi üzerine etkisi daha çok geniş uzama bölgesinde incelenir. Çünkü bu bölgede C-siyahı partikül(agregat) formdadır. Bu durumda kauçuk karışımı ve dolgu maddesi arasında yüksek kuvvet transferinin olması beklenir. Ayrıca c-siyahı yüzeyinde ortaya çıkan karboksilik, fenolik, hidroksilik, aldehidik ve ketonik gibi farklı gruplar, kauçuk karışımı ile dolgu maddesi arayüzeyinde kimyasal bağlar kadar kuvvetli fiziksel bağlar oluşturarak kopma gerilimine katkıda bulunur (Abou Zeid, 2007). Yüksek dolgu yüklemelerinde dolgu maddesi miktarı kopma mukavemeti üzerine ters etki yapmıştır. Edwards maksimum kopma gerilimine ulaşmak için ağ yapısı ve bağlama ajanlarının mükemmel bir şekilde dengelenmesi gerektiği noktasına değinmiştir ve bunu sağlamada kauçuk – dolgu bağlarının gerekli bir şart olmadığını ileri sürmüştür. Yüksek dolgu yüklemelerinde polimer-dolgu etkileşiminin keskin bir şekilde arttığı görülmüştür. Böylece yüksek oranda bağ oluşmaktadır. Kuvvet altında, bağlanmanın fazla olduğu kısımlarda oluşan kristal bölgeler ağ yapısı içine girişim yaparak kopma mukavemetini azaltabilir(Pal ve ark , 1983). Kısacası çapraz bağlanmanın yüksek olduğu kısımlarda meydana gelen kristalleşmeden ötürü bu bölgeler ağ yapısı içine girişim yaparak, kuvvetlendirici etki yapamadığı gibi ağ yapısına fazladan yük getirir. Böylece kopma mukavemeti üzerine ters etki yaparak azaltır (Yasin , 2002 ve Basfar, 2002).



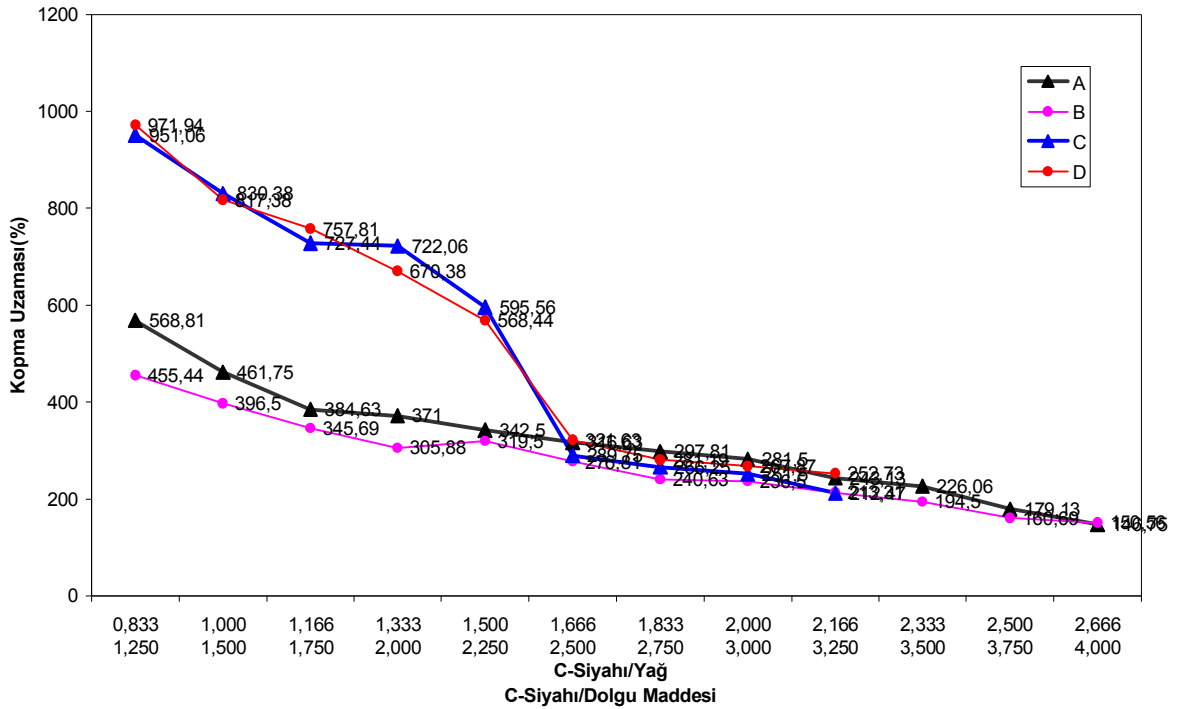
Şekil 4.14. EPDM kükürt ve peroksit vulkanizatlarının kopma mukavemetinin C-siyahı/yağ ve C-siyahı/dolgu maddesi oranı ile değişimi (A= EPDM kükürtlü Y.O. B= EPDM kükürtlü Y.S. , C= EPDM peroksitli Y.O. , D= EPDM peroksitli Y.S).

Grafikten anlaşılacağı üzere EPDM kükürtlü vulkanizatları için maksimum kopma mukavemeti, optimum değerler, C-siyahı/yağ = 1,833 ve C-siyahı/dolgu maddesi = 2,750 iken bu oran EPDM peroksit vulkanizatları için C-siyahı/yağ = 1,333 ve C-siyahı/dolgu maddesi = 2,000'dır.

NBR kükürt vulkanizatları için optimum değer; C-siyahı/yağ = 4,500 ve C-siyahı/dolgu maddesi = 9,000 iken SBR kükürt vulkanizatları için bu değer C-siyahı/yağ = 1,834 ve C-siyahı/dolgu maddesi = 5,000'dır. NBR peroksit vulkanizatları içerisinde en yüksek kopma gerilimi değerini C-siyahı/yağ = 3,000 ve C-siyahı/dolgu maddesi = 6,000 değeri vermiştir. Buna rağmen peroksit pişirim sisteminin NBR için uygun olduğu söylenemez. İkinci denemeden itibaren fiziksel özelliklerde düşme başlamıştır. SBR için peroksitli vulkanizasyonda olumlu sonuçlar alınmamıştır. SBR'nun peroksit vulkanizasyonu sonucu kazandığı fiziksel özellikler kauçuk endüstrisinin istediği değerlerin altında kalmıştır (Kopma mukavemeti(min) = 7,5 MPa ve kopma uzaması (min) = %200 olmalı). Bu durumda SBR'nun peroksit vulkanizasyonuna bu şartlar altında uygun olmadığını söyleyebiliriz.

4.2.1.5. Kopma Uzamasının C-Siyahı/Yağ ve C-Siyahı/Dolgu Maddesi Oranı ile Değişimi

EPDM'in kükürt ve peroksit vulkanizatlarının kopma uzamasının C-siyahı/yağ ve C-siyahı/dolgu maddesi ile değişimi incelendiğinde kopma anında uzama miktarının C-siyahı miktarının artmasıyla azaldığı gözlemlenmektedir. Bu azalma C-siyahı tarafından karışımın sertliğinin artırılmış olmasına bağlıdır(Sau ve ark , 1999). Dolgu maddesi miktarının yükselmesiyle, kauçuk zinciri ve dolgu maddesi arasında oluşan fiziksel bağlara bağlı olarak molekül hareketliliği azalır ve böylece karışımın sertliği artar(Magda , 2007). Sonuç olarak molekül hareketliliğinin azalması ile kopma uzamasında düşme gözlemlenmiştir.

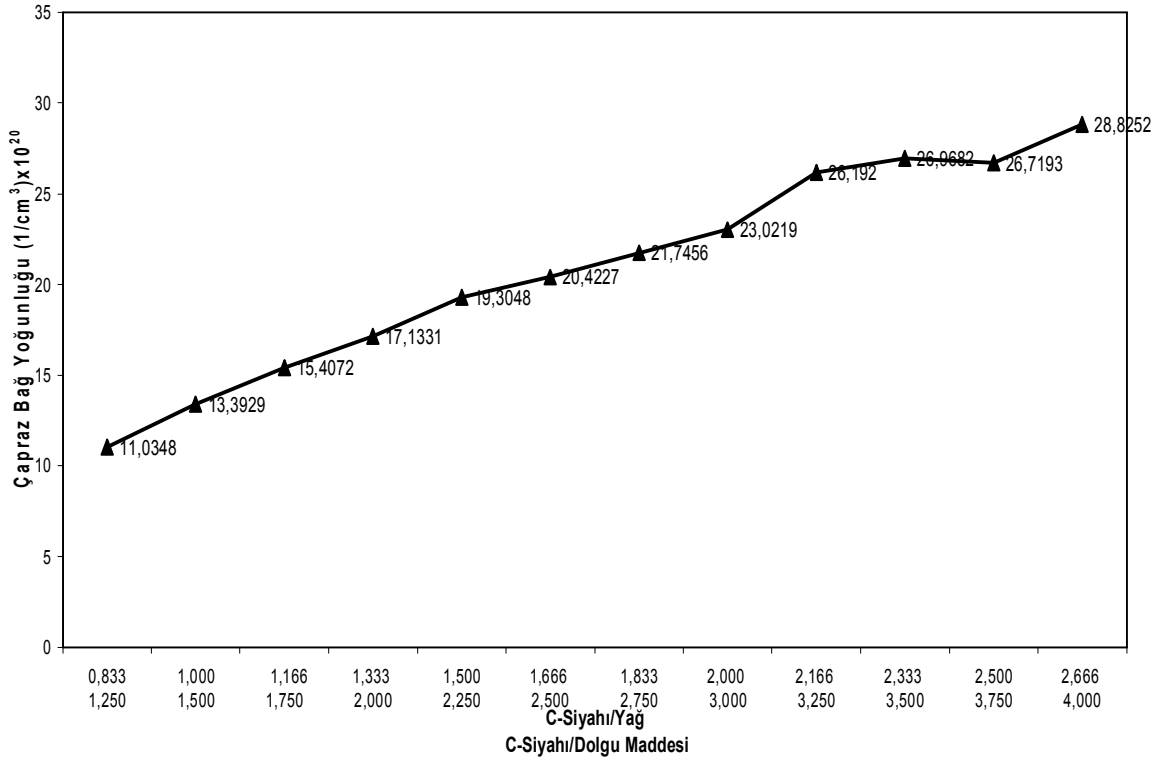


Şekil 4.15. EPDM kükürt ve peroksit vulkanizatlarının kopma anında uzama miktarlarının C-siyahı/yağ ve C-siyahı/dolgu maddesi oranı ile değişimi (A= EPDM kükürtlü Y.O. , B= EPDM kükürtlü Y.S. , C= EPDM peroksitli Y.O. ,D=EPDM peroksitli Y.S.)

NBR ve SBR için de aynı şekilde c-siyahı miktarının artmasıyla kopma anında uzama miktarında azalma gözlemlenmiştir.

4.2.1.6. Çapraz Bağ Yoğunluğunun C-Siyahı/Yağ ve C-Siyahı/Dolgu Maddesi Oranı ile Değişimi

Polimerlere çözücü geçişi, polimerin fiziksel ve kimyasal yapısından, çapraz bağ yoğunluğundan, çözücü moleküllerinin şekil ve boyutundan, dolgu maddesi yapı ve boyutundan ve sıcaklıktan etkilenir. Polimer kompozitlerinin çapraz bağlanması, özelliklerini kontrol etmede çapraz bağ yoğunluğu birinci derecede önemlidir (El-Tantawy, 2001). EPDM kükürtlü vulkanizatlarının çapraz bağ yoğunluğunun C-siyahı/yağ ve C-siyahı/dolgu maddesi oranı ile değişimi incelendiğinde, çapraz bağ yoğunluğunun artan C-siyahı miktarı ile birlikte arttığı gözlemlenmiştir. Buradaki çapraz bağ yoğunluğunun artışının fazlar arası bağlanma ile açıklayabiliriz. C-siyahı burada ayrı bir faz gibi davranmıştır. Böylece, kauçuk zincirlerinin kendi arasında oluşturduğu bağlar kadar kuvvetli bağlar C-siyahı ile kauçuk zinciri arasında oluşmuştur. Bu doğrultuda sınırlı uzama altında (%100) C-siyahı genel olarak ikincil yapısında ortaya çıkar. İkincil yapı; 80 +/- 10 partikülün biraraya gelip bağlanarak agregat oluşturması ile ortaya çıkar ve ayrı bir faz gibi davranır. Bu şekilde M_{100} değerine önemli ölçüde katkıda bulunarak kopma gerilimi değerini dolayısıyla da çapraz bağ yoğunluk değerini artırır (Donnet, 1993; Magda 2007'den).



Şekil 4.16. EPDM kükürt vulkanizatları için çapraz bağ yoğunluğunun C-siyahı/yağ ve C-siyahı/dolgu maddesi oranı ile değişimi

NBR ve SBR kükürt vulkanizatları için de aynı şekilde C-siyahı miktarı arttıkça çapraz bağ yoğunluğunun arttığı gözlemlenmiştir. Bunun yanında çapraz bağ yoğunluklarını karşılaştıracak olursak en yüksek çapraz bağ yoğunluğuna NBR'nin sahip olduğu görülmüştür. EPDM'in yaklaşık 10 katı kadar. SBR ise EPDM ve NBR'ye kıyasla orta bir çapraz bağ yoğunluğuna sahiptir. EPDM' de çapraz bağlanmanın dien monomer(dien monomer oranı=6,24) üzerinden gerçekleştiği düşünülürken , NBR ve SBR 'de çapraz bağlanmanın butadien üzerinde olduğu düşünülür. Bu durumda EPDM'in çapraz bağ yoğunluğunun NBR ve SBR'den az olması beklenen bir durumdur.

4.3. ATR- FTIR Analiz Sonuçları

Yapılan denemeler arasından seçilen bazı vulkanizatların(EPDM S01 , EPDM S07 , EPDM S12 , EPDM P01 , EPDM P04 , EPDM P09 , NBR S01 , NBR S04 , NBR S07 , SBR S02 ve SBR P01) ATR yöntemiyle infrared spektrumları alınmıştır. İnfrared spektrum sonuçları ekte sunulmuştur.

- EPDM kükürt vulkanizatları için;

2922 ve 2853 cm^{-1} 'deki bantlar EPDM makromolekül zincirindeki asimetrik ve simetrik CH_2 gerilmelerini gösterir. 1455 ve 1375 cm^{-1} çevresindeki bantlar sırasıyla $-\text{CH}_2-$ makaslama titreşimlerini ve propilen ünitesindeki CH_3 'ün simetrik C - H gerilmelerini göstermektedir. 722 cm^{-1} 'deki bant EPDM zincirindeki etilen ünitesinden gelen $(\text{CH}_2)_n$; $n \geq 5$ salınma titreşimlerini gösterir. 600-630 cm^{-1} arasındaki bantların C - S gerilmesine ait olduğu tahmin edilmektedir. 595 cm^{-1} 'de beliren bandın ise Ar - S ünitesindeki C - S gerilmesine ait olduğu düşünülmektedir. Ayrıca 1015-1100 cm^{-1} bölgesinde oluşan band vulkanizasyon öncesi spektrumunda görünmemesine karşın vulkanizasyon sonrası spektrumunda ortaya çıkmaktadır. Bu bandın iki C - S bağındaki simetrik C - S - C grup gerilme titreşimine ait olduğu düşünülebilir.

- EPDM peroksit vulkanizatları için;

2922 ve 2852 cm^{-1} bölgesindeki bantlar EPDM zincirindeki simetrik ve asimetrik $-\text{CH}_2-$ gerilme titreşimlerini gösterir. 1580 cm^{-1} 'deki bant, çapraz bağlanmış EPDM'in bir parçası olarak TAC'ın quadrant gerilmesine bağlıdır. 1440 ve 1375 cm^{-1} bölgesindeki pikler sırasıyla $-\text{CH}_2-$ makaslama gerilmesi ve propilen ünitesindeki CH_3 'ten gelen simetrik C-H gerilmesini göstermektedir. 1148, 1012 ve 875 cm^{-1} bölgesindeki bantlar sırasıyla TAC'ın çapraz bağlanması sonucu alilik halkadaki C - N - C , N - CH_2 ve C=C bağlarına bağlı olarak ortaya çıkmaktadır. 722 cm^{-1} 'deki bant tipik $-(\text{CH}_2)_n-$; $n \geq 5$ - CH_2 - salınma titreşimine aittir.

- NBR kükürt ve peroksit vulkanizatları için;

2237 cm^{-1} 'deki bant NBR zincirindeki alkil $\text{C} \equiv \text{N}$ gerilme titreşimi olarak tanımlanır. 967 cm^{-1} 'deki bant butadien zincirindeki C - H salınma titreşimidir.

2840 ile 3000 cm^{-1} bölgesindeki bantlar butadien zincirindeki simetrik ve asimetrik – CH₂ - gerilmelerine aittir. 1538 cm^{-1} deki bant ise butadien zincirindeki C=C çift bağına aittir. 828 cm^{-1} bölgesinde görülen zayıf pik ise C – CN gerilme titreşimine aittir.

- SBR kükürt ve peroksit vulkanizatları için;

750 ve 700 cm^{-1} bölgesindeki bantlar SBR zinciri içindeki polistiren aromatik =C – H ve C=C gruplarının düzlem dışı eğilme titreşimleri olarak tanımlanır. 905 ve 990 cm^{-1} bölgesindeki bantlar vinil grubunun C-H düzlem dışı eğilme titreşimlerine bağlanır. 960 cm^{-1} 'deki bant SBR zincirindeki butadienin trans – CH=CH- grup titreşimlerine bağlanır. Ayrıca vulkanizasyon sonrası spektrumda beliren 634 ve 694 cm^{-1} bölgesindeki bantlar sırasıyla CH – S ve CH₂ – S – CH₂ gerilme titreşimini tanımlamaktadır.

4.4. TGA/DTA Analiz Sonuçları

Denemeler arasından seçilen bazı vulkanizatların (EPDM S01 , EPDM S04 , EPDM S07 , EPDM S12 , EPDM P01 , EPDM PO4 , EPDM P07 , EPDM P09 , NBR S04 , NBR P02 , SBR S02 ,SBR P01) TGA/DTA analizleri yapılarak termal kararlılıkları incelenmiştir. TGA/DTA analiz sonuçları ekte sunulmuştur.

Elastomer malzemenin termal bozunma sırası, yağ, polimer, karbon siyahı ve inert dolgu maddesi şeklindedir(Fernandez-Berridi ve ark, 2006). Analiz sonuçlarından, vulkanizatların genellikle 3 basamakta bozunmaya uğradıkları gözlemlenmiştir. Birinci basamakta uçucular, yağ ve diğer ortamda bulunan kaynama noktası düşük bileşenlere polimer de eşlik etmiştir. İkinci basamaka karbon siyahı ve üçüncü basamakta ise inert dolgu maddesi olarak kullanılan tebeşirin ortamı terk ettiği görülmektedir.

EPDM kauçuğun kendisi 382 °C'ye kadar kararlı olmasına rağmen, EPDM vulkanizatların TGA analizinde, stearik asit ve yağ gibi uçucu maddelerin varlığında kütle kaybının 180-200 °C arasında başladığı görülmüştür. Bunun yanında vulkanizasyona katılmamış bileşenler ve makro molekül iskeletine bağlı zayıf bağlar da erken vulkanizasyona neden olabilir (Rajeev ve ark. , 2002). Tüm

kauçuklar için C-siyahı miktarının artmasıyla, kütle kaybının gözlenmeye başladığı sıcaklık değeri düşmüştür. EPDM S01 'de kütle kaybı 224 °C'de başlarken EPDM 12 için bu değer 138 °C'ye düşmüştür. Aynı şekilde EPDM-P01 için kütle kaybı 197°C'de başlarken EPDM P09 için bu değer 79 °C'ye kadar düşmüştür. Buradan, C-siyahı miktarının artmasıyla, EPDM'in hem kükürt hem de peroksit vulkanizasyonu için, kütle kaybının başladığı sıcaklığın düştüğünü söyleyebiliriz. Bu etki peroksit vulkanizatlarında daha belirgindir. II. Basamaktaki kütle kaybı incelendiğinde; EPDM'in hem peroksit hemde kükürt vulkanizatları için c-siyahı miktarının artmasıyla %kütle kaybının azaldığı gözlemlenmiştir. Buradan C-siyahı miktarının ürün stabilitesini arttırarak bozunma miktarını azalttığını söyleyebiliriz.

Isı ile kütle kaybına uğrayan elastomer sertleşir, fiziksel özelliklerinde düşme meydana gelir ve görevini tam olarak yerine getiremez. Bunun yanında elastomer kalitesini sadece termal kararlılıkla değerlendiremeyiz. Amaca uygun ürün elde etmek için bütün parametreler bir arada değerlendirilerek optimum şartlar belirlenmelidir.

Çizelge 4.17.
TGA/DTA Analiz Sonuçları

	TGA			DTA		
	Kütle Kaybı (%)			Tmax (°C)		
	I. Basamak	II. Basamak	III. Basamak	I. Basamak	II. Basamak	III. Basamak
EPDM-S01	16,908	44,265	8,705	340,57	490,71	730,18
EPDM-S04	16,292	39,498	9,04	345,33	492,2	722,29
EPDM-S07	17,188	33,133	9,428	343,43	486,41	724,46
EPDM-S12	15,4	28,089	10,626	350,57	482,04	728,15
EPDM-P01	19,228	40,112	8,182	367,71	493,51	729,04
EPDM-P04	17,249	37,3	19,645	346,28	496,49	750,28
EPDM-P07	14,782	34,777	7,676	359,06	491,38	732,78
EPDM-P09	18,877	30,65	9,618	356,44	488,63	730,19
SBR-S02	14,498	45,299	6,854	334,86	475,42	709,43
SBR-P01	15,583	44,695	8,046	346,72	485,52	710,35
NBR-S04	12,426	42,056	6,659	325,06	485,46	736,77
NBR-P02	13,592	46,989	9,075	316,4	486,84	737,17

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

C-siyahı/yağ ve c-siyahı/dolgu maddesinin farklı vulkanizasyon sistemlerinde EPDM başta olmak üzere NBR ve SBR kauçuklarının fiziko-mekaniksel özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Seçilen bazı vulkanizatların ATR-FTIR yöntemiyle infrared spektrumu alınarak C-siyahı oranı artışının yeni bağ oluşumuna neden olup olmadığı incelenmiştir. Ayrıca yine seçilen bazı vulkanizatların TGA/DTA analizleri yapılarak C-siyahı oranının termal özellikler üzerine etkisi araştırılmıştır.

Yarı mamül aşamasında mooney viskozite mooney scorch ve rheometre testleri yapılmıştır. Tüm karışımlarda C-siyahı miktarının artmasıyla mooney viskozite değerlerinde artış gözlemlenmiştir. EPDM kükürt ve peroksit vulkanizatları için pişme hızının C-siyahı oranı ile değişimi karşılaştırıldığında her iki vulkanizasyon sisteminde de C-siyahının pişme hızını arttırdığı görülmüştür. Bununla birlikte EPDM kükürt vulkanizatlarının pişme hızı peroksit vulkanizatlarından oldukça yüksektir. NBR kükürt vulkanizatları için düşük dolgu yüklemelerinde C-siyahı miktarının pişme hızına etkisi önemli derecede olmazken yüksek dolgu yüklemelerinde keskin bir artış gözlenmiştir. SBR için de pişme hızı, artan C-siyahı oranı ile birlikte artmaktadır. Sonuç olarak EPDM 'in kükürtlü karışımları tüm karışımlar içinde en yüksek pişme hızını sergilemiştir.

Kauçuk endüstrisinde proses kontrolünde en çok kullanılan parametreler olarak M_L , ts_2 , t_{90} ve M_H 'un C-siyahı/yağ ve C-siyahı/dolgu maddesi oranı ile değişimi incelenmiştir. M_L 'nin C-siyahı oranının artması ile birlikte arttığı gözlemlenmiştir. EPDM 'in hem kükürt hem de peroksit vulkanizasyonu için ts_2 değeri C-siyahı miktarının artmasıyla azalmaktadır. NBR'nun kükürt vulkanizasyonunda C-siyahı oranı ile ts_2 değişimi incelendiğinde, düzensiz artış ve azalmalar gözlemlenmiştir. NBR'nun peroksit vulkanizasyonunda ise ts_2 değerinin C-siyahı miktarıyla ters orantılı olarak azaldığı gözlemlenmiştir. SBR kükürt vulkanizatlarında ise C-siyahı miktarının artmasıyla ts_2 değerinde azalma gözlemlenmiştir. Genel olarak, optimum pişme süresinin C-siyahı miktarının artmasıyla azaldığı gözlemlenmiştir. Maksimum tork(M_H) değerleri, hem kükürt

hem de peroksit vulkanizasyon sistemlerinde tüm kauçuk tipleri için, C-siyahı miktarının artmasıyla yükselmiştir.

Kauçuk endüstrisinde vulkanizasyondan sonra yapılan ve ürün kalitesini ölçmeye yönelik belli başlı testler vardır. Bu testlerden yoğunluk ve sertlik durumunu birlikte değerlendirebiliriz. Tüm vulkanizatlar için C-siyahı miktarının artmasıyla birlikte yoğunluk ve sertlik değerlerinde de artma görülmüştür.

EPDM kükürt vulkanizatları için kalıcı deformasyon değerleri incelendiğinde; düşük kalıcı deformasyon değeri için belli bir C-siyahı/yağ ve C-siyahı/dolgu maddesi oranının olması gerektiği tespit edilmiştir. Hem düşük hem de yüksek C-siyahı/yağ ve C-siyahı/dolgu maddesi oranı değerlerinde kalıcı deformasyon değeri yükselmiştir. EPDM kükürt vulkanizatları için optimum C-siyahı/yağ ve C-siyahı/dolgu maddesi oranları sırasıyla C-siyahı/yağ: 1,333 ; 1,500 ve C-siyahı/dolgu maddesi: 2,250 ; 2,500'dur. EPDM peroksit ve NBR kükürt vulkanizatları için kalıcı deformasyon değerlerinin C-siyahı miktarının artmasıyla azaldığı ve daha sonra sabitlendiği gözlemlenmiştir. SBR kükürt vulkanizatlarında ise artan C-siyahı miktarı kalıcı deformasyon değerini de yükseltmiştir. Sonuç olarak, üç kauçuk tipinde de kükürt vulkanizatlarının kalıcı deformasyon değerlerinin peroksit vulkanizatlarının kalıcı deformasyon değerlerine göre daha yüksek olduğu görülmüştür.

C-siyahının kuvvetlendirici dolgu maddesi olarak elastomer özelliği üzerine etkisi en fazla M_{100} bölgesinde görülmektedir. C-siyahı miktarının artmasıyla M_{100} değerlerinde tüm kauçuk tipleri için önemli bir artış gözlemlenmektedir. EPDM'in kükürt ve peroksit vulkanizatları karşılaştırıldığında C-siyahına bağlı olarak M_{100} değerindeki artma kükürtlü vulkanizatlarda daha belirgin bir şekilde ortaya çıkmaktadır. NBR ve SBR için de aynı şekilde C-siyahı miktarının artmasıyla M_{100} değerinin etkin bir biçimde arttığı görülmekle birlikte C-siyahının güçlendirici etkisi en fazla EPDM kükürt vulkanizatlarında görülmüştür.

Kopma mukavemetinin C-siyahı/yağ ve C-siyahı/dolgu maddesi oranı ile değişimi incelendiğinde, C-siyahı miktarının artmasıyla kopma mukavemetinin artarak bir maksimumdan geçtiği ve daha sonra azalmaya başladığı gözlemlenmiştir. EPDM kükürt vulkanizatlar için bu maksimum değer , C-siyahı/yağ = 1,8333 ve C-

siyahı/dolgu maddesi=2,750'dir. EPDM peroksit vulkanizatlar için bu değerler; C-siyahı/yağ = 1,333 ve C-siyahı/dolgu maddesi=2,000 ; NBR kükürtlü vulkanizatlar için bu oran C-siyahı/yağ = 4,500 ve C-siyahı/dolgu maddesi=9,000; NBR peroksit vulkanizatlarında ikinci formülle beraber fiziksel özelliklerde düşme başlamıştır. Buradan NBR'nun peroksitli pişirime bu şartlarda uygun olmadığını söyleyebiliriz. SBR kükürtlü vulkanizatlar için maksimum kopma mukavemeti değerleri ; C-siyahı/yağ =1,834 ve C-siyahı/dolgu maddesi= 5,000'dır. SBR'nun peroksit vulkanizasyonunda, ilk denemede elde edilen fiziksel özellikler oldukça kötüdür ve kauçuk sektörünün istediği minimum değerinin altında kalmıştır. Bu nedenle bu şartlar altında SBR 'nun peroksit vulkanizasyonuna uygun olmadığını söyleyebiliriz.

Kopma anında uzama miktarının C-siyahı/yağ ve C-siyahı/dolgu maddesi oranı ile değişimi incelendiğinde tüm kauçuk tipleri için kopma uzamasının artan C-siyahı miktarı ile birlikte, karışımın sertliğinin artması ve molekül hareketliliğinin kısıtlanması nedeniyle azaldığı gözlemlenmektedir.

Üç kauçuk tipi içinde artan C-siyahı oranı ile birlikte çapraz bağ yoğunluğunun da arttığı gözlemlenmiştir. En yüksek çapraz bağ yoğunluğu NBR için hesaplanmıştır. Bunu sırasıyla SBR ve EPDM izlemektedir. Bu durumun polimerlerdeki çift bağ miktarıyla alakalı olduğu düşünülmüştür.

ATR-FTIR sonuçlarından C-siyahı oranının artmasının yeni bağ oluşumuna neden olmadığı anlaşılmıştır. Bununla birlikte çapraz bağ yoğunluk testi sonuçlarından C-siyahı oranının artmasının çapraz bağ yoğunluğunu arttırdığı tespit edilmiştir.

TGA/DTA sonuçlarından C-siyahı oranının artmasıyla, tüm kauçuklar için kütle kaybının gözlenmeye başladığı sıcaklık değerlerinde düşme görülmüştür. Bu etki peroksitli vulkanizatlarda daha belirgindir. Bununla birlikte C-siyahı miktarının artmasıyla ürün stabilitesi artarak II. basamakta %kütle kaybında azalma gözlemlenmiştir.

Sonuçlardan, EPDM kauçuğunun hem peroksit hem de kükürt vulkanizasyonu için uygun olduğunu söyleyebiliriz. NBR 'nun kükürt vulkanizasyonundan oldukça iyi sonuçlar elde edilirken, peroksit vulkanizasyonu için formül oluşturmanın oldukça kısıtlı olduğu görülmüştür. SBR 'nun kükürt

vulkanizasyonu için formül oluşturma sınırlı olmakla birlikte peroksit vulkanizasyonunda olumlu sonuçlar elde edilememiştir. Hem pişme hızındaki artış hem de M_{100} modülündeki artışlar dikkate alınacak olursa C-siyahının kuvvetlendirici etkisinin en fazla EPDM 'de ortaya çıktığı düşünülebilir.

KAYNAKLAR

- ABDEL AZIZ, M. M., BASFAR, A. A., 2000. Aging of ethylene-propylene dien rubber (EPDM) vulcanized by γ -radiation. *Polymer Testing*, 19, 591-602.
- BASFAR, A.A., ABDEL-AZIZ, M.M., MOFTI, S., 2002. Influence of different curing systems on physico-mechanical properties and stability of SBR and NR rubbers. *Radiation Physics and Chemistry*, 63, 81-87.
- ABOU ZEID, M.M., 2007. Radiation effect on properties of carbon black filled NBR/EPDM rubber blends. *European Polymer Journal*, In pres.
- AHMED, S., BASFAR, A.A., ABDEL AZIZ, M.M., 1999. Comparison of thermal stability of sulfur, peroxide and radiation cured NBR and SBR vulcanizates. *Polymer Degradation and Stability*, 67, 319-323.
- ANNICELLI, R., BALODIS, R., BOYCE, W., COREAU, A., DAVIS, C., DVORNEK, J., DVORNEK, L., GIBBS, I., GORMAN, D., HOGAN, J., PRICE, R., SUPP, G., TAYLOR, W., WATERS, G., WILSON, W., 1990 . Vanderbilt Associates, Vanderbilt World Trade Corporation, Canada, 832s.
- BALDWIN, F. P., 1972. The influence of accelerators on EPDM vulcanizate structure. *Enjay Polymer Laboratories*, New Jersey.
- BOTROS, S. H., ABDEL-NOUR, K. N., 1997. Preparation and characterization of butyl/NBR vulcanizates. *Polymer Degradation and Stability*, 62, 479-485.
- BUZARE, J. Y., SILLY, G. , EMERY, J., BOCCACCIO, G., ROUAULT, E., 2000. Aging effects on vulcanized naturel rubber studied by high resolution state ^{13}C -NMR. *European Polymer Journal*, 37, 85-91.
- CHAKRABORTY, S., BANDYOPADHYAY, S., AMETA, R., MUKHOPADHYAY, R., DEURI, A.S., 2006. Application of FTIR in characterization of acrylonitrile-butadiene rubber (nitrile rubber). *Polymer Testing*, 26, 38-41.
- CHO, D., 1997. *Polymer Journal*, 29(9), 705.
- DANNENBERG, E. M., *Rubber Chem Technol*, 1975. 48:410
- DEGHAIDY, F.S., 2000. Effect of carbon fiber on the physico-chemical properties of conductive butyl-rubber composites. *J. Sol.*, Vol.(23), No.(1), 167-177.

- DELOR-JESTIN, F., LACOSTE, J., BARROIS-LOUDIN, N., CARDINET, C., LEMAIRE, J., 2000. Photo, thermal and natural ageing of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) rubber used in automotive applications. Influence of carbon black, crosslinking and stabilizing agents. *Polymer Degradation and Stability*, 67, 469-477.
- DIKLAND, H.G., 1992. *Coagents in Peroxide Vulcanisation of EP(D)M Rubber*. Netherlands.
- DONNET, J.B., BANSAL, R.C., WANG, M.J., 1993. *Carbon black, Science and Technology*. 2 ed., Marcel- Dekker, New York.
- EDWARDS, D.C., FISCHER, E., 1973. *Gummi Kunsts*. 26(2) 46(1973)
- EL-TANTAWY, F., 2001. Influence of solvent transport on physico-chemical properties of crosslinked butyl rubber filled with TiC ceramic. *Polymer Degradation and Stability*, 73, 289-299.
- ESSAWY, H., EL-NASHAR, D., 2004. The Use of montmorillonite as a reinforcing and compatibilizing filler for NBR/SBR rubber blend. *Polymer Testing*, 23, 803-807.
- FERNANDEZ-BERRIDI, M.J., GONZALEZ, N., MUGICA, A., BERNICOT, C., 2006. Pyrolysis-FTIR and TGA techniques as tools in the characterization of blends of natural rubber and SBR. *Thermochimica Acta*, 444, 65-70.
- FUJIO, R., KITAYAMA, M., KATAOKA N., ANZAI S., 1978. Effect of sulfur on the peroxide cure of EPDM and divinylbenzene compounds. Research Division, Bridgestone Tire Co. LTD., Japan.
- GEORGE, S.C., KNORGEN, M., THOMAS, S., 1999. Effect of nature and extent of crosslinking on swelling and mechanical behavior of styrene-butadiene rubber membranes. *Journal of Membrane Science*, 163, 1-17.
- GUENAELE, A.L.V., NOEL, P.G.R., MARC,O.D., 2001. *Easy Identification of Plastics and Rubbers*. Rapra Technology Limited, UK, 174s.
- GUNASEKARAN, S., NATARAJAN, R.K., KALA, A., 2006. FTIR spectra and mechanical strength analyses of some selected rubber derivatives. *Spectrochimica Acta Part A*, SAA-5889, 1-8.

- HAGGSTROM, B., KINNHOGEN, S., LAURELL, L.G., 1990. Rubber Handbook. The Swedish Institution of Rubber Techonology.
- JOHNSON, P.S., 2001. Rubber Processing. Hanser Publishers, Munich, 145 s.
- KHAIRI, N., 1993. Rubber as Engineering Material. Hanser Publishers, Munich, Vienna, New York, Barcelona, 302 s.
- KRAUS, G., 1965. Reinforcement of elastomers. New York London/Sydney:Interscience .
- LEE, Y.S., LEE, W., CHO, S., KIM, I., HA, C., 2006. Quantitative analysis of unknown compositions in ternary polymer blends: A model study on NR/SBR/BR system. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 78, 85-94.
- LIN-VIEN, D., COLTHUP, N.B., FATELEY W.G., GRASELLI, J.G., 1991. The handbook of infrared and Raman characteristics of organic molecules. Newyork: Academic Pres.
- MITRA, S., GHANBARI-SIAHKALI, A., KINGSHOTT, P., REHMEIER, H.K., ABILDGAARD, H., ALMDAL, K., 2006. Chemical degradation of crosslinked ethylene-propylene-diene rubber in an acidic environment. Part I. Effect on accelerated sulphur crosslinks. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 69-80.
- MITRA, S., GHANBARI-SIAHKALI, A., KINGSHOTT, P., REHMEIER, H.K., ABILDGAARD, H., ALMDAL, K., 2006. Chemical degradation of crosslinked ethylene-propylene-diene rubber in an acidic environment. Part II. Effect of peroxide crosslinking in the presence of a coagent. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 81-93.
- MITRA, S., GHANBARI-SIAHKALI, A., KINGSHOOT P., HVILSTED, S., ALMDAL, K., 2006. An investigation on changes in chemical properties of pure ethylene-propylene - dien rubber in aqueous acidic enviroments. *Materials Chemistry and Physics*, 98, 248-255.
- PAL, P. K. and DES, K., 1983. Studies of polymer-filler interaction, network structure, physical properties, and fracture of silica and clay filled EPDM rubber in the presence of a silan coupling agent. Rubber Techonology Center, Indian Institute of Techonology, India.

- PAYNE, A.R., 1962. J Appl Polym Sci, 6:368.
- PLISKIN, I., TOKITA, N., 1972. J Apply Polym Sci, 16:173.
- RAI, A.K., SINGH, R., SINGH, K. N., SINGH, V.B., 2006. Spectrochim Acta, Part A 63(2006) ,483.
- RAJEEV, R.S., DE, S.K., BHOWMICK, A.K., JOHN, B., 2002. Studies on thermal degradation of short melamine fibre reinforced EPDM, maleated EPDM and nitrile rubber composites. Polymer Degradation and Stability, 79, 449-463.
- RAUWENDAAL, C., 2001. Polymer Extrusion. (P. J. Gramann, B. A. DAVIS, T. A. OSSWALD editör). 4. Baskı, Hanser Publishers, Munich, 156-209 s.
- SAÇAK, Prof. Dr. M., 2002. Polimer Kimyası. Gazi Kitabevi, Ankara, 483 s.
- SARTOMER COMPANY, Inc. , 2002., 5703. Pennsylvania , USA.
- SAVRAN, H., 2001. Elastomer Teknolojisi-1. Acar Matbaacılık, İstanbul, 136 s.
- SAVRAN, H., 2002. Elastomer Teknolojisi-2. Acar Matbaacılık, İstanbul, 234 s.
- SAU, K.P., CHAKI, T.K., 1999. Electrical and mechanical properties of conducting carbon black filled composites based on rubber and rubber blends. J, Appl. Poly. Sci., Khastgir, 71:887 : 895
- SEÇİL PLASTİK ve KAÜÇUK LTD. ŞTİ., 2005-2006. Eğitim Notları. Mersin.
- STANDARD PROFİL A.Ş., 2000-2005. Eğitim Notları. Düzce.
- SUZUKI, N., ITO, N. , YATSUYANAGI F., 2005. Effects of rubber/filler interactions on deformation behavior of silica filled SBR systems. Polymer, 46, 193-201.
- TOKITA, N. and SCOTT, R., 1968. Rheological properties and molecular structure of elastomers: EPM, EPDM. Uniroyal Research Center, New Jersey.
- VAN DEN BERG, J. H. M., BEULEN J. W., DUYNSTEE E. F. J. and NELISSEN H. L., 1983. Model Vulcanization of EPDM Compounds PART-I : Structure Determination of Vulcanization Products from Ethylidene Norbornane. DSM Research and Patents, 265-274, Netherlands.
- VAN DEN BERG, J. H. M., BEULEN, J. W. , DUYNSTEE E. F. J. and HACKING J. M. H., 1984. Model vulcanization of EPDM compounds-PART-II : Influence of temperature and time on the vulcanization products from etylidene norbornane. DSM Research and Patents, Netherlands.

VAN DEN BERG, J. H. M., DUYNSTEE, E. F. J., MASS, P. J. D., 1984. Model vulcanization of EPDM compounds-PART-III : Influence of vulcanization system on the vulcanization products from ethylidene norbornane. DSM Research and Patents, Netherlands.

YASIN, T., AHMED, S., YOSHII, F., MAKUUCHI, K., 2002. Radiation vulcanization of acrylonitrile-butadiene rubber with polyfunctional monomers. Reactive & Functional Polymers, 53, 173-181.

YOSHIZAWA, M., MARWANTA, E., OHNO, H., 2000. Polymer 41 (2000) 9049.

ASTM D 1646

ASTM D5289 / ISO 6502

DIN 53 479 veya TS 2827

DIN 53 517 veya TS 4595

DIN 53 504 veya TS 1967

TS ISO 48

<http://www.alpha-technologies.com/instruments/mdr.htm>

<http://www.alpha-technologies.com/instruments/mv.htm>

http://us.mt.com/mt/filters/products-applications_laboratory-weighing_software-accessories_Density-determination/Density_FilterHierarchy-ProductFamily_1142260371408.jsp#

<http://www.alpha-technologies.com/pdf/low/english/t2000-uk.pdf>

<http://www.mapra.co.uk/mapra2005/pdf/b/1.pdf>

<http://www.kutlultd.com.tr/tr/product.asp?PID=%7BC3CB2226-4026-44B3-8EC8-02801901B468%7D>

http://www.piketech.com/products/product-documentation-pdfs/MIRacle_PDS.pdf

http://www.globalspec.com/FeaturedProducts/Detail/ShimadzuScientificInstruments/DTG60_Thermal_Analyzer/16955/0?fromSpotlight=1

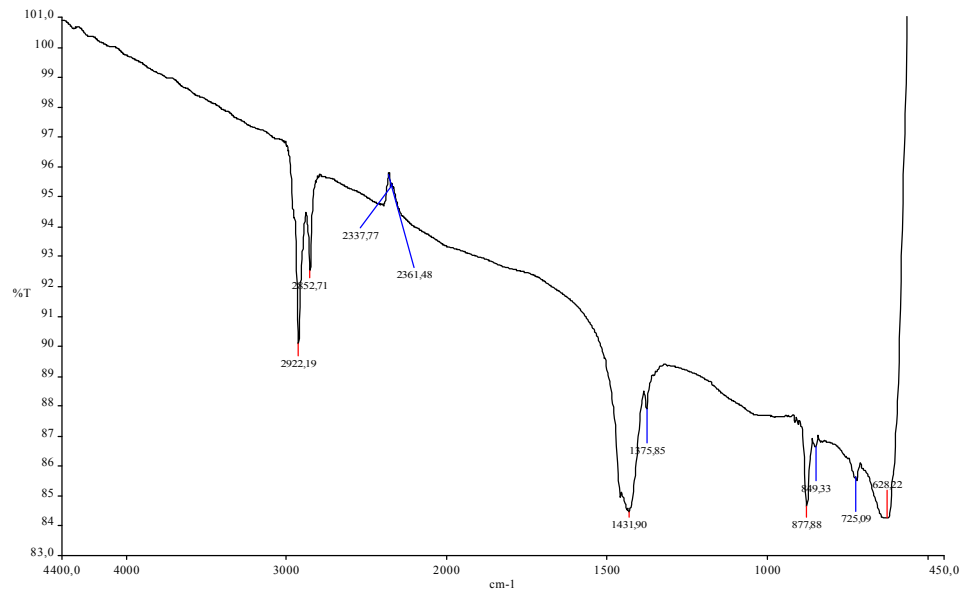
ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Adana'da doğdum. İlkokulu Çukurova İlkokulu'nda, orta öğrenimimi Cumhuriyet Ortaokulu'nda, lise öğrenimi ise Sunar-Nuri Çomu Lisesi'nde tamamladım. 1998 yılında İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümünde başladığım lisans öğrenimimi 2002 yılında bölüm üçüncüsü olarak tamamladım. 2003 yılı şubat ayında Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimine başladım.

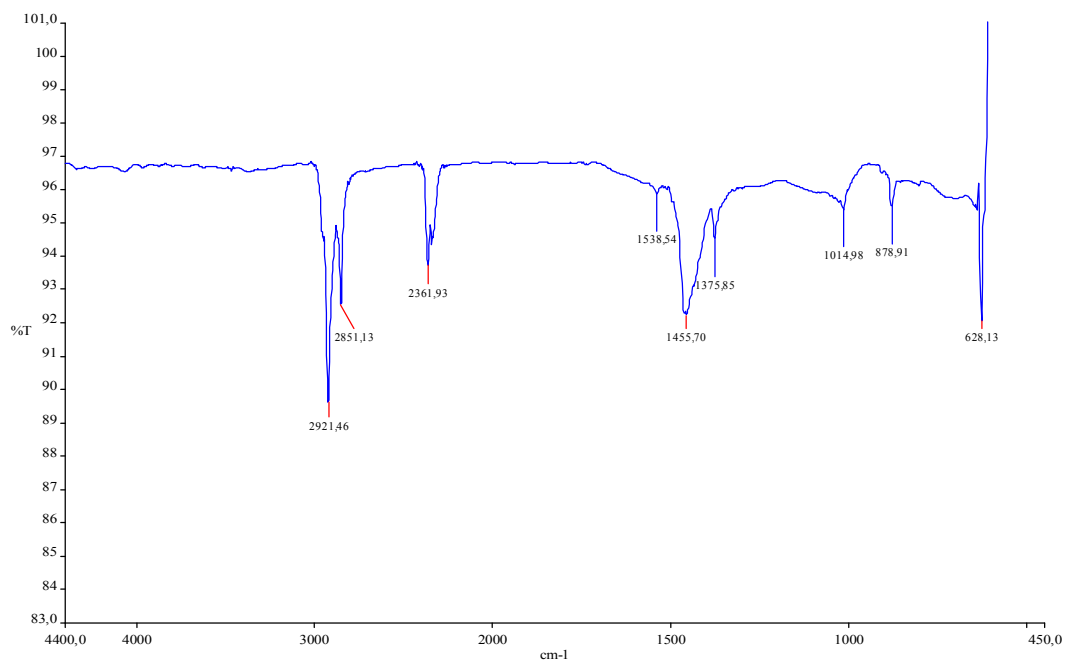
EK – A

ATR-FTIR SPEKTRUMLARI

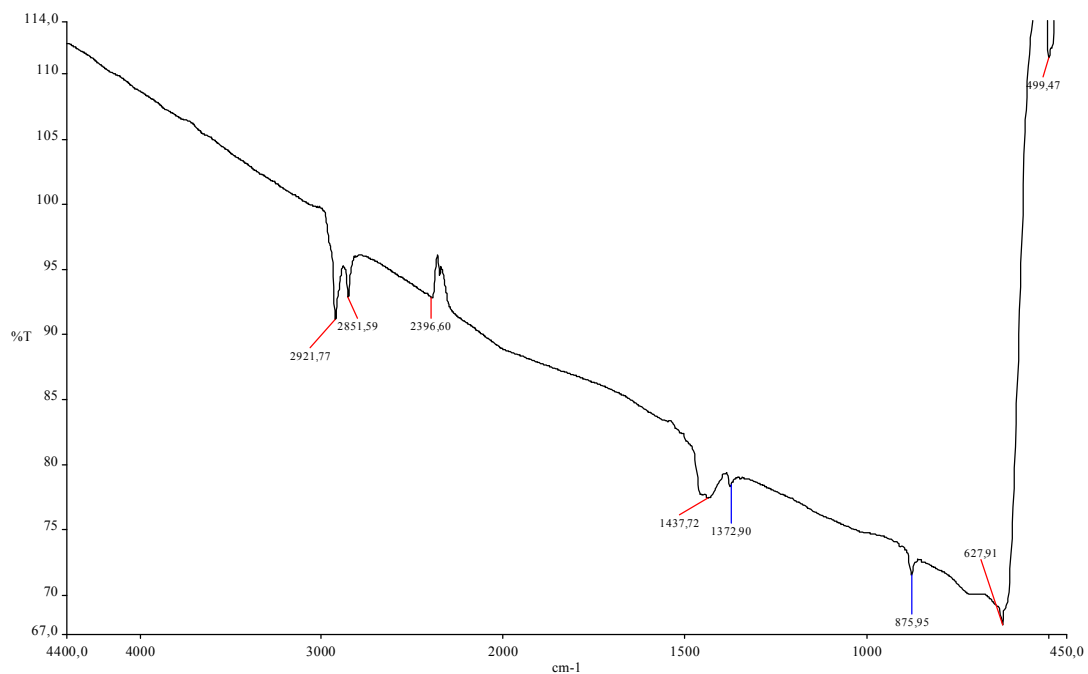
EPDM-S01 (VO)



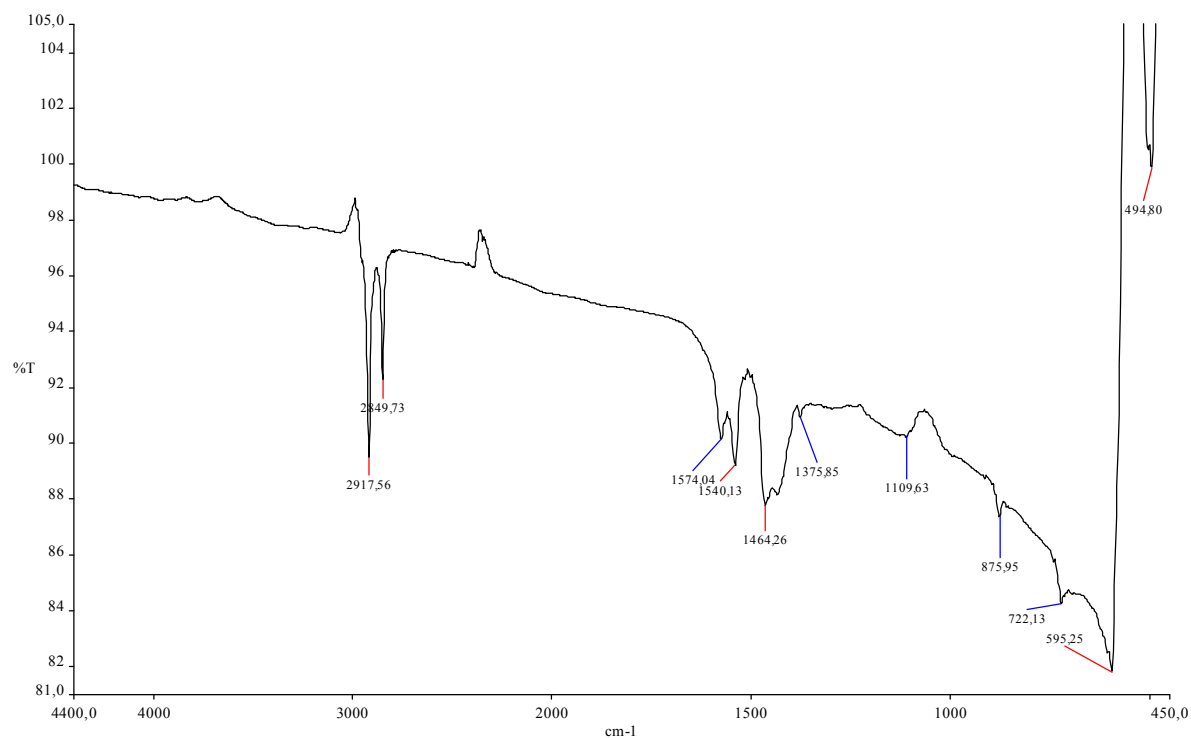
EPDM S01 (VS)



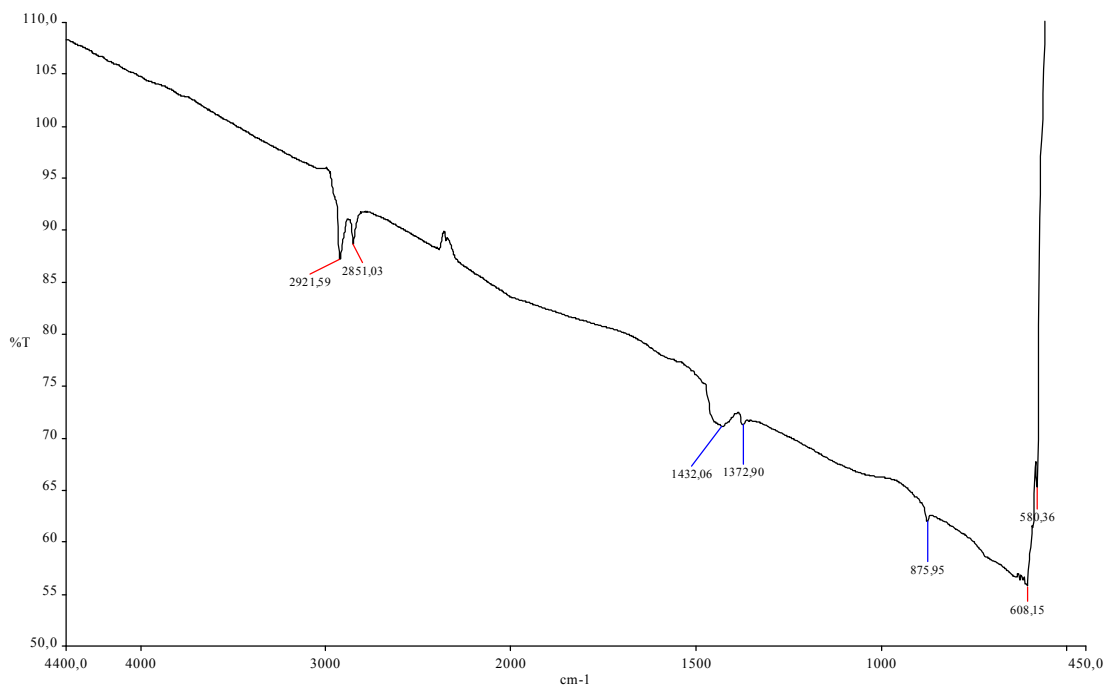
EPDM-S07 (VO)



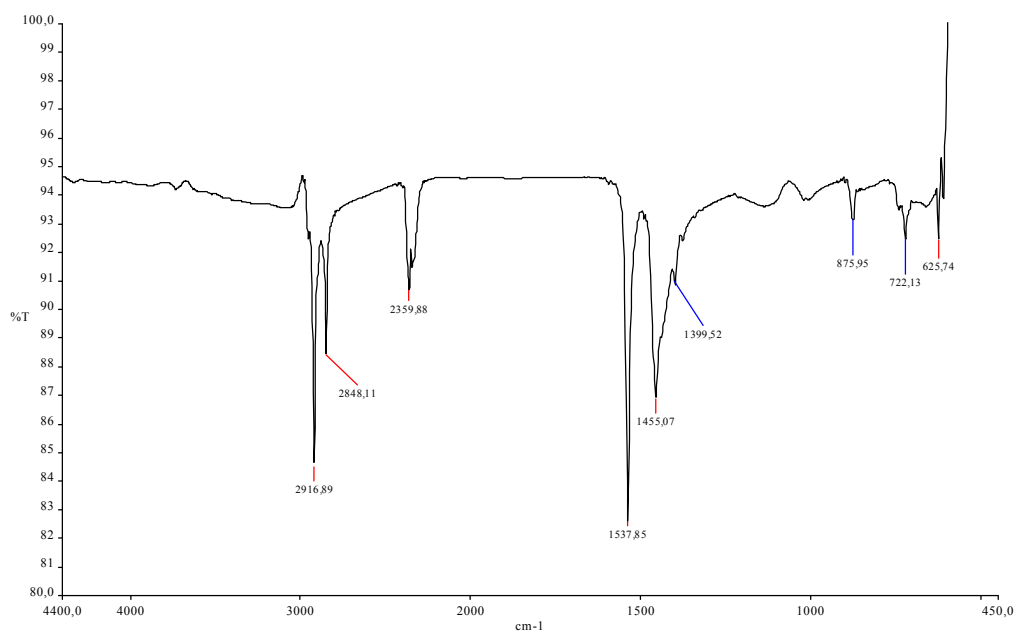
EPDM S07 (VS)



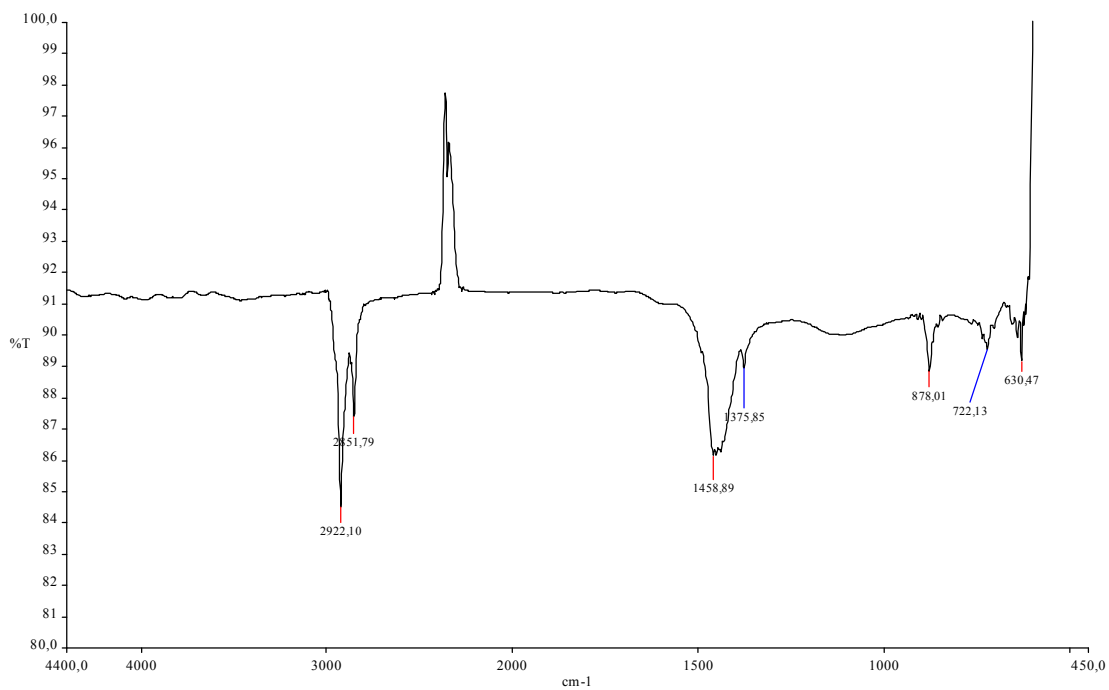
EPDM S12 (VO)



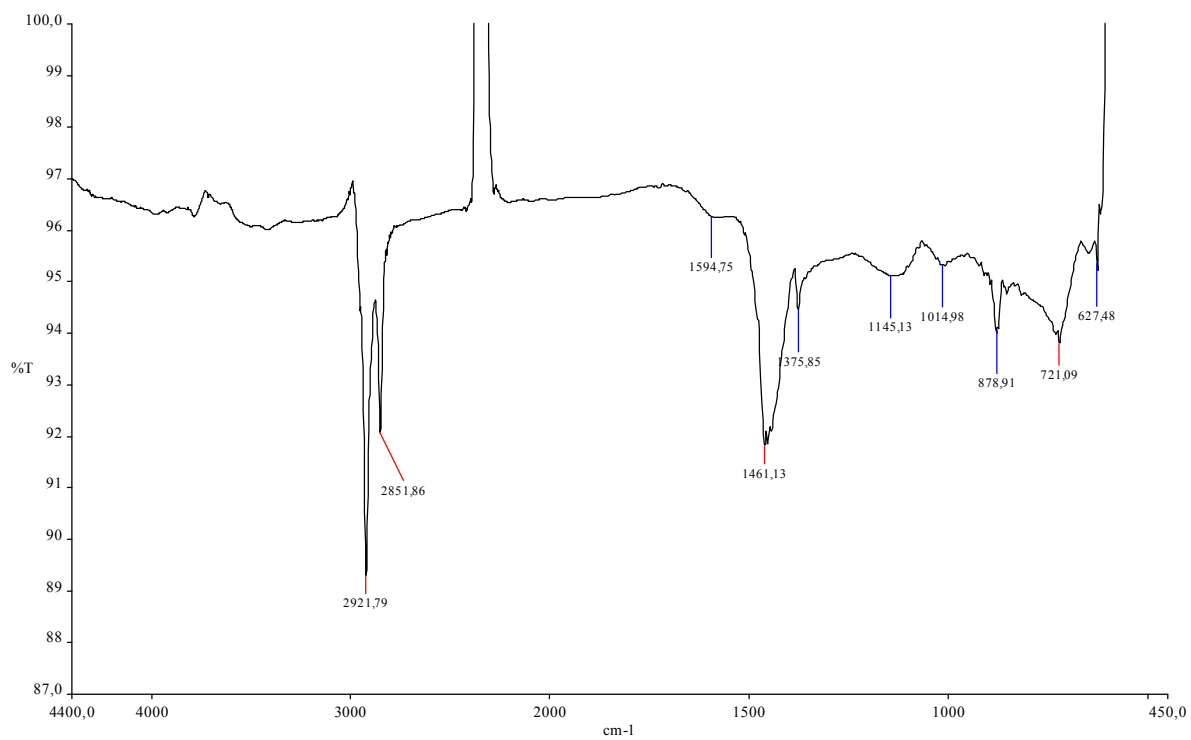
EPDM S12 (VS)



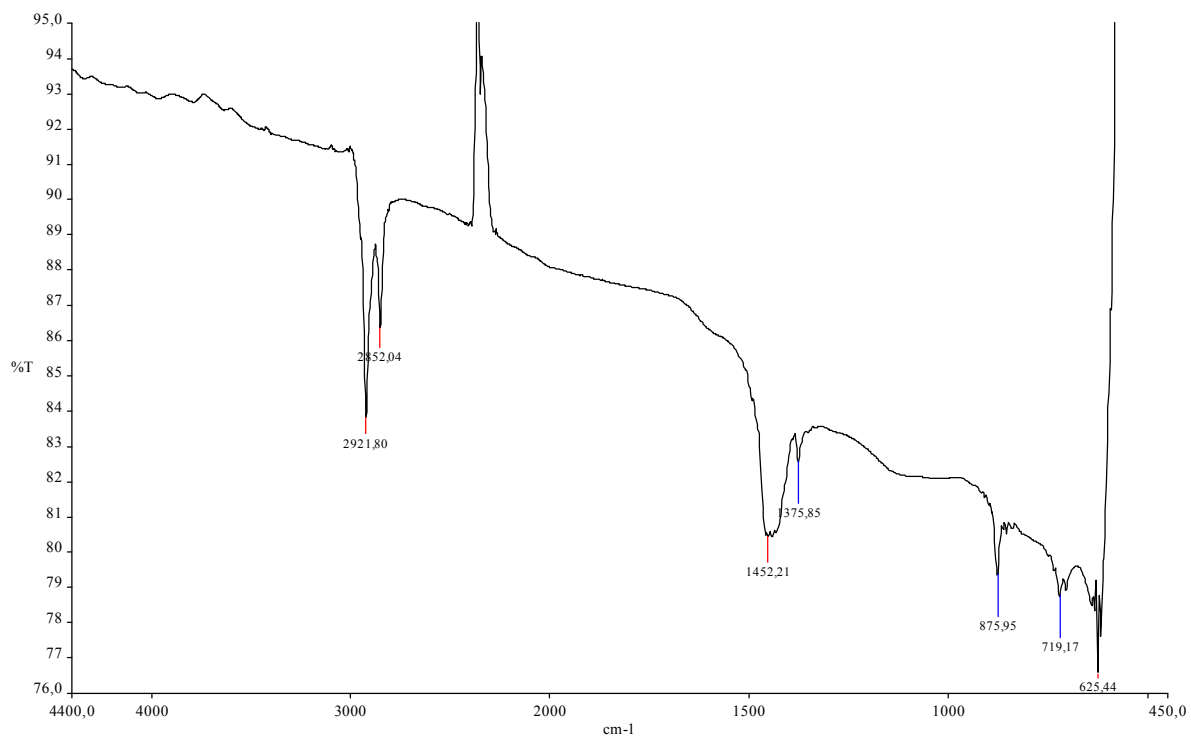
EPDM P01 (VO)



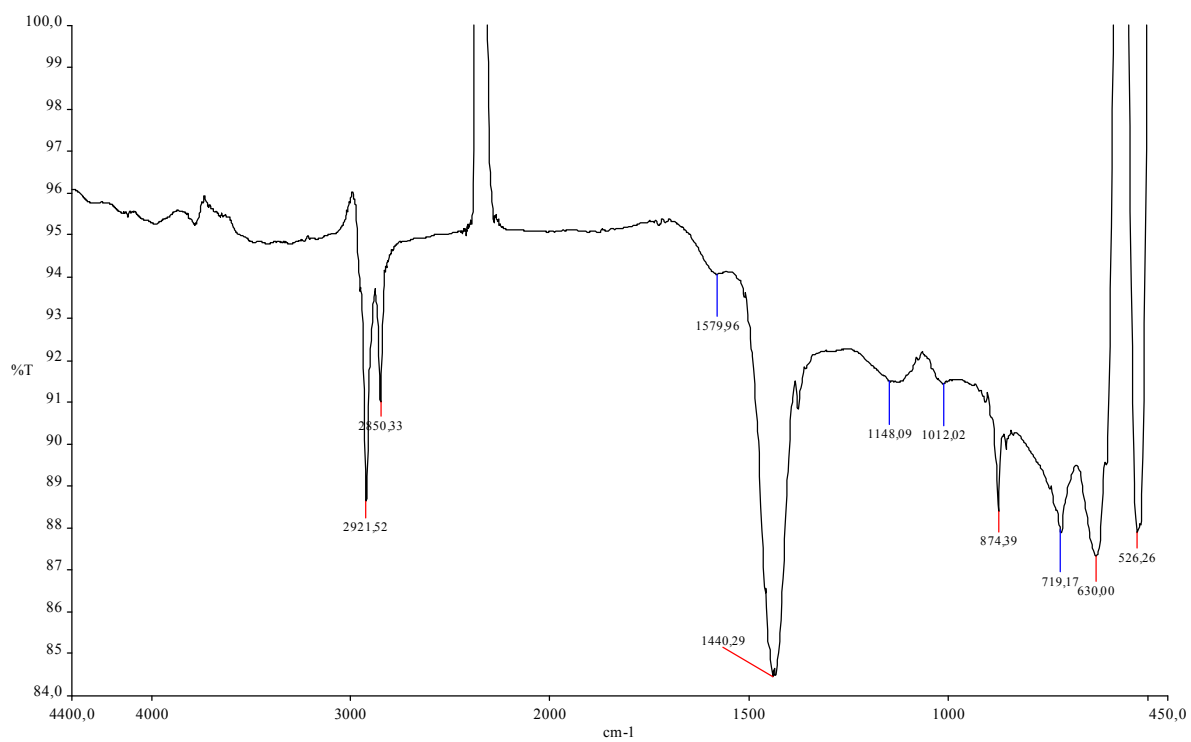
EPDM P01 (VS)



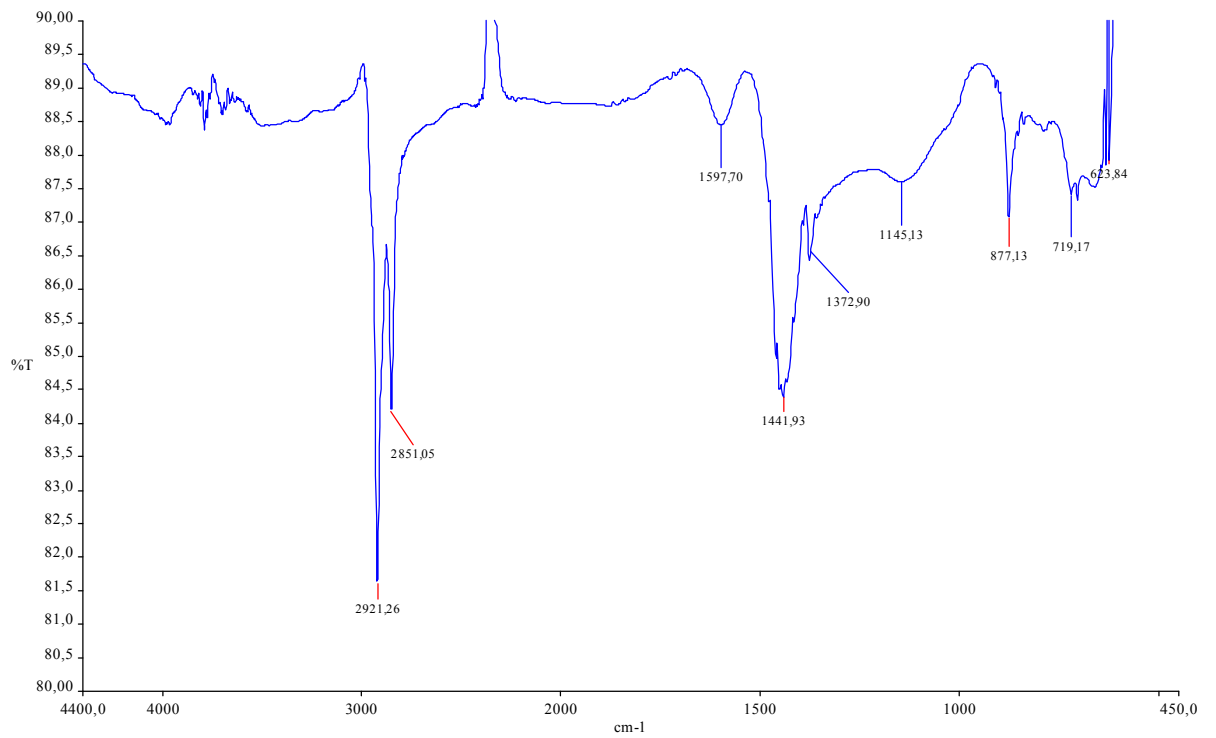
EPDM P04 (VO)



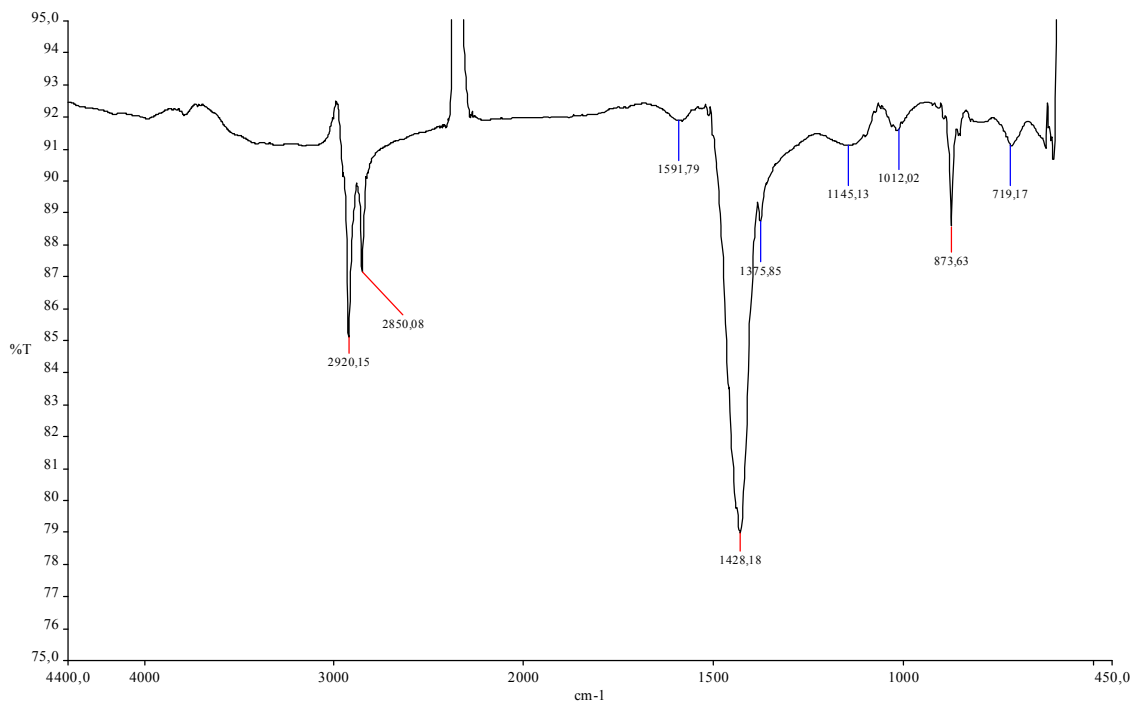
EPDM P04 (VS)



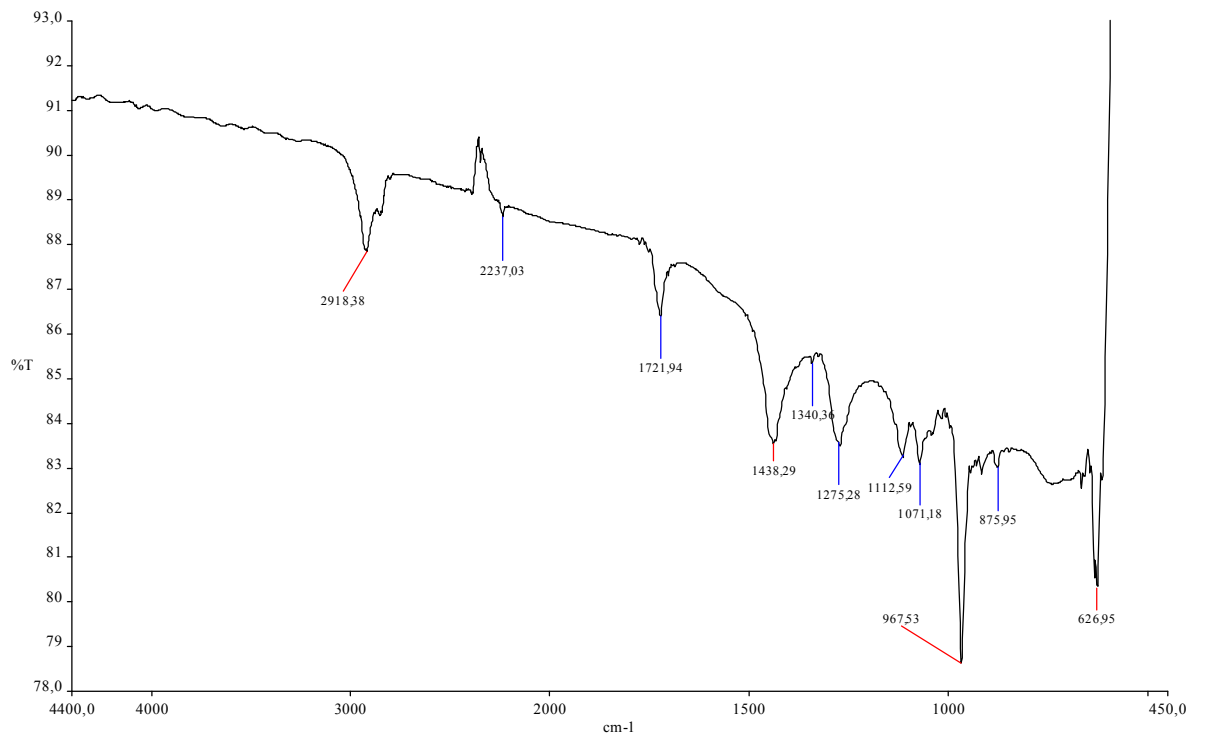
EPDM P09 (VO)



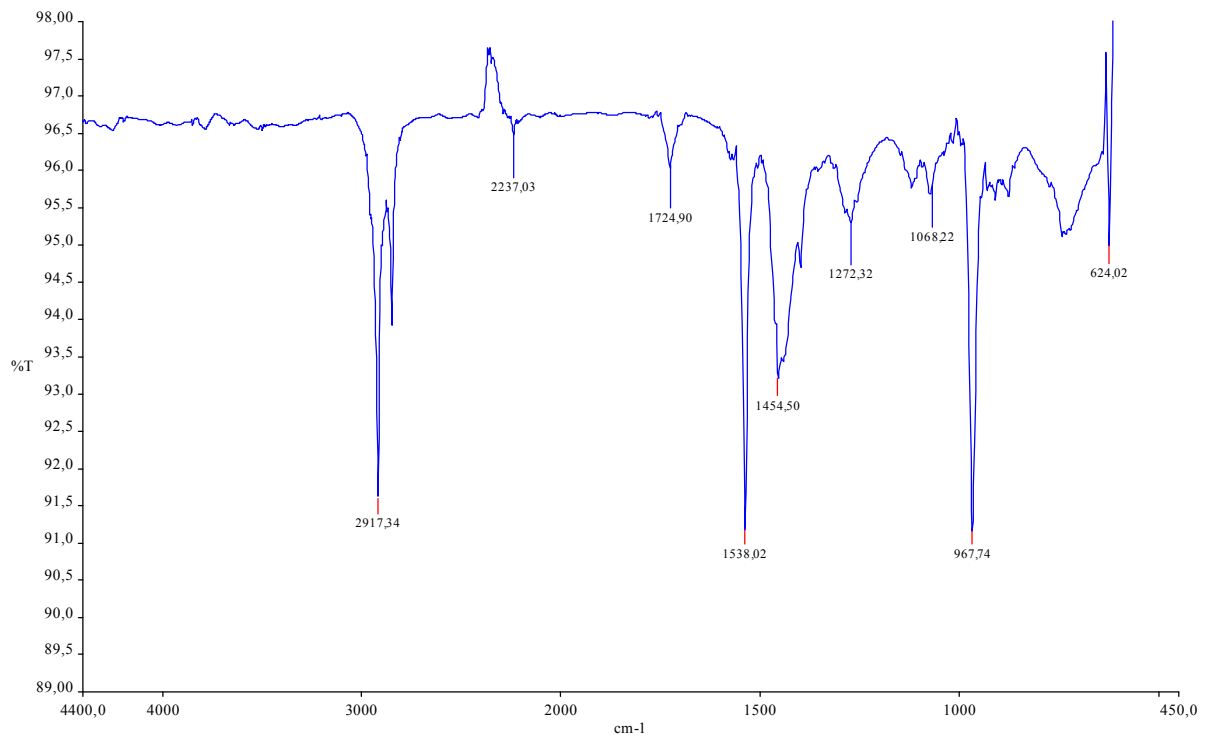
EPDM P09 (VS)



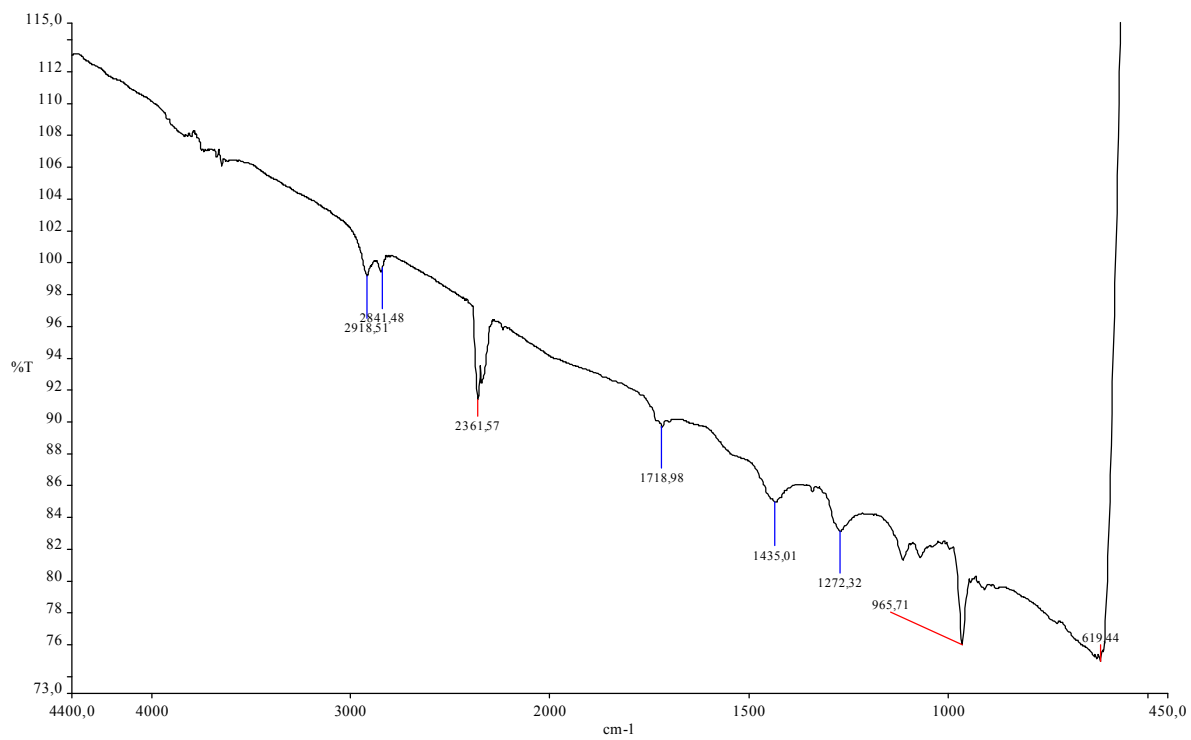
NBR S01 (VO)



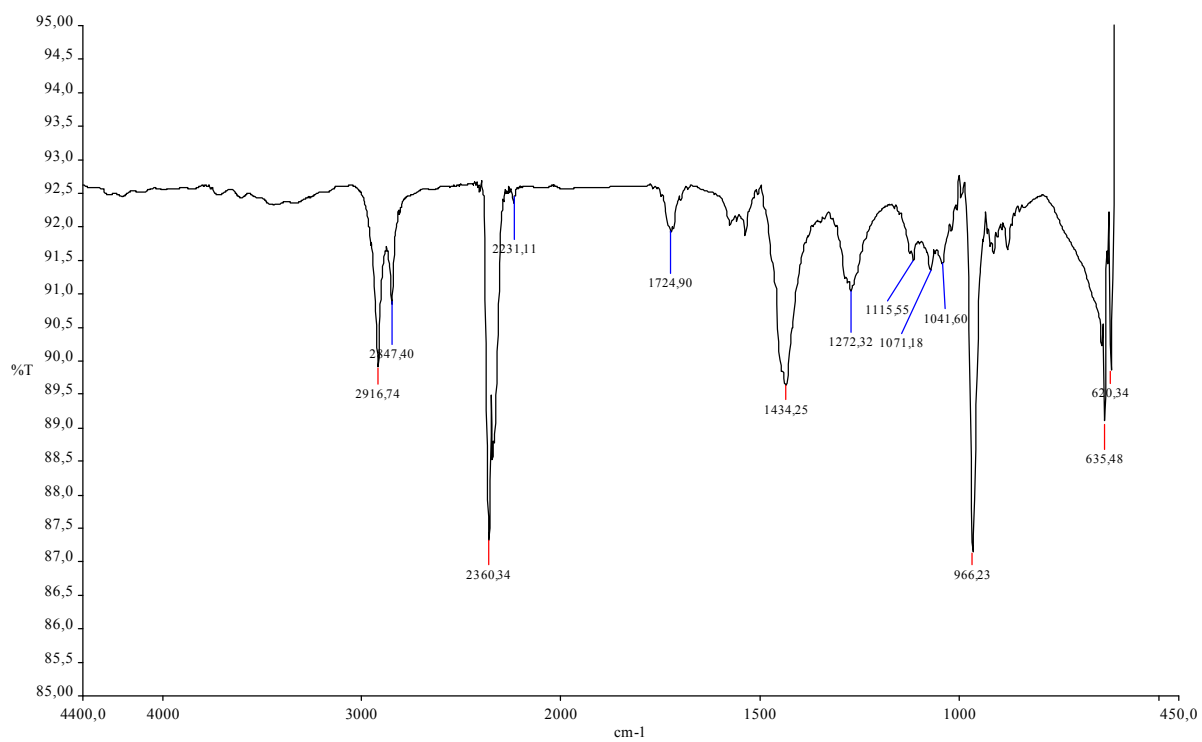
NBR S01 (VS)



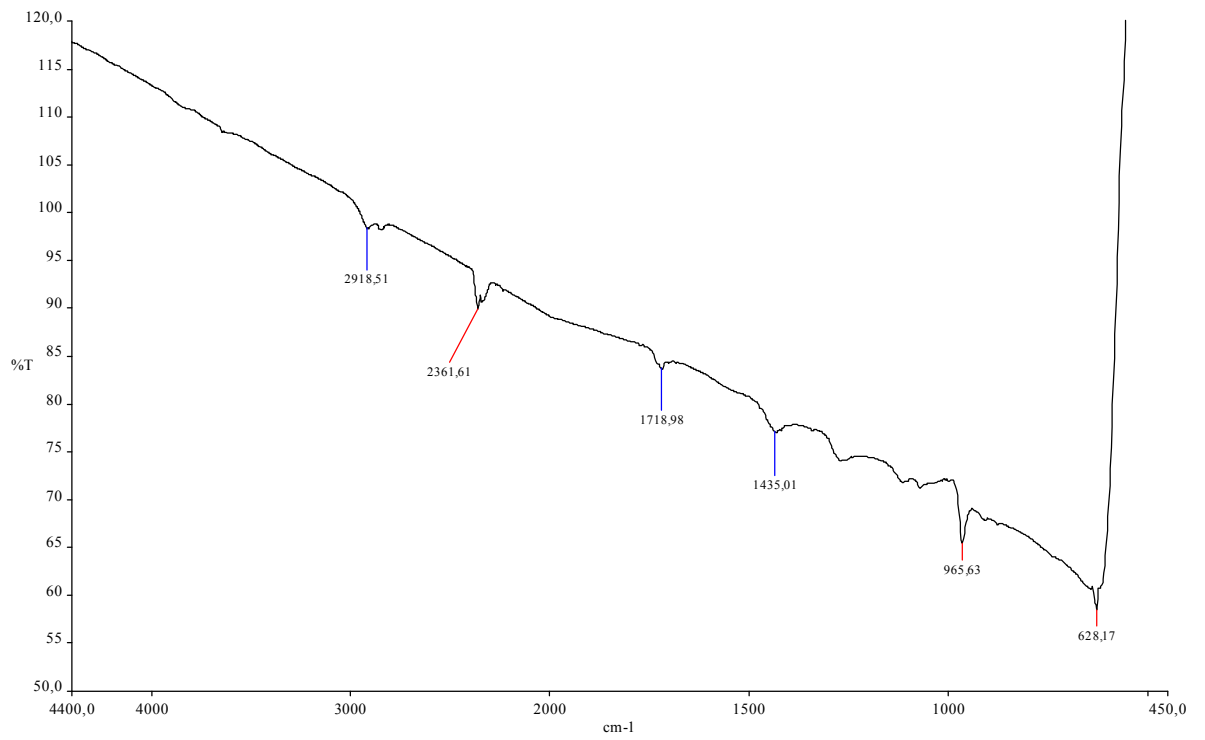
NBR S04 (VO)



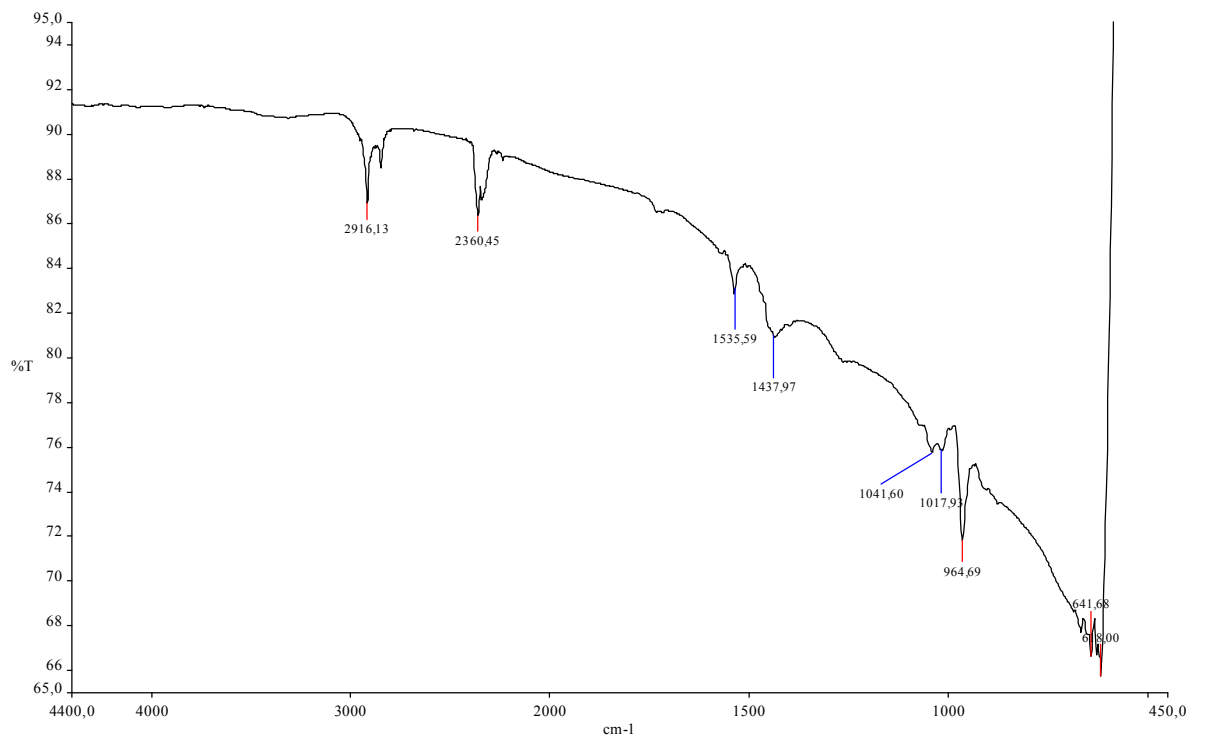
NBR S04 (VS)



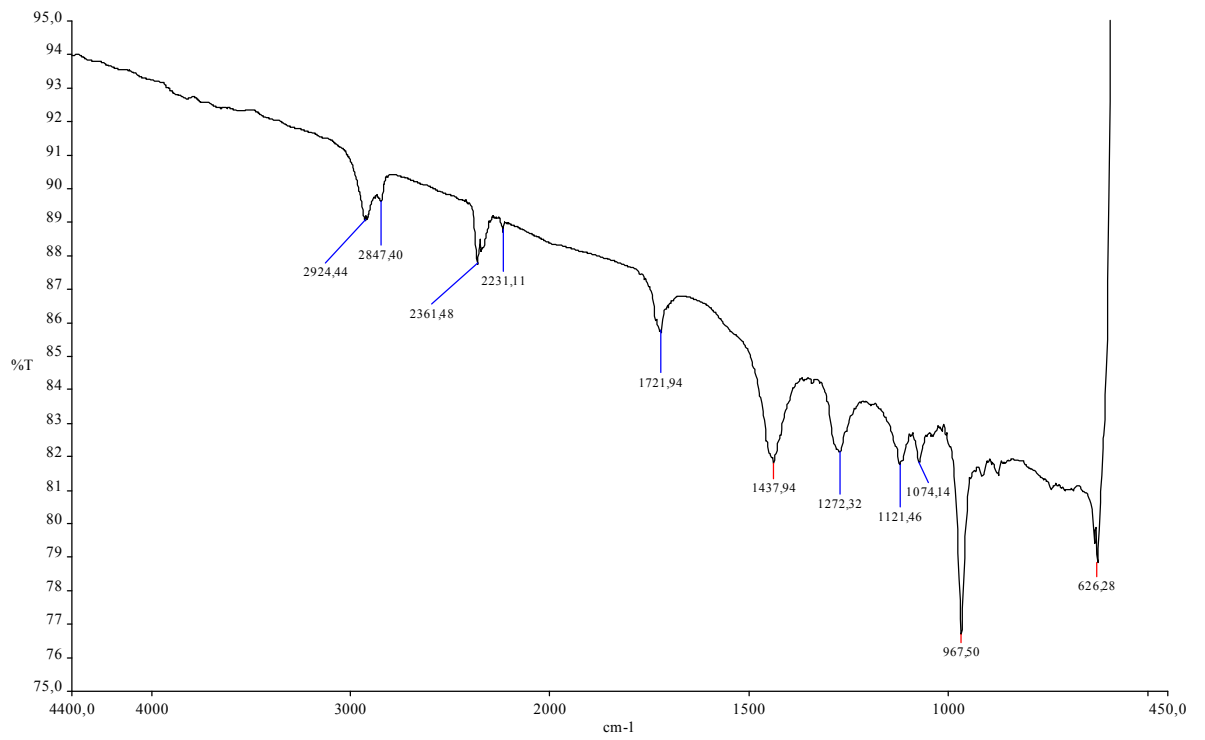
NBR S07 (VO)



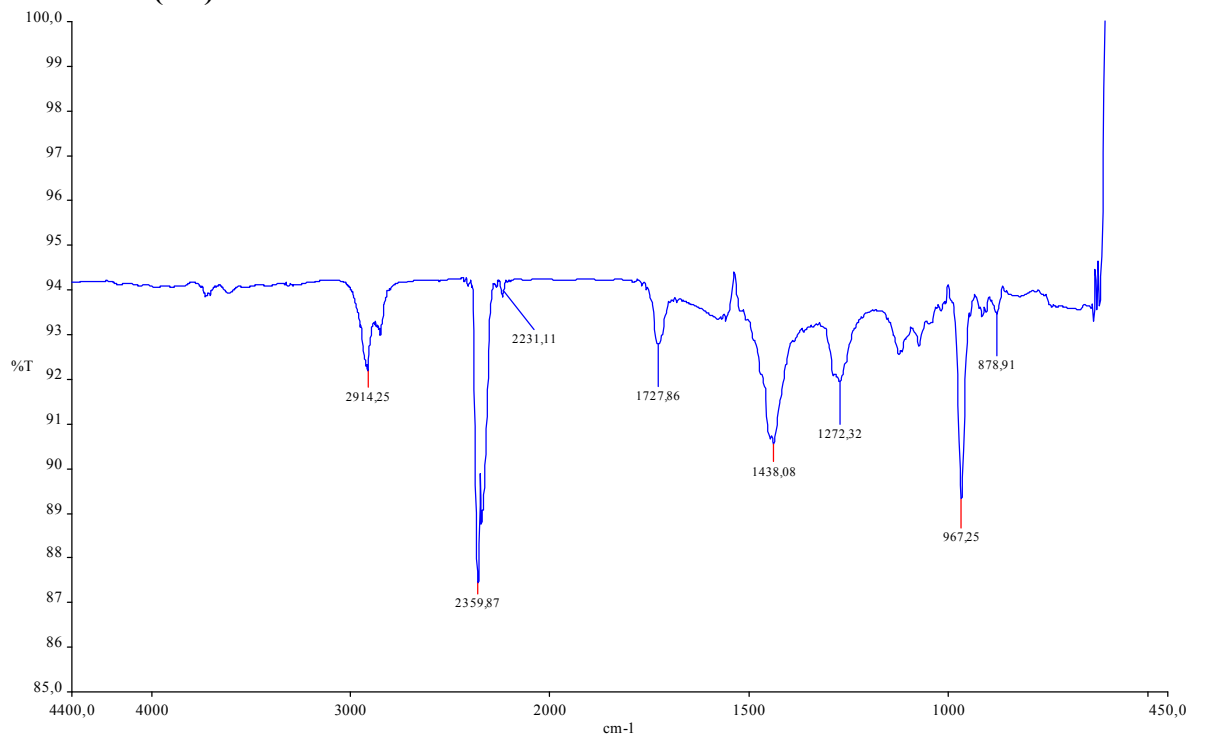
NBR S07 (VS)



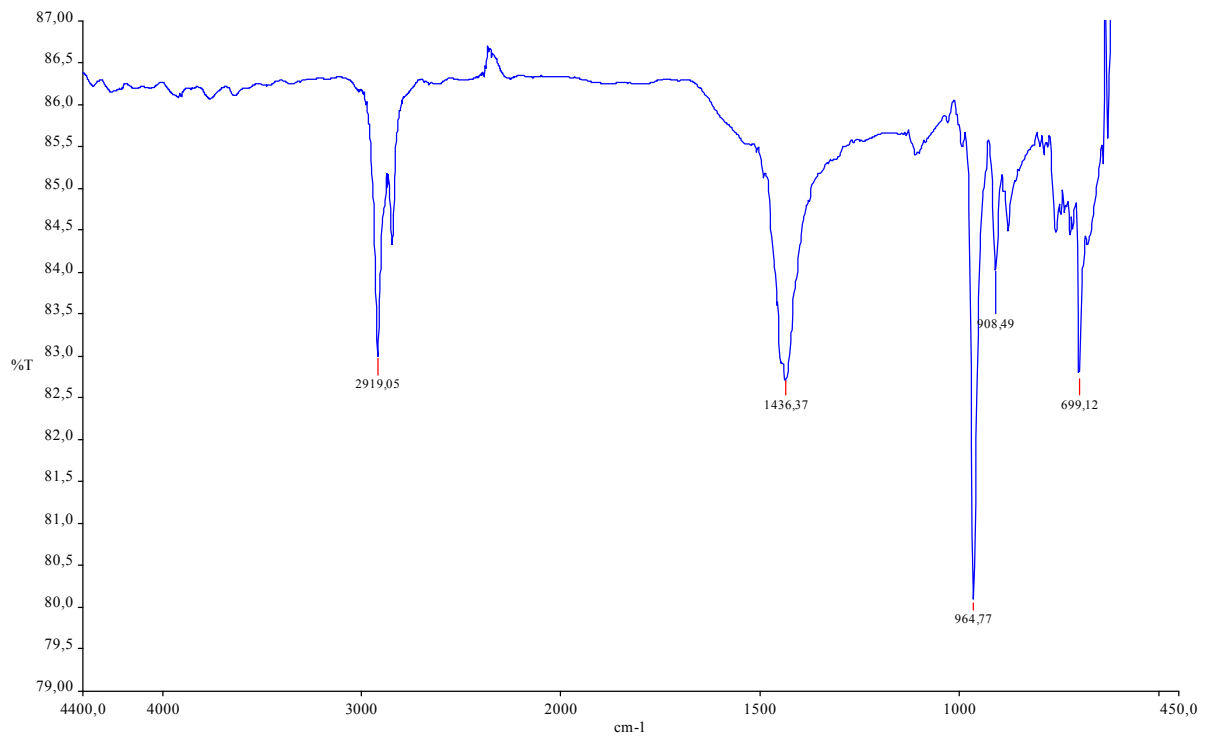
NBR P02 (VO)



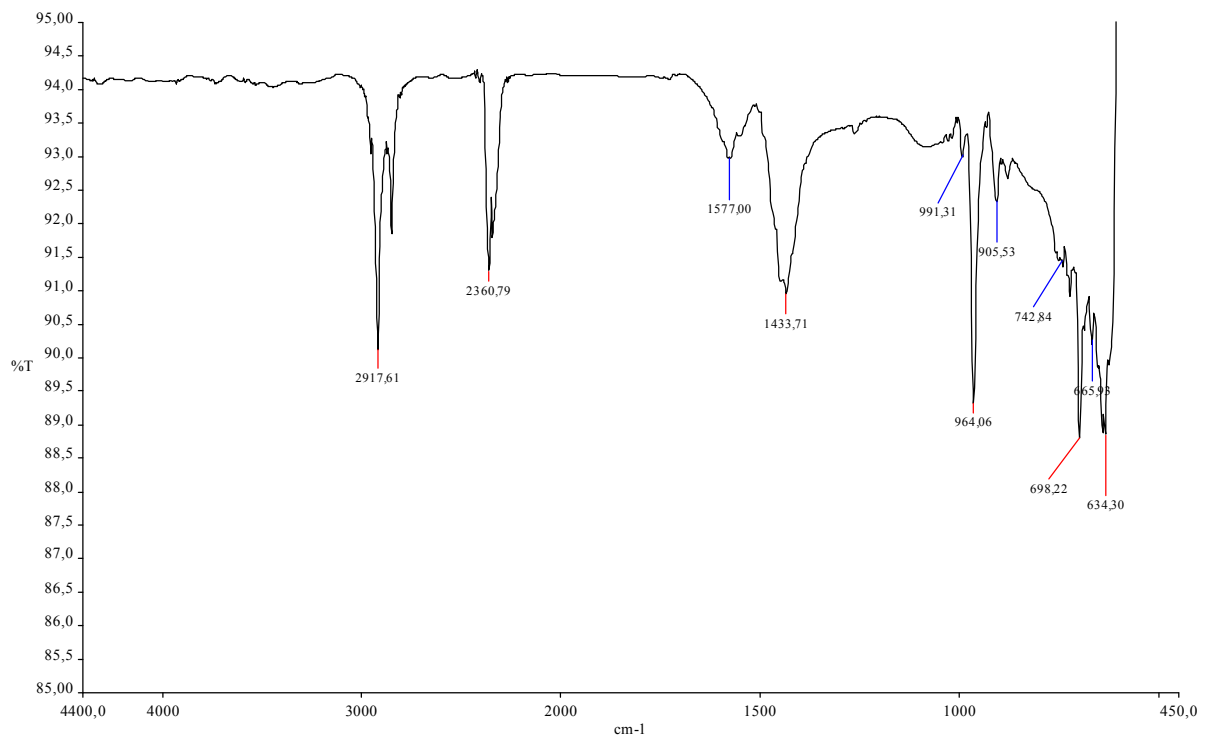
NBR - P02 (VS)



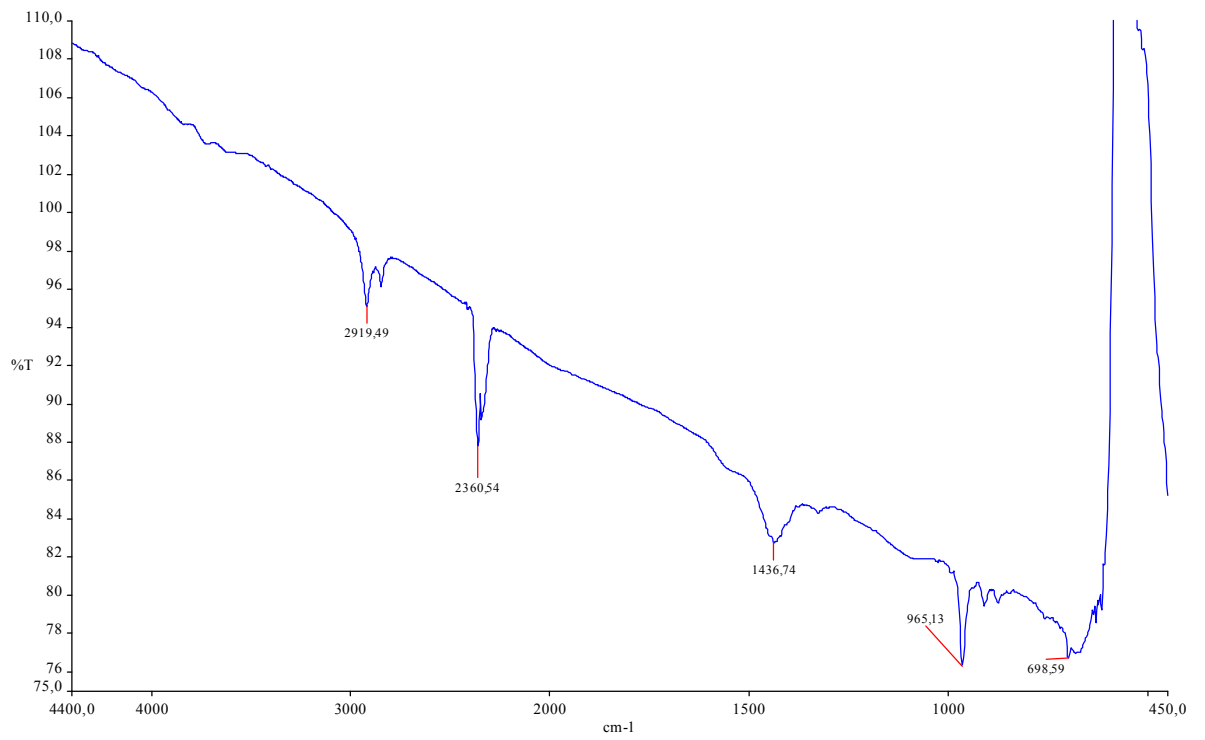
SBR S02 (VO)



SBR S02 (VS)



SBR P01 (VO)



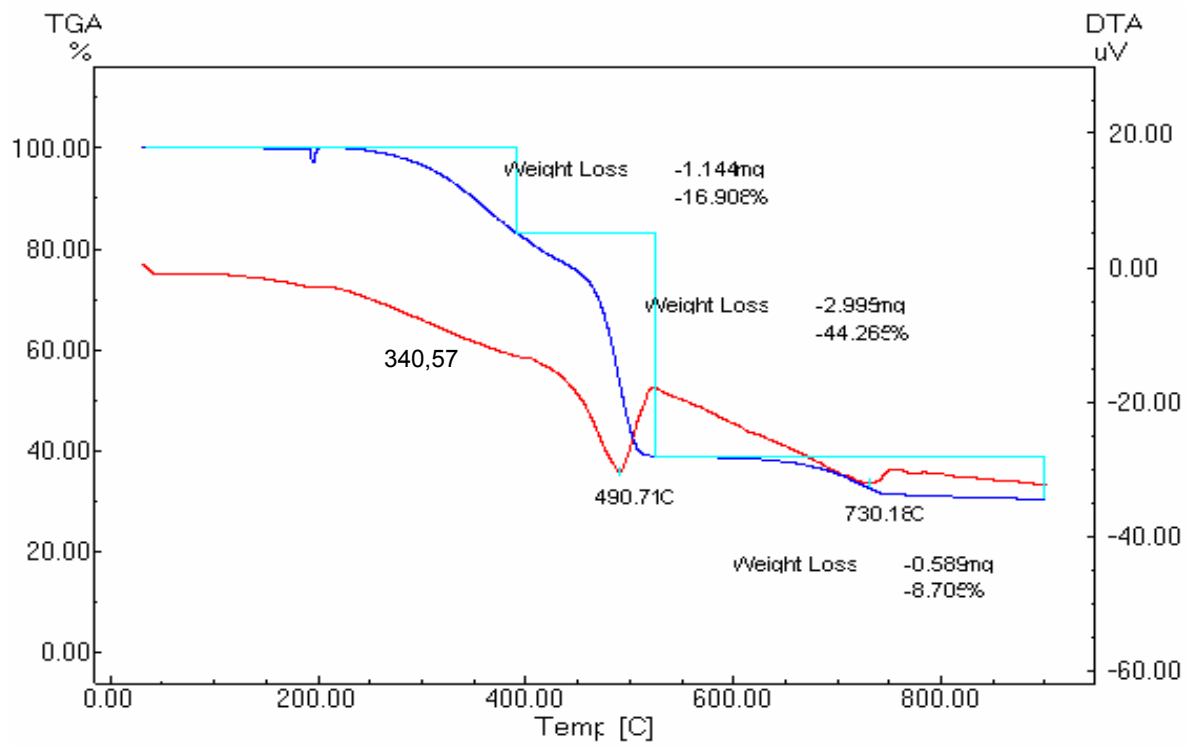
SBR P01 (VS)



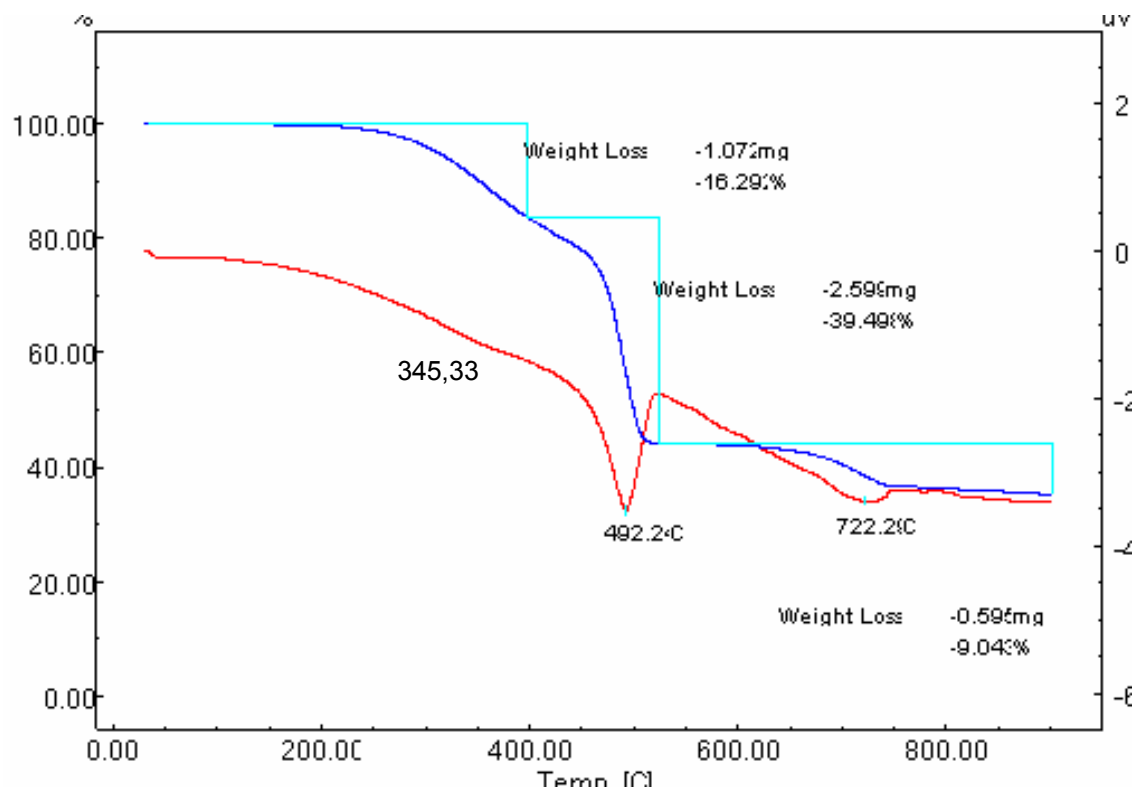
EK – B

TGA/DTA ANALİZ SONUÇLARI

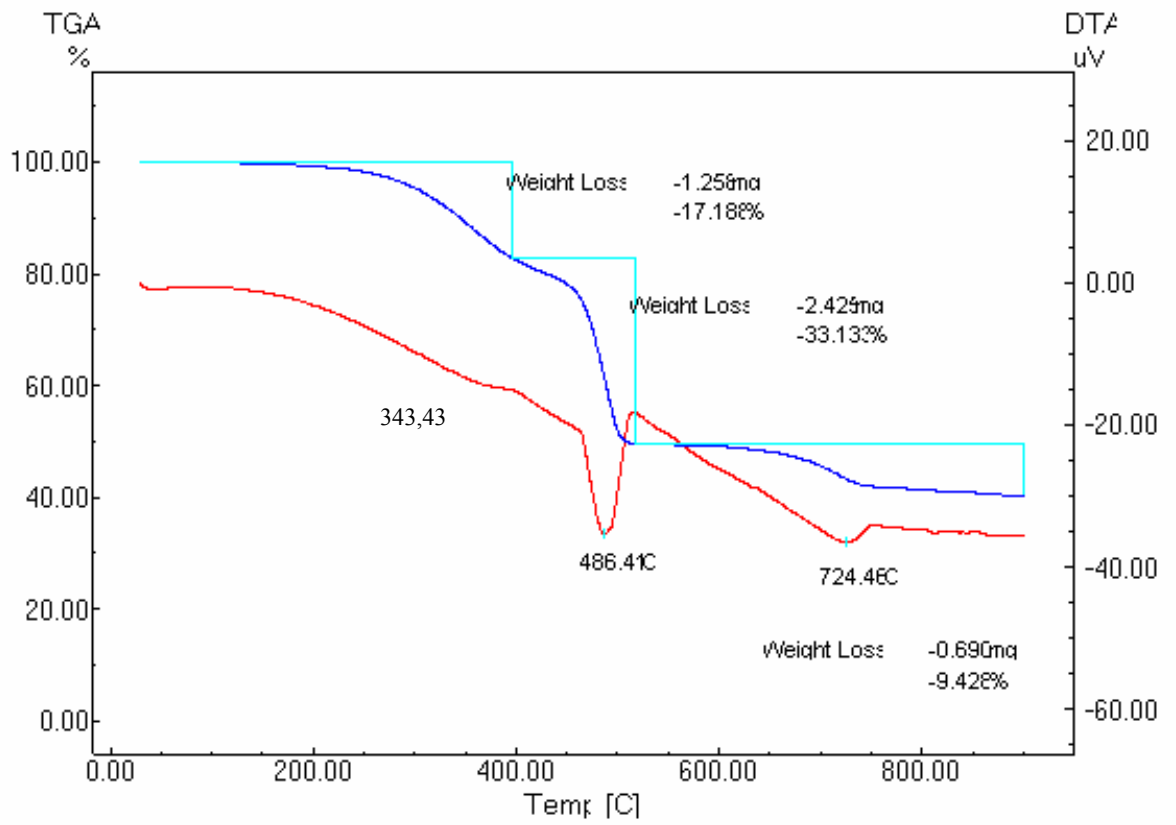
EPDM-S01



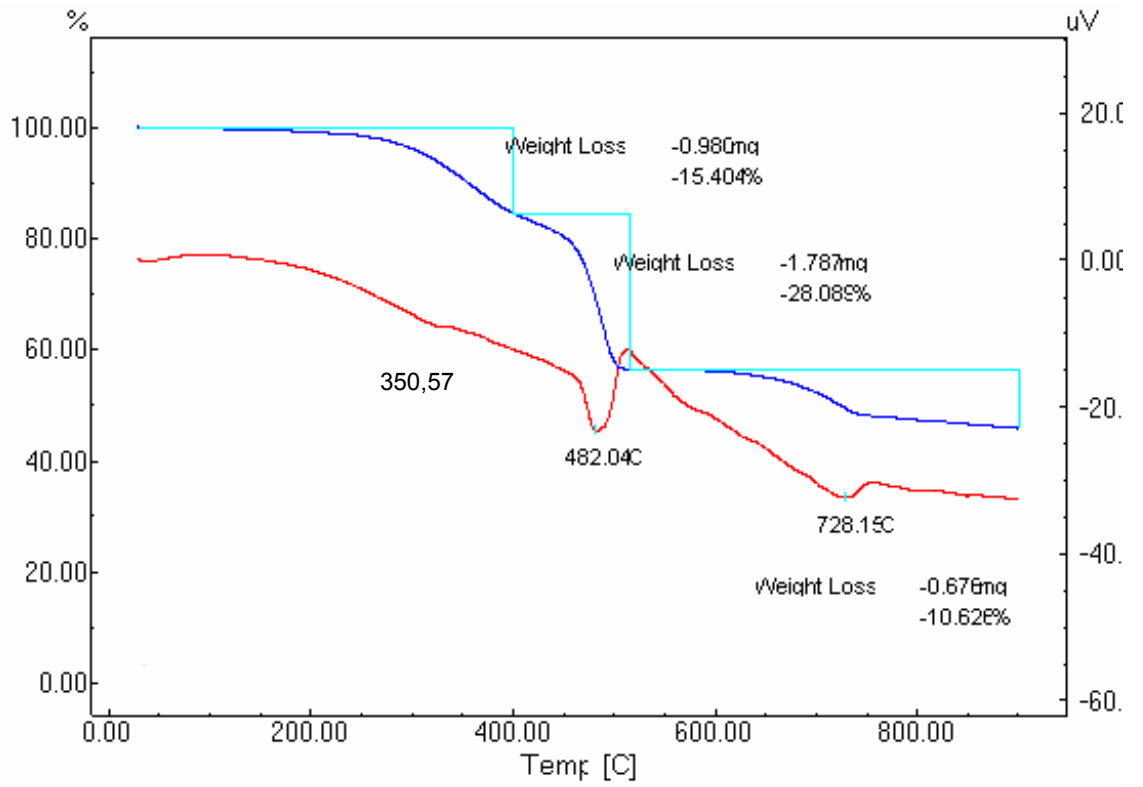
EPDM-S04



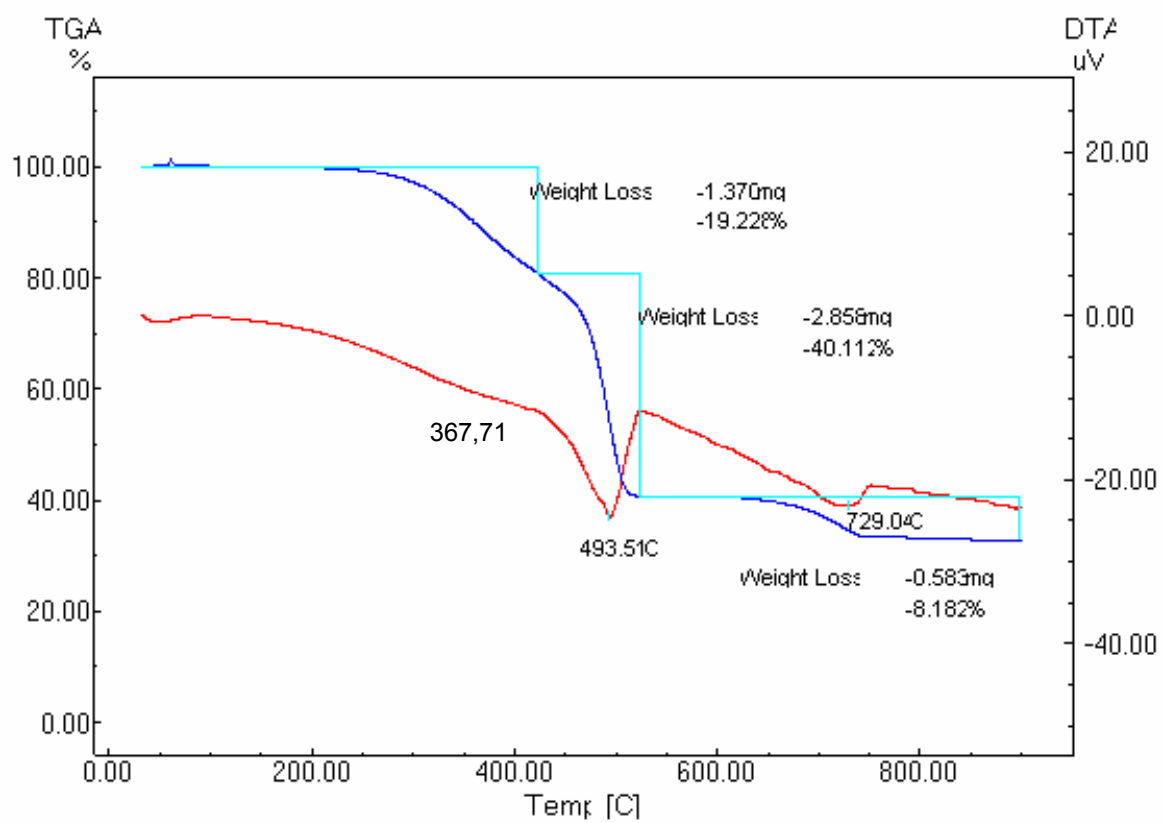
EPDM – S07



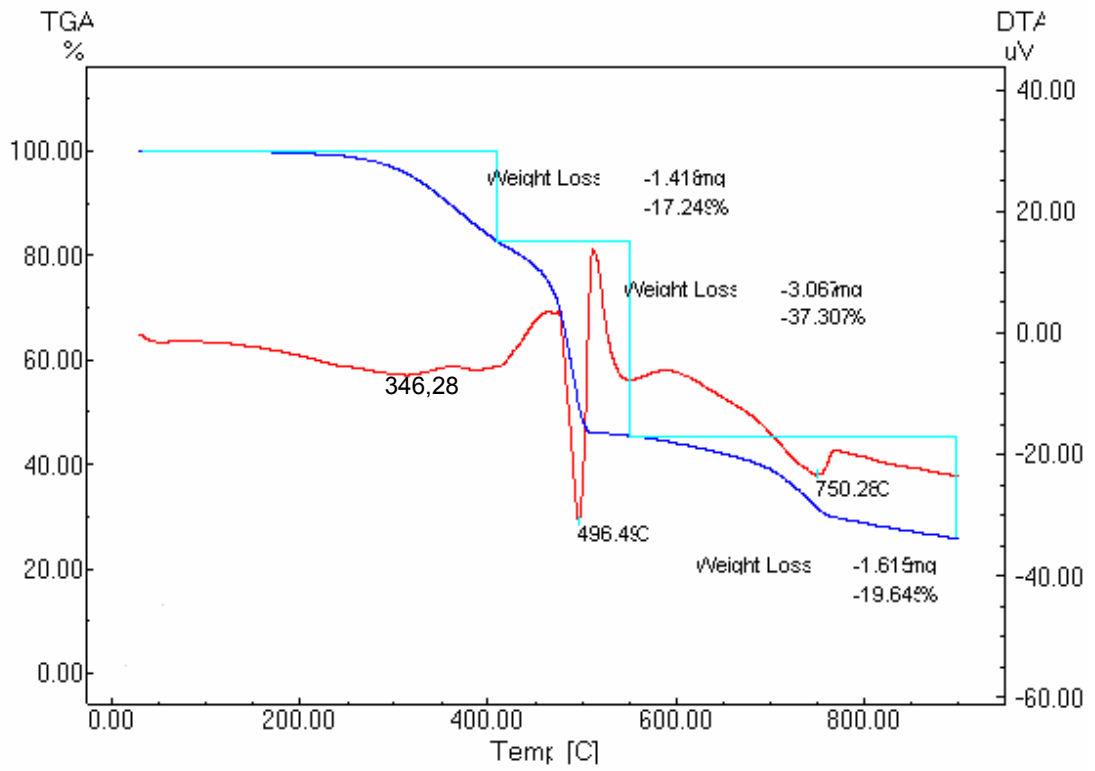
EPDM-S12



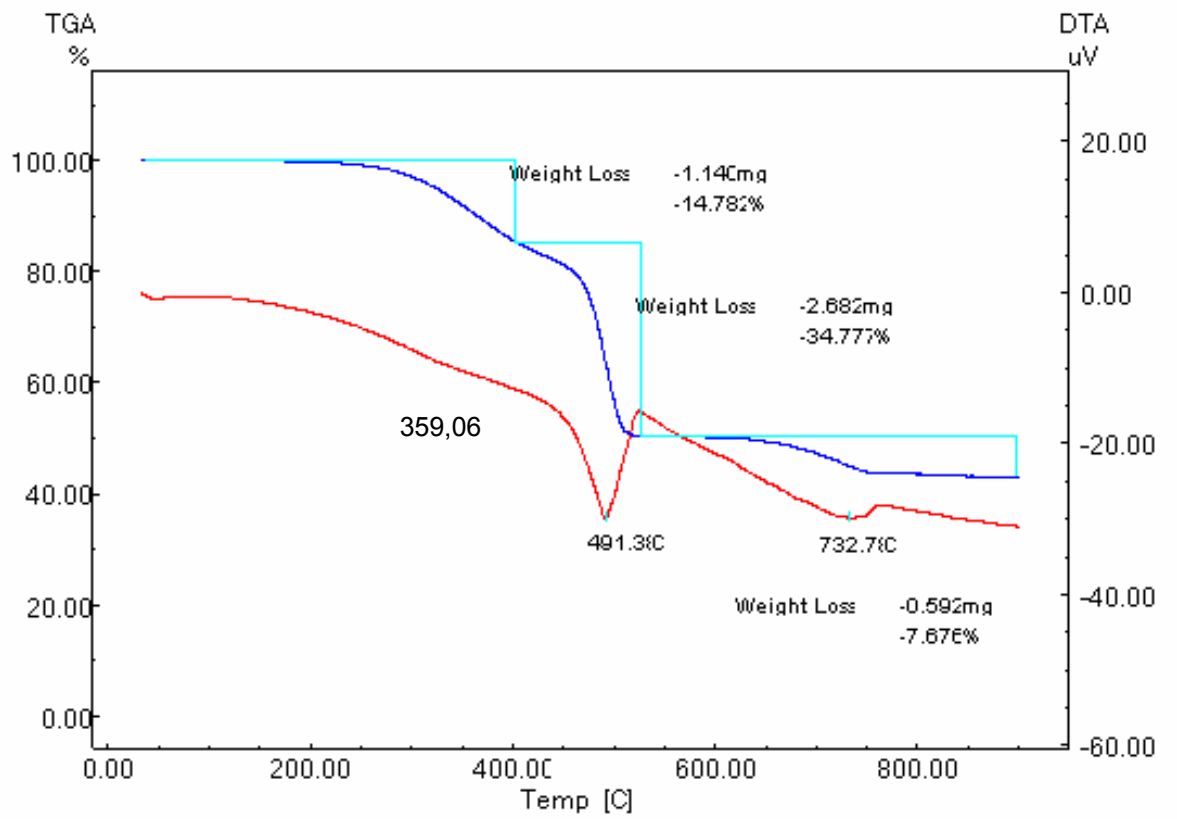
EPDM-P01



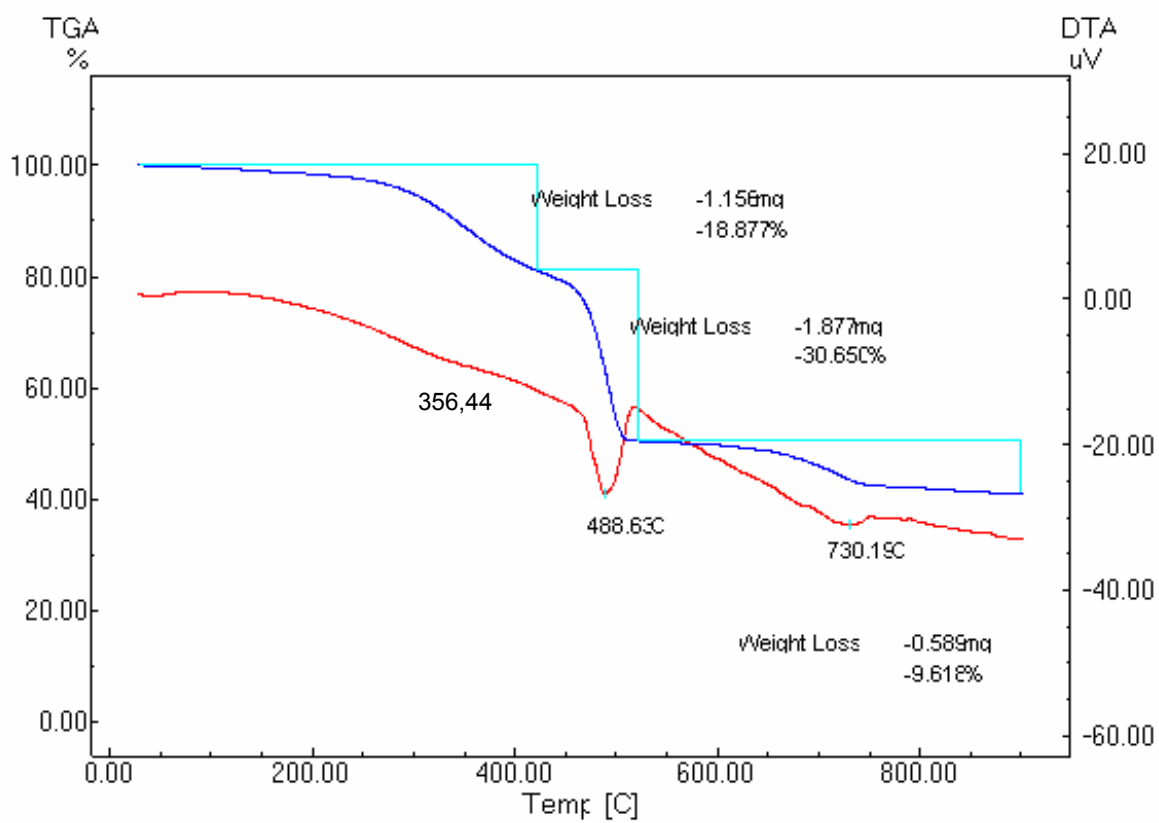
EPDM-P04



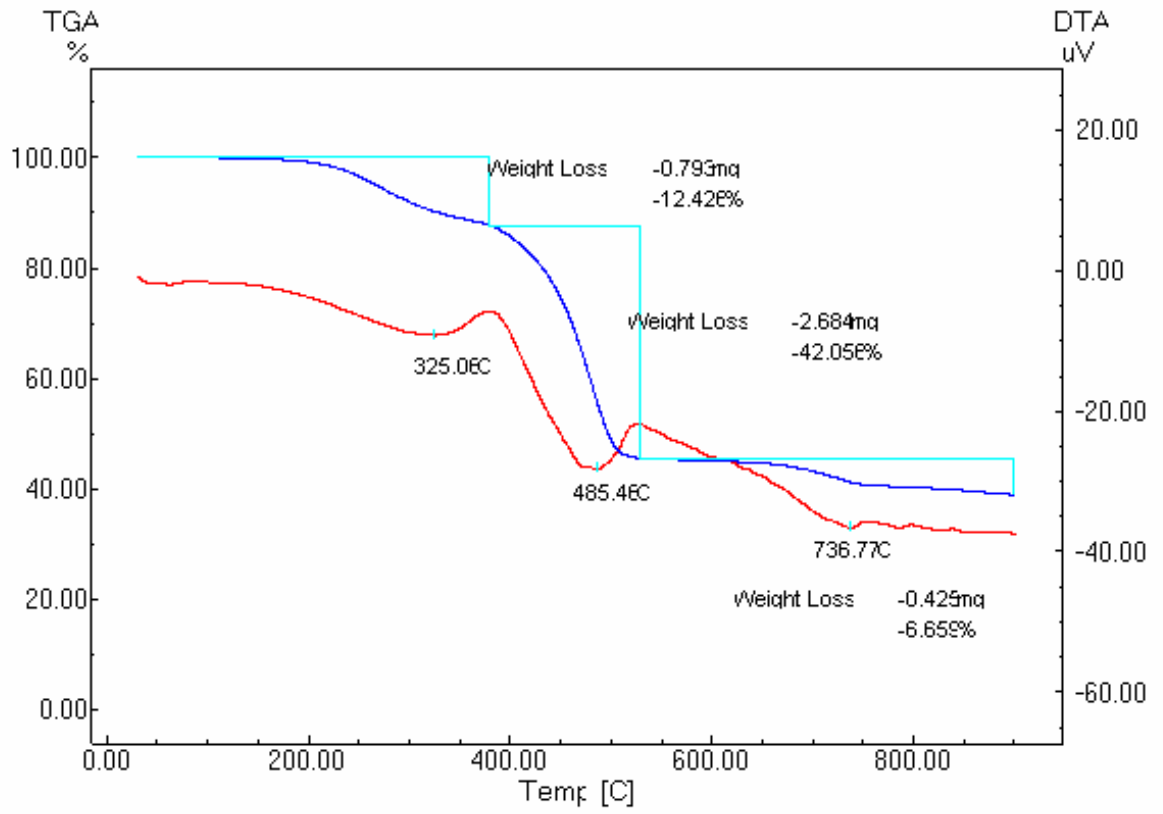
EPDM-P07



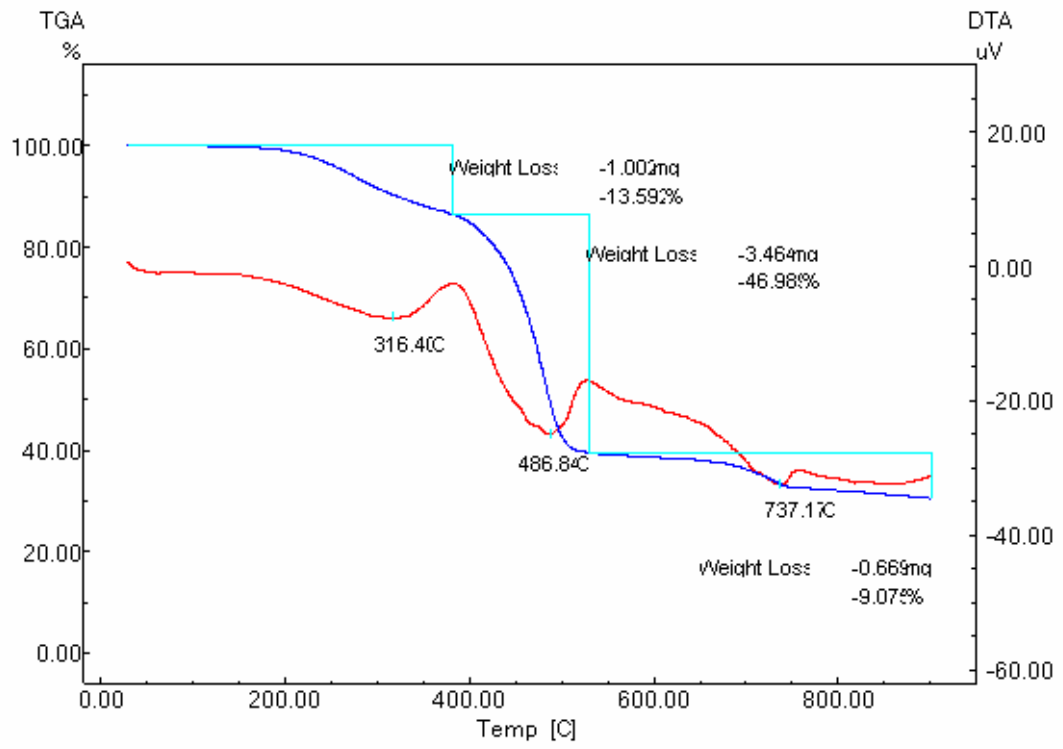
EPDM-P09



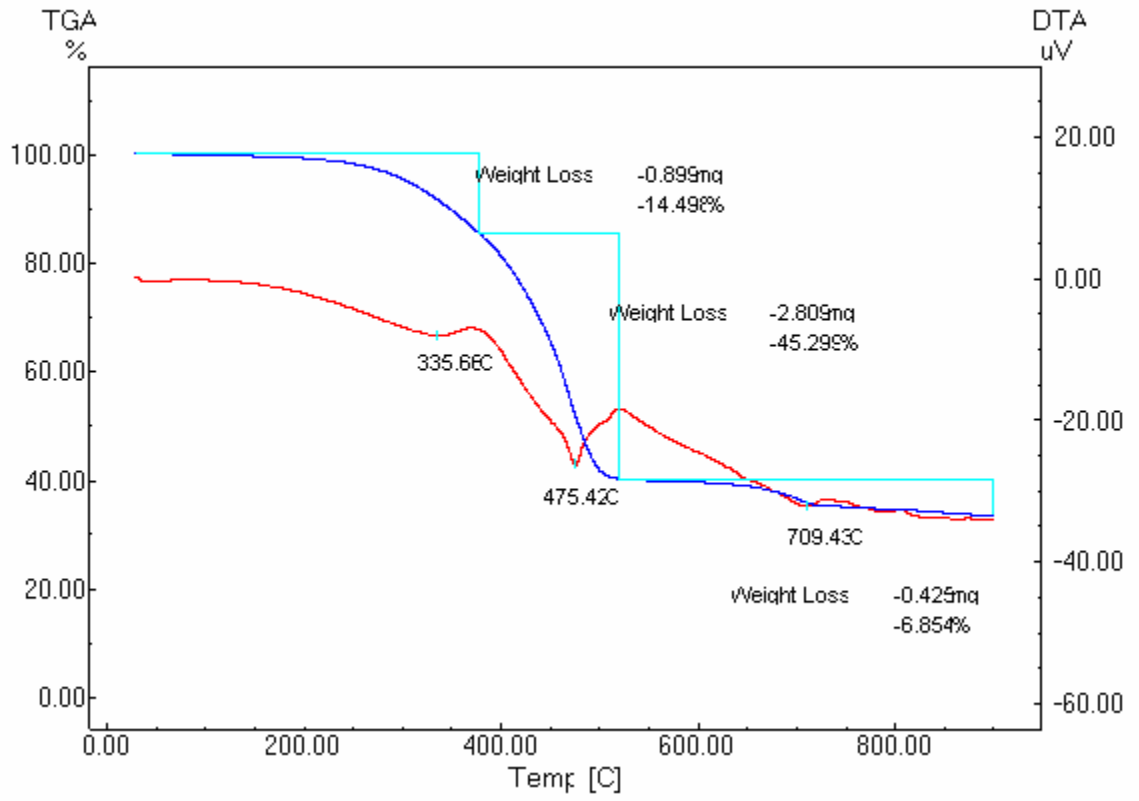
NBR-S04



NBR-P02



SBR-K02



SBR-P01

