

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

EPDM KAÜÇUK ESASLI HİDROFİLİK KOMPOZİTLER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Büşra ŞAHİN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : FİZİKOKİMYA
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Uğursoy OLGUN

Şubat 2022

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**EPDM KAÜÇUK ESASLI HİDROFİLİK
KOMPOZİTLER**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Büşra ŞAHİN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : FİZİKOKİMYA

Bu tez 15.02.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

.....
Jüri Başkanı

.....
Üye

.....
Üye

BEYAN

Tez içerisinde kullanılan tüm veriler, akademik kurallar çerçevesinde tarafımda elde edilmiş olup, yazılı ve görsel olan tüm bilgilerin ve elde edilen sonuçların akademik ve etik kurallara uygun bir biçimde sunulduğunu, ayrıca kullanılmış olan veriler içerisinde herhangi bir şekilde tahrifat yapılmadığı, bilimsel normlara uygun bir şekilde yararlanılan eserlerden atıf yapıldığını, tez içerisinde yer alan verilerin Sakarya Üniversitesi dâhil olmak üzere hiçbir üniversitede, herhangi bir tez çalışması için kullanılmadığını beyan ederim.

Büşra ŞAHİN

15.02.2022

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini aldığım, tezin tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen değerli danışman hocam Prof. Dr. Uğursoy OLGUN'a teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında her türlü olanağı sağlayan Arsan Kauçuk ailesine ve teknik desteklerini esirgemeyen Arsan Kauçuk Ar-Ge birimi çalışma arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin deneysel çalışmalar bölümündeki yüzey analizi testlerinin yapılmasında yardımını esirgemeyen Doç. Dr. Ekrem ALTUNCU'ya ve Sakarya Üniversitesi SARGEM POLİMER TEKMER'e teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her alanında tüm desteğiyle yanımda olan sevgili eşime teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak tüm eğitim hayatım boyunca her koşulda maddi manevi desteğini esirgemeyen, her zaman yanımda olan sevgili annem Songül GÜLEN ve sevgili babam Orhan Gazi GÜLEN'e en derin saygı ve sevgilerimle teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ	x
ÖZET	xi
SUMMARY	xii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Kauçuk Kavramı	3
2.1.1. Doğal kauçuk	4
2.1.2. Sentetik kauçuklar	5
2.1.2.1. EPM ve EPDM kauçuklar	7
2.1.2.2. SBR kauçuklar	11
2.1.2.3. NBR kauçuklar	14
2.1.2.4. CR kauçuklar	17
2.2. Kauçuk Karışımlarında Kullanılan Takviye Malzemeler	19
2.2.1. Dolgu maddeleri	19
2.2.1.1. Beyaz dolgular	22
2.2.1.2. Karbon siyahı	23
2.2.2. Yumuşatıcılar	24
2.2.3. Yaşlanma önleyiciler	26

2.3. Vulkanizasyon	27
2.3.1. Vulkanizasyon kimyasalları	35
2.3.1.1. Hızlandırıcılar	35
2.3.1.2. Aktivatörler	36
2.3.2. Vulkanizasyon çeşitleri	37
2.3.3. Vulkanizasyon teknikleri	44
2.3.3.1. Pres vulkanizasyonu	45
2.3.3.2. Açık vulkanizasyon	49
2.3.3.3. Sürekli vulkanizasyon	50
2.3.3.4. Soğuk vulkanizasyon	51
2.4. Süper Emici Polimerler	52
2.5. Suda Şişen Kauçuk	55
 BÖLÜM 3.	
MATERYAL VE YÖNTEM	56
3.1. Materyal	56
3.2. Metod	56
3.2.1. Kauçuk karışımlarının hazırlanması	57
3.2.2. Karışımın reolojik özelliklerinin belirlenmesi	58
3.2.3. Sıcak preste vulkanizasyon	59
3.2.4. Sertlik ölçümü	60
3.2.5. Tensometre	60
3.2.6. Kalıcı deformasyon testi	62
3.2.7. Isıl yaşlandırma testi	63
3.2.8. Şişme testleri	63
3.2.9. TGA analizi	65
3.2.10. RPA cihazı ile yapılan testler	65
3.2.11. Temas açılarının ölçümü	66
3.2.12. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi	66
3.2.13. FTIR analizi	66

BÖLÜM 4.

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	68
4.1. Reometre Analizi	68
4.2. Fiziko-Mekaniksel Özellikler	69
4.3. Şişme Kapasitelerinin Değerlendirilmesi	71
4.4. Çapraz Bağ Yoğunluğu Analizi	76
4.5. Yüzey Temas Açısı Ölçümleri	77
4.6. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri	77
4.7. EPDM Karışımının Vulkanizasyon Kinetiği	78
4.8. Termogravimetrik Analizler	79
4.9. FTIR Analizi	81

BÖLÜM 5.

SONUÇ VE ÖNERİLER	84
KAYNAKLAR	87
ÖZGEÇMİŞ	91

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

ACM	: Poliakrilik Kauçuk
ASTM	: American Society for Testing and Materials
BR	: Butadien Kauçuğu
CBR	: N-siklohekzil-2-benzotiyazol sülfenamit
CBS	: N-siklohekzil-2-benzotiyazol sülfenamit
CR	: Kloropren kauçuk
CRI	: Cure Rate Index (Pişme Hız İndisi)
CSM	: Klor Polietilen Kauçuğu
EPDM	: Etilen propilen dien terpolimeri
EPM	: Etilen propilen kopolimeri
EVM	: Vinil Asetat Etilen Kauçuğu
G'	: Depo modülü (kPa)
G''	: Kayıp modül (kPa)
HEPA	: High Efficiency Particulate Air
IIR	: Butil (izobuten-izopren) Kauçuğu
MDR	: Moving Die Rheometer (Rotırsuz Reometre)
MH	: Maksimum tork, (dNm)
ML	: Minimum tork, (dNm)
NBR	: Nitril Bütadien Rubber (Nitril kauçuk)
NR	: Natural Rubber (Doğal kauçuk)

PP	: Polipropilen
R	: Universal gaz sabiti, (J/mol.K)
RPA	: Rubber Process Analyser (Kauçuk Proses Analizörü)
S'	: Elastik tork, (dNm)
S''	: Viskoz tork, (dNm)
SAP	: Superabsorbent Polymer (Süper Emici Polimer)
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
SMR	: Standart Malezian Rubber (Standart Malezya Kauçuğu)
t50	: Vulkanizasyonun %50 gerçekleştiği süre, (dk)
t90	: Optimum vulkanizasyon süresi, (dk)
Tg	: Camı geçiş sıcaklığı, (°C)
TGA	: Thermogravimetric Analysis (Termogravimetrik Analiz)
Tm	: Melting Temperature (Erime Sıcaklığı)
ts2	: Ön pışma süresi, (dk)
TSR	: Technically Specified Rubber (Kauçukların Teknik Özelliklerine Göre Sınıflandırılması)
TPV	: Termoplastik Vulkanizat
WSR	: Water Swellable Rubber (Suda Şişebilen Kauçuk)
κ	: Sıcaklık katsayısı
λ	: Gerinim değeri
σ	: Gerilim (MPa)

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Çapraz bağlanmış polimer yapısı.....	3
Şekil 2.2. Doğal kauçuğun yapısı.....	4
Şekil 2.3. 1,3-bütadien	6
Şekil 2.4. Bütadienin polimerizasyonu sonucu oluşabilecek yapılar	6
Şekil 2.5. EPM' in kimyasal formülü.....	7
Şekil 2.6. EPDM (dien monomer = Etilen nor boren(ENB))'nin kimyasal formülü... 8	
Şekil 2.7. Etilen propilen kauçuk (EPM) elde etme reaksiyonu.	9
Şekil 2.8. Etilen-Propilen-Dien kauçuk (EPDM) kimyasal formülü.	9
Şekil 2.9. SBR'nun kimyasal formülü	11
Şekil 2.10. SBR'nun kükürt ile vulkanizasyonu sırasında oluşan çapraz bağ türleri 12	
Şekil 2.11. NBR kauçuğun kimyasal formülü	14
Şekil 2.12. Kloropen kauçuk yapısı	18
Şekil 2.13. Vulkanizasyon mekanizması (komşu çapraz bağ yapısı)	27
Şekil 2.14. Konvansiyonel vulkanizasyon mekanizması	28
Şekil 2.15. Termoplastik elastomerlerin morfolojik yapısı	30
Şekil 2.16. SCl_2 ile aktive edilmiş reçine ile ENB-EPDM'in çapraz bağlanma mekanizması	31
Şekil 2.17. Bir peroksitin genel çapraz bağlama mekanizması	31
Şekil 2.18. Polimerlerde çapraz bağlanma	32
Şekil 2.19. Vulkanizasyonun kauçuğun fiziksel özelliklerine etkisi	34
Şekil 2.20. Kauçukların kurlenme durumuna göre gerilim ve gerinim eğrisi	35
Şekil 2.21. Kurlenme süresine göre kauçuk davranışı	39
Şekil 2.22. Doğal kauçuk kükürt ile çapraz bağlanma reaksiyonu	41
Şekil 2.23. Basınç-sıkıştırma kalıplama tekniği	45

Şekil 2.24. Presleme Makinesi	46
Şekil 2.25. Transfer kalıplama tekniği ve transfer kalıp örneği	47
Şekil 2.26. Enjeksiyon Pres	48
Şekil 2.27. Enjeksiyon kalıplama.....	48
Şekil 2.28. Otoklavda vulkanizasyon.....	50
Şekil 2.29. Ekstrüzyonda vulkanizasyon	50
Şekil 2.30. SAP'lerin ağ yapısının şematik gösterimi	53
Şekil 2.31. Negatif yüklü ağ yapının şematik gösterimi	56
Şekil 2.32. Kauçuğun şişme sırasındaki morfolojik değişiminin şematik gösterimi.	54
Şekil 3.1. Laboratuvar tipi banbury	57
Şekil 3.2. Laboratuvar tipi banbury	58
Şekil 3.3. Reometre cihazı	59
Şekil 3.4. Laboratuvar tipi pres	59
Şekil 3.5. Shore A (a) ve mikro IRHD (b) sertlik ölçüm cihazı	60
Şekil 3.6. Çekme-kopma testi için Type 2 papyon numunesi.....	61
Şekil 3.7. Tensometre cihazı	62
Şekil 3.8. Kalıcı deformasyon testi için sıkıştırma aparatı.....	62
Şekil 3.9. Kauçuk karışımların ekstrüzyon hattında vulkanizasyonu	64
Şekil 3.10. Farklı su örneklerinde test edilen kauçuk numuneler	64
Şekil 3.11. TGA cihazı.....	65
Şekil 4.1. Karışımların MDR ile elde edilen pişme eğrileri.....	68
Şekil 4.2. Karışımların yaşlandırma öncesi ve sonrası kopma mukavemeti değişimleri.....	70
Şekil 4.3. Karışımların yaşlandırma öncesi ve sonrası kopma uzaması değişimleri .	71
Şekil 4.4. SAP1 karışımının farklı su örneklerinde hacimce % şişme değerleri.....	74
Şekil 4.5. SAP2 karışımının farklı su örneklerinde hacimce % şişme değerleri.....	74
Şekil 4.6. Farklı su örneklerinde 7 gün bekletilmiş hidrofilik kauçuk numuneler.....	75
Şekil 4.7. Karışımların çapraz bağ yoğunlukları.....	76
Şekil 4.8. Karışımların yüzey temas açısı ölçümleri.....	77
Şekil 4.9. Kaucuk numunelerin SEM görüntüleri.....	78
Şekil 4.10. SAP1 karışımının TGA eğrisi.....	80
Şekil 4.11. SAP2 karışımının TGA eğrisi.....	80

Şekil 4.12. SAP1 karışımının FTIR spektrumu	80
Şekil 4.13. SAP2 karışımının FTIR spektrumu	80
Şekil 4.14. Farklı su örneklerinde şişirilmiş SAP1 karışımının FTIR spektrumu	80
Şekil 4.15. Farklı su örneklerinde şişirilmiş SAP2 karışımının FTIR spektrumu	80



TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Kullanılan katalizöre göre polibütadien'in yapısı	6
Tablo 2.2. SBR Elastomerlerin Özellikleri	12
Tablo 2.3. NBR Elastomerlerin Özellikleri	15
Tablo 2.4. CR'nin Teknik Özellikleri	17
Tablo 2.5. Bağ tipleri ve bağ enerjileri.	28
Tablo 2.6. Hızlandırıcıların Vulkanizasyon Hızlarından Bazıları	36
Tablo 2.7. Elastomerlere göre kullanılan vulkanizasyon sistemleri	38
Tablo 3.1. Kauçuk karışımında kullanılan ham maddeler	56
Tablo 3.2. Çalışmada kullanılan EPDM Kauçuk Formülasyonu	58
Tablo 4.1. Karışımların vulkanizasyon parametreleri.....	69
Tablo 4.2. Karışımların fiziko-mekaniksel özellikleri	69
Tablo 4.3. Karışımların ısıtılma sonrası fiziko-mekaniksel özellikleri	70
Tablo 4.4. SAP1 karışımının farklı sularda 28 günlük şişme testi verileri	72
Tablo 4.5. SAP2 karışımının farklı sularda 28 günlük şişme testi verileri	73
Tablo 4.6. Karışımların 28. gün sonundaki hacimsel kat artışı karşılaştırmaları.....	75
Tablo 4.7. Karışımların çapraz bağ yoğunlukları.....	76
Tablo 4.8. Karışımların Isayev ve Deng kinetik modeline göre hesaplanmış vulkanizasyon kinetiği.....	79
Tablo 4.9. Numunelerin TGA sonuçları	81

ÖZET

Anahtar kelimeler: Kauçuk, EPDM, hidrofilik, suda şişen kauçuk

Sızdırmazlık contalarının temel kullanım amacı hidrostatik basınca karşı dayanım ve en kötü durumda bile su geçirmezliğini sağlamaktır. Sızdırmazlık contalarında genellikle hava, ozon, yaşlanma direnci ve kalıcı deformasyon özelliklerinin iyi olması nedeniyle EPDM kauçuk kullanılmaktadır. Hali hazırda kullanılan contalar iklim koşulları, basınçlı suya maruz kalma, nem, ısı genleşme, inşaat yapılarında zamanla meydana gelen çatlaklar gibi faktörler nedeniyle yıllar içerisinde performans kaybına uğramaktadır. Bu performans kayıplarını engellemek amacıyla, son yıllarda hem akademi hem de endüstride su ile şişen sızdırmazlık elemanları ilgi çekmeye başlamıştır. Hidrofilik contalar, su ile temas ettiklerinde şişerek, suyun yapısal elemanlar arasındaki boşluğa ulaşmasını önler ve contalara yüksek sızdırmazlık özelliği kazandırır. Hidrofilik yapıyı sağlayan süper emici polimerler kendi kütlelerine oranla çok büyük hacimde su tutma ve su emme kapasitesine sahip polimerlerdir.

Bu çalışmada, segment contalarında kullanılmak üzere geliştirilen hidrofilik EPDM kauçuk karışımları incelenmiştir. EPDM karışım reçetesi sabit tutularak, aynı oranda iki farklı tip süper emici polimer kullanılarak, polimer tipinin karışımların reolojik, fiziko-mekanik, ısı özellikleri ve şişme özelliklerine etkileri incelenmiştir.

Çalışma sonucunda elde edilen bulgulara göre, karışımların musluk suyunda kendi hacminin 6 katına kadar şiştiği gözlenmiştir. Her iki karışım için şişme oranının sırasıyla en fazla saf su, musluk suyu ve tuzlu suda olduğu sonucuna varılmıştır.

EPDM RUBBER BASED HYDROPHILIC COMPOSITES

SUMMARY

Keywords: Rubber, EPDM, Hydrophilic, Water swellable rubber

The main purpose of use of sealing gaskets is resistance to hydrostatic pressure and water thightness even in the worst case. EPDM rubber is generally used in sealing gaskets because of its good weather, ozone, aging resistance and good compression set properties. The gaskets used in the current situation suffer from performance loss over the years due to factors such as climatic conditions, exposure to pressurized water, humidity, thermal expansion, cracks that occur in construction structures over time. In order to prevent these performance losses, water-swellable sealing elements have started to attract attention in both academia and industry in recent years. Hydrophilic gaskets swell when they come into contact with water, preventing the water from reaching the gap between the structural elements and giving the gaskets high sealing properties. Superabsorbent polymers, which provide the hydrophilic structure, have the capacity to hold and absorb water in a very large volume compared to their own mass.

In this study, hydrophilic EPDM rubber compounds developed for use in segment seals were investigated. The effects of the polymer type on the rheological, physico-mechanical, thermal properties and swelling properties of the compounds were investigated by keeping the EPDM compound recipe constant and using two different types of superabsorbent polymers at the same rate.

According to the findings obtained as a result of the study, it was observed that the compounds swell up to 6 times their own volume in tap water. It was concluded that the swelling ratio for both compounds was highest in pure water, tap water and salt water, respectively.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Kauçuk ve polimer malzemeler, günümüzde dünyada sürekli kullanılan ve çeşitli alanlarda ortaya çıkan fonksiyonel mühendislik malzemeleridir (Çelik, 2018).

Özellikle otomotiv sektörü başta olmak üzere; öncelikle otomobil lastikleri, karayolu viyadüklerinde kullanılan elastomer yataklar, yakıt ve fren hortumları, genel hortumlar, hava hortumları, beyaz eşya sektöründe olan oluklu borular, cam silecekleri, transmisyon kayışları, contalar, mil körükleri, kapı ve pencere sızdırmazlık şeritleri, içme suyu için kullanılan borular, radyatör, izolasyon elemanları, ayakkabı tabanları ve O-ringler gibi birçok günlük yaşam alet ve ekipmanlarında kullanılmaktadır. Genel olarak kauçuk malzemeler, doğal kauçuk ve sentetik kauçuk olarak sınıflandırılır (Öztürk, 2008). Doğal kauçuk, kauçuk ağaçlarının özsuyu damıtılarak elde edilir. Sentetik kauçuk, laboratuvar koşullarında kimyasal bir işlemle elde edilir. Doğal kauçuk üretiminin zorluğu, doğal kauçuk üretiminin yüksek maliyeti ve sentetik kauçuğun farklı ihtiyaçları karşılaması nedeniyle sentetik kauçuğa olan talep artmıştır.

Türkiye Plastik Sanayii Araştırma, Geliştirme ve Eğitim Vakfı (PAGEV), “Kauçuk Sanayi (2017) Dünya ve Türkiye” raporunda 2016-2017 döneminde kauçuk ürünleri üretiminin 632.000 tondan 737.000 tona yükseldiğine dikkat çekmiştir. Türkiye kauçuk sektörü, kimya ve imalat sanayileri içinde önemli bir paya sahiptir. Toplam dünya kauçuk ihracatının %1,4’ünü ve toplam ithalatın %1,3’ünü oluşturmaktadır.

Kauçuk sektörü, her yıl ülke ekonomisine doğrudan veya dolaylı olarak 4 milyar ABD dolarının üzerinde döviz girdisi sağlamaktadır. Kauçuk ve plastik ürünler sektörü, 2009 yılında kauçuk ve plastik ürünler kapsamındaki ürün kodlarının sunduğu değerlerin toplamı olan 16,5 milyar lira yıllık üretim değeri ile Türkiye’nin en önemli sanayi sektörüdür.

Kauçuk vulkanizasyonu birçok şekilde yapılabilir, ancak en yaygın olanı kükürt vulkanizasyonudur. Hızlandırıcı, vulkanizasyon reaksiyonunun süresini kısaltarak en önemli görevi üstlenir. Hızlandırıcılar olmadan saf kükürtün vulkanizasyonu uzun zaman alır ve ticari bir kârı yoktur. Hızlandırıcı tipi, hızlandırıcı miktarı ve kükürt hızlandırıcı oranının kauçuğun pişme değeri ve mekanik özellikleri üzerinde farklı etkileri vardır.

Çapraz bağlanma, kauçuk elastik özelliklerinin oluşumu için ana koşullardan biridir. Bir elastomerin en önemli özelliği, bir sıkıştırma veya esnetme işleminden sonra orijinal şekline dönebilmesidir. Kauçuk vulkanizasyonundan elde edilen ürünlerin yarısından fazlası lastik üretiminde kullanılmaktadır. Ayrıca yukarıda da bahsedildiği gibi hayatımızı kolaylaştıran birçok ürün de kauçuk malzemelerden yapılmaktadır (Öztürk, 2008).

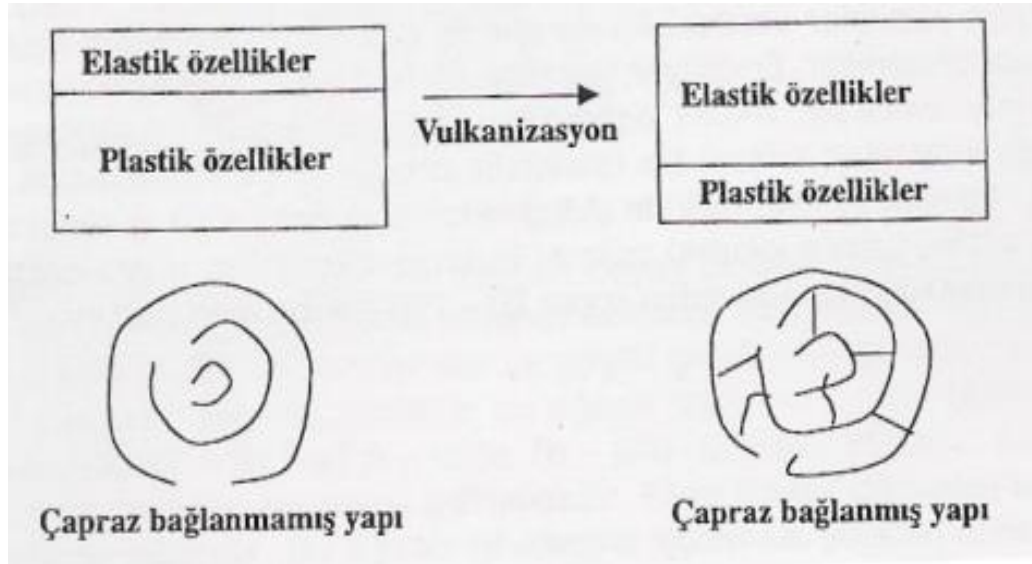
EPDM kauçuklar, otomotiv endüstrisinde hortum ve sızdırmazlık profilleri ile inşaat sektöründe sızdırmazlık elemanları başta olmak üzere geniş bir kullanım alanına sahiptir. EPDM kauçuğu oluşturan etilen, propilen ve doymamış dien moleküllerinin bu kombinasyonu, yüksek mekanik özellikler sergileyerek su geçirmez bir yapı oluşturmaktadır.

Son yıllarda yeni polimer karışım türleri yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Endüstriyel olarak en yaygın kullanılan türlerinden biri de suda şişen kauçuktur (WSR). WSR, su emici reçineler ile elastomerden oluşan bir tür fonksiyonel polimerdir (Wang ve ark., 1998).

BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Kauçuk Kavramı

Kauçuk çapraz bağlı olmayan bir polimerdir, ancak çapraz bağlanma özelliklerine sahiptir ve vulkanize edilebilir. Yüksek sıcaklık ve deformasyon kuvvetinin etkisi altında kalın sıvılara benzer akış özellikleri gösterirler. Bu nedenle uygun koşullarda kalıplanabilirler. Elastomer anlamı ile eş anlamlı olan lastik kavramı, çapraz bağlanabilirliği bakımından vulkanizasyonla açıklanabilmektedir. Kauçuğun kimyasal yapısını değiştiren vulkanizasyon, kauçuğun geri dönüşümsüz olarak elastik bir yapıya getirilmesi işlemine verilen isimdir. Ayrıca vulkanizasyon tekniğinden önce olan plastisite ise vulkanizasyondan sonra olan yüksek elastikiyetle değiştirilebilir (Şekil 2.1.).



Şekil 2.1. Çapraz bağlanmış polimer yapısı (Savran, 2001).

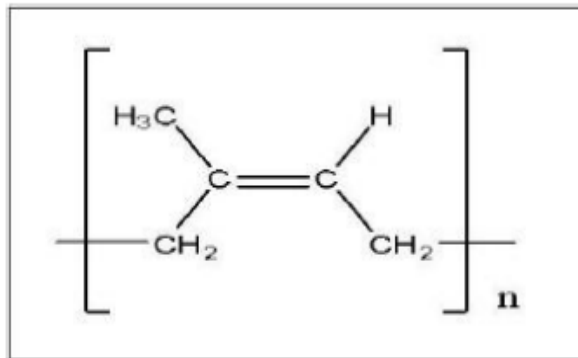
Kauçuğu ilk keşfeden kişinin Christopher Columbus isimli bilim insanı olduğu bilinmektedir. Columbus, ikinci sefer Amerika'ya gittiği zaman, Haiti adasında

bulunan yerlilerin, ağaçlarda bulunan elastik reçinelerden farklı giysiler ve toplar yaptıklarını görmüştür. Amazon Nehrinin çevrelerinde yaşayan yerli halk ise bu ağaca “caa-o-chu” demişlerdir. Yerel dilde “caa” ağaç, “o-chu” ise gözyaşı anlamına gelir. “Caa-o-chu” ağlayan ağaç anlamına gelir. Ağırlıklı olarak tüm dünyada Hevea Brasiliensis ağaçlarından üretilmektedir. Elastik malzeme, bu ağacın gövdesindeki bir boşluktan alınan süte benzeyen bir sıvıdan yapılır.

2.1.1. Doğal kauçuk

Lateks, doğada olan birtakım bitkilerden alınan sütlü özlerdir. Bazı ağaçlar lateks üretir ve çoğu zaman tropikal olan iklimlerde bulunmaktadırlar. Ficuslastica Funtumia ve Castilloa ve Hevea Brasiliens, başlıca ağaç türleri olarak örnek verilebilir. Brezilya kauçuk ağacında ise diğer türlere oranla lateks içeriği daha fazladır. Brezilya kauçuk ağacının lateksinden elde edilen kauçuk, asıl olarak doğal kauçuktur.

Lateksin kurutulması sonucunda ya da uygulanan aglomerasyon sistemi ile doğal kauçuk elde edilebilir. Endonezya ve Tayland, Malezya'dan sonra kauçuk üreticiliği anlamında ilk sıralarda yer alır. TSR (Technical Designated Rubber), SMR (Standard Malaysian Rubber) ve SIR (Standart Indonesian Rubber) birçok farklı ülkelerde üretilen doğal kauçuklar olarak bilinir. Doğal kauçuğun ampirik olarak formülü C_5H_8 olmakla beraber, 1829 yılında Faraday bu formülü açıklamıştır. Ayrıca %99 cis-1,4-poliizopren moleküler yapısı, Şekil 2.2.'de gösterilmiştir (Babapour, 2013).



Şekil 2.2. Doğal kauçuğun yapısı (Babapour, 2013).

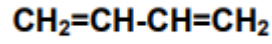
Ortalama moleküler ağırlığı iki yüz bin ile dört yüz bin g/mol arasında olan doğal kauçuğun sahip olduğu ağırlık, polimer zincirinde ise yaklaşık olarak 3000-5000 izopren birimi şeklindedir. Her izopren birimi bir çift bağa sahip olan doğal kauçuk, kükürt ile çapraz bağlanır. Dolayısıyla ozon ve oksijene karşı da duyarsız bir duruma gelmektedir.

Kükürt verici sistemler, kükürt, izosiyanatlar ve peroksitler gibi birbirinden farklı olan sistemler ile vulkanize edilebilen doğal kauçuğun çalışma sıcaklığı ise -60°C ila 90°C 'dir. Ayrıca camsı geçiş sıcaklığı incelendiğinde (T_g) yaklaşık olarak -70°C olduğu için düşük sıcaklığa karşı olan performansı oldukça iyidir. Yüksek derecede kristalleşme sergileyen doğal kauçuk, bu özelliğinden dolayı büyük oranda elastikiyet, yüksek yırtılma mukavemeti, yüksek çekme mukavemeti, iyi dinamik özellikler ve düşük kalıcı deformasyon gibi üstün özelliklere sahiptir. Ayrıca ozon, ısı, hidrokarbon ve yağa karşı da daha az dayanıklı olmasına karşılık, polar sıvılara karşı daha dayanıklı olduğu görülmüştür. Koruyucu ve pişirici sistem seçimi ile beraber vulkanizasyon işlemi daha iyi bir hale getirilebilir.

2.1.2. Sentetik kauçuklar

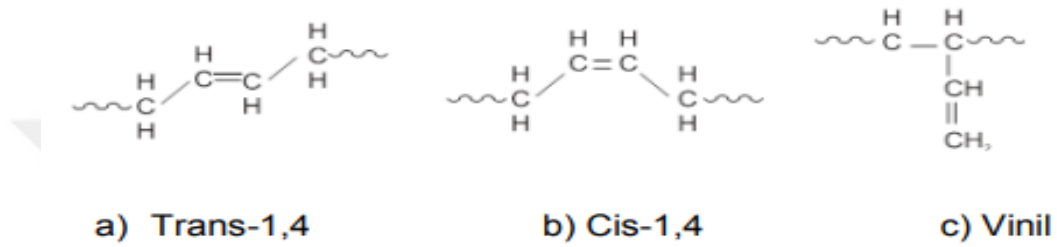
Almanya, birinci dünya savaşı esnasında ihtiyacı olan kauçuk isteklerinin karşılanmadığı süreç içerisinde endüstriyel ölçekte olan sentetik kauçuğu üretmeye başlamıştır. Sentetik kauçuğun üretimi, ikinci dünya savaşından sonra da devam etmiştir. Bunun yanı sıra özel uygulamalar bakımından gerekli olan özelliklere sahip kauçuklar geliştirilmiş ve günümüze kadar da birçok sentetik kauçuk üretimi gerçekleştirilmiştir. Bunlar ise BR, SBR, CR, NBR ve EPDM gibi kauçuklardır.

Bütadien Kauçuk (BR): bu kauçuğun üretimi emülsiyon polimerizasyonu kullanıldıktan sonra 1930 yılında başlamıştır. Ziegler-Natta katalizörü keşfinden sonra endüstriyel ölçek bağlamında üretilmiş olup, 1,3-bütadien monomerinin çözelti polimerizasyonu ile üretilmektedir (Şekil 2.3.).



Şekil 2.3. 1,3-bütadien (Babapour, 2013).

Bütadienin polimerleşmesinin sonucu olarak 3 yapı meydana gelir. Bunlar aşağıdaki şekilde gösterilmiştir (Şekil 2.4.). Dolayısıyla her bir yapının da kendine özel özellikler taşıması söz konusudur.



Şekil 2.4. Bütadienin polimerizasyonu sonucu oluşabilecek yapılar (Babapour, 2013)

Katalizör, çözelti polimerizasyonunun üretiminde kullanılırken, aynı zamanda ürünün de tipini belirlemektedir. Bunun yanı sıra katalizör tipine bağlı olarak, hangi polibütadien tipinin elde edildiği Tablo 2.1.'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Kullanılan katalizöre göre polibütadien'in yapısı (Babapour, 2013)

Katalizör	Cis (%)	Trans	Vinil
Neodiminyum	98	1	1
Kobalt	96	2	2
Nikel	96	3	1
Titanyum	93	3	4
Lityum	10-30	20-60	10-70

Ticari olarak kullanılan bütadienin moleküler ağırlığı asıl olarak 250.000 ile 300.000 g/mol arasında olmakla beraber, çekme kuvveti oldukça düşüktür.

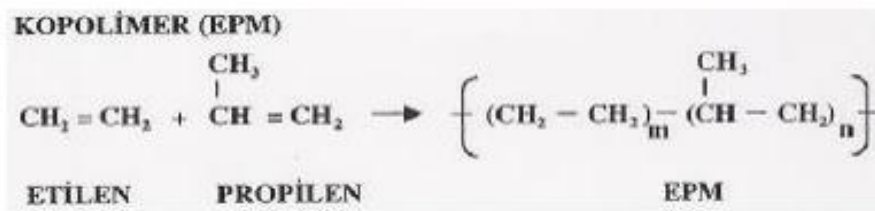
İşlenmesi zor olan bütadien kauçuğu, NR ve SBR ile karışım olarak hazırlanmakta ve bütadien kauçuk yapısında olan cis oranı artış gösterdikçe mekanik özellikleri

kapsamında da artış göstermektedir. Ayrıca yüksek aşınma direnci ve düşük dinamik ısı üretimi sebebi ile asıl olarak %90 oranında otomobillerin lastik yapılarında kullanılır.

2.1.2.1. EPM ve EPDM kauçuklar

İlk olarak 1963 yılında ticarileştirilmiştir. EPM, etilen ve propilenin bir kopolimerizasyonudur (Şekil 2.5.). Kopolimer EPM amorf, tamamen doymuştur ve bu yapı katalizör varlığı kapsamında etilen ile propilenin kopolimerizasyonunun sonucu olduğu belirtilmiştir. Bunun yanı sıra kopolimer EPM, organik peroksitler ile çapraz bağlar ile bağlıyken; diğer polimerlerle bu nedenden dolayı karıştırılması mümkün değildir. Bunun yanı sıra kürlenmiş olan kopolimer, iyi bir oksidasyon direnci, ozon direnci ve ısı direncini göstermektedir. Etilen propilen kauçuğunun genel özellikleri aşağıdaki gibi sıralanabilir;

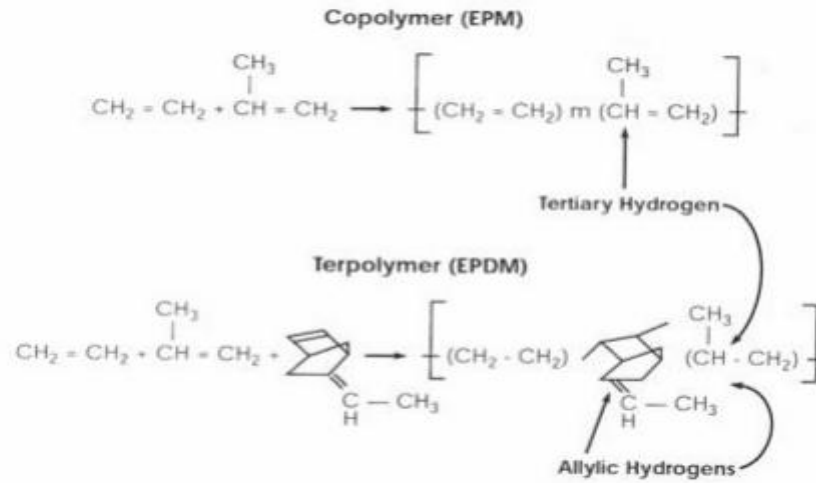
- Mükemmel hava direnci ve ozon direnci,
- Çok iyi ısı direnci ve oksidasyon direnci,
- Kimyasal direnç,
- Düşük sıcaklıklarda çok iyi elastik özellikler (etilen miktarına bağlı olarak),
- Mükemmel elektrik yalıtımı (yüksek dielektrik özellikler),
- Yüksek doldurma ve yağ emme özelliği (ekonomik karışım),
- Düşük yoğunluk (düşük ağırlıklı ürünlerin üretimi)



Şekil 2.5. EPM' in kimyasal formülü (Savran, 2001)

Etilen ve propilenin kopolimerizasyonunun sonucunun tamamen doymuş bir yapının oluşması olduğu, yani zincirde çift bağ olmadığı reaksiyondan görülebilir (Şekil 2.6.). EPDM terpolimer, üçüncü bir dien ile etilen ve propilenin reaksiyonuyla oluşturulur.

Dien reaksiyona katıldıkça zincirde çift bağlar yani doymamış bağlar oluşur. Bu, kükürt ile vulkanize etme ve diğer polimerler ve peroksitlerle karıştırma imkânı sunar.

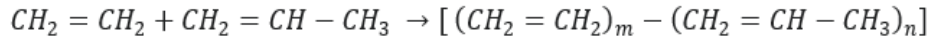


Şekil 2.6. EPDM (dien monomer = Etilen nor boren (ENB))'nin kimyasal formülü (ExxonMobil Chemical, 2000)

EPDM kauçuğun genel performansı:

- Mükemmel ısı direnci, ışık direnci ve oksidasyon direnci.
- Yüksek doldurma ve yağ emme özelliklerinden dolayı düşük maliyetli bir karışım oluştururlar.
- Suya ve konsantre asitlere dayanaklıdır.
- Düşük yoğunluğu nedeniyle hafif malzemeler üretilebilir.
- İyi dielektrik özelliklere sahiptir.

EPDM kauçuk, doymuş polar olmayan bir kauçuktur. Etilen propilen terimi, yapısındaki EPM ve dien gruplarını ifade eder. EPM amorfudur ve zincirinde çift bağ olmadığı için tamamen doymuş bir yapıya sahiptir. EPM reaksiyonu Şekil 2.7.'de gösterilmektedir (Kor Dayıoğlu, 2018).



Etilen

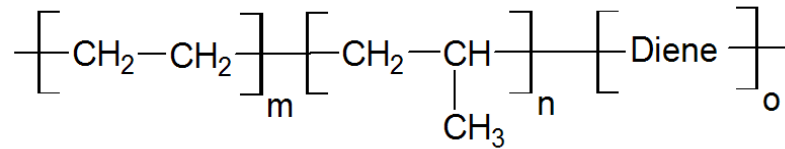
Propilen

EPM

Şekil 2.7. Etilen propilen kauçuk (EPM) elde etme reaksiyonu (Kor Dayıoğlu, 2018).

Şekil 2.8.'de gösterildiği gibi EPDM etilen ve propilene ek bir şekilde doymamış grupların içerisinde olduğu monomer reaksiyonu ile oluşturulmaktadır.

Ziegler-Natta tipi katalizörü ile çözelti ve süspansiyon olarak iki proseste üretilir. Dien reaksiyona katıldıkça zincirde çift bağlar yani doymamış bağlar oluşur. Bu, peroksit ve sülfürün kürlenmesini ve diğer polimerlerle karışmasını sağlar. Ayrıca bu monomerin doymamış olan grubu yan grup olduğundan dolayı zincir kırılmaz ve EPDM, EPM'nin sahip olduğu ozon, hava şartlarına olan dayanıklılık ve ısı ile yaşlanma niteliklerine sahip olur. Bunun yanı sıra doymamış polimerler ile uyumluluk düzeyi oldukça düşüktür (Savran, 2001). Polimer bileşimindeki etilen/propilen oranı 60/40 olmakla beraber, bu orana ek bir şekilde, polipropilen ve polietilen bloklar nedeniyle polimer kristalleşmeye başlar (Kor Dayıoğlu, 2018).



Şekil 2.8. Etilen-Propilen-Dien kauçuk (EPDM) kimyasal formülü (Savran, 2001).

Ayrıca EPDM polimerleri, moleküler ağırlık dağılımı, moleküler ağırlığı, etilen/propilen oranlarını ve içeriğini dien termal monomer tipi değiştirilecek şekilde üretimi sağlanmaktadır. Polimerdeki etilen içeriği %70-80 arasına yükseldiğinde polimerde uzun etilen zincirlerinin oluşmasıyla kristalleşme artar. Bu koşullar altında kimyasal bağlanma olmaksızın yüksek mekanik özellikler elde edilebilir. Yüksek etilen içeriğinden dolayı ısı yalıtım malzemesi olarak EPDM kullanılmaktadır.

EPDM kauçukların üretiminde 3 tip dien kullanılmaktadır. Bunlar; etiliden norbornen (ENB), disiklopentadien (DCPD) ve 1,4 Hekzadien (1,4 HD)'dir. En yaygın olarak kullanılanları ENB ve DCPD'dir. Bu terpolimerler polimerin uzun zincir dallanmasını, proses ve kurlenme özelliklerini etkilemektedir. ENB, hızlı ve yüksek kurlenme oranı, düşük kalıcı deformasyon değeri ve iyi elastikiyet özellikleri sağlarken, DCPD ise yavaş sülfür kurlenmesi ile yüksek uzun zincir dallanması göstermektedir. (WEB-1)

EPDM'nin Tg'si etilen içeriğiyle birlikte değişmekte ve genel olarak propilen içeriğiyle de artış göstermektedir (Kor Dayıoğlu, 2018). EPDM'nin uygulamadaki avantajları (Kor Dayıoğlu, 2018):

- Mükemmel ısı direnci, ozon, oksidasyon, hava direnci ve yaşlanma direnci gösterir.
- İyi iletkenlik özelliği gösterir.
- Düşük yoğunluklu alifatik ve naftenik yağlar ile karıştırılarak yüksek dolgu yüklemelerinde etkin performansını korur.
- EPDM kauçuk, amorf yapısı nedeniyle düşük sıcaklıklarda çok iyi elastikiyet gösterir.
- Yüksek dolgu ve yağ emme özelliklerinden dolayı düşük maliyetli karışımlar oluşturulabilir.

Uygulamada EPDM kauçuğun olumsuz özellikleri (Kor Dayıoğlu, 2018):

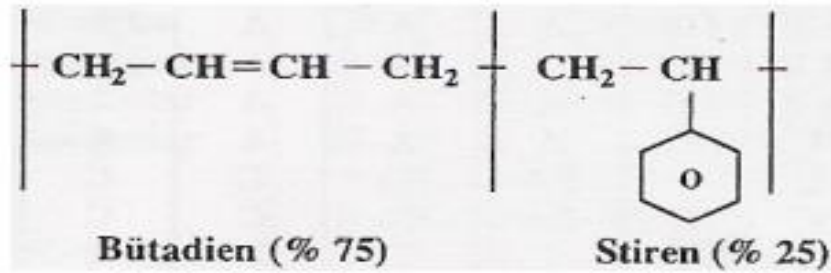
- EPDM'nin yağ, benzin, eko-solvent ve aşınma direnci iyi değildir.
- Peroksitler ve kükürt dışında vulkanize edilemezler.

EPDM kauçuk, otomotiv sektöründe sıklıkla kullanılmakla birlikte, asıl olarak kullanım sebepleri arasında yüksek sıcaklık dayanımının olması, sönümleme özelliklerinin olması ve uzun süreli olan dayanıklılığı nedeni ile amortisörlerin merkezi destek yatağı olarak kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra ticari araçlarda motor takozlarının kullanımı artış göstermekle beraber, ön cam sileceklerinde de aşınma direnci ve kalıcı deformasyon ihtiyaçları sebebi ile NR+SBR karışımları ile EPDM+CR uygulamaları ya da yalnızca EPDM kullanımı ile yapılmaktadır. Bunun

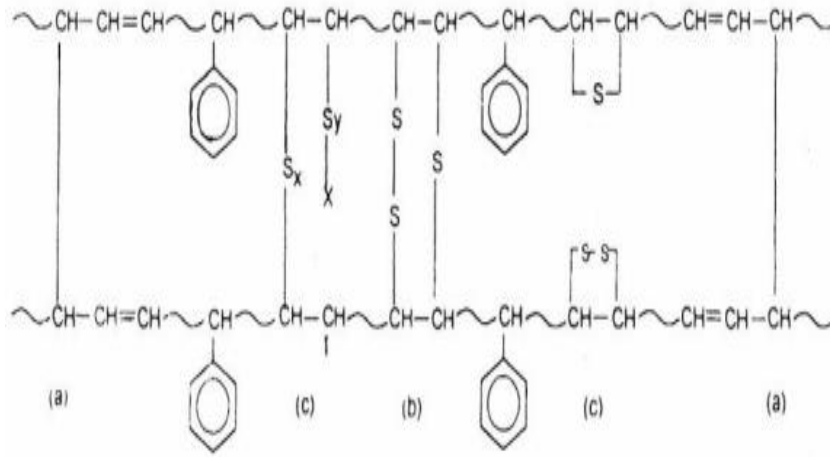
yanı sıra kapı camı profilleri, yüksek atmosfer şartlarını gerektiren ürünler olduğundan dolayı malzeme olarak EPDM kauçuk kullanılmakta ve radyatör ile kalorifer hortumu yağa ya da yüksek sıcaklığa maruz kalmadığından ve içinde antifriz ve suyun geçmesi için EPDM kullanımı oldukça uygun ve yaygın bir kullanımdır. Bunun yanı sıra fiş gibi fonksiyonel beklentilerin de yüksek olmadığı uygulama alanlarında ilk tercih edilen malzemelerdir (Öztürk, 2008).

2.1.2.2. SBR kauçuklar

Dünyada en yaygın kullanılan sentetik kauçuk türüdür. 1920’lerde 75/25 bütadien/stiren karışımının doğal kauçuğa benzer bir kopolimer oluşturduğu keşfedilmiştir (Şekil 2.9.). SBR, stiren ve bütadien monomerlerinin polimerleştirilmesiyle oluşmaktadır (Şekil 2.10.). SBR kauçuğun özellikleri Tablo 2.2.’de gösterilmiştir.



Şekil 2.9. SBR’nin kimyasal formülü (Savran, 2001).



Şekil 2.10. SBR'nin kükürt ile vulkanizasyonu sırasında oluşan çapraz bağ türleri (George ve ark., 1999).

Tablo 2.2. SBR elastomerlerin özellikleri (George ve ark., 1999)

Özgül Ağırlık (g/cm ³)	0.94
Kopma mukavemeti (MPa)	>21
Sertlik (Shore A)	40-100
Elastikiyet	İyi
Yırtılma Dayanımı	İyi
Aşınma Dayanımı	Mükemmel
Kalıcı Deformasyon	Orta-iyi
Atmosferik Yaşlanma	Zayıf-iyi
Oksidasyon Dayanımı	İyi
Isı Dayanımı	İyi
Düşük Sıcaklıklara Dayanım	İyi
Neme Dayanım	İyi
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	İyi

Dünya üzerinde yaygın bir şekilde kullanılan SBR, sentetik bir kauçuk türü olmakla beraber 75/25 bütadien/stiren karışımını içerisinde barındıran bir kopolimerdir (Roy ve ark., 2006). Ayrıca emülsiyon polimerizasyonu ve çözelti polimerizasyonu ile SBR kauçuk üretilmektedir. Belirli sıcaklık aralıklarında üretilmesi gereken SBR, sıcaklık olarak 41°C'de üretilmesi gerekirken, soğukluk derecesi de 5°C olmalıdır ve bu sıcaklıklarda iki şekilde emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilmektedir. Elde edilen kauçuk, aynı zamanda lateks emülsiyon formundadır ve lateks, sülfirik asit ve tuz ile

pıhtılaştırılarak kauçuk su ile yıkandıktan sonra kurutma işlemi yapılır, paketlenir ve satışa hazır bir duruma getirilmektedir (Öztürk, 2008).

Düzensiz bir yapıya sahip olan SBR kauçuğu, gerilimle desteklenmekte olan kristaller göstermediğinden dolayı mekanik mukavemet direnci, diğer kauçuklara oranla iyi değildir. NR kauçuğa yakın bir performans elde etmek için uygun bir takviye yöntemi yapılmalıdır. Bu da karbon siyahı takviyesi ile mümkün olmaktadır. SBR kauçuğun kullanımı yaygın olmakla beraber, pratikte olan avantajları aşağıdaki şekilde sıralanabilir (Kor Dayıoğlu, 2018):

- Doğal kauçuğa oranla çok daha iyi bir aşınma direncine ve çatlama direncine sahiptir.
- Isı direnci ve yaşlanma özellikleri doğal kauçuğa göre çok daha yüksektir.
- Polaritesi olmadığı için iyi elektrik yalıtımı sağlar.
- Seyreltik asit, alkol ve fren hidroliğine karşı dayanıklıdır.
- İyi düşük sıcaklık performansı gösterir.
- Ucuz ve elde edilmesi kolaydır.

SBR kauçuğunun pratikteki dezavantajları:

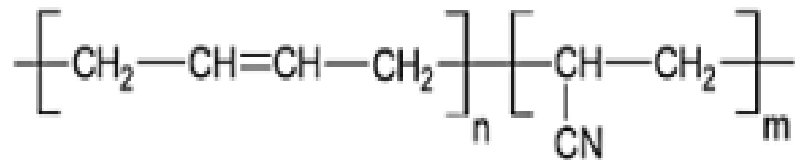
- Ozona, ultraviyole ışınlarına, oksijene, radyasyona ve ışıkla yaşlanmaya karşı dayanıklı değildir.
- Elastikiyeti doğal kauçuğa göre daha düşüktür.
- Polar olmayan solventler, akaryakıtlar, eterler, diester yağlar, aminler, ketonlar, alkaliler, bitkisel ve hayvansal yağlar, aldehitler, esterler, yoğun asitler, yağlar ve aromatik hidrokarbonlar, mineral yağlar, halojenli solventler ve hidrokarbonlar, ketonlar, diğer petrol bazlı sıvılar ve silikon yağına karşı dirençleri zayıftır, şişme meydana gelir.

Dünyanın elastomer tüketiminin %40'ı stiren bütadien kauçuktur. Karbon siyahı ve diğer katkı maddeleri eklenerek araba lastikleri üretmek için kullanılır. Bu alandaki kullanım oranı %75 civarındadır (Sezek, 2015). Lastik üretiminin yanı sıra; konveyör

bantlar, sönümleme sistemleri, hortumlar ve kablo izolasyonu olmak üzere kauçuk sektöründe geniş bir kullanım alanına sahiptir.

2.1.2.3. NBR kauçuklar

Akrilonitril-bütadien kopolimerizasyonu 1930’larda gerçekleştirilmiştir. 1934’te Almanya’da ilk kez nitril kauçuk üretilmiştir. Bütadien ve akrilonitril monomerlerinin emülsiyon polimerizasyonu ile NBR kauçuğu üretilmektedir. NBR kauçuğun kimyasal formülü Şekil 2.11.’de gösterilmiştir. Akrilonitril ve bütadien farklı polimerizasyon oranlarına sahiptir. Bu nedenle kopolimerdeki monomer içeriği, reaksiyon karışımındaki monomer içeriğinden farklıdır. Sıcaklık ve besleme monomerlerindeki değişiklikler, polimer bileşiminde değişikliklere neden olacaktır (Kor Dayıoğlu, 2018). Bütadien, petrol ürünlerinin parçalanmasıyla üretilen gaz karışımından ayrılır. Kopolimerdeki bütadien monomerinin tam olarak görevi asıl olarak kauçuk özelliklerini sağlamaktır. Bunun yanı sıra ise vulkanizasyon açısından çift bağların oluşturulmasını sağlar. Akrilonitril monomer, amonyak gazı ile propilen gazından elde edilmekle beraber, kopolimerdeki görevi asıl olarak polar nitril gruplarının sağlandıktan sonra hidrokarbonlarda olan çözünürlüğünün azaltılmasıdır (Kor Dayıoğlu, 2018). NBR kauçuğun genel özellikleri Tablo 2.3.’de gösterilmiştir.



Şekil 2.11. NBR kauçuğun kimyasal formülü (Kor Dayıoğlu, 2018).

Tablo 2.3. NBR elastomerlerin özellikleri (George ve ark., 1999)

Özgül Ağırlık (g/cm ³)	1.00
Kopma mukavemeti (MPa)	>24
Sertlik (Shore A)	20-100
Elastikiyet	Orta-iyi
Yırtılma Dayanımı	Orta-iyi
Aşınma Dayanımı	İyi
Atmosferik Yaşlanma	Orta-iyi
Oksidasyon Dayanımı	Orta-iyi
Isı Dayanımı	İyi
Düşük sıcaklık elastikiyeti	Orta
Kalıcı Deformasyon	İyi
Geçirgenlik Dayanımı	Çok iyi
Aleve Dayanım	Zayıf
Sulu asitlere dayanımı	İyi
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

Nitril kauçuğun özellikleri, akrilonitril oranına bağlı olarak değişir. Bu oran %18 ile %48 arasında değişmektedir. Yağ direnci, yanma hızı, yakıt direnci, yoğunluk, işlenebilirlik gibi faktörler, akrilonitril konsantrasyonu ile doğrudan orantılı olarak artar. Bunun yanı sıra düşük sıcaklık dayanımı, elastikiyet ve hava geçirgenliği azalarak kalıcı deformasyon değerleri kötüleşmektedir. Bunun yanı sıra düşük bir akrilonitril yüzdesi de daha iyi bir şekilde esneklik sağlayabilmektedir (Öztürk, 2008; Savran, 2001). NBR kauçuğun diğer sentetik kauçuklardan birçok farkı vardır ve bu kapsamda farklı pişirme sistemleri ile çapraz bağlanabilmektedir. NBR standart olarak kükürt ile pişirilmekle beraber, düşük bir sıcaklık direncine sahiptir ve yüksek sıcaklıklarda hızlı bir şekilde sertleşmektedir.

Bunun yanı sıra TPV olarak NBR+PP olan kompozit ürünler benzin depo kapaklarında özellikle kullanılır. PVC içeriği olan alaşımların da içerisinde bulunduğu iyi ve homojen polimer alaşımlarının üretilmesi ile beraber, bu polar aynı zamanda yapının daha güçlü bir hale gelmesini sağlamaktadır. PVC katkı maddeleri, işlenebilirlik açısından %30 kıvamına gelirken kolaylaşmaya başlar ve ozon, hava ve yakıt dirençlerine karşı olarak iyi bir yanma performansını gerçekleştirerek iyileştirir.

NBR kauçuğun pratikteki avantajları (Kor Dayıoğlu, 2018; Üner Bahar, 2015):

- Nitril kauçuğun polar nitril grubu nedeniyle petrol bazlı yakıtlara, yağlara, petrole, solventlere, greslere, seyreltik asitlere, glikollere ve su buharının 100°C'nin altında olması durumunda bu duruma karşı çok iyi dirence sahiptir.
- Yırtılma mukavemeti, yüksek kırılma, düşük kalıcı deformasyon ve elastikiyet özelliklerine sahiptir.
- Polar olmayan kauçuğa oranla daha fazla elektriksel nitelikler göstermektedir. Elektrik yalıtım malzemesi olarak kullanılması da bu sebepten dolayıdır.
- Isıl yaşlandırma kabul edilebilir düzeydedir ve aşınma direnci iyidir.
- Metale yapışma özelliği iyidir.
- Gaz geçirgenliğinin zayıflatılmasını sağlar.

NBR kauçuğunun pratikteki olumsuz özellikleri (Kor Dayıoğlu, 2018):

- Ozon ve hava şartlarında yaşlanmaz.
- Aromatiklere ve klorlu hidrokarbonlara, güçlü asitlere, ketonlara, eterlere, esterlere ve ozona maruz kaldığında düşük performans gösterir.
- Orta derecede ısı direnci gösterir.

Tercih edilen bir mühendislik malzemesi olan NBR kauçuğun yaygın kullanım alanı sızdırmazlık keçesidir. Bunun yanı sıra yağ ve yakıt direnci sebebi ile conta üretiminde, hortum üretiminde, mil üretiminde, silindir üretiminde, kazan kaplamalarında, konveyör bantlarında, aşınmada ve makaralı kaplamada kullanılmaktadır. Ayrıca conta üretimi için ringler, membranlar, sızdırmazlık contaları gibi ürünler üretilmektedir. Bunun yanı sıra hortum üretimi yapılırken, yağ, benzin, pnömatik ve hidrolik hortum çeşitleri için kullanılmaktadır. Dayanım Aşındırıcı parçalarda, fren balatalarında, işçi kıyafetlerinde ve çizmelerde kullanılır (Savran, 2001).

2.1.2.4. CR kauçuklar

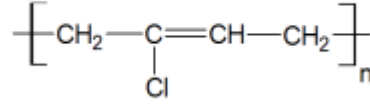
2-klorobütadienin polimerizasyonu ile elde edilen CR, kristalleştirilmesi kolay olduğu için hiçbir bileşen eklenmese de tatmin edici bir mekanik özelliğe sahiptir. Ayrıca güçlendirilmiş olan karışım, oldukça iyi bir çekme mukavemetine sahipken; aynı zamanda esneklik performansına, aşınma direncine, tekrarlanan mukavemete sahiptir. Hava koşulları ve ozona karşı da oldukça dayanıklı olduğu bildirilmiştir.

Soğuğa dayanıklılığı kristalleşme ve camsı geçiş sıcaklığına (-45°C) bağlıdır. Klor atomu nedeniyle CR, alifatik karakterli olan yağa karşı iyi bir dirence sahiptir ve alev kaldırıldığında sönmeye özelliğine kendi kendine sahiptir. Ayrıca CR, otomotiv, kimya, inşaat ve makine endüstrilerinde profiller, hortumlar, contalar, taşıyıcı takozlar ve V kayışları üretmek için kullanılır. Kristalleşme eğilimi yüksek olan maddeler yapıştırıcı yapımında kullanılır (WEB-2). CR kauçuğun özellikleri Tablo 2.4.'de gösterilmiştir.

Tablo 2.4.CR'nin teknik özellikleri (WEB-2)

Isı Dayanımı	125°C
Alkol Dayanımı (20°C)	İyi
Metal Yapışması	Mükemmel
Düşük Sıcaklık Dayanımı	-40°C
Keton Dayanımı (20 °C)	Orta
Gaz Geçirgenliği	Zayıf
Ozon Dayanımı	Çok İyi
Asit Dayanımı	İyi
Dielektrik Direnci	Çok İyi
Yırtılma Dayanımı	İyi
Baz Dayanımı	Orta
Yanma Direnci	Alevi çekince sönmeye
Aşınma Dayanımı	Çok İyi
Yağ Direnci (100 °C)	Orta
Su Dayanımı	İyi
Fiziksel Özellikler	İyi
Yakıt Direnci Astm Fuel B, 40 °C	Zayıf

Şekil 2.12.'de CR kauçuğun genel yapısı verilmiş olup, bu kauçuk ilk sentetik kauçuklardandır ve 1932 yılında ticari amaç ile ilk defa kullanılmaya başlanmıştır.



Şekil 2.12. Kloropren kauçuk yapısı (Kor Dayıoğlu, 2018).

Kloropentanik monomer, ilk olarak asetilen kullanılarak hazırlanmıştır. Daha kolay ve güvenli olmasından dolayı günümüzde, bütadienden sentezlenmektedir. Ayrıca emülsiyon polimerizasyonunun üretilmesi için başlatıcı olarak serbest potasyum persülfat kullanılmaktadır. Trans 1-4 birimi polimerin ana bileşenini oluşturur. CR kütleme için esas olarak ZnO ve MgO karışımı kullanılır. Özel bir elastomer olan Neopren, özellikle zorlu şartlarda dayanıklı olduğu için tercih edilmektedir. Ayrıca -40°C ile 100°C termal sıcaklıklar arasında çalışmaktadır. Hava koşullarına, iyi dinamik performansa, ozon direncine ve yüksek olan klor içeriği üretiminde alev geciktirici özelliğe sahip olan bu kauçuk parçalarının en dikkat çekici özelliği de bunlardır. Bu bağlamda CR türlerinin bazıları, kristalleşerek bağlayıcı görevde bulunmaktadır. En fazla bilinen kullanım alanı ise dalgıç kıyafetleridir. Bu dalgıç kıyafetleri, DuPont'un neopren ürünleri şeklinde isimlendirilmiştir (Üner Bahar, 2015).

Kloropren kauçuk, polimerizasyon işlemi sırasında polimerin moleküler ağırlığını kontrol etme mekanizmasına göre G tipi ve W tipine ayrılabilir. Tip G; kükürt kütleme işlemi sırasında hızlandırılması gerekmediğinden kloropren ile kopolimerize edilir.

Kötü bir yaşlanma direncine sahip olan G tipi kauçuklar, esneklik açısından değerlendirildiği zaman W tipinden çok daha iyi olduğu bilinmektedir. Bunun yanı sıra W tipi ile CR kauçuk hızlandırıcılara ihtiyaç duymakla beraber, metal oksitler uygun hızlandırıcı olarak nitelendirilmektedir. Dolayısıyla kükürt vulkanize olmaz ve W tipi olan kauçuk, asıl olarak G tipi olan kauçuğa oranla daha iyi bir yaşlanma direncindedir. Bunun yanı sıra iyi bir ısı direncine de sahiptir ve düşük moleküler ağırlıklı olan CR kauçuk, doğrusal olarak bir yapı oluşturmakla beraber kauçuk

işlemeyi de desteklemektedir. Bunun yanı sıra molekül ağırlığının yüksek olduğu CR kauçuklar, mekanik işleme güçlüğüne sebep olan dallı bir yapı sergiler. CR kauçuğun uygulamadaki avantajları (Savran, 2001; Üner Bahar, 2015):

- İyi aşınma direnci, yırtılma mukavemeti ve elastikiyet özelliği göstermektedir.
- Çalışma sıcaklığı aralığı oldukça geniştir.
- Metal bağ gücü oldukça iyidir.
- Kalıcı deformasyon değeri oldukça düşüktür.
- Amonyak, su, silikon, gres, yüksek anilinli yağlar vb. ürünlere karşı oldukça iyi performans gösterir.
- En iyi fiziksel dayanıklılık gösteren bir maddedir.
- Ozona, güneş ışığına, birçok kimyasal ürünlere ve hava koşullarına karşı oldukça iyi bir direnç sergilemektedir.

CR kauçuğun uygulamadaki dezavantajları:

- Yanması kolaydır.
- Yüksek sıcaklık ortamında sertliği artacaktır.
- Ketonlarda, esterlerde, eterlerde, aromatik hidrokarbonlarda ve klorlu hidrokarbonlarda yüksek şişme özelliği gösterir.
- Düşük fiziksel performans gösterir.

İklimlendirme sistemlerinde kullanılan CR, aynı zamanda R12 ve R22 gibi eski olan gaz sistemlerini kullanan soğutucularda kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra aşınma direnci bakımından ve kalıcı deformasyon ihtiyacından dolayı arabalarda özellikle ön cam sileceklerinde EPDM+CR kullanılır (Öztürk, 2008).

2.2. Kauçuk Karışımlarında Kullanılan Takviye Malzemeler

2.2.1. Dolgu maddeleri

Küçük partikül boyutlu olan maddeler, kauçuğa toz halinde eklenmektedir ve bu maddeler asıl olarak takviye edici maddeler ya da dolgu maddeleri şeklinde

isimlendirilmektedir. Kauçuğun güçlendirilmesi, işlenebilirliğinin geliştirilmesi, ekonomik karışımların oluşturulması ve renklendirilme amacı ile kullanılmaktadır.

Doğal kauçuğun bu malzemeler tarafından çiğnenebileceğini ve emilebileceğini öğrendikten sonra dolgu maddeleri kullanılmıştır. Takviye tipi kauçuğun fiziksel ve mekanik özelliklerini iyileştirse de, dolgu tipi genellikle formülasyonu daha ucuz hale getirir ve belirli işlemler sırasında iyileştirici özellikler sağlar. Bunun yanı sıra takviye etkisi olan terim ile beraber dolgu maddeleri, polimer olan etkileşimlerin karışımında fiziksel ve mekanik özelliklerini de beraberinde artırır. Bu fiziksel ve mekanik özellikler asıl olarak çekme mukavemeti, aşınma direnci ve yırtılma olarak isimlendirilmektedir.

Buna örnek olarak herhangi bir dolgu maddesi olmayan saf bir SBR kauçuk karışımında, 25-30 kg/cm² olan kopma mukavemeti, takviye için belirli bir oranda karbon siyahı kullandığı zaman, 200 kg/cm² değerine ulaşır. Fiziksel özellikleri belirleyen temel faktörler arasında ise dolgu maddesinin miktarı, dolgu karışımının etkileşimi, partikül boyutu ve yapısı bulunmaktadır (Deghaidy 2000). Ayrıca kauçuk alanında kullanılmakta olan dolgu malzemeleri için önemli olan özellikler, aşağıdaki gibidir;

- Oran,
- Parçacık boyutu,
- Yüzey alanı,
- Yapısal özellikler.

Ek olarak, dolgu maddesinin aşağıdaki özelliklerinin vulkanizasyon işlemi üzerindeki etkisini anlamak da yararlıdır:

- Isıtma kaybı
- Kül miktarı
- Suda çözünen madde miktarı
- Nem oranı

Özgöl ağırlık: Kauçuktan elde edilen ürünün nihai ağırlığının belirlenmesinde önemlidir. Bu konuya örnek olarak hentbol sporu verilebilir. Yüksek özgül ağırlığa sahip dolgu maddelerinden yapılan ürünler, daha düşük özgül ağırlığı olan dolgu maddelerinden yapılan ürünlerden daha fazla dolgu harcaması gerektirdiğinden daha yüksek bir ağırlığa sahip olacaktır.

Parçacık boyutu ve dağılımı: Parçacık boyutu ve dağılımı, dolgu kauçuk takviyesi için oldukça önemli olan parametrelerden biri olmakla beraber, bu dolgu maddelerinin partikül boyutunun ifade edilmesi ise nanometre cinsidir. Ayrıca nanometre, milimetrenin milyonda biri olarak değerlendirilir ve dolgu maddelerinin partikül boyutlarına bakıldığı zaman 1 ve 5000 nanometre arasında değişkenlik gösterdiği açıklanmaktadır. Gelişmiş kauçuk özellikleri olanlar ise 1 ile 100 nanometre arasında değişkenlik gösteren bir tane boyutu özelliği taşımaktadır. Karbon siyahı partikülleri ne kadar küçükse, renk o kadar koyu olur, çünkü birim hacim başına yüzey alanı ne kadar büyük olursa, adsorbe edilmesi o kadar kolay olur. Sonuç olarak, küçük karbon siyahı parçacıkları daha koyu hale gelir.

Yüzey alanı: Dolgu maddelerinin bir diğer kauçuk arttırıcı özelliği de yüzey alanıdır. Yüzey alanı, partikül boyutunun ve gözenekliliğin bir işlevidir. Yüzey alanı, bir metrekare yüzey alanındaki dolgu maddesinin gram sayısıdır. Ayrıca birim hacim başına dolgunun yüzey alanını (m^2/cm^3) temsil eden hacme özgü yüzey alanı için kullanılır.

Yapısal özellikler: Dolgu malzemesi, dolgu oluşturan parçacıkları birbirine ekleyerek ve uzun zincirli üç boyutlu kümeler oluşturarak yapısını elde eder. Karbon siyahı için bu yapı üretim sürecinde gaz fazında oluşur ve üretim koşullarına göre değişiklik gösterir. Karbon siyahı dışındaki dolgu maddelerinde bu yapı, partiküllerin küresel şeklini kaybetmesi, deforme olması ve yeni kümeler oluşturması ile oluşur. Deformasyon ve küme oluşumu ne kadar fazlaysa yapı o kadar büyük olur.

Dolgu maddeleri iki kategoriye ayrılabilir ve bunlar da karbon siyahı ve beyaz dolgu maddeleridir.

2.2.1.1. Beyaz dolgular

Kauçuk bileşiklerinin fiziksel ya da mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi ve dolayısıyla maliyetin azaltılması için mineral ya da siyah olmayan dolgu maddelerinin kullanımı, kauçuk teknolojisinde uygulanmaktadır. Bu özellikler ise mineral dolgu maddelerinin karbon siyahıyla karıştırılması ya da açık renkli olan ürünlerin tek başına ya da diğer dolgu maddeleri ile beraber kullanılması ile elde edilmektedir. Kalsiyum karbonat, talk, kil, silika, çinko oksit, silikat vb. maddeler, kauçuk endüstrisinde kullanılmakta olan başlıca mineral dolgulardır.

Kalsiyum karbonat: Yaygın bir şekilde kullanılan ucuz bir dolgu maddesi olan kalsiyum karbonat, güçlendirme işlevi olmamakla birlikte, karışımda fiyatın düşürülmesi için kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra kireçtaşı olarak doğada bol bir şekilde bulunabilir. Kalsiyum karbonatla yapılan ürünler genel olarak düşük bir yırtılma direncine ve düşük bir aşınma direncine sahip olduğu için kullanım avantajları bakımından tercih edilmektedir. Bunun yanı sıra kalsiyum karbonat, aynı zamanda çökeltme senteziyle de elde edilebilmektedir. Kalsiyum karbonatın bu yöntem ile elde edildiği madde parçacıkları oldukça ince bir yapıya sahiptir. Çökeltilmiş olan kalsiyum karbonatla yapılmış olan ürünler, iyi bir yırtılma direncine sahiptir ve istiridye kabuklarının öğütülmesi yolu ile de elde edilme imkânı söz konusudur. Bununla birlikte elde edilen diğer kalsiyum karbonat çeşitleriyle karıştırıldığı zaman bu dolgu maddesi, oldukça yüksek bir modül değerindedir.

Kil: Doğada bulunan alüminyum silikat (kaolin) minerallerinin termal olarak parçalanmasıyla oluşur. Bunun yanı sıra kalsiyum karbonat gibi yaygın bir şekilde kullanılmakta olan beyaz dolgu maddeleri olarak nitelendirilir. Kauçuk ürünlerinde, aynı zamanda sertliğin arttırılmasında katkı sağlarken; orta derecede bir aşınma direnci gerçekleştirmektedir. Dolayısıyla bu durum da dayanıklılığın artış göstermesini sağlar. Kilin çekme dayanımının üzerinde olan kalsiyum karbonattan daha az etkisi olan ve dolayısıyla kalsiyum karbonat barındıran bir karışıma eklendiği zaman çekme dayanımı ve modülünü arttırmaktadır.

Silika: Bu madde, karbon siyahından sonra takviye edici etkilerinden dolayı en iyi olan dolgu maddelerinden biridir. Karbon siyahına benzer özellikler taşıyan silika, beyaz ya da renkli kauçuk ürünlerin yapımında kullanılmaktadır. Silika maddesi, karbon siyahının yerine kullanıldığı takdirde yüksek viskoziteye, zor işlemeye, uzun kurlenme süresine ve düşük derecede çapraz bağlanmaya neden olabilirler. Bunun yanı sıra ise yırtılma mukavemeti etkisi, yapışma özelliği ve elastikiyet gibi özellikleri bakımından daha iyi bir şekilde kullanılabilir ve iyileştirilebilir. Bu iki madde arasında olan farkın asıl sebebi ise birbirinden farklı olan kimyasal yüzey gruplarının sahip olması gereken ve polimerler ile olan etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Kalsiyum silikat: Bu madde, sodyum silikat çözeltisinin çökeltilmesi amacıyla içerisine kalsiyum klorür eklenerek elde edilmektedir. İnce taneli olan kalsiyum silikat, iyi bir güçlendirme özelliğine sahiptir.

Talk: Kimyasal bir bileşen olarak talk, magnezyum alüminyum silikattır. Talk, partikül yapısına bağlı olarak katmanlı veya granül olabilir. Katmanlı talk, yüksek fiziksel ve elektriksel özelliklere sahiptir. Vulkanize ürünlerin çekme mukavemeti ve modül değerleri, kil dolgu maddeleri ile yapılan ürünlere göre daha yüksek fakat silikatlarla yapılanlara göre daha düşüktür. Talk partiküllerden oluşur ve inert dolgu maddesi olarak kullanılır.

Beyaz ve renkli pigmentler: Beyaz ve renkli pigmentlerde en çok kullanılan çeşit beyaz pigment titanyum oksittir. Bunun yanı sıra yüksek kırılma indeksine, kimyasal direnç ve fiziksel dirence en yüksek değerde sahip olan beyaz pigmentlerin yanı sıra; kauçuk teknolojisinde kullanılmakta olan renkli pigmentler ise inorganik ve organik olarak iki gruba ayrılmaktadır. Ucuz olan inorganik pigmentler, buna rağmen mat bir renge sahiptir. Daha parlak renkte olan organik pigmentler ise daha pahalıdır.

2.2.1.2. Karbon siyahı

1904'te Mott ve Matthews adındaki İngiliz bilim adamları, yoğunlaştırıcı bir pigment olarak karbon siyahını keşfettiler. Bu gelişmenin bir sonucu olarak, karbon siyahı 1910 yılında otomobil lastiği üretimine girmiş ve lastiklerin kullanım ömrünü uzatmıştır.

Dünya üzerindeki karbon siyahı maddesi, kauçuk endüstrisinde %95 oranında kullanılır. Bunun yanı sıra ise plastik, matbaa mürekkebi ve emici malzeme olarak kullanımı daha da yaygınlaşmaktadır.

Kısmi yanmanın (düşük ve kontrollü oksijen ortamında) veya metan gazı, ağır ve hafif petrol ve aromatiklerin termal ayrışmasının sonucudur. Küresel parçacıkların kolloidal yapışması nedeniyle elde edilen kümelerdir. Tane boyutu bir elektron mikroskobu ile ölçülür.

2.2.2. Yumuşatıcılar

Yumuşatıcı ve dolgu maddesi birlikte kauçuk endüstrisinde karışımın bel kemiğini oluşturur. Dolgulardan sonra en sık kullanılan malzemelerdir. Yumuşatıcı kavramını esas olarak prosesi kolaylaştırma perspektifinden ele almak gerekir. Proses kolaylaştırma, sürecin tüm aşamalarında gerçekleşir:

- Mekanik aşınmanın azaltılması için yumuşatıcılar, polimer ve dolguyu ıslatarak karıştırma işlemi sırasında sürtünmeyi azaltmaktadır.
- Karışım içerisine kimyasallar ve dolgu malzemeleri kolay bir şekilde dağıtılır ve bu sayede homojen bir görünüm elde edilmiş olur.
- Karışımın akışkanlığı artırılırken bu sayede işleme de desteklenmiş olur.
- Karışımın viskozitesi artar.
- Ön vulkanizasyon riskinin azaltılması için düşük karıştırma sıcaklığını sağlar.
- Karışım maliyeti düşürülmek istendiği zaman yüksek oranda dolgu maddesiyle birlikte kullanılabilir.
- Karıştırma işlemi yapılırken bu esnada karışımın viskozitesinin azaltılır, dolayısıyla enerjisini de azaltmış olur. Böylece enerji tasarrufu elde edilebilmektedir.
- Karışımın fiziksel özelliklerinden olan uzama, sertlik, elastikiyet ve düşük sıcaklık özelliklerini değiştirmektedir.

Yumuşatıcıların sınıflandırılması: Yumuşatıcılar, kaynaklarına ve polimerlerle etkileşimlerine göre sınıflandırılabilir. Fiziksel ve kimyasal olan yumuşatıcılar bu

alanda iki şekilde ele alınmaktadır. Kimyasal yumuşatıcılar, “peptizasyon” yoluyla kauçuğun kimyasal yumuşamasına katılan kimyasallara “peptizerler” denir. Peptidlerin varlığı nedeniyle kauçuğun viskozitesi azalır ve dolgu ve kimyasalların dağılımını kolaylaştırır.

Peptid olarak kullanılan maddeler: Fenilhidrazin tuzu, aromatik tiyol difenil disülfid ve alkil aril sülfonat.

Fiziksel yumuşatıcı: Adından da anlaşılacağı üzere bu madde, karışımın ve kürlenmiş ürünlerin özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. 100 kısım kauçuğa dayanarak, dozajları 5-20 kısımıdır. Miktar 20 kısmını aştığında karışımda ucuzlatıcı bir rol oynayacaklardır. Genel olarak 3’e ayrılırlar;

- Petrol türevi madeni yağ
- Doğal yağ
- Sentetik yağ

Petrol türevi madeni yağ: Ucuz ve polimer yapıya entegre edilmesi kolay olduğu için yumuşatıcılarda en sık kullanılan yağdır. Karbon atomlarının dizilişine göre üç gruba ayrılır. Bunlar:

- Parafinik yağ
- Naftenik yağ
- Aromatik yağ

Doğal yağ: Doğal yağ, hayvansal yağ ve bitkisel yağ olarak ikiye ayrılır. Bitkisel yağlar (pamuk yağı, ayçiçek yağı, fındık yağı gibi) ve hayvansal yağlar sıkarak yüzey parlaklığını sağlamaya yardımcı olur.

Sentetik yağ: Fiyatının yüksek olması nedeniyle kullanımı madeni yağa göre daha azdır. Genellikle polar oldukları için polar NBR ve CR karışımında kullanılırlar. Karışımın fiziksel özellikleri ve işlenebilirliği üzerinde önemli bir etkiye sahiptirler. Genellikle kauçuk bileşiklerinde 5-30 phr oranında kullanılırlar. Çeşitli fosfat, eter,

sülfür ve ester gruplarından oluşan yağlardır. DOP (dioktil ftalat), DBP (dibütil ftalat), DINP (diizobütil ftalat) en sık kullanılan yağlardır.

2.2.3. Yaşlanma önleyiciler

Tüm elastomerik malzemeler zamanla bozulmaktadır. Yapılarına göre bu bozulma zincir kesilmesi, çapraz bağlanma veya oksijen içeren fonksiyonel grupların oluşumu şeklindedir. Bu bozulmaya yaşlanma denir. Yaşlanma, ozon, oksijen, sıcaklık veya mekanik stres tarafından katalize edilen bir serbest radikal zincir reaksiyonudur. Yaşlanma, fiziksel ve mekanik özelliklerde değişikliklere neden olabilir. Polimerdeki doymamışlık derecesi ne kadar büyük olursa, yaşlanmaya karşı hassasiyet o kadar büyük olur. Çünkü çift bağlara, oksijene, ozon ve diğer aktif maddelere karşı çok hassastırlar.

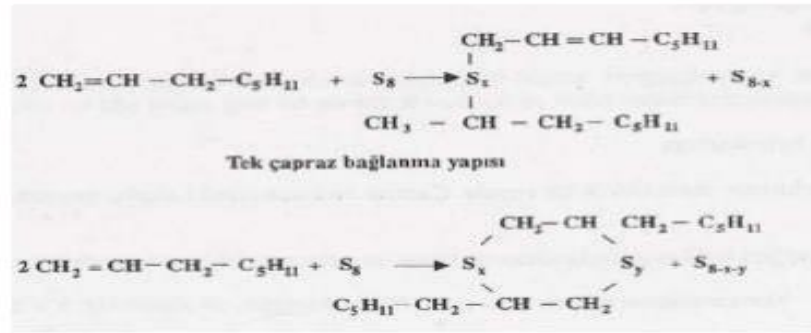
Oksijen, polimer bağlarının kopmasına neden olabilir. Ayrıca kükürt ile reaksiyona girmeye devam edecek ve sertleşmeye neden olacaktır. Sentetik kauçukta devam eden polimerizasyon veya moleküller arası çapraz bağlanma, sertleşmeye ve kırılabilirliğe neden olur. Oksijensiz bir ortamda bile yüksek sıcaklıklar çeşitli bozulmalara neden olabilir. Örneğin, çapraz bağların termal ayrışması, moleküller arası ve moleküller arası çapraz bağlar veya çapraz bağ yer değiştirmesi bunların arasında örnek olarak verilebilir. Güneş ışığı oksijenin etkisini artıracak ve oksitlenmiş bir kauçuk film oluşturacaktır. Bu katman birbirine rastgele yönlerde bağlı oluklardan oluşur. Ticari antioksidanlar temel olarak üç kategoriye ayrılır:

- Aromatik Aminler
- Fenoller
- Fenol Fosfitler

Statik ve dinamik koşullardan etkilenen bileşenler arasında ozon ve yorgunluğa karşı en etkili bileşik p-fenilendiamindir. Bunlar, ozon çatlaklarının oluşumu için gerekli olan kritik enerjiyi artırır ve çatlakların oluşumunu ve yayılmasını yavaşlatır. Parafin mumu ve mikro kristal mum, ozon önleyici koruyucu olarak kullanılır. Mikro kristalin mum genellikle daha etkilidir.

2.3. Vulkanizasyon

Kauçuk hamurunu elastik bir duruma dönüştürmek için dış enerjiyi kullanma işlemine vulkanizasyon denir. Vulkanizasyon, uzun yer değiştirme enerjisi ve elde edilen ağ yapısı ile moleküler çapraz bağlanma yoluyla yer değiştirmeyen bir yapı elde etmektir. Elastomerler yüksek moleküler ağırlıklı, uzun zincirli, amorf polimer malzemelerdir. Elastomer sertleşmediğinde macun kıvamındadır. Bu durumda herhangi bir uzama veya esneklikleri yoktur. Bu özelliklerinden kurtulmak için elastomerler birbirlerine yüksek moleküler ağırlıklı moleküller ile kimyasal çapraz bağlarla bağlanır. Bu kombinasyon yüzlerce karbon atomunun birbiriyle bağ oluşturacak kadar enerji sağlamasıyla oluşur. Bu kombinasyona vulkanizasyon denir (Şekil 2.13.).

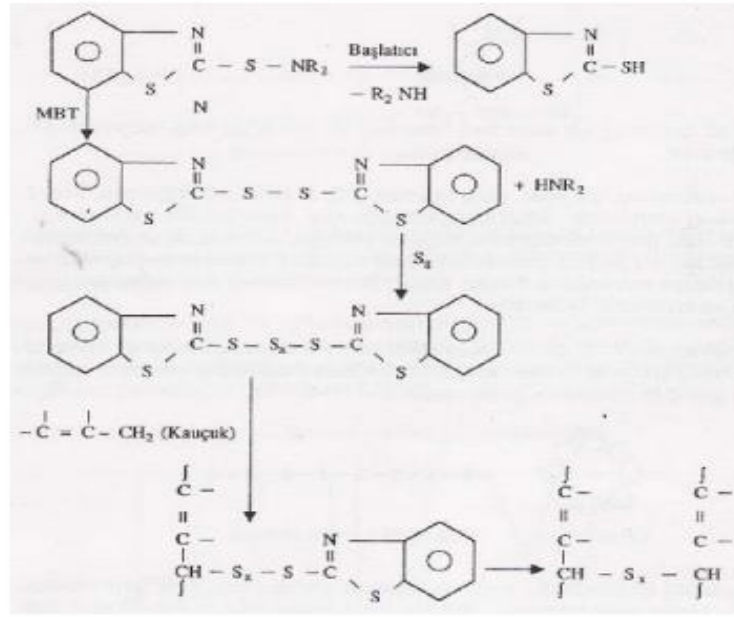


Şekil 2.13. Vulkanizasyon mekanizması (komşu çapraz bağ yapısı) (Boşnak, 2010).

Vulkanizasyon iki türlü olarak ayrılır;

- Statik Vulkanizasyon
- Dinamik Vulkanizasyon

Statik Vulkanizasyon: Asıl olarak konvansiyonel vulkanizasyon olarak bilinmekte ve bununla beraber sülfür bazlı olan kimyasal sistemler ile karbon-karbon (C=C) bağlarının arasında gerçekleşmektedir (Şekil 2.14.).



Şekil 2.14. Konvansiyonel vulkanizasyon mekanizması (Boşnak, 2010).

Tablo 2.5. Bağ tipleri ve bağ enerjileri (Boşnak, 2010).

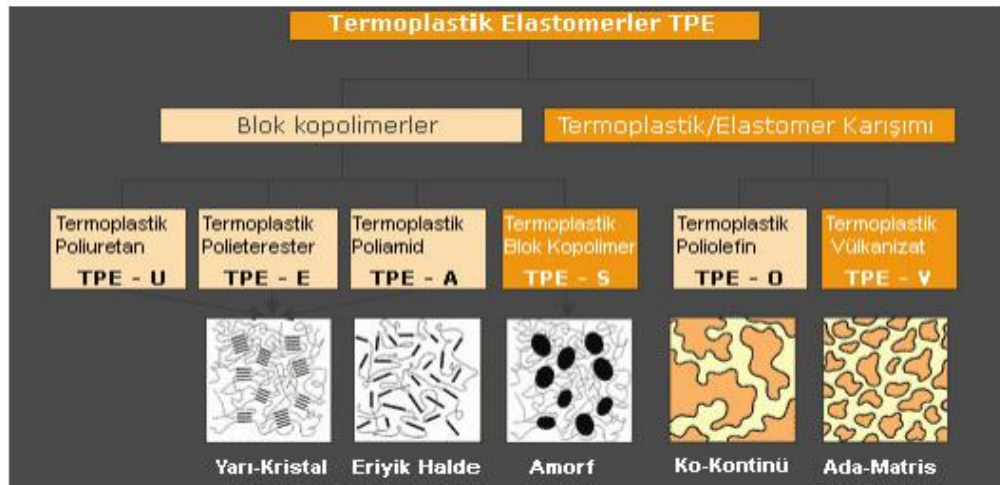
Bağ Tipi	Bağ Enerjisi (kcal/mol)
-C-S _x -C	>64
-C-S-S-C	64
-C-S-C	68
-C-C	84

Vulkanizasyon sırasında oluşan bağ tipleri ve bağ enerjileri Tablo 2.5.'de gösterilmiştir. Dinamik Vulkanizasyon; polimerik malzemelerden olan elastomerler ve kauçuklar kür edilmeyerek birbirine çapraz bağlar ile bağlanmadığı zaman hamurumsu ve sünek bir yapıdadır. Bununla birlikte kür işlemi asıl olarak elastomerlerin yapılarının tamamı ile değiştirilmesi işlemine verilen isimdir. Charles Goodyear vulkanizasyonu gerçekleştirdiğinde ilk olarak kauçuğu kükürtle ısıtmıştır ve bu sayede vulkanizasyonu elde etmiştir. Dinamik vulkanizasyon teknolojisi, 1962 yılında G. Fisher tarafından keşfedilen bir vulkanizasyon teknolojisidir. Dinamik vulkanizasyon, doymamış düşük enerjili bağların doyurulduğu ve kükürt, metal oksitler, peroksitler, ısı ve basınç gibi bağlayıcılar tarafından bir arada tutulduğu statik vulkanizasyona benzemektedir. Dinamik vulkanizasyonda, statik vulkanizasyonda olan bağ doygunluğu ve çapraz bağlanma için uzun vadeli ısıtma ve basınç

gereksinimleri ortadan kalkar. Isı, basınç ve köprüleme elemanları yardımıyla oluşan çapraz bağlar geri döndürülemez ve kimyasal olarak çapraz bağlanır. Anahtar oluşumunu etkileyen üç parametre vardır: sıcaklık, ısıtma süresi ve basınçtır. Dinamik kürlemede, ısıtma polimerin işlem sıcaklığında gerçekleştirilir ve sıcaklık daha düşüktür; karıştırma süresi ve verimi daha yüksektir. Yüksek karıştırma süresi ve verimi nedeniyle, polimere etki eden kayma gerilimi polimer partiküllerini dağıtacak ve doymuş bağlar, ısı ve kayma geriliminin etkisi altında çapraz bağlı bir yapı oluşturacaktır. Bu bağların oluşturulması sürecinde, elastomer tek başına kürlenmez, tersine çevrilebilir bir bağ yapısı oluşturmak için elastomer ile birlikte bir termoplastik polimer kullanılır. İki farklı polimer fazının yüksek dereceli dağılımının ve yapışkan olmayan termoplastik fazın karıştırılmasının neden olduğu fiziksel bağlanma nedeniyle, termoplastik polimerin bağlanma yapısındaki doymuş bağlar, çapraz bağlı bir yapı üretecektir. Termoplastik yeniden işlenebilirliğe sahip dinamik vulkanizasyon standartlarından biridir. Yukarıda bahsedilen fiziksel bağlanma sayesinde termoplastikler gibi işlenebilen, geri dönüştürülebilen ve kauçuk özelliklerine sahip dinamik vulkanizasyon teknolojisi ortaya çıkmıştır. Kısacası, dinamik vulkanizasyon esasen doymamış düşük enerjili çift bağların ve kükürt, peroksitler, metal oksitler ve diğer elementlerin ısı ve basınç etkisi altında birleşimidir; termoplastikler için matris ile uyumlu gelişmiş bir dispersiyon teknolojisi vardır. Böylelikle de termoplastisite kazandırır.

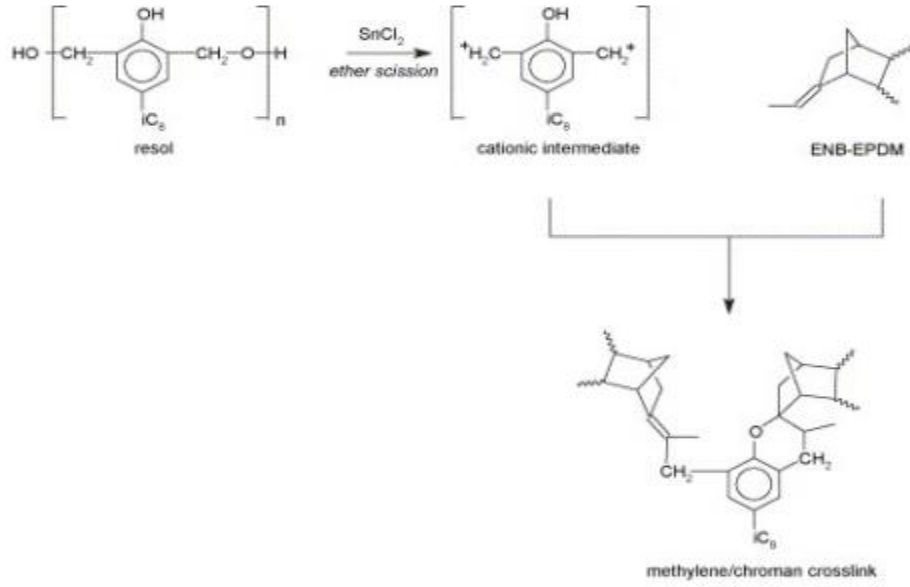
Polipropilen (PP) / etilen-propilen-dien-monomer (EPDM) termoplastik vulkanizat (TPV): Termoplastik elastomer (TPE), termoplastiklerin eriyik kalıplanabilirliğine ve termoset çapraz bağlı kauçuğun mekanik ve elastik özelliklerine sahiptir. Termoplastik elastomerler, ekstrüzyon, şişirme, enjeksiyonlu kalıplama ve vakumlu kalıplama gibi farklı teknolojilerle işlenebilir. Ayrıca üretim artıkları ve artıkları yeniden kullanılabilir yani geri dönüştürülebilir malzemelerdir. TPE'nin morfolojik özellikleri Şekil 2.15.'de gösterilmiştir. Termoplastik vulkanizat (TPV), özel bir TPE türüdür. Çoğu TPE'nin aksine, TPV blok kopolimerlerden ziyade polimer karışımlarına dayanır. TPV, karışmayan kauçuk ve termoplastik karışımların dinamik vulkanizasyonu ile üretilir. Bu işlemde kauçuk, erimiş halde termoplastik ile karıştırılırken seçici olarak çapraz bağlanır. Bu nedenle ürün, termoplastik bir matris

içinde dağılmış çapraz bağlı kauçuk parçacıklardan oluşur. Dinamik vulkanizasyon ilk olarak 1963'te Gessler tarafından tanımlanmış ve daha sonra Fisher (1973) ve Coran (1980-1982) tarafından geliştirilmiştir. Çoğu ticari TPV, etilen-propilen-dien monomer (EPDM) ve polipropilen (PP) karışımına dayanır. PP kullanılmasının nedeni, PP'nin yüksek bir erime noktasına (T_m) ve yüksek kristallliğe sahip olması ve bunun sonucunda yüksek sıcaklıklarda iyi performans gösteren TPV'nin oluşmasıdır. EPDM kauçuğunun kullanılmasının nedeni, EPDM kauçuğunun yüksek sıcaklık, oksijen ve ozon stabilitesine sahip olmasıdır, bu nedenle iyi termal oksidasyon ve ozon direnci ile TPV üretebilir.

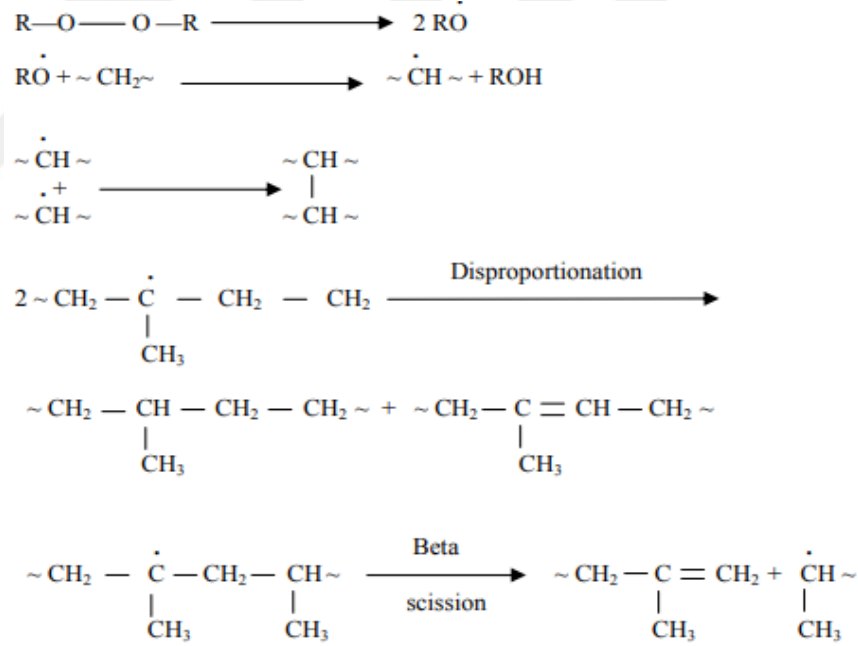


Şekil 2.15. Termoplastik elastomerlerin morfolojik yapısı (Boşnak, 2010)

PP/EPDM karışımlarında, EPDM fazını çapraz bağlamak için birkaç çapraz bağlama yöntemi kullanılır. Bu amaçla kullanılan çapraz bağlayıcı sistemi aktif/aktif FE/FA reçinesi ve peroksittir. Rezol fenolik çapraz bağlama sıklıkla kullanılır. Çünkü doymamış elastomer fazı seçici olarak çapraz bağlar ve termal olarak kararlı çapraz bağlar oluşturur, ancak siyah noktalara ve renk bozulmasına neden olabilir. Peroksitlerin avantajları daha iyi renk ve daha yüksek çapraz bağlama oranıdır. Peroksit yalnızca EPDM'yi çapraz bağlamakla kalmaz, aynı zamanda PP bozulmasına ve PP/EPDM TPV'nin nihai performansına da neden olur (Şekil 2.16.). Peroksitin genel çapraz bağlama mekanizması Şekil 2.17.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.16. SnCl_2 ile aktive edilmiş reçine ile ENB-EPDM'in çapraz bağlanma mekanizması (Boşnak, 2010).

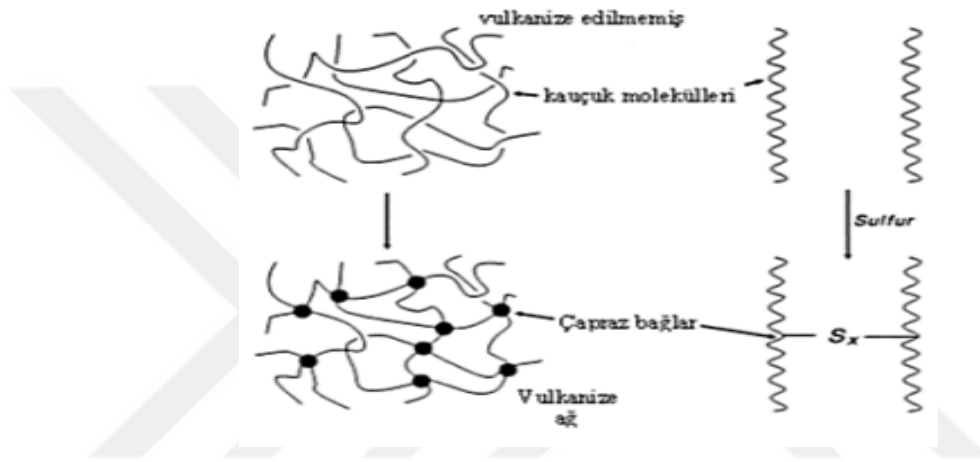


Şekil 2.17. Bir peroksitein genel çapraz bağlama mekanizması (Boşnak, 2010).

TPV ürünlerinin işleme süreci, kürlenmeden önce PP ve EPDM'nin düzgün dağılımını, EPDM'nin çapraz bağlanmasını ve faz ters çevrilmesini ve son olarak PP matrisinde çapraz bağlı EPDM parçacıklarının dağılmasını içerir. Bu nedenle süreç

karmaşıktır ve mükemmel performansa sahip ürünler elde etmek için her adımın kontrolü çok önemlidir.

Vulkanizasyon mekanizması ve çapraz bağlanma: Vulkanizasyon işlemi, doğal kauçuğu ve diğer elastomerleri çapraz bağlı polimerlere dönüştüren kimyasal bir işlemdir. Kauçuk, vulkanizasyondan önce yüksek plastisite sergiler ve vulkanizasyondan sonra geri dönüşü olmayan bir şekilde yüksek elastikiyet ile değiştirilir. Çapraz bağlama reaksiyonu Şekil 2.18.'de gösterilmiştir (Boşnak, 2010).



Şekil 2.18. Polimerlerde çapraz bağlanma (Hashim ve Akiba, 1997).

“Vulkanizasyon”, “kauçuk kürleme” ve “çapraz bağlama” terimleri aynı fenomene atıfta bulunur. Çapraz bağlama, lineer polimerlerin kimyasal veya fiziksel yöntemlerle üç boyutlu bir ağ yapısı oluşturduğu bir işlemdir. Ağ yapısının oluşumu, kauçuk elastik özelliklerin üretilmesi için gerekli koşullardan biridir. Bu nedenle çapraz bağlama teknolojisi kauçuk endüstrisi için çok önemlidir (Hashim ve Akiba, 1997). Çapraz bağlamanın malzeme özellikleri üzerinde önemli bir etkisi vardır. Cam geçiş sıcaklığı; polimer zincirinin hareketliliğinin azalması ve molar kütlenin artması nedeniyle çapraz bağlama işlemi sırasında molar kütle sonsuza yakındır. Malzeme mukavemeti artar. Molar kütle arttıkça makromoleküllerin çözünürlüğü azalır. Çapraz bağlama tamamlandığında malzeme tamamen çözünmez hale gelir (Üner Bahar, 2015).

Elastomerin çapraz bağlama özellikleri: Vulkanizasyon için sağlanmakta olan malzeme oranına, reaksiyon süresine ve aktivitesine bağlı olmakla beraber, tüm bu

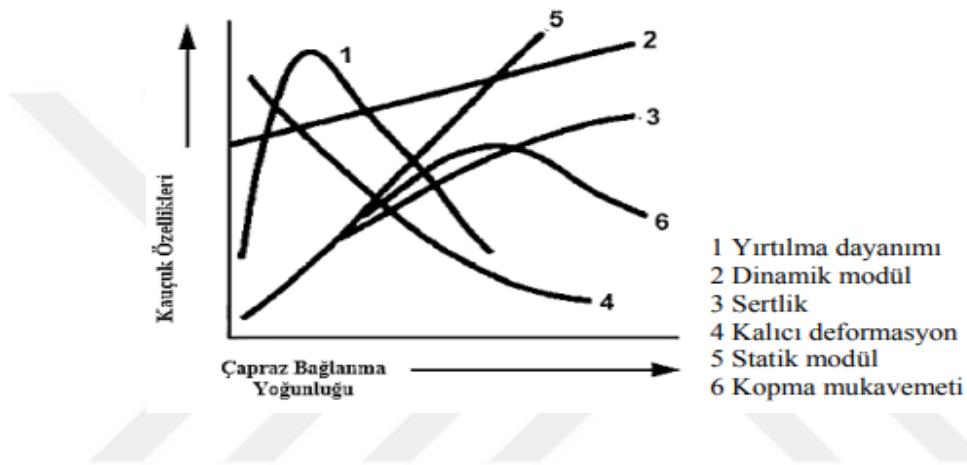
özellikleri ile çapraz bağ yoğunluğu ya da sertleşme derecesi olarak ifade edilmektedir. Kauçuk, ısıtıldığı zaman polimer molekülleri arasında tek tek köprüler oluşturur ve sertleştirme sürecini de hızlandırmak açısından genel olarak katalizörler ve başlatıcılar da eklenmektedir. Bunun yanı sıra yaygın bir şekilde kullanılmakta olan vulkanizasyon maddesi kükürt olmakla beraber, çapraz bağlama işlemi de oldukça karmaşık olan birçok reaksiyonu içerisinde barındırır. Bunun yanı sıra birçok kauçuk sistemi için oluşan ağlar, polimer erimesinden sonra meydana gelir ve bu bağlamda ise çapraz bağlanma oluşması sonrasında malzemenin işlenmesi kolay olmamaktadır. Montaj veya kalıplama öncesinde çapraz bağlanma meydana gelirse, malzemeye jel adı verilir ve kullanılamaz (Kor Dayıoğlu, 2018). Elastomerlerin vulkanizasyon (kürleme) sürecini aşağıdaki adımlarla kısaca sıralayabiliriz. Her aşama çok önemlidir ve bitmiş ürünün performansını ve hizmet ömrünü etkiler.

- Kürleme işleminde polimer önce jel ve katılaşma aşamalarından geçerek çapraz bağlama işlemini tamamlar.
- Jel noktasında zincirler arasında kovalent bağlar oluşmaya başlar.
- Jel noktasında reçine sıvıdan kauçuğa (viskoz sıvı) dönüşür.
- Donma noktası, polimerin katı hale geldiği noktadır. Bu sırada, malzemenin çoğu çapraz bağlanmıştır ve kürleme reaksiyonu çok yavaş ilerlemeye başlar.

Vulkanizasyon işlemi, püskürtücünün boşluğunda eriyen hamur karışımının, kalıbın rayından, kalıba yerleştirilen metal parçanın (bazen metalsiz, sadece kauçuk macun) belirli bir sıcaklıkta tutularak ve kalıba geçirilmesidir. Kauçuğun çapraz bağlanması aşağıdaki özellikleri geliştirir (Hashim ve Akiba, 1997).

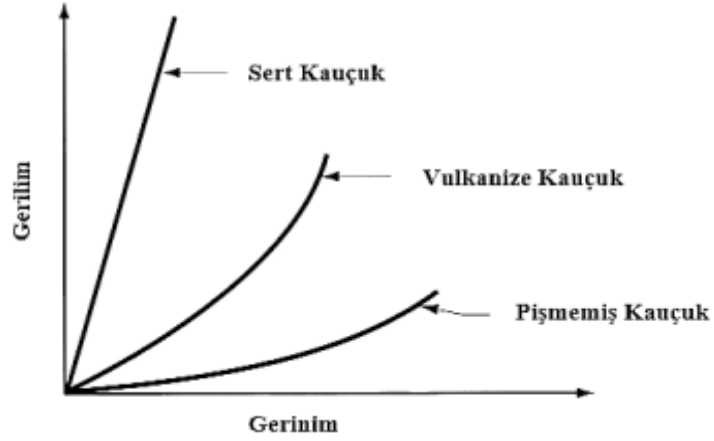
- Basınç altında kalıcı deformasyon
- Çözücü içinde çözünme
- Esneklik
- Termal kararlılık
- Kalıcı deformasyon
- Yırtılmaya, aşınmaya ve yorgunluğa karşı direnç
- Sertlik

Çapraz bağlanma miktarının mekanik özellikler üzerindeki etkisi: Vulkanize edilmemiş kauçuk nadiren çapraz bağlanır, yumuşaktır, yapışkandır ve aşınma direnci zayıftır. Elastik modülü, gerilme mukavemeti ve oksidatif bozunmaya karşı direnci, kürlendikten sonra iyileşir. Kürlenme süresi arttıkça çekme mukavemeti, sürünme mukavemeti ve modülü artarken çekme uzaması azalır. Yüksek darbe dayanımı için en iyi kürlenme süresine sahiptir. Şekil 2.19.'da görüldüğü gibi; çapraz bağlanma ile moleküler ağırlık artmakla birlikte, belirli bir noktadan sonra kırılmalık da arttığından darbe direnci azalmaya başlar (Kor Dayıoğlu, 2018).



Şekil 2.19. Vulkanizasyonun kauçuğun fiziksel özelliklerine etkisi (Kor Dayıoğlu, 2018).

Tüm mekanik özellikleri optimize eden optimal bir çapraz bağlama derecesi yoktur. Uygulamaya göre çapraz bağlama seçilmelidir. Elastisite modülü, çapraz bağ yoğunluğu ile doğru orantılıdır. Şekil 2.20.'de görüldüğü gibi, çapraz bağlanmanın derecesine göre gerilme ve gerinim eğrileri değişmektedir.



Şekil 2.20. Kauçukların kûrlenme durumuna göre gerilim ve gerinim eğrisi (Boşnak, 2010).

2.3.1. Vulkanizasyon kimyasalları

Vulkanizasyon kimyasalları bağlamında kauçuk ya da elastik malzemeler olarak isimlendirilen maddeler, genel olarak çapraz bağlama maddeleri, etkinleştirici, hızlandırıcı ve geciktiricilerden oluşmakta olan bir vulkanizasyon sistemini kullanarak üretilmektedir. Bu sistemin bileşimi, kûrlenmiş olan malzemenin özelliklerini ve dolayısıyla çapraz bağlama sürecini de ortaya koyar (Boşnak, 2010).

2.3.1.1. Hızlandırıcılar

Kükürt desteği ile beraber polimer zincirlerinin arasında oluşmakta olan çapraz bağlanma işlemlerini hızlandırmak için hızlandırıcılar kullanılmaktadır. Hızlandırıcılar, asıl olarak aktivatörler ile bileşikler oluşturur; hızlandırıcı sistem, kûrleme hızını artırarak ve nihai ürünün performansını iyileştirerek fayda sağlar. Çeşitli hızlandırıcılar, kauçuk bileşiğine farklı sertleştirme ve sertleştirme özelliklerinin yanı sıra vulkanize edilmiş parçalara farklı fiziksel ve yaşlanma özellikleri kazandırır (Öztürk, 2008; EPA, 2005; Boşnak, 2010). Bazı hızlandırıcılar vulkanizasyon hızlarına göre Tablo 2.6.'da verilmiştir.

Tablo 2.6. Hızlandırıcıların vulkanizasyon hızlarından bazıları (Boşnak, 2010).

Yavaş hızlandırıcılar	Aldehit-amin
Orta hız hızlandırıcıları	Guanidin
Yarı - ultra hızlandırıcılar	Tiazol-sülfenamidler
Ultra hızlandırıcılar	Tiuramlar, ksantatlar, ditiokarbamatlar

Günümüzde en yaygın hızlandırıcılar asit hızlandırıcılardır. Metilbenzotiyazol (MBT) ve hızlandırıcıları, az miktarda tiuram ve ditiokarbamat ile takviye edilmiş genel kauçuk işlemede yaygın olarak kullanılmaktadır. Sülfonamidler, merkaptobenzotiyazolden daha güvenlidir ve ilk “gecikme etkili hızlandırıcı” olarak kabul edilmiştir. Bu hızlandırıcı, difenilguanidin veya tiuram eklenerek desteklenebilir. Tetrametiltiuram disülfid, tiyazolleri güçlendirmek için yardımcı hızlandırıcı olarak veya iyi ısı direnci ve düşük kalıcı deformasyon elde etmek için düşük hızlı kükürt yakmada ana hızlandırıcı olarak kullanılan en popüler tiuram grubudur. Ditiyokarbamat serisinin en önemli üyesi çinko dietilditiyokarbamattır. Bu hızlandırıcı, bütül kauçuk, EPDM ve diğer genel amaçlı kauçuklar için çok etkili bir hızlandırıcı sistemi oluşturmak için thiuram veya birincil hızlandırıcı ile birlikte kullanılır. Hızlandırıcı ve diğer kimyasalların seçimi, elastomerin tipine ve istenen performans özelliklerine bağlıdır (Boşnak, 2010; Öztürk, 2008).

2.3.1.2. Aktivatörler

Hızlandırıcı ile kükürt arasındaki bağı kuran hızlandırıcıyı harekete geçiren maddeye aktivatör denir. Aktivatör ve vulkanizasyon ajanı, vulkanizasyon hızını artırabilir ve çapraz bağlanma süresini kısaltabilir. Aktivatörler, tesadüfen bulunmuş olmakla beraber, MgO, PbO, CaO, ZnO gibi metal oksitler ile takviye edilmesi için kullanılmaktadır. Aktivatör, karışımdaki pişiricileri etkinleştirmek için kullanılır ve günümüzde en yaygın olarak kullanılan çinko oksittir. Metal oksitlere ek olarak, stearik asit de aktivatör olarak kullanılır. Yağ asitleri genellikle çinko oksit ile birlikte kullanılan aktivatörlerdir. Stearik asit gibi yağ asidi aktivatörlerinin işlevi çinko oksidi çözmektir. Aktivatör, polisülfid iyonları oluşturmak ve vulkanizasyon hızını artırmak için element kükürt halkasının açılmasına yardımcı olur, ancak vulkanizasyon

verimliliği üzerinde çok az etkisi vardır. Aktivatör, kauçuk vulkanizasyonundan, polisülfid çapraz bağlanmasından, disülfid bağlarından ve monosülfür bağlarından sorumlu olan ve vulkanizasyon verimliliğini artıran bir çinko hızlandırıcı-yağ asidi kompleksi oluşturur (Boşnak, 2010; Öztürk, 2008; Soyubol, 2006).

2.3.2. Vulkanizasyon çeşitleri

Vulkanizasyon kullanılan kimyasal reaktife veya prosese göre şu şekilde isimlendirilir. Bunun yanı sıra yaygın bir şekilde kullanılmakta olan kauçuk çapraz bağlama teknolojisiyle birlikte kükürt vulkanizasyonudur. Diğer yöntemler arasında peroksitler, reçineler, nem, üretilen, metal oksitler ve radyasyonla kütleme yer alır (Boşnak, 2010).

Piştirme sistemi: Etkili bir şekilde çapraz bağ oluşturmak için piştirme sisteminin ince kükürt parçacıklarına ve iyi dağılılabirliğe sahip olması gerekir. Bitmiş ürünün performansını en üst düzeyde etkileyen faktör kükürtün homojen dağılımıdır. Ana kauçuk zincirine zarar vermeden yüksek deformasyon kabiliyetine sahip kauçuk üretebilmek için birbirinden belirli bir mesafede az miktarda çapraz bağ oluşturulmalıdır. 100 kısım kauçuğa ağırlıkça 1 ila 5 kısım kükürt ilavesi için uygundur. Bu, her 10 ila 20 tekrar birimi için yaklaşık bir çapraz bağa eşdeğerdir. Kükürt içeriğinin artırılması kauçuğu sertleştirir ve esnekliği azaltır. Hızlandırıcı ve aktivatör olmadan kükürtün tek başına çapraz bağlanması imkansızdır. Sadece sıcaklık ve kükürt koşullarında çapraz bağlanma uzun zaman alır (3-5 saat). Hem çapraz bağ yoğunluğu hem de sertleşme hızı, hızlandırıcının tipine ve miktarına bağlıdır. Bu hızlandırıcı ve kükürt içeriği, çapraz bağların yoğunluğunu ve tipini ve dolayısıyla nihai ürünün mekanik ve termal özelliklerini etkileyecektir (Mansilla ve ark., 2015). Kauçuk bileşiği belirli bir basınç altında kürlenir, ancak basıncın kütleme hızı üzerinde hiçbir etkisi yoktur. Gözenek oluşumuna yol açan gaz halindeki maddelerin (özellikle su) oluşumunu engelleyebilir. Bu nedenle, kütleme sıcaklığında kullanılan basınç, besleme suyunun doymuş buhar basıncından daha yüksektir.

Vulkanizasyon piştirme sistemi: Vulkanizasyon işlemi için kauçuk hammadde tedarikçisi en uygun karışım ve piştirme sistemini önerecektir. Her şirketin kauçuk

formülü benzersiz olduğundan, kauçuk malzeme üreticileri kendi deneyimlerine dayanarak en uygun karıştırma ve pişirme sistemini belirleyecektir. Kauçuk endüstrisinde kükürt ve peroksitler ve son zamanlarda radyan çürütücüler en yaygın kullanılan sistemlerdir. Elastomerlere göre kullanılan vulkanizasyon sistemleri Tablo 2.7.'de gösterilmiştir.

Tablo 2.7. Elastomerlere göre kullanılan vulkanizasyon sistemleri (Boşnak, 2010)

Elastomerler	Kükürt		Peroksit	Metal Oksit	Dilamin + Koajan	Reçine	Sabun	Bisfenol
	Klasik	Etkili						
NR-IR	***	**	*					
SBR	***	**	*					
BR	***	**						
CR	*			***				
NBR	**	***	*					
IIR	***						**	
EPM			***					
EPDM	***	**	**				*	
CSM			*					
VMQ			***					
ACM							***	
CO-ECO		**	*		***			

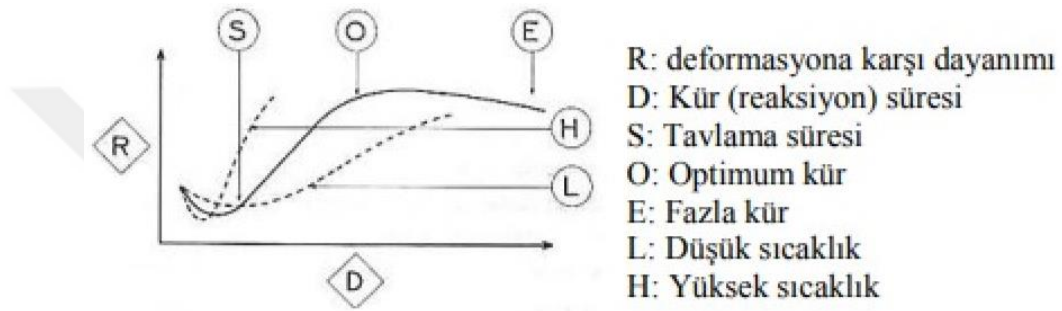
*** : En çok kullanılan sistem

** : Kullanılan sistem

* : Mümkün ama az kullanılan sistem

Vulkanizasyon sürecini etkileyen faktörler: Vulkanizasyon işlemi, belirli bir basınç, belirli bir sıcaklık ve belirli bir süre altında gerçekleşen kimyasal bir işlemdir. Vulkanizasyon sırasında çapraz bağlanma; ısı, katalizör tarafından sağlanan kütleme işleminin sonucu veya ısı ve katalizör aktivasyonunun sonucudur. Vulkanizasyon sürecini etkileyen faktörler aşağıda özetlenmiştir. Ayrıca kauçuğun mekanik kapsamı, çapraz bağın yoğunluğu ve yapısı, vulkanizasyon sıcaklığını etkileyen önemli parametrelerdendir. Vulkanizasyonun, oldukça düşük bir sıcaklıkta gerçekleştirilmesinin asıl nedenleri arasında ise termal ve oksidatif bozunmanın en aza indirilmesi durumlarıdır. Bunun yanı sıra proses verimliliğinin artırılması amacı ile daha yüksek bir kütleme sıcaklığının seçilme imkânı da söz konusudur.

Vulkanizasyon süresi: Çapraz bağlamanın en uygun şekilde tamamlanmasında etkili olan bir diğer faktör de vulkanizasyon süresidir. Vulkanizasyon süresi; seçilen pişirme sistemine ve vulkanizasyon sıcaklığına göre kauçuk hamur formülü belirlenir. Kürlenme süresi yetersizse, kauçuk beklenen mekanik özelliklerini elde etmek için kürlenmez ve yine de çok yumuşaktır. Kürleme işlemi sırasında kalıpta yabancı maddeler bırakacaktır. Kürlenme süresinin çok uzun olması, kauçuk parçaların çapraz bağlanmasını olumsuz etkileyerek kırılganlığa neden olur. Şekil 2.21.'de vulkanizasyon süresinin kauçuğa etkisi grafiksel olarak açıklanmıştır.



Şekil 2.21. Kürlenme süresine göre kauçuk davranışı (Tepebağ, 2007).

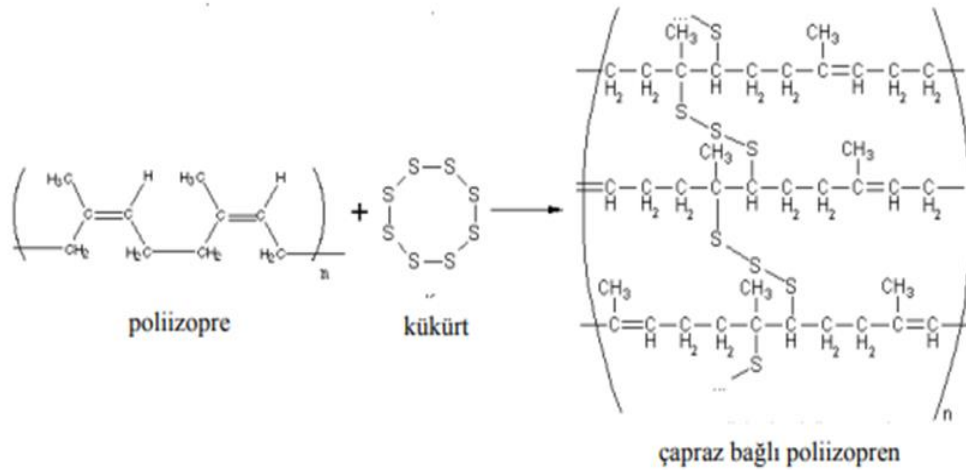
Kükürt Vulkanizasyonu: Kükürt vulkanizasyonu (genel vulkanizasyon), 1844'te Charles Goodyear tarafından patentlenmiştir. O zamandan beri vulkanizasyon yöntemleri, süreçleri ve kullanılan kimyasallar büyük değişiklikler geçirmektedir. Bu değişikliklere ve kükürt vulkanizasyonunun temas ve boyanmasının dezavantajlarına, düşük oksijen ve anaerobik yaşlanma direncine ve kullanılan kimyasalların sınırlamalarına rağmen, kükürt vulkanizasyonu hala dünyada en yaygın kullanılan vulkanizasyon yöntemidir. Bu yaygın kullanımın temel nedeni; 300°C ve hatta oda sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda kullanılabilmesi, kimyasallarla oynayarak zaman/hız oranının değiştirilebilir olması, yüksek kırılma mukavemeti ve yırtılma direnci, elastik ayar kabiliyeti, yorulma direncidir. Kükürt vulkanizasyonunda kullanılan kimyasallar dış etkilere ve diğer kimyasallardan daha az etkilenir (Tepebağ, 2007).

Kükürt vulkanizasyonu, kükürt köprülerinin oluşturulması için alil hidrojenlerinin ikame edilme durumunu içermektedir. Bu süreç ısıdan etkilenir. Hızlandırıcı ve

etkinleştirici, bir hızlandırıcı-aktivatör kompleksi oluşturmak üzere reaksiyona girer. Kompleks daha sonra aktif bir kükürt bileşiği oluşturmak için kükürt ile reaksiyona girer. Bu bileşikler ayrıca çapraz bağlar oluşturmak için kauçuk ile reaksiyona girer. İlk olarak, çok fazla kükürt atomundan oluşan bir köprü oluşur. Daha sonra çapraz bağ bozuldukça bağ kısalır ve kauçuk ağ yapısı son şeklini alır. Bu dönüşüm, nükleofilik yer değiştirme, radikal bağlanma, halka açılması, ekleme ve agregasyon reaksiyonları gibi bir dizi reaksiyon yoluyla gerçekleşir. Kükürt tek başına kullanıldığında yavaştır. Polisülfid bağlarının varlığından dolayı çok iyi elastikiyete sahip olmasına rağmen diğer mekanik özellikleri ve yaşlanma direnci zayıftır. 1906'da Oenslager, anilinin hızlandırma etkisini keşfetmiş ve tek başına kükürt kullanımını bırakmıştır. Günümüzde aktivatör ve hızlandırıcılarla birlikte kükürt kullanılmaktadır. Kükürt vulkanizasyonunun evrimi aşağıdaki önemli adımlar olarak özetlenebilir (Öztürk, 2008; Soyubol, 2006; Kısacık, 2006):

- Kauçuk + Kükürt: Daha ideal performans elde etmek için belirli bir ham kauçuk modifiye edilir.
- Kauçuk + kükürt + çinko oksit: Karışımın geliştirilmesindeki bir sonraki adım, kauçuk-kükürt karışımına çeşitli metal oksitlerin eklenmesidir. Bu maddelerin pişirme süresini kısalttığı ve kükürt kullanımını azalttığı bulunmuştur. Çinko oksidin aktivasyonu günümüzün kullanımında hala önemlidir.
- Kauçuk + kükürt + çinko oksit + organik hızlandırıcı + stearik asit: Anilin ve tiyoüre, ilk olarak 1906'da kullanılan orijinal organik vulkanizasyon hızlandırıcılarıdır. Bu keşiften sonra nitrojen içeren birçok organik bileşiğin kauçuk vulkanizasyonunda organik hızlandırıcı olarak uygulanması araştırılmıştır. 1921 yılında keşfedilen "merkaptobenzotiyazol" ilk gerçek ticari hızlandırıcı olmuştur.

Kükürt pişirme sistemi: Geleneksel vulkanizasyon işlemi, kükürt bazlı kimyasalların makro moleküler zincir yapısındaki C=C çift bağının kırılmasıyla gerçekleştirilir. Şekil 2.22.'de kükürt pişirici ile çapraz bağlanma reaksiyonu gösterilmektedir.



Şekil 2.22. Doğal kauçuk kükürt ile çapraz bağlanma reaksiyonu (Songur, 2017).

Kauçuk hamurda toz ve yağlı kükürt kullanılmaktadır. Saf olmadığı için sıvı kükürt kullanılmaz. Kükürtlü pişirme sistemi ile donatılmış olup, daha iyi esneklik ve dinamik özellikler sağlar, ancak düşük ısı ve geri kazanım gücü sergiler. Orta derecede ısı, geri dönüşüm, esneklik ve dinamik performans altında en iyi mekanik özellikleri elde etmek için orta hızlandırıcılı ve kükürtlü bir sistem kullanılır.

Peroksitle Vulkanizasyon: Peroksitler, moleküler zincirde çift bağ (doygunluk) olmayan elastomerlerin (EPM, CR) vulkanizasyonu için kullanılır. Ayrıca güçlü bir karbon-karbon bağı yapısı içerdiğinden, düşük kalıcı deformasyon ve iyi ısı direnci sağlamak için dien elastomerlerde kullanılır. Nadiren kullanılan inorganik ve silikon organik peroksitlerin yanı sıra organik peroksitler (dikünil, benzoil, di-tert-bütil) de günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır. Peroksit bazlı çapraz bağlamanın genel avantajları, iyi yüksek sıcaklık direnci, iyi kısmi basınç esnekliği ve nihai ürünün rengi değiştirmemesidir. Peroksitle vulkanizasyon mekanizması asıl olarak 3 aşamadan oluşmaktadır. Bunlar (Soyubol, 2006; Thitithammawong ve ark., 2007):

- Peroksit radikallere ayrılmaktadır.
- Polimer zincirinden asıl olarak hidrojen ayrılmaktadır.
- Polimer çapraz olarak bağlanmaktadır.

Peroksit çapraz bağlanma hızı, seçilen peroksitin bozunma sıcaklığına bağlıdır; çünkü işlemdeki ilk ve hız belirleyici adım, serbest radikallerin ilk oluşumudur. Uygun peroksit, karşılık gelen işlem sıcaklığındaki bozunma hızına göre seçilmelidir. Peroksit türü için başka bir seçim kriteri, kötü kokulu yan ürünlere ayrışma ve duman üretme eğiliminde olmasıdır. Aromatik kısmın bir yan ürünü olarak, genellikle peroksit yapısında asetofenon oluşumunun, hoş olmayan kokunun nedeni olduğu bilinmektedir. Peroksitlerin aromatikliği, yüksek aromatik içerik ve daha düşük bozunma sıcaklığı ile ilgilidir. Kauçuk tipine ve kullanılan peroksit tipine bağlı olarak, peroksit miktarı belirli bir optimal orana yükseltilerek çapraz bağ yoğunluğu artırılabilir. Bu durumda elastomerin çekme mukavemeti ve kalıcı deformasyonu artar, dinamik performansı olumlu etkilenir, ancak yırtılma mukavemeti azalır. Çapraz bağ yoğunluğunu arttırmak için “adjuvan” adı verilen bir kimyasal madde kullanılır. Trietil siyanürat, bismaleimid ve akrilat en sık kullanılan kimyasallardır (Soyubol, 2006; Thitithammawong ve ark., 2007).

Peroksit pişirme sistemi: Kükürt vulkanizasyonu ile karşılaştırıldığında, peroksit çapraz bağlama nispeten basit bir işlemdir. Birden fazla elastomer tipini çapraz bağlamak için çeşitli peroksitler kullanılabilir. Genel olarak, diasil peroksitler silikon elastomerlerin çapraz bağlanması için kullanılırken, ketaller ve diasil peroksitler esas olarak dien ve etilen propilen elastomerleri için kullanılır. Peroksit çapraz bağlamanın avantajları ve dezavantajları aşağıda özetlenmiştir. Peroksit tencere sisteminin avantajları (Bayram, 2016; Hashim ve Akiba, 1997):

- Antiozonantlarla düşük uyumluluk
- Yavaş sertleşme
- Düşük basınç ve zorlanma
- Düşük küf kontaminasyonu
- Düşük mekanik ve sıcak yırtılma mukavemeti
- İyi ısı direnci ve yaşlanma direnci (C-C çapraz bağlama daha karardır)

- Kısa çapraz bağlama süresi
- Pahalı çapraz bağlama maddesi
- Kükürt köprüleri olmadığı için şeffaf ürünler oluşturabilirler

Peroksit pişirme sistemlerinin dezavantajlarında ise yüksek ısı direnci elde etmek için uzun bir kürleme süresi gerekir.

Radyasyon Vulkanizasyonu: Kauçuğun radyasyonla kürlenmesi, kuru ve lateks durumunda iyonizasyon ve radyasyon sergileyerek gerçekleştirilir. Geleneksel kauçuk çapraz bağlama yöntemleriyle karşılaştırıldığında, radyasyon vulkanizasyonu, daha hızlı, daha geniş kullanım, daha güçlü geçirgenlik, daha yumuşak, normal sıcaklıkta çapraz bağlama, daha az enerji tüketimi, tamamen kontrol edilebilir ve eşit olarak ayarlanabilir çapraz bağlama şeklindedir (Boşnak, 2010).

Radyasyonlu fırın sistemi: Elastomerlerin radyasyonla çapraz bağlanması endüstriyel uygulamalarda giderek daha popüler hale gelmektedir. Radyasyon çapraz bağlama, kürleme işlemi sırasında oksijen giderme, ek ısı işlem (son kürleme), genellikle pahalı, kokusuz katkı maddeleri ve uçucu bozunma ürünleri gerektirmez (Kor Dayıoğlu, 2018). Radyasyon fırın sisteminin avantajları:

- Geleneksel yöntemlerle karşılaştırıldığında daha hızlı ve çok yönlüdür.
- Çapraz bağlama, ortam sıcaklığında daha az enerji tüketir.
- Tamamen kontrol edilebilir, düzenli ve ayarlanabilir çapraz bağlama sağlar.
- Elde edilen çok iyi mekanik özellikler.
- Tüm radyant pişirme kapları ile çapraz bağlama temiz bir teknolojidir.

Metal Oksitle Vulkanizasyon: Özellikle polikloropren gibi halojen elastomerlerin vulkanizasyonunda kullanılmakta olan metal oksit, aynı zamanda poliklorosülfon, poliepioklorohidrin elastomerlerin de vulkanizasyonunda kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra vulkanize edici olan ajan olan çinko oksit, elastomer zincirinde olan klor atomları ile reaksiyona girmektedir. Magnezyum oksit, oluşan hidroklorik asidi nötralize etmek ve pişirmeye başlama riskini azaltmak için çinko oksit ile birlikte kullanılır. Genellikle

Çinko oksit ve magnezyum oksite eklenen tiuram dereceli hızlandırıcıları eklemek de mümkündür (Boşnak, 2010).

Reçine Vulkanizasyonu: Formaldehit reçinesi ile kinin dioksinlerle vulkanize edilen reçine vulkanizasyonu, asıl olarak bütıl kauçuğa (IIR) iyi bir ısı direncini kazandırmak açısından kullanılmaktadır. Bu ısı direnci ise 160 °C’dir. Fakat bu yöntemin pişirme süresi oldukça uzundur. ACM (poliakrilik kauçuk) ve EACM (etilen akrilat kauçuk) elastomerleri için amin ve metal oksit sabunları ile vulkanize edilmektedir (Boşnak, 2010).

2.3.3. Vulkanizasyon teknikleri

Kauçuk şeklindeki hamur, uygun yöntemler ve çalışma ekipmanları ile yüksek teknolojiye enjeksiyon ve kompresörlerde ürün haline gelir. Vulkanizasyon işlemi genellikle sıcaklık ve basınç altında aşığıdaki işlemlerle yapılabilirler;

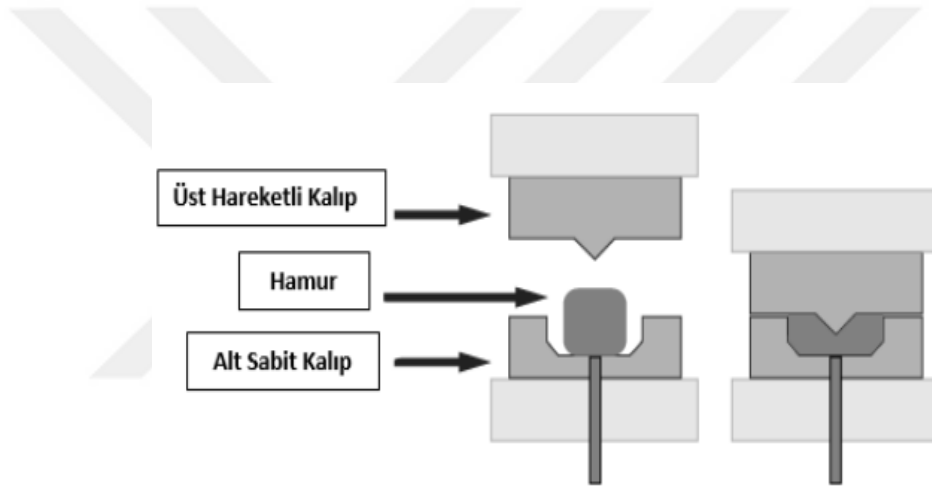
- Pres vulkanizasyonu
- Açık kürlleme
- Sürekli vulkanizasyon
- Soğuk vulkanizasyon

Vulkanize kauçuk parçalar, sıcaklık ve basıncın etkisi altında preslenir, parça geometrisine, ağırlığına ve kauçuk malzemesine göre farklı tonajlı preslerde vulkanize edilir. Kürlendikten sonra parça kalıptan çıkarılır ve üretim tekrarlanır. Temel olarak vulkanizasyon işleminin temeli kalıp tasarımıdır. Kalıpta; kauçuk hamurunun akışı, kalıbın sızdırmazlığı, parça ile kalıbın ayrılması ve parçanın deforme olmadan çıkarılması çok önemlidir. Pres vulkanizasyonu özellikle parça geometrisi ve malzeme bazında olmak üzere 3 farklı kalıplama tekniğı ile gerçekleştirilir. Bunlar;

- Basınçlı kalıplama
- Transfer kalıplama
- Enjeksiyon kalıplama

2.3.3.1. Pres vulkanizasyonu

Sıkıştırılmalı kalıplama teknolojisinde; boşluk sayısı, üretilen parça sayısı ve geometriye göre kalıp tekli veya çoklu olarak tasarlanır. Her boşluk, kalıplanmış vulkanize edilmemiş kauçuk malzeme ile doldurulur. Kauçuk malzeme vulkanizasyon sıcaklığında basınç altında kapalı tutulur ve çapraz bağlanmayı tamamlamak için yeterli zamana sahiptir. Süre dolduğunda kalıp açılır ve kurlenmiş kauçuk levha dışarı alınır. Bu süre içerisinde kauçuk malzeme akışkan hale gelir, kalıp boşluğunu doldurur ve Şekil 2.23.'de gösterildiği gibi çapraz bağlama tamamlanır; kalıp gözünün şeklini alarak son halini almıştır (Callister ve Rethwisch, 2012).



Şekil 2.23. Basınç-sıkıştırma kalıplama tekniği (Kervan, 2010).

Bu yöntem, her boşluğa uygun ve eşit miktarda kauçuk malzeme (ağırlık ve hacim) yerleştirmeyi düşünmelidir. Bu nedenle kalıba yerleştirilen erişterlerin tartılması gerekir. Sıkıştırma-presleme kalıplamanın avantajları:

- Parça üretim maliyeti düşük ve hızlıdır.
- Şekil 2.24.'de görüldüğü gibi birkaç gramlık küçük kauçuk contalar da üretilebilir.
- Hamur sürtünme stresine maruz kalmaz.

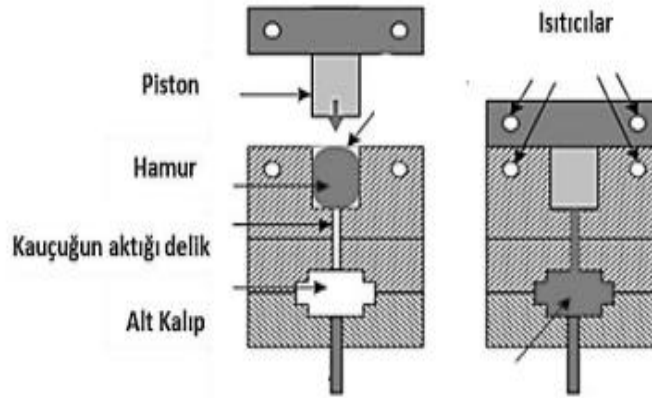


Şekil 2.24. Presleme Makinesi

Bu kalıplamanın dezavantajları şunlardır:

- Elle doldurma ve boşaltma ihtiyacı nedeniyle çevrim süresi uzundur ve operatörün ihtiyaç duyduğu sayı artar.
- Çok fazla kauçuk parça veya yanlış konumlandırma, kalıp ayrılması, hava kabarcıkları veya nihai üründe çapaklar gibi sorunlara neden olabilir.

Transfer kalıplama: Transfer kalıplama ve sıkıştırma işlemi aynıdır, tek fark tutkalı bir delikten kalıp boşluğuna aktarmasıdır. Transfer kalıplama tekniği Şekil 2.25.'te gösterilmektedir. Transfer kalıplama; piston, silindir ve boşluk olmak üzere üç ana bölümden oluşur (Callister ve Rethwisch, 2012). Kürlenmemiş hamur parçası silindire yerleştirilir ve hidrolik basınç etkisi altında kauçuk küçük delikten boşluğa itilir ve kalıba akar. Kürlenme tamamlanana kadar kalıp açılmayacaktır. Piston yükselir ve kalan aktarılan hamur piştikten sonra kalıp çıkarılır ve daha sonra da pişmiş olan hamur silindire atılarak parçalar kalıptan çıkarılır.



Şekil 2.25. Transfer kalıplama tekniği ve transfer kalıp örneği (Kervan, 2010).

Transfer kalıplamanın avantajları:

- Hamur boşluğu hareket ettiğinde kauçuk aldığı kuvvetin etkisiyle akışkan hale geldiği için pişirme süresi kısalmır.
- Sıkıştırma kalıplama teknolojisi ile karşılaştırıldığında, çevrim süresi daha kısa ve daha kararludur.
- Transfer kalıplama sayesinde daha sıkı toleranslara sahip karmaşık parçalar üretilebilir.
- Çeşitli kalıplama ve tasarım esnekliği sağladığı için üretim maliyetlerini düşürecek çözümler sunar.

Transfer kalıplamanın dezavantajları;

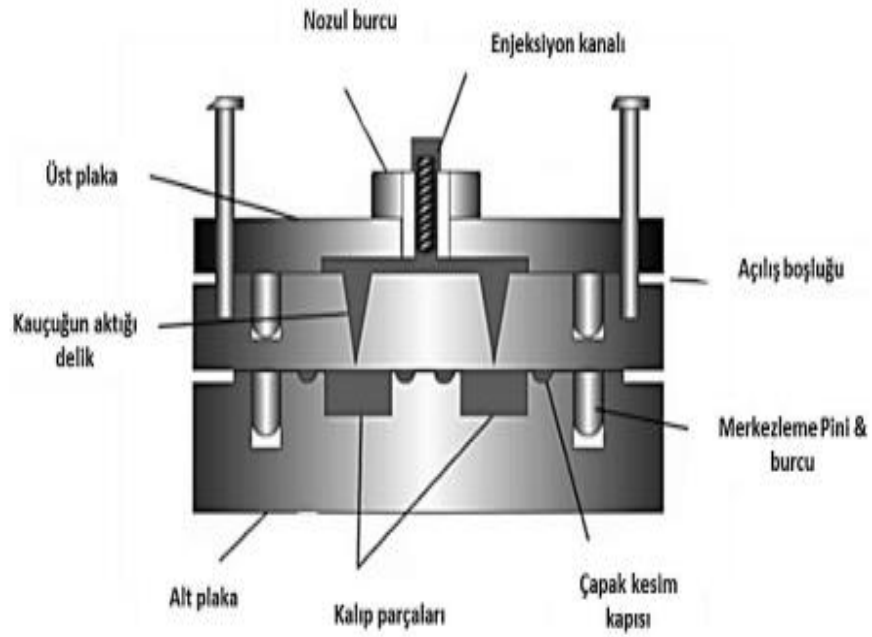
- Kalıpların karmaşıklığı nedeniyle kalıp imalat ve bakım maliyetleri yüksektir.
- Kauçuğun aktığı deliklerde atık kauçuk kaldığı için ayrıca kalıp temizliği gerekir.

Enjeksiyon kalıplama: Kauçuk karışım genellikle Şekil 2.26.'daki enjeksiyon kalıplama makinesine şeritler halinde beslenir. Namlu boyunca ısıtılan kauçuk yumuşar ve daha sonra vidalı besleme sistemi yardımıyla kalıba preslenir ve kalıpta çapraz bağlama meydana gelir. Vida besleyici, gerekli sayıda parçayı oluşturmak için tam malzeme miktarını (veya bilye boyutunu) kullanır. Kür işlemi tamamlandıktan

sonra kalıp açılır ve parça çıkarılır (Callister ve Rethwisch, 2012). Enjeksiyon kalıplama teknolojisi Şekil 2.27.'de gösterilmektedir.



Şekil 2.26. Enjeksiyon Pres



Şekil 2.27. Enjeksiyon kalıplama (Kervan, 2010).

Enjeksiyon kalıplamanın avantajları (Kervan, 2010):

- Hamur şeritlerini hazırlamak, kauçuk ön şekillendirme ve tartmaya göre daha kolaydır.
- Kalıp kapalıyken püskürtme yapıldığından fire oranı düşüktür.
- Enjeksiyon kalıplı parçaların fiziksel boyutları birbirine benzer.

Enjeksiyon kalıplamanın dezavantajları;

- Presler ve kalıplar daha komplike olduğu için yatırım maliyeti yüksektir.
- Kurlenme süresi kısa ve üretim miktarı az olan parçalar için birim maliyet çok yüksektir.
- Kurlleme işlemi sırasında oluşan egzoz gazını gidermede zorluklar olur.

2.3.3.2. Açık vulkanizasyon

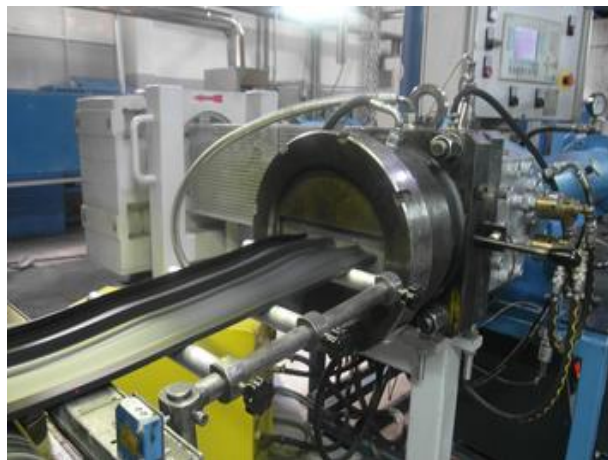
Açık vulkanizasyon teknolojisinde sıcak hava veya buhar kullanılır. Sıcak havanın zayıf ısı transferi nedeniyle, sıcak hava fırınının vulkanizasyon verimi yüksek değildir. Daha düşük bir sıcaklıkta uzun süreli çalışma, oksijenin neden olduğu yaşlanmayı da azaltabilir. Açık buhar vulkanizasyonu; içine buharın enjekte edildiği büyük bir kapta yapılır ve vulkanize edilecek parçalar özel taşıma arabalarına veya ekipmanlarına yerleştirilir. Bu kaplara, Şekil 2.28.'de gösterildiği gibi endüstride otoklav denir. Doymuş buhar, sıcak havanın aksine daha iyi ısı transferi sağlar ve soy gaz gibi davranır. Sonuç olarak, vulkanizasyon daha kısa sürede daha yüksek bir sıcaklıkta gerçekleşir. Açık buhar vulkanizasyonu kullanılır; hortum, lastik ve kablo gibi ekstrüde ürünler ateşlenir.



Şekil 2.28. Otoklavda vulkanizasyon (Kervan, 2010).

2.3.3.3. Sürekli vulkanizasyon

Ekstüzyon sistemi ile sürekli vulkanizasyon gerçekleştirilmektedir. Ekstüzyon vulkanizasyon (pişirme) hattı genel olarak ekstrüder, ön dondurma cihazı, vulkanizasyon cihazı, sıcak hava tüneli, mikrodalga cihazı, tuz banyosu sistemi, silikonlama, soğutma cihazı, sarma cihazı ve ihtiyaç duyulabilecek olan diğer farklı özel ekipmanları içerisinde barındırır (Callister ve Rethwisch, 2012). Genel olarak kauçuk hamur, daha önceden silindirlerin aracılığı ile ısıtma şeritleri olarak ekstrüdere beslenir ve ekstrüderin de sonunda bir kafa ya da düze şeklinde olan kauçuk malzeme eldesi ile yapılır. Şekil 2.29.'da ise ekstrüderin yapısı verilmiş olup genel olarak hortum, fitil, boru ve oluk olarak kauçuk malzemeler üretilmektedir.



Şekil 2.29. Ekstüzyonda vulkanizasyon

2.3.3.4. Soğuk vulkanizasyon

İnce malzemeler, oda sıcaklığında kükürt monoklorür (SCl_2) buharına maruz bırakılarak kürlenebilir. Ancak oda sıcaklığında kürlleme sağlayan ultra hızlı hızlandırıcılar bu pişirme maddelerinin yerini almıştır. Endüstriyel ölçekte, TPV genellikle çift vidalı ekstrüderler kullanılarak üretilir. Bu, çok fazla işlem esnekliği sağlamaktadır. Bazı akademik çalışmalarda, dinamik olarak kürlenen termoplastiklerin ve elastomerlerin morfolojisi, fiziksel karışımlarıyla karşılaştırılmıştır. Araştırma sonuçları, karışımdaki elastomer oranı yüksek olmasına rağmen, elastomer karışımında dinamik olarak kürlendiğinde, elastomer karışımında dağılmış bir faz olduğu anlaşılabileceğini göstermektedir. Bu işleme faz inversiyonu denir. Ancak, ekstrüderdeki ergimeye ulaşamadığından, şimdiye kadar ekstrüderdeki faz değişimi çalışılmamıştır. EPDM/PP harmanı (EPDM eşit veya biraz daha fazla olduğunda) çapraz bağlanmadan önce sürekli bir forma sahiptir. SCl_2 tarafından aktive edilen rezol sistemi ile birlikte EPDM fazı dağılır ve dağılır. Bu nedenle, esneklik ve eriyik işlenebilirliği dinamik vulkanizasyon gerektirir.

Fiziksel karışımın ve TPV'nin morfolojisi, viskozite oranı ve karışımın bileşimi birleştirilerek rasyonalize edilebilir. Avgeropoulos ve ark. İlk olarak şunları öngörür;

- Düşük viskoziteli ve/veya yüksek hacimli fraksiyon fazı, matris fazıdır.
- En yüksek viskoziteye ve/veya düşük hacimli fraksiyon fazına sahip dispersiyon fazı.
- Benzer viskoziteler ve/veya eşit hacim oranlarının birlikte sürekli morfoloji ile sonuçlandığı gösterilmiştir.

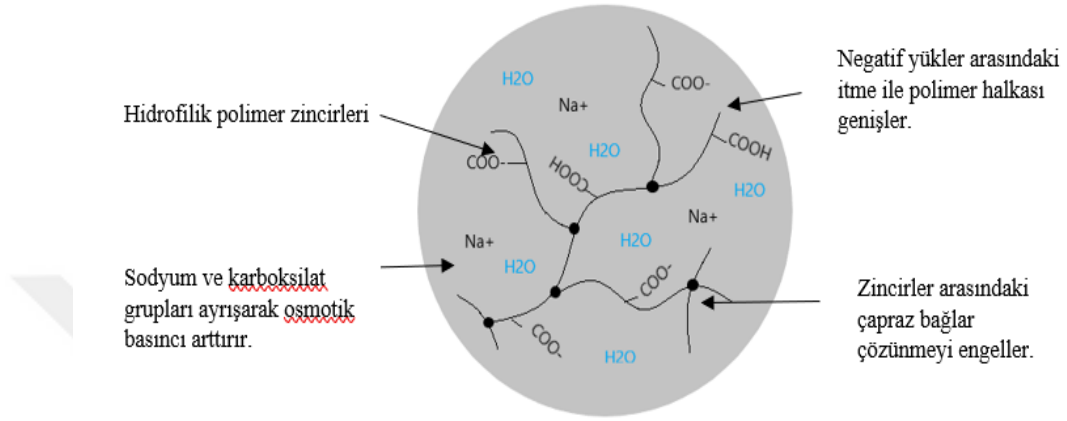
Kauçuğun çapraz bağlanması, kauçuk fazın viskozitesini artıracak ve faz terslenmesine yol açacaktır. Çift vidalı bir ekstrüderde TPV üretimi, diğer makinelerde üretimden daha fazla karmaşık olmakla beraber, ekstrüderde termoplastik eridiği zaman, kauçuğun dağılması ile çapraz olarak bağlanması da zaman içerisinde birbirinden ayrılmaktadır. Genel olarak termoplastikler ve elastomerler ana besleme tarafından sağlanırken, çapraz bağlama sistemi, dolgu maddeleri, yağ vb. ana besleme tarafından sağlanır. Ana besleme kaynağı ve/veya yan besleme kaynağı tarafından

sağlanır. Termoplastiklerin eritilmesi, elastomerlerin ve termoplastiklerin karıştırılması ile birlikte iyi bir şekilde dağılmış bir karışım elde edilmektedir ancak bu karışım yine de heterojen bir karışımdır. Bunun yanı sıra yağ, iki faza girmelidir ve çapraz bağlama sisteminin çözülmesi gerekmektedir. Bununla birlikte elastomer de bağlanılmalıdır. Genel olarak bu farklı süreçler eş zamanlı olarak meydana gelirken, birbirini de etkilemektedir. Buna örnek olarak kauçuk fazı çapraz olarak bağlandığı zaman karışım oranının viskozite oranı etkilenmektedir. Bu bağlamda ise karışımın dağılımı da etkilenmektedir. Çapraz bağlama, termoplastik tamamen erimeden önce meydana geldiği için karışımın dağılma sürecini etkiler. Benzer şekilde, yağın dispersiyonu, kauçuk fazın ve termoplastik fazın hacim fraksiyonunu ve viskozitesini etkileyecektir; böylece, karışımın dağılımını veya ekstrüderin eksenini üzerinde dalgalanan eriyiğin sıcaklığı ve akışını etkileyerek, dolayısıyla viskoziteyi etkileyecektir. Ürün özellikleri, formül ve ekstrüder sıcaklığı, vida hızı ve saat başına verimlilik değiştirilerek oluşturulur.

2.4. Süper Emici Polimerler

Süper emici polimer malzeme (SAP), çok miktarda su veya sulu çözeltiyi emebilen, emdiği suyu bünyesinde tutabilen ve üzerine bir yük uygulansa dahi bünyesinde su bırakmayan çapraz bağlı bir polimerdir. Başka bir tanıma göre, süper emici polimerler, yapılarında büyük miktarlarda su tutabilen suda çözünmeyen polimer malzemelerdir. Süper emici polimerlerin ağ yapısı Şekil 2.30.'da şematik olarak gösterilmektedir. SAP; organik kökenli veya sentetik olabilir. Organik SAP'ler polisakaritler ve peptit SAP'ler olarak ikiye ayrılır. Sentetik bazlı SAP'ler, daha uzun hizmet ömrü, daha yüksek su emme, daha yüksek jel dayanıklılığı ve sıcaklık değişimlerine karşı direnç gibi avantajlara sahiptir. SAP birçok yönden sınıflandırılır. Homopolimerler, bileşimlerine göre kopolimerler, amorf, kristal, yarı kristal, çapraz bağlamaya göre kimyasal olarak çapraz bağlı, fiziksel olarak çapraz bağlı ve yüke göre anyonik, katyonik, amfoterik, zwitteriyonik. Süper emici polimerlerin en yaygın kullanımlarından biri tarımsal uygulamalardır. Kurak alanlarda kontrollü sulama ve pestisitlerin kontrollü salınımı için kullanılır. Kontrollü salım mekanizması, malzemenin, pestisit çözöldüğü suyu emmesi ve daha sonra emilen çözeltiyi yavaş yavaş çevreye salması prensibine dayanmaktadır. Biyouyumluluk SAP, pestisitlerin

salınımına benzer şekilde in vivo uygulamalarda kontrollü ilaç salınımı için kullanılır. Kontakt lenslerde ve biyomedikal materyallerde kullanımları çok yaygındır. Ayrıca çözeltilerden suyu uzaklaştırmak ve enzimleri bağlamak için kullanılırlar.

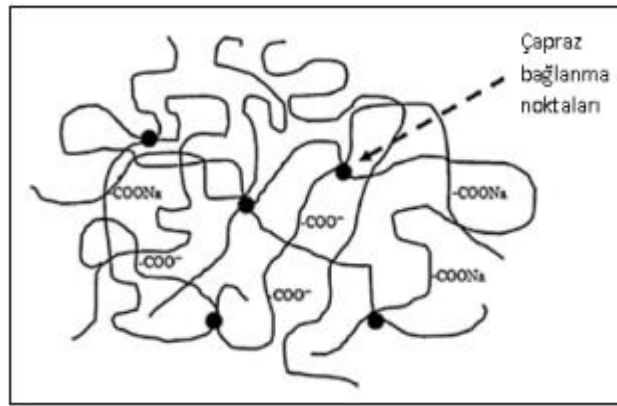


Şekil 2.30. SAP'lerin ağ yapısının şematik gösterimi

Sulu çözeltilerdeki suyu absorbe ettikleri ve katı parçacıkların bir araya toplanarak aglomerasyonunu sağladıkları için atık su arıtımında, kâğıt endüstrisinde ve madencilik endüstrisinde etkin bir şekilde kullanılabilirler. Tüm bu kullanım alanlarına karşılık 1999 yılında 8.000 tona ulaşan süper emici polimerlere olan talebin %80'i kişisel temizlik ürünleri ve bebek bezi uygulamalarında olmuştur. Genel özelliklerinden SAP, hidrofilik özelliklere sahip çapraz bağlı bir yapıdır. Bu nedenle, çapraz bağlı bir polimerin elde edilebildiği herhangi bir yöntemle elde edilebilirler. Ancak genel olarak konuşursak, tek aşamalı veya iki aşamalı olmak üzere iki farklı yöntemle sentezlenir.

SAP'nin çeşitli yapıları olmasına rağmen, aksi belirtilmedikçe, "süper emici polimer" terimi, anyonik ve akrilik ağ polimerlerini ifade eder. Bunun nedeni, SAP'lerin genellikle akrilik asit, akrilatlar ve akrilik monomerlerin (akrilamid gibi) bir çapraz bağlama maddesi varlığında serbest radikal polimerizasyonu yoluyla polimerize edilmesiyle elde edilmesidir. Bununla birlikte, akrilik monomerler, düşük maliyet ve bir çapraz bağlama maddesi varlığında üç boyutlu bir ağın kolay oluşumu gibi

avantajlara sahiptir. Polimerlerin yapısındaki suyu emme özelliği $-OH$, $-NH_2$, $-CONH$, $-CONH_2$, $-COOH$ ve $-SO_3H$ gibi hidrofilik gruplara sahip olmaları ve su ile hidrojen bağı oluşturma yetenekleri vardır. Çapraz bağlama; kimyasal çapraz bağlama, fiziksel çapraz bağlama veya her ikisinin bir kombinasyonu ile elde edilebilir (Sezek, 2015). Ayrıca yapıda hidroksil ve karboksil grupları gibi negatif yüklü iyonlar olduğunda, polimer ağı negatif olarak yüklenir ve polimerdeki iyon konsantrasyonu artar, bu da su absorpsiyonunun itici gücü olan osmotik basınca neden olur. Polimer ağ yapısı Şekil 2.31.'de şematik olarak gösterilmiştir.



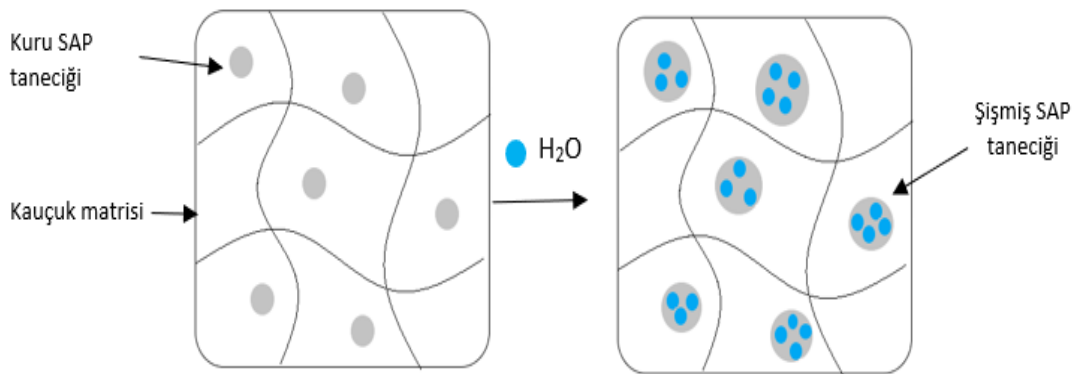
Şekil 2.31. Negatif yüklü ağ yapının şematik gösterimi (Sezek, 2015).

Polimer yapısında negatif yüklü iyonların bulunması nedeniyle zincirler arasında elektrostatik itici etkileşimler de meydana gelir. Bu şekilde, zincirin esnekliği artar ve büyük miktarlarda su veya sulu çözeltileri emebilen ve tutabilen polimer ağda boşluklar oluşur. Süper emici polimer su ile temas ettiğinde içindeki hidrofilik gruplar dağılır ve karşı iyon nötralizasyon prensibine göre serbestçe hareket etmeye başlar. Polimer ile temas halindeki dış çözelti arasındaki osmotik basınç farkı nedeniyle, su molekülleri polimerin içine dağılacaktır. Polimer yapısındaki elektrostatik itme kuvveti, polimer denge şişme derecesine ulaşana kadar polimer zincirinin genişlemesini hızlandırır (Sezek, 2015).

2.5. Suda Şişen Kauçuk

Suda şişen kauçuk, süper emici polimerler ile diğer bazı kimyasallar ve dolgu maddelerinin karıştırılmasıyla hazırlanan elastomerik bir malzemedir. Bu yenilikçi malzeme kauçukla çapraz bağlanarak su ile temas ettiğinde kendi hacminin birkaç katına kadar şişebilmektedir (Şekil 2.32.). Aynı zamanda su ortamdan uzaklaştığında tekrar eski haline dönerek yapısal formunu koruyabilmektedir. SAP'lerin şişme derecesi ve şişme hızı temel olarak kauçuğun tipine, polariteye, dolgu maddesinin yapı ve boyutuna, pH, tuzluluk, sıcaklık, gibi test için kullanılan suyun koşullarına ve numunelerin tasarımına bağlıdır (Seyger ve ark., 2013).

Flory'nin teorisine göre şişme kapasitesi, nötralizasyon ve çapraz bağ yoğunluğuna bağlıdır (Buchholz ve ark. 1997). Polimerin nötralizasyonunun artması osmotik basıncı arttırarak, şişme kapasitesinin artmasına neden olmaktadır. Polimer zincirleri arasındaki çapraz bağlar ise üç boyutlu bir ağ yapısı oluşturarak polimerin sonsuza kadar şişmesini ve suda çözünmesini engeller. Çapraz bağlama derecesi, polimerin ağ yapısının gücü ve şişme kapasitesini doğrudan etkilemektedir. Çapraz bağ yoğunluğunun azalması, kauçuğun ağ yapısının genişlemesine ve dolayısıyla şişme kapasitesinin artmasına neden olmaktadır. Yüksek çapraz bağ yoğunluklu polimerler daha düşük emici kapasite sergilerler, ancak jel deformasyon kuvveti daha yüksektir.



Şekil.2.32. Kauçuğun şişme sürecindeki morfolojik değişimin şematik gösterimi

BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Çalışmalarda kullanılmak üzere Exxon Mobil firmasında Vistalon 7500 kauçuğu temin edilmiştir. Şişirici kimyasal olarak, sodyum poliakrilat ve poliakrilamid olmak üzere iki farklı kimyasal yapıda süper emici polimer kullanılmıştır.

Bu çalışmada kullanılan kauçuk karışımına ait bileşenler Tablo 3.1.'de gösterilmiştir.

Tablo 3.1. Kauçuk karışımında kullanılan ham maddeler

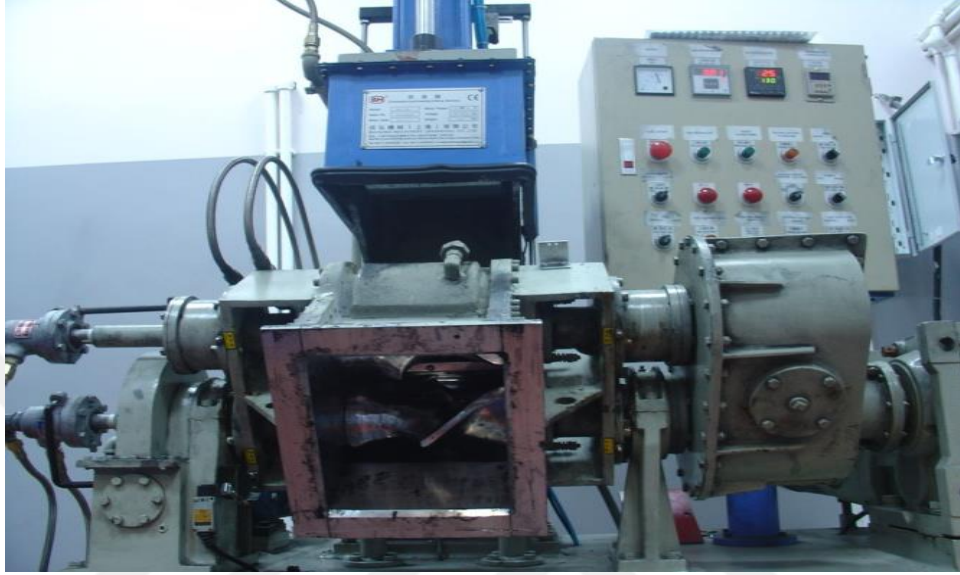
Ham maddeler
EPDM kauçuk (Enb oranı: %wt 5,8 Etilen oranı: %wt 56, ML (1+4) 125°C: 82)
Parafinik yağ
Dolgu maddeleri
Proses kolaylaştırıcılar
Süperabsorbent polimer
Aktivatörler
Pişirici sistem
Antioksidan

3.2. Metod

Bu çalışmada Tablo 3.1.'de belirtilen EPDM karışım formülasyonuna aynı oranda sodyum poliakrilat (SAP1) ve poliakrilamid / akrilik asit kopolimeri (SAP2) olmak üzere iki farklı süper emici polimer eklenerek iki farklı kauçuk karışımı hazırlanmıştır.

3.2.1. Kauçuk karışımlarının hazırlanması

Kauçuk karışımları hazırlamak için Baihong Machinery marka 4,5 litre karıştırma hacmine sahip laboratuvar tipi banbury kullanılmıştır (Şekil 3.1.).



Şekil 3.1. Laboratuvar tipi banbury

Kauçuk karışımı hazırlanırken ilk olarak EPDM kauçuk banburyde karıştırılarak mastikasyonu sağlanmıştır. Daha sonra kimyasallar, proses yağı, dolgu maddeleri ve süper emici polimer eklenerek 150°C sıcaklığa kadar karıştırılmıştır. Hazırlanan karışıma çift silindirli laboratuvar tipi açık milde pişirici sistem ilave edilerek homojen bir karışım elde edilmiştir (Şekil 3.2.).



Şekil 3.2. Laboratuvar tipi banbury

Çalışmaların gerçekleştirildiği EPDM kauçuk karışımının formülasyonu Tablo 3.2.'de verilmiştir.

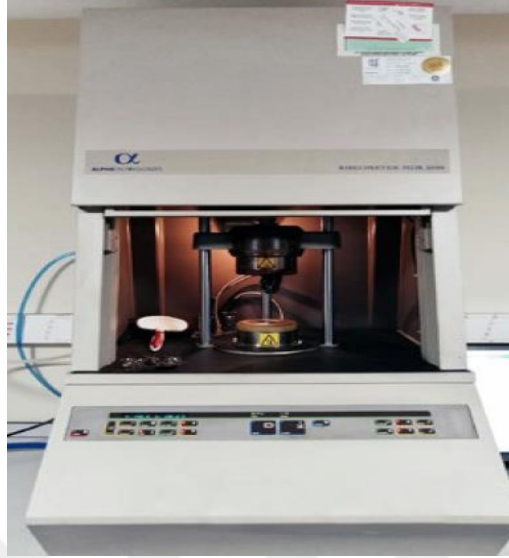
Tablo 3.2. Çalışmada kullanılan EPDM Kauçuk Formülasyonu

Ham maddeler	Miktar (phr)
EPDM kauçuk	100
Proses yağı	60
Dolgu maddeleri	80
Proses kolaylaştırıcılar	10
Süper emici polimer	120
Aktivatörler	8
Pişirici sistem	8
Antioksidan	1

3.2.2. Karışımın reolojik özelliklerinin belirlenmesi

Hazırlanan karışımların reolojik özelliklerini belirlemek amacıyla Alpha Technologies MDR 2000 reometre cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.3.). Hazırlanan karışımlar ASTM

D5289 standardına göre 192°C’ de 2 dakika süreyle test edilmiştir. Yapılan teste göre reometre eğrilerinden elde edilen ML, MH, ts2, t50 ve t90 değerleri kaydedilmiştir.



Şekil 3.3. Reometre cihazı

3.2.3. Sıcak preste vulkanizasyon

Hazırlanan karışımlar, laboratuvar tipi preste 150 bar basınçta 170°C sıcaklıkta 8 dakika süre ile vulkanize edilerek 2 mm ve 6 mm kalınlığında test plakaları hazırlanmıştır. Kullanılan pres Şekil 3.4.’te gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Laboratuvar tipi pres

3.2.4. Sertlik ölçümü

ISO 48-4 standardına göre Zwick/Roell marka shore A tipi durometre cihazı kullanılarak, 6 mm kalınlığındaki disketlerden sertlik ölçümü yapılmıştır (Şekil 3.5.). Her iki karışımdan 3 ölçüm alınarak sonuçlar kaydedilmiştir.



a)



b)

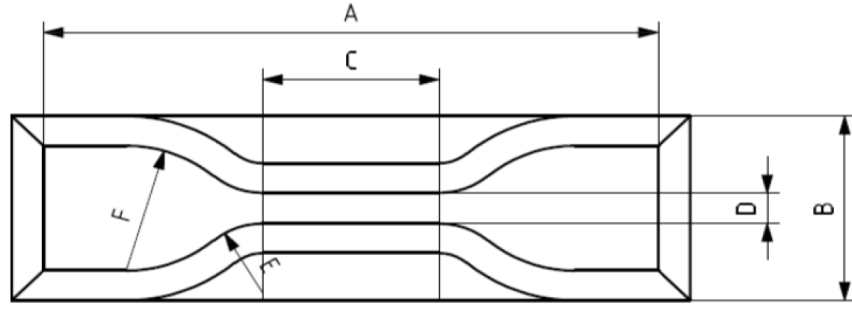
Şekil 3.5. Shore A (a) ve mikro IRHD (b) sertlik ölçüm cihazı

Karışımların IRHD cinsinden sertlik ölçümleri için Bareiss marka mikro IRHD cihazı kullanılmıştır. ISO 48 Metod M yöntemine göre sertlik ölçümleri yapılarak sonuçlar kaydedilmiştir.

3.2.5. Tensometre

Çekme kopma testleri için ISO 37 standardına göre Tip 2 papyon tipi test parçaları hazırlanmıştır (Şekil 3.6.).

Zwick/Roell marka tensometre cihazı kullanılarak 500 mm/dk. test hızında karışımların kopma mukavemeti, %100 ve %300 modülüs değerleri ve % kopma uzama değerleri ölçülmüştür. Testler her iki karışım için 3 kez tekrarlanarak sonuçlar kaydedilmiştir.



Şekil 3.6. Çekme-kopma testi için Type 2 papyon numunesi

A: Toplam papyon uzunluğu; 75 mm

B: Papyon uçlarının genişliği; 12,5 mm

C: Papyon dar kısmının uzunluğu; 25 mm

D: Dar kısmın genişliği; 4 mm

E: Kavis dış yarıçapı; 8 mm

F: Kavis iç yarıçapı; 12, mm

Kopma mukavemeti; kopuncaya ya da kırılıncaya kadar bir malzemenin dayanabilirliği noktasındaki en yüksek seviyedeki gerilmesi işlemidir. Bu gerilme ve çekme diyagramında olan oldukça yüksek gerilme değeri olmak ile birlikte, uygulanmakta olan en fazla kuvvetle bulunur ve birimi Mpa ya da N/mm^2 'dir.

Kopma uzaması; kopma esnasında ölçülen uzunluk değişiminin başlangıç anındaki uzunluğuna olan oranıdır (%)

Modül: Belirli bir uzama değeri açısından kuvvetin uygulanması sonucunda birim alana düşen miktara modül denir. Birimi Mpa ya da N/mm^2 'dir (WEB-3).

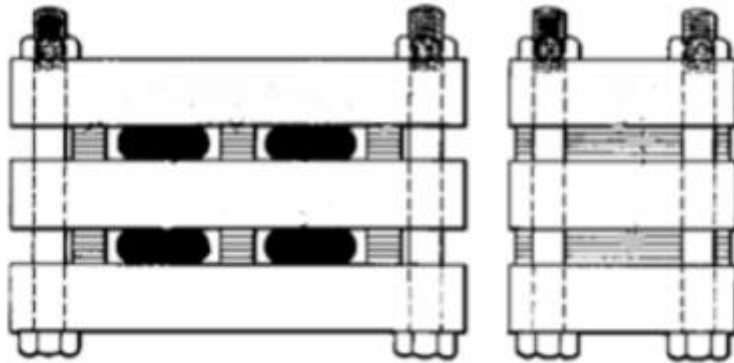
Kullanılan tensometre cihazı Şekil 3.7.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.7. Tensometre cihazı

3.2.6. Kalıcı deformasyon testi

Kalıcı deformasyon testi için 6 mm kalınlığındaki vulkanize numuneler ISO 815 metoduna göre sıkıştırma aparatı ile 70°C sıcaklıkta 24 saat süreyle sabit basınç altında ezilmeye tabi tutulmuştur. Numunelerin ilk kalınlığı ile test sonrası kalınlığı ölçülerek Denklem 3.1.'e göre % kalıcı deformasyon değeri hesaplanmıştır. Kullanılan sıkıştırma aparatı Şekil 3.8.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.8. Kalıcı deformasyon testi için sıkıştırma aparatı

C = Kalıcı deformasyon oranı

H_0 = ürünün ilk yüksekliği (mm)

H_1 =deney parçasının kendi haline bırakıldıktan sonraki yüksekliği (mm)

H_S = mesafe ayarlayıcıların yüksekliği (mm)

$$C = \frac{H_0 - H_1}{(H_0 - H_S) \times 100} \quad (3.1)$$

3.2.7. Isıl yaşlandırma testi

Sıcak preste vulkanize edilerek hazırlanan kauçuk numuneleri etüvde 70°C’de 168 saat boyunca bekletilerek ASTM D573 standardına göre yaşlandırılmıştır. Yaşlandırma sonrası numunelerin sertlik, kopma uzaması, kopma mukavemeti testleri yapılarak, yaşlandırma öncesi sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

3.2.8. Şişme testleri

Hazırlanan karışımlar ekstrüzyon hattında 220°C fırın sıcaklığı ve 30 bar basınçta 20x5 mm ölçülerinde üretilerek vulkanize edilmiştir (Şekil 3.9.). Vulkanize kauçuklardan 20x20x5 mm kalınlığında test numuneleri hazırlanmıştır. Hazırlanan numuneler oda sıcaklığında saf su, çeşme suyu ve tuzlu su çözeltisinde 28 gün bekletilerek test edilmiştir (Şekil 3.10.). Numunelerin 0,1,3,7,14 ve 28. günlerde kütle ve yoğunluk ölçümleri yapılarak hacimleri hesaplanmıştır. 28. Gün sonunda % hacim artışı Denklem 3.2.’ ye göre hesaplanmıştır. Numunelerin 28. Gün sonundaki hacimleri ilk hacimlerine oranlanarak kaç kat şiştiği hesaplanmıştır.



Şekil 3.9. Kauçuk karışımların ekstrüzyon hattında vulkanizasyonu



Şekil 3.10. Farklı su örneklerinde test edilen kauçuk numuneler

$$\% SR = \frac{V_t - V_0}{V_0} \times 100 \quad (3.2)$$

V_0 = kuru haldeki ilk hacim

V_t = t zamanındaki hacim

3.2.9. TGA analizi

Karışımların termal analizi için Mettler Toledo marka termogravimetrik analiz (TGA) cihazı kullanılmıştır. Numuneler ASTM D6370 standardına göre oda sıcaklığından 600°C sıcaklığa kadar 10°C/ dk. sıcaklık artışıyla azot ortamında test edilerek % kütle kaybı analiz edilmiştir. TGA cihazı Şekil 3.11.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.11. TGA cihazı

3.2.10. RPA cihazı ile yapılan testler

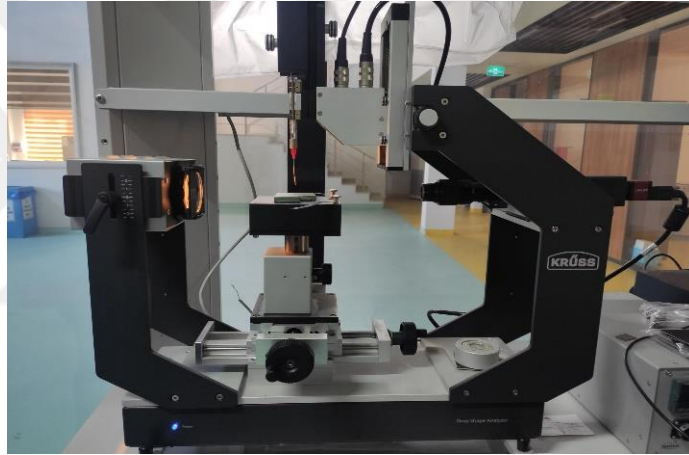
Kauçuk karışımlarının vulkanizasyon öncesi ve sonrası ve vulkanizasyonu sırasındaki reolojik ve dinamik viskoelastik özelliklerinin ölçülmesi amacıyla kauçuk proses analizörü (RPA) cihazı kullanılmıştır.

Lee-Pawloski-Coran yaklaşımına göre hamurların fiziksel ve kimyasal çapraz bağ yoğunluklarının hesaplanması amacıyla kauçuk hamurları RPA kalıbına konularak cihaz ilk aşamada 100°C, 5 Hz ve %3,5 deformasyonda ölçüm almadan 1 dakika boyunca çalıştırılmıştır. Daha sonra 100°C, 5 Hz ve %3,5 deformasyonda 5 dk. boyunca G' değerleri ölçülmüştür. Fiziksel çapraz bağ yoğunluğu çiğ hamurdan ölçülen G' değerlerinden hesaplanmıştır. Hamurlar ölçüm kalıbındayken, 150°C'de her hamurun pişme süresi boyunca 1,67 Hz ve %7 deformasyonda pişirilmiştir. Piştikten sonra 100°C'ye soğutulmuş ve 0,5 Hz'de %3,5 deformasyonda ölçüm almadan cihaz 1 dk. çalıştırılmıştır. Son olarak 100°C, 0,5 Hz ve %3,5 deformasyonda

5 dakika boyunca G' değerleri ölçülmüştür. Toplam çapraz bağ yoğunluğu pişmiş hamurdan ölçülen G' değerinden hesaplanmıştır. Kimyasal çapraz bağ yoğunlukları ise toplam ve fiziksel çapraz bağ yoğunlukları arasındaki farktan hesaplanmıştır.

3.2.11. Temas açılarının ölçümü

Karışımların yüzey hidrofilikliğini ölçmek için Krüss marka temas açısı ölçüm cihazı kullanılarak sabit damlacık yöntemi ile temas açısı analizi yapılmıştır. Bu yöntemde numunelerin üzerine mikro şırınga ile sıvı damlatılarak, bilgisayar kontrollü kamera ile sıvının yüzey ile temas açısı hesaplanmaktadır. Kullanılan ölçüm cihazı Şekil 3.12.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.12. Temas açısı ölçüm cihazı

3.2.12. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

Karışımların yüzey morfolojileri, 20 kV'da taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Numuneler, elektrik iletkenliğini iyileştirmek amacıyla karakterizasyondan önce altın püskürtme ile kaplanmıştır. Her iki karışımın vulkanizasyon öncesi ve vulkanizasyon sonrası SEM analizleri yapılarak görüntüleri incelenmiştir.

3.2.13. FTIR analizi

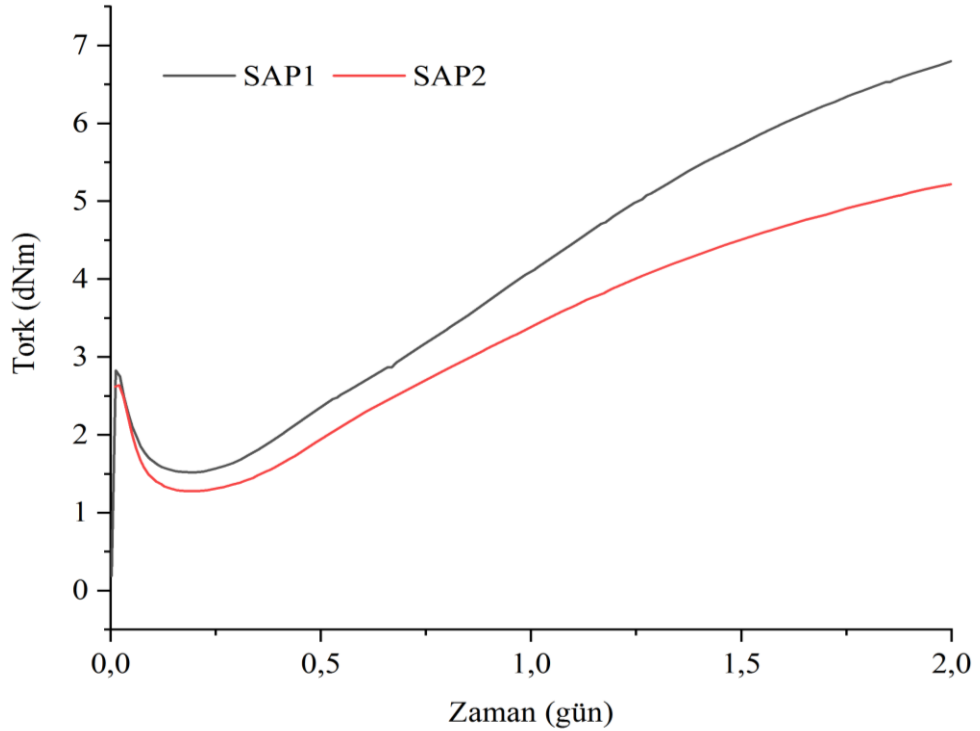
Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi numunelerdeki organik veya inorganik bileşiklerin karakterize edilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Vulkanize edilmiş kauçuk numuneler ile saf su, musluk suyu ve tuzlu su örneklerinde 28 gün boyunca şişirilmiş kauçuk numuneler Perkin Elmer marka Spectrum Two model ATR-FTIR cihazında analiz edilmiştir.



BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Reometre Analizi

Karışımların MDR eğrileri Şekil 4.1.'de gösterilmiştir. Tablo 4.1.'de gösterildiği gibi karışımların optimum pişme süreleri (t_{90}) neredeyse aynı olup, ML (minimum tork) ve MH (maksimum tork) değerlerinde farklılıklar görülmektedir. Pişme genliği değerinin ($MH-ML$) çapraz bağ yoğunluğu ile dolaylı olarak ilgili olduğu kabul edilmektedir. Karışımların pişme genliği değerlerine bakıldığında SAP1 karışımının çapraz bağ yoğunluğunun SAP2 karışımından biraz daha fazla olduğu veya SAP1 de kullanılan süper emici polimerin etkisinden kaynakladığı söylenebilir.



Şekil 4.1. Karışımların MDR ile elde edilen pişme eğrileri

Tablo 4.1. Karışımların vulkanizasyon parametreleri

192°C 2 dakika	SAP1	SAP2
ML (dNm)	1.52	1.28
ts ₂ (min)	0.50	0.58
t ₅₀ (min)	1.01	1.42
t ₉₀ (min)	1.43	1.43
MH (dNm)	6.80	5.22
Pişme genliği (CE)	5.28	3.94
Pişme hız indisi (CRI) (dk-1)	107.53	119.05

Reometre verileri incelendiğinde poliakrilamidin karışımın ML değerini düşürdüğü, dolayısıyla karışımın işlenebilirliğini kolaylaştırdığı görülmüştür. ts₂ değerleri incelendiğinde SAP1 karışımının vulkanizasyona daha hızlı başladığı görülmektedir. Buna karşılık olarak karışımların t₉₀ değerlerinden vulkanizasyonu aynı sürede tamamladıkları görülmektedir.

4.2. Fiziko-Mekaniksel Özellikler

Kullanılan süper emici polimerlerin karışımların fiziko-mekaniksel özelliklerine etkisini incelemek için, karışımların sertlik, kopma mukavemeti, kopma uzaması ve kalıcı deformasyon değerleri test edilmiştir. Ölçülen değerler Tablo 4.2.'de verilmiştir.

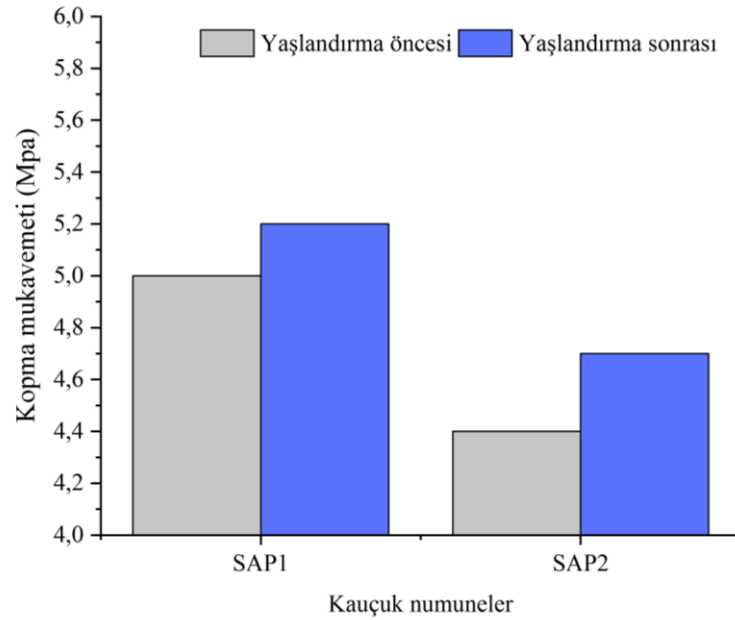
Tablo 4.2. Karışımların fiziko-mekaniksel özellikleri

Test Adı	Birim	Ölçülen Değer	
		SAP1	SAP2
Sertlik Değeri	IRHD	68,9	67,1
Sertlik Değeri	Shore A	65	64
Kopma Mukavemeti	Mpa	5	4,4
Kopma Uzaması	%	513	630
Kalıcı Deformasyon Değeri (70 °C 24 h)	%	45,7	40,1

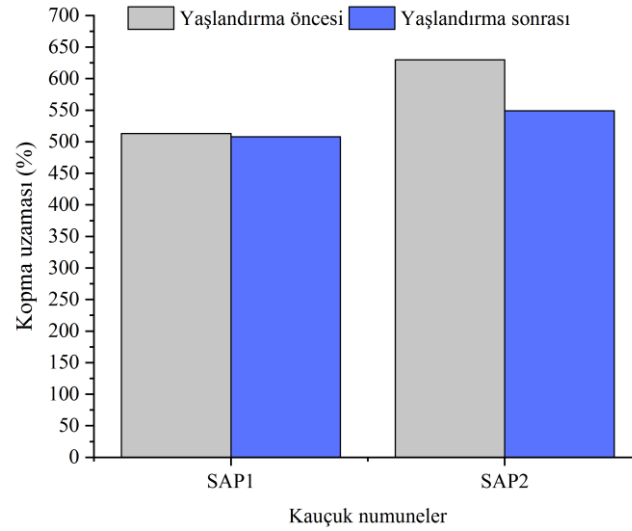
Karışımların mekanik özellikleri incelendiğinde SAP1 karışımının kopma mukavemetinin SAP2' ye göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Bunun yanında kopma uzaması değerinin SAP2 karışımına göre daha düşük olduğu gözlenmiştir. SAP1 karışımında kullanılan süper emici polimerin karışımın kalıcı deformasyon değerini olumsuz yönde etkilediği görülürken, sertlik değerleri arasında önemli bir farklılık görülmemiştir.

Tablo 4.3. Karışımların ısıtılma sonrası fiziko-mekaniksel özellikleri

Test Adı	Birim	Ölçülen Değer	
		(70°C 168 saat yaşlandırma)	
		SAP1	SAP2
Sertlik Değeri	IRHD	66,8	66,9
Sertlik Değeri	Shore A	65	65
Kopma Mukavemeti	Mpa	5,2	4,7
Kopma Uzaması	%	508	549



Şekil 4.2. Karışımların yaşlandırma öncesi ve sonrası kopma mukavemeti değişimleri



Şekil 4.3. Karışımların yaşlandırma öncesi ve sonrası kopma uzaması değişimleri

Karışımların yaşlandırma sonrası mekaniksel özelliklerinde meydana gelen değişimler Tablo 4.3.'te gösterilmektedir. Karışımların kopma mukavemeti ve kopma uzaması değerleri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.2. ve Şekil 4.3.'te gösterilmiştir. Test sonuçları incelendiğinde SAP1 karışımının yaşlandırma sonrası fiziko-mekaniksel değerlerinde önemli bir fark görülmemektedir. SAP2 karışımında ise kopma uzaması değerinde belirgin bir azalma görülmüştür. Bu durum SAP1 karışımının daha yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip olmasıyla ilişkilendirilebilir. Kalıcı deformasyon değerleri arasındaki farkın, karışımların şişmesi için gerekli olan ve vulkanizasyon sonrası oluşan gözenekli yapılarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.3. Şişme Kapasitelerinin Değerlendirilmesi

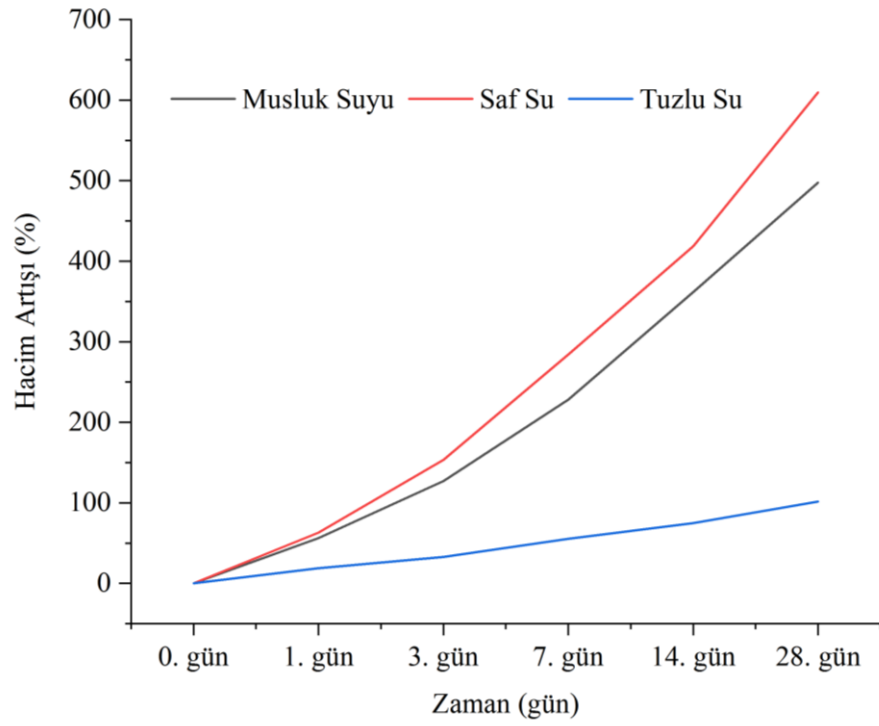
SAP1 ve SAP2 karışımlarının farklı su örneklerinde hacimce % şişme değerleri Şekil 4.4. ve Şekil 4.5.'te verilmiştir. Karışımların 28 gün boyunca ölçülen kütle ve yoğunluk değerleri ile hacim hesaplamaları Tablo 4.4. ve Tablo 4.5.'te gösterilmiştir. SAP1 karışımının çeşme suyundaki şişme oranının SAP2 karışımına göre daha fazla olduğu, bunun yanında saf sudaki şişme oranının daha düşük olduğu gözlenmiştir. Karışımların tuzlu sudaki şişme kapasitelerinde bir fark görülmemektedir.

Tablo 4.4. SAP1 karışımının farklı sularda 28 günlük şişme testi verileri

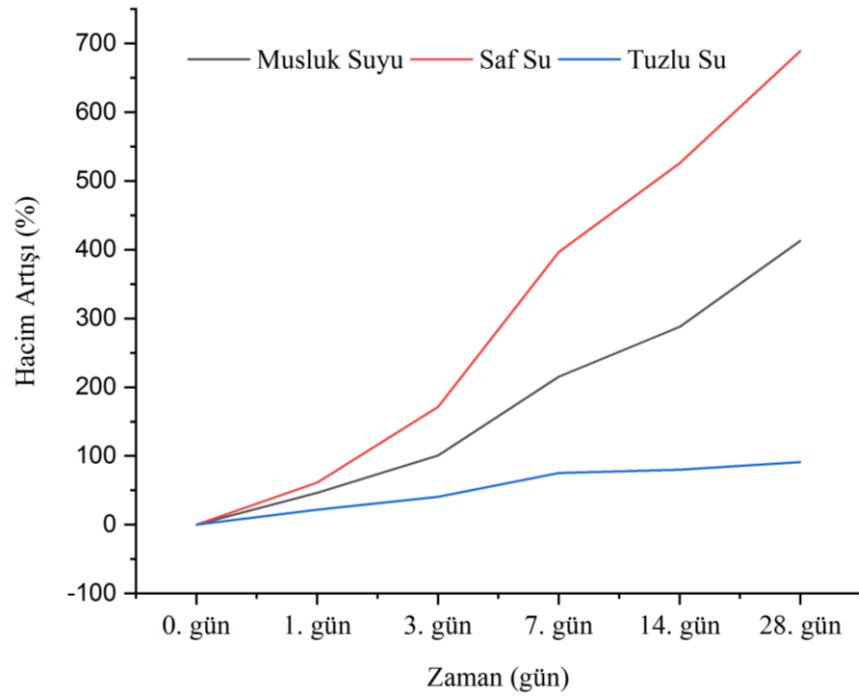
Musluk suyu	Kütle (gr)	Yoğunluk (g/cm³)	Hacim (cm³)	Hacimsel kat artışı	Hacimce % artış
0. gün	1,25	0,71	1,77	0,00	0,00
1. gün	2,38	0,86	2,76	1,56	56,4
3. gün	3,59	0,89	4,01	2,27	127,3
7. gün	5,26	0,91	5,80	3,28	228,3
14. gün	7,26	0,89	8,15	4,62	361,7
28. gün	10,06	0,95	10,55	6,10	497,6
Saf su	Kütle (gr)	Yoğunluk (g/cm³)	Hacim (cm³)	Hacimsel kat artışı	Hacimce % artış
0. gün	1,07	0,71	1,50	0,00	0,00
1. gün	2,11	0,87	2,44	1,63	62,8
3. gün	3,44	0,91	3,79	2,53	153,3
7. gün	5,27	0,92	5,76	3,84	284,3
14. gün	7,48	0,96	7,77	5,19	418,7
28. gün	10,26	0,97	10,63	7,10	609,8
Tuzlu su	Kütle (gr)	Yoğunluk (g/cm³)	Hacim (cm³)	Hacimsel kat artışı	Hacimce % artış
0. gün	1,25	0,71	1,78	0,00	0,00
1. gün	1,66	0,79	2,11	1,19	18,67
3. gün	1,92	0,81	2,36	1,33	32,78
7. gün	2,26	0,82	2,76	1,55	55,27
14. gün	2,59	0,83	3,10	1,75	74,77
28. gün	3,07	0,86	3,58	2,02	101,78

Tablo 4.5. SAP2 karışımının farklı sularda 28 günlük şişme testi verileri

Musluk suyu	Kütle (gr)	Yoğunluk (g/cm³)	Hacim (cm³)	Hacimsel kat artışı	Hacimce % artış
0. gün	1,64	0,75	2,19	0,00	0,00
1. gün	2,85	0,89	3,20	1,46	46,24
3. gün	4,04	0,92	4,39	2,01	100,65
7. gün	6,73	0,98	6,89	3,15	215,02
14. gün	8,37	0,99	8,48	3,88	287,96
28. gün	11,22	1,01	11,22	5,08	413,02
Saf su	Kütle (gr)	Yoğunluk (g/cm³)	Hacim (cm³)	Hacimsel kat artışı	Hacimce % artış
0. gün	1,65	0,75	2,20	0,00	0,00
1. gün	3,16	0,89	3,55	1,61	61,40
3. gün	5,65	0,95	5,97	2,71	171,40
7. gün	10,87	1,00	10,92	4,97	396,60
14. gün	13,73	1,00	13,77	6,26	525,80
28. gün	17,36	1,01	17,36	7,85	689,20
Tuzlu su	Kütle (gr)	Yoğunluk (g/cm³)	Hacim (cm³)	Hacimsel kat artışı	Hacimce % artış
0. gün	1,64	0,75	2,19	0,00	0,00
1. gün	2,20	0,83	2,66	1,22	21,71
3. gün	2,64	0,86	3,08	1,41	40,71
7. gün	3,44	0,90	3,83	1,75	75,19
14. gün	3,59	0,91	3,94	1,80	80,17
28. gün	4,18	0,95	4,18	2,01	91,30



Şekil 4.4. SAP1 karışımının farklı su örneklerinde hacimce % şişme değerleri

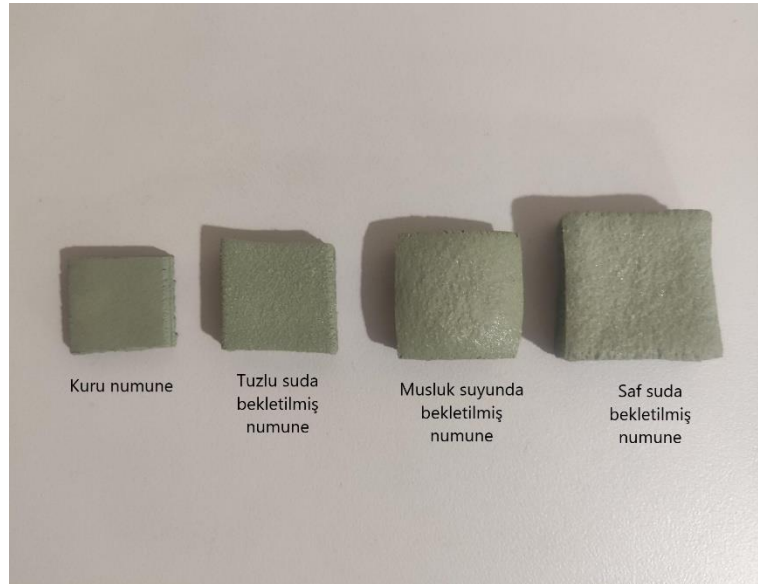


Şekil 4.5. SAP2 karışımının farklı su örneklerinde hacimce % şişme değerleri

Tablo 4.6. Karışımların 28. gün sonundaki hacimsel kat artışı karşılaştırmaları

Su örneği	SAP1	SAP2
Saf su	7,1	7,85
Çeşme suyu	6,1	5,08
Tuzlu su	2,02	2,01

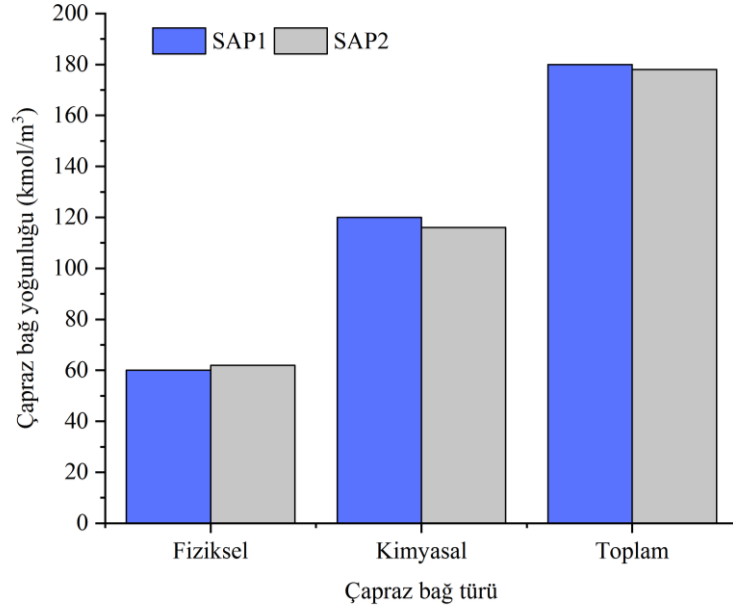
Süper emici polimerler su ile temas ettiğinde içeriğindeki sodyum iyonları hidratlanır. Bu durum suyun dielektrik sabiti nedeniyle karboksilat iyonlarına olan çekimlerini azaltmaktadır. Dolayısıyla şişmenin itici gücü, jelin içindeki ve dışındaki osmotik basınç arasındaki farktır. Jelin dışındaki sodyum seviyesinin arttırılması, osmotik basıncı düşürecek ve jelin şişme kapasitesini azaltacaktır (Buchholz ve Graham, 1997). Bu durumda süper emici polimerlerin şişme kapasitesi suyun nötralizasyon derecesinin azalmasına bağlı olarak azalmaktadır. Polimerin nötralizasyonunun artması osmotik basıncı arttırarak, şişme kapasitesinin artmasına neden olmaktadır. Bu sebeple en fazla şişme oranı deiyonize suda, en az şişme oranı tuzlu suda gerçekleşmektedir. Her iki karışım için yapılan şişme testi sonuçları ve Şekil 4.6.'da gösterilen şişmiş haldeki numune örnekleri bu durumu doğrulamaktadır.



Şekil 4.6. Farklı su örneklerinde 7 gün bekletilmiş hidrofilik kauçuk numuneler

4.4. Çapraz Bağ Yoğunluğu Analizi

Karışımların 150°C 30 dakikadaki RPA analizi sonucu Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımına göre hesaplanan fiziksel, kimyasal ve toplam çapraz bağ yoğunlukları Şekil 4.7.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.7. Karışımların çapraz bağ yoğunlukları

Tablo 4.7. Karışımların çapraz bağ yoğunlukları

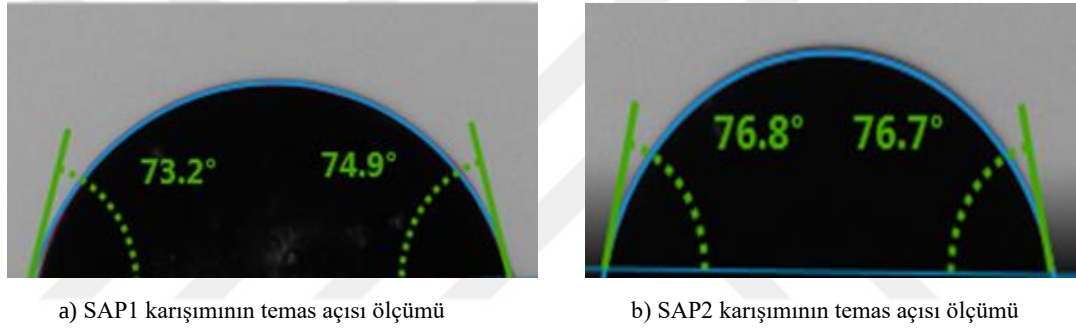
Çapraz bağ çeşidi	SAP1 karışımı	SAP2 karışımı
Kimyasal	120	116
Fiziksel	60	62
Toplam	180	178

Kauçuk karışımlarında vulkanizasyondan önce oluşan, gerçekte bir kovalent bağ sonucu oluşmayan fiziksel çapraz bağlar gözlenmektedir. Her iki örneğin pişmemiş hallerinin reolojik özellikleri arasındaki farklılık fiziksel bağ yoğunluğunda da görülmektedir. Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımında kimyasal çapraz bağ yoğunluğu olarak verilen büyüklük, vulkanizasyon sırasında oluşan kovalent çapraz bağları ifade

etmektedir. Kimyasal çapraz bağ yoğunlukları incelendiğinde SAP1 karışımının biraz daha yüksek kimyasal çapraz bağ yoğunluğuna sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar şişme genliği değerleri ile de örtüşmektedir.

4.5. Yüzey Temas Açısı Ölçümleri

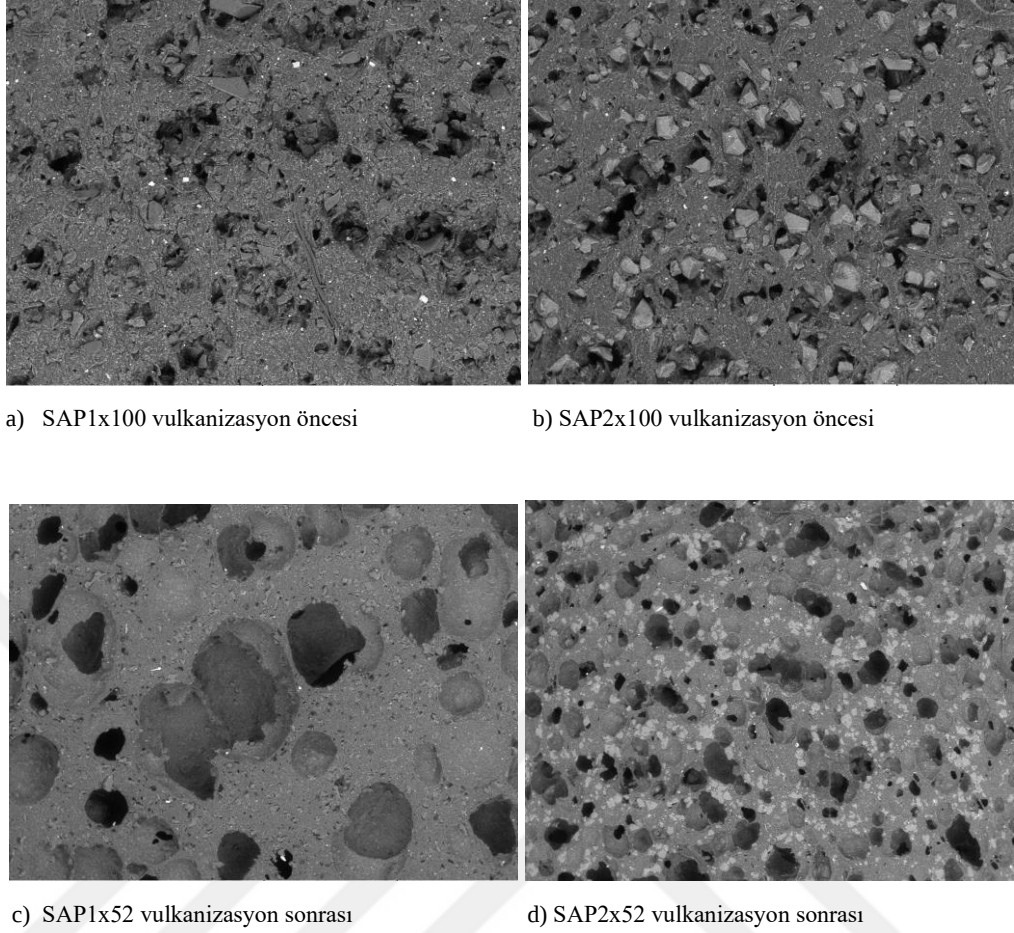
Karışımların hidrofiliklik özelliğinin belirlenmesi amacıyla temas açısı ölçülmüştür. Temas açısı sıvıların katı bir yüzey ile yaptığı açı olup, katının ıslanabilirlik derecesini ifade eder. Temas açısı 90° ' den büyük ise katı hidrofobik, 90° 'den küçük ise hidrofiliktir. Karışımların temas açısı ölçümleri Şekil 4.8.'de gösterilmiştir. Her iki karışımın da hidrofilik yapıya sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.8. Karışımların yüzey temas açısı ölçümleri

4.6. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri

Karışımların morfolojileri taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Karışımların vulkanizasyon öncesi ve sonrası görüntüleri çekilerek Şekil 4.9.'da gösterilmiştir. Vulkanize olmamış karışımda süper emici polimerler ve dolgu malzemelerinin kauçuk matrisi içerisinde büyük oranda homojen olarak dağıldığı gözlenmiştir. Ancak SAP1 karışımında kullanılan süper emici polimerin, SAP2 karışımındakinden daha homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir. Bunun sebebinin SAP1 karışımında daha küçük tanecik boyutuna sahip süper emici polimer kullanılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Karışımların vulkanizasyon sonrası görüntülerinde ise şişme için gerekli olan gözenekli yapıya ulaştıkları görülmektedir.



Şekil 4.9. Kauçuk numunelerin SEM görüntüleri

4.7. EPDM Karışımın Vulkanizasyon Kinetiği

Karışımların kinetik verileri Isayev&Deng kinetik modeline göre hesaplanmıştır. Reaksiyon aktivasyon enerjisi vulkanizasyonun başlayabilmesi için gerekli olan enerji seviyesini ifade etmektedir. Vulkanizasyon kinetiği, bileşiğin vulkanizasyon sıcaklığı, karıştırma parametreleri, karbon siyahının çeşidi ve karışımdaki bileşenlerden etkilenir. Reaksiyonun hızının sıcaklık noktasına bağlı olarak ve hangi seviyede değiştiğini gösteren durum, bir reaksiyonun E_a değeridir. E_a değeri yüksek olan bir reaksiyonun sıcaklık değişimine oldukça duyarlı olduğunu söylemek mümkündür (Khang ve Ariff, 2012). Karışımların vulkanizasyon kinetiği incelendiğinde SAP2 karışımının aktivasyon enerjisinin daha düşük olduğu gözlenmiştir. Aktivasyon enerjisindeki değişimler, karışımların pişme hızı indisleri ile uyumludur. Buna göre

düşük aktivasyon enerjisine sahip SAP2 karışımının pişme hızı indisi SAP1'e göre daha yüksektir (Tablo 4.8.).

Tablo 4.8. Karışımların Isayev&Deng kinetik modeline göre hesaplanmış vulkanizasyon kinetiği

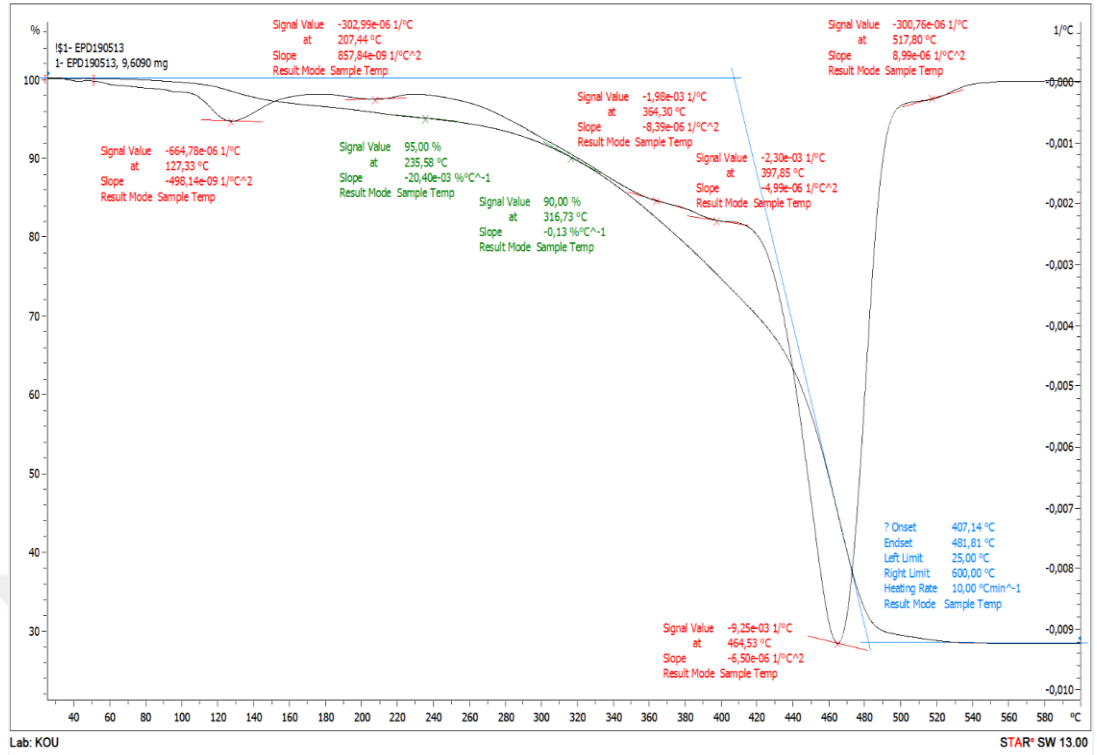
Bileşim	150°C		170°C		180°C		192°C		R ²	Ea (kJ/mol)
	k	n	k	n	k	n	k	n		
SAP1	0,024	1,820	0,204	1,794	0,419	1,971	2,505	2,341	0,969	12,24
SAP2	0,0802	1,4005	0,2398	1,5831	0,4862	1,684	2,8439	2,1689	0,968	9,49

k: Tüm vulkanizasyon tepkimesinin hız sabiti

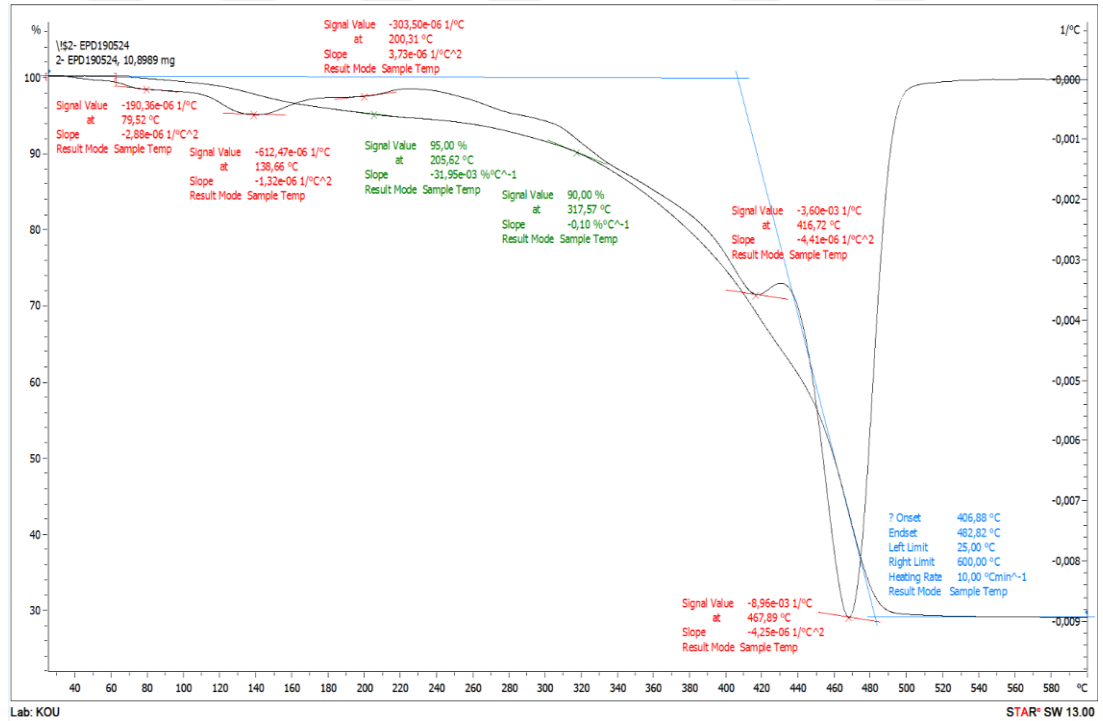
n: Vulkanizasyon tepkimesinin derecesi

4.8. Termogravimetrik Analizler

Karışımlarda kullanılan farklı SAP'lerin, karışımların ısı kararlılıklarına etkisi, TGA çalışmalarıyla incelenmiştir. Sonuçlar Tablo 4.9.'da gösterilmiştir. Karışımların bozunma sıcaklıklarının birbirine yakın olduğu gözlenmiştir. Şekil 4.10. ve Şekil 4.11.'deki termogramlarda SAP1 karışımındaki su ve uçucu maddelerin ayrışmasına karşılık gelen maksimum sıcaklık 127,3°C iken, bu sıcaklık SAP2 karışımı için 138,6°C olarak görülmektedir. Ayrıca SAP2 karışımında eğride gözlenen ilk kaybın SAP1'e göre daha fazla olduğu gözlenmektedir.



Şekil 4.10. SAP1 karışımının TGA eğrisi



Şekil 4.11. SAP2 karışımının TGA eğrisi

Tablo 4.9. Numunelerin TGA sonuçları

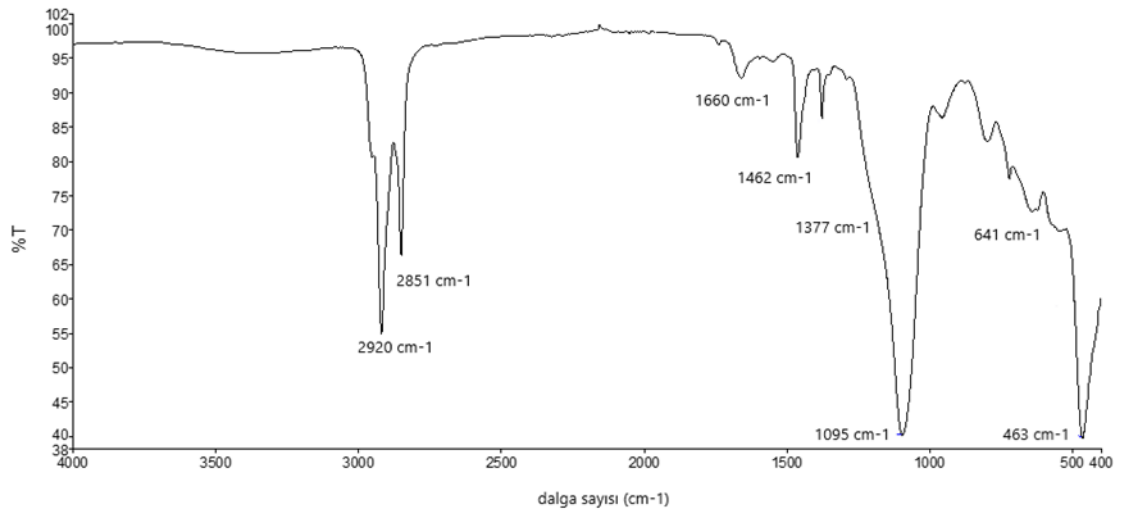
Numune adı	T _{d5} (°C)	T ₁₀ (°C)	T _{max} (°C)	Kül Miktarı (%)
SAP1	235,58	316,73	464,53	28,30
SAP2	205,62	317,57	467,89	28,90

T_{d5} ve T₁₀; %5 ve %10 kütle kaybındaki bozunma sıcaklıkları, T_{max}; maksimum kütle kaybındaki bozunma sıcaklığıdır.

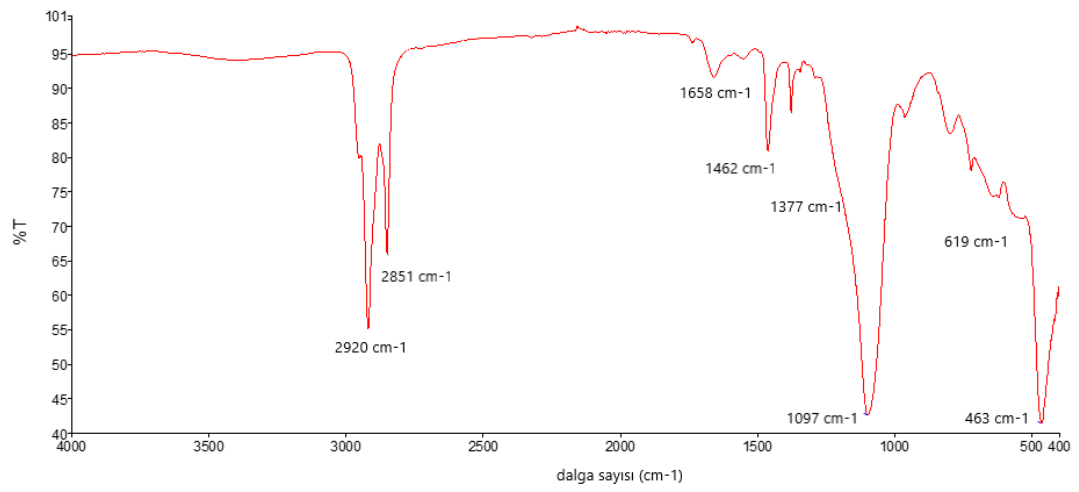
4.9. FTIR Analizi

Sodyum poliakrilat ve poliakrilamid ile hazırlanan EPDM kauçuk karışımlarının yapısının aydınlatılması amacıyla kuru numuneler ile saf su, musluk suyu ve tuzlu suda şişirilmiş numunelerin FTIR spektrumları alınmıştır. SAP1 ve SAP2 karışımlarının kuru numunelerine ait spektrumları Şekil 4.12. ve Şekil 4.13.'de verilmiştir. Numunelerin spektrumlarının benzer yapıda olduğu gözlenmiştir.

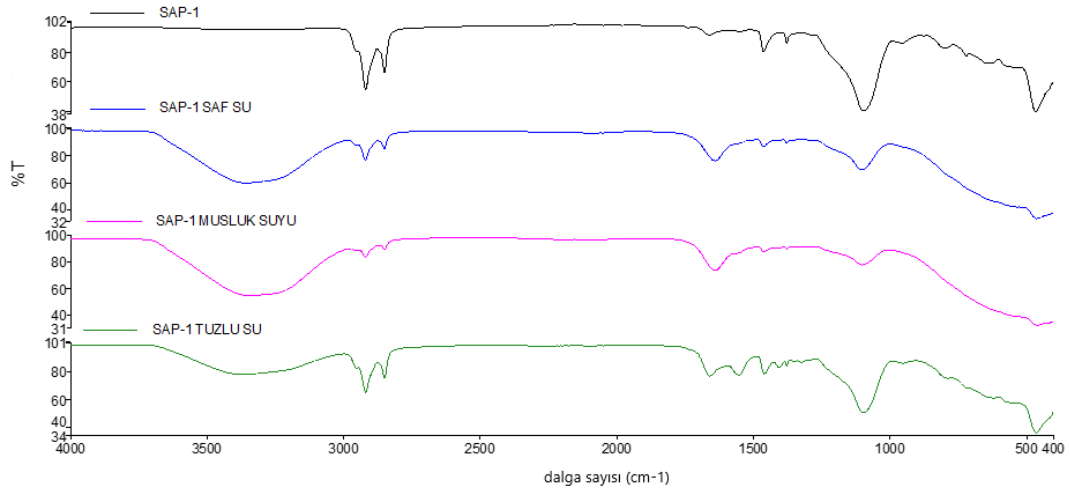
Her iki spektrumda da 2920 cm⁻¹ ve 2851 cm⁻¹ bandında EPDM kauçuktaki C-H gerilmesine ait pikler görülmektedir. 1462 cm⁻¹ bandındaki pik CH₂ gerilmesini, 1377 cm⁻¹ bandındaki pik ise; propilendeki metil gruplarından dolayı gözlenen CH₃ pikini göstermektedir. 1660 cm⁻¹'deki absorpsiyon bantları C-OH bandını, 1462 cm⁻¹ ve 1377 cm⁻¹ piklerinin tipik karboksilik asitlerin tuzlarını gösterdiği düşünülmektedir. 1097 cm⁻¹ bandında ise silikadan gelen tipik Si-O-Si gerilmesi görülmektedir.



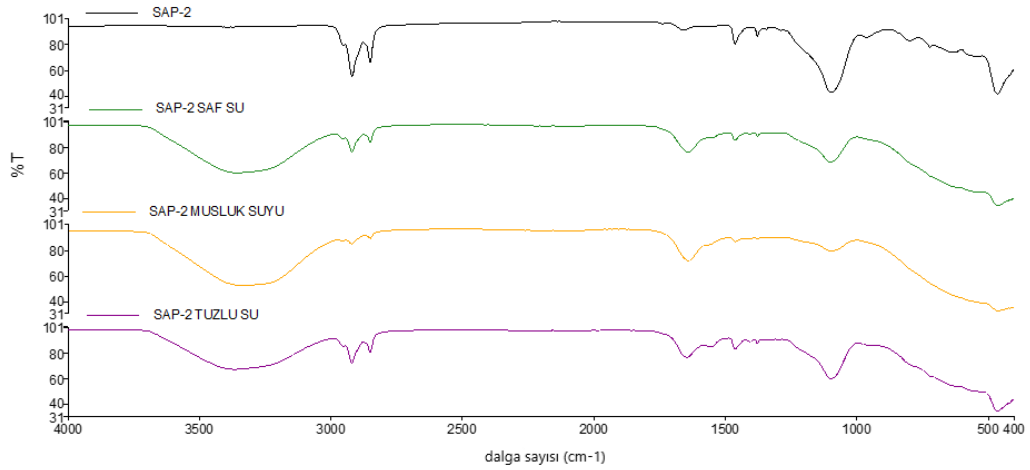
Şekil 4.12. SAP1 karışımının FTIR spektrumu



Şekil 4.13. SAP2 karışımının FTIR spektrumu



Şekil 4.14. Farklı su örneklerinde şişirilmiş SAP1 karışımının FTIR spektrumu



Şekil 4.15. Farklı su örneklerinde şişirilmiş SAP2 karışımının FTIR spektrumu

Farklı su örneklerinde 28 gün şişirilmiş kauçuk numunelerin FTIR spektrumları Şekil 4.14. ve Şekil 4.15.'de gösterilmiştir. Spektrumlarda kuru numunelerden farklı olarak 3300 cm^{-1} civarında OH piklerinin varlığı görülmektedir. Karışımların tuzlu suda şişme kapasiteleri ile uyumlu olarak, numunelerin OH piklerinin de diğer su örneklerine göre daha zayıf olduğu gözlenmiştir.

BÖLÜM 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada hidrofobik yapıdaki EPDM kauçuk karışımı ile süper emici polimerler karıştırılarak elde edilen hidrofilik kauçuk karışımlar incelenmiştir. Belirlenen EPDM kauçuk reçetesinde aynı oranda sodyum poliakrilat ve poliakrilamid kullanılarak, süper emici polimerlerin kauçuk karışım üzerindeki fiziksel ve mekaniksel etkileri araştırılmıştır.

Karışımların vulkanizasyon karakteristiklerinin belirlendiği reolojik özellikleri değerlendirildiğinde SAP1 karışımının pişme genliğinin ve sertlik değerinin yüksek olması, çapraz bağ yoğunluğunun daha fazla olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar Lee-Pawłowski-Coran metodu ile RPA cihazında ölçülen çapraz bağ yoğunluğu değerleri ile örtüşmektedir. SAP2 karışımının ML değerinin düşük olması, SAP1 karışımına göre daha iyi işlenebilirlik özelliği göstermesini sağlamaktadır.

Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri incelendiğinde ise SAP1 karışımında kullanılan süper emici polimerin kauçuk matrisi içerisinde daha homojen bir şekilde dağıldığı gözlenmiştir. Bu durumun SAP1 karışımında kullanılan süper emici polimerin tanecik boyutunun SAP2 karışımında kullanılabilecek olanlara göre daha küçük olmasına bağlanabilir. Süper emici polimerlerin karışımında homojen bir şekilde dağılması, karışımın çapraz bağlanabilme özelliklerini ve dolgu- polimer etkileşimini olumlu yönde etkilemektedir. SAP1 karışımının daha yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip olması bu durum ile ilişkilendirilmiştir.

SAP1 karışımında kullanılan sodyum poliakrilat süper emici polimerin karışım matrisine daha homojen bir şekilde dağılması daha rijit bir yapı oluşturduğundan, karışımın kopma mukavemetini artırırken, kopma uzaması değerini düşürmüştür. Hidrofilik kauçuk karışımlarının kopma mukavemeti değeri diğer EPDM kauçuk karışımlarına kıyasla oldukça düşüktür. Bunun nedeni süper emici polimerlerin

vulkanizasyon sonrası kauçuk karışımlarda şişmeyi sağlayacak boşluklu ağ yapısı oluşturmaktadır. Vulkanizasyon sonrası oluşan gözenekli yapı karışımın direncini olumsuz yönde etkilemektedir. Bu sebeple kauçuğun mekaniksel özelliklerinden belirli ölçülerde ödün vermeden yüksek şişme oranları elde etmek oldukça zordur.

Kalıcı deformasyon değerleri incelendiğinde ise; SAP1 karışımının deformasyon değerinin SAP2 karışımına göre daha yüksek olduğu görülmüştür.

Karışımların 28 gün sonunda saf su, musluk suyu ve tuzlu sudaki hacimsel artışları hesaplanarak şişme kapasiteleri hesaplanmıştır. Her iki karışım da en fazla hacimsel artışın sırasıyla saf su, musluk suyu ve tuzlu suda olduğu görülmektedir. Bu durum süper emici polimerlerin şişme mekanizmalarıyla açıklanabilir. Süper emici polimerler su ile temas ettiklerinde polimer zincirinde bulunan negatif karboksilat grupları ($-\text{COOH}^-$) ile pozitif sodyum (Na^+) iyonlarına ayrılarak osmotik basınç oluştururlar. Su osmoz ile moleküllere çekilir ve negatif yükler arasındaki itme kuvvetiyle birlikte ağ yapısı genişleyerek şişmeye sebep olur. Jelin dışındaki sodyum iyonlarının artışı osmotik basıncı düşürerek daha az şişmeye neden olmaktadır. Bu sebeple en yüksek şişme oranı saf suda gözlenirken, tuzlu suda şişme kapasiteleri önemli ölçüde azalmaktadır.

Her iki süper emici polimerin şişme kapasiteleri değerlendirildiğinde önemli bir fark görülmemektedir. Ancak SAP2 karışımında kullanılan poliakrilamid süper emici polimerin hacimsel artışı Şekil 4.5.' te görüldüğü üzere doğrusal bir şekilde artış göstermemektedir. Bu durum kullanılan süper emici polimerin kauçuk matrisi ile etkileşiminin yeterli olmamasından dolayı suyla temas ettiğinde yüzeye taşınmasından kaynaklanmaktadır. Bu durumun zaman içerisinde kütle kaybına yol açarak, polimerin tekrar kullanımı sırasındaki şişme performansını negatif yönde etkileyecektir.

Sonuç olarak hacimce saf suda yaklaşık 7 kat, musluk suyunda yaklaşık 6 kat ve tuzlu suda 2 kat şişebilen süper emici polimer kullanılarak hazırlanan hidrofilik EPDM kauçuk karışımları elde edilmiştir. Genel olarak şişme kapasiteleri ve diğer test sonuçları göz önüne alındığında SAP1 karışımının incelenen özellikler açısından SAP2 karışımına göre daha uygun olduğu gözlenmiştir.

Bu çalışma ile metro ve deniz altı tünellerinde ve inşaat yapılarında meydana gelen boşluklardan dolayı oluşan su sızıntılarını önlemek amacıyla kullanılan suda şişen kauçuk sızdırmazlık elemanlarında kullanılmak üzere geliştirilen hidrofilik kauçuk kompozitler ele alınmıştır.



KAYNAKLAR

- Akçakale, N. 2019. Filling Materials And Properties Of Rubber Type Elastomers. International Journal Of Scientific And Technological Research, 5(1), 171-181.
- Babapour, A. 2013. Doğal Kauçuk/Bütadien Kauçuk Esaslı Silecek Lastiği Malzemelerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu. Hacettepe Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı. Yüksek Lisans Tezi.
- Bayram, A. T. 2016. Dinamik Uygulamalarda EPDM'in NR Yerine Kullanılabilirliğinin Araştırılması. Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Beniska, J., Dogadkin, B., 1959. The Influence of Activators on the Vulcanization Process. II. The Influence of Zinc Oxide on the Structure of Vulcanizates, Rubber Chemistry and Technology, 3rd Ed.
- Boşnak, B. 2010. Kauçuktan Yarı Mamül Üretim Teknolojileri. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi.
- Boşnak, B. (2010). Kauçuktan Yarımamül Üretim Teknolojileri. Yıldız Teknik
- Buchholz, F. L., & Graham, A. T. 1998. Modern superabsorbent polymer technology. John! Wiley & Sons, Inc, 605 Third Ave, New York, NY 10016, USA, 1998. 279.
- Callister, W. D., ve Rethwisch, D. G. 2012. Fundametals of Material Science and Engineering. New Jersey: John Wiley & Sons.
- Chaikumpollert, O., Yamamoto, Y., Krisda Suchiva, K., ve Kawahara, S. 2012. Mechanical Properties and Cross-Linking Structure of Cross-Linked Natural Rubber. Polymer Journal, 44, 772–777.
- Çelik, M.O. 2018. Kauçuk Üretiminde Kullanılan İş Ekipmanlarının İş Sağlığı ve Güvenliği Açısından İncelenmesi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi.
- Dal, Ş. M. 2015. Kauçuk Türleri, Özellikleri, Üretim Potansiyelleri, Kullanım Alanları ve Atık Kauçuk Geri Kazanımı ve İşlenme Sistemlerinin Araştırılması. Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Deghady, 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.

- EPA, 2005, Profile of the Rubber and Plastics Industry, 2nd Edition, EPA Office of Compliance Sector Notebook Project, Washington.
- Erkek, S. 2007. Karbon Siyahı/ Yağ ve Karbon Siyahı / Dolgu Maddesi Oranının Farklı Vulkanizasyon Sistemlerinde EPDM, NBR ve SBR Elastomerlerinin FizikoMekaniksel Özellikleri Üzerine Etkisi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Fukahori, Y. 2007. Generalized Concept of the Reinforcement of Elastomers. Part 1: Carbon Black Reinforcement of Rubbers, Rubber Chemistry and Technology, 4th Ed, Vol. 80, pp. 701-725.
- 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.
- Hashim, A., ve Akiba, M. 1997. Vulcanization and Crosslinking in Elastomers. Polymer Science, 22(3), 475-521.
- Heideman, G. 2004. Datta, R.N., Noordermeer, J.W.M., Activators in Accelerated Sulfur Vulcanization, Rubber Chemistry and Technology, 3rd Ed, Vol. 77, Netherland, pp. 512-54.
- Kervan, F. 2010. Ultra Hızlı Pişirme (UHP) Üretim Yönteminin Geleneksel Pişirme Üretim Yöntemleriyle Karşılaştırılması. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans tezi.
- Khang T. H., Ariff ve Z. M. 2012. Vulcanization kinetics study of natural rubber compounds having different formulation variables, J Therm Anal Calorim 109:1545– 1553.
- Kısacık, F. 2006. İki Komponentli Kauçuk Hortum, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Kor Dayıoğlu, A. 2018. Vulkanizasyon Parametrelerinin Doğal Kauçukların Çapraz Bağ Yoğunluğu ve Malzeme Ömrü Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı.
- Mansilla, M., Marzocca, A., Macchi, C., ve A., S. 2015. Influence of Vulcanization Temperature on the Cure Kinetics and on the Microstructural Properties in Natural Rubber / Styrene Butadiene Rubber Blends Prepared by Solution Mixing. European Polymer Journal, 69, 50-61.
- Marzocca, A., Rodriguez Garraza, A., Sorichetti, P., ve Mosca, H. 2010. Cure Kinetics and Swelling Behaviour in Polybutadiene Rubber. Polymer Testing, 29(4), 477– 482.
- Öztürk, E. 2018. Farklı Kauçuk Karışımlarının Vulkanizasyonuna Hızlandırıcıların Etkisi. Yüksek Lisans Tezi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Roy, R. V., Das, M., Banerjee, R., ve Bhowmick, A. K. 2006. Comparative Studies on Crosslinked and Uncrosslinked Natural Rubber Biodegradation. Bioresource Technology, 97(18), 2485-2488.

- Savran, H. Ö. 2001. Elastomer Teknolojisi 2. Kauçuk Derneği Dergisi, 14, 178- 186.
- Sezek, N. 2015. Nem Tutma Performansı Yüksek Polimerik Malzemelerin Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı. Yüksek Lisans Tezi.
- Seyger, R., Resink, S., Harms, H., Hibberd, R. J. Eng. Res. 2013, 10, 50.
- Sima, R., ve Akbar, S. 2016. Vulcanization Kinetics and Reversion Behavior of Natural Rubber Styrene/Butadiene Rubber Blend Filled with Nanodiamond - The Role of Sulfur During System. European Polymer Journal, 81, 98-113.
- Songur, Z. 2017. Investigation of Thermal Aging of Styrene Butadiene Rubber / Ethylene Propylene Diene Monomer Blends. Yüksek Lisans tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Soyubol, B. 2006. Elastomerlerin Statik ve Dinamik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Tepebağ, B. 2007, Akselatörlerin Vulkanizasyon Üzerine Etkisi, Lisans Bitirme Tezi, İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi.
- Thitithammawong, A., Nakason, C., Sahankaro, K. ve Noordermeer, J. W. M., 2007, "Thermoplastic Vulcanizates Based on Epoxidized Natural Rubber/Polypropylene Blends: Selection of Optimal Peroxide Type and Concentration in Relation to Mixing Conditions", European Polymer Journal, 43:4008-4018.
- Üner, B., D. 2015. Süper Absorban Polimer Geliştirilmesi ve Uygulamaları. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi.
- Vahapoğlu, V. 2013. Kauçuk Türü Malzemeler: Sınıflandırma. Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 4, 25-34.
- V1. Ulusal Polimer Bilim ve Teknolojisi Kongresi, Bildiri Özetleri. 4 -7 Eylül 2016, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Wang, MJ., Gray, C.A., Reznick SA et al., Carbon black. In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, New York, John Wiley & Sons, Vol 4, p 761-803, 2003.
- Yalım, N. 2010. Polipropilen (Pp) / Etilen-Propilen-Dien-Monomer (Epdm) Termoplastik Vulkanizatlarının Hazırlanması ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Yavuz, İ. Ve Erik, M. Ç. (2021). Farklı Taşıtlarda Kullanılan Ön Tamponların Darbe Emici Özelliklerinin Araştırılması. Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi, 9 (3), 850-855.
- Yıldır, S. 1993. Poliester Bazılı Elyafın Kauçuk Harmanına Karıştırılarak Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı (Kimyasal Teknolojiler Programı). Yüksek Lisans Tezi.

WEB-1: <http://www.polymerdatabase.com/Elastomers/EPDM.html> Erişim Tarihi: 27.11.2021

WEB-2: <http://www.berpaltd.com/tr/teknik-bilgi/kloropren-kaucuk-cr> Erişim Tarihi: 09.12.2021.

WEB-3: https://www.ktu.edu.tr/dosyalar/14_14_00_77c0a.pdf Erişim Tarihi: 10.12.2021.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Büşra ŞAHİN

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Sakarya Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Kimya	Devam ediyor
Lisans	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi / Mühendislik Mimarlık Fakültesi / Kimya Mühendisliği	2015
Lise	Bakırköy Sabri Çalışkan Lisesi	2011

İŞ DENEYİMİ

Yıl	Yer	Görev
2018-Halen	Arsan Kauçuk	Ar-Ge Mühendisi
2015-2017	3 Boyutlu Sistemler Teknoloji A.Ş.	Proje Yürütücüsü

YABANCI DİL

İngilizce

ESERLER

1. Şahin, B. ve ark., “Süper Emici Polimer Katkılı Hidrofilik EPDM Contalar”, Kauçuk Derneği Dergisi, Sayı 78, 108-118, 2021.