

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ayfer KOÇ

**EPDM KAUKUK KARIŞIMLARININ KÜKÜRT
VULKANİZASYON SİSTEMLERİNDE KULLANILAN
HIZLANDIRICILARIN RHEOLOJİK VE MEKANİK
ÖZELLİKLERE ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA-2019

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EPDM KAÜÇUK KARIŞIMLARININ KÜKÜRT VULKANİZASYON
SİSTEMLERİNDE KULLANILAN HIZLANDIRICILARIN RHEOLOJİK
VE MEKANİK ÖZELLİKLERE ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Ayfer KOÇ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez ... / ... / 2019 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği /
Oyçokluğu İle Kabul Edilmiştir.

.....
Prof. Dr. Tunç TÜKEN
DANIŞMAN

.....
Doç. Dr. Gözde TANSUĞ
ÜYE

.....
Doç.Dr.Başak DOĞRU MERT
ÜYE

Bu tez Enstitümüz KİMYA Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

Prof. Dr. Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**EPDM KAÜÇUK KARIŞIMLARININ KÜKÜRT VULKANİZASYON
SİSTEMLERİNDE KULLANILAN HIZLANDIRICILARIN RHEOLOJİK
VE MEKANİK ÖZELLİKLERE ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Ayfer KOÇ

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Danışman : Prof. Dr. Tunç TÜKEN
Yıl: 2019, Sayfa: 101
Jüri : Prof. Dr. Tunç TÜKEN
: Doç. Dr. Gözde TANSUĞ
: Doç.Dr.Başak DOĞRU MERT

EPDM kauçuk karışımlarında kükürt vulkanizasyon sistemlerinde kullanılan hızlandırıcıların rheolojik ve mekanik özelliklere etkisini incelenmiştir.

Yapılan çalışmada kauçuk karışım reçetelerinde karbon siyahı, yağ, kükürt ve farklı gruplarda yer alan hızlandırıcılar ayrı karışım reçetelerinde sabit oranlarda kullanılarak rheolojik ve mekanik özelliklerin değişimi incelenmiştir.

Aynı zamanda farklı hızlandırıcı gruplarında yer alan bu kimyasallardan farklı hızlandırıcı kombinasyonları oluşturularak kauçuk karışım reçeteleri hazırlanarak rheolojik ve mekanik özelliklerin değişimine etkisi değerlendirilmiştir.

Yapılan çalışmanın sonuçlarına göre; Farklı hızlandırıcı gruplarında yer alan kimyasallardan oluşan kombinasyonlar oluşturularak hazırlanan karışım reçetelerinde en iyi kürlenme zamanı, ürün için istenilen fiziksel ve rheolojik özelliklerin optimum şekilde elde edildiği gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Vulkanizasyon, EPDM, Kükürt vulkanizasyonu, Hızlandırıcılar

ABSTRACT

MSC. THESIS

THE EFFECTS OF ACCELERATORS USED IN SULFUR VULCANIZATION SYSTEMS EPDM RUBBER COMPOUND ON RHEOLOGICAL AND MECHANICAL PROPERTIES

Ayfer KOÇ

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Supervisor : Prof. Dr. Tunç TÜKEN
Year: 2019, Pages: 101
Jury : Prof. Dr. Tunç TÜKEN
: Assoc.Prof.Dr. Gözde TANSUĞ
Assoc.Prof.Dr. Başak DOĞRU MERT

The effects of accelerators used in sulfur vulcanization systems EPDM rubber compound on rheological and mechanical properties were investigated. In the study, the results obtained by using carbon black, oil, sulfur and different group accelerators with fixed ratios mixture recipes in rubber compound recipes were compared. At the same time, different accelerator combinations were formed from these chemicals in different accelerator groups and rubber compound recipes were prepared to evaluate the effect of rheological and mechanical properties. According to the results of the study; It was observed that the best curing time and the desired physical and rheological properties for the product were obtained optimally in the mixture recipes prepared by creating combinations of chemicals in different accelerator groups.

Key words: Vulcanization, EPDM, Sulfür vulcanization, Accelerators

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Polimerler günlük hayatımızın her alanında yaygın olarak kullanılan kauçuk, plastik, sentetik, lif bazı boyalar ve yapıştırıcılar gibi ürünlerin temel maddesidir. Polimer sınıfı içinde olan kauçuklar, moleküllerin dizilişleri ve göstermiş olduğu mekanik davranış açısından elastomerler grubunda yer almaktadır.

Bu çalışmada sentetik kauçuk sınıfında yer alan EPDM kauçuk karışımların kükürt vulkanizasyonunda kullanılan hızlandırıcıların etkisi incelenmiştir.

Vulkanizasyon kauçuk karışımlar için özel bir kurlenme işlemidir. Kükürt vulkanizasyonu, kauçuklar içinde en çok kullanılan vulkanizasyon metodudur. Vulkanizasyon, bir ağ örgüsüne dönüşen; bir çapraz bağlama işlemidir. Litaretüre göre ; kauçuğun tek başına kükürt ile vulkanizasyonu çok yavaş bir işlemdir ve buna bağlı olarak optimum kurlleşmeye ulaşmak birkaç saat hatta günler alabilir. Sadece kükürt ile vulkanize olan kauçuğun fiziksel ve mekanik özellikleri çok düşüktür. Yaşlanma direnci zayıftır. Vulkanizasyonda, hızlandırıcılar kullanılarak yapılan çapraz bağlanma vulkanizasyon zamanını azaltırken çapraz bağlanma verimliliğini arttırdığı ve mekanik özellikleri iyileştirdiği belirlenmiştir.

Hızlandırıcı olarak kullanılan akseleratörler, vulkanizasyon hızının artırılması ve çapraz bağlanma verimliliğini ve hızını artırarak oluşan karışımın özelliklerine olumlu etkiler yapan maddeler olarak tanımlanır. İki veya daha fazla hızlandırıcı bir arada kullanıldığı zaman birbirlerini kuvvetlendiren bir etki oluşturmaktadır. Farklı hızlandırıcı kombinasyonları ile kullanım oranları ayarlanarak, vulkanizasyon başlangıcı ve devamı ile ilgili çok iyi özellikler sağlanabilmektedir. Kullanım açısından çok çeşitli hızlandırıcı tipleri mevcuttur. Bu karışımlar arasında kimyasal tanımlamaları için akseleratörler sınıflandırılmışlardır. Bu gruplar genellikle birincil ve ikincil grup akseleratör

olarak sınıflandırılmışlardır. Birincil akseleratör grubunda yer alan Sülfenamid ve Tiazoller, İkincil akseleratörler ise Guanidin, Thiuram ve Dithio Karbamatlardır.

Bir kauçuk polimeri tek başına ticari değeri sınırlı olan yetersiz kullanım özelliklerine sahiptir. Özelliklerini iyileştirmek ve ticari olarak kullanışlı hale getirmek için kauçuğa çeşitli malzemeler eklenmelidir. Mümkün olan en iyi ürünü üretmek ve bu ürünün verimli, sorunsuz bir şekilde üretilmesini sağlamak için bu malzemeleri kauçuğa ekleme işlemine kauçuk karışımı olarak bilinmektedir.

Bu çalışmada kauçuk karışım reçetelerinde karbon siyahı, yağ, kükürt ve farklı gruplarda yer alan hızlandırıcılar ayrı karışım reçetelerinde sabit oranlarda kullanılmıştır. Aynı zamanda farklı hızlandırıcı gruplarında yer alan bu kimyasallardan farklı hızlandırıcı kombinasyonları oluşturularak kauçuk karışım reçeteleri hazırlanarak mekanik özelliklerin değişimi incelenmiştir. Vulkanizasyon sırasında oluşan değişikliklerin incelenmesi sağlanarak rheolojik özellikler incelenmiştir. Vulkanizasyon sonrası mekanik özelliklere karşı etkisinin incelenmesi için sertlik, kopma mukavemeti ve uzaması, yırtılma dayanım testi, kalıcı deformasyon testleri incelenmiştir.

Yapılan çalışmanın sonuçları incelendiğinde ; Birincil hızlandırıcı olarak yer alan Tiazol grubundan MBTS, Sülfenamid grubundan CBS içeren karışımların scorch süresi t90 değeri ve scorch zamanı ts2 değerinin uzun olması nedeni ile scorch güvenliği oluşturduğu tespit edilmiştir. İkincil hızlandırıcı grubu içerisinde yer alan Thiuram grubundan TMTD kullanılan karışımlarda T90 ve ts2 değeri daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

Farklı hızlandırıcı gruplarında yer alan bu kimyasallar ile kombinasyonlar oluşturularak hazırlanan karışım reçeteleri incelendiğinde; Birincil hızlandırıcı gruplarının ve ikincil hızlandırıcı gruplarının birlikte kullanıldığı MBTS /TMTD karışımında ve CBS /TMTD karışımları sonuçlarına göre T90 scorch süresinin kısılması, aynı zamanda ts2 değerinin uzun olması scorchun güvenli olmasını sağladığı belirlenmiştir. Bu sonucun üretim prosesinde uygun pişme sürelerin

sağlanması yanında aynı zamanda üretimde yaşanabilecek erken pişme problemlerini önüne geçilebileceği belirlenmiştir.

Vulkanizasyon sonrası mekanik özelliklerin incelenmesi ile farklı hızlandırıcı gruplarında yer alan kimyasallardan oluşan kombinasyonlar oluşturularak hazırlanan karışım reçetelerinde mekanik özelliklerin optimum şekilde elde edildiği belirlenmiştir.

Gerçek üretim şartlarında kauçuk sektöründe üretilen ürünlerin kullanım ömrünün yüksek olması ve özelliklerin en üst seviyede olması beklenmektedir. Bu özelliklerin karşılanmasında ürünlerin kalitesinin yüksek, mekanik özelliklerin iyi olması gerektiğinde dolayı karışım reçeteleri içerisinde yer alan hızlandırıcı grupları, kullanılan hızlandırıcıların miktarı ve oranı, vulkanizasyon sisteminde yer alan kükürdün miktarı ve oranı üretim proses şartlarını, ürün maliyetlerini ve mekanik özellikleri etkilemesinden dolayı çok önem arz etmektedir.



TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans Tez çalışmam süresince desteğini esirgemeyen, görüş ve bilgisiyle değerli danışmanım Prof.Dr. Tunç TÜKEN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Kıymetli bilgileriyle ve yardımlarıyla bana destek olan Prof.Dr. Selahattin SERİN'e, teşekkürlerimi sunarım.

Uzun yıllardır çalışmakta olduğum Seçil Kauçuk firmasında bana bu çalışmaları yapmam için destek veren Genel Müdürümüz Seçil KOÇ DOĞAN'a, Satın Alma Direktörü Sedat ERGEZER'e, Teknik İşler Direktörü Levent KARAKELLE'ye teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma hayatımda aile gibi olduğum Ar-Ge Müdürlüğü departmanında tüm çalışma arkadaşlarıma ve tez çalışmalarım süresince benden yardımlarını esirgemeyen Ar-Ge Laboratuvar Mühendisi Suzan ÇİFTÇİ ve Ar-Ge laboratuvar analisti Volkan ÇALIŞKANOĞLU'na çok teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca maddi, manevi her konuda bana destek olan annem Kevser ve babam İlhan KOÇ'a teşekkür ederim.

Hayatımın her alanında, her anımda yanımda olan, manevi desteklerini esirgemeyen, her anlamda bana inanarak güç veren ve beni destekleyen, her zaman benim mutlu olmamı sağlayan eşim Mehmet Tefik YILDIRIM ve biricik kızım İpek YILDIRIM 'a çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT.....	II
GENİŞLETİLMİŞ ÖZET	III
TEŞEKKÜR.....	VII
İÇİNDEKİLER	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	XII
ÇİZELGELER DİZİNİ	XVI
SİMGELER ve KISALTMALAR	XVIII
1. GİRİŞ	1
1.1. Polimerler	1
1.1.1. Monomer ve Polimer Kavramları	1
1.1.2. Polimerlerin Sentezi	3
1.1.2.1. Basamaklı Polimerizasyon	4
1.1.2.2. Katılma Polimerizasyonu	6
1.1.3. Polimerizasyon Teknikleri	9
1.1.4. Polimere Yönelik Bazı Kavramlar ve Özellikler	10
1.1.4.1. Homopolimer, Kopolimer, Terpolimer Kavramları	10
1.1.4.2. Mol Kütlesi.....	10
1.1.4.3. Polimerizasyon derecesi	11
1.1.4.4. Polimerlerin Isı Karşısındaki Davranışı	12
1.1.4.5. Camsı Geçiş Sıcaklığı.....	14
1.1.5. Polimerlerin sınıflandırılması.....	15
1.1.5.1. Termoplastikler	15
1.1.5.2. Termosetler.....	16
1.1.5.3. Termoplastik Elastomerler	17

1.1.5.4. Elastomerler.....	17
1.2. Kauçuk.....	18
1.2.1. Kauçuğun tarihsel gelişimi.....	18
1.2.2. Kauçukların sınıflandırılması.....	20
1.2.2.1. Doğal Kauçuk (NR).....	25
1.2.2.2. EPDM Kauçuk	27
1.3. Vulkanizasyon	30
1.3.1. Vulkanizasyon Tanımı	30
1.3.2. Vulkanizasyon Ölçümü.....	33
1.3.3. Kükürt Vulkanizasyon Akseleratörleri.....	33
1.3.3.1. Kükürt Vulkanizasyon Akseleratörlerin Sınıflandırılması	34
1.3.3.1.1. Sülfenamidler	35
1.3.3.1.2. Tiazoller	36
1.3.3.1.3. Guanidinler:.....	37
1.3.3.1.4. Thiuramlar.....	37
1.3.3.1.5. Dithio Karbamatlar.....	38
1.4. KAUÇUK KARIŞIMI	39
1.4.1. Dolgular	39
1.4.1.1. Karbon Siyahları.....	41
1.4.1.2. Siyah Olmayan Diğer Dolgular	42
1.4.2. Plastifiyanlar (Yağlar);.....	44
1.4.3. Kauçuk Karışımı Üretim Metodları	44
1.4.3.1. Açık Mil (İki Silindirli Miller) :	45
1.4.3.2. Kapalı Karıştırıcılar (Banbury):	46
1.4.4. KAUÇUK KARIŞIMI VULKANİZASYON TEKNİKLERİ:	48
1.4.4.1. Pres Vulkanizasyon	49

1.4.4.2. Açık Vulkanizasyon	50
1.4.4.3. Sürekli Vulkanizasyon.....	50
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	53
3. MATERYAL VE METOT	59
3.1. Material.....	59
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar	59
3.1.2. Kullanılan Cihazlar	59
3.2. Metot.....	64
3.2.1. Kauçuk karışım reçete kombinasyonlarının oluşturulması	64
3.2.2. Kauçuk Karışımlarının hazırlanması.....	66
3.2.3. Uygulanan Testler	67
3.2.3.1. Vulkanizasyon Öncesi Uygulanan Testler	67
3.2.3.1.1. Rheometre Testi	67
3.2.3.2. Vulkanizasyon Sonrası Uygulanan Testler.....	68
3.2.3.2.1. Sertlik Testi	69
3.2.3.2.2. Kopma mukavemeti ve Kopma Uzama testi.....	70
3.2.3.2.3. Kalıcı Deformasyon Testi	71
3.2.3.2.4. Yırtılma Dayanımı Testi	72
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	73
4.1. Rheometre Test Sonuçları.....	73
4.2. Vulkanizasyon Sonrası Uygulanan Testler.....	81
4.2.1. Sertlik Testi sonuçlarının incelenmesi	84
4.2.2. Kopma mukavemeti ve kopma uzaması testi sonuçlarının incelenmesi.....	85
4.2.3. Yırtılma Dayanımı testi sonuçlarının incelenmesi	87
4.2.4. Kalıcı Deformasyon testi sonuçlarının incelenmesi.....	89
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	93

KAYNAKLAR	97
ÖZGEÇMİŞ	101



Şekil 1.1.	Monomer molekülleri polimerizasyon tepkimeleriyle birbirine bağlanarak polimer molekülünü oluştururlar.	2
Şekil 1.2.	Makromoleküllerin konfigürasyonu.....	3
Şekil 1.3.	Etilen glikol ve asetik asitten etilen glikol diasetat oluşumu	5
Şekil 1.4.	(n)Diol ve (n)dikarboksilik asitten poliester oluşumu.....	6
Şekil 1.5.	Katılma polimerizasyonu ve basamaklı polimerizasyonda mol kütlesinin zamanla değişimi	7
Şekil 1. 6.	Radikalik katılma polimerizasyonunun ilerleyişi . Akrilonitrilin polimerizasyonu örnek alınmıştır.	8
Şekil 1.7.	Kopolimerlerin konfigürasyonu	10
Şekil 1.8.	Amorf ve yarı kristal polimerlerde ısı geçişler sırasında gözlenen davranış değişiklikleri.	13
Şekil 1.9.	Camsı geçiş sıcaklığı yakınında kauçuğun hacimsel davranışı.	15
Şekil 1.10.	Termoplastik elastomerlerin faz yapısı.	17
Şekil 1. 11.	1,4 Poliizoprenin Olası Konfigürasyonları.....	26
Şekil 1. 12.	EPM'nin sentezi	27
Şekil 1. 13.	EPDM sentezinde kullanılan temel Dienler.	27
Şekil 1. 14.	EPDM yapısal formülü.....	28
Şekil 1. 15.	Vulkanizasyon Mekanizması.....	31
Şekil 1. 16.	CBS, TBBS ve MBS Yapıları	36
Şekil 1. 17.	MBT, MBTS ve ZMBT Yapıları.....	37
Şekil 1. 18.	DPG ve DOTG Yapıları.	37
Şekil 1. 19.	TMTD ve TMTM Yapıları.....	38
Şekil 1. 20.	ZDEC, ZDBC ve ZDMC Yapıları.....	38
Şekil 1. 21.	Açık mil Şematiği.....	45
Şekil 1. 22.	İntermesh rotora sahip Şematiği.....	48

Şekil 1. 23. Prosesin Etkileri.	49
Şekil 1. 24. Pres vulkanizasyon Çeşitleri	50
Şekil 3.1. Laboratuvar tipi internal Banbury https://hfmixinggroup.com/fileadmin/masterTemplate/Resources/Public/Flippgingbook/catalogue/en/files/assets/common/downloads/publication.pdf?uni=60d740bb080cb79911a2954627896a8d	60
Şekil 3. 2. Laboratuvar mili http://www.rpmmach.com/kaucuk-hamur-makineleri-silindir/kaucuk-laboratuvar-hamur-makinesi/	61
Şekil 3.3. Alpha MDR 2000 http://www.alpha-technologies.com/docs/default-source/default-document-library/alpha_mdr2000.pdf	61
Şekil 3. 4. .Laboratuvar Presi http://www.ugursanpres.com/web/sayfa3.php?mainID=10&botID=29	62
Şekil 3. 5. Shore A cihazı https://bareiss.de/en/produkte/haertepruefung/shore-hp.php	62
Şekil 3. 6. Ünlversal Test cihazı https://www.zwickroell.com/tr-tr/malzeme-test-cihazlar%C4%B1/proline	63
Şekil 3. 7. https://www.labor.com.tr/BINDER-ED-53-ETUV-5-300-C,PR-157.html	63
Şekil 3. 8. Kalıcı Deformasyon Test Aletleri	64
Şekil 3. 9. MDR Rheometre.	68
Şekil 3. 10. Tip 2 test numunesi.	70
Şekil 3. 11. Yırtılma Dayanımı test numunesi.....	72
Sekil 4. 1. Rheometre testi sonucu elde edilen vulkanizasyon eğrisi.	74
Sekil 4.2. S1,S2,S3 karışım reçetelerine ait rheometre eğrisi.....	76
Sekil 4.3. S4,S5,S6 karışım reçetelerine ait rheometre eğrileri	78
Sekil 4.4. S7,S8,S9 karışım reçetelerine ait rheometre eğrileri	79
Sekil 4. 5. S10, S11 karışım reçetelerine ait rheometre eğrileri	79

Sekil 4.6.	S1, S2,S3 karışım reçetelerine ait sertlik değerleri.....	84
Sekil 4. 7.	S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11 karışım reçetelerine ait sertlik değerleri.....	84
Sekil 4.8.	S1, S2,S3 karışım reçetelerine ait kopma mukavemeti değerleri	85
Sekil 4.9.	S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11 karışım reçetelerine ait kopma mukavemeti değerleri	86
Sekil 4.10.	S1, S2,S3 karışım reçetelerine ait kopma uzaması değerleri.....	86
Sekil 4. 11.	S1, S2,S3 karışım reçetelerine ait yırtılma dayanım değerleri	88
Sekil 4. 12.	S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11 karışım reçetelerine ait yırtılma dayanım değerleri	88
Sekil 4. 13.	S1, S2,S3 karışım reçetelerine ait deformasyon değerleri.....	89
Sekil 4. 14.	S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11 karışım reçetelerine ait ait deformasyon değerleri.....	90



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1.	Polimer zincirinin gruplandırma ve kodlaması	21
Çizelge 1.2.	Malzeme gereklilikleri için kullanılan kauçuk çeşitleri	22
Çizelge 1.3.	Akseleratör Gruplarının Sınıflandırılması	34
Çizelge 1.4.	Genel Kauçuk formülasyonu	39
Çizelge 1.5.	Karbon Siyahlarının özelliklerine göre sınıflandırılması	42
Çizelge 1.6.	Dolgu Maddelerinin Karakterizasyonu	43
Çizelge 3.1.	Birincil akseleratörler ve ikincil akseleratörler ile EPDM Kauçuk karışım reçeteleri	65
Çizelge 3.2.	Farklı kükürt oranlarında birincil akseleratörler ve ikincil akseleratörler ile EPDM Kauçuk karışım reçete kombinasyonları	66
Çizelge 4.1.	S1, S2, S3 Karışım reçeteleri rheometre test sonuçları	75
Çizelge 4.2.	S4,S5,S6, S7,S8,S9, S10,S11 Karışım reçeteleri rheometre test sonuçları	78
Çizelge 4.3.	S1,S2,S3 karışım reçetelerine ait mekanik özellikler	82
Çizelge 4.4.	S4,S5,S6, S7,S8,S9, S10,S11 karışım reçetelerine ait mekanik özellikler	83



SİMGELER ve KISALTMALAR

EPDM	: Etilen Propilen Dien Monomer
Tg	: Camısı Geçiş Sıcaklığı
Te	: Polimer Erime Sıcaklığı
TPE	: Termoplastik Elastomer
Tm	: Kristal Erime Noktası
EPM	: Etilen Propilen Monomer
NBR	: Nitril Kauçuk (Akrilonitril-bütadien Kopolimeri)
NR	: Doğal Kauçuk
CR	: Kloropren Kauçuk
ENB	: Etilen Norbornen
ZnO	: Çinko oksit
CBS	: N-sikloheksil-2 Benzotiazolsülfenamid
TBSS	: N-tert-butil-2-Benzotiazolensülfenamid
MBS	: 2-(4-morfolinotiyo) Benzotiazol
MBT	: 2-merkaptobenzotiazol
MBTS	: 2,2'-Ditiobisbenzotiazol
ZMBT	: Çinko 2-merkaptobenzotiazol
DPG	: Difenil guanidin
DOTG	: Di-o-tolil guanidin
TMTD	: Tetramethyl thiuram disulfit
TMTM	: Tetramethyl thiuram monosulfit
ZDEC	: Çinko dietildithiokarbamat
ZDBC	: Çinko dibutildithiokarbamat
ZDMC	: Çinko dimetildithiokarbamat
PHR	: Per Hundred Rubber
DBP	: Dibütil phtalat
DOP	: Dioktil phtalat

DIOP	: Diizoktil phtalat
DINP	: Diisononil phtalat
ts2	: Scorh zamanı
ML	: Minumum tork
MH	: Maksimum tork
t50	: Minimum maksimum tork arasındaki farkın % 50 'ye ulaşması için gereken zaman
t90	: Minimum maksimum tork arasındaki farkın % 90 'ye ulaşması için gereken zaman
ts2	: Scorh zamanı
Mpa	: Megapascal
D	: Kalıcı deformasyon değeri
H0	:Test numunesi ilk kalınlık
H1	: Test numunesinin test sonrası kalınlığı
HS	: Ara parça yüksekliği

1. GİRİŞ

1.1. Polimerler

Polimerler, çok sayıda çok daha küçük molekülün birbirine bağlanmasıyla oluşturulan makromoleküllerdir. Polimer molekülleri oluşturmak için birbirleriyle birleşen moleküller monomerler olarak adlandırılır ve bir araya getirdikleri reaksiyonlar polimerizasyon olarak adlandırılır. Bir polimer molekülünde birbirine bağlanmış yüzlerce, binlerce, on binlerce veya daha fazla monomer molekülü olabilir. (ODIAN,2004).

1930 lardan başlamak üzere, özellikle 2. Dünya Savaşı'ndan sonra, insanlar tarafından yapılmış ürünlerin çeşitliliğinde belirgin bir artış gösterir. Bunun nedeni, polimer kimyasındaki gelişmelere bağlı olarak değişik plastik, lif, elastomer türlerinin sentetik yöntemlerle üretilmesi ve kullanıma sunulmasıdır. Temel yapıları polimer olan bu malzemelerin, insanların yaşamlarını kolaylaştırıcı etkileri günümüzde de hızla sürmektedir. (Saçak, 2002).

Günümüzde ; Polimerler etrafımızda. Besinlerimizi yetiştirdiğimiz toprak, yediğimiz besinler gibi büyük oranda polimeriktir. Saçların ve tırnaklarımızın, cildimizin, kemiklerin, tendonların ve kasların, çoraplarımız, ayakkabılarımız, gözlüklerimiz, iç çamaşırlarımız; sabah gazetesi; otomobillerin, uçakların, kamyonların, teknelerin, uzay gemilerinin ana bölümleri; sandalyelerimiz, atık kağıt sepetleri, kalemler, masalar, resimler, antrenörler, perdeler, cam pencereler; sürdüğümüz yollar, içinde yaşadığımız evler ve çalıştığımız binalar; Ambalajlar - tümü ya tamamen polimeriktir ya da çok miktarda polimerik malzeme içerir. (Carraher, 2003).

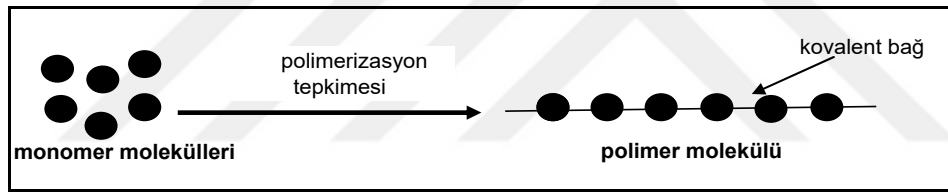
1.1.1. Monomer ve Polimer Kavramları

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

Polimer ise, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu iri molekülün adıdır. Polimer kelimesi, çok anlamına gelen –poly-ve tanecik, küçük parça anlamına gelen –meros-kelimelerinden türemiştir. (Saçak ,2002).

Polimer kelimesi, sırasıyla, birçoğunu ve bir kısmını ifade eden Yunan poli ve merosundan türetilmiştir. Bazı bilim adamları polimer yerine makromolekül veya büyük molekül kelimesini kullanmayı tercih etmektedir. Diğerleri doğal olarak oluşan polimerlerin veya biyopolimerlerin ve sentetik polimerlerin farklı derslerde çalışılması gerektiğini savunmaktadır. (Carragher, 2003).

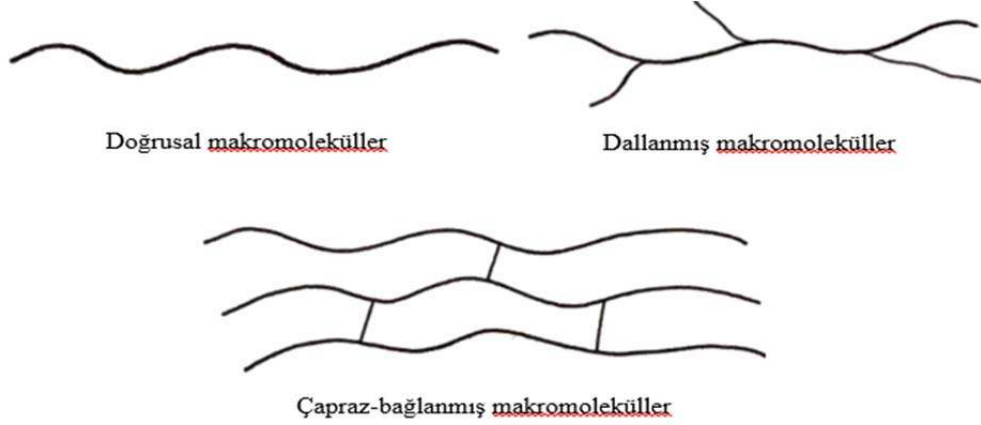
Monomer molekülleri, Şekil 1 de basit olarak gösterilen polimerizasyon tepkimeleri üzerinden polimer molekülüne dönüşürler. Bir polimer molekülünde onlarca, yüzlerce, binlerce monomerden gelen birim bulunabilir (Saçak,2002).



Şekil 1.1 . Monomer molekülleri polimerizasyon tepkimeleriyle birbirine bağlanarak polimer molekülünü oluştururlar (Saçak,2002).

Monomerlerden oluşan uzun polimer molekülü bir zincire monomer molekülleri ise zinciri oluşturan halkalara benzetilebilir. Bu nedenle, polimer molekülü yerine polimer zinciri kavramı kullanılır. Polimer molekülleri için büyüklüklerinden dolayı makromolekül adlandırması da sıkça yapılmaktadır.

Polimer zincirlerinin fiziksel şekli göz önüne alınarak doğrusal, dallanmış veya çapraz bağlanmış olabilir. Bir polimerin özellikleri temel olarak makromoleküllerin uzunluğuna, konfigürasyonuna, aralarındaki etkileşiminin derecesine ve fonksiyonel grupların varlığına veya yokluğuna bağlıdır.



Şekil 1.2. Makromoleküllerin konfigürasyonu (KHAIRI, N., 1993).

1.1.2. Polimerlerin Sentezi

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

- Basamaklı polimerizasyon
- Katılma polimerizasyon

adları verilen iki temel polimerizasyon yöntemi altında toplanırlar.

Basamaklı polimerizasyonda polimerizasyon ortamında bulunan her molekül birbiri ile tepkimeye girebilir. Polimer zincirleri adım adım ve yavaş bir şekilde büyürler ve yüksek mol kütleli polimer polimerizasyonunun sonlarına doğru elde edilir. Katılma polimerizasyonunda ise monomerler aktif merkezlere birer birer katılarak polimer zincirlerini büyütürler, polimerizasyon süresince zincir büyüklüğü fazla değişmez. Basamaklı polimerizasyon üzerinden elde edilen polimerlere basamaklı polimerler, katılma polimerizasyonu ile elde edilen polimerlere katılma polimerleri denir.(Saçak, 2017).

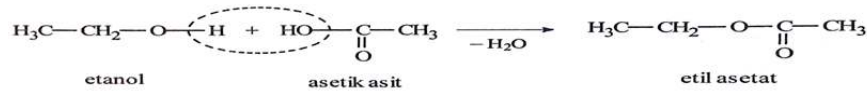
1.1.2.1. Basamaklı Polimerizasyon

Basamaklı polimerleri kondensasyon, Micheal katılması, Friedel-Crafts katılması, Diels-Alder katılması, ürean oluşumu türü organik tepkimelerle hazırlanabilir. tepkimeleri gibi tepkimelerle sentezlemek olasıdır. Kondensasyon tepkimeleri basamaklı polimerlerin laboratuvarlarda sentezine veya ticari üretimine en uygun tepkimedir. Bu nedenle basamaklı polimerizasyon yerine çoğu kez kondensasyon polimerizasyonu, basamaklı polimer yerine kondensasyon polimeri kavramları da kullanılır.

Kondensasyon tepkimelerinin genel tanım, fonksiyonel grupları bulunan iki molekülün aralarından küçük bir molekül ayrılarak birleşmesi şeklinde yapılır. Fonksiyonel grup, bir molekülün kimyasal tepkimelerde yer alan kısmını tanımlar.

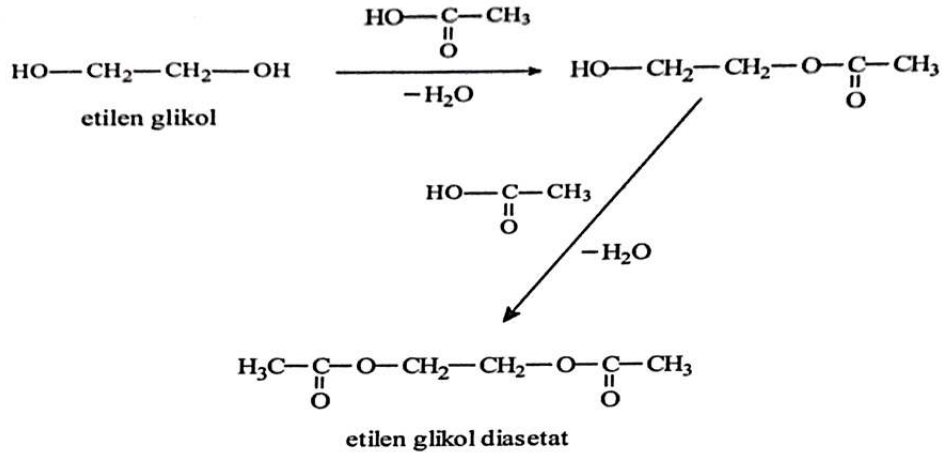
Kondensasyon tepkimelerine katılan moleküllerde genellikle –OH, -COOH, -NH₂ gibi fonksiyonel gruplar bulunur ve kondensasyon sırasında H₂O, NH₃ gibi küçük bir molekül ayrılır.

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



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

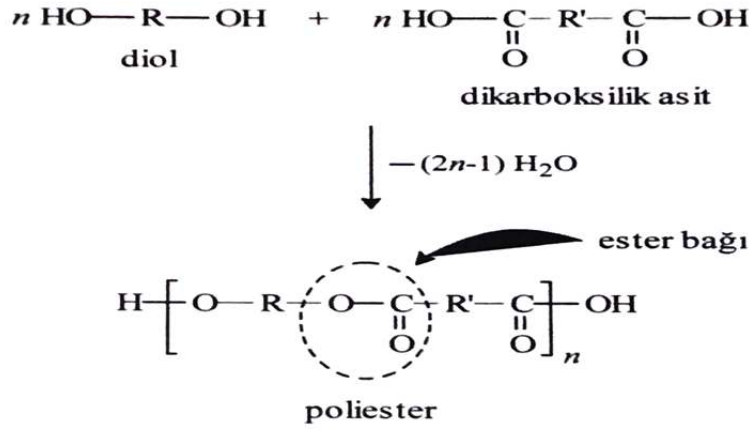
Alkol veya karboksilik asitten birisi bifonksiyonel seçilirse, örneğin etil alkol yerine etilen glikol kullanılırsa, yukarıdaki kondensasyon tepkimesi basamakları üzerinden bir adım daha ilerler.



Şekil 1.3. Etilen glikol ve asetik asitten etilen glikol diasetat oluşumu (Saçak , 2017)

Tepkimeyle daha yüksek mol kütleli bir ester olan etilen glikol diasetat elde edilmiştir. Ancak, etilen glikol diasetat da ileri kondensasyon tepkimesine girebilecek fonksiyonel grup yoktur ve tepkime bu adımdan öteye gidemez. Çıkış maddelerinin her ikisinin de bifonksiyonel seçilmesi halinde (diol ve karboksilik asit gibi) her bir tepkime adımında oluşan yeni molekül iki fonksiyonel grup taşıyacaktır.

Bu fonksiyonel grupların her ikisi –OH veya –COOH olabileceği gibi birisi –OH diğeri –COOH olabilir. Böyle bir molekül kondensasyonu sürdürebilir ve sonuçta aşağıda verilen genel tepkimeye uygun olarak yüksek mol kütleli polimer(poliester) sentezlenir.

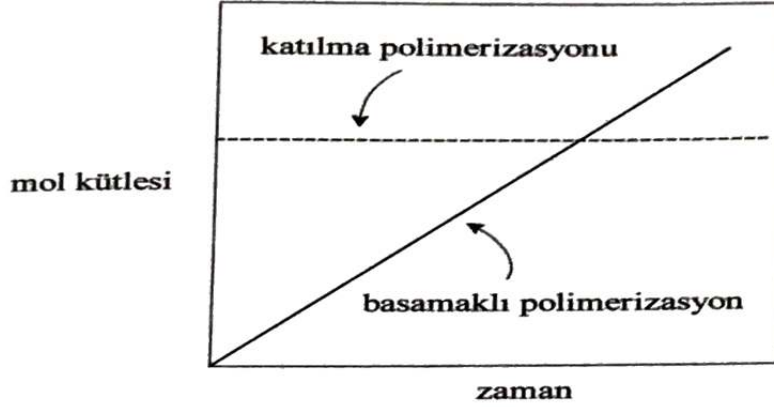


Şekil 1.4. . (n)Diol ve (n)dikarboksilik asitten poliester oluşumu (Saçak , 2017)

Yukarıda verilen poliester sentez tepkimesinde, farklı fonksiyonel gruplar taşıyan iki ayrı molekülden çıkılarak polimere geçilmiştir. Basamaklı polimerizasyonunda polimer zincirleri, fonksiyonel gruplar üzerinden ilerleyen tepkimeler ile adım adım ve yavaş bir şekilde büyürler. Polimerizasyonun başlamasından sonra belli aşamada ortamda monomer gibi küçük moleküller kalmaz, yüksek mol kütleli polimer ise ancak polimerizasyon sonlarına doğru elde edilir. Bu davranışlar basamaklı polimerizasyonun tipik özellikleridir.

1.1.2.2. Katılma Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonunda monomer molekülleri aktif bir merkeze birer birer katılarak polimer zincirini oluştururlar. Zincir büyümesi ve sonlanması birlikte ilerlediği için polimerizasyonun her aşamasında ortamda yalnız yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur. (Şekil 1.5).



Şekil 1.5. Katılma polimerizasyonu ve basamaklı polimerizasyonda mol kütlesinin zamanla değişimi (Saçak ,2017)

Katılma polimerizasyonunu başlatma yöntemlerinden birisi, serbest radikallerden (çiftleşmemiş elektronu bulunan bileşikler) yararlanmaktır (radikalik katılma polimerizasyonu). Serbest radikaller kimyasal maddeler kullanılarak veya ısı, ışın, gibi fiziksel etkenlerden yararlanılarak polimerizasyon ortamında oluşturulabilir.

Benzoil peroksit (BPO) iyi bir başlatıcıdır ve benzen, toluen gibi çözücülerde hazırlanan çözeltileri 70-80 °C dolayına ısıtıldığında aşağıdaki tepkimeyle parçalanarak yeterli sayıda benzoil oksid radikali üretir.

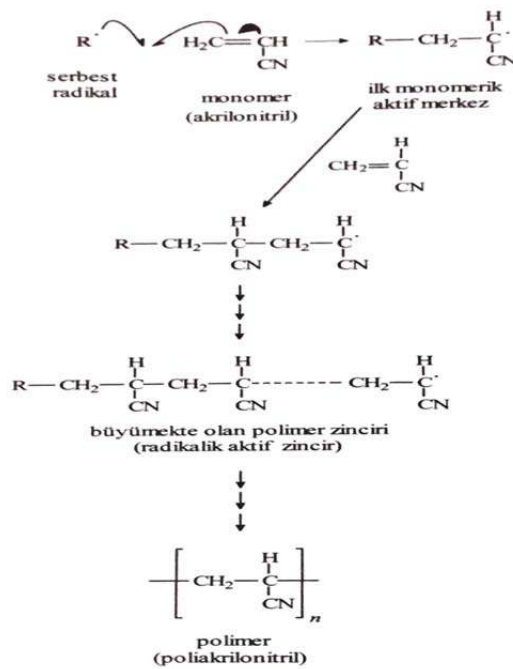
Benzoil oksid radikali ortamda akrilonitril gibi bir vinil monomeri bulunduğunda (kısaca R') monomerin n-elektronlarının birisi üzerinden monomerle birleşerek ilk monomerik radikali oluşturur (Şekil 2.5). Yeni radikalik aktif merkez ikinci bir monomeri benzer şekilde katar ve polimerizasyon, monomerlerin radikalik aktif zincire ard arda katılmasıyla ilerler. Basamaklı polimerizasyonda, polimerizasyon ortamında bulunan her boy molekül birbirleriyle tepkimeye girerek zinciri büyütürken, katılma polimerizasyonunda büyüme tepkimeleri yalnız aktif zincirler ve monomer molekülleri arasındadır.

Aktif polimer zincirleri sonlanma tepkimeleri adı verilen tepkimelerle aktifliklerini yitirirler. Sonlanma tepkimeleri farklı tanecikler arasında

ilerleyebilmektedir. Örneğin aktif iki zincir, uçlarındaki radikaller üzerinden birleşerek sonlanabilirler ve monomer katma yeteneği olmayan kendilerinden daha uzun bir ölü polimer zincirine dönüşebilirler.

Aktif zincirlerin birisinden diğerine bir atomun aktarılması (genelde hidrojen atomu), bir başka sonlanma tepkimesi türüdür.

Olefinler(alkenler), asetilenler, aldehitler veya diğer benzeri bileşikler katılma polimerizasyonu ile polimerleşmeye yatkın bileşikleridir. (Şekil 2.5). Özellikle vinil klorür, akrilonitril gibi vinil bileşikler (CH₂=CHR) katılma polimerizasyonuna yatkındır. Viniliden klorür, metil metakrilat, α-metil stiren türü viniliden bileşikler de (CH₂=CRR veya CH₂=CRR') bu yöntemle polimerleşebilirler.



Şekil 1.6. . Radikalik katılma polimerizasyonunun ilerleyişi . Akrilonitrilin polimerizasyonu örnek alınmıştır. (Saçak , 2017)

Katılma polimerizasyonu radikaller dışında iyonik karakterdeki aktif merkezler üzerinden de gerçekleştirilebilir.(iyonik katılma polimerizasyonu).İyonik katılma polimerizasyonu zincir büyümesini sağlayan aktif merkezin türüne göre ayrıca katyonik katılma polimerizasyonu ve anyonik katılma polimerizasyonu olarak iki başlık altına incelenir.

1.1.3. Polimerizasyon Teknikleri

Ticari polimerlerin önemli bir kısmı radikalik katılma polimerizasyonu üzerinden üretilmektedir. Radikalik katılma polimerizasyonu tepkimeleri genelde ekzotermik olduklarından polimerizasyonun gerçekleştirildiği reaktörler veya kaplar ısınır. Bu nedenle açığa çıkan polimerizasyon ısısının sistemden sürekli uzaklaştırılması gerekir ve ısı aktarımı bazı uygulamalarda sorun yaratır. Ayrıca polimer çözeltilerinin viskoziteleri de çok yüksektir. Yüksek Viskozite ısı aktarımını sınırlama yanında sistemin karıştırılmasını zorlaştırır. Polimerizasyon tepkimelerinin istenmeyen ısı aktarım ve yüksek viskozite sorunları, yüksek dönüşümlerin gerekmediği ticari üretimlerde ya da küçük miktarlarla çalışılan araştırma laboratuvarlarında önemli değildir. Büyük ölçeklerde üretim yapılan endüstriyel sistemlerde ise aşılması gerekli öncelikli iki sorun, yeterli ısı aktarımının sağlanması ve yüksek viskozitenin giderilmesidir. Bu zorluklar endüstride, polimerizasyon ortamının özelliklerinin değiştirildiği farklı polimerizasyon teknikleri uygulanarak giderilir. Polimerlerin üretiminde kullanılan endüstriyel teknikler, polimerizasyon ortamının özelliklerine bağlı olarak kendi içlerinde aşağıdaki başlıklar altında incelenebilir.

- yığın polimerizasyonu
- çözelti polimerizasyonu
- süspansiyon polimerizasyonu
- emülsiyon polimerizasyonu
- ara-yüzey polimerizasyonu

1.1.4. Polimere Yönelik Bazı Kavramlar ve Özellikler

1.1.4.1. Homopolimer, Kopolimer, Terpolimer Kavramları

Homopolimer, tek bir monomerden çıkarak sentezlenen polimerlere verilen addır. Örneğin, saf haldeki polietilen, polistiren homopolimer olarak adlandırılır.

Kopolimerler, zincirlerinde kimyasal yapısı farklı birden fazla monomer birimi (örneğin A ve B) bulunan polimerlerdir. A ve B türü iki monomerden sentezlenen bir kopolimerde birimleri rastgele, ardışık veya bloklar halinde yer alabilirler (KHAIRI, N. 1993).

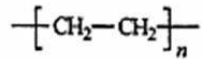
-A-B-B-A-A-A-B-A-B-B-B-	-A-A-A-A-B-B-B-B-B- A-A-A-
Rastgele kopolimer	Blok kopolimer
-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-	
Ardışık kopolimer	

Şekil 1.7. Kopolimerlerin konfigürasyonu (KHAIRI, N., 1993.)

Kopolimer zincirlerinde kimyasal yapıları farklı üç monomer bulunur ise(örneğin A,B ve C) Terpolimer olarak adlandırılırlar.

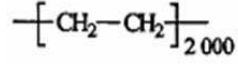
1.1.4.2. Mol Kütlesi

Polietilenin



şeklinde verilen kimyasal yapısında, parantez dışındaki sağ altta yer alan -n— simgesi, 1 tane polietilen molekülünde bulunan ortalama yinelenen birim sayısına karşılık gelir.

Örneğin herhangi bir polietilen örneği,



Biçiminde gösterilir ise, 1 polietilen zincirinin ortalama 2 000 tane etilen molekülünün birleşmesiyle oluştuğu anlaşılır ve böyle bir polietilen örneğindeki polimer zincirinin (molekülünün) kütlesi ve polimerin mol kütlesi aşağıdaki adımlar izlenerek hesaplanır.

Etilenin mol kütlesi (28 g/mol) Avogadro sayısına (NA) bölüldüğünde, 1 etilen molekülünün kütlesi elde edilir. Her bir polimer zincirde, bu kütleyle sahip ortalama 2 000 tane birim bulunacağından polietilenin 1 molekülünün kütlesi,

28

— x 2000

NA

işlemine eşittir.

1 mol polimer, Avogadro sayısı kadar polimer zinciri anlamına gelir ve,

28

————><2000xNA

NA

28 x 2000 = 56 000 g/mol

işlemleriyle polietilenin mol kütlesi (Mp) 56 000 g/mol olarak elde edilir. Bu değer, polimer zincirlerinin sayısı göz önüne alınarak hesaplandığından polietilenin sayıca-ortalama mol kütlelerine (Mn) karşılıktır ve birimi g/mol'dür.

1.1.4.3. Polimerizasyon derecesi

Polimerizasyon derecesi kavramı, katılma polimerleri, tek veya iki çıkış maddesinden sentezlenen basamaklı polimerler için farklı değerlendirilir. Katılma polimerlerinde polimerizasyon derecesi (Dp) tanımı, zincir başına düşen ortalama

monomer molekülü sayısı (yinelenen birim veya monomer kalıntısı sayısı) şeklinde yapılır. Bu tanım gereği, katılma polimerlerinde yinelenen birim sayısına karşılık gelen $-n-$ simgesi aynı zamanda polimerizasyon derecesine karşılık gelir. Polimerlere yönelik verilen polimerizasyon derecesi değerleri, mol kütlesine benzer şekilde ortalama sayılardır.

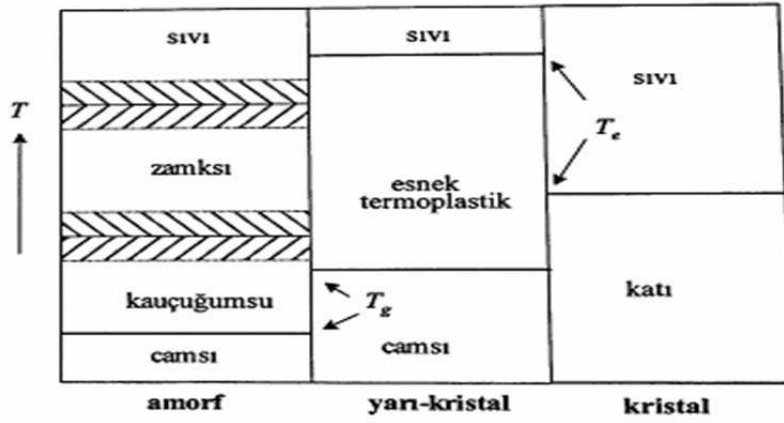
1.1.4.4. Polimerlerin Isı Karşısındaki Davranışı

Polimerler, polimer örgüsü içerisinde düzenli bir şekilde istiflenerek kristal yapıda bölgeler oluşturabilmektedir. Bazı polimerler enjeksiyon, ekstruzyon vb yöntemlerle şekillendirilirken belli düzeyde kristallenirler. Ancak bu şekillendirme işlemleri sırasında büyük polimer moleküllerinin tamamının bir düzen içerisinde paketlenerek tam kristal yapı vermesi beklenemez. Bu nedenle, çeşitli amaçlar için kullanılan endüstriyel polimerler amorf veya yarı-kristalindirlirler. Yarı-kristal polimerlerin genel örgüsü, amorf faz içerisinde dağıtılmış küçük kristal bölgelerden oluşan bir sisteme benzer. Poli(vinil klorür), polistiren gibi tam amorf ticari polimerler bulunmakla birlikte, tam kristal yapıdaki polimer örnekleri (polimer tek kristali) yalnız laboratuvarlarda uygun koşullarda hazırlanabilir.

Polimerlerin ısı karşısındaki davranışları, yapılarında amorf ya da kristal bölgelerin varlığına yakından bağlıdır. Amorf polimerler yeterince düşük sıcaklıklarda sert ve kırılğandır (cam

gibi). Böyle bir polimer ısıtıldığında camsı geçiş sıcaklığı (T_g) adı verilen bir ıcaklıkta yumuşar ve kauçuk özellikleri gösterir (poliizobütlen, polibütadien gibi). Polimerin camsı geçiş sıcaklığı üzerinde ısıtılması sürdürülürse; polimer, kauçuğumsu davranışı da bırakarak zamk görüntüsü üzerinden yeterince yüksek sıcaklıklarda sıvı halini alır. Ancak; kauçuğumsu, zamksı ve sıvı davranış değişiklikleri arasında kesin sıcaklık değerleri yoktur, geçişler derecelidir. Örneğin, amorf ve kırılğın olan cam, camsı geçiş sıcaklığına kadar ısıtıldığında yumuşamaya başlar, biraz daha yüksek sıcaklıklarda şekillendirilecek kıvama gelir, ileri ısıtmada sıvı gibi davranır.

Yarı-kristal polimerlerin örgüsünde amorf ve kristal bölgeler birlikte bulunur,
Bu polimerler camısı geçiş sıcaklıkları altında, amorf polimerler gibi kırılındırlar.



Şekil 1.8. Amorf ve yarı kristal polimerlerde ısı geçişler sırasında gözlenen davranış değişiklikleri.(Saçak , 2017)

Kırılgenlik özelliklerini camsı geçiş sıcaklığına kadar korurlar. Camsı geçiş sıcaklığı

geçildiğinde belli derecede yumuşaklık kazanmakla birlikte kristal yapılarından dolayı esnek termoplastik davranışa geçerler (polietilen, polipropilen gibi). Yapıdaki kristal bölgeler, amorf bölgeler için çapraz bağlayıcı g revı yaparak polimer örgüsünü sıkıca birarada tutar. Bu nedenle yarı-kristalin polimerler erime sıcaklığına kadar (T_e) esnek termoplastik özelliklerini değiştirmezler ve erime sıcaklığında kristal yapıları yıkılarak viskoz bir sıvı verecek şekilde erirler.

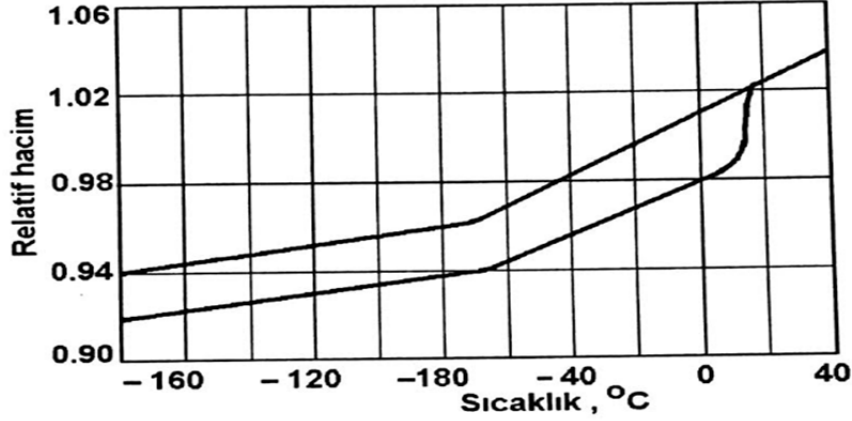
Tam kristal polimerler serttirler ve amorf bölgeler bulunmadığından camsı geçiş göstermezler. Erime sıcaklıklarına ulaşıldığında kristal yapı yıkılır ve polimer erir. Amorf, yarı-kristal ve

Yarı-kristal polimerlerde geçişler belirgin, amorf polimerlerde camsı geçiş dışındakiler derecelidir tam kristal polimerlerin yukarıda değinilen ısı geçişlerdeki davranışları şekil 1.8.de gösterilmiştir.

1.1.4.5. Camsı Geçiş Sıcaklığı

Tüm Amorf polimerler yeteri kadar düşük sıcaklıklarda sertlik, katılık ve kırılgenlik gibi özellikleri yönünden camsı karakterdirler.

Camsı halle ilgili bir özellik, hacimsel düşük genişleme katsayısıdır. Düşük katsayıyı, camsı geçiş sıcaklığı (T_g) denilen noktada, hacim-sıcaklık eğrisinin eğimi sonucu oluşur. Doğal kauçuk için bu davranış şekil 1.9 da görülmektedir. yüksek sıcaklık bölgesinde eğrinin eğimi (genleşme katsayısı) kauçuk için, (T_g) 'nin altında (-70) ise camsı karakterindedir. Aşa,đıda yer alan şekil bir olayı daha açıklar. Kısmen kristalin polimerlerde bulunan amorf bölgeler de camsı hal olarak kabul edilebilir ; bu durumda T_g 'nin kristallik derecesine bağlı olmadığı varsayılır. T_g ile ilgili büyüklük amorf miktarının azalması ile azalır. Sonuçta kristallik derecesi yüksek olan polimerlerde T_g 'nin saptanması zorlaşır.



Şekil 1.9. Camı geçiş sıcaklığı yakınında kauçuğun hacimsel davranışı(Beşergil, 2008).

1.1.5. Polimerlerin sınıflandırılması

Polimerler deformasyon özelliklerine Termoplastikler, Elastomerler, Termoplastik Elastomerler ve Termosetler olarak göre dört gruba ayrılırlar.

1.1.5.1. Termoplastikler

Termoplastikler günlük yaşamın önemli bir parçasıdır. Çok çeşitli endüstriyel uygulamalarda plastiklerin büyük oranda kullanılmasının sebeplerinden biri işlem kolaylıklarıdır. Termoplastik malzeme çapraz bağlı olmayan yüksek moleküler ağırlıklı bir polimerdir. Doğrusal veya dallanmış bir yapıda olabilir. Isıtma üzerine, termoplastikler yumuşatır ve erir, bu da plastik işleme ekipmanı kullanılarak şekillenmelerini sağlar. termoplastik malzeme uygun sıcaklık ile ısıtılma işlemi ile yeniden işlenebilirler.

Genel olarak, bir termoplastik, polimer davranışının camıdan serte değişme sıcaklığı olan cam geçiş sıcaklığının (T_g) konumu nedeniyle kauçuklu bir malzemeden farklıdır. Termoplastik malzeme oda sıcaklığının üzerinde bir T_g 'ye sahipken, bir kauçuk, oda sıcaklığının altında bir T_g 'ye sahiptir. T_g , en açık şekilde tanımlanması elastik modülün sıcaklık ile arasındaki ilişkinin değerlendirilmesidir.

Düşük sıcaklıklarda, malzeme en iyi camsı bir katı olarak tanımlanabilir. Yüksek bir modülü vardır ve bu durumda davranış ideal olarak tamamen elastik bir katı olarak karakterize edilir.

Termoplastikler, polimer zincirinin orf polimer ve aynı zamanda işleme koşullarına bağlı olarak amorf veya yarı-kristal yapıda olabilirler. Amorf polimerde zincir arası ilişki rastgele bir şekildedir. Polistiren amorf polimere bir örnektir. Polimer yapısı normal, düzenli bir yapıysa, polimer genellikle sıralı bir kristal yapıya sıkıca sarılabilir, ancak malzeme genellikle sadece yarı kristalli olacaktır. Polietilen ve polipropilen yarı-kristal yapıya örnektir. (HARPER, A. 2002).

1.1.5.2. Termosetler

Termosetler yüksek sıcaklıklara maruz kaldıklarında, çoğunlukla polimerizasyon olarak adlandırılan geri dönüşümsüz bir kimyasal reaksiyona girerler. Bu işlem kauçuk karışımlarının vulkanizasyon özelliklerine benzer. Termosetlerin makromolekülleri elastomer malzemeden çok daha güçlü bir şekilde çapraz bağlanır. (KHAIRI, N. 1993.).

Termoset polimerler şekillendirilmeden önce sıvı haldedirler. Önpolimer işleminden sonra oluşan sıvı reçine olarak bilinir. Bu nedenle termoset tanımlaması yerine termoset reçinesi tanımı daha çok kullanılır. (SAÇAK,1998). Reçinenin bir tanımı “herhangi bir sınıf katı, yarı katı veya sıvı organik maddedir, genellikle yüksek molekül ağırlıklı ve erime noktası olmayan doğal veya sentetik kökenli bir üründür.

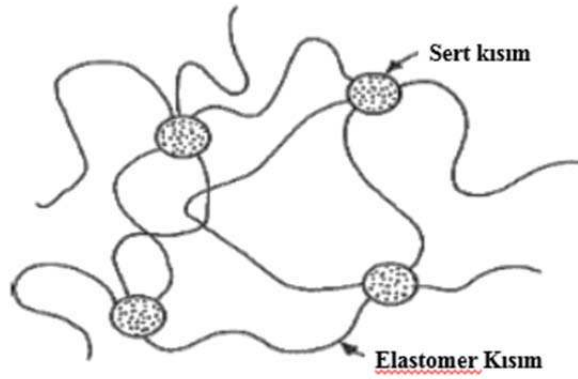
Her farklı reçine grubu, moleküler yapısına bağlı olarak kendi kimyasal özelliklere sahiptir. Her farklı reçine üyesi, moleküler yapısına ve homopolimer, kopolimerize edilmiş veya her ikisine birden dayanabilme kabiliyetine bağlı olarak kendi kimyasal özelliklerine sahiptir. Bu dönüşüm işlemi, termosetleri termoplastik polimerlerden ayırmayı temsil eder. (HARPER, A. 2002).

1.1.5.3. Termoplastik Elastomerler

Termoplastik elastomerler (TPE'ler), termoplastiklerin işlenebilirliğini ve vulkanize kauçuğun işlevsel performansını birleştiren polimerik malzemelerdir.

Sert camsı alanlardan ve yumuşak kauçuk bölümlerinden oluşan bir TPE'nin faz yapısı yer almaktadır.

TPE'lerin bu davranışı, düşük cam geçiş sıcaklığına (T_g) sahip, yüksek uzayabilirliğe sahip yumuşak ve elastik bölümleri ve yüksek bir T_g ve kristalin erime noktasına (T_m) sahip düşük genişletilebilirliğe sahip sert bölümleri içeren yapılara sahiptir.



Şekil 1. 10. Termoplastik elastomerlerin faz yapısı (De S. K. ,White J. R. 2002).

1.1.5.4. Elastomerler

Bir elastomer, ASTM Standardında tanımına göre oda sıcaklığında orjinal uzunluğunun en az iki katı kadar uzayabilen polimerik bir malzemedir ve kuvvetin kaldırılması üzerine orjinal boyuna dönen malzeme olarak tanımlanır. Daha yaygın olarak, bir elastomer genellikle elastik olan herhangi bir materyal olduğu düşünülür ve genel olarak, doğal kauçuğa benzer. Bu malzemeler bazen kauçuk olarak adlandırılır. Elastomerler, birincil olarak, sık aralıklarla birbirine bağlanmış, sargılı yaylara benzer şekilde spiral iplikler oluşturma eğiliminde olan büyük

moleküllerden oluşur. Küçük bir gerilme uygulandığında bu moleküller gerilme veya gerilme eğilimi gösterir iken, ek gerilmeler uygulanırken artan bir direnç sergiler. Bu özellik elastomerlerde, elastik bant tepkisi olarak tanımlanır. (SCHWEİTZER, 2006).

Elastomerler yüksek polimer zinciri elde etmek için düşük bir cam geçiş sıcaklığı ve yüksek polimer zinciri hareketliliğine sahiptirler. Deformasyon hızla ve tamamen geri dönüşümlü (elastik) olduğu için çapraz bağlama bir derece gereklidir. Bir elastomerin başlangıç modülü çok düşük olmalıdır ($<100 \text{ N cm}^2$), ancak bu uzama arttıkça modül oldukça hızlı bir şekilde artmalıdır; aksi takdirde, düşük gerilme durumunda kopmaya karşı hiçbir mukavemete ve dirence sahip olmayacaktır. (ODIAN, 2004).

Doğal veya sentetik olan elastomerlerin ihtiyaç duyulan özellikler çapraz bağlama ve güçlendirici inorganik dolgu maddelerinin (örneğin, karbon siyahı, silika) eklenmesi yoluyla bileşik ile elde edilir. Saf durumda elastomerler sıcakken sert ve yapışkan olma eğiliminde, soğukken sert ve kırılgandır. Elastomerleri daha güçlü, daha sert hale getirmek, yaşlanma özelliklerini iyileştirmek, onları renklendirmek, özel uygulama ihtiyaçlarını karşılamak ve spesifik özellikler kazandırmak için malzemeler ve vulkanize edici ajanlar da eklenir. (SCHWEİTZER, 2006).

1.2. Kauçuk

1.2.1. Kauçuğun tarihsel gelişimi

Ağaçlardan elde edilen doğal kauçuk, yirminci yüzyılın başlarında sentetik polimerlerin ortaya çıkmasına kadar tek kauçuk kaynağıydı. Avrupalılar Güney Amerika'ya ilk keşfettiklerinde yerel halkı, kabukları kesildiğinde belli ağaçlardan sızan bir malzemenin kurutulmasıyla yapılan ham zıplayan bir topa oynuyorlardı. Yerel olarak 'Cachuc' olarak bilinen halk arasında 'Ağlayan Ağaç' İspanyolca 'Cauchó', Fransızca Cauotchouc 've Almanca' Kautschuk 'türetilmiştir.

Malzemenin esnekliği ve su geçirmezlik özelliği, Avrupa'daki bilim adamlarının dikkatini çekti.

İngiliz bilim adamı Joseph Priestley "Kauçuk" kelimesini kullandı, çünkü malzeme kurşun kalem izlerini silebiliyordu. İlk günlerde, kauçuk ürünleri kışın sertleşen, yazın yumuşak ve yapışkan hale gelen termoplastikler gibi davrandı.

1839'da ABD'de Charles Goodyear, kauçuğun kükürtle ısıtıldığı zaman daha güçlü ve elastik olduğunu, ve daha sonrasında sıcaklık değişimlerine karşı artık duyarlı olmadığını keşfetti. Hemen hemen aynı anda, İngiltere'deki Thomas Hancock bağımsız olarak aynı keşif yaptı ve buna 'vulkanizasyon' denildi.

Hancock ayrıca kauçuk işleme makinelerinin tasarımında öncü olarak tanınmaktadır. İki silindiri değirmenlerde kauçuğu ezerek, kauçuğu yumuşak ve yapışkan hale gelmesini ve ezilmiş kauçuğun birçok parçasından eşyalar üretilenmiştir.

Organik kimyacılar bu dönemde büyük adımlar atarak, doğal kauçuğun parçalanması ile izoprenin (C_5H_8) elde edilebileceği bulmuşlardır.

1888 yılında İngiltere'de John Dunlop tarafından ilk havalı lastiğin patenti alındı. Ancak 1890 yılına kadar kauçuk üretimi çok yavaş ve maliyeti çok yüksekti. O yıllarda tek kauçuk kaynağı Güney Amerika'nın uzak ormanlarıydı.

1870'de Sir Henry Wickham, Brezilya'dan Hevea brasiliensis fidanlarını topladı. Bu fidanları Londra'daki Kew Bahçelerinde yetiştirdi ve sonra onları Seylan (Sri Lanka), Malay (Malezya) ve Hint-Çin (Vietnam) yetiştirilmeye başladı.

1920 yılına gelindiğinde, bu ülkeler dünyanın kauçuk tedarikinin yüzde doksanını sağladı.

Sentetik kauçuklar ilk kez 1930'larda Almanya'da üretildi.

İkinci Dünya Savaşı sırasında, doğal kauçuk tedarikinin kesintiye uğraması, Amerika Birleşik Devletleri endüstrisinin sentetik kauçukların toplu üretimi için yöntemler geliştirme zorunluluğuna neden olmuştur.

Amerika Birleşik Devletleri genel amaçlı ve araba lastiklerinde kullanılan SBR stiren-bütadien kauçuğu 1945 yılında 700.000 tonun üzerine çıkardı. 555.000

ton doğal kauçuk üretimine kıyasla 1946'da, dünya sentetik kauçuk üretimi 900.000'in üzerine çıktı.

Kükürt, Charles Goodyear ve Thomas Hancock tarafından kullanılmasından bu yana, çeşitli kimyasal yapılara sahip çeşitli sentetik kauçukların geliştirilmesi, diğer vulkanizasyon kimyasallarının gelişimine yol açmasına rağmen, başlıca vulkanize edici ajan olmuştur. Sadece kükürt ile olan vulkanizasyon çok yavaştı.

George Oenslager, vulkanizasyon işlemini hızlandırabilen ve kauçuğun elastik özelliklerini artırabilen organik hızlandırıcıları keşfetti. (De S. K. ,White J. R. 2002).

İlk kez akseleatörler Oenslager, Weiss, Molony, Bedford tarafından kullanılmıştır. Hepsinin ayrı araştırma ve sorumlulukları vardı. Anilin için Oenslager, Guanidin hızlandırıcıları için Weiss, ditiokarbamat hızlandırıcıları için Molony ve tiazoller için Bedford sorumluydu (YOUNG, J. 2005).

Yıllar geçtikçe kauçuğun modern hayata önemi artmıştır. Çoğunlukla, kauçuk bileşenler, otomobil parçalarında görünmeyen yerlerde ve birçok eşyada bileşen olarak kullanılmaktadır.

Kauçuk olmadan; günlük hayatımıza yardımcı olan otomobil, ayakkabılar, contalar, hortumlar, sızdırmazlık contaları özel birçok malzeme bize tanıdık gelen kolay kullanımlı şekilde olamazlardı.

1.2.2. Kauçukların sınıflandırılması

Tüm elastomer karışımları, karışımları oluşturan bileşenler ile oluşturulur. Bu bileşenler içerisinde en önemli bileşen kauçuktur, çünkü kauçuk ozon, yağ dayanımı, düşük sıcaklık esnekliğini, yanma davranışı gibi özelliklerin temel vulkanizasyon özelliklerini sağlar. Diğer bileşenler olan dolgu malzemeleri, plastifiyanlar, yaşlanma önleyici antioksidanlar gibi malzemeler son ürünü etkileyen malzemelerdir. Kauçukların diğer malzemeler ile kombinasyonu ile geliştirilmiş, spesifik özelliklere sahip karışımlar geliştirilebilir.

Elastomerik malzemeler üretmek için kullanılan kauçuklar kimyasal bileşimlerine göre ISO standardı ISO1629 veya ASTM D 1418 standardına göre tanımlanırlar. (KHAIRI, N., 1993).

ASTM D 1418 standardında kauçukların, polimer zincirlerinin kimyasal yapıları üzerine kurulmuş olan bir genel adlandırma sistemini kapsar. Kauçuklar, polimer zincirlerinin kimyasal yapısına göre aşağıdaki şekilde gruplanırlar ve sembolleniirler.

Çizelge 1.1. Polimer zincirinin gruplandırma ve kodlaması (ASTM D 1418).

M	Polimetilen halinde doymuş karbon zinciri kauçuklar
N	Polimer zincirinde karbon ve azot içeren kauçuklar
O	Polimer zincirinde karbon ve oksijen içeren kauçuklar
Q	Polimer zincirinde silisyum ve oksijen içeren kauçuklar
R	Doymamış karbon zinciri içeren kauçuklar. Doğal kauçuklar ve konfüge dienlerden edilen sentetik kauçuklarda olduğu gibi
T	Polimer zincirinde karbon, oksijen ve kükürt içeren kauçuklar
U	Polimer zincirinde karbon, oksijen ve azot içeren n kauçuklar
Z	Polimer zincirinde fosfor ve azot ihtiva eden kauçuklar

Malzeme gereklilikleri için kullanılan en yaygın kauçuk çeşitleri Çizelge 3.1. de belirtilmiştir.

Çizelge 1.2. Malzeme gereklilikleri için kullanılan kauçuk çeşitleri (SAE Technical Standards J200).

Kodlama sembolü	Kimyasal Adı	Kauçuk Sembo lü	Kimyasal Bileşimi
M	Poliakrilat Kauçuk (Akrilik Ester Kopolimeri)	ACM	$\begin{array}{cc} (-\text{CH}-\text{CH}_2-)_{\text{x}} & (-\text{CH}-\text{CH}_2-) \\ & \\ \text{C}=\text{O} & \text{C}=\text{O} \\ & \\ \text{OC}_4\text{H}_9 & \text{OCH}_3 \end{array}$ Butil Akrilat Metil Akrilat
	Klorosülfon Polietilen Kauçuk	CSM	$\begin{array}{c} & & \\ \text{---CH}_2 & \text{---CH---} & \text{CH}_2\text{---CH}_2 \\ & & \\ & \text{Cl} & \end{array}$ Kloro- Etilen Klorosül Etilen fonil Etilen Etilen
	Florokarbon Kauçuk	FKM	$\begin{array}{l} \text{CF}_2=\text{CF} \quad \text{Hekzafloro Propilen} \\ \\ \text{CF}_3 \\ \\ \text{CF}_2=\text{CF}_2 \quad \text{Tetrafloro Propilen} \\ \\ \text{CHF---CF} \quad \text{1-Hidropentafloro} \\ \quad \text{Propilen} \\ \text{CF}_3 \\ \\ \text{CF}_2=\text{CF} \quad \text{Perfloro} \\ \quad \text{(Metilvinil Ether)} \\ \text{O} \\ \\ \text{CF}_3 \end{array}$

	Etilen Propilen Kauçuk	EPM	$\begin{array}{c} \quad \quad \\ \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \\ \quad \quad \end{array}$ Etilen Propilen
	Etilen Propilen Dien Kauçuk	EPDM	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-(\text{CH}_2-\text{CH})_m-(\text{CH}-\text{CH}_2) \\ \text{ethylene} \quad \quad \text{propylene} \quad \text{HC} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \quad \quad \text{CH}_2 \end{array} \right]$ v = vulcanization site
	Doğal Kauçuk	NR	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \textcircled{1} \quad \textcircled{2} \quad \textcircled{3} \quad \textcircled{4} \end{array}$ Polimerizasyon izopren $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \textcircled{2} \quad \textcircled{3} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{---} \text{H}_2\text{C} \quad \text{C}=\text{C} \quad \text{CH}_2 \text{---} \\ \textcircled{1} \quad \quad \textcircled{4} \end{array} \right]_x$ cis-1,4 poliizopren (NR/IR)
	Stiren-bütadien Kauçuk	SBR	$\begin{array}{c} \quad \quad \\ \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}=\text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \\ \quad \quad \end{array}$

R			Bütadien	Sitren
	Bütadien Kauçuk	BR	$\begin{array}{c} \text{---} \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array}$	$\text{---} \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \text{---}$
			1,4 Bütadien	1,2 Bütadi en
	Butil Kauçuk (Isobutene- isoprene kauçuk)	IIR	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---} \text{C} - \text{CH}_2 \end{array} \right]_n \text{---} (\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH} - \text{CH}_2)$	
	Nitril Kauçuk (Akrilonitril-bütadien Kopolimeri)	NBR	$\begin{array}{c} \text{---} \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array}$	Akrilonitri 1
	Hidrojene Nitril Kauçuk (Hidrojene Akrilonitril- bütadien Nitril Koplimeri)	HNBR	$(\text{---} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CN}) - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \text{---})$	
	Kloropren Kauçuk	CR	$\begin{array}{c} \text{---} \text{CH}_2 - \text{C}(\text{Cl}) = \text{CH} - \text{CH}_2 \text{---} \\ \quad \quad \end{array}$	

O	Epiklorhidrin Kopolimeri	ECO	$\cdots - \underset{\substack{ \\ \text{CH}_2\text{Cl}}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \cdots$
	Epiklorhidrin Homopolimeri	CO	$\left[\underset{\substack{ \\ \text{CH}_2\text{Cl}}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{O} - \right]_x$
Q	Silikon Kauçuk	MQ	$\cdots - \text{O} - \underset{\substack{ \\ \text{CH}_3}}{\overset{\substack{ \\ \text{CH}_3}}{\text{Si}}} - \text{O} - \underset{\substack{ \\ \text{CH}_3}}{\overset{\substack{ \\ \text{CH}_3}}{\text{Si}}} - \text{O} - \cdots$

1.2.2.1. Doğal Kauçuk (NR)

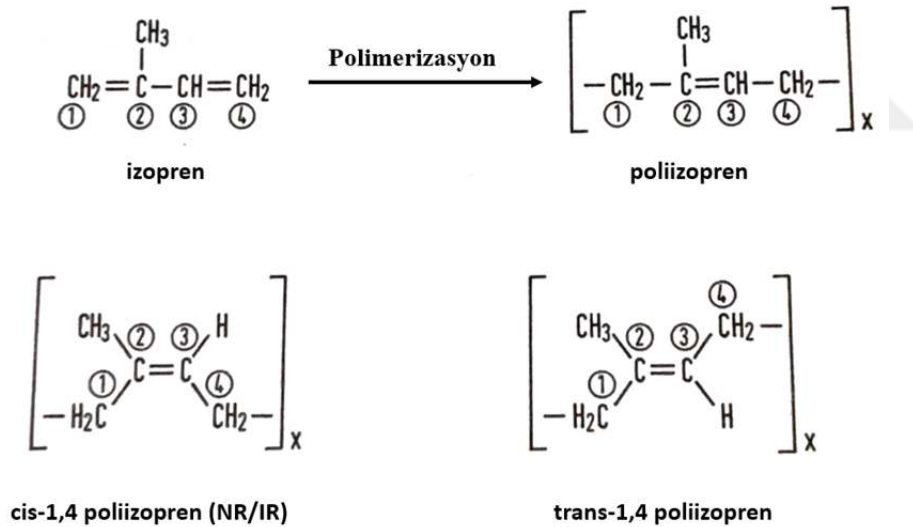
Bitkisel kökenli bir kauçuk olan doğal kauçuk endüstriyel olarak ağırlıklı Hevea Brasiliensis denilen ağaçtan elde edilir. NR'nin kimyasal adı, bir izopren homopolimeri olan poliizoprendir. NR bileşikleri genellikle karbon siyahı veya siyah olmayan dolgu maddeleri veya her ikisini, çinko oksit, yağ asitleri, proses yardımcıları, plastifiyanlar, antioksidanlar, vulkanize edici bileşenler (genellikle kükürt, düşük kükürt veya elementel olmayan kükürt vulkanizasyon sistemleri; daha az sıklıkla peroksit) içerir. NR, IR, SBR ve BR gibi diğer dien kauçuklarıyla karışım yapılabilir.

Doğal kauçuk karışımları, geniş bir sertlik aralığında yüksek çekme dayanımına sahiptir. Yüksek gerinimde polimer zincirlerin kristalleşmesine bağlı olarak doğal kauçuğun yüksek mukavemeti, dolgusuz karışımlarda kullanılmasına olanak verir. Diğer avantajlar arasında basınç altında düşük kalıcı ezilme ve

gerilme gevşemesi, iyi elektrik yalıtımı, aşınma, yırtılma ve yorulmaya karşı iyi direnç sayılabilir.

Doğal kauçuk karışımları, 90 ° C'de sürekli kullanımda ve 100 ° C'ye kadar kısa süreli kullanıma uygundur. Vulkanize ajanları, pastifiyan malzemeler eklenmeden -55 ° C'ye kadar düşük sıcaklıklarda esnekliğini koruyabilir.

Diğer doymamış elastomerlere göre, NR bileşimleri, hava şartlarına karşı dayanımı düşüktür. Karışım içine antiozonat ve koruyucu vaks eklenerek iyileştirilebilir. Doğal kauçuk karışımları, petrol bazlı yağlara ve yakıtlara dayanıklı değildir, ancak petrol bazlı olmayan otomotiv fren yağları, silikon yağları ve gresler gibi çok çeşitli organik ve inorganik kimyasallarla kullanılabilir; glikoller; alkoller, su ve oksitleyici olmayan sulu asit, alkali ve tuz çözeltileri içerir.



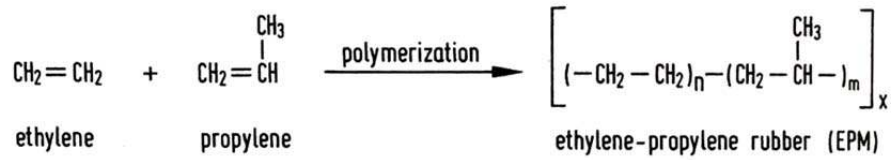
Şekil 1. 11. . 1,4 Poliizoprenin Olası Konfigürasyonları (KHAIRI, N., 1993)

1.2.2.2. EPDM Kauçuk

Etilen propilen diene monomer (EPDM) kauçuk ilk kez 1962 yılında Amerika Birleşik Devletleri'nde keşfedildi ve bu günden itibaren yaygın olarak kullanılmaya başlanan bir sentetik kauçuktur. (WEHRLE, 2012)

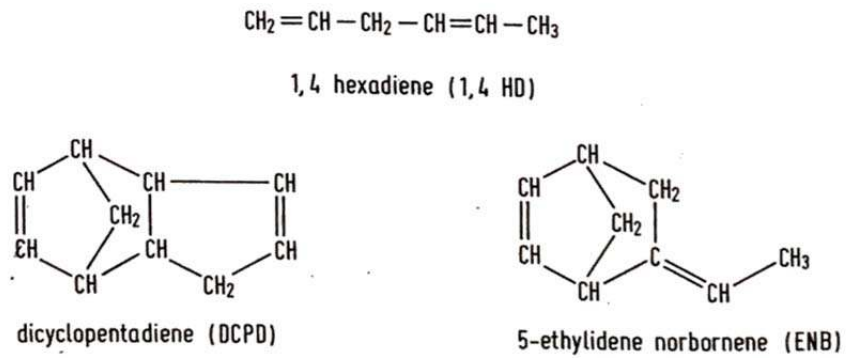
Etilen propilen kauçuklar iki tipte bulunmaktadır;

- a. EPM : etilen ve propilenin tamamen doymuş kopolimerleridir.



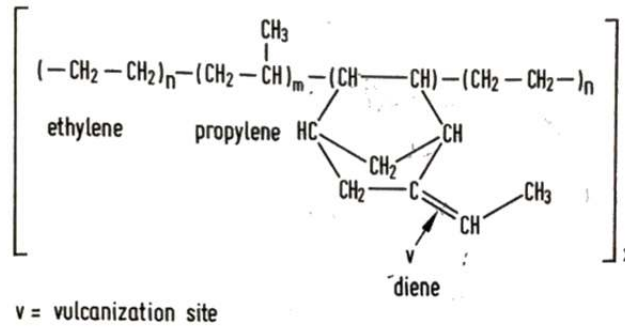
Şekil 1. 12. EPM'nin sentezi (KHAIRI, 1993.)

- b. EPDM : termopolimer etilen , propilen ve küçük bir oranda konjuge olmamış dien, tam doymuş yapıya doymamışlık sağlar.
Üçüncü monomer olarak kullanılan üç temel dien vardır.



Şekil 1. 13. . EPDM sentezinde kullanılan temel Dienler (KHAIRI, 1993).

EPDM termoplimeri; peroksit veya kükürt ile vulkanize edilebilir. Dien bileşeni olarak ENB içeren dienler kükürt vulkanizasyonuna yüksek eğilimi vardır. ENB sevişesi arttıkça bu eğilim artar (KHAIRI, 1993).



Şekil 1. 14. . EPDM yapısal formülü (KHAIRI, 1993.)

• EPDM Karışımları

EPM ve EPDM bileşikleri genellikle karbon siyahı, hafif dolgu maddeleri veya her ikisini de, çinko oksit, antioksidanlar, proses kolaylaştırıcıları, petrol bazlı plastifiyanlar ve vulkanize edici malzemeler içerir.

Etilen içeriği daha yüksek olan kauçuk sınıfları daha kolay proses edilebilir, yüksek oranda dolgu maddeleri ve yağ alma kapasiteleri vardır, ancak bu karışımların düşük sıcaklıkta kalıcı deformasyon oranı düşüktür.

EPM kauçukları sadece peroksit ile vulkanize edilir iken ve EPDM'ler peroksit veya kükürt ile vulkanize edilebilir. Peroksitler, iyi bir yüksek sıcaklık performansı ve düşük kalıcı deformasyon gerektiren uygulamalar için kullanılır.

Birçok dolgu maddesinin, antioksidanın, plastifiyanların ve proses kolaylaştırıcıların, peroksitler tarafından vulkanizasyonunu inhibe ettiği belirtilmelidir. Sonuç olarak, bileşik katkı maddeleri özenle seçilmelidir.

- **Karışım Özellikleri**

EPM ve EPDM kauçuklarının vulkanize özellikleri temelde aynıdır. Her ikisi de geniş bir sertlik aralığında yeterli bir kopma mukavemetine sahip, ozona, atmosfer etkisiyle aşınmaya ve kimyasallara karşı mükemmel dirence sahiptir. Ayrıca elektrik yalıtımı da çok iyidir.

Diğer özellikler, özellikle kalıcı deformasyonu, yüksek sıcaklık performansı ve düşük sıcaklıkta elastikiyeti, büyük ölçüde formülasyon ve polimer bileşimine bağlıdır.

EPDM karışımları,

- petrol bazlı olmayan otomotiv fren sıvılarına;
- aril ve alkil-aril fosfat esterleri
- inorganik asitler, alkaliler ve tuzların sulu çözeltilerine
- polialkilen-glikol bazlı akışkanlara
- alkollere, glikollere, ketonlara (örneğin, aseton) ve düşük molekül ağırlıklı esterlere (örneğin, etil asetat)
- silikon yağlarına ve greslere karşı dirençlidir.

Hayvansal ve bitkisel yağlara ve katı yağlara karşı dirençleri orta düzeydedir.

EPM ve EPDM vulkanizatları aşağıdakilere karşı dirençli değildir:

- mineral-yag bazlı akışkanlar ve gresler
- sentetik hidrokarbon yağlayıcılar (örneğin polialfaolefinler)
- organik ester bazlı kayganlaştırıcılar
- hidrokarbon yakıtları

- **Uygulama Alanları**

Etilen-propilen kauçukları, O-ringler, contalar, pencere ve kapı contaları, tel ve kablo izolasyonları, taşıma bantları ve hortumlar dahil olmak üzere geniş bir ürün yelpazesinde kullanılır.

1.3. Vulkanizasyon

1.3.1. Vulkanizasyon Tanımı

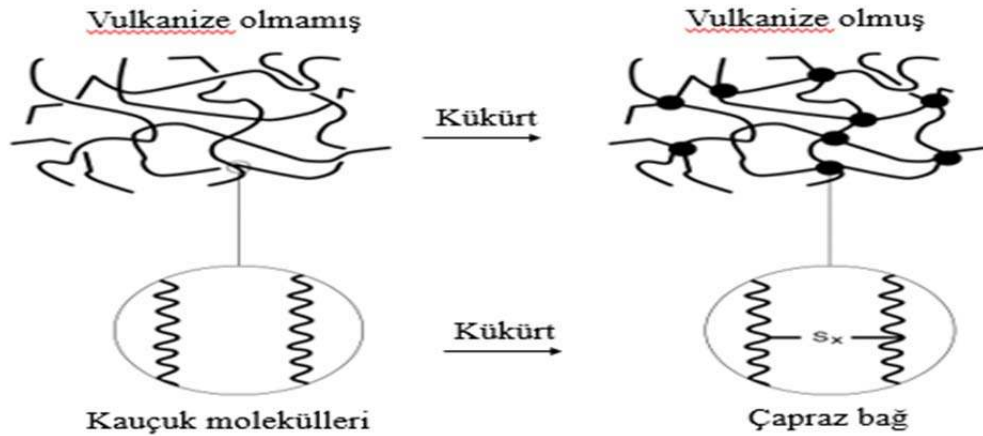
Vulkanizasyon kauçuk karışımlar için özel bir kürleme işlemidir. Vulkanizasyon, kauçuk moleküllerinin uzun zincirlerinin, üç boyutlu yapı oluşturmak için vulkanizasyon ajanı ile reaksiyonlarla çapraz bağlandığı kimyasal bir işlemdir. Kauçuk karışımlarının temel özellikleri kullanılan elastomer cinsine büyük oranda bağlıdır. Bunun ile birlikte bu özellikler uygun bileşim karışımlarının seçilmesi ile elde edilir. Vulkanizasyon esneklik direncini artırır iken deformasyon kuvvetinin kaldırılmasından sonra kalıcı deformasyon miktarını azaltır, yani vulkanizasyon işlemi kauçuğu plastik bir malzemeden elastik bir malzemeye dönüştürür, kauçuğun mukavemet özelliklerini artırır.

Vulkanizasyon ile kauçuk çözücüler içerisinde çözünmez hale gelir iken normalde ısı, ışık ve yaşlanma işlemlerinden kaynaklanan bozulmaya karşı daha dirençli hale gelir. (MEDRANO, 1990).

Kükürt vulkanizasyonu, kauçuklar içinde en çok kullanılan vulkanizasyon metodudur. Vulkanizasyon bağlar (kükürt) yoluyla birbirine bağlı, bir ağ örgüsüne dönüşen; bir çapraz bağlama işlemidir.

Kükürt; çoğunlukla rombik sülfür veya kauçuk üreticisi kükürtü olarak bilinen adıyla yaygın şekilde kullanılır. Rombik kükürtün moleküler yapısı sekiz üyeli halka şeklindedir ve doğada kristal halde bulunur. Vulkanizasyon sırasında bağlı kükürtün üzerinde bulunan enerji üzerinde bir etki oluşarak bağ kırılması meydana gelir. Halka şekli bozularak düz bir zincir yapısı oluşturur. Kükürt aktif hale gelir. Uçları açık ve aktif kükürt atomları doymamış ($=C=$) bağlarını kırarak bir enerjiye sahiptir. Kükürt zinciri kırılan doymamış bağın boşalan C

atomuna bağlanır; zincirin diğer ucundaki aktif kükürt, başka veya komşu polimerdeki uygun bir karbon atomuna bağlanırsa köprü kurulur. Köprüdeki kükürt atomu birden fazla olabilir(S_x). (Savran 2001).



Şekil 1. 15. Vulkanizasyon Mekanizması (MEDRANO, 1990).

Diğer vulkanizasyon yöntemleri arasında peroksit, reçine, üran, metal oksit ve radyasyon vulkanizasyon çeşitleri yer almaktadır. (APREM, 2001).

Kauçuğun tek başına kükürt ile vulkanizasyonu çok yavaş bir işlemdir. Sadece kükürt ile vulkanize olan kauçuğun fiziksel ve mekanik özellikleri çok düşüktür. Yaşlanma direnci zayıftır. Tek başına kükürt kullanımı etkisizdir ve her moleküler arası çapraz bağlanmada 45 ila 55 sülfür atomu gereklidir. Bu nedenle sadece kükürt ile vulkanizasyon teknolojik değildir (SUSAMMA,2002).

Vulkanizasyonda 20. yüzyılın başlarında organik akseleratörler kullanımının kürleşme işleminin sürelerini önemli ölçüde azalttığı hemen anlaşıldı. İlk hızlandırıcılar, diğer hızlandırıcı sınıflarının hızla takip ettiği, amin bazlı bileşiklerdir. Sülfür ve hızlandırıcıların yanı sıra vulkanizasyonda kullanılan diğer bileşikler çinko oksit ve stearik asit gibi doymuş yağ asitleridir. Bu malzemeler aktivatör olarak adlandırılır.(APREM, 2001).

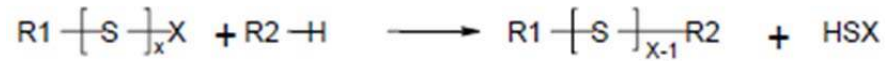
Vulkanizasyondaki ilk adım, hızlandırıcının (X), hızlandırıcının Zn tuzunun olduğu ZnO ile reaksiyonudur. Daha sonra, bu, X'in hızlandırıcı kısmı anlamına geldiği bir çinko perthio tuzu oluşturmak için sülfürle reaksiyona girer:



Bu tuz, kauçuk hidrokarbon RH ile kauçuk bağlı bir ara maddeye reaksiyona girer;



henüz düşük kükürt içeriğine sahip olan perthio tuzu, ZnO ile başka bir aktif kompleks oluşturur, böylece her hızlandırıcı molekül aktif kalır. Sıradaki RSxX, gerçek çapraz bağlantıyı oluşturmak için başka bir kauçuk molekülü ile reaksiyona girer.



Isınma devam eder ise, hızlandırıcı bağlanma ile tekrar reaksiyona girme eğilimindedir, bu da daha sonra kükürt bağının uzunluğunda bir azalmaya yol açarak polisülfitten disülfürlere ve sonunda monosülfite çapraz bağına dönüşürler. (DIERKES, W. , 2007).

Stearik asit vulkanizasyondaki rolü; ZnO'nun kauçuğun içindeki çözünürlüğünü arttırmaktır. Ayrıca, bileşiklerin işlenebilirliği üzerinde olumlu bir etkiye sahiptir. Bileşiklerin iki silindirli değirmenlerde ve mikserlerde aşırı yapışmasını önler.

Vulkanizasyonda Akseleratörlerler kullanılarak yapılan çapraz bağlanma vulkanizasyon zamanını azaltırken çapraz bağlanma verimliliğini ve yoğunluğunu arttırır. (YOUNG, J. 2005).

1.3.2. Vulkanizasyon Ölçümü

Vulkanizasyon işlemi, çapraz bağlanma işlemidir. Esneklik modülü ile çapraz bağ yoğunluğunun doğrudan ilişkili olmasından dolayı bu özellik ile giysi bağların oluşumu izlenmektedir. Tüm vulkametreler ve rheometreler benzer bir mekanizma ile çalışmaktadırlar. (DIERKES, W. , 2007).

Vulkametreler ve rheometreler ilk olarak Monsanto Şirketi tarafından 1965 yılında tanıtılmıştır. Salınlı disk rheometresinin geliştirilmesi, büyük ölçüde Wise'nin çabalarıyla, endüstride standart bir uygulama haline gelen modern vulkanizasyon ölçümünün başlangıcıdır. (Mark, J. E. , B. Erman B. , Eirich, F. R., 2013).

1.3.3. Kükürt Vulkanizasyon Akseleratörleri

Kauçuğun kükürt ile tepkimesi yüksek sıcaklarda bile yavaştır. Kükürt vulkanizasyonu Akselerör ile çalışmalar ilk kez karışım içerisine kurşun, kalsium magnezyum gibi metal oksitlerin eklenmesi ile yapıldı. Ancak iyileştirmeler çok sınırlıydı ve yeterli değildi. Oenslager 1906 yılında organik hızlandırıcıları keşfetti ve böylece vulkanizasyon alanında gelişmeler başladı. Anilin, bu tür organik hızlandırıcıların ilki idi, ancak toksisitesi nedeniyle yakın zamanda anilin ve karbon disülfürün reaksiyon ürünü ile değiştirildi. Bunu takiben N, N'-Difenillguanidine piyasaya sürüldü. Bu, halen kullanımda olmasına rağmen, bugünün standartlarına göre yavaş ve nadiren tek başına fakat diğer hızlandırıcılarla birlikte kullanılmaktadır. İleriye doğru önemli bir adım, 1921'de 2-merkaptobenzotiazolün (MBT) keşfi idi. MBT'nin keşfedilmesinden sonra, MBTS'nin, daha yüksek sıcaklıklarda daha yüksek scorch emniyeti sağladığı bulunmuştur. Diğer bir önemli adım, sülfenamid tipi hızlandırıcıların keşfi idi.

Tiazollerin bir amin ile oksidatif yoğunlaşmasının ürünlerini temsil ederler. Bu daha etkili hızlandırıcıların uygulanması, genel olarak, artan vulkanizasyon hızlarına ek olarak bileşik sülfür seviyelerinin azaltılmasını sağlamıştır. Daha etkili kükürt kullanımı, vulkanizasyon özelliklerinin iyileştirilmesine neden olmuştur. (De S. K. ,White J. R. 2002).

Sıradışı hızlı amonyum ditiyokarbamatları değiştirme girişimleri çinko dialkil ditiyokarbamatlarla sonuçlandı. Ditiyokarbamattaki merkaptan sülfürün yerine koyma çabaları, tetra metil tiyam disülf Tetra metil thiuram disulfide (TMTD), tetra metil thiuram mono sülfidler (TMTM) ile sonuçlandı. (APREM, 2001).

1.3.3.1. Kükürt Vulkanizasyon Akseleratörlerin Sınıflandırılması

Kullanım açısından çok çeşitli hızlandırıcı tipleri mevcuttur. Bu karışımlar arasında 100' ü geçen kimyasallar karışımlar mevcuttur. Malzeme yelpazesi, kimyasal tanımlamaları için akselertörler sınıflandırılmışlardır (De S. K. ,White J. R. 2002).

İki veya daha fazla hızlandırıcı bir arada kullanıldığı zaman birbirlerini kuvvetlendiren bir etki oluşur. Farklı hızlandırıcı kombinasyonları ile kullanım oranları ayarlanarak, vulkanizasyon başlangıcı ve devamı ile ilgili çok iyi özellikler sağlanabilmektedir (Savran 2001).

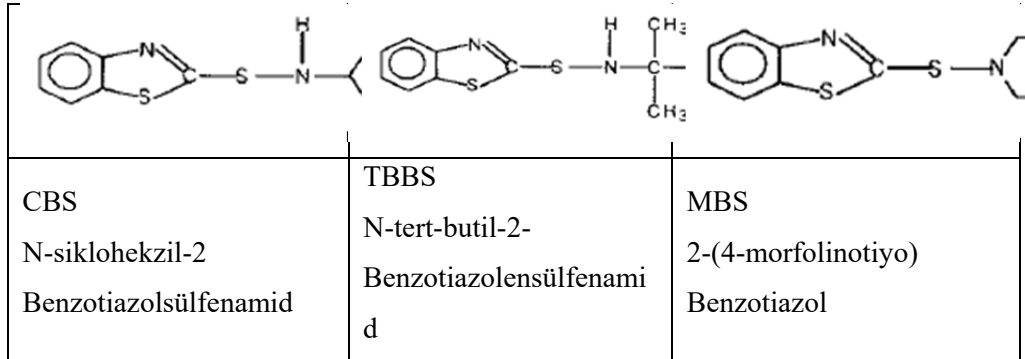
Çizelge 1.3. Akseleratör Gruplarının Sınıflandırılması (Dick, 2003).

HIZLANDIRICI KİMYASAL GRUBU	AKSELERATÖRLER (HIZLANDIRICILAR)	PİŞME HIZI
Guanidin	DPG, DOTG	yavaş
Tiazol	MBT, MBTS, ZMBT	orta hızlı
Sülfenamid	CBS, TBBS, MBS	Scorch emniyetli, orta hızlı
Dithio Karbamat	ZDEC, ZDBC, ZDMC	çok hızlı
Thiuram (Disülfür)	TMTD	çok hızlı
Thiuram (Monosülfür)	TMTM	çok hızlı

Bu gruplar genellikle birincil ve ikincil grup akseleratör olarak sınıflandırılırlar. Birincil akseleratör grubunda yer alan Sülfenamid ve Tiazoller emniyetli pişmeyi yani, scorch geciktirmesini sağlarlar. İkincil akseleratörler ise Guanidin, Thiuram ve Dithio Karbamatlardır. Bu grup akseleratörler ise hızlı pişmeyi ,yani hızlı vulkanizasyonu sağlarlar (Flexsys).

1.3.3.1.1. Sülfenamidler

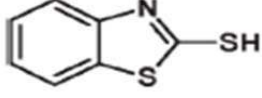
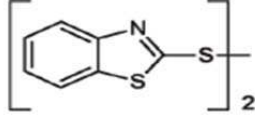
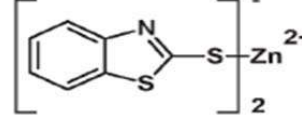
Hızlandırıcıların gelişimiyle ilgili önemli bir adım, Zaucker ve Bachmann'ın sulfonamidlerin vulkanizasyon sürecinde geciktirici bir eylemde bulunması 1930'larda meydana geldi. Günümüzde amin kısımlarında farklılık gösteren sülfenamid bazlı hızlandırıcılar ile scorch süresi ve kürlenme oranı kontrol altına alınabilmektedir. Sülfenamid yapısında bulunan amin ne kadar temel yapıda ise o kadar kısa scorch süresi ve kürlenme oranı o kadar yüksek olur.N-sikloheksil-2 benzotiazol sülfenamid (CBS) scorch güvenliği ve kürlenme oranı arasındaki denge nedeni ile en yaygın olarak kullanılmaktadır. Daha fazla scorch güvenliği gerekirse, tercih edilen sülfenamid N-tert-butil-2-benzotiazolensülfenamid (TBBS) veya 2-(4-morpholinotiyo) benzotiazol (MBS) olmalıdır. Yaygın olarak kullanılan sülfenamidlerin sağladığı proses güvenliği MBS, CBS, TBBS sıralarında artarken, vulkanizasyon oranı ise aynı sırada azalır. (De S. K. ,White J. R. 2002).



Şekil 1. 16. . CBS, TBBS ve MBS Yapıları ((APREM, 2001).

1.3.3.1.2. Tiazoller

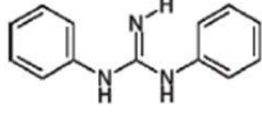
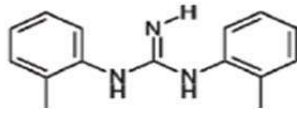
Tiazoller en yaygın olarak kullanılan hızlandırıcılardır. Grubun en önemli hızlandırıcısı MBT 1930'da tanıtıldı ve ardından lastik endüstrisi üzerindeki etkisi dikkat çekici oldu. Daha sonra disülfid MBTS ve çinko tuzu olan çinko-2-merkaptobenzotiyazol (ZMBT) geldi. Çinko tuzu, katı bileşimlerde nadiren kullanılır, ancak doğal kauçuk lateks endüstrisinde, özellikle elastik iplik üretiminde yaygın olarak kullanılır. MBT, doğal ve sentetik kauçuklarda orta hızda vulkanizasyon hızı sağlar iken düşük modüllü vulkanizasyon sağlar. Scorch güvenliği, MBT'nin disülfidi olan MBTS ile kısmen değiştirilmesi ile artırılabilir. MBT ile birlikte ikincil bir hızlandırıcı, güçlendirici olarak adlandırılan bir hızlandırıcı kullanmak yaygın bir uygulamadır. MBTS, MBT'de olduğu gibi nispeten düşük modül vulkanizasyonlarını verir. Ancak, daha yüksek proses güvenliği sağlar. ZMBT çok düşük modüllü vulkanizasyon verir. ancak daha çok lateks uygulamalarında kullanılır. (De S. K. ,White J. R. 2002).

		
MBT 2-merkaptobenzotiazol	MBTS 2,2' - Ditiobisbenzotiazol	ZMBT Çinko 2- merkaptobenzotiazol

Şekil 1. 17. . MBT, MBTS ve ZMBT Yapıları (De S. K. ,White J. R. 2002).

1.3.3.1.3. Guanidinler:

İki ana guanidin hızlandırıcısı DPG ve di-o-tolil guanidindir (DOTG).Guanidinler, vulkanizasyon oranı bakımından yavaş fakat proses açısından güvenli hızlandırıcılardır. Yavaş kurlenme oranları nedeniyle nadiren primer hızlandırıcı olarak kullanılırlar, temel kullanımları ise ikincil hızlandırıcı olarak tiazol ve sülfenamid akseleratörler ile birlikte NR veya SBR karışımlarında kullanılırlar.

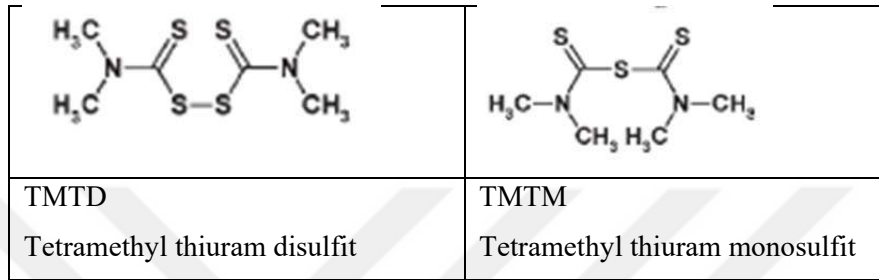
	
DPG Difenil guanidin	DOTG Di-o-tolil guanidin

Şekil 1. 18. . DPG ve DOTG Yapıları (De S. K. ,White J. R. 2002).

1.3.3.1.4. Thiuramlar

Bu sınıfın ana üyeleri, en yaygın kullanılanları olan Tetramethyl thiuram disulfid (TMTD), ve tetramethyl thiuram monosulfid (TMTM).hızlı vulkanizasyon oranı sağlayan bu grup nadiren birincil grup olarak adlandırılırlar. Disülfidler, düşük miktarda elementel kükürt içeren veya hiç içermeyen kürleşme sistemlerinde kullanılan kükürt vericisi olarak kullanılarak işlev görebilir. Bununla birlikte,

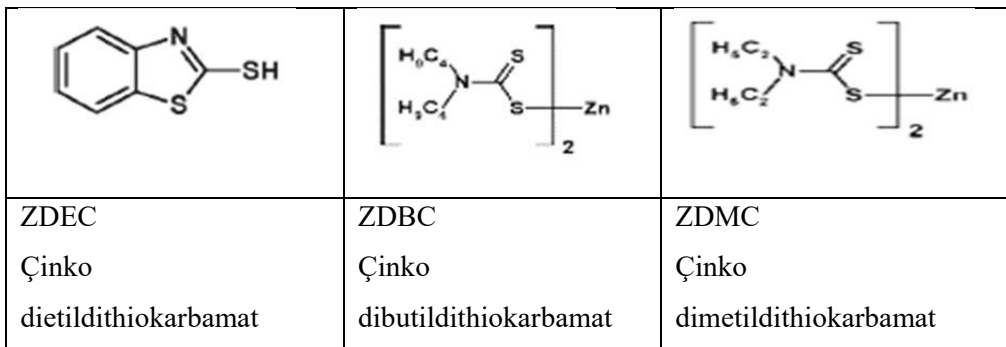
monosülfid bu rolde işlev göremez ancak proses güvenliğini artırma avantajına sahiptir. Thiuram hızlandırıcıları, düşük sıcaklıklarda vulkanize edilmiş lateks ürünlerden, presleme veya enjeksiyon kalıplama ile üretilen ürünlere çok kısa vulkanizasyon süreleri ile geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir.



Şekil 1.19. . TMTD ve TMTM Yapıları (De S. K. ,White J. R. 2002).

1.3.3.1.5. Dithio Karbamatlar

Ditiyokarbamat asitlerin metal ve amin tuzları, sağladıkları hızlı kürlenme oranları nedeniyle sıklıkla ultra hızlandırıcılar olarak adlandırılan bir hızlandırıcı sınıfı sağlarlar. Ditiyokarbamatlar orta modül hızlandırıcılar olarak kabul edilir, ancak 100 ° C'ye kadar olan sıcaklıklarda bile aktiftir. Sonuç olarak, lateks ürünlerinin imalatında sıklıkla kullanılırlar. Diğer bir ana uygulama alanı, çoğunlukla tiyazoller veya sülfenamidlerle birlikte EPDM bazlı profillerin imalatıdır.



Şekil 1. 20. . ZDEC, ZDBC ve ZDMC Yapıları (De S. K. ,White J. R. 2002).

1.4.Kauçuk Karışımı

Bir kauçuk polimeri tek başına ticari değeri sınırlı olan ticari değeri sınırlı olan özelliklere sahiptir. Özelliklerini iyileştirmek ve ticari olarak kullanışlı hale getirmek için kauçuğa çeşitli malzemeler eklenmelidir. Mümkün olan en iyi ürünü üretmek ve bu ürünün verimli, sorunsuz bir şekilde üretilmesini sağlamak için bu malzemeleri kauçuğa ekleme işlemi kauçuk karışımı olarak bilinir. (Ohm ,1990). Karışım üretimi belirli bir formülasyona göre doğal ve veya sentetik kauçuk, dolgu malzemeleri, plastifiyanlar, aktivatörler, vulkanizasyon ajanları, akseleratörler, proses kolaylaştırıcıları, özel malzemelerin birleşmesi ile oluşur.

Karışım içerisinde kauçuğun oranı ağırlıkça 100 birim kauçuk başına kullanılan madde miktarı (phr :per hundred rubber) kabul edilir (KHAIRI, N. 1993.).

Çizelge 1.4. Genel Kauçuk formülasyonu (KHAIRI, N., 1993.)

Kauçuk	100
Dolgu Maddesi	50
Yumuşatıcılar	10
Proses kolaylaştırıcılar /Antioksidanlar	1
Stearik Asit	1
Çinkooksit	5
Akseleratör	1
Kükürt	2
Toplam (PHR)	170

1.4.1. Dolgular

Dolgular genellikle maliyeti düşürmenin yanı sıra bir kauçuk bileşiğinin fiziksel özelliklerini değiştirmek için kullanılır. Kauçuk ürününün gerçek gereksinimlerini anlamak için bir kauçuk bileşenin önemlidir. Takviye edici olmayan dolgu maddesinin eklenmesiyle bileşiğin maliyetinin düşürülmesi, gerekli

performans özelliklerinden ödün verilmesine yol açar. Maliyet-mal değişiminin optimizasyonu çok önemlidir. Dolgu, kauçuk endüstrisinde kauçuktan sonraki en önemli malzemedir. Takviye dolgu maddesinin kullanımı genellikle modül ve diğer hatalı fiziksel özelliklerin iyileştirilmesinde kullanılır. Bununla birlikte, kauçuk endüstrisinde en yaygın kullanılan dolgu maddesi karbon siyahıdır. Karbon siyahı, endüstriyel uygulamalar dahil olmak üzere çeşitli kauçuk ürünlerinde takviye dolgu maddesi olarak kullanılır. Toplam tüketime göre Silika, kalsiyum karbonat ve kilin toplam tüketimi karbon siyahına göre daha azdır. (DASGUPTA, S. , 2014).

Kauçuklarda kullanılacak dolgu maddelerinin seçiminde önemli olan temel özellikler aşağıdaki gibidir;

- Maliyet
- Kimyasal Bileşim
- Özgül ağırlık
- Sertlik
- Isıl Özellikler
- Optik özellikler
- Morfoloji (Tane Boyutu ve Şekli, Yüzey alanı,)

Tane Büyüklüğü ve Şekli : Tane boyutu ve şekli, bütün polimer tiplerinde partikül dolgu maddelerinin performansını belirleyen anahtar faktörlerdir. Tane boyutu ne kadar küçük olursa, dolgu takviyesi o kadar yüksektir. Dolgunun parçacık büyüklüğü polimer zincir arası mesafesine kıyasla daha yüksekse, lokalize gerilme alanına neden olur. Bu esneme veya esneme sırasında elastomer zincir kopmasına neden olur. 10.000 nm'den daha büyük tane boyutu, takviye etmek yerine performansı düşürdükleri için genellikle uygun değildir. 1000 ila 10.000 nm arası partiküllü dolgular seyrelticiler olarak kullanılır ve kauçuk özellikleri üzerinde önemli bir etkisi yoktur. Yarı güçlendirici dolgu maddeleri 100 ila 1000 nm arasındadır. 10 nm ila 100 nm arasında değişen gerçekten takviye edici dolgu

maddeleri, kauçuk özelliklerini önemli ölçüde geliştirebilir. (DASGUPTA, S. , 2014).

Yüzey Alanı : Yüzey alanı, dolgunun birim ağırlığında mevcut yüzey alanıdır. Belirli bir parçacık şeklini varsayarak parçacık büyüklüğü şeklinden hesaplanır. Spesifik yüzey alanı, dolgu maddesinin partikül büyüklüğü dağılımıyla ve aynı yoğunluk ve şekilde olan malzemelerle açık bir şekilde ilişkilirse, daha yüksek bir spesifik yüzey alanı daha küçük bir partikül büyüklüğü anlamına gelir.(ROTHON, R.N. , 2000).

1.4.1.1. Karbon Siyahları

Karbon siyahı, kauçuk endüstrisinde Mote tarafından 1904'de İngiltere'de aktif bir dolgu maddesi olarak keşfedilmesinden bu yana en önemli dolgu maddesi haline geldi. Tarihsel olarak, siyah karbon kullanımı eski Çin de kurum mürekkep ve boyada kullanıldığı zamana dayanmaktadır. Temel olarak bugün karbon karasının üretildiği organik madde kurum tamamen yanmamış bir üründür. Yıllar geçtikçe ve modern yöntemler, özel uygulama ihtiyaçlarını karşılamak için çeşitli özel yapılara sahip karbon siyahları üretir. Günümüzde karbon karası üretimi yılda 650 milyon tonu aşmaktadır. Karbon siyahının yapısı büyük ölçüde üretildiği şekilden belirlenmektedir. Hancock tarafından 1830'da patentli olan lâmba isi işlemi, karbon karası yapmak için bilinen en eski yöntemdir. Bu işlemde dökme demir açık kaplarda yüksek oranda aromatik yağ yakılarak büyük parçacık çapına sahip karbon siyahı elde edilmiştir. Bugün, takviye edici karbon siyahların çoğu, 1943'te imal edilen petrol fırını işlemi ile üretilmektedir. Doğal gazın tamamen yanması, fırında çok sıcak bir bölge oluşturur. Sıcak bölgeye sürekli olarak havasız bir sis olarak beslenen bir aromatik hidrokarbon besleme stoğu, karbon karası çekirdeklerini elde etmek için bir mikro saniyeden daha az bir sıcaklıkta termal olarak parçalanır. Hammaddenin yanması, hala sıvı halde olan ayrı ayrı karbon partikülleri üretir. Gaz akışında çarpışmalar ve birbirine yapışarak rastgele, kümeler oluşturur. Söndürme işlemi ile son işlem yapılmış olur, torba filtreleri ile karbon

siyahını ayırır. Günümüzde kauçuk endüstrisi tarafından kullanılan tüm siyahlar, kullanım nedenlerinden dolayı bir pelet formunda tedarik edilmektedir. Karbon siyahı kullanımı ve sınıflandırılmasında pelet sertliği ve tane boyutu önemli parametreler arasında yer almaktadır. (De S. K. ,White J. R. 2002).

Karbon siyahları birkaç şekilde sınıflandırılabilirler; Aşınma dirençlerine göre karbon siyahları sınıflandırılabilir. ASTM D1765 standartına göre yapılabilmektedir. N serisi karbon siyahları normal vulkanizasyon fırın ve termal siyahlar içerir, S serisi yavaş kürlenmiş kanal siyahları ve oksitlenmiş fırın siyahlarıdır. Üç basamaklı sayının ilk rakamı, alfabe karakterini takip ederek tane büyüklüğü aralığını temsil eder, sayı arttıkça artar. (De S. K. ,White J. R. 2002). Aşağıda yer alan tablo kauçuk sanayinde en çok kullanılan karbon siyahı özelliklerini göstermektedir.

Çizelge 1.5. Karbon Siyahlarının özelliklerine göre sınıflandırılması (Savran 2001).

ASTM Sınıfı	İsmi	Özelliği	Tane büyüklüğü (nm)	Yüzey alanı (m ² / g)
N 110	SAF	Super abrasion Furnace Üstün aşınma	11 – 19	125 - 155
N 220	ISAF	Intermediate Super abrasion furnace Orta üstün aşınma	20 – 25	110 – 140
N 330	HAF	High abrasion furnace Yüksek aşınma	26 – 30	70 – 90
N 440	FF	Fine furnace İnce fırın siyahı	31 – 39	45 – 69
N 550	FEF	Fast extrusion furnace Hızlı ekstrüzyon siyahı	40 – 48	36 – 52
N 660	GPF	General purpose furnace Genel amaçlı Siyahlar	49 – 60	26 – 42
N 762	SRF	Semi reinforcing furnace Yarı kuvvetlendirici siyahlar	61 – 100	17 – 33

1.4.1.2. Siyah Olmayan Diğer Dolgular

Kauçuk için çok çeşitli siyah olmayan dolgu maddeleri mevcuttur. Günümüzde siyah olmayan temel dolgu maddeleri killeri, çökeltilmiş silikalar ve

kalsiyum karbonatlardır. Bu dolgular kauçuktaki işlevlerine göre üç kategoride sınıflandırılabilir. Birinci kategoride yer alan dolgular takviye edici malzemeler olarak tanımlanırlar. Çökeltilmiş silika, ince tanecikli çökeltilmiş kalsiyum karbonat, yüzey işleme yapılan sert kil bu grup içerisinde yer alır. Bu gruptaki dolgular sentetik kauçuklara yüksek mukavemet kazandırmak için çok ince tanecik 1 nm 'den az boyutta olması gerekmektedir. İkinci kategoride yer alan dolgular seyreltici malzemeler olarak tanımlanırlar. Yumuşak kil, öğütülmüş kalsiyum karbonat, talk bu kategoriye girer. Bu malzemeler karışımın maliyeti düşürmek için kullanılırlar. Üçüncü kategoride yer alan dolgular karışıma renk, elektriksel iletkenlik, alev dayanımı, yağ direnci gibi özel özellikler ekleyen malzemelerdir. Bu özelliklerin tümü, kauçuklara birleştirildiğinde dolgu maddesinin tane boyutuna, yapısına, şekline ve yüzey kimyasına bağlıdır. Aşağıda yer alan tabloda temel özelliklere sahip dolguların kimyasal bileşimleri yer almaktadır.

Çizelge 1.6. Dolgu Maddelerinin Karakterizasyonu (De S. K. ,White J. R. 2002).

DOLGU MADDELERİNİN KARAKTERİZASYONU

	Kimyasal bileşimi	Tane Boyutu (nm)	Özkütle (kg/m³)	Yüzey Alanı (m²/g)
Karbon Siyahı	C	17–26	1850	85–130
Silika	SiO ₂	15–25	2360	150–380
Aluminyum trihidrat	Al(OH) ₃	600–2,500	2420	1.3–8.0
Kil	Al ₂ O ₃ .2SiO ₂ .2H ₂ O	300–1,500	2500–2650	4–60
Aluminyum oksit	Al ₂ O ₃	400–2,300	3880–3990	5–85
Kalsiyum karbonat	CaCO ₃	40–3,000	2590–2700	2–31
Talk	3MgO.4SiO ₂ H ₂ O	200–8,000	2580–2830	1–40
Mika	Al ₂ O ₃ .2SiO ₂ .2H ₂ O	3	2600–3000	29

1.4.2. Plastifiyanlar (Yağlar);

Plastifiyanlar, kauçuk karışımlarında dolgu maddeleri ile birlikte karışımı oluşturan ana malzemelerdir. Dolgu malzemeleri normal olarak bileşiğin proses edilebilirliğini arttırmak için eklenir. Takviye dolgularının ilavesi sonucunda, viskozite o kadar artar ki, bileşik artık işlenemez. Optimum plastifiyan eklenmesi ile uygun viskozite sağlanarak proses edilebilirlik ayarlanır.

Mineral yağlar;

Mineral yağlar veya yağlar doğrudan ham petrol rafine edilmesinden elde edilen yağlar, en yaygın şekilde kullanılan plastifiyanlardır. Ham petrolün özelliğine bağlı olarak, çeşitli yağ türleri elde edilebilir. Petrol endüstrisinde, yağlar genellikle yoğunluklarına ve viskozitelerine göre sınıflandırılır. Bu şekilde, net bir spesifikasyon elde edilebilir: Viskozite-Özgül Ağırlık Sabiti.

Genel olarak, polar plastifiyanların polar kauçuklarla uyumlu olduğunu ve polar olmayan plastifiyanların apolar kauçuklarla uyumlu olduğunu söyleyebiliriz.

Sentetik yağlar;

Daha fazla polar kauçuk olan NBR ve CR için uyumlu bir mineral yağ bulmak zordur. Bu nedenle sentetik plastifiyanlar tercih edilir. Bileşimdeki ve belirli kimyasal fonksiyonel gruplardaki büyük çeşitlilik nedeniyle çok sayıda sentetik plastifiyanlar bulunmaktadır. Bir çoğu vulkanizelerde spesifik özellikler elde etmek için kullanılmaktadır.

Ftalik asit esterleri, başlıca dibütil- (DBP), dioktil- (DOP), diizoktil- (DIOP) ve diisononil-ftalat (DINP) esnekliklerini ve düşük sıcaklık esnekliklerini geliştirmek için NBR ve CR bileşikleri için özellikle uygundur. (DIERKES, W. , 2007).

1.4.3. Kauçuk Karışımı Üretim Metodları

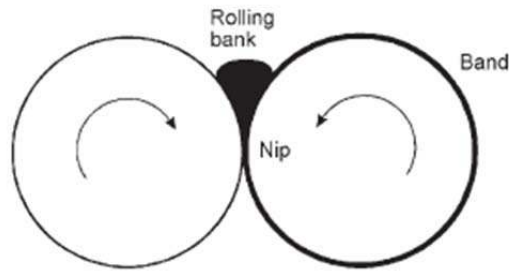
Kauçuk karışımının amacı karışımda yer alan tüm malzemelerin homojen şekilde bir bütün oluşturmaktır. Karıştırma prosesindeki davranışlar, karışımın

kimyası, üretim şeklinin tasarımı, metodu, karışımın doğru olarak yapılması, homojen olarak karıştıma, ısı kontrolü gibi karıştırma işleminde yer alan prosesler kauçuk karışımının davranışını, proses akışını etkilemektedir. Karıştırma sistemi verimliliğine ek olarak, karma bileşiğin özelliklerini iyileştirme, işlemin tekrarlanabilirliği ve işlem temizliği modern karıştırma sistemlerinin tasarımını etkilemektedir.

Kauçuk karışımları üretimi genellikle açık miller veya kapalı karıştırıcı olarak bilinen banbury mikser yardımı ile yapılır.

1.4.3.1. Açık Mil (İki Silindirli Miller) :

Şekil 4.1'deki iki silindirli bir mil şeması, makinenin üç ana bölgesini göstermektedir: (1) kauçuğun yüksek güç yoğunluklarına maruz kaldığı miller arasındaki sıkıştırma bölgesi (Nip), sıkıştırma bölgesini beslemek için hazne görevi yapan ve aynı zamanda dolgu malzemelerinin katılmasını ve birleşmesini sağlayan sıkıştırma bölgesi üzerindeki sıkıştırma yatağı bölümü (rolling bank), kauçuğu yığılma bölgesinden yuvarlanan kenara döndürmek ve hem soğutmak hem de transit gevşemelerini sağlamak için kullanılan (band) bölümden oluşmaktadır.



Şekil 1. 21. . Açık mil Şematiği (De S. K. ,White J. R. 2002).

Silindirler normalde 1:1.1 oranında (fraksiyon oranı) olmak üzere farklı hızlarda çalıştırılır. Bu oran, silindirle sıkıştırma yatağındaki akış düzenini kontrol

eder, böylece tüm malzemeler sıkıştırma bölgesine yönlendirilir. Silindirlerin eşit hızlarda çalışması malzemenin bir kısmının sıkıştırma bölgesine girmesine engel olur. Yüksek güç yoğunluğuna sahip ve ö geniş soğutma yüzeyine sahip silindirler, diğer karıştırma işlemleriyle karşılaştırıldığında düşük bir işlem sıcaklığı sağlar. Su içi boş silindir dökümü boyunca sirküle edilir veya daha verimli soğutma ve hassas sıcaklık kontrolü için, çevresel olarak delinmiş su kanallarına sahip silindirler kullanılır. Yüksek su debisi ve su kanalların merdane yüzeyine yakınlığı iyi ısı transferi sağlar.

Açık mil, laboratuvar ve düşük hacimli üretim için komple bir karıştırma sistemi olarak kullanılabilir. Büyük hacimli üretimler için dolgu malzemesi katılımının çok uzun sürede yapılmasından dolayı büyük ölçekli diğer üretim makineleri yerini almıştır. Açık millerin başlıca kullanımı, ikinci aşama karıştırma makinesi olarak kullanılmasıdır. Açık mil, kauçuğun ve karışımın ezilmesi, havalandırma, hamur üretim prosesinde ısıtma ve soğutma işlemlerinde, kapalı karıştırıcılar üretiminden sonra karışım işleminde kullanılır. Her iki kullanım içinde düşük çalışma sıcaklığı bir avantajdır. (De S. K. ,White J. R. 2002).

1.4.3.2. Kapalı Karıştırıcılar (Banbury):

Banbury, kauçuk endüstrisinde kullanılan sektörün en önemli birincil makinelerindendir. Çoğu Banbury genel kullanım amaçlıdır, makine bileşenlerinde herhangi bir değişiklik yapmadan çok çeşitli kauçuk bileşimlerini karıştırabilir. İntermesh rotor ve tanjant rotor olmak üzere iki ana mikser tasarımı vardır. Her iki tasarımın da temel özellikleri ters dönen iki rotor; etrafı tamamen kapalı karıştırma bölümü, malzemelerin miksere aktarılmasını sağlayan kapak, kauçuk karışımını karıştırma bölgesinde tutmak için beslenmeye izin verecek ve alçaltılmış ve sıkıştırılmış olan piston ile hareket eden ağırlık vasıtası (ram), bölme duvarlarındaki soğutma kanalları, rotorlar ve karışımın hızlı bir şekilde boşaltılması için tasarlanmış açılan kapıdır. Mikserin besleme özellikleri kauçuğun dolgu malzemeleri ile bir araya gelerek karışması, toparlanması ve birleşmesi ile oluşur.

Mikserde dolgu malzemeleri açılan kapak yardımı ile beslenir, piston ile hareket eden ağırlık vasıtası ile karıştırma haznesine basılır. Karıştırma işlemi rotorlar arasında ve rotorlar ile haznesinin içerisinde meydana gelir ve işlem tamamlandığında alt kapak açılır ve karışım boşaltılır.

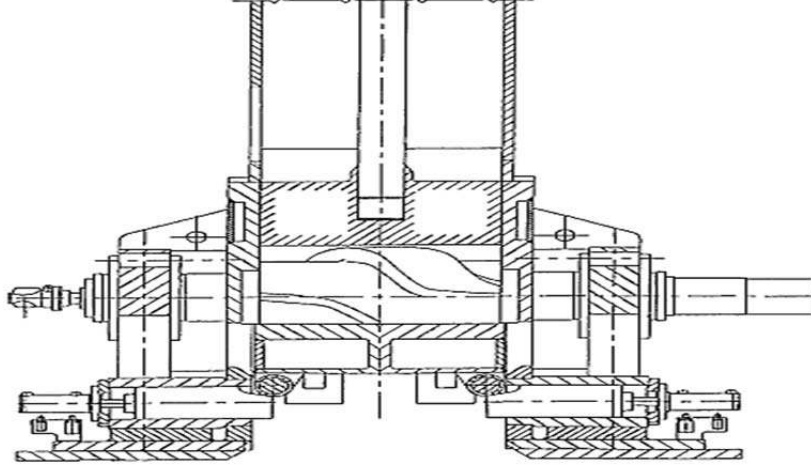
Kauçuk karışımının karıştırılması birkaç farklı mekanizma ve aşama içeren bir karma işlemdir. Bu adımlar viskozite azaltma, birleşme, Dağıtıcı karıştırma, ve dispersif karıştırma.

Tüm mikserlerin ana özelliği, ihtiyaç duyulan karışım geometrisinde herhangi bir değişiklik yapmadan çok geniş bir yelpazedeki kauçuk bileşiklerini karışma kabiliyetleridir. Bu çok yönlülük, mevcut işlem değişkenlerini ayarlayarak karıştırma işleminin ne kadar kontrol edilebileceğinden kaynaklanmaktadır.

Karışım döngüsü;

- Karışım süresi
- Rotor hızı
- Doldurma faktörü
- Ram basıncı
- Dolaşım suyu sıcaklığı

içersinde yer alan prosedürlerdir. Mevcut değişkenlerin çeşitliliği çok yönlülük sağlasa da, bunların sayıları, özellikle tüm değişkenler bir dereceye kadar etkileşime girdiklerinden, karıştırma prosedürünün optimizasyonunu sağlanması için bir çok parametre göz önünde bulundurulmalıdır. (De S. K. ,White J. R. 2002).

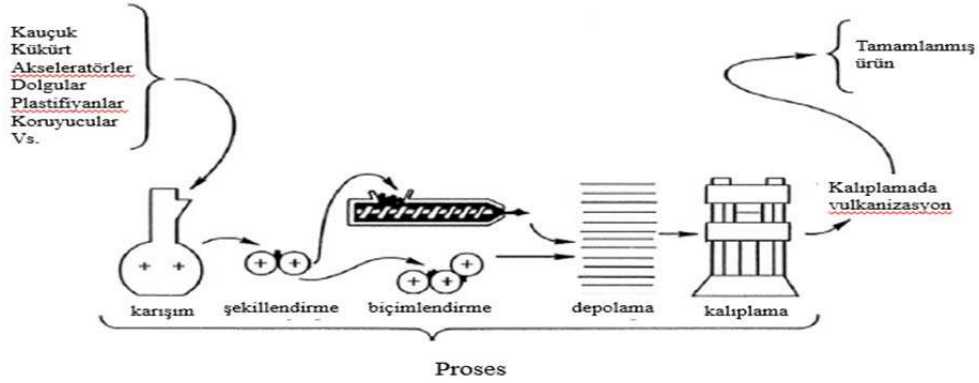


Şekil 1. 22. . İntermesh rotora sahip Şematiği (De S. K. ,White J. R. 2002).

1.4.4. KAÜÇUK KARIŞIMI VULKANİZASYON TEKNİKLERİ:

Kauçuk karışım işlemi tamamlanması ile karışımın son elastik bir ürüne dönüşmesi gerekmektedir.Bu işlem genellikle farklı teknikler kullanılarak basınç ve yüksek sıcaklık altında gerçekleşen vulkanizasyon işlemi ile gerçekleşmektedir. En önemli vulkanizasyon teknikleri ;

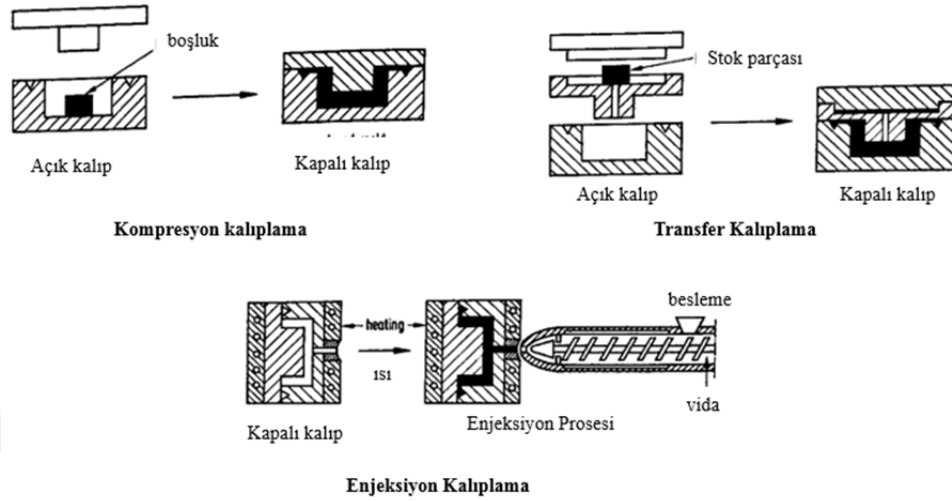
- Pres vulkanizasyon
- Açık vulkanizasyon
- Sürekli vulkanizasyon
- Soğuk vulkanizasyon



Şekil 1. 23. . **Prosesin Etkileri** (Mark, J. E. , B. Erman B. , Eirich, F. R, 2013).

1.4.4.1. Pres Vulkanizasyon

Pres vulkanizasyon Adından da anlaşılacağı gibi, pres vulkanizasyonu, ısı ve basınç sağlayan preslerde yapılır. Bir pres vulkanizasyonu, hidrolik basınçla ayrılan ve bir arraya getiren iki veya daha fazla plakadan oluşur. Plakalar genellikle buhar veya elektrikle ısıtılır. Kauçuk ürünler, basınç altında ısıtılmış plakalar arasında çeşitli kalıplarda vulkanize edilir. En basit haliyle, istenilen şekli veren kalıp boşluğu içeren iki metal plakadan oluşur. Kalıplanan parçalar kalıptan çıkarıldıktan sonra oda sıcaklığına soğuduklarında kalıp boşluklarından daha küçük olacak şekilde çekerler. Hassas ebatların üretimi için kalıp ebatları, kalıp çekmesini telafi etmek için istenilen ürün boyutlarına göre daha büyük yapılır. Bununla birlikte, elastomerik parçaların yakın ölçü toleranslarına sahip olması genellikle zor ve pahalıdır. Kalıplama işlemleri üç başlık altında sınıflandırılabilir: Kompresyon kalıplama, Transfer Kalıplama, Enjeksiyon Kalıplamadır. (KHAIRI, N., 1993).



Şekil 1. 24. . Pres vulkanizasyon Çeşitleri (KHAIRI, N., 1993)

1.4.4.2. Açık Vulkanizasyon

Açık vulkanizasyon, sıcak havada veya buharda gerçekleşebilir. Sıcak hava fırınlarındaki vulkanizasyon, sıcak havanın zayıf ısı aktarımı nedeniyle çok verimli değildir. Oksijenin neden olduğu yaşlanmayı önlemek için düşük sıcaklıklarda daha uzun vulkanizasyon süreleri gereklidir. Açık buhar vulkanizasyonu, otoklav adı verilen ısıtılmış cidarlı ve malzemelerin yerleştirildiği büyük kapalı bir sistem içinde buhar verilerek gerçekleştirilir. Sıcak havanın aksine, doymuş buhar daha iyi bir ısı transferine sahiptir ve bir inert gaz gibi davranır. Sonuç olarak, daha yüksek sıcaklıklarda daha kısa kürlenme süresi mümkündür. Açık buhar kürlenmesi, hortum, kablo ve şerit gibi kalıptan ekstrüde edilerek üretilen ürünler için kullanılır.

1.4.4.3. Sürekli Vulkanizasyon

Bu işlemde, kauçuk tek hatlı bir işlemde şekillendirilir ve vulkanize edilir. Birçok sürekli vulkanizasyon yöntemi olmasına rağmen, temeli aynı prensibe dayanır: şekillendirilmiş kürlenmemiş ürün bir kürleme ortamı boyunca

aktarılır. Kürleme ortamı sıvı, sıcak hava, buhar, mikrodalga, kızılötesi ve yüksek enerjili radyasyon içerebilir. Sürekli vulkanizasyon genellikle ekstrüzyonlu ürünler, kaplanmış kablolama ve taşıma bantları üretiminde kullanılır.

Sıvı banyo içerisindeki sürekli vulkanizasyon, LCM (sıvı kürleme methodu – liquid curing method) olarak adlandırılır. Bu işlemde, kalıptan ekstrüde edilen ürün akabinde sıcak banyodan geçirilir, banyo sıcaklığı 200-300 °C aralığındadır. Uygun ısıtma ortamı, tuz karışımları, poliglikoller, silikon yağı ve metal alaşımlarını içerir. En sık kullanılan tuz karışımı % 53 potasyum nitrat,% 40 sodyum nitrit ve % 7 sodyum nitrattan oluşur. İnce ürünlerin sürekli olarak kürlenmesi için sıcak hava tünelleri kullanılabilir.

Buhar boruları içinde sürekli vulkanizasyon esas olarak kablo sanayinde kullanılır. Kauçuk, tel üzerine ekstrüzyonundan sonra, kablo, basınç altında buhar içeren borudan hızlı bir şekilde iletilir.

Mikrodalga enerjisi veya UHF (çok yüksek frekans alanları), büyük veya düz olmayan kesitli kauçuk parçaları ısıtmak veya vulkanize etmek için kullanılabilir. Sık sık, mikro-dalgalar önce ekstrüde edilmiş bileşenin vulkanizasyon sıcaklığına hızlı bir şekilde ısıtılması için kullanılır; daha sonra kürleme işlemi ürünün sıcak hava ortamı gibi başka bir vulkanizasyon ortamından geçirilmesiyle tamamlanır. Bununla birlikte, polar olmayan malzemeler mikrodalga enerjisini etmeyeceğinden, bu proses sadece polar kauçuk karışımlarında kullanılır. Sıcak hava veya buhar gibi diğer ısıtma ortamlarının aksine, mikrodalga enerjisi malzemenin hızlı bir şekilde ısınmasını sağlar. Atomlar veya moleküller mikrodalga enerjisi tarafından uyarılır ve ısı, ürünün bütün kalınlığı boyunca anında yükselir.



2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Oenslager.(1906), Goodyear-Hancock'un hızlandırılmamış vulkanizasyonun keşfinden sonra ilk kez anilin'in kükürt vulkanizasyonu üzerindeki etkisini keşfetmiştir. Bu yüzyılın başlarında pnömatik lastiklerin ve otomobillerin gelişimini sağlamıştır.

Weiss (1907), kauçuk ürünlerinde kullanılan Anilin 'in fazla toksik olduğu görülmüştür. Daha az toksik olan karbon disülfid malzemesi akseleratör olarak tanıtılmış, bu çalışmaların sonucunda Guanidin hızlandırıcı grubu geliştirilmiştir.

Malony (1919), Karbon disülfür ve ditiyokarbamatlar arasında oluşan reaksiyon ürününü hızlandırıcı olarak kullanılmasını, bu hızlandırıcıların çapraz bağlanma oranlarını ve çapraz bağ oluşumlarının en aktif hızlandırıcılar olduğunu bildirmiştir ve günümüzde bu hızlandırıcılar aynı şekilde kullanılmaktadırlar.

Sebrell ve Bedford, Bruni ve Romani (1921-1925), scorch emniyetli olan hızlandırıcılar, 2-merkaptobenzotiazol (MBT) ve 2-benzotiyazol disülfür (MBTS) geliştirilmiştir. Bu gelişme otomobil lastiklerinin seri üretimine olanak sağlayan kord yapısının kullanılması ile aynı zamana denk gelmiştir.

Zaucker ve Harmon (1937), vulkanizasyon sürecinde gecikmeye etkili ve daha hızlı vulkanizasyona etkili olan ilk ticari sulfonamidlerin kullanılması sağlandı. bu gelişme ile 1968'de, son derece etkili bir erken vulkanizasyon inhibitörü mevcudiyeti ile daha da fazla gecikme mümkün olmuştur. Bu bileşik N-(sikloheksiltiyo) ftalimid (CTP) idi, küçük konsantrasyonları benzotiyazolensülfenamid hızlandırıcıları ile birlikte kullanılmasına olanak vermiştir.

Coran (1978); Campbell ve Wise (1964); Hu and Scheele (1962); Morrison ve Porter (1984); Ghosh (2003), akseleratörlerin kükürt ile reaksiyonu sonucunda monomerik polisülfürlerin 'Ac-Sx-Ac' yapısını verir, burada 'Ac' hızlandırıcıdan üretilen bir organik radikaldir. (örn., Benzotiyazil-). Monomerik

polisülfidler, polimerik polisülfidler oluşturmak için kauçuk ile etkileşime girer.(kauçuk-Sx -Ac). Bu reaksiyon sırasında hızlandırıcı benzotiyozol türevi ve elastomer doğal kauçuk ise MBT (2-merkaptobenzotiazol) oluşumu görülmüştür. MBT'nin kendisi doğal kauçuktaki hızlandırıcı olduğunda, önce kaybolur, sonra kauçuk bağ oluşumu ile yeniden düzenlenerek çapraz bağ oluşumu için reaksiyona gireceği tanımlanmıştır.

Skinner (1972); Akseleratörler ile yapılan vulkanizasyon ve akseleratör kullanılmadan yapılan vulkanizasyon arasındaki belirgin farkların olduğunu, kükürt, neredeyse sadece alilik konumlarda kauçuk hidrokarbona bağlandığını ve akseleratör kullanılmadan yapılan vulkanizasyonda bunun mümkün olmadığını araştırmalarda bulunmuştur. Hızlandırılmış vulkanizasyonla daha yüksek çapraz bağlanma verimleri ve daha büyük çapraz bağlanma oranları elde edildiği belirtilmiştir.

Koenig (2000); Koenig ve grubu Katı hal C-13 NMR spektroskopisi kullanılarak kükürt içeren kimyasal ağ yapısına çok fazla detay katmıştır.

Coran (1965); yağ asidi konsantrasyonunda ve dolayısıyla mevcut Zn konsantrasyonunda artış tüm reaksiyon boyunca kauçuk kükürt bağlarının oluşumunda erken reaksiyon olmasında genel bir artışa neden olduğunu açıklamıştır. Erken reaksiyon oranlarındaki artış, etkileşimle açıklanmıştır: burada, hızlandırıcının şelatlı şekli, erken reaksiyonlar sırasında serbest hızlandırıcıdan daha reaktif olduğu belirlenmiştir.

Studebaker (1966); Moore ve Trego, 1961; Skinner ve Watson, 1969; Russell (1969); Lewis (1986) Kükürt ve hızlandırıcı konsantrasyonlarındaki artışlar, daha yüksek çapraz bağ yoğunlukları ve dolayısıyla daha yüksek modüller, sertlik, sertlik sağlamaktadır. Bununla birlikte, hızlandırıcı konsantrasyonunun kükürt konsantrasyonuna göre oranı arttıkça, kauçuk karışımlarında monosülfid çapraz bağların oranı artar. Daha fazla miktarda hızlandırıcı (kükürt bakımından) kauçuk moleküler zincirlerine bağlı ve "sallanan" -Sx -Ac tipi gruplarının bolluğunu verir. Hızlandırıcı konsantrasyonundan daha yüksek kükürt

konsantrasyonu oranları, hem daha fazla polisülfid çapraz bağları hem de kauçuk moleküler zincirleri boyunca kükürt içeren altı üyeli heterosiklik halkalar oluşturmak için kauçuk zincirleriyle birleştirilmiş daha fazla kükürt sağlar. Vulkanize ağ yapısı, kürlenme sistemi karışım reçetelerinde yapılan değişikliklerin bir sonucu olarak vulkanizasyon özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin oluşacağı bildirilmiştir,

Coran (1978) ; Hızlandırıcı ve kükürt konsantrasyonlarındaki değişimlerin vulkanizasyon özelliklerini ağırlığa göre belirlenen Doğal kauçuk, 100; N330 karbon siyahı, 50; N-izopropil-N - fenil-p-fenilendiamin (IPPD antidegradant) 2; çinko oksit, 5; stearik asit, 3; plastikleştirici, 3; kükürt, değişken; N-sikloheksilbenzotiyazolensülfenamid (CBS) reçetesini kullanılarak incelenmiştir. Hızlandırıcı konsantrasyonundaki değişimlerin% 300 modüle etkileri, ısı oksidatif yaşlanma ve yorulma ömrü (DeMattia flex crack) üzerindeki etkilerini incelemiştir. % 300 gerilimdeki stresin, kükürt veya hızlandırıcı konsantrasyonundaki bir artışla arttığını bildirmiştir.

Lorenz (1963) ; Yüksek sülfür konsantrasyonları, daha yüksek zincir sülfürasyon noktaları ile bağlantılı olarak zayıf yaşlanma özellikleri verir. Bu, zincir boyunca sülfür süstitüsyonunun, oksijen ile reaksiyona girerek zincir kesimini aktive edebileceğini bildirmiştir.

Flory (1953) ; Kauçuk elastisite teorisine göre bir deformasyona dayanacak geri çekilme kuvveti, elastomerin birim hacmi başına ağı destekleyen polimer zincirlerin sayısı ile orantılıdır. Destekleyici bir polimer zinciri, ağ bağlantıları arasındaki doğrusal bir polimer moleküler segmenttir. Birleşim yerleri veya çapraz bağların sayısındaki bir artış, destek zincirlerinin sayısında bir artış sağlar. Vulkanize edilmemiş bir lineer yüksek polimerde sadece moleküler zincir dolaşımları, birleşim yerleri oluşturur. Bu yüzden vulkanizasyon, polimer zincirleri arasına çapraz bağların sokulmasıyla kimyasal olarak ağ bağlantılarının üretilmesi işlemi olduğunu açıklamıştır.

Morrison ve Porter (1984) ; doğal kauçuğun mekanizması karmaşık olmasına rağmen, geri dönüşü sırasında meydana gelen kimyasal değişimler çalışmalar yapılmıştır.

Geri dönüş (Reversion), oksidatif olmayan ısıl yaşlandırma ile ağ yapılarının kaybı ile açıklanmıştır. Bu durum genellik ile kükürt ile vulkanizasyon olan izopren kauçuklar ile ilişkili olduğunu belirlemiştir. Bu durumun çok uzun vulkanizasyon sürelerinden veya çok yüksek sıcaklıktaki yoğun yaşlanması sonucu oluşmaktadır. Bu durum çok sayıda polisülfid çapraz bağ içeren vulkanizatlarda ortaya çıktığını bildirmiştir.

McCall (1969), Datta (2007), Dijkhuis (2009), Campbell (1409) , Cooper (1958) ; Kükürt ve hızlandırıcı konsantrasyonlarının ağ yapısı ve vulkanizat özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Düşük kükürt oranları ve yüksek hızlandırıcı oranları ile yorulma ömrünün düşük değerlerde kaldığı bildirilmiştir. Düşük kükürt seviyelerinde yorulma ömrü için düşük değerler, ancak yüksek oranlarda hızlandırıcı, hızlandırıcı sonlandırılmış ekli grupların konsantrasyonlarına ve yüksek monosülfid çapraz bağların konsantrasyonlarına bağlanmıştır. Monosülfür çapraz bağları ana zincirleri kırmadan gerilmeleri azaltmak için değişimi, yeniden düzenlenmesi veya kırılması mümkün olmadığı bildirilmiştir.

Decker (1963), Juve (1964) ; Hem kürlenme periyodundan sonra hem de vulkanizasyon hızı ve son vulkanizasyon derecesinin ölçümü kür ölçeği adı verilen cihazlar kullanılarak ölçülmeye başlanmasını sağlamışlardır. Kür ölçeğinin geliştirilmesinden önce, her biri belirli bir sıcaklıkta farklı bir süre boyunca vulkanize edilmiş, birçok kauçuk numunesinin numunelerinin mekanik özelliklerini ölçmek gerekiyordu.

Vulkametreler ve rheometreler ilk olarak Monsanto Şirketi tarafından 1965 yılında tanıtılması ile endüstride standart bir uygulama haline gelen modern vulkometrinin başlangıcı olmuştur.

Van Den Berg, (1984a,b) ; Etilenpropilen-dien-monomer kauçuğunun (EPDM) vulkanizasyonu ile ilgili temel çalışmalar yapılmıştır. EPDM kauçuğu ile kükürt, çinko oksit, stearik asit, MBT ve TMTD içeren sistemle için vulkanizasyonu açıklamıştır.

Vulkanizasyon sonucunda elde edilen ürünlerin sıcaklık ve zamana karşı etkisi incelenmiştir. Vulkanize olmuş EPDM kauçuğun kükürt ile çapraz bağlanma yoğunluğu sıcaklık ve zamana göre incelenmiştir.

Dijkhuis, (2009) ; Son zamanlarda, Kuno ve iş arkadaşları EPDM ağları üzerinde temel çalışmalar yaptılar. Esas olarak vulkanizasyon özelliklerinin, vulkanizasyon sistemi tipine değil, sadece çapraz bağ yoğunluğuna bağlı olduğunu bulmuşlardır.

Bateman (1963), Hofmann (1967), Coran (1978) ; Vulkanizasyonun son kullanım özellikleri üzerindeki etkileri bildirilmiştir. Statik modülünün vulkanizasyonla dinamik modülden daha fazla arttığı incelenmiştir. Dinamik modül viskoz ve elastik davranışın bir birleşimidir, oysa statik modül büyük ölçüde sadece reolojik davranışın elastik bileşeninin bir ölçüsü olduğu açıklanmıştır. Çapraz bağ oluşumu histereziyi büyük ölçüde azalttığı, Histeresizin, hıza bağlı veya viskoz bileşenin, deformasyon direncinin elastik bileşenine oranı olduğu açıklanmıştır.

Propilen ve etilen ile kopolimerizasyonu, propilen ve etilen ile diğer monomerler için çok uygun olmayan monomer reaktivite oranları ile komplikedir.



3. MATERYAL VE METOT

3.1. Material

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

- Etilen-propilen dien monomer (EPDM) kauçuk; etilen-propilen dien monomer kauçuğu ile etilen nor boren (ENB) içeriği, etilen oranı:48 wt % ,ENB oranı:5.5 wt %)
- Karbon siyahı N 550
- Plastifiyan-Mineral yağ
- Aktif çinko oksit
- Stearik asit
- N-sikloheksil-2 Benzotiazolsülfenamid (CBS)
- 2-merkaptobenzotiazol (MBT)
- 2,2'-Ditiobisbenzotiazol (MBTS)
- Tetramethyl thiuram disulfit (TMTD)
- Tetramethyl thiuram monosulfit (TMTM)
- Difenil guanidine (DPG)
- Çinko dibutildithiokarbamat (ZDBC)
- Kükürt

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

- **Laboratuvar Tipi Banbury;** Yapılan çalışmada kauçuk karışımlarının hazırlanmasında Harburg Freudenberg marka laboratuvar tipi intermeshing rotora sahip Internal banbury kullanılmıştır.



Şekil 3.1. . Laboratuvar tipi internal Banbury <https://hf-mixinggroup.com/fileadmin/masterTemplate/Resources/Public/Flippgingbook/catalogue/en/files/assets/common/downloads/publication.pdf?uni=60d740bb080cb79911a2954627896a8d>

- **Laboratuvar Mili** ; Yapılan çalışmada kauçuk karışımların tamamlanması ve ikincil karıştırıcı olarak laboratuvar mili kullanılmıştır. Bu makine; Polimer karışımları yapmaya yarayan, birbirine paralel ve aralarında uygun bir mesafe olan iki metal silindirin ters yönde ve genellikle birbirine göre 1:1.1 oranında hız farkıyla dönmesi ve aralarına atılan polimer karışım hammaddelerini dispers ederek karıştırması şeklinde çalışan karışım makinasıdır.



Şekil 3. 2. . Laboratuvar mili <http://www.rpmmach.com/kaucuk-hamur-makineleri-silindir/kaucuk-laboratuvar-hamur-makinesi/>

- **Rheometre Cihazı** ; yapılan çalışmada vulkanizasyon özelliklerinin belirlenmesi ve rheolojik testlerin yapılması için Alpha MDR 2000 marka rheometre cihazı kullanılmıştır. Cihaz Şekil 8.2’de gösterilmektedir.



Şekil 3. 3. . Alpha MDR 2000 http://www.alpha-technologies.com/docs/default-source/default-document-library/alpha_mdr2000.pdf

- **Laboratuvar Presi**; Hazırlanan kauçuk karışımlarından test plakalarının hazırlanması için kompresyon kalıplama makinesi olan laboratuvar presi kullanılmıştır. Cihaz Şekil 8.3’de gösterilmektedir.



Şekil 3. 4. .Laboratuvar Presi

<http://www.ugursanpres.com/web/sayfa3.php?mainID=10&botID=29>

- **Shoremetre Cihazı;** Sertlik ölçümleri için Bareiss marka shore A cihazı kullanılmıştır. Cihaz 0-100 Shore arası sertlikleri ölçmektedir. Cihaz Şekil 8.4’de gösterilmektedir.



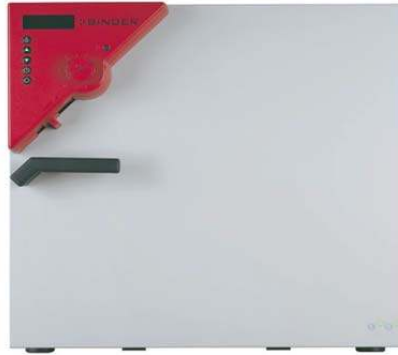
Şekil 3. 5. Shore A cihazı <https://bareiss.de/en/produkte/haertepruefung/shore-hp.php>

- **Universal Test Cihazı;** Kopma mukavmeti,Kopma Uzaması ve Yırtılma Dayanımı test değerlerini tespit etmek amacı ile Zwick Marka Universal Test Cihazı kullanılmıştır. Cihaz Şekil 8.5’de gösterilmektedir.



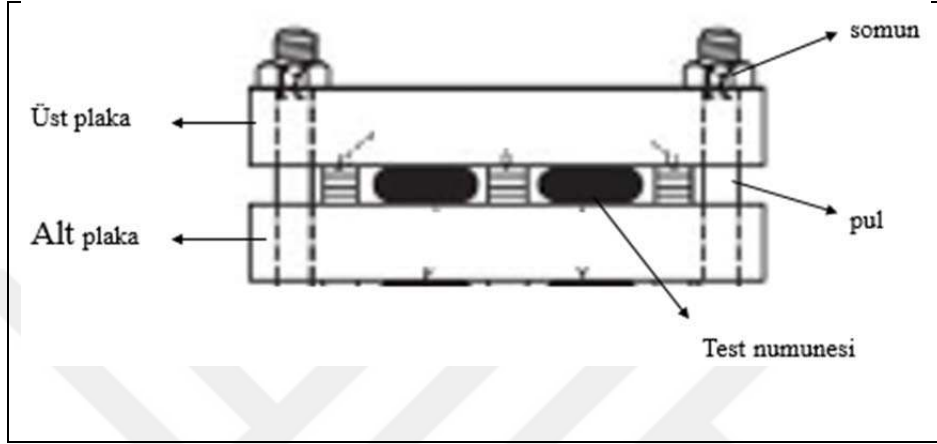
Şekil 3. 6. . Üniversal Test cihazı <https://www.zwickroell.com/tr-tr/malzeme-test-cihazlar%C4%B1/proline>

- **Etüv cihazı;** Kalıcı deformasyon testi için BİNDER marka test cihazı kullanılacaktır. Cihaz Şekil 8.7’ de gösterilmektedir.



Şekil 3. 7. <https://www.labor.com.tr/BINDER-ED-53-ETUV-5-300-C,PR-157.html>

- **Kalıcı Deformasyon Aparatları ;** Kalıcı defrmasyon testi için kullanılan test aparatlarıdır.



Şekil 3. 8. Kalıcı Deformasyon Test Aletleri

3.2. Metot

3.2.1. Kauçuk karışım reçete kombinasyonlarının oluşturulması

Çalışmanın ilk aşamasında hazırlanan hamur karışımlarında karbon siyahı, yağ, kükürt, aktif çinko oksit, stearik asit bileşenleri sabit tutularak;

- birincil akseleratörler olan; Tiazol grubundan MBTS,
- birincil akseleratörler olan; Sülfenamid grubundan CBS
- ikincil akseleratörler olan; Thiuram grubundan TMTD

ayrı karışımlarda kullanılmıştır. Bu karışım reçeteleri Çizelge 6. 1. 'de S1, S2, S3 reçeteleri olarak belirtilmiştir.

Çizelge 3.1. Birincil akseleratörler ve ikinci akseleratörler ile EPDM Kauçuk karışım reçeteleri

Karışım Reçeteleri	S1	S2	S3
EPDM	100	100	100
Karbon siyahı (FEF N-550)	50	50	50
Plastifiyan (Parafinik yağ)	10	10	10
Aktif çinko oksit (ZnO)	5	5	5
Stearik Asit	1	1	1
Akseleratör (CBS)	1	-	-
Akseleratör (MBTS)	-	1	-
Akseleratör (TMTD)	-	-	1
Kükürt (S)	2	2	2
Toplam (phr)	169	169	169

Daha sonra karbon siyahı, yağ, aktif çinko oksit, stearik asit bileşenleri sabit tutularak; birincil akseleratör gruplarından Tiazol grubundan MBTS , Sülfenamid grubundan CBS ile ikincil akseleratör gruplarından; Thiuram grubundan TMTD ayrı karışımlarda birleştirilmesi ve kükürt oranları değiştirilmiştir. Bu karışım reçeteleri Çizelge 6.2. 'de S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10,S11 reçeteleri olarak belirtilmiştir.

Çizelge 3.2. Farklı kükürt oranlarında birincil akseleratörler ve ikinci akseleratörler ile EPDM Kauçuk karışım reçete kombinasyonları

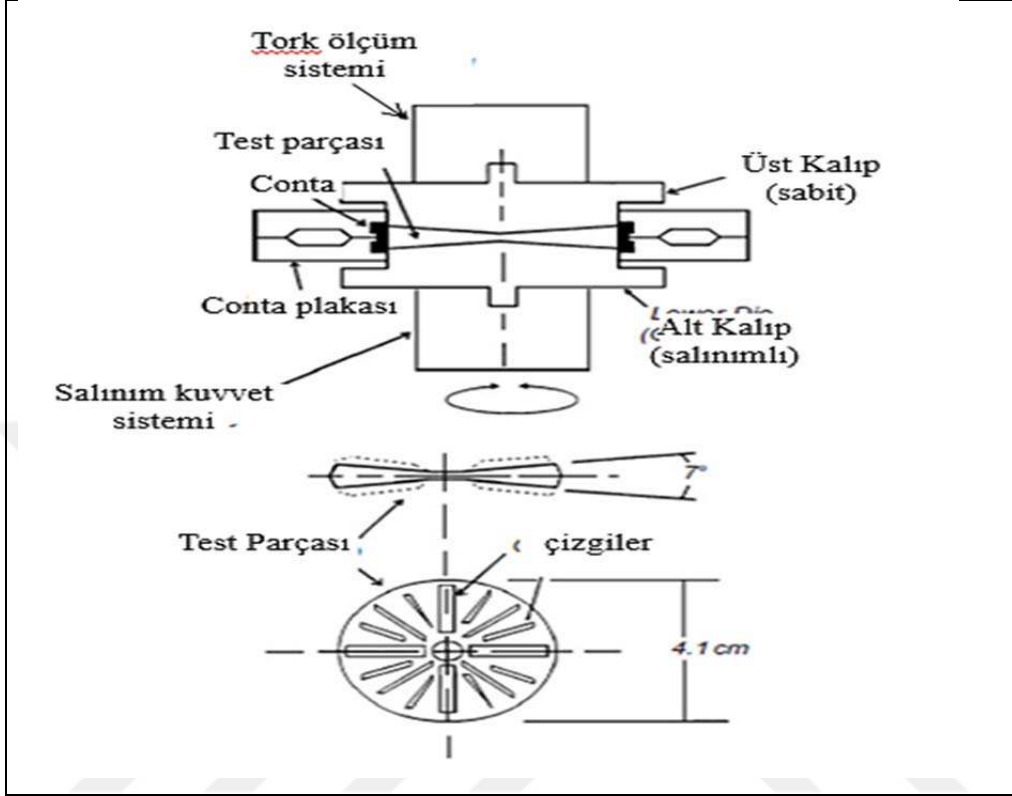
Karışım Reçeteleri	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11
EPDM	100	100	100	100	100	100	100	100
Karbon siyahı (FEF N-550)	50	50	50	50	50	50	50	50
Plastifiyan (Parafinik yağ)	10	10	10	10	10	10	10	10
Aktif çinko oksit (ZnO)	5	5	5	5	5	5	5	5
Stearik Asit	1	1	1	1	1	1	1	1
Akseleratör (TMTD)	0.3	0.3	0.8	0.3	0.3	0.8	0.3	0.3
Akseleratör (MBTS)	1	1	1	-	-	-	1	1
Akseleratör (CBS)	-	-	-	1	1	1	1	1
Kükürt (S)	2	0.8	0.3	2	0.8	0.3	0.8	0.3
Toplam (phr)	169.3	168.1	168.1	169.3	168.1	168.1	169.1	168.6

3.2.2. Kauçuk Karışımlarının hazırlanması

Karışımlar laboratuvar tipi banburyde, Internal karıştıma sistemine sahip, iki adet birbirine ters yönde dönen intermeshing rotor bulunduran, ısı rotor devri, zaman, sıcaklık ve çekiç basıncının elektronik ve tam otomatik kontrollü olduğu 1.5 Lt karıştırma hacmine sahip karışım makinasında hazırlanmıştır. Kauçuk karışımı EPDM kauçuğun ilk olarak banbury'ye eklenmesi ile başlamıştır. Daha sonra sırası ile karbon siyahı, yağ, aktivatör, son olarak da akseleratörler ve kükürtün eklenmesi ile karışım tamamlanmıştır. Karışımın son aşamasında ise homojen karışımın tam olarak sağlanması için ikinci karıştırma makinesi olarak laboratuvar mili kullanılmıştır.

3.2.3. Uygulanan Testler**3.2.3.1. Vulkanizasyon Öncesi Uygulanan Testler****3.2.3.1.1. Rheometre Testi**

Kauçuk karışımlarının test cihazı içerisinde vulkanizasyon sıcaklığına maruz bırakılarak bir rotorun döngüsel hareketi ile torkun zamanın bir fonksiyonu olarak ölçülmesi testidir. Yeni versiyon olarak bilinen hareketli kalıp rheometreleri (moving-die rheometers, MDR) boşlukları daha küçüktür ve rotor yoktur. Bu tür küre metrelerde, kalıbın biri (örneğin üst yarısı) sabittir ve diğer yarısı salınır. Örneklerin çok daha küçük olması ve ısı transferinin daha hızlı olmasından ayrıca, rotor olmadığından, boşluğun ve numunenin sıcaklığı daha hızlı bir şekilde değiştirilebilir. Yapılan testler ASTM D5289 / ISO 6502 standardına göre yapılmıştır. Test sıcaklığı 200 °C 5 dakika olarak belirlenmiş, hazırlanan kauçuk karışımları bu sıcaklık ve süreye göre test edilmiştir. Yapılan teste göre ML, MH, ts2, t90 değerleri kayıt edilmiştir.



Şekil 3. 9. . MDR Rheometre (Mark, J. E. , B. Erman B. , Eirich, F. R., 2013).

3.2.3.2. Vulkanizasyon Sonrası Uygulanan Testler

Vulkanizasyon işlemi sonrası yapılan testler standartlara uygun numune hazırlığı yapılmıştır. Test numunelerinin hazırlanması için 150 bar basıncında kompresyon kalıplama makinesi olan laboratuvar presi kullanılmıştır. Test numunelerinin hazırlanması ISO 23529 Standardına göre hazırlanmış ve koşullandırılmıştır. Kopma mukavemeti Kopma Uzunluğu ve Yırtılma Dayanımı testi için 2 mm $\pm$ 0,2 mm kalınlığında, 200* 200 mm boyutlarında test plakası hazırlanmıştır. Sertlik testi için 6 mm kalınlığında 70 mm çapında test plakası hazırlanmıştır. Kalıcı deformasyon testi için 12,5 mm yüksekliğinde 29 mm çapında test numuneleri kullanılmıştır.

3.2.3.2.1. Sertlik Testi

Durometre olarak adlandırılan bu test ölçüm metodu vulkanize olmuş lastik numunesinin sertliğini ölçme işlemidir. Bu test standartlarda tanımlanmış olan (ISO 7619-1, ISO 48, ASTM D 2240) bir ucun malzemeye oluşturduğu girinti derinliğini ölçmeye dayanır. Bu girinti değeri doğrudan baskı ve kullanılan cihazdaki bilyenin veya iğnenin ucunun çapı ile orantılıdır. Çeşitli sertlik test cihazları çoğunlukla test ucunun şekli ve büyüklüğü, stresin büyüklüğü ve uygulamasının yapısı ve sonuçların sunuş şekli bakımından farklılık gösterir. Kauçuk test numunelerinde sertlik birimleri Shore ve IRHD (International rubber hardness degree) dir. Shore birimi sertlik ölçümünde en yaygın olan yöntemdir. Shore biriminde ölçüm yapılır iken aşağıda yer alan skalaya göre shoremetre tipi değiştirilmelidir.

- Shore D değeri 20 birimden düşük ölçülen numuneler için A tipi shoremetre (shore A)
- Shore A değeri 20 birimden düşük ölçülen numuneler için A0 tipi shoremetre (shore A0)
- Shore A değeri 90 birimden yüksek ölçülen numuneler için D tipi shoremetre (shore D)
- Numune kalınlığı 6 mm'den düşük numuneler için AM tipi shoremetre (shore AM)

Kullanılır.

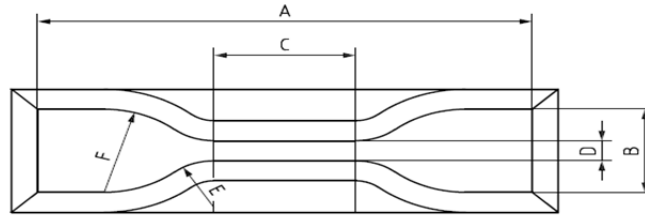
Yapılan çalışmada sertlik ölçümleri ISO 7619-1 standardına göre Shore A tipi durometre kullanılarak yapılmıştır. Hazırlanan test plakalarından en az 3 ölçüm alınarak sonuçlar kayıt edilmiştir.

3.2.3.2.2. Kopma mukavemeti ve Kopma Uzama testi

Kopma mukavemeti (Çekme dayanım) ve kopma uzaması testi, nihai kûrlenme durumu ile bağlantılı olarak ve kûrlenme oranı ile ilgili olarak olarak kullanılır. Çekme dayanım testi vulkanize olmuş malzemenin fiziksel değerlerinin belirlenmesi için kullanılan yöntemlerin başında gelmektedir. Bu test ISO 37, ASTM D 412 standartlarına göre yapılmaktadır.

- **Kopma mukavemeti;** kopma anında ölçülen değerdir. Birimi Mpa (N/mm^2) dır.
- **Kopma Uzaması;** Kopma anında ölçülen uzunluk değişimidir, Birimi % dir..

Yapılan çalışmada ISO 37 standardına göre testler yapılmıştır. Testler için, $2\text{ mm} \pm 0,2\text{ mm}$ kalınlığında, $200 \times 200\text{ mm}$ boyutlarında test plakası hazırlanmıştır. Hazırlanan test plakalarından standarda göre ölçüleri ve şekli aşağıda belirtilen Tip 2 test kalıbından test papyon şeklindeki numuneler çıkarılmış ve en az 3 numune üzerinden Universal Test Cihazında testleri yapılarak sonuç ortalaması alınmış ve test sonuçları kayıt edilmiştir.



TİP 2 için ölçüler

A Toplam uzunluk;	75 mm
B Uç kısımların genişliği;	$12,5 \pm 1\text{ mm}$
C Dar kısmın uzunluğu;	$25 \pm 1\text{ mm}$
D Dar kısmın genişliği;	$4 \pm 0,1\text{ mm}$
E Dıştaki geçiş yarıçapı;	$8 \pm 0,5\text{ mm}$
F İçerideki geçiş yarıçapı;	$12,5 \pm 1\text{ mm}$

Şekil 3. 10. Tip 2 test numunesi(ISO 37 Standartı,2017).

3.2.3.2.3. Kalıcı Deformasyon Testi

Kalıcı deformasyon testi, vulkanize olan kauçuk karışımlarının ortamdaki veya yüksek sıcaklıklardaki numunenin belli bir oranda sıkıştırma kuvvetine maruz bırakılmasından sonra meydana gelen şekil değişikliğinin belirlenmesidir. Kauçuk malzeme sıkıştırma kuvveti altında tutulduğunda, deforme kuvvetinin serbest bırakılmasından sonra kauçuğun orijinal boyutlarına geri dönmesini önleyen fiziksel veya kimyasal değişiklikler meydana gelebilir. Bu deformasyon sonucu, sıkıştırma zamanına, sıcaklığa bağlıdır. Yüksek sıcaklıklarda, kimyasal değişiklikler giderek daha önemli hale gelir ve kalıcı bir deformasyona yol açar.

Yapılan çalışmada ISO 815-1 standardına göre testler yapılmıştır. Testler için, 12,5 mm yüksekliğinde 29 mm çapında test numuneleri hazırlanmıştır ve koşullandırılmıştır. Hazırlanan test numunelerinin ilk ölçümleri yapıldıktan sonra, kalıcı deformasyon aparatlarına yerleştirilerek etüvde 100 °C 22 saat sıkıştırma kuvvetine maruz bırakılmıştır. Test süresi tamamlandıktan sonra numuneler aparattan çıkarılmış, 30 +/- 3 dk süre ile laboratuvar ortamında numunelerin toparlanması sağlanmış ve numunelerin son ölçümleri yapılarak, hesaplama sonrası sonuçlar kayıt edilmiştir. Kalıcı deformasyon aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır.

$$D = \frac{H_0 - H_1}{H_0 \cdot H_s} \times 100$$

D: Kalıcı deformasyon değeri (%)

H₀: Test numunesi ilk kalınlık (mm)

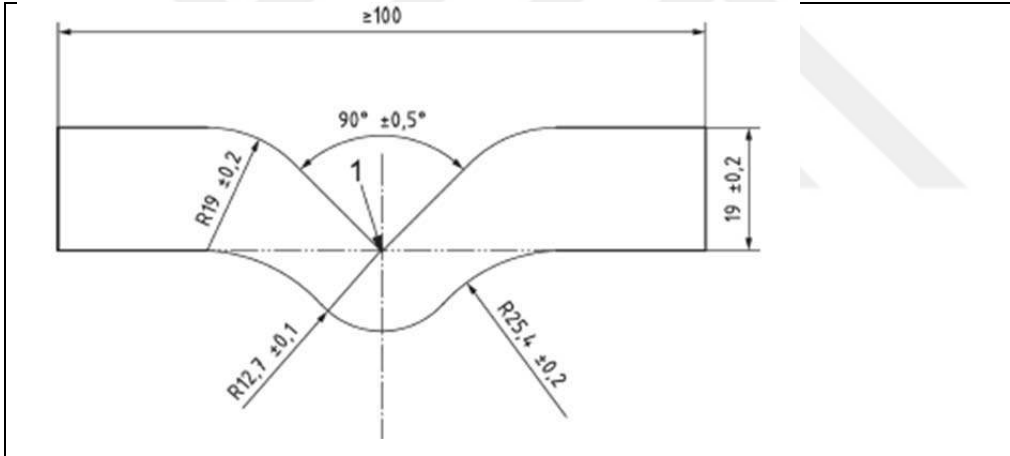
H₁: Test numunesinin test sonrası kalınlığı (mm)

H_s : Ara parça yüksekliği (Ara parça: Aparatın alt ve üst çelik plakaların arasındaki yüksekliği belirleyen metal pul)

3.2.3.2.4. Yırtılma Dayanımı Testi

Yırtılma dayanım testi vulkanize olmuş malzemenin fiziksel değerlerinin belirlenmesi için kullanılan yöntemlerdendir. Yırtılma dayanımı üzerinde kesik veya çentik olan bir numunenin yırtılmaya karşı gösterdiği kuvvetin ölçülmesidir. Bu test ISO 34-1, ASTM D 624 standartlarına göre yapılmaktadır.

Yapılan çalışmada ISO 34-1 standardına göre testler yapılmıştır. Testler için, 2 mm $\pm 0,2$ mm kalınlığında, 200* 200 mm boyutlarında test plakası hazırlanmıştır. Hazırlanan test plakalarından standarda göre ölçüleri ve şekli aşağıda belirtilen test kalıbından test numuneleri çıkarılmış ve en az 3 numune üzerinden Universal Test Cihazında testleri yapılarak sonuç ortalaması alınmış ve test sonuçları kayıt edilmiştir.



Şekil 3. 11. Yırtılma Dayanımı test numunesi(ISO 34-1 Standartı,2016).

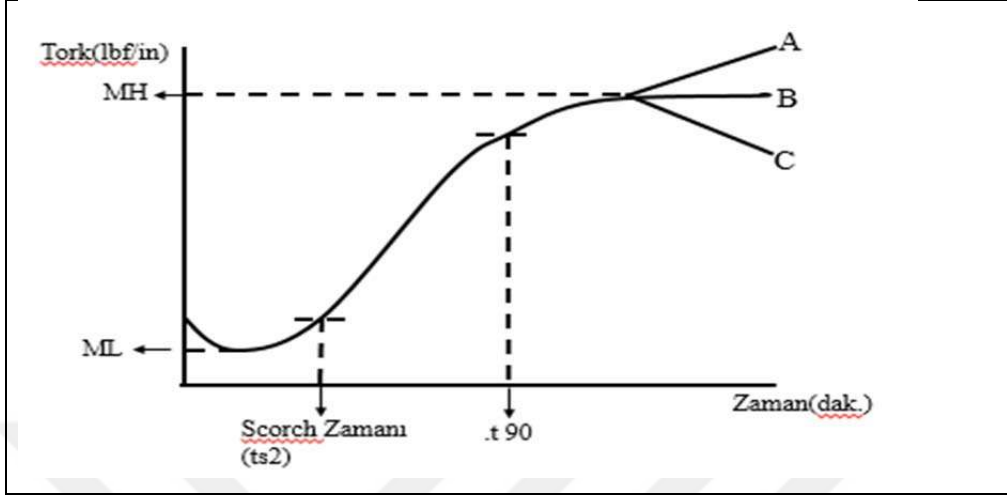
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Yapılan çalışmada; EPDM kauçuk karışımlarında kükürt vulkanizasyon sisteminde kullanılan akseleratörler ve kükürtün değişen oranlarının mekanik ve rheolojik özelliklere etkisinin incelenmesi yapılmıştır. Kauçuk karışımları ve reçeteleri malzemelerin birleşmesi ile olur. Reçete içerisinde yer alan akseleratörlerin ve kükürtün oranları çok önemlidir.

Bu çalışmada hazırlanan kauçuk karışım reçetelerinde karbon siyahı, yağ, kükürt ve farklı gruplarda yer alan hızlandırıcılar ayrı karışım reçetelerinde (S1,S2,S3 karışım reçeteleri) sabit oranlarda kullanılmıştır. Aynı zamanda farklı hızlandırıcı gruplarında yer alan bu kimyasallardan farklı hızlandırıcı kombinasyonları oluşturularak kauçuk karışım reçeteleri (S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11) hazırlanmıştır. 11 farklı hamur karışımı hazırlanmıştır. Vulkanizasyon öncesinde rheometre testi yapılmıştır. Vulkanizasyon sonrasında ise sertlik, kopma mukavmeti ve uzaması, kalıcı deformasyon testleri yapılmıştır. Bu testlerde rheolojik ve mekanik testler incelenmiştir.

4.1. Rheometre Test Sonuçları

Rheometre testi, kauçuk karışım üretim prosesinde karakteristiklerin belirlenmesinde önemli bir yere sahiptir. rheometre testleri vulkanizasyon sırasında oluşan değişikliklerin incelenmesini sağlayarak, üretimde yaşanabilecek birçok problemlerin önlenmesine olanak verir. Rheometre eğrisi yardımı ile proses tekniğindeki sıcaklık profiline uygun şekilde ayarlanmış olup olmadığı görülebilir. Rheometre eğrisi bir kauçuk bileşiminin hazırlanmasında önemli bir basamaktır. (DIERKES, W. , 2007).



Sekil 4. 1. Rheometre testi sonucu elde edilen vulkanizasyon eğrisi (DIERKES, W. , 2007).

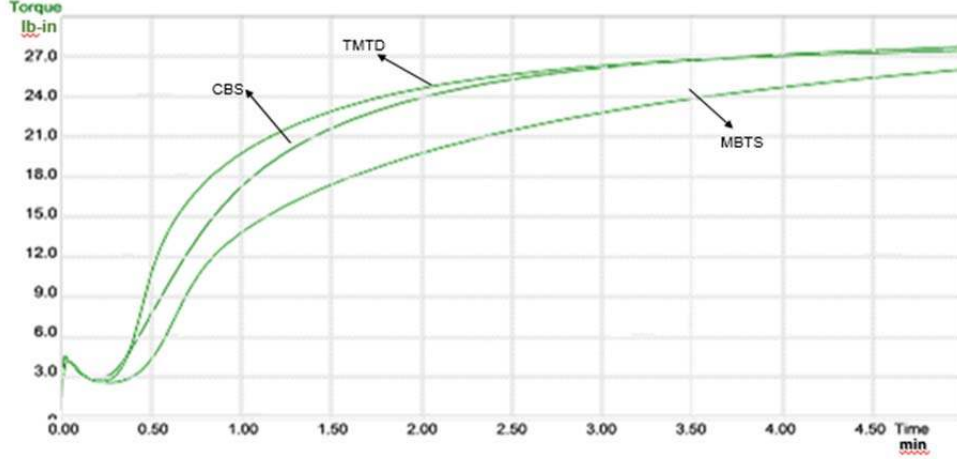
- ts2 : Scorch zamanı : tork değerini iki biriminin üzerine çıkarmak için gereken süredir. Vulkanizasyon yeni başlamıştır.
- ML : Minimum tork
- MH : Maksimum tork
- t50 : Minimum maksimum tork arasındaki farkın % 50 'ye ulaşması için gereken zaman
- t90 : Minimum maksimum tork arasındaki farkın % 90 'ye ulaşması için gereken zaman. Bu süre, optimum vulkanizasyon süresi değeri olarak kullanılır.
- A: Sürekli artan (marching cure)
- B: Denge platosu (equilibrium plateau)
- C : Geri dönüş (Reversion)

Geri dönüş, tam doymamış elastomerlerde çokça karşılaşılr. Bu uygun olmayan durum kükürt vulkanizasyonunda kükürt bağlarının ön bozulması veya oksidasyonu sonucudur. Geri dönüş, vulkanizasyonun etkisini kısmen geri alır.

S1,S2,S3 ve S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11 karışım reçetelerine ait rheometre eğrileri ve test sonuçları aşağıda yer almaktadır.

Çizelge 4.1. S1, S2, S3 Karışım reçeteleri rheometre test sonuçları

Karışım reçete kodu	S1	S2	S3
Akselaratör TMTD (phr)	-	-	1
Akselaratör MBTS (phr)	-	1	-
Akselaratör CBS (phr)	1	-	-
Kükürt miktar (phr)	2	2	2
Rheolojik Değerler			
ML (lb-in)	2,78	2,66	2,69
MH (lb-in)	27,63	26,06	27,47
T50 (dk.)	0,87	1,05	0,64
TS2 (dk.)	0,39	0,51	0,37
T90 (dk.)	2,48	3,41	2,14
Karışım Reçetesi (phr); EPDM 100, karbon siyahı N550 50,Parafinik yağ 10, stearik asit 1, Aktif çinko oksit 5. Kurlenme 200 °C 5 dakika.			



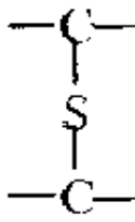
Sekil 4.2. S1,S2,S3 karışım reçetelerine ait rheometre eğrisi

Bir vulkanizasyon sisteminde; belirli bir kauçuk karışımı için, uygun hızlandırıcıların seçimi çok önemlidir, çünkü hem hızlandırıcı tipi hem de oranı, kauçuk bileşiğinin işlenmesi ve vulkanizasyon özelliklerini büyük ölçüde etkilemektedir. Bir hızlandırıcı, vulkanizasyonun hızını arttırmak ve vulkanizasyonun düşük sıcaklıkta ve daha yüksek verimle ilerlemesini sağlamak için bir kauçuk karışımına eklenen kimyasal olarak tanımlanmaktadır. Hızlandırıcılar ayrıca vulkanizasyon için gerekli olan kükürt miktarının azalmasını sağlarlar.

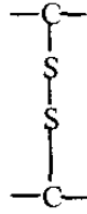
S1, s2, s3 karışımlarında 200 C de yer alan vulkanizasyon parametrelerine ait sonuçlar çizelge 4.1. ve şekil 4.2. de yer almaktadır. Bu sonuçlara göre birincil hızlandırıcı olarak yer alan Tiazol grubundan MBTS, Sülfenamid grubundan CBS içeren karışımların scorh süresi t90 değeri ve scorh zamanı ts2 değerinin uzun olması nedeni ile scorh güvenliği oluşturduğu görülmektedir. T90 ve ts2 değerinin en uzun olan hızlandırıcının MBTS olduğu görülmektedir. Karışımlar içerisinde yer aldığında scorh süresinin uzatması ve scorh güvenliği sağlamasından özelliğinden dolayı MBTS geciktirici etkili hızlandırıcılar olarak sınıflandırılır.

İkincil hızlandırıcı grubu içerisinde yer alan Thiuram grubundan TMTD kullanılan karışımlarda T90 ve ts2 değeri daha düşüktür ve scorch güvenliği daha azdır. TMTD bu özelliğinden dolayı ultra hızlandırıcı ve vulkanizasyon ajanı olarak bilinir. (Oliveira, M.G. , Soares, B.G. 2001).

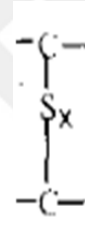
Elastomerlerin kimyasal yapısı, moleküler ağırlığı ve yapısı kükürt vulkanizasyonunun etkinliğini ve fiziksel özelliklerini etkiler. Kükürt vulkanizasyonu doymamış kauçuklar ile mono, di veya polisülfidik köprüler açısından radikal mekanizmalarla gerçekleşir. Bu mekanizmalar, çapraz bağ yoğunluğu ve dağılımı, fiziksel özellikleri ve yaşlanma üzerindeki kararlılığı hızlandırıcı tipi, hızlandırıcının kükürt oranına, reaksiyon sıcaklığına zamanına bağlı olarak değişir. (APREM, 2001).



Monosülfidik çapraz bağ



Disülfidik çapraz bağ

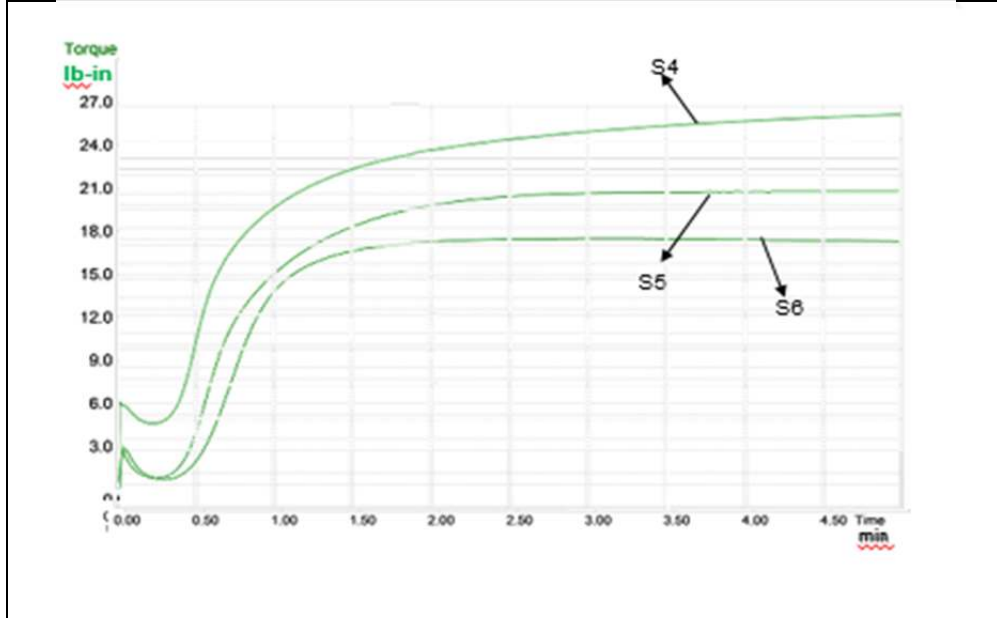


Polisülfidik çapraz bağ

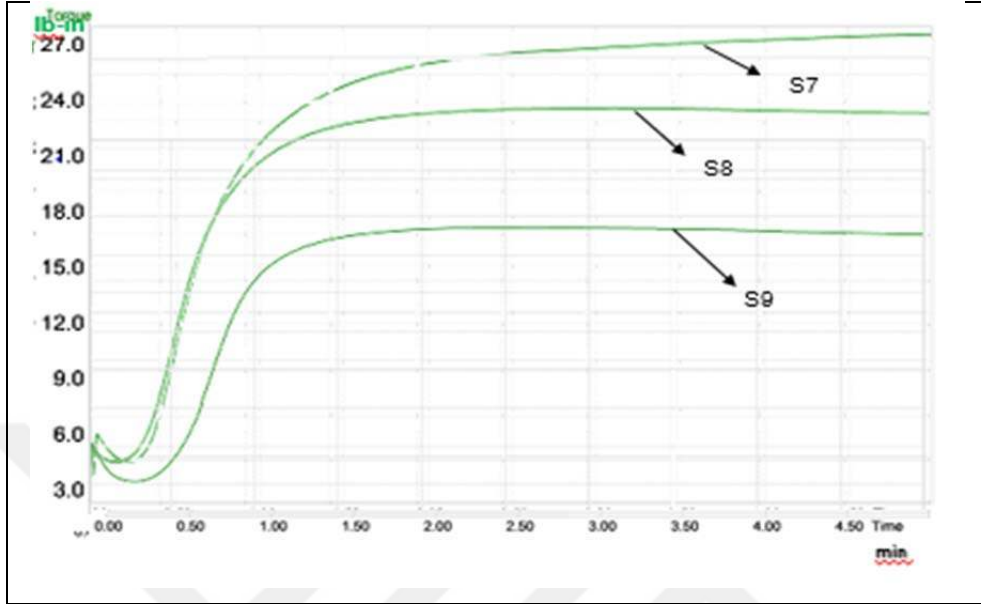
S1, s2, s3 Karışımlarında kükürt miktarının yüksek olması nedeni ile vulkanizasyon sisteminde scorch süresinin uzunluğu optimum vulkanizasyon eğrisinin yerine sürekli artan (marching cure) bir eğrinin oluşmasına sebep olduğu görülmektedir. MH ve ML değerlerinin yüksek olmasının sebebi ise kükürt miktarının yüksek olması polisülfidik çapraz bağların artmasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.2. S4,S5,S6, S7,S8,S9, S10,S11 Karışım reçeteleri rheometre test sonuçları

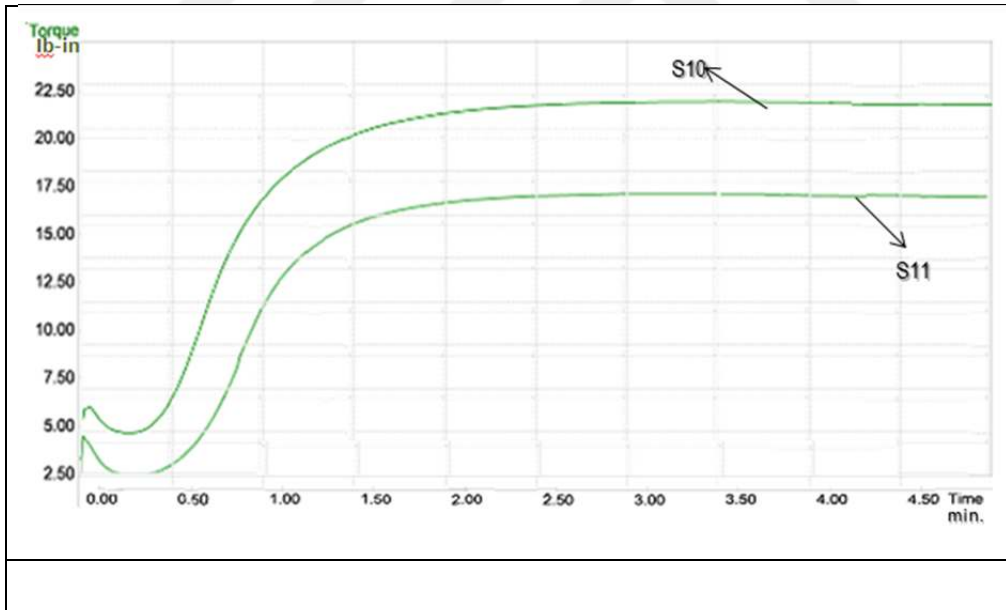
Karışım reçete kodu	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11
Akselaratör TMTD (phr)	0.3	0.3	0.8	0.3	0.3	0.8	0.3	0.3
Akselaratör MBTS (phr)	1	1	1	-	-	-	1	1
Akselaratör CBS (phr)	-	-	-	1	1	1	1	1
Kükürt miktar (phr)	2	0.8	0.3	2	0.8	0.3	0.8	0.3
Rheolojik Değerler								
ML (lb-in)	2.12	2.33	2.28	2.33	2.26	2.25	2.4	2.4
MH (lb-in)	27.33	21.77	16.47	28.07	22.48	16.01	21.5	15.43
TS2 (dk.)	0.41	0.5	0.56	0.38	0.46	0.59	0.5	0.69
T50 (dk.)	0.7	0.76	0.78	0.68	0.7	0.86	0.78	0.95
T90 (dk.)	2.23	1.86	1.25	1.79	1.37	1.32	1.5	1.55
Karışım Reçetesi (phr); EPDM 100, karbon siyahı N550 50,Parafinik yağ 10, stearik asit 1, Aktif çinko oksit 5. Kurlenme 200 °C 5 dakika.								



Şekil 4.3. S4,S5,S6 karışım reçetelerine ait rheometre eğrileri



Sekil 4.4. S7,S8,S9 karışım reçetelerine ait rheometre eğrileri



Sekil 4. 5. S10, S11 karışım reçetelerine ait rheometre eğrileri

S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11 karışımlarında 200 C de yer alan vulkanizasyon parametrelerine ait sonuçlar çizelge 4.2. ve şekil 4.3. , 4.4. , 4.5. de yer almaktadır.

Belirli bir kauçuk bileşiği için, uygun hızlandırıcıların seçimi çok önemli bir görevdir, çünkü hem hızlandırıcı tipi hem de oranı, kauçuk bileşiğinin işlenmesi ve vulkanizasyon özelliklerini büyük ölçüde etkilemektedir.

Genel olarak doymamış genel amaçlı kauçuklar için kükürt vulkanizasyon sistemleri şöyle sınıflandırılır:

- Konvansiyonel vulkanizasyon sistemi, Conventional Vulcanization System (CV),
- Verimli Vulkanizasyon Sistemi - Semi Efficient Vulcanization System (EV)
- Yarı Verimli Vulkanizasyon Sistemi- Semi Efficient Vulcanization System (SEV)

Bu sınıflandırma, sistemin kükürt / kükürt donörünü ve polimer zincirlerini kükürt çapraz bağlarıyla istenen tiplerde, oranlarda ve istenen toplam çapraz bağ yoğunluğunda birleştirme yeteneğine dayanmaktadır. Kükürt ve Hızlandırıcı dozajları ve Hızlandırıcı: Kükürt oranları bu sınıflandırmanın farklılaştırıcı faktörleridir. <http://www.nocil.com/Downloadfile/DTechnicalNote-Vulcanization-Dec10.pdf>

Hazırlanan S4, S7 karışımları Konvansiyonel vulkanizasyon sistemi, S6, S8, S11 karışımları Verimli Vulkanizasyon Sistemine örnek gösterilebilir.

Bu karışımların test sonuçlarına göre kükürt oranının yüksek olduğu S4 ve S7 karışımlarında vulkanizasyon sisteminde scorch zamanının t90 değerinin uzunluğu görülmektedir. Ayrıca optimum vulkanizasyon eğrisinin yerine sürekli artan (marching cure) bir eğrinin oluşmasına sebep olduğu görülmektedir. Kükürt

içeriğinin yüksek olması polisülfidik çapraz bağların varlığından dolayı MH ve ML değerlerinin yüksek olmasına neden olmaktadır.

Birincil hızlandırıcı gruplarının ve ikincil hızlandırıcı gruplarının birlikte kullanıldığı MBTS /TMTD S5, S6 karışımında ve CBS /TMTD S8, S9 karışımları sonuçlarına göre T90 scorch süresinin kısalması, aynı zamanda ts2 değerinin uzun olması scorch güvenli olmasına da izin vermektedir. S5, S6, S8, S9 karışımlarda azalan kükürt miktarına bağlı olarak MH ve ML değerlerinin azalması monosülfidik ve disülfidik bağların varlığını göstermektedir. Bu karışımların vulkanizasyon eğrileri incelendiğinde ise S5, S6, S8, S9 Denge platosu (equilibrium plateau) eğrisinde uygun vulkanizasyon eğrisinde olduğu görülmektedir.

Birincil hızlandırıcı farklı gruplarının ve ikincil hızlandırıcı gruplarının birlikte kullanıldığı S10 ve S11 karışımlarında ise aynı şekilde T90 scorch süresinin kısalması, aynı zamanda ts2 değerinin uzun olması scorch güvenli olmasına da izin vermektedir. Aynı şekilde kükürt miktar dozajlarının az olmasına bağlı olarak MH ve ML düşük olduğu görülmektedir.

4.2. Vulkanizasyon Sonrası Uygulanan Testler

Yapılan çalışmada; EPDM kauçuk karışımlarında kükürt vulkanizasyon sisteminde kullanılan akseleratörler ve kükürtün değişen oranlarının mekanik özelliklere karşı etkisinin incelenmesi için sertlik, kopma mukavemeti ve uzaması, yırtılma dayanım testi, kalıcı deformasyon testleri yapılmıştır. Bu Testler ait sonuçlar Çizelge 4.3. ve 4.4. de yer almaktadır.

Çizelge 4.3. S1,S2,S3 karışım reçetelerine ait mekanik özellikler

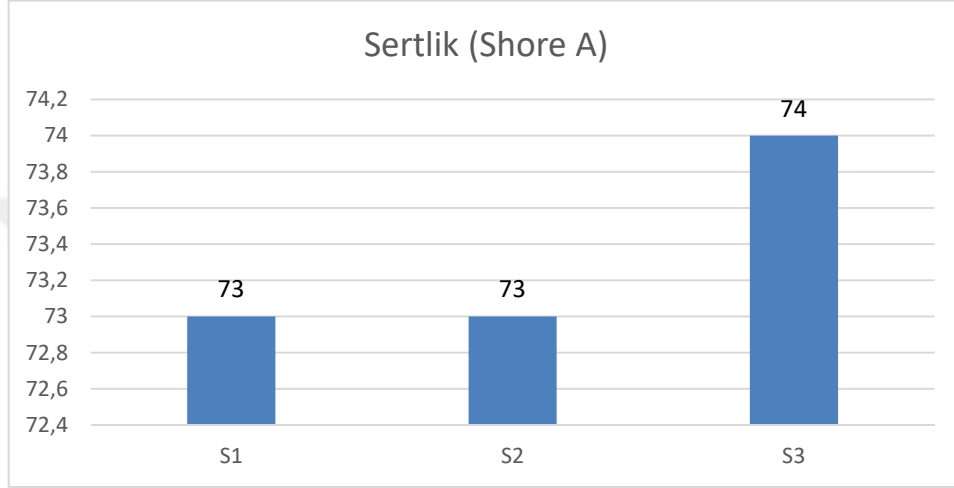
Karışım reçete kodu	S1	S2	S3
Akselaratör TMTD (phr)	-	-	1
Akselaratör MBTS (phr)	-	1	-
Akselaratör CBS (phr)	1	-	-
Kükürt miktar (phr)	2	2	2
Mekanik Değerler			
Sertlik (Shore A)	73	73	74
Kopma mukavemeti (Mpa)	16,99	16,71	16,88
Kopma Uzaması (%)	207,28	198,52	201,58
Yırtılma Dayanımı (N/ mm)	49.6	43.7	38.8
Kalıcı Deformasyon (%)	16,96	16,17	17,85
Karışım Reçetesi (phr); EPDM 100, karbon siyahı N550 50,Parafinik yağ 10, stearik asit 1, Aktif çinko oksit 5. Kürleme 200 °C 5 dakika.			

Çizelge 4.4. S4,S5,S6, S7,S8,S9, S10,S11 karışım reçetelerine ait mekanik özellikler

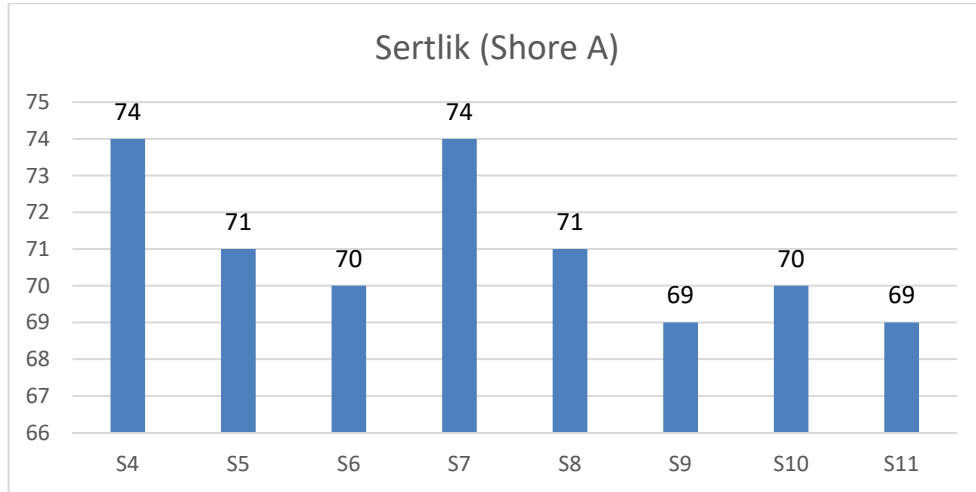
Karışım reçete kodu	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11
Akselaratör TMTD (phr)	0.3	0.3	0.8	0.3	0.3	0.8	0.3	0.3
Akselaratör MBTS (phr)	1	1	1	-	-	-	1	1
Akselaratör CBS (phr)	-	-	-	1	1	1	1	1
Kükürt miktar (phr)	2	0.8	0.3	2	0.8	0.3	0.8	0.3
Fiziksel Değerler								
Sertlik (Shore A)	74	71	70	74	71	69	70	69
Kopma mukavemeti (Mpa)	16.28	18.61	20.97	16.96	19.02	20.95	19.41	20.46
Kopma Uzaması (%)	212.0 2	267.7 2	470.6 8	229.2 5	320.3 3	421.8 8	322.8	511.3 3
Yırtılma Dayanımı (N/ mm)	39.4	54.8	60.9	40.4	52.8	57.8	51.01	58.51
Kalıcı Deformasyon (%)	15.4	8.5	17.54	14.45	8.88	15.62	11.71	14.5

4.2.1. Sertlik Testi sonuçlarının incelenmesi

S1, S2, S3 ve S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11 karışımlarının sertlik değerlerine ait sonuçlar şekil 4.6. ve şekil 4.7. de yer almaktadır. Sertlik ölçümleri Shore A birimine göre ölçülmüştür.



Sekil 4.6. S1, S2,S3 karışım reçetelerine ait sertlik değerleri

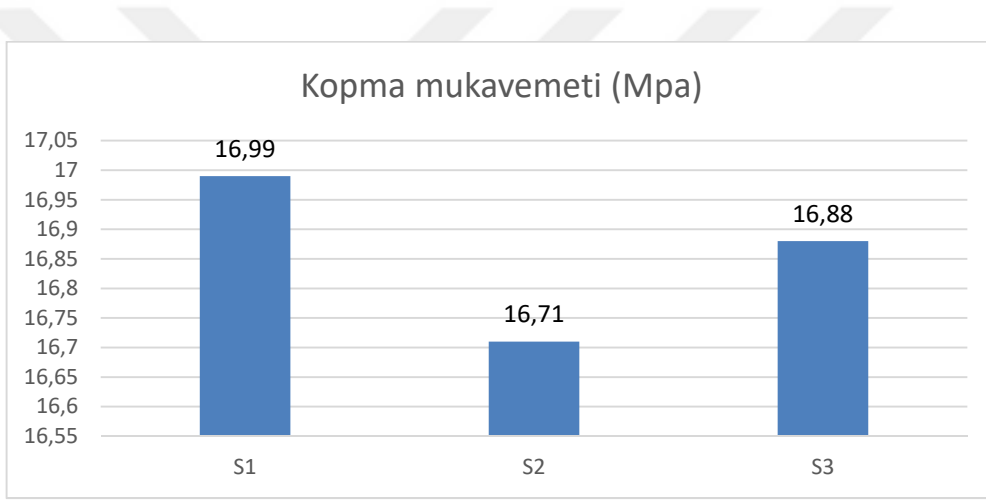


Sekil 4. 7. S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11 karışım reçetelerine ait sertlik değerleri
Sertlik değişimleri incelendiğinde karışım içerisinde yer alan kükürt miktarına bağlı olarak yüksek kükürt oranına sahip olan karışımlarda sertlik

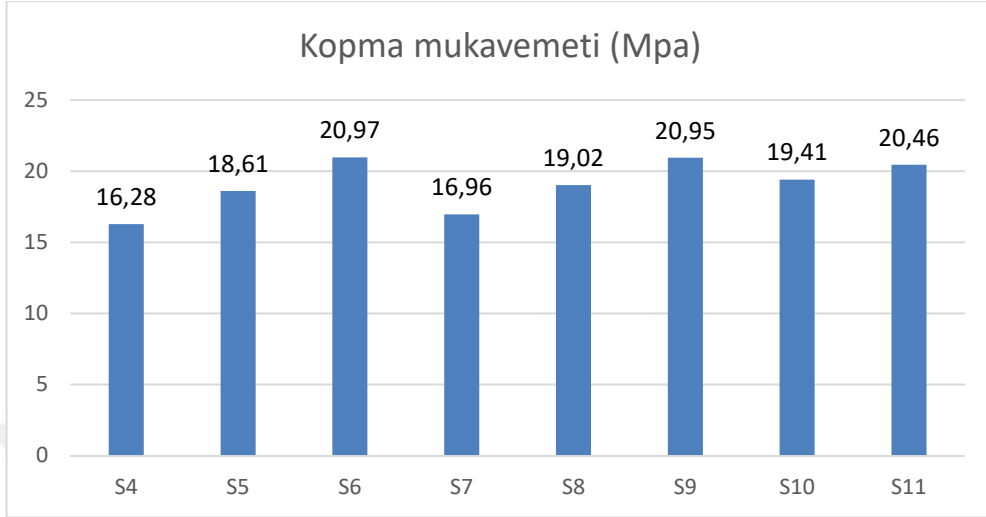
değerinin yüksek olduğu görülmüştür. Sertlik değerinin yüksek olduğu karışımlar kükürt oranının en yüksek olduğu S4, S7 Karışım reçeteleridir.

4.2.2. Kopma mukavemeti ve kopma uzaması testi sonuçlarının incelenmesi

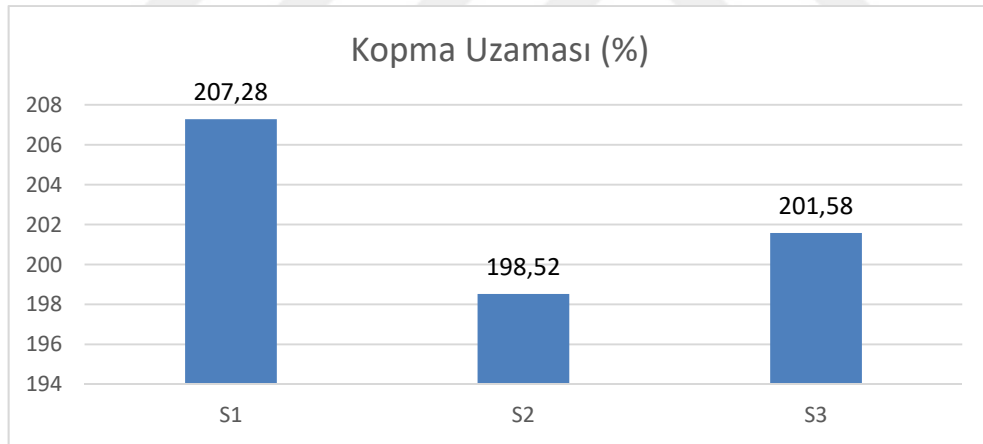
S1, S2, S3 ve S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11 karışımlarının kopma mukavemeti ve kopma uzaması değerlerine ait sonuçlar şekil 4.8. , 4.9. , 4.10., 4.11. , 4.12. de yer almaktadır. Kopma mukavemeti ölçümleri Mpa birimine göre, kopma uzaması değeri ise % birimine göre ölçümü yapılmıştır.



Sekil 4.8. S1, S2,S3 karışım reçetelerine ait kopma mukavemeti değerleri



Sekil 4.9. S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11 karışım reçetelerine ait kopma mukavemeti değerleri



Sekil 4.10. S1, S2,S3 karışım reçetelerine ait kopma uzaması değerleri

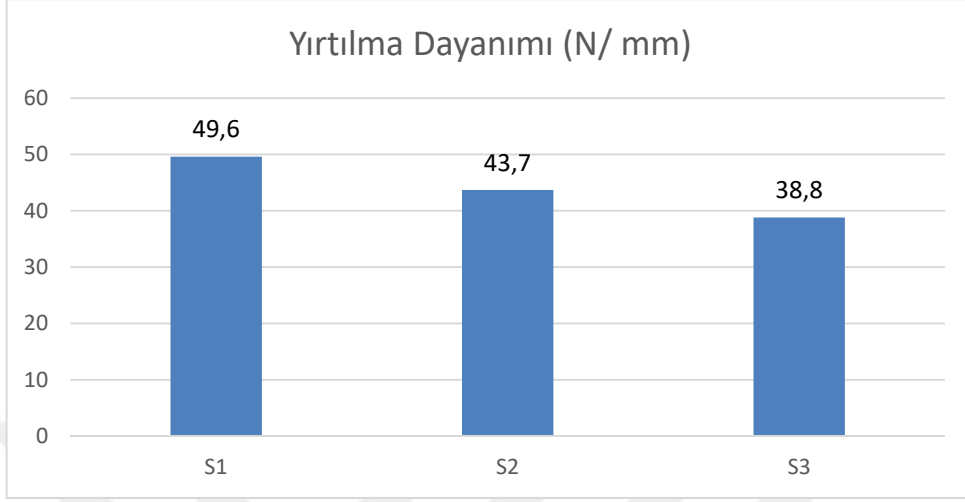
Kükürt vulkanizasyonunda seçilen hızlandırıcı ağ yapısının türünü belirler ve spesifik özelliklerin oluşumunda etkilidir. Seçilen hızlandırıcı ve miktarı kürlenme oranını scorch güvenliğini ve çapraz bağlanmanın uzunluğunu etkiler. Çapraz bağların hem sayısı hem de uzunluğu kauçuğun fiziksel özellikleri üzerinde

bir etkiye sahiptir. Monosülfidik çapraz bağların, ana zincirleri ayırmadan mekanik gerilmeleri gidermek için değiştirilemediği, düzenlenemediği veya kırılmadığı kabul edilir. Polisülfidik çapraz bağları ise, stres altında, kırılma ve yeniden biçimlendirme yoluyla yeniden düzenlenebilir ve bu, kısmen yüksek mekanik mukavemet ile ilişkilidir. (APREM, 2001).

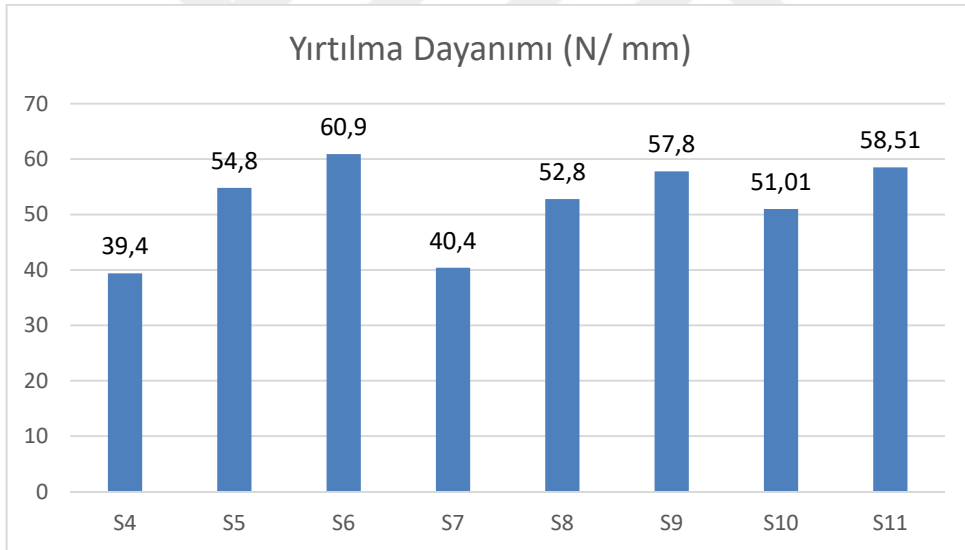
Kopma mukavemeti ve kopma uzaması değerleri CBS, MBTS ve TMTD kimyasalının tek olarak kullanıldığı ve kükürt miktarının aynı olduğu S1, S2, S3 karışım reçetelerinde sonuçlar yaklaşık olarak görünmektedir, Birincil hızlandırıcı gruplarının ve ikincil hızlandırıcı gruplarının birlikte kullanıldığı S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11 karışım reçetelerinde ise kükürt miktarının yüksek olduğu S4 ve S7 karışım reçetelerinde kopma mukavemeti ve kopma uzaması kükürt miktarının düşük olduğu karışım reçetelerine göre daha düşük olduğu görünmektedir. En yüksek kopma mukavemeti ve uzaması değerleri kükürt oranının en az olduğu S6, S9 VE S11 karışım reçeteleridir.

4.2.3. Yırtılma Dayanımı testi sonuçlarının incelenmesi

S1, S2, S3 ve S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11 karışımlarının yırtılma dayanımı değerlerine ait sonuçlar şekil 4.12. ve şekil 4.13. de yer almaktadır. Kopma uzaması ölçümleri N/mm birimine göre ölçülmüştür.



Sekil 4. 11. . S1, S2,S3 karışım reçetelerine ait yırtılma dayanım değerleri



Sekil 4. 12. S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11 karışım reçetelerine ait yırtılma dayanım değerleri

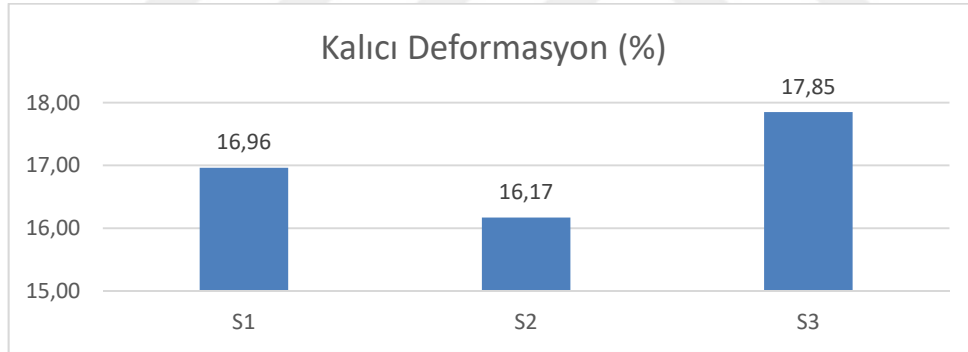
Kauçuk parçalara uygulanan yırtılma dayanımı, belirli bir test parçasını iki parçaya yırtmak için gereken test parçasının kalınlığının birim başına uygulanan maksimum kuvvet olarak tanımlanır. Yırtılma direnci vulkanizasyonun derecesinden yüksek şekilde etkilenir. Düşük vulkanizasyon sıcaklıkları, kısa

kürlenme süreleri yüksek yırtılma dayanımı sağlar.Yüksek modül, yüksek uzama değerleri ve yüksek kalıcı deformasyon değerlerinde yüksek değerlere sahiptirler. (KHAIRI, N. 1993).

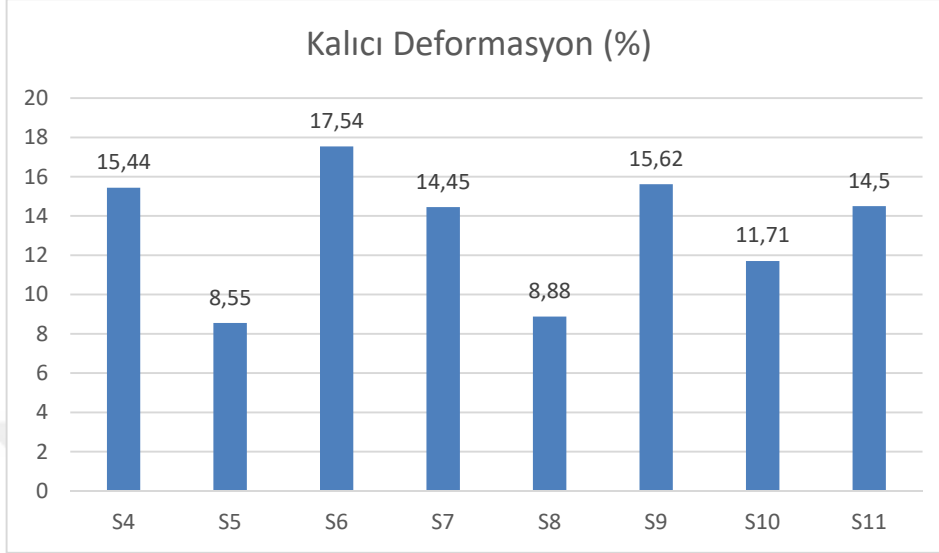
Yırtılma Dayanımı test sonuçları incelendiğinde yine aynı şekilde kükürt miktarının yüksek olduğu karışım reçetelerinde Yırtılma Dayanım değeri düşük olduğu görülmektedir. Kopma uzaması değeri CBS, MBTS ve TMTD kimyasalının tek olarak kullanıldığı ve kükürt miktarının aynı olduğu S1, S2, S3 karışım reçetelerinde sonuçlar yaklaşık olarak ölçülmüştür.

4.2.4. Kalıcı Deformasyon testi sonuçlarının incelenmesi

S1, S2, S3 ve S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11 karışımlarının kalıcı deformasyon değerlerine ait sonuçlar şekil 4.13. ve şekil 4.14. de yer almaktadır. Kalıcı deformasyon ölçüm sonuçları % birimi cinsinden değerlendirilmiştir.



Sekil 4. 13. . S1, S2,S3 karışım reçetelerine ait deformasyon değerleri



Sekil 4. 14. S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11 karışım reçetelerine ait ait deformasyon değerleri

Kauçuk parçalar belirlenen koşullar altında sıkıştırılırsa, sıkıştırma kuvvetinin tamamen serbest bırakılmasından sonra kalınlığındaki azalma kalıcı deformasyon olarak bilinir. Genellikle kullanılan sapma yüzdesi olarak ifade edilir. % 100 olan kalıcı deformasyon sonucu tam deformasyon, % 0 değeri ise deformasyon yok demektir. Kalıcı deformasyonun kapsamı servis sıcaklığında ayarlanan düşük sıkıştırma kuvveti sızdırmazlık malzemeleri için en temel gerekliliktir. Kalıcı deformasyon değeri sıcaklık ve deformasyonun miktarı ve süresi çok uzun olan testlerin sonuçlarında dahi % 100 olmamalıdır. (KHAIRI, N. 1993).

Kalıcı Deformasyon sonuçları incelendiğinde; CBS, MBTS ve TMTD kimyasalının tek olarak kullanıldığı ve kükürt miktarının aynı olduğu S1, S2, S3 karışım reçetelerinde MBTS hızlandırıcısı içeren karışım reçetesinde en düşük, TMTD hızlandırıcısı içeren karışım reçetesinde ise yüksek değerde olduğu görülmektedir. Aynı şekilde S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11 karışım reçetelerinde ise TMTD hızlandırıcısının yüksek olduğu ve kükürt miktarının düşük olduğu S6

ve S9 reçetelerinde kalıcı deformasyon değerinin yüksek olduğu, diğer karışım reçetelerinde ise bu değerin daha düşük olduğu görölmüştür. Deformasyon değerinin en düşük olduğu karışım reçeteleri S5 ve S8 reçetelerinin olduğu belirlenmiştir.





5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

EPDM kauçuk karışımlarında kükürt vulkanizasyon sistemlerinde kullanılan hızlandırıcıların rheolojik ve mekanik özelliklere etkisinin incelenmesi araştırılmıştır.

Yapılan çalışmada kauçuk karışım reçetelerinde karbon siyahı, yağ, kükürt ve farklı gruplarda yer alan hızlandırıcılar ayrı karışım reçetelerinde sabit oranlarda kullanılmıştır. Aynı zamanda farklı hızlandırıcı gruplarında yer alan bu kimyasallardan farklı hızlandırıcı kombinasyonları oluşturularak kauçuk karışım reçeteleri hazırlanarak mekanik özelliklerin değişimi incelenmiştir.

Vulkanizasyon sırasında oluşan değişikliklerin incelenmesi sağlanarak rheolojik özellikler belirlenmiştir. Kauçuk karışımlarının üretim prosesinin kontrolünde önemli bir yeri olan rheolojik özelliklerin parametreleri içerisinde yer alan MH, ML, ts2, t50, t90 değerleri değişen kükürt miktarına ve hızlandırıcı grubuna göre değişimi incelenmiştir.

Kauçuk karışım reçetelerinde karbon siyahı, yağ, kükürt ve farklı gruplarda yer alan hızlandırıcılar ayrı karışım reçetelerinde sabit oranlarda kullanıldığı karışımlar incelendiğinde; Birincil hızlandırıcı olarak yer alan Tiazol grubundan MBTS, Sülfenamid grubundan CBS içeren karışımların scorch süresi t90 değeri ve scorch zamanı ts2 değerinin uzun olması nedeni ile scorch güvenliği oluşturduğu görülmektedir. T90 ve ts2 değerinin en uzun olan hızlandırıcının MBTS olduğu gözlenmiştir. İkincil hızlandırıcı grubu içerisinde yer alan Thiuram grubundan TMTD kullanılan karışımlarda T90 ve ts2 değeri daha düşük olduğu görülmüştür. Bu karışımlarda kükürt miktarının yüksek olması nedeni ile vulkanizasyon sisteminde scorch süresinin uzunluğu optimum vulkanizasyon eğrisinin yerine sürekli artan (marching cure) bir eğrinin oluşmasına sebep olduğu görülmüştür. MH ve ML değerlerinin yüksek olmasının sebebi ise kükürt miktarının yüksek olması çapraz bağların artmasından kaynaklandığı belirlenmiştir.

Farklı hızlandırıcı gruplarında yer alan bu kimyasallardan kombinasyonları oluşturularak hazırlanan karışım reçeteleri incelendiğinde; Birincil hızlandırıcı gruplarının ve ikincil hızlandırıcı gruplarının birlikte kullanıldığı MBTS /TMTD karışımında ve CBS /TMTD karışımları sonuçlarına göre T90 scorch süresinin kısılması, aynı zamanda ts2 değerinin uzun olması scorchun güvenli olmasını sağladığı gözlemiştir. Bu durum üretim prosesinde uygun pişme sürelerin sağlanmasının yanında aynı zamanda üretimde yaşanabilecek erken pişme problemlerini önüne geçilebileceğini gözlemiştir. Bu karışımlarda azalan kükürt miktarına bağlı olarak MH ve ML değerlerinin azalması gözlenmiştir. Kükürt miktarı yüksek olan karışımlarda ise MH ve ML değerlerinin yüksek olduğu görülmüştür. MH ve ML değerlerinin yüksek olması üretim prosesinde istenilen bir durum olmadığı belirlenmiştir.

Kükürt miktarının azalması ile oluşan vulkanizasyon eğrileri incelendiğinde ise Denge platosu (equilibrium plateau) eğrisinde uygun olduğu görülmektedir.

Sertlik değişimleri incelendiğinde ise ;karışım içerisinde yer alan kükürt miktarına bağlı olarak yüksek kükürt oranına sahip olan karışımlarda sertlik değerinin yüksek olduğu görülmüştür. Sertlik değerinin yüksek olduğu karışımlar kükürt oranının en yüksek olduğu karışım reçeteleri olarak belirlenmiştir.

Kopma mukavemeti ve kopma uzaması, yırtılma dayanımı değerleri incelendiğinde; CBS, MBTS ve TMTD kimyasalının tek olarak kullanıldığı ve kükürt miktarının aynı olduğu karışım reçetelerinde sonuçlar yaklaşık olarak aynı görülmektedir, Birincil hızlandırıcı gruplarının ve ikincil hızlandırıcı gruplarının birlikte kullanıldığı karışım reçetelerinde ise kükürt miktarının azalması ile kopma mukavemeti ve kopma uzaması, yırtılma dayanımı değerlerinin yükseldiği, en yüksek ulaşılan değerler de ise kükürt miktarının en az kullanıldığı karışımların olduğu görülmüştür.

Kalıcı deformasyon değerleri için kauçuk karışım reçetelerinde karbon siyahı, yağ, kükürt ve farklı gruplarda yer alan hızlandırıcılar ayrı karışım

reçetelerinde sabit oranlarda kullanıldığı karışımlar incelendiğinde MBTS hızlandırıcısı içeren karışım reçetesinde en düşük, TMTD hızlandırıcısı içeren karışım reçetesinde ise yüksek değerde olduğu görülmüştür.

Farklı hızlandırıcı gruplarında yer alan bu kimyasallardan oluşan karışım reçetelerinin deformasyon sonuçları incelendiğinde ise ; TMTD hızlandırıcısının yüksek olduğu ve kükürt miktarının düşük olduğu karışım reçetelerinde kalıcı deformasyon değerinin yüksek olduğu belirlenmiştir.

Gerçek üretim şartlarında kauçuk sektörü otomotivden, beyaz eşyaya, yapı, endüstriyel ürünler başta olmak üzere çok farklı sektörlere hizmet vermektedir. Bu sektör çeşitliliğine bağlı olarak ürün çeşitliliği de çok fazladır. Bu şartlarda üretilen ürünlerin kullanım ömrünün yüksek olması ve özelliklerin en üst seviyede olması beklenmektedir. Bu özelliklerin karşılanmasında ürünlerin kalitesinin yüksek, mekanik özelliklerin iyi olması gerektiğinde dolayı karışım reçeteleri içerisinde yer alan hızlandırıcı grupları, kullanılan hızlandırıcıların miktarı ve oranı, vulkanizasyon sisteminde yer alan kükürtün miktarı ve oranı üretim proses şartlarını, ürün maliyetlerini ve mekanik özellikleri etkilemesinden dolayı çok önem arz etmektedir.

Karışım reçetelerinde en iyi kürlenme zamanı, ürün için istenilen fiziksel ve rheolojik özelliklerin elde edildiği zamandır. Ürün üretimi esnasında optimum pişme sürelerinin sağlanması istenir. Bu sürelerin maliyet ve zaman açısından çok uzun olması istenmez iken aynı zamanda kalite açısından da ürünün fiziksel ve mekanik özelliklerini de bozmadan yapılması istenilir.

Kauçuk karışım reçetelerinin oluşturulması, reçeteler içerisinde birçok farklı bileşen olması, bu bileşenlerin değişimi veya oranlarının değişimi ile çıkabilecek sonuçların farklılık göstermesidir. Yapılan bu değişiklikler ile oluşan sonuçların kolaylıkla simule edilmesinin zor olmasının yanında maliyet zaman, işçilik sürelerini arttırılmasına neden olmaktadır. Yapılan tüm bu çalışmalar bilgi, tecrübe ve uzun uğraşlar sonucu ortaya çıkmaktadır.

Yapılan bu çalışma ile üretimde yer alan ürünlerin vulkanizasyon sistemlerinin araştırılması, optimum şekilde vulkanizasyonun sağlanması ile oluşan mekanik özelliklerinin ve reolojik değerlerin incelenmesi amaçlanmıştır.



KAYNAKLAR

- APREM, A.S. 2001, Studies on the Effect of 1-Phenyl-2,4-Dithiobiuret as a Binary Accelerator in Elastomers, Mahatma Gandhi University, Doktora tezi.
- BEŞERGİL, Prof. Dr. B.2008, Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara, 490 s.
- CARRAHER, C. E. , 2003. Sepour/Carraher's Polymer Chemistry. Marcel Dekker, Inc , New York, 902 s.
- DASGUPTA, S. , 2014, Reverse Engineering of Rubber Products Concepts, Tools, and Techniques CRC Press, New York , 261 s.
- De S. K. , White J. R. 2002. Rubber Technologist's Handbook, Rapra Technology Limited, United Kingdom, 576 s.
- Dick, J. S. 2003. Rubber Technolojist Handbook, Basic Rubber Testing, Astm International USA, 237 s.
- DIERKES, W., 2007, Raw Materials And Compunds In Rubber Industry, University Of Twente, 119 s.
- Flexsys Rubber Chemicals Limited. Chemicals For The rubber Industry, Compounders Pocket Book 248 s.
- HARPER, C.A. 2002. Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites, Fourth Edition.
- HEIDEMAN, G. 2004. Reduced Zinc Oxide Levels In Sulphur Vulcanisation Of Rubber Compounds, University of Twente, 119 s. Master Tezi
- McGRAW-HILL Publishers , New York, Chicago, San Francisco, Lisbon, London, Madrid, Mexico City, Milan, Montreal, New Delhi, San Juan, Seoul, Singapore, Sydney, Toronto, 757 s.
- KHAIRI, N. 1993. Rubber as Engineering Material. Hanser Publishers, Munich, Vienna, New York, Barcelona, 302 s.
- KİŞİOĞLU, İ.O. 2003, Tank Paletlerinde Kullanılan Kauçukların İmalatı ve Uygulamaları, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Master Tezi

- KYOKAİSHİ, N. G., 2015, The vulcanizing system of diene rubber, Kawaguchi Chemical Industry Corp., Japan Research and Development Division, Japan, 87, 467–472
- MARK, J. E. , B. ERMAN B. , EİRİCH, F. R, 2013, The Science and Technology of Rubber Elsevier academic Press, Fourth Edition, 786 s.
- MEDRANO, M.G. 1990, Novel Vulcanising Ingredients: Towards Greener Rubber Formulations, Universitat Ramon Llull, Doktora tezi.
- MORAWETZ, H.2000 History of Rubber Research , Rubber Chemistry and Technology, 73 (3): 405-426
- Ohm. R. F. 1990. The Vanderbilt Rubber Handbook, The Vanderbilt Company,Norwalk, 832 s.
- ODIAN, G. , 2004. Principles Of Polymerization. College of Staten Island City University of New York Staten Island, New York, 839 s.
- OLIVEIRA, M.G. , Soares, B.G. 2001, The Effect of the Vulcanizing System on Cure and Mechanical Properties of NBR/EPDM Blends, Polymers & Polymer Composites, Vol. 9, No. 7
- ROTHON, R.N. , 2000, Particulate Fillers for Polymers, Rothon Consultants and Manchester Metropolitan University, United Kingdom 154 s.
- SAÇAK, Prof. Dr. M. 2002. Polimer Kimyası . Gazi Kitabevi, Ankara, 483 s.
- SAÇAK, Prof. Dr. M. 1998. Polimer Kimyasına Giriş. A.Ü.F.F. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları No: 50, Ankara, 158 s.
- SAÇAK, Prof. Dr. M. 2017, Polimer Teknolojisi, Gazi Kitabevi, Ankara, 461 s.
- SAVRAN, H. 2001. Elastomer Teknolojisi-1. Acar Matbaacık, İstanbul, 136 s
- SCHWEİTZER, P. A. , 2006, Corrosion of Polymers and Elastomers, Corrosion Engineering Handbook, CRC Press, New York ,591 s.
- SUSAMMA. A. P. 2002 Studies On New Binary Accelerator Systems In Rubber Vulcanisation, Department Of Polymer Science And Rubber Technology Cochin University Of Science And Technology, 682022

VAHAPOĞLU, V. 2013 Kauçuk Türü Malzemeler: Sınıflandırma Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 4 (1): 25-34, Antalya

WEHRLE, R.J. 2012 The Curing and Degradation Kinetics of Sulfur Cured EPDM Rubber B.S. , Northern Kentucky University, Master Tezi

YOUNG, J. 2005. In Situ Formation Of Zinc Dimethacrylate For The Reinforcement Of Ethylene-Propylene-Diene Rubber (Epdm), The Graduate Faculty of The University of Akron, Master tezi

ASTM D5289 / ISO 6502

ISO 23529

ISO 7619-1

ISO 37, ASTM D 412

ISO 815-1

ISO 34-1

ASTM D1418

ASTM D2000

SAE J200

<http://www.nocil.com/Downloadfile/DTechnicalNote-Vulcanization-Dec10.pdf>

http://www.alpha-technologies.com/docs/default-source/default-document-library/alpha_mdr2000.pdf

<https://bareiss.de/en/produkte/haertepruefung/shore-hp.php>

https://www.mt.com/hk/en/home/applications/Laboratory_weighing/density-measurement.html

<https://www.labor.com.tr/BINDER-ED-53-ETUV-5-300-C,PR-157.html>

<https://hfmixinggroup.com/fileadmin/masterTemplate/Resources/Public/Flippgingbook/catalogue/en/files/assets/common/downloads/publication.pdf?uni=60d740bb080cb79911a2954627896a8d>

<http://www.rpmmach.com/kaucuk-hamur-makineleri-silindir/kaucuk-laboratuar-hamur-makinesi/>

<http://www.ugursanpres.com/web/sayfa3.php?mainID=10&botID=29>

<https://www.zwickroell.com/tr-tr/malzeme-test-cihazlar%C4%B1/proline>



ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Mersin ilinin Tarsus ilçesinde doğdu.İlkokulu Turgut İçgören ilkokulunda, ortaokul ve lise eğitimini Tarsus Mustafa Kemal Anadolu Lisesinde tamamladı.2002 yılında başladığı Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2007 yılında mezun oldu.2006 yılından itibaren Seçil Kauçuk firmasında görev almaktadır. Evli ve bir çocuk annesidir.

