



**T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
POLİMER MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI**

**GENLEŞEBİLİR GRAFİT KATKILI AKRİLONİTRİL BÜTADİEN KAÜÇUK
KOMPOZİTLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KEREM KÜSKÜ

DANIŞMAN: DR. ÖĞR. ÜYESİ YASEMİN TAMER

**YALOVA
ARALIK 2022**



T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
POLİMER MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI

GENLEŞEBİLİR GRAFİT KATKILI AKRİLONİTRİL BÜTADİEN KAÜÇUK
KOMPOZİTLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KEREM KÜSKÜ
18510102

DANIŞMAN: DR. ÖĞR. ÜYESİ YASEMİN TAMER

YALOVA
ARALIK 2022

ETİK BEYAN

Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez/Proje Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir, aksinin tespiti halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi taahhüt ve beyan ederim.

Kerem KÜSKÜ





Sevgili Aileme,



ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitim hayatım ve bu tez çalışmam boyunca her zaman olumlu tavrıyla, gülen yüzüyle ve bilgi birikimiyle bana destek olup yol gösteren, her koşulda benden desteğini esirgemeyen, geç saatlere kadar benimle birlikte tez çalışmam için çalışan sevgili hocam Dr. Öğr. Üyesi Yasemin TAMER’e çok teşekkür ederim.

İş hayatım ile birlikte yüksek lisans sürecimi yürütebilmem konusunda beni her zaman destekleyen, iş hayatıma ve akademik hayatıma çok büyük katkıları olan, tecrübesini ve bilgi birikimini hep örnek aldığım, halen Üretim ve Ar-Ge Sorumlusu olarak çalıştığım Zeta Kauçuk firması sahibi Hayriye ENGİN ÖZER’e çok teşekkür ederim.

Her yerde olduğu gibi tez çalışmalarımız esnasında da birbirimizden destek aldığımız, ikinci kardeşim ve meslek arkadaşım Furkan Emin ALACALAR’a çok teşekkür ederim.

Ona olan sevgimi anlatmaya kelimelerimin yetmeyeceği, her zaman bana bir kardeş olmaktan çok ikinci bir anne olan, bu dünyada en çok sevdiğim insan, canım kardeşim İrem KÜSKÜ’ye; tüm hayatı boyunca bizim için yaptığı fedakarlıklarla cennetin neden annelerin ayaklarının altında olduğunu anlamamı sağlayan, etrafındaki insanların bile onun anneliğine imrendiği canım annem Vildan KÜSKÜ’ye; ve hayattaki en büyük şansım, en büyük yol göstericim, sırtımı yasladığım dağ, en yakın arkadaşım, onu anlatmak için “mükemmel baba” kelimesinin bile noksan kaldığı, evladı olmaktan gurur duyduğum canım ve sevgili babam Ahmet KÜSKÜ’ye çok teşekkür ederim.

Aralık – 2022

Kerem KÜSKÜ



İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN	i
ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xvii
ÖZET.....	xxiii
ABSTRACT.....	xxv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. Kauçuğun Tarihi Gelişimi	6
2.2. Doğal Kauçuk (NR).....	6
2.3. Sentetik Kauçuklar	8
2.3.1. İzopren kauçuk (IR).....	9
2.3.2. Stiren bütadien kauçuk (SBR)	10
2.3.3. Kloropren kauçuk (CR)	13
2.3.4. Etilen propilen kauçukları (EPM-EPDM)	14
2.3.5. Polibütadien kauçuk (BR)	17
2.3.6. İzobutilen izopren kauçuk (Butil) (IIR)	19
2.3.7. Silikon kauçukları (VMQ).....	20
2.3.8. Florokarbon kauçuk (FKM).....	23
2.3.9. Poliakrilat kauçuk (ACM)	24
2.3.10. Etilen akrilat kauçuk (AEM)	26
2.3.11. Epiklorohidrin kauçuk (ECO)	28
2.3.12. Akrilonitril bütadien kauçuk (NBR).....	29
2.4. Alev Geciktiricilik.....	34
2.4.1. İnorganik alev geciktiriciler.....	34
2.4.2. Organik alev geciktiriciler	35
2.4.2.1. Fosfor esaslı alev geciktiriciler	35
2.4.2.2. Halojen esaslı alev geciktiriciler.....	36
2.4.2.3. Mineral esaslı alev geciktiriciler.....	36
2.4.2.4. Kabaran alev geciktiriciler.....	36
2.4.2.5. Genleşebilir grafit	37
3. LİTERATÜR TARAMASI.....	42



4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	44
4.1. Kullanılan Malzemeler	44
4.2. Kauçuk Hamurlarının Hazırlanması.....	44
4.3 Vulkanizasyon İşlemi	46
4.4. Karakterizasyon Yöntemleri.....	47
4.4.1. Reolojik özellikler	47
4.4.2. Fiziksel ve mekanik karakterizasyonlar.....	48
4.4.2.1. Yoğunluk analizi.....	48
4.4.2.2. Sertlik analizi	49
4.4.2.3. Mekanik testler	50
4.4.2.4. Kalıcı deformasyon testi	51
4.4.2.5. Çapraz bağ yoğunluğu tayini	53
4.4.3. Yanma özellikleri.....	53
4.4.3.1 LOI testi.....	53
4.4.3.2. UL-94 yatay yanma testi.....	55
4.4.4. Isıl yaşlandırma testleri.....	57
4.4.5. Çözücülere dayanım testleri	58
5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	59
5.1. Reolojik Özelliklerin Değerlendirilmesi	59
5.2. Fiziksel ve Mekanik Özelliklerin Değerlendirilmesi	61
5.2.1. Yoğunluk ölçümleri.....	61
5.2.2. Sertlik ölçümleri	62
5.2.3. Mekanik özellikler.....	63
5.2.4. Kalıcı deformasyon testi	64
5.2.5. Çapraz bağ yoğunluğu ölçümü	65
5.3. Yanma Özelliklerinin Değerlendirilmesi	66
5.3.1. LOI testi.....	66
5.3.2. UL-94 yatay yanma testi.....	68
5.4. Isıl Yaşlandırma Test Sonuçlarının Değerlendirilmesi	70
5.4.1. Havada ısıtıl yaşlandırma.....	71
5.4.2. Motor yağı içerisinde ısıtıl yaşlandırma	74
5.5. Çözücülere Dayanım Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	78
6. SONUÇLAR	94
KAYNAKLAR	97



ÖZGEÇMİŞ	107
----------------	-----





SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

NR	: Doğal Kauçuk
IR	: İzopren Kauçuk
SBR	: Stiren Bütadien Kauçuk
CR	: Kloropren Kauçuk
EPM	: Etilen Propilen Monomer
EPDM	: Etilen Propilen Dien Monomer
BR	: Polibütadien Kauçuk
VMQ	: Silikon Kauçuk
FKM	: Florokarbon Kauçuk
ACM	: Poliakrilat Kauçuk
AEM	: Etilen Akrilat Kauçuk
ECO	: Epiklorohidrin Kauçuk
NBR	: Akrilonitril Bütadien Kauçuk
ACN	: Akrilonitril Oranı
EG	: Genleşebilir Grafit
Phr	: Yüz Birimlik Kauçuk Kilosu Başına Düşen Oran
V	: Çözelti Hacmi (ml)
ml	: Mililitre
Kg	: Kilogram
G	: Gram
%	: Yüzde
N	: Newton
Kn	: Kilo Newton
Sn	: Saniye
Cm ³	: Santimetreküp
Dk	: Dakika
°C	: Santigrat Derece
M ²	: Metrekare
Mpa	: Mega Paskal



TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 4.1. Farklı phr'larda EG içeren NBR/EG kauçuk hamuru reçeteleri.....	44
Tablo 4.2. UL-94 yatay yanma sınıflandırması.....	56
Tablo 5.1. NBR/EG kauçuk kompozitlerinin reolojik özellikleri.....	59
Tablo 5.2. NBR/EG kauçuk kompozitlerinin yoğunluk değerleri.....	61
Tablo 5.3. NBR/EG kauçuk kompozitlerinin Shore-A sertlik değerleri	62
Tablo 5.4. NBR/EG kauçuk kompozitlerinin mekanik test sonuçları	63
Tablo 5.5. NBR/EG kauçuk kompozitlerinin kalıcı deformasyon test sonuçları	64
Tablo 5.6. NBR/EG kauçuk kompozitlerinin çapraz bağ yoğunluğu değerleri	65
Tablo 5.7. NBR/EG kauçuk kompozitlerinin UL-94 yatay yanma test sonuçları	68
Tablo 5.8. NBR/EG kauçuk kompozitlerinin havada yaşlandırma testinden sonra elde edilen sertlik, ağırlık kaybı ve çapraz bağ yoğunluğu değerleri	71
Tablo 5.9. NBR/EG kauçuk kompozitlerinin motor yağı içerisinde ısı yaşlandırma testinden sonra elde edilen sertlik, şişme ve çapraz bağ yoğunluğu değerleri	74
Tablo 5.10. Farklı çözücülerde 25°C'de 7 gün bekletilen NBR/EG kauçuk kompozitlerinin sertlik değerleri	84



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Hevea Brasiliensis ağacından lateks elde edilmesi	7
Şekil 2.2. Doğal kauçuğun yapısı.....	7
Şekil 2.3. Poliizopren kauçuğunun yapısı	9
Şekil 2.4. SBR kauçuğunun yapısı	11
Şekil 2.5. Kloropren kauçuğunun yapısı.....	13
Şekil 2.6. EPM kauçuğunun yapısı	14
Şekil 2.7. EPDM kauçuğunun yapısı	15
Şekil 2.8. Etiliden norbonen'in (ENB) yapısı	15
Şekil 2.9. Polibütadien kauçuğunun yapısı	17
Şekil 2.10. Butil kauçuğunun yapısı	19
Şekil 2.11. Silikon kauçuğunun yapısı	20
Şekil 2.12. FKM kauçuğunun genel yapısı	23
Şekil 2.13. Etil akrilatın ve kloroetil vinil eterin yapısı	25
Şekil 2.14. AEM kauçuğu oluşturan etilen ve akrilat yapıları	26
Şekil 2.15. ECO kauçuğunun yapısı	28
Şekil 2.16. CO kauçuğunun yapısı	28
Şekil 2.17. NBR kauçuğunun yapısı	30
Şekil 2.18. Genleşebilir grafit	37
Şekil 2.19. Genleşebilir grafitin üretim prosesi	38
Şekil 2.20. Isıtılmadan önce genleşebilir grafit pulları ve ısıtıldıktan sonra "akordeon" gibi ayrılmış genleşebilir grafit pulları	39
Şekil 2.21. Genleşebilir grafitin malzemenin yüzeyinde aleve karşı koruyucu bir tabaka oluşturması	39
Şekil 2.22. Genleşebilir grafitin genleşmeden önceki ve genleştikten sonraki hallerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri	40
Şekil 4.1. NBR/EG kauçuk kompozitlerinin hazırlanmasında kullanılan üretim tipi ve laboratuvar tipi kapalı karıştırıcı (kneader) makineleri.....	46
Şekil 4.2. Laboratuvar tipi hidrolik pres	47
Şekil 4.3. Döner Kalıp Reometre (MDR) test cihazı	48
Şekil 4.4. Yoğunluk ölçer test cihazı	49
Şekil 4.5. Tablalı sertlik ölçüm test cihazı (Shoremetre)	49
Şekil 4.6. Mekanik test cihazı	51
Şekil 4.7. Kalıcı deformasyon test numunesinin ölçüleri	52
Şekil 4.8. Kalıcı deformasyon test düzeneği	52



Şekil 4.9. LOI test düzeneğinin şematik gösterimi	54
Şekil 4.10. LOI test cihazı.....	55
Şekil 4.11. UL94 yatay yanma test düzeneği.....	56
Şekil 5.1. NBR/EG kauçuk kompozitlerinin reometre eğrileri	59
Şekil 5.2. Farklı oranlarda EG içeren NBR kauçuk kompozitlerinin LOI testi sonuçları	67
Şekil 5.3. NBR/EG kauçuk kompozitlerinin UL94 yatay yanma testi öncesi ve sonrası görüntüleri.....	70
Şekil 5.4. NBR/EG kauçuk kompozitlerinin havada yaşlandırma testinden sonra kopma dayanımı değerlerindeki değişim.....	73
Şekil 5.5. NBR/EG kauçuk kompozitlerinin havada yaşlandırma testinden sonra kopma uzaması değerlerindeki değişim	73
Şekil 5.6. NBR/EG kauçuk kompozitlerinin motor yağı içerisinde ısıtıl yaşlandırma testinden sonra kopma dayanımı değerlerindeki değişim	76
Şekil 5.7. NBR/EG kauçuk kompozitlerinin motor yağı içerisinde ısıtıl yaşlandırma testinden sonra kopma uzaması değerlerindeki değişim	76
Şekil 5.8. NBR/EG kauçuk kompozitlerinin 25°C’de n-heptan içerisindeki şişme davranışı	79
Şekil 5.9. NBR/EG kauçuk kompozitlerinin 25°C’de toluen içerisindeki şişme davranışı	80
Şekil 5.10. NBR/EG kauçuk kompozitlerinin 25°C’de DMF içerisindeki şişme davranışı	81
Şekil 5.11. NBR/EG kauçuk kompozitlerinin 25°C’de aseton içerisindeki şişme davranışı	81
Şekil 5.12. NBR/EG kauçuk kompozitlerinin 25°C’de metanol içerisindeki şişme davranışı	82
Şekil 5.13. NBR/EG kauçuk kompozitlerinin 25°C’de su içerisindeki şişme davranışı	83
Şekil 5.14. NBR/EG kauçuk kompozitlerinin 25°C’de motor yağı içerisindeki şişme davranışı	83
Şekil 5.15. N-heptan içerisinde 25°C’de 7 gün bekletilen NBR/EG kauçuk kompozitlerinin kopma dayanımı ve kopma uzaması değerlerindeki değişim	87
Şekil 5.16. Toluene içerisinde 25°C’de 7 gün bekletilen NBR/EG kauçuk kompozitlerinin kopma dayanımı ve kopma uzaması değerlerindeki değişim	88
Şekil 5.17. DMF içerisinde 25°C’de 7 gün bekletilen NBR/EG kauçuk kompozitlerinin kopma dayanımı ve kopma uzaması değerlerindeki değişim	89



Şekil 5.18. Aseton içerisinde 25°C’de 7 gün bekletilen NBR/EG kauçuk kompozitlerinin kopma dayanımı ve kopma uzaması değerlerindeki değişim	90
Şekil 5.19. Metanol içerisinde 25°C’de 7 gün bekletilen NBR/EG kauçuk kompozitlerinin kopma dayanımı ve kopma uzaması değerlerindeki değişim	91
Şekil 5.20. Su içerisinde 25°C’de 7 gün bekletilen NBR/EG kauçuk kompozitlerinin kopma dayanımı ve kopma uzaması değerlerindeki değişim	92
Şekil 5.21. Motor yağı içerisinde 25°C’de 7 gün bekletilen NBR/EG kauçuk kompozitlerinin kopma dayanımı ve kopma uzaması değerlerindeki değişim	93





GENLEŞEBİLİR GRAFİT KATKILI AKRİLONİTRİL BÜTADİEN KAÜÇUK KOMPOZİTLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Akrilonitril bütadien kauçuğu (NBR), mineral yağlara, bitkisel yağlara, petrol ve çeşitli kimyasallara karşı göstermiş olduğu dayanıklılık gibi üstün performans özelliklerinden dolayı özellikle otomotiv endüstrisinde conta ve o-ring gibi sızdırmazlık elemanlarının üretiminde yaygın olarak kullanılan benzersiz bir sentetik kauçuktur. Ayrıca son derece zorlu çalışma koşullarına dayanabilmesi NBR'yi ideal bir malzeme haline getirmektedir. Ancak NBR düşük limit oksijen indeksi (LOI) değerine sahip yanıcı bir malzemedir. Halojen içermeyen mineral bazlı bir alev geciktirici olan genleşebilir grafit (EG), şişerek oluşturduğu gaz geçirimsiz bariyer tabaka sayesinde malzemelerin yanıcılığını azaltmakta olup duman azaltma ve toksik gaz oluşumunu önleme özellikleri açısından da sürdürülebilir ve çevre dostu bir malzeme olarak bilinmektedir.

Bu çalışmada, takviyelendirici dolgu maddesi olarak karbon siyahı ve alev geciktirici dolgu maddesi olarak genleşebilir grafit kullanılarak çeşitli NBR kauçuk kompozitleri basit iki aşamalı harmanlama yöntemi ile hazırlanmıştır. NBR kauçuğunun ana reçetesi sabit tutularak yapıya 2, 4, 8, 10 ve 20 phr EG ilavesinin NBR esaslı kauçuk kompozitlerin malzeme özelliklerine etkisi çok yönlü olarak incelenmiştir. Reolojik özellikleri, çekme dayanımı, kopma anında uzama, kalıcı deformasyon, sertlik ve yoğunluk gibi özellikleri belirlenen kauçuk kompozitlerin yanmazlık özelliği, LOI ve UL-94 yatay yanma testi kullanılarak incelenmiştir. Aynı zamanda havaya karşı ısı oksidatif ve motor yağına karşı ısı yaşlanma özellikleri ve farklı çözücülere karşı göstermiş oldukları dayanımlarını belirlemek üzere yaşlandırma testleri öncesi ve sonrası numunelerin sertlik, kopma mukavemeti, kopma anında uzama ve ağırlık kaybı değerlerinde meydana gelen değişimler incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Akrilonitril bütadien kauçuk, Genleşebilir grafit, Alev geciktiricilik, Mekanik kararlılık, Isıl yaşlanma.



DEVELOPMENT OF EXPANDABLE GRAPHITE REINFORCED ACRYLONITRILE BUTADIENE RUBBER COMPOSITES AND INVESTIGATION OF THE PROPERTIES

ABSTRACT

Acrylonitrile butadiene rubber (NBR) is a unique synthetic rubber widely used in the production of sealing elements such as gaskets and O-rings, especially in the automotive industry, due to its superior performance properties such as resistance to mineral oils, vegetable oils, petroleum, and various chemicals. Also, its ability to withstand extremely harsh operating conditions makes NBR an ideal material. However, NBR is a flammable material with a low limiting oxygen index (LOI) value. Expandable graphite (EG), a halogen-free mineral-based flame retardant, expands and forms a protective and gas-impermeable barrier layer, reducing the flammability of materials, and it is known as a sustainable and environmentally friendly material in terms of smoke reduction and prevention of toxic gas formation.

In this study, various NBR rubber composites were prepared by simple two-stage blending method using carbon black as a reinforcing filler and expandable graphite as a flame-retardant filler. By keeping the main NBR rubber preparation procedure constant, the effect of 2, 4, 8, 10 and 20 phr EG addition on the material properties of NBR-based rubber composites was investigated in a versatile way. After determining the rheological properties, tensile strength, elongation at break, permanent deformation, hardness and density of NBR rubber composites, the flammability properties of the composites were investigated with the LOI and UL-94 horizontal combustion test. In addition, changes in hardness, tensile strength, elongation at break and weight loss values before and after aging tests were examined to determine their thermal oxidative properties against air, thermal aging properties against motor oil and their resistance to various solvents.

Keywords: Acrylonitrile butadiene rubber, Expandable graphite, Flame retardant, Mechanical stability, Thermal aging.



1. GİRİŞ

Akrilonitril bütadien kauçuğu (NBR), yağlara, hidrokarbon esaslı yakıtlara ve organik sıvılara karşı göstermiş olduğu yüksek dayanım ve üstün mekanik özellikleri nedeniyle özel amaçlı bir sentetik kauçuk olarak petrol ve gaz endüstrilerinde ve özellikle otomotiv endüstrisinde conta, yakıt hortumu, boru, yakıt pompası diyaframı, manşon, o-ring ve kablo kılıfı olarak yaygın olarak kullanılmaktadır [1].

Ayrıca zorlu çalışma koşullarında -40 ila 105 °C arasında değişen sıcaklıklara dayanabilmesi NBR'yi ideal bir malzeme haline getirmektedir. Polimer zincirindeki polar akrilonitril grubu NBR'nin son ürün özellikleri etkileyen önemli bir parametre olduğundan yapısındaki akrilonitril (ACN) oranı ayarlanarak çeşitli kullanım alanları için istenilen özelliklere sahip elastomerik malzemeler hazırlanabilir. Ticari olarak kullanılan NBR kauçuklarının ACN oranı %18-50 arasında değişmekte olup bu oranın artmasıyla birlikte NBR'nin yağ direnci artarken esnekliği ve kauçuksu özelliklerinin kötüleştiği bilinmektedir [2].

NBR gibi genel kullanım amaçlı üretilen kauçuk malzemeler kullanım alanlarına uygun olarak sahip olması gereken üstün fiziksel ve kimyasal özelliklerin yanı sıra, kullanımlarının uygun bir güvenlik çerçevesinde yapılması önemlidir. Hayatı tehdit eden en büyük unsurlardan biri yangın olduğundan insanları ve eşyaları yangının yıkıcı etkilerinden korumak için malzemelerin mümkün olduğu kadar az yanıcı olması gerekir. Alev geciktirici özelliğe sahip olan kauçuk malzemeler alev geciktirici fonksiyonları sayesinde alevin yayılmasını durdurarak veya yavaşlatarak alevin hızını ve yoğunluğunu azaltırlar. Ayrıca, yangın esnasında insanların yaşamı tehdit eden durumlardan kaçmaları için gereken süreyi arttırırken, duman ve toksin salınımını da sınırlayabilme potansiyeline sahiptirler. NBR hem yüksek sıcaklıklara hem de ateşe dayanıklı olmayan düşük sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) değerine sahip yanıcı bir elastomerik malzemedir. NBR'nin ısı olarak dekompozisyonu çok hızlı olarak gerçekleşmekte olup bozunması sırasında atmosfere saldıdığı yüksek orandaki zehirli gazlardan dolayı toksik bir malzeme olarak bilinmektedir [3].

Kauçuk malzemelerin yanıcılığını sınırlandırmak için, karbonizasyon işleminin verimliliğinin arttırılması gerekmektedir. Yanma işleminden sonra oluşan kömür kalıntısı, yanıcı maddelerin aleve daha fazla taşınmasını engelleyen bir bariyer fazı olarak görev görmektedir. Kauçuk malzemelerin yapısına, oksidasyon sürecinde su

veya inert gazlar gibi yanıcı olmayan ürünler oluşturan maddelerin eklenmesi, alevin boğulmasına neden olarak termal ayrışma ve bozulmanın durmasına neden olur. Ayrıca, radikal yanma mekanizmasının sınırlandırılmasına neden olan radikal yakalayıcı görevi gören dolgu maddelerinin kullanılması da uygulanan başka bir yöntemdir. Bu amaçla çeşitli fosfor bileşikleri, kalsiyum karbonat, karbon siyahı, montmorillonit, karbon nanotüp, genleşebilir grafit ve silika gibi çeşitli dolgu maddeleri kullanılmaktadır.

Genleşebilir grafit (EG) doğal grafitin kimyasal olarak işlenmesiyle oluşturulan mükemmel hava koşullarına, korozyon direncine ve dayanıklılığa sahip kristal formda bulunan bir dolgu maddesidir. EG, halojen içermeyen ve fiziksel olarak şişebilen bir alev geciktirici türü olup yangın esnasında çok düşük ısı yayma hızı ve çok az kütle kaybına sahiptir ve çok az duman üretmektedir. Yanma esnasında oluşan kararlılığı yüksek, iyi ısı yalıtımı ve oksijen bariyer özelliği gösteren karbonlaşmış kömür tabakası malzemenin yüzeyine ısı transferini ve malzemenin ayrışması sonucu oluşan küçük moleküllü yanıcı gazların yüzeyindeki yanma alanına difüzyonunu engellemektedir. Böylelikle EG malzemenin daha fazla bozulmasını önleyerek yanma zincirini bloke eder [4].

Otomotiv sektöründe yaygın olarak kullanılan NBR kauçuk esaslı sızdırmazlık malzemeleri yüksek aşınma direnci, mükemmel yağ direnci ve düşük maliyete sahiptir. Bununla birlikte atmosferik yaşlanma, ısı yaşlanma, çekme sırasında kristallenme gibi sahip olduğu zayıf özellikleri geliştirmek için NBR'nin çeşitli katkılarla desteklenmesi gerekmektedir. Bir kauçuk matris olarak NBR, dolgu maddeleri ve kürleşme ajanları, hızlandırıcılar, aktivatörler, stabilizatörler ve plastikleştiriciler gibi düşük moleküler ağırlıklı katkı maddelerinden oluşan karmaşık bir sistemdir. NBR kauçuk eldesinde karbon siyahı, çeşitli lifli katkılar (keten, kenevir, elyaf vb.) ve nanotaneçikler dolgu maddeleri olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Genellikle yüksek sıcaklık, nem, radyasyon ve kimyasallar gibi çeşitli çevresel faktörler elastomerik malzemelerin yaşlanmasına neden olmaktadır. Bu faktörler arasında özellikle yüksek sıcaklık, kauçukların özellik değişikliklerini ve hizmet ömrünü etkileyen kritik faktörlerden biridir ve kauçuğun ısı yaşlanması olarak bilinmektedir. Gerçek çalışma koşullarında ham petrol, çeşitli petrol ürünleri, gaz

kondensatları, doğal gaz, CO₂ ve H₂S gibi çeşitli sıvılarla temas etmekte olan NBR esaslı kauçuk ürünler 120°C gibi yüksek sıcaklıklarda ve 1000 bar gibi yüksek basınç ortamlarında kullanıldıklarından ısıya yaşlanmaya maruz kalmaktadırlar. NBR polimer zincirindeki bütadien kısmından gelen doymamış bağlar elastomeri ısıya yaşlanma koşullarına karşı daha duyarlı hale getirmekte ve mekanik özellikleri olumsuz yönde etkileyerek yüksek sıcaklıklarda NBR kauçuğunun kullanımını sınırlandırmaktadır. Isıya yaşlanma sürecinde akrilonitril grubundaki çift bağlara bitişik karbon atomları kolayca saldırıya uğrayarak oksidasyon ve çapraz bağlanma reaksiyonlarını başlatan radikalleri oluşturur. Başlıca üç aşamada gerçekleşen ısıya yaşlanma sürecinin ilk aşamasında katkı maddelerinin kaybı gerçekleşirken ikinci aşamada katkı maddelerinin daha fazla kaybı ve çapraz bağlanma yoğunluğunda ve oksidasyonda kademeli bir artış gözlemlenir. Son aşamada ise şiddetli oksidasyon ile birlikte zincir kırılmaları meydana gelir [5]. Bu sebeple, ısıya yaşlanma sürecinde, NBR genellikle sertleşir ve meydana gelen şiddetli oksidasyon ve çapraz bağlanma reaksiyonları nedeniyle kırılgan hale gelir. NBR çok sayıda katkı maddesi içeren bir kauçuk matris olduğundan ısıya yaşlanma süreci karmaşıktır ve akrilonitril içeriğinin, kütleme sistemlerinin, katkı ve dolgu maddelerinin ısıya yaşlanma süreci üzerindeki etkisi çok büyüktür.

Diğer taraftan NBR esaslı kauçuk ürünler, otomotiv ve petrol uygulamalarında kullanıldıklarında, genellikle çeşitli yağlarla ve akaryakıtla direkt temas ederler. Yağların varlığı, kauçuğun yaşlanma sürecini önemli ölçüde etkiler. Yağlar ve kauçuk arasındaki madde değişimi, NBR'nin yaşlanmasında önemli bir rol oynamaktadır. Kauçuğun içindeki stabilizatörler ve plastikleştiriciler gibi katkı maddeleri yağlar tarafından ekstrakte edilirken diğer taraftan, yağlardaki oksidasyon öncüleri gibi bazı kimyasallar kauçuk tarafından emilerek kauçuğun özelliklerini bozacak ve sızdırmazlık performansını olumsuz yönde etkileyecektir.

Bunların da ötesinde, NBR'nin farklı polariteye sahip sıvı ortamlara uzun süre daldırıldıktan sonra şişme kaynaklı yaşlanması kaçınılmazdır ve bu tür bir yaşlanma, kauçuğun yapısını ve bileşimini değiştirecektir ve sonunda kauçuk ürünün hizmet ömrünü azaltacaktır. ACN içeriği, NBR'nin polaritesini belirleyerek çeşitli apolar ortamlara karşı göstereceği direnci etkilemektedir. Daha yüksek ACN içeriğine sahip NBR, apolar ortamda şişmeye karşı daha dirençlidir. Elastomerik ağına şişmesi yapı

düzenini bozarak malzemenin iç yapılarının heterojenliğini artırır ve böylece elastomerin çeşitli sıvılarla temas etmesini ile yapı ve mekanik özelliklerde önemli değişiklikler meydana gelir. Bu nedenle, farklı polariteye sahip çeşitli kimyasal gruplara ait olan çözücülerde NBR esaslı kauçuk ürünlerin şişme davranışının belirlenmesi çok önemlidir.

Bu tez çalışması kapsamında, NBR kauçuğuna çeşitli oranlarda halojen içermeyen mineral bazlı bir alev geciktirici olan genleşebilir grafit eklenerek elde edilen malzeme özellikleri çok yönlü olarak değerlendirilmiştir. İlk olarak çeşitli fiziksel, reolojik ve mekanik özellikleri belirlenen EG içeren NBR kauçuk kompozitlerin yanmazlık özellikleri incelenmiştir. Daha sonra hava ortamı ve motor yağı varlığında gerçekleştirilen ısıtılma sonrası kauçuk kompozitlerin mekanik özelliklerinde gözlenen değişimler belirlenmiştir. En son olarak, farklı polariteye sahip 7 farklı kimyasala karşı kauçuk kompozitlerin dayanımını belirlemek üzere, bu ortamlarda şişme testleri gerçekleştirilmiş ve sonrasında mekanik özelliklerde meydana gelen kayıplar belirlenmiştir. Böylece geliştirilen kauçuk kompozitlerin endüstriyel ürünlerde kullanıma uygunluğu incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

Kauçuk malzemeler günlük yaşamımızda yer alan vazgeçilemez bir mühendislik malzemesi olarak başta otomotiv sektörü olmak üzere, lastik hortum, kayış, conta, o-ring, elastik bantlar, ayakkabı tabanı, elektrik yalıtım kabloları, tıbbi ve endüstriyel eldivenler ve yapıştırıcılar gibi birçok farklı uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Kauçuklar, tropikal ağaçların lateks veya sütlü öz suyundan doğal olarak ya da sentetik olarak üretilen, ilk hallerinde yapışkan ve yumuşak formda olup vulkanizasyon işlemi sonrasında sert, yapışkan olmayan, yüksek mukavemet özelliklerine sahip olan elastik malzemelerdir. Yapısındaki rastgele dağılmış halde bulunan ve çapraz bağlarla birbirine bağlanmış uzun makromoleküller zincirlerin varlığından dolayı esnek bir malzeme olan elastomerler, kuvvet etkisi altında boyunun en az iki katına uzayabilen, uygulanan kuvvetin kaldırılmasıyla orijinal boylarına hemen geri dönebilen polimerik malzemelerdir. Kauçuklar ise, üzerlerine uygulanan kuvvetin ortadan kalkması ile belirli bir zaman diliminde orijinal boyuna geri dönebilen yüksek molekül ağırlıklı polimerik malzemeler olarak tanımlanmakta olup elastomerlerin bir alt sınıfı olarak kabul edilmektedirler. Günlük hayatta sıklıkla birbirleri yerine kullanılırsalar da geri dönüş zamanındaki belirsizliklerden dolayı her kauçuk malzeme bir elastomer olarak kabul edilebilirken, her elastomer bir kauçuk malzeme olarak düşünülemez.

Kauçuklar, yapısında çapraz bağ içermeyen fakat çapraz bağlanabilme özelliğine sahip olan yani vulkanize olabilen polimerlerdir. Ham kauçuğun sülfür ile harmanlanıp ısıtma işlemine maruz bırakılması olarak tanımlanan vulkanizasyon işlemi sonrası, kauçuk yapısında meydana gelen çapraz bağlar kauçuğa elastik özellik kazandırmaktadır. Ham kauçuğa çeşitli katkı maddeleri ilave edilerek uygun sıcaklık, süre ve basınç koşulları altında gerçekleştirilen çapraz bağlanma yani vulkanizasyon işlemi sonrasında farklı özelliklere sahip çeşitli elastomerler elde edilmesi mümkündür. Kendilerine has özellikleri nedeniyle diğer tüm polimerik malzemelerden farklı olan kauçuklar, gerilmediklerinde ve camsı geçiş sıcaklıklarının üzerinde amorf halde bulunurlar.

2.1. Kauçuğun Tarihi Gelişimi

Christopher Columbus'un Amerika'ya 1493-1496 yılları arasındaki ikinci seyahati, Avrupalıların kauçukla tanışabilmelerini sağlamıştır. İnsanlığın kauçukla olan ilişkisi ise daha öncelere dayanmaktadır. Güney ve Orta Amerika'da yapılan kazılarda 900 seneden eski olduğu tahmin edilen ham kauçuk topraklarına rastlanmıştır. Fransız kâşif Charles-Marie de La Condamine, 1735 yılında Güney Amerika'ya yaptığı seyahatlerde Amerika yerlilerinin kauçuk kullandıklarına dair bulgular elde etmiştir. Hevea Brasiliensis ağacının kıvamlaştırılmış suyuna Fransızca'da "ağlayan ağaç" anlamına gelen "caoutchouc" adını veren La Condamine, Avrupa'ya kauçuk numuneleri göndermiştir. Fransız bilim insanı François Fresneau, 1755'te kauçuk hakkında ilk bilimsel makaleyi yazmıştır. 1770'te kauçuk parçalarını İngiltere'ye getiren ve kauçuğun kurşun kalem yazılarını silmek için kullanılabildiğini keşfeden İngiliz bilim insanı Joseph Priestley, kauçuğa İngilizce'de silgi anlamına gelen "rubber" adını vermiştir. Amerikalı bilim insanı Charles Goodyear, 1839 yılında kauçuğu kükürt eşliğinde şans eseri yüksek ısıya tabi tutmuş ve böylelikle vulkanizasyon işlemini keşfetmiştir. Tekerlek amacıyla kauçuk ilk defa 1888 yılında İskoç John Boyd Dunlop tarafından kullanılmıştır. 1899'da lateks pıhtılaşmasında formik asit kullanımını keşfeden John Perkins, üretim sürecine olumlu katkı sağlamıştır. İlk sentetik kauçuk üretimi ve patentinin alınması ise 20. Yüzyıl'da gerçekleştirilmiştir. Gelişen teknolojinin de yardımıyla 1950'lerin başından itibaren büyümesi süratlenen sentetik kauçuk endüstrisi, 1960 yılında doğal kauçuk tüketimini ilk kez geçmiş ve o zamandan günümüze kadar birinciliğini korumuştur [6].

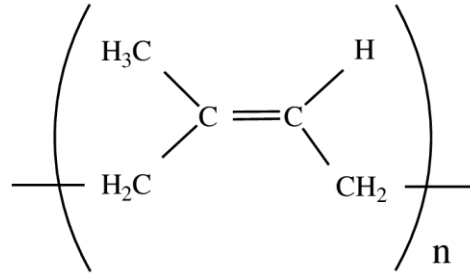
2.2. Doğal Kauçuk (NR)

Doğal Kauçuk (Natural Rubber, NR) anavatanı Brezilya olan, genellikle tropik iklimde yetişen ve gövdesinin özel bir bıçakla çizilip yaralanmasıyla süte benzeyen yoğun kıvamlı lateks adındaki sıvı elde edilen Hevea Brasiliensis isimindeki ağaçtan elde edilir. Lateks sıvısı %60-65 su, %30-40 cis-1,4 poliizopren, %2-5 lipid ve protein ve %2 reçine içerir. Bir kapta toplanan lateks sıvısına akışkan halde kalması için koruyucu madde katılır [7].



Şekil 2.1. Hevea Brasiliensis ağacından lateks elde edilmesi

Elde edilen lateks sıvısından kauçuk üretmek için iki yöntem kullanılır. İlk yöntem olan Pıhtılaştırma yönteminde lateks sıvısı formik asit yardımıyla pıhtılaştırılır. Sonrasında sıcak hava fırınlarında, açık havada bırakılarak veya dumanla kurutulur ve kauçuk eldesi sağlanır. Konsantrasyon adı verilen ikinci yöntemde ise, %30'luk sıvı konsantrasyonu %60'lık hale getirilir; santifüjleme, buharlaştırma ve kaymaklaştırma gibi yöntemler yardımıyla %60 kauçuk içeriğine sahip olan kauçuk eldesi edilmiş ve çoğu yabancı madde uzaklaştırılmış olur. Molekül yapısı %99 cis-1,4 poliizopren olan doğal kauçuğun formülü 1826 yılında Faraday tarafından $[C_5H_8]_n$ olarak açıklamıştır [7].



Şekil 2.2. Doğal kauçuğun yapısı

Molekül ağırlığı 200.000 – 400.000 arasında olan doğal kauçuk, geniş aralığa sahip bu molekül ağırlığı dağılımı sayesinde çok iyi işlenebilme özelliğine sahiptir. Her izopren birimi arasında bulunan çift bağlar kükürt vulkanizasyonu için gereklidir ancak bu bağlar oksijen ve ozonla da reaksiyona girerek yaşlanmaya da sebep olurlar [7].

Isıya karşı dayanımı düşük olan doğal kauçuğun içerdği kararsız polisülfidik çapraz bağlar, vulkanizasyon sırasında mono ya da dilsülfidik bağlara indirgenebilirler. Bu işleme geri dönüşüm ya da reversiyon denir [8].

Geri dönüşüm olayının gerçekleşmemesi için vulkanizasyon işlemi nispeten düşük sıcaklıklarda ve kontrollü şekilde yapılmalıdır. Hazırlanan karışıma bağlı olarak, doğal kauçuk vulkanizatlarının elektriksel özellikleri çok iyidir ve yalıtkan malzeme olarak kullanılabilirler [7].

Gerilme esnasında sahip olduğu kristallenme özelliği, çeşitli güçlendirici kimyasallar ve dolgu malzemeleri kullanmaya ihtiyaç duymadan oksidasyon sonucu oluşabilen çatlakların büyümesine karşı direnç oluşturmakta, deformasyona karşı direncini arttırmakta, çok iyi gerilme özellikleri ve yüksek modül değerleri sağlamaktadır [9-10].

Başlıca kullanım alanları ayakkabı tabanları, kablolar, otomotiv parçaları, diyaframlar, membranlar, demiryolu uygulamaları, yer döşemeleri, konveyör bantlar, hortumlar ve sızdırmazlık elemanlarıdır [7].

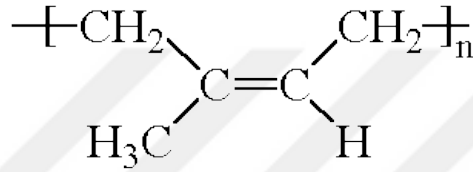
2.3. Sentetik Kauçuklar

20. yüzyılın başlarından itibaren hızla artan teknolojik gelişmeler ve kauçuk malzemelerin kullanımının iyice yaygınlaşmasıyla beraber kauçuklara olan talep ve ihtiyaç iyice arttı. Doğal kauçuğun kullanıldığı alanlar için, doğal kauçuğun sadece tropikal iklimlerde yetişmesi ve bu sebepten kauçuğun tropikal ülkelerde tekelleşmesi problemli. Kullanılmak istenen farklı uygulamalarda ise, istenilen mekanik, kimyasal ve fiziksel özelliklerin doğal kauçuk tarafından karşılanamaması bir başka problemli. Bu iki büyük problem, sanayi ülkelerini farklı arayışlara itti ve kauçuğun sentetik olarak üretilip üretilmeyeceği araştırılmaya başlandı. 1909 yılında Alman Bayer firmasında çalışan bilim insanı Fritz Hofmann tarafından sentezlenen sentetik kauçuk ile yeni bir dönem başlamış oldu. Günümüzde, kauçuk talebinin çoğunun sentetik kauçuklar karşılamaktadır. O zamandan bu zamana, sentetik kauçuk endüstrisi günden güne gelişmeye ve yeni kauçuk türleri üretilmeye devam etmektedir. Sentetik kauçuk üretiminde lider ülkeler ise Almanya, Çin, ABD, Japonya ve Kore'dir [11].

Aşağıda bazı sentetik kauçuklar ve özellikleri verilmiştir.

2.3.1. İzopren kauçuk (IR)

Doğal kauçuğun yerine kullanılmak üzere uzun araştırmalar sonucunda bulunan ve İzopren'in polimerizasyonu ile üretilen İzopren Kauçuğu (IR), sentetik bir kauçuktur. Bouchardt, 1879 yılında izopren polimerini sentezleyerek ilk sentetik kauçuk örneğini bulmuştur. William Tilden ise 1892 yılında izoprenin kuvvetli asitlerle temasından sonra sert elastik katı bir forma dönüştüğünü bulmuştur [12].



Şekil 2.3. Poliizopren kauçuğunun yapısı

Çeşitli katalizörler kullanılarak farklı özelliklerde Poliizopren üretilmektedir. Genellikle titan veya lityum katalizörü ile IR üretilmektedir. Reaksiyon genellikle çözücünün içinde gerçekleşir. Katalizör, sabit sıcaklıktaki çözücü içinde bekletilir. İzopren, çözücü ve katalizör reaktöre beslenir ve reaksiyon belli bir dönüşüme ulaşıldıktan sonra durur. Katalizörün artıkları ayrılarak kauçuğun buhar ve su ile çöktürülmesi sağlanır. Son olarak kauçuktan su uzaklaştırılarak kauçuk kurutulur ve balyalanır.

İzopren'in polimerizasyonu ile 4 farklı yapıda İzopren kauçuğu üretilir:

1. Cis-1,4-poliizopren
2. Trans-1,4-poliizopren
3. 3,4- poliizopren
4. 1,2- poliizopren

Yapı gruplarının miktarları da kauçuğun özelliğini etkileyen önemli faktörlerdendir. Cis-1,4 yapısındaki artış, gerilme esnasındaki kristallenme özelliğini artırır. Fakat fazla kristallenme, işleme zorluğunu da beraberinde getirir. Cis miktarı daha az olan

kauçuğun akma özelliği daha iyidir. Yani cis miktarı azaldıkça akma özelliği artar, erime noktası düşer ve kristallenme azalır [7].

Yapısal dallanma da akmayı etkiler. Dallanma miktarı arttıkça, akma azalır. Dallanmış yapı vulkanizasyon esnasında oluşan ağ yapısının kurulmasını da olumsuz etkiler. Dallanmadaki artış yapışma özelliğini ise arttırır [7].

Diğer sentetik kauçuklardan farklı olarak poliizopren kauçuk, tıpkı doğal kauçuk gibi, çekilip uzatıldığında kuvveti artar. Sürtünme esnasında doğal kauçuğa göre daha az ısınırlar. Bu yüzen lastik üretiminde doğal kauçuğun yerine tercih edilir.

Cis-poliizopren'in doğal kauçuktan üstün özellikleri kirlilik içermemesi, kokusuz olması, homojen olması, kalıpta iyi akması, daha kolay parçalanabilmesi ve işlenebilirliğinin kolay olmasıdır. Doğal kauçuğun Cis-poliizopren'den üstünlükleri ise özellikle yüksek sıcaklıklarda daha fazla kopma dayanımı ve daha fazla yapışma özelliği göstermesidir [12].

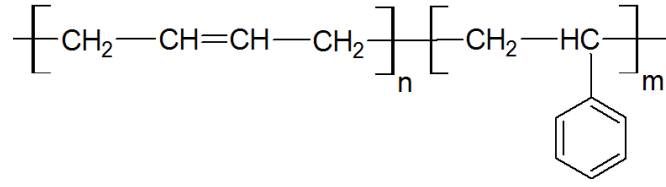
Cis-poliizopren genellikle daha iyi işleme özellikleri ve daha yavaş vulkanizasyon hızı elde etmek için doğal kauçukla karıştırılarak kullanılır. Kopma, yorulma ve aşınma dayanımının arttırılması için Polibütadien ve SBR ile karıştırılır. Ozon dayanımının arttırılması için ise EPDM ile karıştırılarak kullanılır.

Üretilen Cis-poliizopren kauçuğunun yaklaşık %60'lık kısmı otomobil lastiği üretimi (sırt ve yanak kısımları) için kullanılır. Lastik üretimi dışında konveyör bant, hortum, kablo yalıtımı, conta, kayış, ayakkabı tabanı, yer döşeme malzemesi, otomobil motor kılıfı, yapıştırıcı ve akü separatörü üretiminde de kullanılabilir. Dolgunsuz karışımları kauçuk film, çeşitli tıbbi malzemeler ve biberon emziği yapımında kullanılmaktadır. Trans-1,4-poliizopren ise ortopedik eşya yapımında, sıcakta eriyen yapıştırıcı üretiminde ve golf toplarının kaplanmasında kullanılmaktadır [12].

Çalışma sıcaklıkları -40°C ve +80°C arasındadır.

2.3.2. Stiren bütadien kauçuk (SBR)

1929 yılında E. Tchunkur ve A. Bock tarafından 75/25 oranında bütadien/stiren karışımları emülsiyon polimerizasyonu ile kopolimerleştirilmiş ve doğal kauçuğa benzer bir yapı elde edilmiştir.



Şekil 2.4. SBR kauçuğunun yapısı

SBR kauçuğu, çözelti veya emülsiyon polimerizasyonu yöntemleri ile üretilmektedir. Çözelti polimerizasyonunda monomer saf bir çözülerek polimerizasyon yürütülür. Polimerizasyonun başlaması ile ortamın viskozitesi artar. Polimerizasyon istenilen dönüşüme ulaştığında katalizör pasifleştirilir. Kauçuğun çözültiden çöktürülerek eldesi sağlanır [13].

Emülsiyon polimerizasyonu yönteminde ise, yaklaşık %75 bütadien ve %25 stiren uygun emülsiyon yapıcılar yardımı ile emülsiyon haline getirilir. 10°C’de peroksit ilavesiyle %60-70 dönüşüme kadar polimerizasyon devam ettirilir. Bu dönüşümde, peroksit katalizörünü pasifleştiren katkılar ilave edilerek reaksiyon durdurulur. Reaksiyona girmemiş stiren ve bütadien uzaklaştırılır. Üretilen kauçuk sulu emülsiyon halindedir ve lateks olarak isimlendirilir. Lateks sülfürik asit ve tuz ile pıhtılaştırılır. Kauçuk su ile yıkanır, kurutulur ve balyalanır [14].

Ticari olarak üretilen SBR’lerin stiren içerikleri %23-40 arasındadır ve genellikle %23,5’tur.

250.000-800.000 arasında değişen molekül ağırlığına sahiptirler. Çözelti polimerizasyonu ile üretilen kauçukların cis-1,4-bütadien oranı fazladır. Emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilen kauçuklara oranla daha dar bir molekül ağırlığı dağılımına sahiptirler. Düşük kauçuksu özellik gösterirler fakat yüksek performans lastiklerinin üretiminde kullanılırlar. Emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilenlerin ise daha geniş bir molekül ağırlığı dağılımı vardır [14].

Uygun dolgu malzemesi takviyesi ile doğal kauçuk gibi iyi bir kopma mukavemeti gösterirler. Elastikiyet özellikleri doğal kauçuğa oranla kötüdür. Bu yüzden yüksek elastikiyetin istendiği durumlarda diğer kauçuklarla karıştırılarak kullanılırlar. Aşınma ve yaşlanma dayanımı özellikleri bakımından doğal kauçuktan daha iyi sonuç verirler. Elektriksel izolasyon bakımından doğal kauçuğa yakın olmalarına karşın elektriksel uygulamalarda kullanılmazlar.

SBR'nin vulkanizasyonu, doymamış diğer kauçuklar gibi genellikle kükürtle sağlanır. Doğal kauçuktan farklı olarak, daha az hızlandırıcı ve kükürt gerektirir. Yüksek sertlikte ürün üretileceği zaman ise gereken kükürt içeriği daha fazladır. SBR vulkanizasyonunda genellikle yavaş hızlandırıcılarla (guanidinler gibi) çok hızlı hızlandırıcıları (tiuramlar, ditiyokarbamatlar gibi) veya vulkanizasyon inhibitörleri bir araya getirilerek güvenli hızlandırıcı sistemleri tercih edilir.

Seyreltik asitlere ve alkollere karşı dayanıklıdır. Oksijene, ozona, radyasyona, ışıkla yaşlanmaya ve UV'ye karşı dayanıksızdır. Polar olmayan çözücüler, aromatik hidrokarbonlar, eterler, esterler, alkaliler, aminler, konsantre asitler, diester yağlar, aldehitler, halojenli çözücüler, ketonlar, mineral yağlar, fuel oil, petrol esaslı diğer sıvılar, silikon yağı ve alifatik bitkisel ve hayvansal yağlara karşı dayanıksızdır. Ancak, adı geçen sıvılarla teması halinde doğal kauçuğa oranla daha az şişer [15].

SBR, az polar yapıda bir kauçuktur. Bu yüzden polar olmayan tüm dien kauçuklarla karıştırılarak kullanılabilir. Doğal kauçuk ve bütadien kauçuk ile karıştırılarak özellikle araç lastikleri ve ayakkabı tabanları üretiminde kullanılırlar. Yağa dayanımın istendiği durumlarda NBR ile karıştırılarak kullanılırlar.

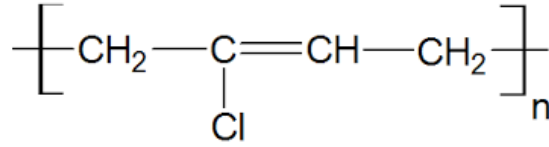
Üretilen SBR'lerin büyük kısmı araç lastikleri ve otomobil parçalarında kullanılır. Bu sektörlerde tercih edilmesinin sebebi yüksek aşınma dayanımı ve doğal kauçuğa oranla yüksek ısıl yaşlanma mukavemetidir. Kolay işlenebilmesi ve vulkanizasyon esnasında reversiyon (geri dönme) eğiliminin az olması da tercih edilme sebepleri arasındadır.

Yağ ve dolgu malzemesi ile ön karıştırma yapıldıktan sonra kullanılan ticari çeşitleri de bulunmaktadır. Yağ ilave edilmiş SBR 1500 serisi, çeşitli teknik hamurlar ve lastik sırt hamuru üretiminde kullanılır. SBR 1848 serisi V- kayışı gibi dinamik parçaların imalatında kullanılır. SBR 1712 serisi koyu renkli teknik parçalar, konveyör bant ve lastik sırt hamuru üretiminde kullanılır. SBR 1707 serisi şeffaf ve açık renkli malzemelerin üretiminde kullanılır. SBR 1573 serisi şeffaf bantlar, yapıştırıcılar, fren ve debriyaj balataları üretimine kullanılır. SBR 1509 serisi izolasyon hamuru ve kablo kılıfı üretiminde kullanılır [15].

Çalışma sıcaklıkları -50°C ve +100°C arasındadır.

2.3.3. Kloropren kauçuk (CR)

Kloropren'in (2-kloro-1,3-butadien) polimerizasyonu, 1930 yılında Dupont adına çalışan W.H.Carothers ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Ticari olarak pazara sunulması ise yine Dupont tarafından 1931 yılında gerçekleşmiştir. 1937 senesinde ise "Neopren GN" yeni ticari ismiyle pazarlanmaya başlanmıştır. Böylelikle "Neopren" adı, kloropren yerine yaygın olarak kullanılan bir isim olarak yerleşti [16].



Şekil 2.5. Kloropren kauçuğunun yapısı

2-kloro-1,3-bütadien'den emülsiyon polimerizasyonu prosesi ile üretilir. Emülsiyonun içinde emülgatörler, katalizörler, korucuyu ajanlar ve modifiye ediciler bulunur. Polimerizasyon, serbest radikallerin başlatma etkisiyle gerçekleşir. Polimerizasyon, potasyum persülfat kullanılarak başlatılır. Polimerin içinde bulunan monomerlerin %1-5'i 1,2 veya diğer konfigürasyonlarda, %95-99'u ise 1-4 konfigürasyonunda bulunmaktadır.

Kloropren, gerilme esnasında kristallenme eğilimi gösterir. Bu yüzden yüksek kopma mukavemeti değerine sahiptir. Doğal kauçuk kadar olmasa bile, uygun karışımlar hazırlanarak yüksek elastikiyete sahip ürünlerin eldesi sağlanabilir. Yırtılma dayanımları da oldukça yüksektir [17].

Polikloropren, polar bir kauçuktur. Kloropren kauçuğunun yanmaya karşı direnci, yapısında bulunan klor sebebiyle diğer kauçuklara oranla çok daha yüksektir. Yapısında bulunan bu klor, ona alev geciktiricilik, hava ve ozona karşı dayanıklılık özellikleri katar. Oksidasyon ve ısı dayanımları diğer dien kauçuklardan ve doğal kauçuktan daha iyidir. Polaritelerinden dolayı, yeterli derecede yağa dayanıklıdır ve bu özelliği sayesinde birçok teknik amaç için kullanılabilir. Yine polaritelerinden dolayı, polar olan NBR'ye oranla daha düşük, NR ve SBR'ye oranla ise daha yüksek elektrik iletkenliği özelliğine sahiptirler. Gaz geçirgenliği ise IIR ve NBR'den fazla, NR ve SBR'den düşüktür [17].

NR ile karıştırılarak yırtılma mukavemeti ve elastikiyet özelliği arttırılmaktadır. Yağlara ve yakıtlara karşı dayanımını arttırmak için ise NBR ile karıştırılabilir.

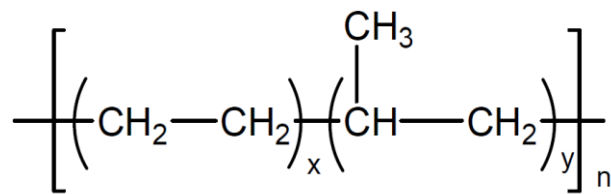
Kloropren kauçuk son zamanlarda uzaktan kumandalar, tablet tutucular, bisiklet güderleri ve dizüstü bilgisayar kılıfları gibi gündelik hayatta kullanılan çok sayıda malzeme için tercih edilen bir kauçuk haline gelmiştir. Aynı zamanda membran, silecek lastikleri, konyevör kayışları, inşaat ve otomotiv sanayi için profiller, ayakkabı sanayi, sünger, conta, tampon, motor takozları, silindir kaplamaları, yüksek basınçlı fren hortumları ve hidrolik hortumlar, kimyasal malzemeleri içeren tank kaplamaları, V-kayışları ve elektrik kablo izolasyonu üretiminde de yaygın şekilde kullanılır [18].

Neopren, -40 °C ile 125 °C arası çalışma sıcaklığına sahiptir.

2.3.4. Etilen propilen kauçukları (EPM-EPDM)

Etilen propilen terimi, farklı yapıdaki iki kauçuğu ifade eder. Kopolimer EPM (etilen propilen) 1961 yılında, kükürtle vulkanize olabilen terpolimer EPDM (etilen propilen dien) ise 1963 yılında ticari olarak ilk kez üretilmiştir [19].

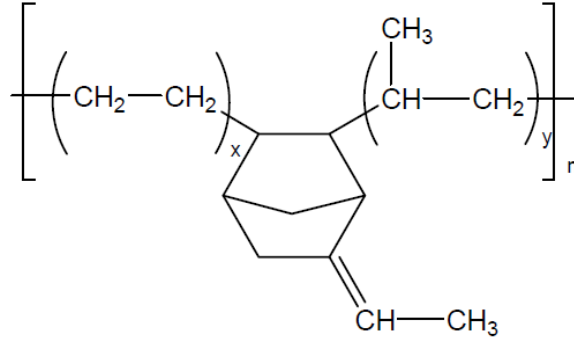
Kopolimer EPM amorfudur. Tamamen doymuş yapıdadır ve zincirde çift bağ yoktur. Etilen ve propilenin, koordinasyon katalizörleri varlığında kopolimerizasyonu ile elde edilir. EPM, yalnızca organik peroksit vulkanizasyonu ve radyasyon vulkanizasyonu ile çapraz bağ oluşturabilir. Diğer kauçuklarla karışma özelliği yoktur.



Şekil 2.6. EPM kauçuğunun yapısı

Terpolimer EPDM'in reaksiyonu ise, etilen ve propilenin yanı sıra, bir dienin katılımı ile gerçekleşir. Tamamen doymuş yapıdaki EPM'yi kükürtle vulkanize edebilmek için yapıya çift bağ katabilecek dien monomerine ihtiyaç vardır. Dienin

polimerizasyona katılmasıyla zincirde bir çift bağ, yani doymamışlık meydana gelmektedir. Bu durum, peroksitle vulkanizasyonun yanı sıra, kükürtle vulkanizasyona da olanak vermekte ve diğer kauçuklarla karıştırılmayı da müsait hale getirmektedir. Dien ilavesi ile yırtılma mukavemeti değerinde de artış olur [20].

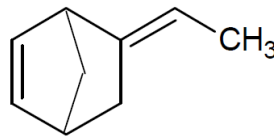


Şekil 2.7. EPDM kauçuğunun yapısı

Üç tip dien kullanılabilir:

1. 1,4-hekzadien
2. Disiklopentadien
3. Etiliden norbonen (ENB)

En iyi mekanik özellikler, ENB içeren EPDM kauçukları ile elde edilmektedir. En yaygın olarak kullanılan dien çeşidi de ENB'dir [21].



Şekil 2.8. Etiliden norbonen'in (ENB) yapısı

Ticari olarak üretilen EPDM'lerin molekül ağırlıkları 200.000-300.000 arasında değişkenlik gösterir.

%45-60 etilen içeren EPDM tipleri tamamen amorf yapıdadır. Yarı-kristalin davranış sergileyen EPDM tiplerinde ise etilen miktarı %70-80 civarındadır. Bu durumda polimerde uzun etilen zincirleri oluşur, kristallenme artar ve kimyasal bağlanma olmadan yüksek mekanik özellikler elde edilir.

EPDM kauçuğunda etilen ve propilen miktarları kauçuğun özelliklerini doğrudan etkiler. Etilen miktarı artınca sertlik, kristallik ve mekanik dayanım artar. Düşük sıcaklık özellikleri gelişir. Kalıcı deformasyon değeri ise azalır. Propilen miktarı artınca ise amorfluk, esneklik, düşük sıcaklık özellikleri artar, işlenebilmesi kolaylaşır [58].

EPDM’de bulunan çift bağ yani doymamışlık, ana zincirde değil yan gruptadır. Yani ana polimer zinciri tamamen doymuş yapıdadır. Ana polimer zincirindeki bu doymuşluk, polimere ozona, oksijene ve kimyasal maddelere karşı çok yüksek bir mukavemet kazandırır. Bu yüzden EPDM kauçuğundan üretilmiş ürünlerin dayanıklılığı yüksektir.

Amorf yapıda olduğu için düşük sıcaklık elastikiyeti çok iyidir. Ürünlerin düşük sıcaklık performanslarını arttırmak için, EPDM’in düşük miktarda etilen içermesi gerekir. Yüksek kopma mukavemeti değeri elde edebilmek için ise, EPDM’in yüksek miktarda etilene sahip olması gerekmektedir. Isı dayanımını arttırmak için ise yüksek etilen içeren düşük molekül ağırlığına sahip tipler seçilmelidir [22].

EPDM kauçukları çok iyi yalıtkan özellik gösterirler ve yüksek gaz geçirgenliğine sahiptirler.

Apolar yapısı sebebiyle polar sıvılara karşı dayanıklıdır. Asitlere ve bazlara karşı da dayanıklı olan EPDM, yağlara ve yakıtlara karşı dayanıklı değildir. Klorlanmış, aromatik ve alifatik hidrokarbonlardan fazlaca etkilenirler.

Yüksek doymamışlığa sahip NBR, SBR, NR ve BR ile karıştırılabilmektedir. Karışım sonucunda bu polimerlerin ozona karşı dayanımları arttırılmış olur. Yağ ve yakıtlara karşı dayanıklılıklarını arttırmak için ise NBR kauçuğu ile karıştırılabilir.

EPDM’in mekanik özellikleri, hamur karışımında bulunan dolgu maddesi tipi ve miktarıyla çok ilişkili olmakla beraber, NR ve SBR’ye kıyasla daha düşüktür. Dinamik yorulma dayanımı yeterli değildir [19].

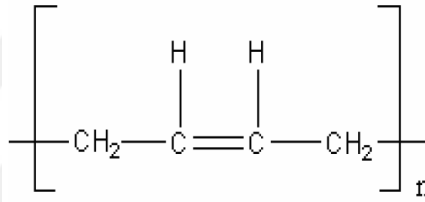
Sıcaklık dayanımı ve yüksek sıcaklıkta çalışabilme performansı da iyidir. 140°C’ye kadar olan uygulamalarda kullanılabilir. Düşük sıcaklıkta çalışabilme performansı ise orta seviyededir. -50°C’den düşük sıcaklıklar için kullanımı uygun değildir.

Otomotiv sanayisinde radyatör, emici hortumlar, kapı ve pencere profilleri, fren sistemi elemanları, paspas ve silecek lastikleri vb. gibi malzemelerin yapımında

kullanılır. İnşaat sektöründe pencere ve kapı profilleri, zemin ve çatı kaplama malzemeleri gibi alanlarda kullanımı vardır. Beyaz eşya sektöründe conta, hortum ve bulaşık ve çamaşır makinesi körüklerinin imalatında kullanılır. Elektrik endüstrisinde ise kabloların ve koruyucu kapların üretiminde kullanılır. Teknik parçalar olarak ise o-ring, keçe ve hortum gibi malzemelerin üretiminde yaygın olarak kullanılır [23].

2.3.5. Polibütadien kauçuk (BR)

Doğal kauçuğa alternatif olarak üretilmek istenen sentetik kauçuk çalışmaları esnasında üretimi başarılı olan kauçuklar arasında yer alır. Alkali metallerinin katalizör olarak kullanılmasıyla, bütadienin kütle polimerizasyonu ile üretilir [24].



Şekil 2.9. Polibütadien kauçuğunun yapısı

Elde edilen reaksiyona bağlı olarak aşağıdaki üç farklı BR tipi elde edilebilir:

1. Cis-1,4 polibütadien
2. 1,2-vinil poliütadien
3. Trans-1,4 polibütadien

Günümüzde bütadien kauçuğunun üretiminin büyük bir kısmı çözelti polimerizasyonu ile sağlanmaktadır. Bütadien polimerleştiğinde, cis-polibütadien ve trans-polibütadien karışımı polimerler elde edilebilir. Her yapı tipi, kendine has özelliklere sahiptir. Üründe istenilen özelliklere göre bir yapı grubunun fazla veya az olması talep edilir [25].

Polimerizasyon esnasında kullanılan katalizörlerin geliştirilmesi istenilen tipte kauçuk elde edilebilmesine olanak sağlamıştır. Polimerizasyonda en önemli etkiyi katalizör sağlar. Polibütadien kauçuğunun üretiminde Nikel, Kobalt veya Neodimyum katalizörleri kullanılır. Kullanılan katalizörün cinsi, bütadienin polimer içerisindeki yapısı için belirleyici faktördür. Neodimyum katalizörü en yüksek cis

içeriğini üreten katalizördür. Bu katalizörün kullanımı ile bütadien, dallanma olmaksızın %92 oranında cis-1,4 yapısında bağlanır.

Bütadien kauçuğunda oluşması arzu edilen yapı cis-1,4 yapısıdır. Cis-1,4 yapısının ağırlıklı olduğu türler cis kelimesinin baş harfi BR'nin başına getirilerek "CBR" olarak adlandırılır [26].

Cis-1,4 yapısındaki artış, camsı geçiş sıcaklığını (T_g) düşürür. Cis içeriği yüksek olan tiplerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) -90°C civarındadır. Bu nedenle düşük sıcaklık esnekliği ve düşük sıcaklık özellikleri yüksektir. Elastikiyeti ve aşınma dayanımı özellikleri de yüksektir. Uzama kristallenmesi gözlemlenmez. CBR'deki bu yüksek elastikiyet özelliği, çizgisel çatlakların ilerlemesini önler [27].

1,2-vinil içeriğindeki artışla, aşınma direnci ve esneklik azalır. Düşük sıcaklık özellikleri cis türüne göre daha kötüdür. Ozona, UV'ye ve açık havaya karşı dayanımı ise diğer türlere oranla daha iyidir.

Trans-1,4 içeriği cis ve vinil içerikleriyle karşılaştırıldığında ise aşınma dayanımının kötü olduğu söylenebilir. Mekanik özellikleri ve yırtılma mukavemeti cis türüne göre daha iyidir. Ancak, cis türünden daha kötü düşük sıcaklık özelliklerine sahiptir.

Önemli sayılabilecek bir diğer özellik ise kristallenmedir. Dallanmamış zincir yapısındaki cis-1,4 polibütadienin kristallenmeye olan eğilimi daha fazladır.

BR polimeri tiplerinin molekül ağırlıkları 250.000-300.000 arasındadır.

SBR ile karıştırılarak SBR'nin kopma mukavemeti değeri arttırılabilir. NR ve SBR ile beraber kullanıldığında dinamik özelliklerde artışlar gözlenir. Buna, araç lastiklerinin hareket esnasında daha az ısınması ve çatlamalara karşı dayanıklılığı örnek olarak verilebilir. Isıya karşı mukavemeti doğal kauçuktan iyidir. Düşük sıcaklarda çalışmak için uygundur. Yağlara, yakıtlara ve mineral yağlara uyumlu değildirler. Elektriğe karşı dirençleri yüksektir. Yaşlanma dayanımları iyidir [28].

BR kauçuk, araç lastiklerinin sırt hamurlarında kullanılır. Özellikle kış lastiklerinin buz tutuşunun iyileştirilmesi için NR ve SBR'yle birlikte, uygun polimerizasyon yöntemleri ile üretilmiş yeni nesil polibütadien tipleri kullanılmaktadır.

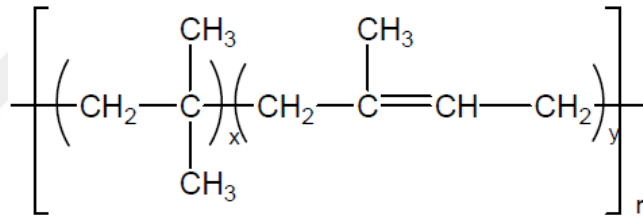
Ana zincirinde bulunan çift bağlar sebebiyle oksijen, ozon, UV, ısı ve radyasyon etkisiyle yaşlanmaya karşı dayanımı oldukça zayıftır; ancak NR'ye kıyasla daha

dirençlidir. Bu yüzden, doğal kauçuk esaslı karışımların yaşlanmaya karşı dayanımlarının artırılması için BR ile birlikte kullanımı yaygındır.

Üretilen BR'nin %90'ı araç lastiklerinin üretiminde kullanılır. Yüksek aşınma gerektiren, konveyör bant veya ayakkabı tabanı gibi uygulamalarda da tercih edilir. Hortumların, yer döşemelerinin ve golf toplarının üretiminde de kullanılır. Ayrıca lityum katalizörü ile üretilen çeşidi Li-BR, plastikler için darbe arttırıcı olarak kullanılır [29].

2.3.6. İzobutilen izopren kauçuk (Butil) (IIR)

Butil kauçuk, izobutilenin (%97-99) az miktardaki izopren (%0,5-3) ile kopolimerizasyonu ile üretilir. İzobütilene az miktarda izopren ilavesi, 1930'lu yıllarda Thomas ve Spark isimli iki kimyager tarafından yapılmış ve kopolimerizasyon gerçekleştirilmiştir [31].



Şekil 2.10. Butil kauçuğunun yapısı

-90°C sıcaklıkta, metilen klorür çözeltisi içinde çözünmüş halde bulunan alüminyum klorür katalizörünün etkisiyle polimerizasyon gerçekleşir. İzoprenin reaksiyona katılma nedeni, kükürtle vulkanizasyonun sağlanabilmesi için gereken çift bağları oluşturmastır. 350.000-400.000 arasında ortalama molekül ağırlığı bulunmaktadır [30].

İçerdikleri düşük miktardaki çift bağ sayesinde ozona ve oksijene karşı dayanımları diğer kauçuklara oranla çok iyidir; fakat bu, çok daha düşük vulkanizasyon hızına da sebep olmaktadır. Yine bu özelliği sebebiyle diğer kauçuklarla karıştırılamazlar. Yalnızca sınırlı miktarda EPDM ve CR ile karıştırılabilirler.

Uygun dolgu malzemeleri kullanımı ile iyi kopma mukavemeti değerleri elde edilebilir. Oksidasyona ve ısıya karşı dayanıklı ürünlerin eldesi için uygundur. Çalışma sıcaklıkları -45 °C ile +125 °C arasındadır [7].

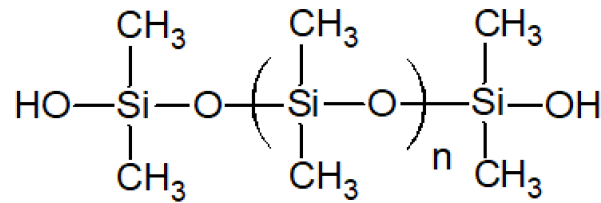
Su, sıcaklık her ne olursa olsun, butil kauçuğa önemli derecede bir kimyasal etki yapmaz. Ancak, yüksek sıcaklıklarda uzun süre suda bırakılan butil kauçuk ürünlerinde su absorpsiyonu gözlemlenebilmektedir.

Yağlardan, yakıtlardan ve hidrokarbonlardan fazlaca etkilenirler ve hacimce şişerler. Metil sikloheksan, butil kauçuk için hidrokarbon sıvılar içerisinde en yüksek çözünürlüğe sahiptir. Etil alkol, metil alkol, gliserin, aseton, ester ve karboksilik asit gibi polar sıvılara dayanıklıdır.

Gaz geçirgenliği çok düşüktür. Bu yüzden, futbol topu iç lastiği, otomotiv iç lastiği, sızdırmaz tıplar gibi gaz sızdırması istenmeyen ürünlerin üretimi için çok uygundur. Kablo imalatı, tank kaplama, hortum, konveyör kayış, endüstriyel ayakkabı, yapıştırıcı, pişirme tulumları, demiryolu desteği gibi uygulama alanları da bulunmaktadır [31].

2.3.7. Silikon kauçukları (VMQ)

Diğer kauçuklardan farklı olarak ana zincir yapısında karbon değil, kararlı silisyum ve oksijen elementleri bulunur ve silisyuma farklı hidrokarbon yan grupları bağlanır. Silisyum ve oksijen bağ sistemlerinden meydana gelen silikon kauçuğunda oluşan bu bağ yapıları “Q” harfi ile gösterilir. “Polisiloksan” olarak da adlandırılır. [32]



Şekil 2.11. Silikon kauçuğunun yapısı

Silikon kauçuğu genellikle peroksit vulkanizasyonu veya platinyum kompleks ile kürlenir. Yapısında bulunan Si-O bağları sayesinde mükemmel bir termal özellik gösterir. Zincirler arasında bulunan bağların zayıf olması, düşük mekanik dayanım özelliğine sebebiyet verir ancak kararlı bir yapıdadır.

Seçilen yan gruplar, silikon kauçuğunun çok özel ve birbirlerinden ayırt edilebilecek özellikler kazanmasına yardımcı olur. Dimetil, bilinen en genel yan gruptur. Çapraz bağ oluşturmak için küçük miktarda metil, vinil grubu ile yer değiştirir [33].

Fenil, düşük sıcaklık özelliklerini geliştirmek için kullanılır. Zincirde bulunan fenil grubu fazla alan işgal ederek kristalleşmeyi rahatsız eder. Hacimli fenil grupları, camsı geçiş sıcaklığını (T_g) yükseltir. Ancak, benzer gruplarda meydana gelen bozulmalar kristallenmeyi önler veya düşürür. Kristallenme, düşük sıcaklık özelliği için kritik öneme sahiptir. Erime sıcaklığı (T_m) altında kristalleşebilir.

Zincir yapısındaki esneklik sebebiyle camsı geçiş sıcaklığı (T_g) düşüktür. Bazıları için T_g -110°C civarındadır. Camsı geçiş sıcaklığındaki bu düşüklük, düşük sıcaklık performansını arttırır. -60°C'ye kadar yüksek elastikiyet gösterebilir.

Düşük aktivasyon enerjisine sahiptir. Bu nedenle, vinil gruplarının bulunması vulkanizasyon süresini düşürür. Metil ve vinil gruplarının oranlarının değişmesi ile çapraz bağ yoğunluğu da değişir [34].

Silikon kauçuklar, polimerizasyonunda kullanılan yapılara göre MQ, VMQ, PVMQ ve FVMQ şeklinde isimlendirilir.

- MQ: Doymuş metil yapısı kullanılarak üretilir. "Polidimetil Siloksan" olarak isimlendirilir. Zincir yapısında metil grubu bulunduğu için vulkanizasyonu zordur. Nadiren kullanılır.
- VMQ: Doymamış vivil ve doymuş metil kullanılarak üretilir. "Vinil Metil Siloksan" olarak isimlendirilir. Zincir yapısına vinil yan grup ilavesi (%0,5) ile, yapı doymamış bir hal alarak yapıya çapraz bağlanma özelliği kazandırılır.
- PVMQ: Fenol, vinil ve metil kullanılarak üretilir. "Fenol Vinil Metil Siloksan" olarak isimlendirilir. Yüksek sıcaklık ve düşük sıcaklık özellikleri iyidir. Aleve ve yağa karşı dirençlidir. Elastikiyeti yüksektir. Otomotiv, elektrik elektronik endüstrisi, uzay ve hava endüstrisi, gıda ve sağlık endüstrilerinde uygulamaları kullanılmaktadır.
- FVMQ: Flor, vinil ve metil grupları kullanılarak üretilir. "Florosilikon" olarak da isimlendirilir. Florlu silikonlar, metil grubu ile triflor propil grubunun yer değiştirmesi ile üretilir. İçerdiği flor sebebiyle, VMQ'ya göre yağlara, yakıtlara ve solventlere dayanımı daha yüksektir. Düşük sıcaklık

özellikleri iyidir. Mükemmel elastikiyet gösterir. Fiyatı VMQ'dan yaklaşık 10-15 kat daha yüksek olduğu için çok daha prestijli alanlarda kullanılır. Genellikle uzay ve havacılık endüstrisinde, jet yakıtları, otomobil yakıtları, motor yağları ve solventler ile temas halindeki uygulamalarda kullanılır [35].

VMQ'nun çalışma sıcaklığı -60°C $+225^{\circ}\text{C}$ arasındadır. Bu sıcaklık, özel reçeteler ile 300°C 'lere kadar çıkabilir.

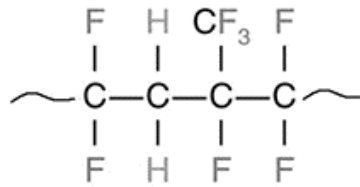
VMQ kauçuğu ozona, havaya, neme ve yaşlanmaya karşı dayanıklıdır. Motor yağına ve şanzıman yağlarına karşı dayanımı güçlüdür. Yüksek sıcaklık performansı iyidir. Yüzey özellikleri diğer kauçuk tiplerinden farklı olarak kaygan ve yağlıdır. Düşük yüzey gerilim enerjisine sahiptir. Su itici özelliği vardır ve yapışma yapmaz. Sıcaklık, mekanik özelliklerini etkilemez. Elektriksel izolasyon bakımından çok iyi ve kararlıdır. Işık geçirgenlik özelliği yüksektir ve reflektans özelliği düşüktür. Kimyasal olarak inert bir malzeme olduğu için, biyomedikal uygulamalarda kullanılır. Nükleer enerji endüstrisi için yüksek enerji radyasyonuna karşı dayanımı iyidir.

Aşınma direnci zayıftır. Yırtılma mukavemeti iyi değildir ancak dolgu malzemesi olarak silika kullanımıyla bu özellik iyileştirilebilir. Flor elastomerlerine göre (FKM), hidrokarbon çözücülerden daha fazla etkilenir. Petrol yağları, alkali kimyasallar, konsantre asitler, yakıt ve buhar ($>120^{\circ}\text{C}$) ortamındaki performansları düşüktür.

Otomotiv sektöründe çeşitli kullanım alanları vardır. Araç havalandırma grubunun hortumlarında ve içinden sisli hava ve yağ geçen, yüksek ısı dayanımı isteyen kompresör çıkışı hortumlarında kullanılmaktadır. Conta, o-ring, diyafram, baskı silindiri ve koruyucu bot uygulamalarında, yapıştırıcı uygulamalarında, epoksi, poliester ve poliüretan dökümler için kalıp imalatında kullanılır. İnert özelliği sayesinde sağlık sektöründe yaygın olarak kullanılır. Ameliyat implantları ve pansuman maddesi olarak uygulamaları vardır. Gıda sektöründe de kullanımları vardır. Kablo ve tel izolasyon malzemelerinin üretiminde de kullanılır [34].

2.3.8. Florokarbon kauçuk (FKM)

Florokarbon kauçuklar, yüksek sıcaklık ve solvent dayanımı isteyen uygulamalar için özel olarak geliştirilen elastomerlerdir. Yapısında C, F, H ve nadiren O atomları bulunduğundan “Flora Elastomeri” veya “Florohikrokarbon Elastomeri” olarak da isimlendirilir. İlk kez 1957 yılında Dupont tarafında, havacılık ve uzay endüstrisinin ihtiyaç duyduğu yüksek performanslı sızdırmazlık ürününün üretimi için geliştirilmiştir. Ticari adı “Viton”dur. Teknik özellikleri bakımından üst sınıf bir kauçuk tipidir [36].



Şekil 2.12. FKM kauçuğunun genel yapısı

İçerdiği flor ve karbon atomları arasında bulunan mukavemet nedeniyle oldukça kararlı bir yapısı vardır. Genellikle radikal emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ve amonyum persülfat katalizörü ile üretilir. Flor monomerleri patlayıcı özellikte olduğundan reaksiyon sırasında gereken önlemler alınmalıdır. Çoğunlukla pıhtılaşma ve normal kauçuk kurutma yöntemleriyle izole edilerek plaka, pelet veya lastik kırıntısı olarak satılabilir.

FKM kauçuğunun özellikleri, yapısında bulunan flor oranına göre değişir. Flor miktarı arttıkça akışkanlara karşı dayanımı da artar.

Kükürt veya organik peroksitle kürlenebilir. FKM kauçuğu reaktif değildir. Kürlenme hızı çok yavaştır ve genellikle uzun süreli postküre ihtiyaç duyar. Diamin ve bisfenol reaksiyonu sonucu oluşan kür bölgesinden hidrojenflorürü uzaklaştırmak için kürlenme ajanları kullanılır [37].

Florokarbon kauçuklar, şu monomerleri içerebilir:

- Viniliden florür (VDF)
- Klorotrifloretilen (CTFE)
- Hegzaflorpropilen (HFP)
- Tetraflor etilen (TFE)

- Perfloralkoxi (PFA)
- Perflorvinilmetileter (PFVME)
- Perflorbutilakrilat (PFBA)
- Hegzafloropropilen oksit (HFPO) [38]

Çok iyi ısı dayanımına sahiptir. -30 °C ve +250 °C arasında sürekli çalışma sıcaklığı, 300 °C civarı aralıklı çalışma sıcaklığı vardır.

Kimyasallara karşı dayanımı çok iyidir. Greslere, yağlara, yakıtlara, çözücülere ve kimyasalların büyük bir çoğunluğuna karşı dayanıklıdır. Yüksek basınç, yüksek sıcaklık, yüksek devirli ortamlar ve kuvvetli asit içeren ortam uygulamaları için kullanımı uygundur.

Düşük gaz geçirgenliğine sahiptir. Mekanik dayanımı orta seviyededir. Genellikle statik uygulamalar için tercih edilir. Aleve karşı dayanıklıdır. Kalıcı deformasyon direnci yüksektir.

Düşük sıcaklık elastomeri değildir. Ketonlar (asetonun da içinde bulunduğu organik maddeler), düşük molekül ağırlığına sahip eter ve estere karşı dayanımı iyi değildir. Yırtılma direnci ve aşınma dayanımı orta seviyededir. Yaşlanmaya karşı dayanımı diğer kauçuklara oranla çok iyidir [39].

Sahip olduğu özellikler nedeniyle fiyatı diğer kauçuklara oranla yüksektir.

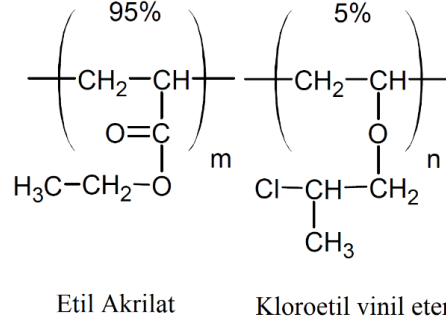
Uzay ve havacılık endüstrisinde ve otomotiv sektöründe yaygın olarak kullanılırlar. Conta, keçe ve o-ring gibi sızdırmazlık ürünleri olarak kullanımları yaygındır. Solvent direnci ve ozon dayanımı nedeniyle otomotiv endüstrisinde yakıt hortumlarının iç katmanlarında kullanılırlar. Tel ve kablo izolasyonu uygulamaları da vardır.

2.3.9. Poliakrilat kauçuk (ACM)

Akrilik bazlı elastomerlerin iki ana türü Poliakrilatlar (ACM) ve Etilen-Akrilatlar (AEM).

Poliakrilat kauçuk (ACM), B. F. Goodrich tarafından 1947 yılında ticari olarak tanıtılmıştır. Poliakrilat kauçuklar, akrilik monomerlerden oluşan sentetik kauçuklardır. Akrilat bazlı monomerlerin kopolimerize edilmesiyle elde edilirler.

Kullanılan akrilatlar genellikle etil akrilat, butil akrilat veya ikisinin karışımıdır (metoksi etil akrilat). Yapıya komonomer olarak kloroetil vinil eter veya karboksilik asit ilave edilir (çoğunlukla %5 miktarında). Emülsiyon veya süspansiyon polimerizasyonu ile üretilirler [41].



Şekil 2.13. Etil akrilatın ve kloroetil vinil eterin yapısı

Etil akrilat, ısı ve yağ direnci sağlar. Düşük sıcaklık esnekliği zayıftır (Tg: -18 °C). Yağ dayanımı gerektiren uygulamalarda tercih edilir.

Butil akrilatın yağ dayanımı düşüktür. Düşük sıcaklık özellikleri ise etil akrilata göre daha iyidir (Tg: -55 °C). Yüksek ve düşük sıcaklık dayanımı isteyen, yağ dayanımının önemli olmadığı uygulamalarda tercih edilir.

Metoksi etil akrilat ise etil akrilat ve butil akrilatın beraber kullanımıyla elde edilirken, çok daha iyi bir yağ ve düşük sıcaklık dengesi sağlar. Yüksek sıcaklık dayanımı ise düşer.

ACM polardır ve doymamışlık içermez [40].

Poliakrilat kauçuk, yüksek sıcaklık (< 150 °C) uygulamalarında FKM, VMQ ve FVMQ gibi pahalı kauçukların yerine geçebilen bir polimerdir. Çalışma sıcaklığı -20 °C ve + 150 °C arasındadır. Kısa süreli olarak en fazla 175 °C’de çalışabilir.

Mükemmel ozon dayanımı, gün ışığı ve havada bozunma dayanımı vardır. Sıcaklık dayanımı ve ısıl yaşlanma özellikleri çok iyidir. Yüksek sıcaklık derecelerinde düşük kalıcı deformasyon değerine sahiptir. Yağ ve yakıtlara, greslere, petrol esaslı hidrolik yağlara, yüksek basınçlı yağlara ve alifatik solventlere karşı dayanımı iyidir. Elastikiyeti ve bükülme direnci iyidir. Gaz geçirgenliği düşüktür. Elektrik özelliği iyidir [40].

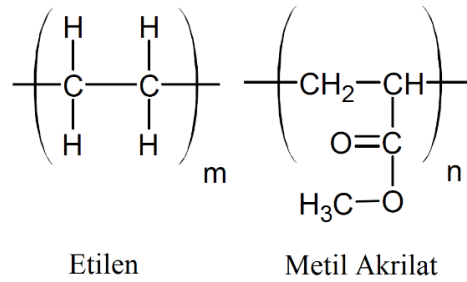
Sulu ortam uygulamaları için kullanımı uygun değildir. Alkali, asidik ve bazik çözücülere karşı dayanımı iyi değildir. Tg'sinden dolayı -22 °C genellikle düşük sıcaklık uygulamalarında tercih edilmez. Aleve karşı dayanımı iyi değildir. Mekanik dayanımı çok iyi değildir [42].

Çalışma sıcaklığı ve yağ dayanımı konularında NBR'den daha iyidir.

Yağlara karşı dayanımı ve sıcaklık dayanımı sayesinde sıcaklık yanında yağ dayanımı da isteyen uygulamalarda tercih edilir. Dinamik ve statik sızdırmazlık uygulamalarında kullanılır. ACM ürünlerinin %90'ından çoğu otomotiv endüstrisinde kullanılır. Contalar, o-ringler, yüksek sıcaklık yağ keçeleri, krank milleri, subap gövdeleri, silindir kapak contaları, hidrolik yağ boru hatları ve valfler yaygın olarak kullanıldığı uygulamalardır. İçinden yağ ve sisli hava geçen havalandırma grubu hortumlarında tercih edilir. Yüksek sıcaklık dayanımı isteyen kompresör çıkışı uygulamalarında kullanılır [40].

2.3.10. Etilen akrilat kauçuk (AEM)

1975 yılında Dupont tarafından geliştirilmiştir. Ticari ismi Vamac'tır. Etilen ve akrilik monomeri kullanılarak sentezlenir. Etilen düşük sıcaklık dayanımını, akrilik ise yağ dayanımını artırır [43].



Şekil 2.14. AEM kauçuğu oluşturan etilen ve akrilat yapıları

Etilen akrilat kauçuğu iki kısma ayrılır. Bunlar, metil akrilat ve pişirici monomerinden oluşan terpolimer ile metil akrilat ve etilenden oluşan dipolimerdir. Terpolimer diamin ile kürlenirken, dipolimer organik peroksit ile kürlenir.

Amin ile krlenmiş terpolimer postkr sonrası mkemmek kalıcı deformasyon direncine sahiptir. Peroksit ile kürlenme ise zayıf kalıcı deformasyon dayanımı gösterir.

Bütün AEM elastomerleri metil akrilat monomer tortusu içerir. Bu tortu ağırlıkça yaklaşık %0,15 kadardır. Bu tortunun büyük bir kısmı kürlenme ve proses esnasında kaybolur ve nihai üründe çok az miktarda kalır.

AEM kauçuğunun zinciri doymuş yapıdadır. Doymuş bir omurganın kutuplu yan gruplarla yaptığı bu kombinasyon, ısıya, ozona ve birçok kimyasal maddeye karşı dayanım sağlar.

AEM kauçuğunun düşük sıcaklık özellikleri, kullanılan ester plastikleştiriciler ile artar.

Genellikle NR, NBR, CR, EPDM ve SBR' den daha pahalıdır.

NBR ve CR'ye karşı geliştirilmiştir. Ozon ve hava koşullarına dayanımı ve yırtılma mukavemeti NBR'den daha iyidir. ACM'ye benzer özellikler sergiler ama düşük sıcaklık özellikleri ve esneme özelliği ACM'den daha iyidir. -40 °C ile + 175 °C arasındaki uygulamalar için kullanımı uygundur.

Yüksek sıcaklıklarda mineral yağlara ve servis yağlayıcılarına karşı dayanımı mükemmeldir. Su ve neme karşı dayanıklılığı orta seviyededir. Geniş bir sıcaklık aralığında çok iyi titreşim sönümleme, yırtılma mukavemeti ve aşınma dayanımı özellikleri sergiler. Düşük sıcaklık esnekliği iyidir. Kalıcı deformasyon direnci çok iyidir. Gaz geçirgenliği düşüktür.

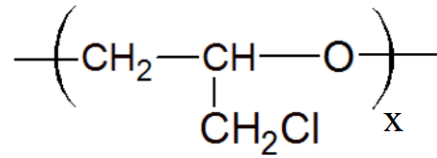
Benzin, keton, fren sıvıları, konsantre kimyasallar, esterler ve aromatik hidrokarbonlara karşı dayanımı düşüktür.

AEM kauçukları ozon, ısı ve yağlara karşı birleşik direncin istendiği uygulamalarda tercih edilir. Otomotiv endüstrisinde, havacılık sektöründe ve kimyasal proses endüstrisinde kullanımları vardır. Hortum, conta, çeşitli sızdırmazlık elemanları, tel ve kablo uygulamalarında kullanılır. Basınç altında çalışma sıvılarına direnci ve sızdırmazlık özelliklerini koruması sebebiyle motor ve şanzıman parçalarında, şaft dudak keelerinde ve otomatik şanzıman sıvılarında çalışan keelerde kullanılır.

2.3.11. Epiklorohidrin kauçuk (ECO)

Birçok özelliği bakımından NBR kauçuğa benzeyen ECO kauçuğu, NBR'ye oranda daha iyi sıcaklık dayanımı, mineral yağ dayanımı, düşük sıcaklıkta esneklik ve kolay işlenebilme özelliklerine sahiptir.

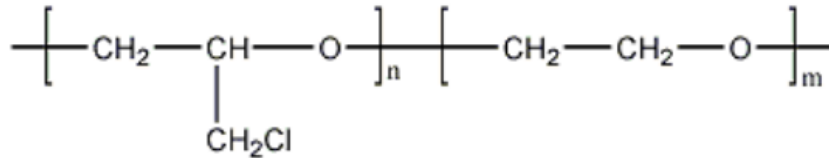
Asetil aseton, alüminyum alkil ve su kullanılarak çözelti polimerizasyonu ile üretilir [44].



Şekil 2.15. ECO kauçuğunun yapısı

3 farklı tip ECO kauçuğu vardır:

- Epiklorhidrin homopolimer (CO)
- Epiklorhidrin / etilen oksit kopolimer (ECO)
- Epiklorhidrin terpolimer (ETER)



Şekil 2.16. CO kauçuğunun yapısı

ECO ile CO arasındaki en önemli fark, düşük sıcaklık dayanımı ve esneklik özelliğidir. ECO kauçuğu geniş sıcaklık aralığında yüksek elastikiyet özelliğine sahipken, CO kauçuk sadece yüksek sıcaklık derecelerinde esnektir. Bu yüzden ECO kauçuk, CO kauçuğa göre daha geniş uygulama alanına sahiptir.

ECO ve ETER kauçuklarının çalışma sıcaklıkları -40 °C ve 135 °C arasındayken, CO kauçuğunun çalışma sıcaklığı -20 °C ve 150 °C arasındadır.

Terpolimer (ETER), kükürt veya peroksit ile kürlenebilir.

Ozon dayanımı ve hava direnci mükemmeldir. Yapısında bulunan Cl yapısı, aleve karşı dayanım sağlar. Yağ, yakıt ve kimyasallara karşı dayanımı iyidir. Gaz geçirgenliği düşüktür. Kalıcı deformasyon direnci yüksektir. Sıcaklık dayanımı ve çözücü direnci iyidir. Asit ve alkalilere karşı dayanımı iyidir. Dinamik özellikleri çok iyidir.

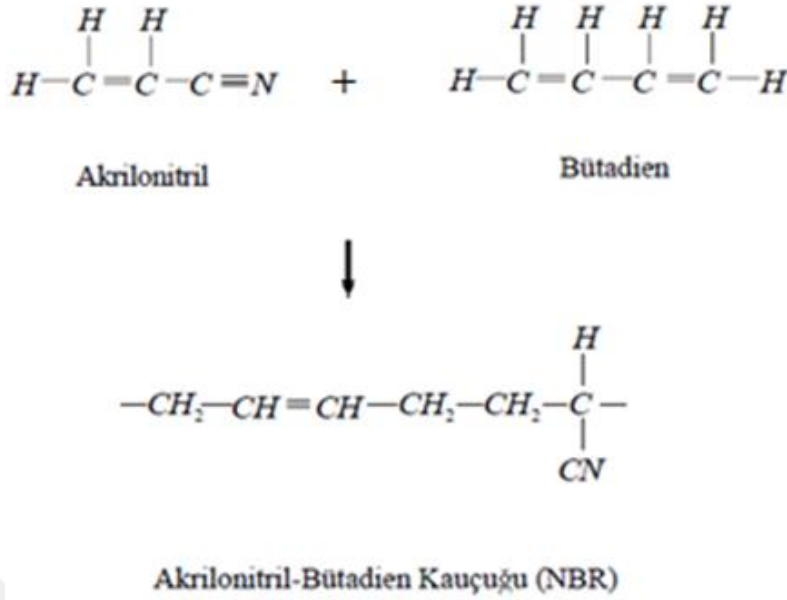
Klor, alkol, keton, ester, fosfat ester bazlı hidrolik akışkanlar gibi polar çözücülere karşı dayanımı iyi değildir. Elektrik iletkenliği zayıftır. Aşınma direnci düşüktür. Genellikle düşük sıcaklık uygulamaları için uygun değildir.

ECO kauçuğunun otomotiv sektöründe o-ring, conta, keçe, hortum, kayış, kablo koruyucu gibi uygulamaları vardır [44].

2.3.12. Akrilonitril bütadien kauçuk (NBR)

Akrilonitril ve Bütadien monomerlerinin kopolimeri olan NBR kauçuğu Buna-N, GR-N (Government Rubber-Nitrile) veya Perbunan olarak da adlandırılır. Almanya'da bulunan I.G. Farben firmasında çalışan Erich Kondrad ve Eduard Tschunker tarafından 1930 yılında sentezlenmiştir (Alman Patent No: 658.980 - 1933- ve Amerikan Patent No: 1.973.000 -1933-). Fabrikasyon üretimi ise 1939 yılında Amerika'da bulunan B.F.Goodrich firması tarafından yapılmaya başlanmıştır [11].

Bütadien ve akrilonitril monomerlerinin emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenir. Bütadien, akrilonitril, radikal başlatıcı aktivatör ve katalizör tanka yüklendikten sonra 30-40 °C sıcaklıkta, yaklaşık 5-12 saat arası bir sürede reaksiyon gerçekleşir. Reaksiyon, %70 dönüşüm sağlandığında durur. Reaksiyona girmemiş olan monomerler uzaklaştırıldıktan sonra kalsiyum klorür ve alüminyum sülfat ile koagüle edilir. Yıkandıktan sonra kurutulur. Bu senteze Sıcak NBR Sentezi denir. Soğuk NBR Sentezi de Sıcak NBR Sentezi gibidir, farklı olarak polimerizasyon 5-15 °C sıcaklık arasında gerçekleşir [45].



Şekil 2.17. NBR kauçuğunun yapısı

Bütadien, petrol ürünlerinden elde edilen bir çeşit gaz karışımından ayrıştırılarak elde edilir. Akrilonitril'in eldesi ise amonyak ve propilen gazları kullanılarak sağlanır.

Bütadien ve Akrilonitril monomer oranları genellikle 55/50 ve 80/18 arasında değişmektedir [28].

Polar nitril grubu sağlaması ve hidrokarbonlardaki çözünürlüğünü azaltması, akrilonitril monomerinin kopolimer içindeki görevidir. Bütadien'in ise vulkanizasyon için çift bağ oluşturma görevi vardır ve kauçuksu özellikleri sağlar [7].

NBR kauçuğunun molekül ağırlığı, bağlayıcı olarak kullanılması durumunda yaklaşık $M_n \approx 3000 \text{ g.mol}^{-1}$, vulkanize kauçuk üretiminde kullanılması durumunda ise yaklaşık $M_n \approx 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ 'dür. Hazırlama koşullarına bağlı olarak, kopolimerler yüksek dallanmışlıkta da olabilir. Daha yüksek dallanmışlıkta ve daha geniş molekül ağırlığı dağılımına sahip bir polimer isteniyorsa, kopolimerizasyon sıcaklığının arttırılması gerekir [46,47].

Hareket kabiliyeti hidrojen bağları ile sınırlandırılmıştır. Artan C=N grupları yağa karşı olan dayanımını arttırırken, resiliensi azaltır. Açıkta bulunan gruplar kristalizasyonu önler. Kristallenmezler [48].

Ana zincirinde önemli miktarda çift bağ içerdiği için, ozona ve oksidasyona karşı dayanıklılığı sınırlıdır [49]. Eklenen katkı maddeleri sayesinde ozona ve açık hava etkilerine karşı olan dayanıklılığı artar [50].

Özgöl ağırlığı %17-20 oranlarında ACN içeren polimerler için 0,94 gr/cm³ civarında iken, %50 ACN içeren polimerler için 1,02 gr/cm³'e kadar yükselebilir [40].

NBR kauçukları nitril oranına ve mooney viskozitesi değerine göre sınıflandırılır. Standart NBR elastomerlerinin mooney viskozite değerleri 26 ile 120 arasında değişkenlik gösterir. Bu değişkenlik, istenilen bileşik tasarımını oluşturmak ve her türlü üretim koşulunu karşılamak için geniş bir reolojik özellik çeşitliliği sunar [40]. Mooney viskozite değerinin artması, kopma mukavemetini de artırır [50].

İçerdiği polar nitril gruplarının miktarı, bir başka deyişle akrilonitril (ACN) içeriği, NBR kauçuğu seçimi için dikkate alınması gereken en önemli kriterdir. Çünkü NBR kauçuğunun özelliklerini belirleyen en önemli parametre ACN oranıdır. Bu oran ayarlanarak farklı amaçlar için kullanılabilecek kauçuklar hazırlamak mümkündür.

Akrilonitril miktarı arttıkça başta yağlara, yakıtlara, solventlere ve grese olan dayanım artar. Bir diğer deyişle, yağ ve yakıtlardaki şişme azalır. Yoğunluk artar. Sertlik, kopma mukavemeti, modülüs ve aşınma dayanımı gibi mekanik özellikler artar. Elastikiyet ise ACN artışıyla azalır. Sıcaklığa, yaşlanmaya ve polar olmayan çözücülere karşı dayanım ile, polar kauçuklarla ve plastikleştiricilerle karışabilme yeteneği artar. Vulkanizasyon hızı, işlenebilirlik, gaz geçirgenliği ve bariyer özellikleri de ACN artışıyla artan özelliklerdendir. Camsı geçiş sıcaklığı değeri (Tg) de ACN miktarındaki artış ile yükselir. %18 ACN oranında Tg değeri yaklaşık -40°C iken, daha yüksek oranlarda bu özellik pozitif değerlere çıkmaktadır.

ACN miktarındaki artış ile kalıcı deformasyon değeri, gazlara karşı geçirgenlik ve peroksitle pişme hızı ise azalır. ACN artışıyla azalan bir başka özellik ise soğuya karşı dayanıklılıktır. Plastifiyan olarak ester ilavesiyle soğuğa karşı dayanım özelliklerinde önemli sayılabilecek iyileşmeler gözlemlenmiştir.

En fazla üretilen NBR tiplerindeki akrilonitril oranı %18 – 51 arasındadır [49].

Yağlara, yakıtlara ve polar olmayan çözücülere karşı dayanıklı olması polar yapısı sayesinde. Akrilonitril içeriğinin artışıyla polaritesi de artar [28]. Polar yapıda

olmayan diğer kauçuk tiplerine göre daha yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptirler [7].

Polar olmayan kauçuklarla uyumunun iyi olduğu söylenemez. Ancak, az miktarda doğal kauçuk (NR) ile karıştırılması, yapışkanlık özelliklerini arttırabilir. Polar yapıdaki kloropren kauçuk (CR) ile iyi uyum sağlayabilir [7].

Çekildiklerinde kristallenmeyen NBR kauçukları, düşük gerilme mukavemetine sahiptir. İstenilen mekanik özelliklerin karşılanabilmesi ve yüksek dayanım elde etmek için takviye edici olarak görev yapan dolgu maddeleri kullanılır. Uygun dolgu maddesi kullanımı ile hazırlanan NBR kauçukları, Doğal Kauçuk (NR) ve SBR'den daha yüksek aşınma direncine sahip olabilir. Kullanılmak istenen plastikleştirici malzemeler, NBR kauçuğunun matrisiyle uyumlu olabilmesi için polar yapıda olmalıdır. Bu yüzden, çoğunlukla eter ve ester bazlı plastikleştiriciler veya bu malzemelerin oligomerik türevleri kullanılmaktadır [45].

Güçlü asitler, ester, eter, klorlanmış ve aromatik hidrokarbonlara karşı dayanımı kötüdür [51]. EP katkılı yağlara ve glikol esaslı fren yağlarına karşı direnci zayıftır [52]. Kuvvetli oksitlenme etkisine sahip olmadıkça, asit ve bazlara karşı iyi dayanım gösterir. Ketonlar ve asetonlar gibi oksijenli karışımlardaki şişme olayına karşı çok zayıftır. Bitkisel ve mineral yağlara karşı dayanımı çok iyidir. Örneğin SBR kauçuk ve doğal kauçuk (NR), benzen ve bazı mineral yağlar içinde çözünürken, NBR bu kimyasallara karşı dirençlidir [11].

NBR kauçuğu farklı pişirici sistemleri ile çapraz bağlanabilme potansiyeline sahiptir. Standart NBR tipi kükürt ile vulkanize edilir. Kükürt ile vulkanize edilen NBR kauçukların düşük sıcaklık dayanımları daha iyidir. Ancak yüksek sıcaklık derecelerinde çabuk sertleşirler [53].

Standart bir NBR kauçuğu -40 °C ve + 105 °C arasında sürekli olarak kullanılabilir. Aralıklı çalışma sıcaklığı ise +125 °C'dir [50].

Doğal kauçuğa göre, ısıya karşı dayanıklılıkları daha iyidir [54]. Ancak, doğal kauçuktan daha kötü elektrik yalıtımına ve yırtılma direncine sahiptir [11].

20-95 Shore-A arası sertliklerde üretilbilmektedir. 1,30 – 25 MPa arası kopma mukavemetine ve %350-%650 arası uzama değerlerine sahip olabilir. Yırtılma mukavemeti iyidir. Metale yapışma özelliği iyidir, kullanılan yapışma arttırıcı

kimyasal malzemelerle daha da iyi bir hal alabilir. Gaz geçirgenliği ve aleve dayanım özelliği zayıftır.

Polar olmayan kauçuklara göre yüksek elektriksel özellik gösterirler. Bu sebepten, elektrik izolasyon malzemesi olarak kullanılabilirler [40].

NBR kauçuk, fiyat/fonksiyon dengesi yönünden tercih sebebidir. Mekanik özellikler yanı sıra; yağa, yakıta, benzine, yaşlanmaya, ısıya veya aşınmaya karşı dayanıklılığın da istenildiği durumlarda tercih sebebidir [52].

Genelde sıcaklığın da olduğu yerlerde sızdırmazlık elemanı olarak kullanılırlar. Bu yüzden, ısıya karşı dayanıklılığının artırılması için stabilizatörler eklenir [23].

Endüstriyel olarak üretilen NBR'nin en büyük kısmı otomotiv endüstrisinde kullanılır. Yağ ve yakıt nakil ekipmanları ve sızdırmazlık elemanları üretiminde yaygın olarak NBR kauçukları tercih edilir [28,55].

Sızdırmazlık elemanları üretimi (conta, O-ring, membran, kaplin), hortum üretimi (pnömatik, yağ, benzin ve hidrolik hortumlar), konveyör kayışı, bağlantı elemanları, vals kaplamaları, işçi elbise ve botları, lastik klişe ve mühürler NBR kauçuğunun kullanım alanlarındandır [28].

NBR/PVC karışımları, Hidrojenize NBR (HNBR), Karboksilatlı NBR (XNBR), yağlı NBR, sıvı NBR, toz halinde NBR ve çapraz bağlı NBR gibi farklı tipleri de bulunmaktadır.

PVC ile karıştırılarak kullanılması yaygındır. NBR'ye PVC eklenmesi kopma mukavemetini, yırtılma mukavemetini ve ozona karşı dayanıklılığını artırırken, kalıcı deformasyon değerini ise azaltmaktadır [7].

Yakıt ve yağlara karşı direncin yanı sıra, ısıl dayanım ve daha yüksek çalışma sıcaklığı istenen durumlarda ise NBR kauçuğunda bulunan çift bağların doyurulmasıyla üretilen Hidrojenize Akrilonitril Kauçuk (HNBR) kullanılabilir. HNBR, NBR kauçuğu çözelti haline getirildikten sonra paladyum, rutenyum, rodyum, iridyum ve kobalt kompleks tuzları gibi katalizörlerin eşliğinde kısmi ya da tam olarak hidrojenize edilmesiyle üretilir. Tam hidrojenlenme esnasında polar $C\equiv N$ grupları kimyasal olarak değişmeden kalırken doymamış tüm $C=C$ bağları doyurulur. Diğer kükürtsüz vulkanizasyon sistemleri veya peroksit vulkanizasyonu tercih edilerek vulkanizasyon sağlanır. Bu sayede sıcak hava ile sıcak yağ ve yakıtlara karşı

yüksek dayanım sağlanır. Aşınma direnci çok iyidir. Düşük sıcaklıklarda iyi elastikiyet gösterir. Gerilme mukavemeti tatmin edici düzeydedir. Yaşlanma sonrasında da bu özelliklerinden kayıp yaşamaz [40].

Akrilik asit veya metakrilik asit'in, akrilonitril ve bütadien monomerlerinin yanında polimerizasyonu ile Karboksile Nitril Kauçuklar (XNBR) elde edilir. Reaksiyon esnasında karboksil grupları kopolimer ana zincirine yan grup şeklinde bağlanır. Böylece bir terpolimer oluşturulur. Metal oksit kullanımıyla ise çapraz bağlanma tercihen yan gruplar üzerinden gerçekleşir. Metal oksit kullanılarak gerçekleştirilen vulkanizasyonda, çapraz bağların yanı sıra karboksil ve oksit grupları arasında koordinasyon bağları oluşur. Bu sayede, karboksile nitril kauçukların yakıtlara ve yağlara karşı direncinin diğer tüm NBR kauçuk tiplerine göre daha yüksek olması sağlanır. Dolgu malzemeleri ile karışımları daha kolay olan karboksile nitril kauçuklar mükemmel aşınma direncine ve mekanik özelliklere sahiptir [49].

2.4. Alev Geciktiricilik

Yanma olayının gerçekleşebilmesi için, ısı, oksijen ve yanıcı bir madde olmalıdır. Alev geciktirme, polimer malzemelerin yapılarında yapılan değişiklikler sonucu yanıcı özelliklerinin azaltılması işlemi olarak adlandırılabilir [56]. Alev geciktirici maddeler kauçuklara kauçuğun yanmasını geciktirmek, eğer yanarsa yanma sonrasında oluşan alevin yayılmasını ve yürümesini engellemek ve ortaya çıkabilecek dumana ve zehirli gazlara karşı dayanımını arttırmak için katılır. Bu malzemeler, kauçuk malzemelere proses esnasında katılır ve homojen şekilde dağılmış olmasına dikkat edilmesi gerekir [57].

2.4.1. İnorganik alev geciktiriciler

Maliyetleri düşük olması ve kararlılıklarının yüksek olması nedeniyle kullanımları çok yaygındır. Kullanılan alev geciktirici maddelerin neredeyse yarısı inorganik alev geciktiricilerdir. Endotermik reaksiyonları başlatmaktır asıl görevleridir. Eklenildiği malzemenin parlama süresini kısaltırlar. Yanma olayı sonrasında ortaya çıkan duman miktarının düşürürler. Kendini söndürme süresini kısaltırlar [58]. Atmosfere verdikleri zararın çok az olması en önemli avantajlarıdır [59].

Çinko borat, geçiş metalli oksitler, silisyum ve silisyum oksit gibi inorganik alev geciktiriciler başka alev geciktiricilerle beraber de kullanılabilirler. Bu şekilde daha verimli alev geciktiricilik özelliğı elde edildiğı gözlemlenmiştir [60].

Formülasyondaki kullanım oranları %60'ları aşabilecek kadar fazladır. Ağırlıkça bu kadar fazla miktarda kullanıldıkları için dolgu maddesi görevi de görürler [61].

Kendi içlerinde alüminyum içeren, amonyum içeren ve bor içeren bileşikler olarak ayrılırlar.

Amonyum polifosfat (APP), kırmızı fosfor, magnezyum hidroksit ve ATH inorganik alev geciktiricilere örnek olarak verilebilir [58].

2.4.2. Organik alev geciktiriciler

Fosfor içeren alev geciktiriciler ve fosfor içermeyen alev geciktiriciler olarak iki çeşidi vardır. Fosfor içeren ve fosfor içermeyen alev geciktiriciler ise kendi içlerinde halojen içerikli ve halojensiz olarak sınıflandırılırlar.

2.4.2.1. Fosfor esaslı alev geciktiriciler

Halojen ihtiva etmezler ve çevresel problemlere yol açmazlar. Etki mekanizmaları, gaz fazında bulunabildiğı gibi yoğunlaşmış fazda da bulunabilir. Gaz fazında olan fosfor esaslı alev geciktiriciler, yanmayı ekzotermik reaksiyonları durdurarak geciktirirler. Yoğunlaşmış fazdakiler ise, malzemenin yüzeyini oksijene ve ısıya karşı koruyan bir form oluştururlar [62].

Halojen içeren alev geciktiricilerin kullanımının yasaklanmasından sonra, inorganik veya organik yapıdaki fosfor içeren alev geciktirici maddelerin kullanımı artmıştır. Fosfor esaslı alev geciktiricilerin hammadde maliyeti, halojen içeren alev geciktiricilere göre daha pahalıdır [60].

Fosfor içeren alev geciktirici maddelere örnek olarak fosfatlar, kırmızı fosfor, fosforyum ve türevleri, fosfinatlar, fosfinler ve fosfin oksitler verilebilir [63].

2.4.2.2. Halojen esaslı alev geciktiriciler

Gaz fazı içerisinde bulunan radikal zincir mekanizmasını kimyasal olarak etkiler. Yanmaya karşı direnci böyle arttırır. Aromatik, alifatik ve sikloalifatik olarak üçe ayrılırlar. Ticari bakımdan en büyük paya sahip olanları içeriğinde klor ve brom olan alev geciktiricilerdir [58]. Yanma olayı sonrasında ciddi sağlık sorunları ve çevresel sorunlar oluşturabilecek zehirli gazlar açığa çıkar. Bu yüzden inorganik, çevre dostu, halojen içermeyen bor, silisyum ve fosfor gibi alev geciktiricilere olan yönelim artmıştır [64,65].

2.4.2.3. Mineral esaslı alev geciktiriciler

Mineral esaslı alev geciktiriciler, yoğunlaşmış faz bölgesini endotermik şekilde parçalanarak seyreltirler. Böylelikle malzemenin bozunmasını geciktirmiş olurlar. Diğer alev geciktiricilerle beraber kullanımı duman salınım oranını düşüş sağlar. Alüminyum hidroksit, magnezyum hidroksit, kalsiyum hidroksit, magnezyum karbonat, hidromanyezit, böhmit, huntit ve perlit, mineral esaslı alev geciktiricilere örnek olarak verilebilir [59].

2.4.2.4. Kabaran alev geciktiriciler

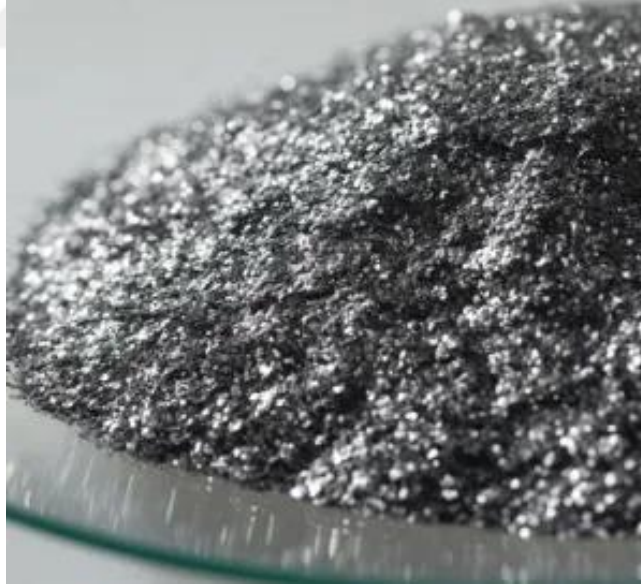
Kabaran alev geciktiriciler, isimlerini yanma koşulları oluştuğunda gösterdikleri davranış şekline alırlar. Isıya veya aleve maruz bırakıldıklarında şişerler. Ve bu esnada karbon formunda bulunan, yapısı itibarıyla gözenekli bir köpük oluştururlar. Oluşturdukları bu köpük, oksijene ve ısıya karşı koruyucu bir kalkan rolü üstlenir [59].

Kabaran alev geciktiriciler ihtiyaç duydukları karbonu polimer malzemeden temin edebildikleri gibi kendileri de sağlayabilirler. Sistem genellikle 3 bileşenden meydana gelir. Bunlar, karbonlaştırıcı özellikteki bir malzeme, bu karbon kaynağının köpük formuna gelmesi görevini üstlenen köpüklendirici malzeme ve karbon kaynağının yapısının çapraz bağlı ve termal olarak kararlı olmasını sağlayan asit katalizörüdür [63].

Mekanizmanın işleyişi şu şekilde olmaktadır. Öncelikle, asit katalizörü 150-250 °C sıcaklık arasında salınır. Bu asit katalizörü, salındığı sıcaklığın üzerinde bir sıcaklıkta karbon miktarınca zengin olan bileşikler esterleştirir ve esterleşme esnasında veya öncesinde tüm bileşenler erir. Dehidrasyon ile ayrılan ester inorganik yapıda bir karbon kütlesi oluşturur. Gerçekleşen reaksiyonlar veya bozulan ürünlerden kaynaklı olarak gaz çıkışı olur. Bu gazlar, karbon kütlesinin köpük formuna gelmesini sağlar. Reaksiyonun bitmesine doğru, gözenekli köpük formunda bulunan bir katı meydana gelir ve bu katı, bir tabaka oluşturarak malzemeyi yanmaya karşı muhafaza eder. Bu tabaka, yoğunlaşmış faz ve gaz arasındaki kütle ve ısı transferini yavaşlatır ve koruyucu bir etki oluşturur [65].

2.4.2.5. Genleşebilir grafit

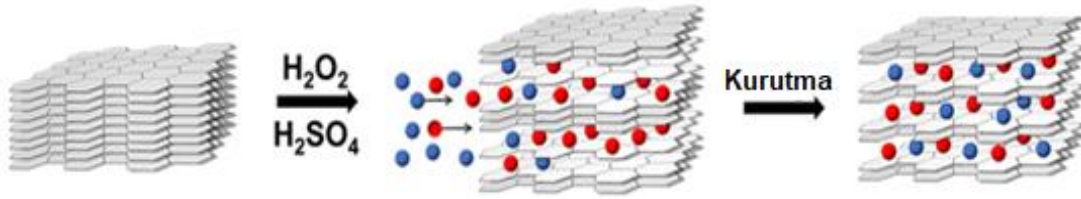
Genleşebilir grafit (expandable graphite, EG), halojen içermeyen bir alev geciktiricidir. Doğal olarak oluşan mineral grafitten üretilir. Kimyasal yapısı $(C_{24}^{+}(HSO_4^{-})(H_2SO_4)_2)_n$ şeklindedir [66].



Şekil 2.18. Genleşebilir grafit

Doğal grafit pulları, katmanlı yapıda bir kristaldir. Pullar, içinde bir asit ve bir oksitleyici madde bulunan bir banyoda bekletilir. Kullanılan asit genellikle sülfürik asit veya nitrik asit, kullanılan oksitleyici maddeler ise hidrojen peroksit, potasyum permanganat veya kromik asittir. Grafitin sahip olduğu katmanlı yapı, moleküllerin

bu katmanların arasına girmesine izin verir. Kılcal yapısı sayesinde asidi kolayca emebilir. Reaksiyon 30°C - 130°C arası sıcaklıklarda yaklaşık 4 saat sürer. Reaksiyon sonunda pullar su ile yıkanır ve kurutulur [67].



Şekil 2.19. Genleşebilir grafitin üretim prosesi

Grafitin katmanlı yapısı nedeniyle, karbon katmanları arasına atomlar veya küçük moleküller sokulabilir ve bu işleme İnterkalasyon denir. (İnterkalasyon: Farklı türde atomların molekülleri veya grupları arasına moleküller, iyonlar veya atomların geri tersinir olarak girmesi işlemi.) Bu işlem sırasında “Grafit İnterkalasyon Bileşiği” üretilir. İnterkalasyon ajanı olarak genellikle kükürt veya nitrojen bileşikleri kullanılır. Yüksek kaliteli genleşebilir grafitler, genellikle kükürt veya nitrojen bileşikleri dahil edilen moleküller içerir ve yüksek oranda interkalasyon katmanlarına sahiptir [68].

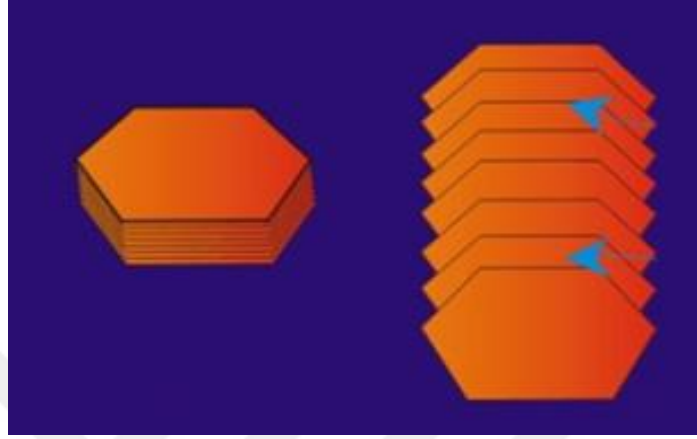
Genleşebilir grafi ısıtıldığında, başlangıç hacimlerinin yaklaşık 300-400 katına kadar genişleyebilme özelliğine sahiptir. Piyasada bulunan ana ürünler genellikle 140°C ile 230 °C arası bir genişmeye başlama sıcaklığına sahiptir. Karbon içerikleri %85-%99 arasında değişkenlik gösterir. Grafitin genişmeye başladığı başlangıç sıcaklığı ve genişleme hızı, üretim koşullarına ve pul boyutuna bağlıdır [69].

Grafit pullarının boyutları, genişleme hacmi ve genişleme basıncı miktarını da belirler. Daha büyük boyutlardaki pullar, daha fazla genişleme hacmi ve genişleme basıncı oluşturur. Pulların boyutları genellikle birkaç milimetre uzunluğundadır. Pulların boyutlarıyla ilişkili olarak, genişleme oranları 30–400 cm³/g aralığında değişir. Parçacık boyutları ise 75 µm - 500 µm arasındadır.

Genleşebilir grafit, önemli bir çevre materyalidir. Kendi ürün özellikleri ve sağladığı avantajlar, onu çevreyi korumada önemli bir çevre malzemesi haline getirir. Sahip olduğu geniş adsorpsiyon kapasitesi nedeniyle ağır yağ ile diğer yağlı maddelerin ve

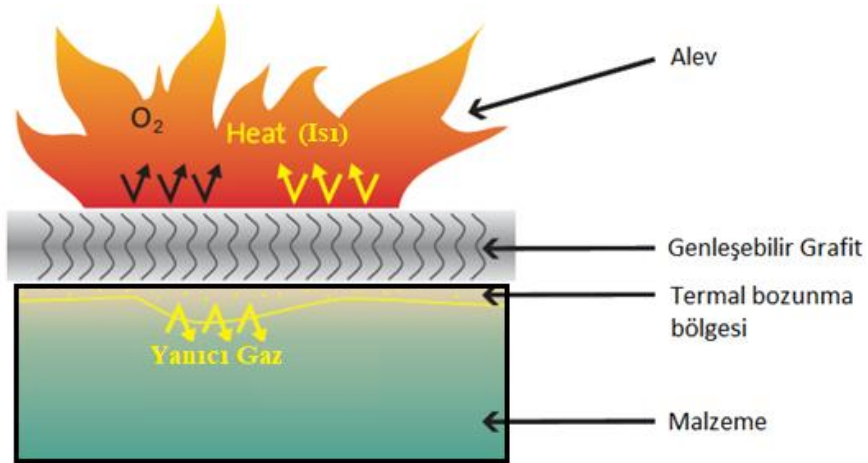
zararlı gazların emilmesi için kullanılabilir. Genleşebilir grafit'in 1 gramı, yaklaşık 80 gram yağ emebilme kapasitesine sahiptir [70].

Genleşebilir grafit ısıtıldığında zaman, katmanları bir "akordeon" gibi ayrılır ve grafit pulları genişler [71].



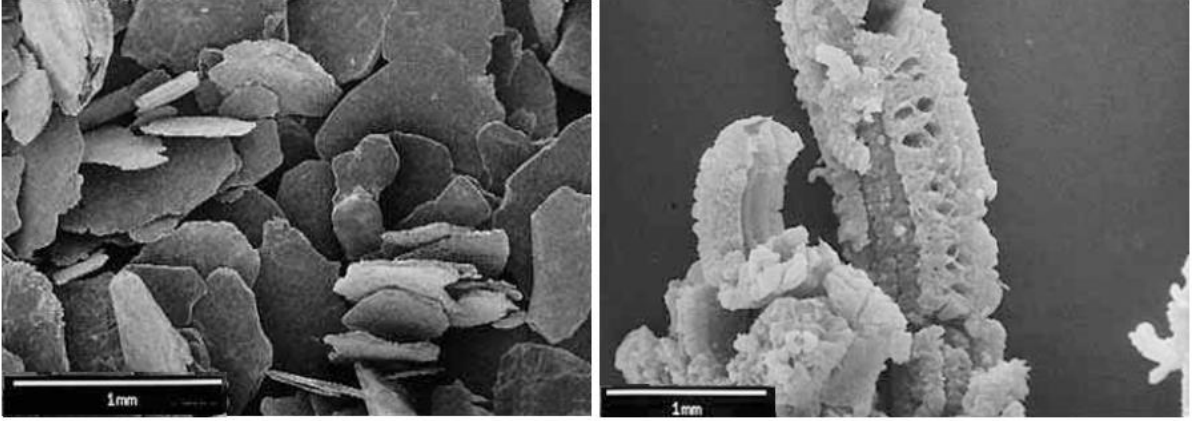
Şekil 2.20. Isıtılmadan önce genleşebilir grafit pulları ve ısıtıldıktan sonra "akordeon" gibi ayrılmış genleşebilir grafit pulları

Isıya maruz kaldıktan sonra, karbonun hızlı şekilde oksidasyonunu sağlayan çok geniş bir yüzey oluşturan genleşebilir grafitin bu yüzeyi, oksijeni ortam havasından uzaklaştırarak havayı inert hale getirir. Böylelikle hava, yangın söndürücü bir malzeme görevi görerek yangını boğar [72].



Şekil 2.21. Genleşebilir grafitin malzemenin yüzeyinde alev karşı koruyucu bir tabaka oluşturması

Genleşebilir grafitin sıcaklığa maruz kalmasıyla birlikte hacimde çok yüksek bir artış (300-400 kat), kütle yoğunluğunda düşme ve yüzey alanında yaklaşık 10 kat artış gözlemlenir.



Şekil 2.22. Genleşebilir grafitin genleşmeden önceki ve genleştikten sonraki hallerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri [72]

Genleşebilir grafit, düşük malzeme kullanımıyla mükemmel alev geciktirici etkiye sahip bir malzemedir. Halojen ve ağır metal içermez. Düşük maliyetlidir ve çevreyi kirletmez [72].

Yangının yayılmasını ciddi derecede yavaşlatır ve yangının insanlar için en tehlikeli sonuçları olan zehirli gazların ve dumanın oluşumunu engeller [73].

Geniş ve gelecek vadede bir uygulama yelpazesine sahip genleşebilir grafit için, geleneksel ve yeni birçok uygulama alanı ve bu çeşitli alanlarda kullanılan birçok genişleyebilir grafit çeşidi vardır [72].

Pencere, kapı vb. çevresi ve havalandırma sistemlerinde sızdırmazlık elemanı olarak kullandığında, hacmindeki muazzam artış ile tıkaç görevi görerek hava beslenmesini engelleyerek yangının yayılmasını önler [73].

Genişletilmiş grafitin sıkıştırılmasıyla, saf grafitten folyolar üretilebilir. Bunlar esas olarak kimyasal tesis yapımında veya ısı yayıcı olarak termal ve kimyasal olarak yüksek dirençli contalar olarak kullanılır [74].

Ayrıca metalürjide eriyikleri ve kalıpları kaplamak için kullanılır. Malzeme burada bir oksidasyon koruması ve yalıtkan görevi görür. Genişletilebilir grafit, boyalar ve vernikler için kimyasal işlemlere de dahil edilir [75].

Yalıtım köpükleri (örn. PU-sert köpük plakalar), yumuşak köpükler (örn. Mobilyalarda ve şiltelerde), halılarda, kauçuk ürünlerde (örn. taşıma bantları) ve boru kapatma sistemlerinde kullanımları vardır. Contalar, bantlar, kovanlar, rulmanlar ve keçeler, diğer kullanım alanlarındandır [76].



3. LİTERATÜR TARAMASI

Lorenzetti ve arkadaşları, Poliüretan köpüklerde alev geciktirici olarak genleşebilir grafit kullanmışlar ve alev geciktiricinin etkinliği için genleşebilir grafitin hangi özelliklerinin önemli olduğunu anlamaya çalışmışlardır [77]. Genleşme hacimlerinde farklılıklar bulunan ancak ortalama boyutları aynı olan birkaç genleşebilir grafitin poliüretan köpüklerdeki alev geciktiricilik özelliklerini karşılaştırmışlardır. Yaygın olan kükürt ara katkılı genleşebilir grafitlerin yanında forfor ara katkılı genleşebilir grafitler de kullanılmıştır. Yanıcılıkları, yangın davranışları ve termal kararlılıkları sınırlayıcı oksijen indeksi testi (LOI), ve kon kalorimetresi testi ile analiz edilmiştir. Fiziksel-mekanik karakterizasyon ve fosforlu-interkalasyonlu genleşebilir grafitin karakterizasyonu da incelenmiştir. Fosforlu grafitlerin ve yaygın kullanılan kükürt ara katkılı grafitlerin koruyucu bir tabaka indüklediği ve kalıntı verimini arttırdığı bilgisi edinilmiştir. Şaşırtıcı bir şekilde, genleşebilir grafitlerin genleşme hacimlerinin köpüklerin performansları üzerinde test edilen değerlerde sınırlı bir etkiye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Genleşebilir grafitin etkinliğini kontrol eden en önemli özelliğin, ara katkı maddesinin tipi olduğu sonucuna varılmıştır. Genleşebilir grafitleri köpüklerin fiziksel-mekanik özelliklerini etkilemişlerdir. Ancak ara katkı maddesi tipinin ve genleşme hacminin fiziksel-mekanik özellikler üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı ortaya çıkmıştır.

Atabek Savaş ve arkadaşları, kabaran alev geciktiricilerden olan amonyum polifosfat (APP) içeren karbon elyaf/polipropilen kompozitlerine çeşitli miktarlarda genleşebilir grafit ve organokil ilave edip, ısı ve mekanik özellikleri ile yanmazlık özelliklerini incelemişlerdir [78]. Mekanik özellikler dinamik mekanik analiz (DMA) ile incelenirken, güç tutuşma ve ısı özellikler sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI), UL94 ve termogravimetrik analiz (TGA) ile incelenmiştir. Ağırlık olarak %1 genleşebilir grafit içeren numunenin güç tutuşurluk özelliklerinde iyileşme ve kül oluşumunda artış gözlemlenmiştir. %3 ve %1 organokil ihtiva eden numunelerin güç tutuşurluk özelliklerine herhangi bir katkısı olmamıştır. Ancak, mekanik özelliklerde iyileşme elde edilmiştir.

Affonso ve arkadaşları, farklı oranlarda alüminyum hidroksit (ATH) ve karbon siyahı ekleyerek NBR/PVC karışımları hazırlamışlardır [79]. Bu karışımların yanmazlıklarının, mekanik özelliklerinin ve işlenebilirliklerinin geliştirilmesini

hedeflemişlerdir. Bu özellikler, klasik alüminyum hidroksit kullanılarak hazırlanan ve silan bağlayıcı ile ön karıştırma işlemi uygulandıktan sonra alüminyum hidroksit kullanılarak hazırlanan karışımlar için de ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Reolojik değerler dikkate alındığında, ATH'ın vulkanizasyon hızında artış sağladığı ve karışımların işlenebilirliklerini iyileştirdiği sonuçlarına varılmıştır.

Ninmath ve Ramesan, NBR'yi çeşitli oranlarda klorlayarak klorlanmış akrilonitril bütadien kauçuk (Cl-NBR) elde etmişlerdir [1]. Sentezleme işlemini faz transfer katalizörlerinin varlığında yapmışlardır. Klorlama işlemlerini %24, %22 ve %15 oranlarında yapmışlardır. Klorlama işleminin ısı özelliklerine etkisi DSC ile incelenmiştir. Artan klor miktarıyla beraber camsı geçiş sıcaklığının (T_g) da arttığı gözlemlenmiştir. SEM ve X-ışını kırınımı analizi (XRD) ile morfolojik özellikler incelenmiştir. Klorlama işleminin reolojiye etkisi ön pışme süresinde ve toplam pışim süresinde artış olarak gözlemlenmiştir. Sertlikte, kopma mukavemeti ve gerilme modülünde de artışlar görülmüştür .

Hwang ve arkadaşları, akrilonitril bütadien kauçuğuna (NBR) 0-7,5 phr arası silikat ilave etmişlerdir [80]. Böylelikle, nanokompozitlerin mekanik özelliklerini incelemek istemişlerdir. Tabakalı silikatlar grubunda bulunan Na^+ -MMT (Na^+ -montmorillonit) ilave edilen numunenin yırtılma mukavemetinde %60 çekme mukavemetinde ise %200'lük bir artış gözlemlenmiştir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Kullanılan Malzemeler

Bu tez kapsamında araştırması yapılan NBR kauçuk reçetelerinde, ana polimer malzemesi olarak ACN oranı %33, mooney viskozite değeri (ML 1+4(100 °C)) 45, yoğunluğu yaklaşık 0,97 g/cm³, kül oranı maksimum % 0,5, uçucu madde oranı maksimum % 0,7 ve organik asit oranı maksimum % 0,5 olan Europrene 3345 NBR kauçuk kullanılmıştır. Dolgu malzemesi olarak yüzey alanı 39 m²/g olan FEF N550 karbon siyahı ve yüzey alanı 80 m²/g olan silika kullanılmıştır. Plastikleştirici yağ olarak dioktil sebakat (DOS) yağı, aktivatör olarak çinko oksit kullanılmıştır. Proses yardımcıları olarak metal sabunları, yüksek kaynama noktasına sahip alkoller ve yağ asitlerinin kombinasyonu olan Dispergator FL ve doymuş bir yağ asidi olan stearik asit kullanılmıştır. Antioksidan olarak ısı kaynaklı yaşlanmayı önleyen TMQ (2,2,4-Trimetil-1,1- dihidrokinolin), antiozonat olarak ise IPPD (N-izopropil-N'-fenil-p-fenilendiamin) kullanılmıştır. Reçine olarak kimyasal direnci arttırmak için hidrokarbon reçine kullanılmıştır. Vulkanizatör olarak kükürt, hızlandırıcı olarak ise MBTS (dibenzotiyazol disülfür), TMTD (Tetrametiltiyuram disülfür) ve CBS (N-sikloheksil-2-benzotiyazol sulfenamid) tercih edilmiştir. Genleşebilir grafit ise tanecik boyutu 300 µm'den büyük, 950 °C'deki genleşme oranı 250 cm³/g, karbon oranı minimum % 95, pH değeri 3-8 arasında değişebilen, uçucu madde oranı maksimum % 15, kül oranı maksimum % 5 ve nem oranı maksimum % 1 olan Tecnografit markasından temin edilen TG 9550 ticari kodlu malzemedir.

4.2. Kauçuk Hamurlarının Hazırlanması

NBR esaslı kauçuk hamurlarının hazırlanmasında tüm bileşenler sabit tutularak değişen genleşebilir grafit oranının etkisi incelenmiştir. Dolgu malzemeleri ve yağların kullanım miktarları, elde edilmek istenen son ürünün sertlik değerine göre yapılan ön denemeler sonucunda belirlenmiştir. Tablo 4.1'de hazırlanan farklı NBR karışımlarının içerikleri verilmiştir. NBR esaslı kauçuk hamurları Zeta Kauçuk firmasında bulunan ve hacmi 115 L olan kneader (kapalı karıştırıcı) ve hacmi 3 L olan laboratuvar tipi kneader ile, 550 x 1530 ve 450 x 1200 ölçülerindeki açık hamur karışım makinaları kullanılarak hazırlandı. 115 L'lik kneaderda homojen bir

dispersiyon sağlayabilecek şekilde, malzemelerin hacimlerine göre dizayn edilen reçetedeki malzemelerin (genleşebilir grafit hariç) tartımı yapıldıktan sonra, öncelikle NBR kauçuğu kneader makinesinde 2 dakika boyunca yumuşatılmıştır. Ardından karbon siyahı, silika ve yağ eklenmiştir. Sonrasında hızlandırıcı, proses yardımcıları, reçine, antiozonant ve antioksidan kauçuk karışımına eklenerek 8-10 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karışımda homojenizasyon sağlandıktan sonra kneader makinesinden 550 x 1530 ölçülerindeki açık hamur karıştırma makinesine alınan kauçuk hamuru, burada 1-2 dakika karıştırıldıktan sonra askılara asılarak soğumaya ve dinlenmeye bırakılmıştır. 24 saat dinlendirilen kauçuk hamuru tekrar açık hamur makinasına alınmış, 2-3 dakikalık karıştırma işleminden sonra pişiriciler ilave edilmiştir. 10-12 dakikalık çevrimin ardından batch-off soğutma sisteminde soğumaya bırakılmıştır.

Tablo 4.1. Farklı phr'larda EG içeren NBR/EG kauçuk hamuru reçeteleri

Bileşenler	NBR/ EG0	NBR/ EG2	NBR/ EG4	NBR/ EG8	NBR/ EG10	NBR/ EG20
Europrene 3345	100	100	100	100	100	100
FEF N550	70	70	70	70	70	70
Silika	10	10	10	10	10	10
DOS Yağı	8	8	8	8	8	8
Çinko Oksit	5	5	5	5	5	5
Stearik Asit	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Dispergator FL	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
TMQ	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
IPPD	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Reçine	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Piştirici Sistem Bileşenleri	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5
Genleşebilir Grafit (EG)	0	2	4	8	10	20

İkinci adım olan genleşebilir grafit ilavesi ise, gerekli miktardaki hamurlar ve sırasıyla 2, 4, 8, 10 ve 20 phr EG içerecek şekilde laboratuvar tipi kneader makinesi kullanılarak yapılmıştır. 1 dakikalık hamur ezme işleminin ardından belirlenen oranlarda EG ilave edilmiş ve 3-4 dakikalık çevrimin ardından çıkarılan hamur daha sonra açık hamur karışım makinasına alınmıştır. Burada tekrar 2-3 dakika karıştırılan

hamurlar soğumaya bırakılarak testler için hazır hale getirilmiştir. Bu kauçuk hamurlarına ait reçeteler Tablo 4.1’de gösterilmiştir. Elde edilen NBR karışımlarına, kullanılan genleşebilir grafitin oranına göre NBR/EG0 (0 phr), NBR/EG2 (2 phr), NBR/EG4 (4 phr), NBR/EG8 (8 phr), NBR/EG10 (10 phr) ve NBR/EG20 (20 phr) isimleri verilmiştir.



Şekil 4.1. NBR/EG kauçuk kompozitlerinin hazırlanmasında kullanılan üretim tipi ve laboratuvar tipi kapalı karıştırıcı (kneader) makineleri

4.3 Vulkanizasyon İşlemi

Hazırlanan hamurların reometre testleri sonucu elde edilen optimum pişme süreleri dikkate alınarak, mekanik testlerde kullanılmak üzere plakalar; sertlik, yoğunluk, kalıcı deformasyon, vb. testlerde kullanılmak üzere diskler basılmıştır. Plakalar 170°C sıcaklık ve 220 bar basınç altında 7 dakika, diskler ise 170°C sıcaklık ve 220 bar basınç altında 10 dakika boyunca Şekil 4.2’de verilen Çeliktaş firmasından temin edilen hidrolik sıcak pres kullanılarak vulkanize edilmiştir. Farklı bileşimlere sahip vulkanize edilmiş kauçuk hamurları uygulanacak test standartlarına uygun olarak kesilerek analize hazır hale getirilmiştir.



Şekil 4.2. Laboratuvar tipi hidrolik pres

4.4. Karakterizasyon Yöntemleri

4.4.1. Reolojik özellikler

Reometre test cihazı, karışımın vulkanizasyon özelliklerini belirlemek için kullanılır. Vulkanizasyon eğrisini kaydeden reometre cihazı, numuneye basınç ve sıcaklık altında salınım gerilimi uygular. Çapraz bağ yoğunluğunda zamanla artış olur ve bu artışın sonucu olarak, torkta meydana gelen artış, zamanın bir fonksiyonu olarak gösterilir. Torkun birimi N.m veya lb.in (pounds inch)'tir [79-80]. Lineer reometre, torsiyon reometresi (ODR) ve rotorsuz reometre (MDR) olmak üzere 3 tip reometre vardır.

Bu tez çalışmasında, NBR esaslı kauçuk kompozit hamurunun optimum pişme süreleri ve reolojik özelliklerinin belirlenmesi için Şekil 4.3'te gösterilen Zeta Kauçuk firmasında bulunan İkizler Kauçuk Makinaları firmasına ait döner kalıp reometresi (Moving die rheometer, MDR-A) kullanılmıştır. Reolojik ölçümler TS ISO 6502-1 standardına göre yapılmıştır. Her bir karışımdan alınan 5'er gr çiğ kauçuk hamuru reometreye yerleştirilerek pişme süreci simüle edilmiş ve numunelerin

reolojik özellikleri 180 °C’de 3 dakika boyunca test edilmiştir. ML, MH, ts2, t90, ve pişme hız indisi gibi reolojik parametreler her bir kauçuk karışımı için reometre cihazından elde edilmiştir. Her bir karışım için 3 kez ölçüm yapılarak ortalama değerler hesaplanmıştır.



Şekil 4.3. Döner Kalıp Reometre (MDR) test cihazı

4.4.2. Fiziksel ve mekanik karakterizasyonlar

4.4.2.1. Yoğunluk analizi

MDR ile test edilen kauçuk kompozitlerin yoğunluk değerleri, TS ISO 1817 standardına uygun olarak Zeta Kauçuk firmasında bulunan MatsuHaku marka yoğunluk ölçer cihazıyla g/cm^3 cinsinden ölçülmüştür. Vulkanizasyon işlemi için kalıplara konulacak kauçuk hamuru kütlesinin belirlenmesi için bu test sonucu elde edilen yoğunluk değerleri kullanılmıştır.



Şekil 4.4. Yoğunluk ölçer test cihazı

4.4.2.2. Sertlik analizi

12,5 mm kalınlığında ve 29 mm çapındaki silindirik disklerin sertlik ölümleri, ASTM D2240 standardına uygun olarak, Zeta Kauçuk firmasında bulunan Mitech NDT marka tablalı sertlik ölüm test cihazı (shoremetre) ile yapılmıştır. Shore A cinsinden verilen sertlik değerleri, ölüm iğnesi numuneye temas ettikten 15 saniye sonra ölölmüştür. Her bir bileşim için 5 farklı ölüm alınarak ortalama değerler hesaplanmıştır.



Şekil 4.5. Tablalı sertlik ölüm test cihazı (Shoremetre)

4.4.2.3. Mekanik testler

Kauçuk malzemelerin kopma dayanımı, kopma uzaması ve elastik modülü gibi özelliklerini ölçebilmek için mekanik test cihazı kullanılır. Bu tez çalışması kapsamında, vulkanize edilmiş kauçuk numunelerinin çekme kopma testleri Zeta Kauçuk firmasında bulunan İkizler Makine firmasına ait mekanik test cihazı kullanılarak yapılmıştır. Çekme kopma testleri TS ISO 37 standardına göre yapılmıştır. Vulkanize edilmiş kauçuk karışımlarından hazırlanan numuneler tip 2 kalıbına uygun olarak papyon ya da dog-bone (köpek kemiği) adı verilen şekilde kesilmiş ve kalınlıkları ölçülmüştür. Mekanik test cihazına yerleştirilen numuneler 300 mm/dk çekme hızı ile 5 kN yük altında çekme testine tabi tutulmuştur. Farklı bileşimlerde hazırlanan her bir numuneden 5'er ölçüm alınarak ortalama değerler hesaplanmıştır.

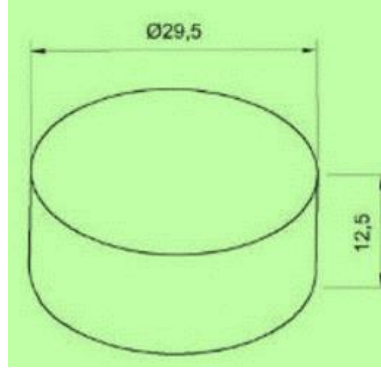
Mekanik test sonucu elde edilebilen değerler ve açıklamaları şu şekilde özetlenebilir. Kopma dayanımı, numunenin koptuğu anda ölçülen kuvvetin, başlangıçta ölçülen kesitine oranı olarak ifade edilir ve birimi MPa ya da N/mm² olabilir. Kopma uzaması, numunenin koptuğu anda ölçülen uzunluktaki değişimin numunenin başlangıçtaki uzunluğuna oranı olarak ifade edilir ve yüzdelik (%) şekilde ifade edilir. Modül, belirli bir uzama değeri için uygulanan kuvvetin birim alana düşen miktarı olarak ifade edilir ve birimi MPa ya da N/mm² olabilir.



Şekil 4.6. Mekanik test cihazı

4.4.2.4. Kalıcı deformasyon testi

Kalıcı deformasyon testi, kauçuk malzemelerin uzun süre yüke ve sıcaklığa maruz kaldıklarında uğrayacağı ölçüsel deformasyon seviyesini belirlemek için yapılır. Ölçümler TS 4595 ISO 815 standardına uygun olarak 29 mm çap ve 12,5 mm kalınlığında hazırlanan silindirik diskler ile Şekil 4.8’de verilen test düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. İki demir plaka arasında sıkıştırılan numuneler standartlarda belirtilen süre ve sıcaklık şartlarında sabit basınç ve sabit ısıya maruz bırakılır.



Şekil 4.7. Kalıcı deformasyon test numunesinin ölçüleri

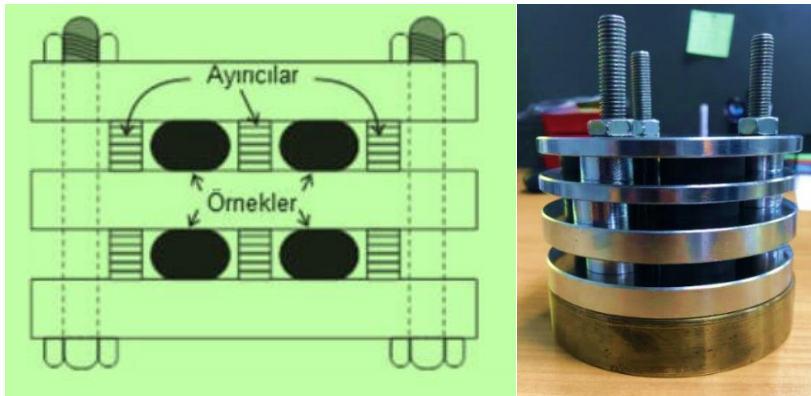
Bu tez çalışmasında her bir kauçuk karışımından 5 adet silindirik disk numune ASTM D2000 standardı referans alınarak 100°C’de 22 saat sıkıştırılarak bekletilmiştir. Test, Devotrans markasına ait ET 50 model etüv cihazı kullanılarak yapılmıştır. Böylelikle malzemelerin kalıcı ezilme oranları tayin edilerek ortalamaları alınmıştır. Kalıcı deformasyon test sonucu, Denklem 4.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Kalıcı Deformasyon} = \frac{T_0 - T_r}{T_0 - T_s} \times 100 \quad (4.1)$$

T_0 : orijinal kalınlık

T_r : Sıkıştırılmış kalınlık (ilk kalınlığın %25’i baz alınır)

T_s : Test sonrası kalınlık



Şekil 4.8. Kalıcı deformasyon test düzeneği

4.4.2.5. Çapraz bağ yoğunluğu tayini

NBR kauçuk kompozitlerinin çapraz bağ yoğunlukları denge çözücü şişme prensibine göre belirlenmiştir. Şişme deneyleri, ilk tartımları alınmış kauçuk örnekleri (m_i) oda sıcaklığında 72 saat toluen içerisinde bekletilerek gerçekleştirilmiştir. Şişen numuneler toluen içerisinden alınarak yüzeyleri fazla çözücüyü uzaklaştırmak için kurulandıktan sonra tekrar tartılmıştır (m_s). Kauçuk örnekleri 70°C'de 24 saat etüvde kurutulduktan sonra örnekler son kez tartılarak ağırlıkları kaydedilmiştir (m_k).

Daha sonra Eşitlik 4.2'de verilen Flory-Rehner denklemi uygulanarak NBR kauçuk kompozitlerinin çapraz bağ yoğunlukları hesaplanmıştır [81].

$$n = \frac{[\ln(1-v_2) + v_2 + \chi v_2^2]}{V_1 (v_2^{\frac{1}{3}} - \frac{v_2}{2})} \quad (4.2)$$

Burada; V_1 , toluenin molar hacmi (106,35 cm³/mol) [82], χ polimer-çözücü etkileşim parametresi (NBR-toluen için 0,4253) [83], v_2 ise Eşitlik 4.3 ile hesaplanan denge şişmesinde kauçuk örneğinin hacim fraksiyonudur.

$$v_2 = \frac{1}{1 + \left(\frac{m_s - m_k}{m_s} \times \frac{\rho_r}{\rho_s} \right)} \quad (4.3)$$

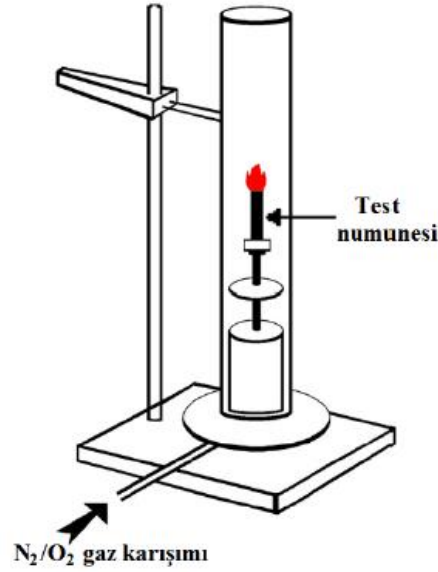
Denklemde ρ_r ve ρ_s sırasıyla kauçuk örneğinin ve toluenin yoğunluklarıdır.

4.4.3. Yanma özellikleri

4.4.3.1 LOI testi

Sınırlayıcı oksijen indeksi testi (Limiting Oxygen Index, LOI) polimerlerin yanmaya devam edebilmek için ihtiyaç duydukları en az oksijen konsantrasyonunu belirlemek için yapılır. Fiyatının nispeten uygun olması ve az miktarlarda malzeme gerektirmesi

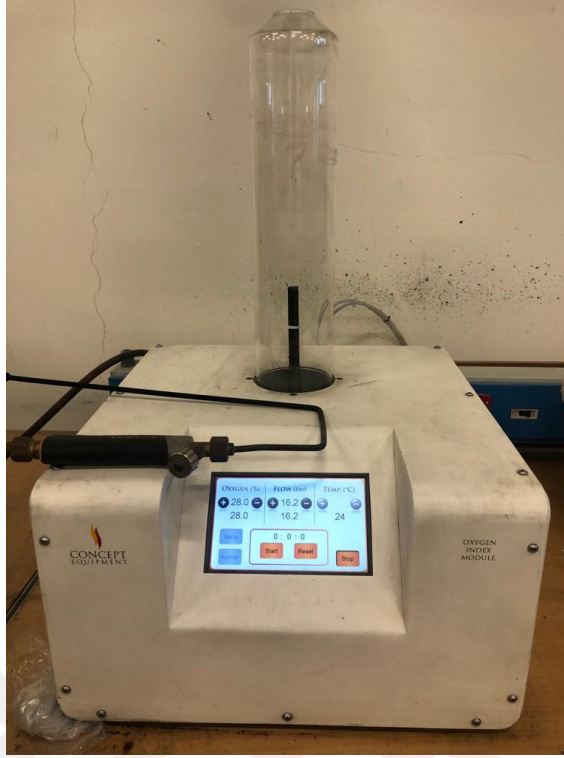
sebebiyle sıkça kullanılır. Test sonuçları hacimce % oksijen değeri olarak ifade edilir. LOI testi düzeneği şematik olarak Şekil 4.7’de gösterilmiştir.



Şekil 4.9. LOI test düzeneğinin şematik gösterimi

ISO 4859-2 standardına göre gerçekleştirilen testte, kalıplanabilen malzemeler için kullanılacak test numunesi ölçüleri olan 10 mm x 100 mm x 4 mm boyutlarındaki numune, cihaza dikey olarak yerleştirilir. Farklı konsantrasyon miktarlarında homojenize edilmiş oksijen-azot gazı karışımı düzeneğe sürekli olarak beslenir. Numune tutuşturulur ve 180 saniye içinde kendi kendini söndürüp söndüremediği kontrol edilir. Numune kendi kendini söndürse bile, alevlerin 50 mm’lik sınırı geçip geçmediğine dikkat edilir. Malzemenin kendini 180 saniye içinde söndürebildiği ve alevlerin 50 mm’lik sınırı geçmediği durumda oksijen konsantrasyonu artırılarak test tekrarlanır. Numunenin kendini söndüremediği oksijen konsantrasyonu belirlenerek malzemenin LOI değeri tespit edilir.

Bu tez kapsamında LOI testi, Tuzla’da bulunan Türk Standartları Enstitüsü Yapı Malzemeleri Yangın ve Akustik Laboratuvar Müdürlüğü’nde, Şekil 4.8’de gösterilen Concept Equipment marka LOI test cihazıyla yapılmıştır. Testler 25 °C sabit sıcaklık ve 16,2 l/m sabit gaz akış debisinde yapılmıştır.



Şekil 4.10. LOI test cihazı

4.4.3.2. UL-94 yatay yanma testi

Dikey ve yatay yanma testleri, malzemelerin yanmazlık özelliklerini ve alevlenebilirliklerini tespit etmek için kullanılan yaygın test yöntemlerindendir. Bu testler Underwriters Laboratories (UL94) standardına göre gerçekleştirilir. Kauçuk malzemelerin yatay yanma testi ASTM D635 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Kullanılan test düzeneği Şekil 4.9’da verilmiştir [84]. 125 mm x 13 mm x 3 mm boyutlarında hazırlanan test numuneleri 23 ± 2 °C’de 48 saat süresince şartlandırılmıştır. Her bir numunenin üzerine 25 mm ve 100 mm noktaları işaretlenmiş ve numuneler standarda uygun şekilde düzeneğe yerleştirilmiştir. Numuneden uzak bir noktada ateşlenen 50 W gücündeki alev kaynağı, metan gazının akış hızı ayarlanarak yüksekliği 20 mm olan bir alev sağlayacak şekilde ayarlanmıştır. Numunenin serbest ucunun 6mm’lik bir kısmını içine alacak şekilde 45° açıyla numuneye yaklaştırılan alev 30 saniye boyunca uygulanarak sürenin sonunda numuneden uzaklaştırılmıştır (Şekil 4.9). Alev işaretlenen 25 mm çizgisine 30 saniyeden daha kısa sürede ulaştığı durumlarda alev numuneden

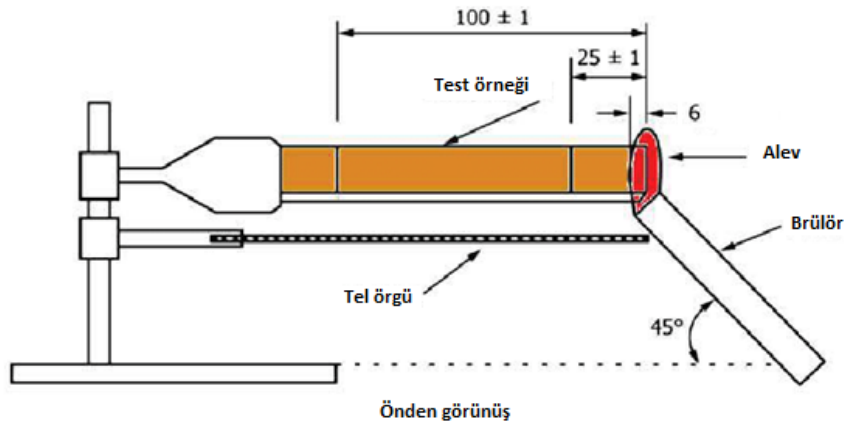
uzaklaştırılmıştır. Numunenin yanması 25 mm işaret çizgisine ulaştığı zaman kronometre başlatılarak, yanma bitene kadar alevin sönmesi için geçen süre ve yanan kısmın uzunluğu kaydedilmiştir. Aleve maruz kalan numune 25 mm'deki işaret çizgisini geçip 100 mm' deki işaret çizgisine kadar alevli veya alevsiz yanmaya devam edebilir (L=75 mm) ya da 100 mm işaret çizgisine ulaşamayabilir, her iki durumda da geçen süre (t) ile yanan kısmın uzunluğu (L) kaydedilir. Ortalama yanma hızı, mm/dk cinsinden işarete kadar yanan numunelerin yanma hızlarının ortalaması alınarak bulunmuştur. Her bir kauçuk kompozisyonu için 3 numune test edilmiştir. Ayrıca numunelerin yanma sırasında damlama yapıp yapmadıkları kayıt altına alınmıştır.

Her bir deney numunesinin yanma hızı, V, mm/dk cinsinden aşağıdaki formülle hesaplanabilir:

$$V = \frac{60 \cdot L}{t} \quad (4.4)$$

Burada; L numunenin yanan kısmının uzunluğu (mm), t ise geçen yanma süresidir (saniye).

Numunenin yatay yanma (HB) sınıflandırmasına dahil edilip edilemeyeceği Çizelge 4.1.'de verilen HB sınıflandırma kriterleri göz önüne alınarak belirlenmiştir [84].



Şekil 4.11. UL94 yatay yanma test düzeneği (ASTM D635'ten uyarlanmıştır) [84]

Tablo 4. 2. UL-94 yatay yanma sınıflandırması [84]

Test kriteri	Yanma hızı (mm/dk)	Yanma sınıflandırması
Alev uzaklaştırıldıktan sonra yanma yok ise	= 0	UL-94HB
Alev 25 mm referans işaretini geçmiyor ise	= 0	UL-94HB
Alev 25 mm referans işaretini geçiyor ancak 100 mm referans işaretine ulaşmıyor ise	= 0	UL-94HB
Numune kalınlığı 3-13 mm (Alev 100 mm referans işaretine ulaşıyor)	≤ 40	UL-94HB
Numune kalınlığı < 3 mm (Alev 100 mm referans işaretine ulaşıyor)	≤ 75	UL-94HB

4.4.4. Isıl yaşlandırma testleri

Kauçukların farklı koşullar altındaki bozunmasını değerlendirmek için hızlandırılmış yaşlandırma çalışmaları uygulanmaktadır.

Havaya karşı ısıl yaşlandırma işlemi ASTM D573 standardına göre gerçekleştirilmiştir [85]. Papyon ve silindirik disk tipinde hazırlanan numuneler 100°C'de 28 gün boyunca sirkülasyonlu bir sıcak hava fırınında bekletilmiştir. Belirli yaşlandırma süreleri sonunda (7. gün, 14.gün ve 28. gün) numuneler etüvden çıkarılarak 24 saat oda sıcaklığında soğutulmuştur. Daha sonra yaşlanma sonrası mekanik özelliklerinde (kopma dayanımı ve kopma uzaması) ve sertlik değerlerinde meydana gelen değişimler belirlenmiştir.

Yaşlandırma testinin sonuçları, her özellikteki değişimin yüzdesi olarak aşağıdaki gibi hesaplanmıştır:

$$P = \frac{P_{\text{orjinal}} - P_{\text{yaşlandırma}}}{P_{\text{orjinal}}} \times 100 \quad (4.5)$$

Yukarıdaki eşitlikte, P özellikteki yüzde değişimi; P_{orjinal} özelliğin orjinal değerini ve P_{yaşlandırma} özelliğin yaşlandırma sonrası değerini göstermektedir.

NBR, yağ direncinin temel gereksinim olduğu, çalışma ortamına ve sıcaklığa bağlı olarak hem fiziksel hem de kimyasal değişikliklere daha yatkın olan contaların üretiminde yaygın olarak kullanılır. Bu sebeple NBR esaslı kauçuk malzemelerin aşındırıcı bir ortama maruz bırakıldıklarında uzun süreli davranışını belirlemek için, bu tez çalışması kapsamında hazırlanan kauçuk örneklerinin motor yağı içerisindeki yaşlandırma testleri yukarıda belirtilen koşullar altında gerçekleştirilmiştir. Numuneler inceleme için seçilen zamanlarda (7. gün, 14.gün ve 28. gün) motor yağından çıkarılarak asetona batırılmış ve fazla yağı yüzeyden uzaklaştırmak için filtre kağıdı ile silinmiştir. Daha sonra ağırlık farkının ve mekanik özelliklerdeki kayıpların belirlenmesi için numuneler ilgili testlere tabi tutulmuştur.

4.4.5. Çözücülere dayanım testleri

NBR esaslı kauçuk kompozitlerinin farklı çözücü gruplarına karşı olan davranışını belirlemek üzere ilk ağırlıkları kaydedilen kauçuk numuneler farklı çözücüler içerisine daldırılmıştır. Test 25°C sabit sıcaklıkta 7 gün boyunca devam ettirilmiştir. 3. gün ve 7.günün sonunda çözücünden çıkarılan örnekler yüzeylerindeki çözücüyü uzaklaştırmak için filtre kağıdı ile kurularak tartımları alındı. 3. gün ve 7. günün sonunda örneklerin özelliklerinde meydana gelen değişimleri belirlemek üzere, şişme değerleri, çekme testleri ve sertlik analizleri yapılmıştır.

Denge şişme oranı eşitlik 4.6 kullanılarak hesaplanmıştır.

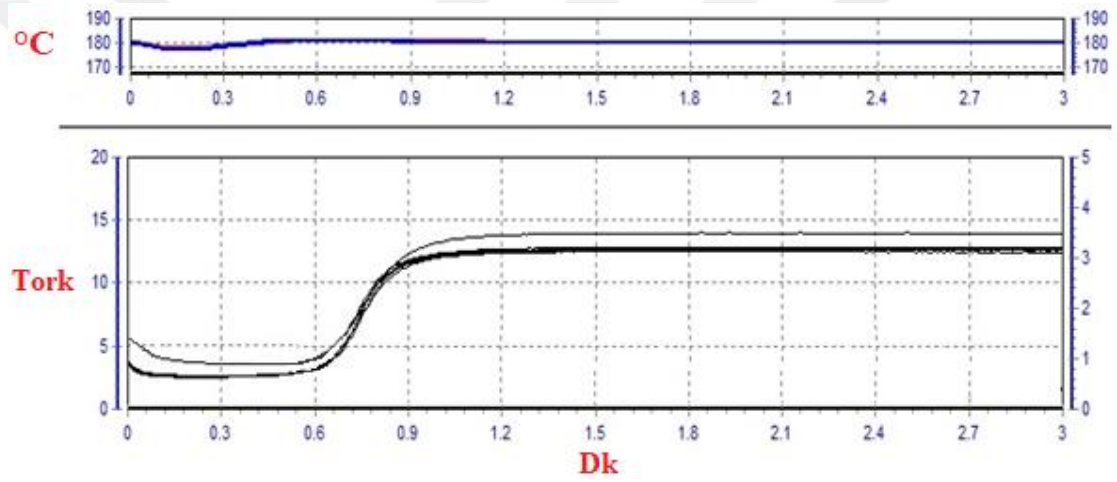
$$Q = \frac{M_t - M_0}{M_0} \times 100 \quad (4.6)$$

Burada M₀ kuru numunenin şişme testinden önceki kütlesi M_t ise numunenin t anında şiştikten sonraki kütlesini ifade etmektedir.

5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

5.1. Reolojik Özelliklerin Değerlendirilmesi

Farklı oranlarda EG içeren NBR esaslı kauçuk kompozitlerinin reolojik özellikleri 180°C’de MDR ile belirlenmiştir. Elde edilen reometre eğrileri Şekil 5.1’de ve vulkanizasyon sırasında çapraz bağlanmanın başladığı nokta olan minimum tork (ML), % 100 pişmenin meydana geldiği noktadaki viskoziteyi gösteren maksimum tork (MH), ön pişme (scorch) süresi (t_{s2}), optimum pişme süresi ya da %90 vulkanizasyon için gereken süre (t_{90}), pişme genliği (CE) ve pişme hız indisi (CRI) gibi parametreleri içeren reolojik değerler ise Tablo 5.1’de verilmiştir.



Şekil 5.1. NBR/EG kauçuk kompozitlerinin reometre eğrileri

Kauçuk hamurlarına ait reometre sonuçları incelendiğinde farklı oranlarda EG içeren 5 numunenin ML ve MH değerlerinin birbirlerine çok yakın olduğu ancak bu değerlerin saf NBR/EG0 numunesine ait değerlerden daha küçük olduğu görülmektedir. Bu farkın sebebinin hamurların hazırlanış şekline kaynaklandığı düşünülmektedir. Daha önce de belirtildiği gibi tüm numunelerin hazırlanmasında kullanılan saf NBR/EG0 hamuru 115 L’lik kneader makinesinde tek seferde üretilmiş, ardından hamurlara EG eklemesi 3 L’lik küçük kneader makinesinde yapılmıştır. EG içeren numuneler için elde edilen düşük ML ve MH değerleri bu numunelerin iki defa kneader makinesine girmelerinden kaynaklanmıştır. Prosesten kaynaklanan bu fark haricinde, yapıya farklı oranlarda EG ilavesinin kauçuk hamurlarının ML ve MH değerleri üzerinde kayda değer bir fark oluşturmadığı görülmüştür.

Tablo 5.1. NBR/EG kauçuk kompozitlerinin reolojik özellikleri

Örnek	ML (dNm)	MH (dNm)	t _{s2} (saniye)	t ₉₀ (saniye)	CE (dNm)	CRI (dk ⁻¹)
NBR/EG0	3,59	14,00	40	57	10,41	352,94
NBR/EG2	2,64	12,69	39	54	10,05	400,00
NBR/EG4	2,57	12,71	40	55	10,14	400,00
NBR/EG8	2,67	12,85	39	54	10,18	400,00
NBR/EG10	2,56	12,68	40	55	10,12	400,00
NBR/EG20	2,62	12,69	40	54	10,07	461,54

EG ilavesi, hamurların t_{s2} ile verilen scorch sürelerini önemli ölçüde etkilememiştir. Vulkanizasyonun tamamlanma süresi hakkında bilgi veren t₉₀ değerleri incelendiğinde, EG ilavesi ile bu değerlerin bir miktar düştüğü görülmüştür. Ayrıca EG miktarı 20 phr gibi yüksek bir orana çıkarıldığında vulkanizasyon süresinin daha da kısalarak 53 saniye ile en düşük değeri aldığı yani bu yüksek EG oranında kauçuk kompozitlerin çapraz bağlanmasının daha çabuk gerçekleştiği görülmüştür. Bu düşüşün yüksek orandaki dolgu miktarlarında etkisi görülen iç sürtünmelerin sebep olduğu ısınmadan kaynaklandığı düşünülmektedir.

% 100 pişmenin meydana geldiği ve çapraz bağlanmanın başladığı noktadaki viskozite değerleri arasındaki farkı (MH - ML) ifade eden pişme genliği değeri (CE) kauçuğun çapraz bağ yoğunluğunu ifade etmek için kullanılabilir [86]. NBR/EG kauçuk kompozitleri için elde edilen CE değerleri genel olarak birbirine çok yakın olup belirgin bir farklılık olmamasına rağmen yapıya EG ilavesi ile bir miktar düşme gözlenmiştir. Bu düşüş 300 µm gibi büyük tanecik yapısına sahip EG'nin hacimli yapısından dolayı çapraz bağlayıcı kükürt atomları ile çift bağlar arasındaki sterik engellemeyi arttırdığını dolayısıyla çapraz bağ yoğunluğunu bir miktar düşürdüğünü göstermektedir.

Diğer taraftan, kauçuğun vulkanizasyon hızı hakkında bilgi veren pişme hız indisi (CRI, cure rate index) değerlerinin belirlenmesinde Denklem 5.1 kullanılmıştır.

$$CRI = \frac{100}{t_{90} - t_{S2}} \quad (5.1)$$

Tablo 5.1’de verilen CRI değerleri incelendiğinde saf NBR/EG0 için 352,94 olan değer yapıya 2, 4, 6 ve 8 phr EG eklenmesiyle 400’e yükseldiği hatta 20 phr EG ilavesi ile bu değer daha da artarak 461,54’e yükseldiği tespit edilmiştir. CRI değeri yükseldikçe vulkanizasyonun daha hızlı gerçekleşerek sürenin kısaldığı bilinmektedir. Bu durumda yapıda bulunan EG’nin NBR’nin vulkanizasyon reaksiyon mekanizmasını etkilediğini ve kauçuk kompozitlerin vulkanizasyon hızının saf NBR/EG0’a göre daha hızlı olduğu görülmektedir.

Sonuç olarak, NBR esaslı kauçuk hamuruna 0, 2, 4, 8, 10 ve 20 phr genleşebilir grafit ilavesinin hamurun reolojik özellikleri üzerinde önemli bir değişiklik meydana getirmediği sonucuna varılabilir.

5.2. Fiziksel ve Mekanik Özelliklerin Değerlendirilmesi

5.2.1. Yoğunluk ölçümleri

Farklı oranlarda EG içeren NBR esaslı kauçuk numunelere ait yoğunluk değerleri Tablo 5.2’de verilmiştir. Bu çalışmada kullanılan NBR’nin yoğunluk değerinin 0,97 g/cm³ olduğu bilinmektedir. Saf NBR/EG0 için 1,241 g/cm³ olarak elde edilen yoğunluk değeri kauçuk matrise katılan dolgu ve diğer yardımcı malzemelerin saf NBR’nin yoğunluğunu arttırdığını göstermektedir. Diğer taraftan, NBR hamur yapısına düşük oranlarda EG ilavesi yoğunluk değerlerini önemli ölçüde değiştirmezken yapıya 10 phr ve 20 phr EG ilavesinin yoğunluk değerlerinde sırasıyla %1,5 ve %2,6 artışa neden olduğu görülmüştür. Genleşebilir grafitin kütle yoğunluğu düşük olmasına rağmen gerçek yoğunluğunun 2,25 g/cm³ olduğu bilinmektedir [87]. Bu sebeple yüksek oranlarda EG ilavesi kauçuk hamurunun yoğunluğunda artış ile sonuçlanmıştır.

Tablo 5.2. NBR/EG kauçuk kompozitlerinin yoğunluk değerleri

Örnek	Yoğunluk (g/cm ³)
NBR/EG0	1,241
NBR/EG2	1,242
NBR/EG4	1,250
NBR/EG8	1,253
NBR/EG10	1,260
NBR/EG20	1,274

5.2.2. Sertlik ölçümleri

Sertlik, bir malzemenin deformasyona karşı gösterdiği direnç olarak ifade edilmektedir ve malzeme üzerindeki deformasyon ne kadar küçük ise malzemenin sertliğinin o kadar yüksek olduğu bilinmektedir. Polimer, elastomer ve kauçuk malzemelerin sertlik derecelerini belirtmek için Shore sertliği ifadesi kullanılmakta olup, poliester, polistren, poliamid gibi rijit malzemelerin sertliğini ölçmek için Shore D, elastomer, doğal kauçuk, nitril kauçuk parafin, lastik, neopren gibi yumuşak malzemelerin sertliğini ölçmek için ise Shore A sertlik değerleri kullanılmaktadır [99]. Kauçuk malzemelerin sertlik değerlerini belirlemek için uygulanan Shore A testinde skala 0-100 arasında olup, 20 ile 40 arasındaki değerler lastik bantlar ve kurşun kalem silgileri gibi oldukça esnek olan kauçuk malzemeleri, 70 ile 80 arasındaki orta Shore A sertliği, araba lastikleri ve ayakkabı topukları gibi biraz esneklik sağlayan ancak nispeten sert olan kauçuk malzemeleri, yaklaşık 95 Shore A sertliğine sahip alışveriş sepeti tekerlekleri gibi yüksek değerler ise hiç esneklik göstermeyen çok sert kauçuk malzemeleri ifade etmektedir.

Bu tez çalışması kapsamında farklı EG oranlarında hazırlanan NBR esaslı kauçuk malzemelerin Tablo 5.3'te verilen sertlik değerleri incelendiğinde NBR kauçuk matrisine değişen oranlarda (2, 4, 8, 10 ve 20 phr) EG ilavesinin kauçuk hamurunun sertlik değerlerinde herhangi bir değişime sebep olmadığı görülmüştür. Kauçuk hamurunun hazırlanmasında kullanılan FEF N550 kodlu karbon siyahının (70 phr) tanecik boyutunun 39-55 nm arasında, silikanın (10 phr) tanecik boyutunun 5-25 µm

arasında olduğu dikkate alındığında, minimum %70'inin tanecik boyutu 300 µm olan genleşebilir grafitin sertlikte herhangi bir değişiklik yapmaması sahip olduğu yüksek tanecik büyüklüğünden dolayı beklenen bir sonuçtur.

Tablo 5.3. NBR/EG kauçuk kompozitlerinin Shore-A sertlik değerleri

Numune Adı	Sertlik (Shore-A)
NBR/EG0	71
NBR/EG2	71
NBR/EG4	71
NBR/EG8	71
NBR/EG10	71
NBR/EG20	71

5.2.3. Mekanik özellikler

EG'nin kauçuk kompozitlerin mekanik özellikleri üzerindeki etkilerini incelemek için çekme-kopma testi uygulanmış ve elde edilen kopma dayanımı ve kopma uzaması değerleri Tablo 5.4'te verilmiştir. Saf NBR/EG0 örneği için 16,42 MPa değerinde bir kopma uzaması elde edilmiştir. Genel olarak kauçuk matrise EG ilavesinin ve artan oranlarının kopma dayanımı değerlerinde lineer bir azalmaya neden olduğu görülmüştür.

Alev geciktirici katkıların ve artan oranlarının plastik malzemelerin mekanik özellikleri üzerinde sebep oldukları olumsuz etkiler daha önce literatürde de rapor edilmiştir. Örneğin, Sain ve arkadaşları doğal fiber-polipropilen kompozitlerine farklı oranlarda magnezyum hidroksit/çinko borat/borik asit kombinasyonunun etkisini incelemiş ve her durumda mekanik özelliklerde düşüş gözlemişlerdir, bu durumu alev geciktiricilerin kompozitlere zayıf bağlanması ile açıklamışlardır [88]. Bilindiği üzere dolgu maddelerinin takviyelendirici etkisi üzerinde kullanılan dolgu maddesinin türü, yapısı, tanecik büyüklüğü ve yüzey aktivitesi büyük öneme sahiptir. Özellikle küçük tanecikler matris üzerinde takviyelendirici etki oluştururken tanecik büyüklüğünün artması dolgu maddelerinin aktifliklerinin azalmasına ve mekanik özelliklerde kayıplara sebep olmaktadır. Küçük tanecikler matris ile dolgu maddesi

arasındaki temas noktalarını arttırarak homojen bir kompozit yapı elde edilmesini ve polimer ile tanecik arasında daha iyi bir etkileşim oluşmasını sağlamaktadır. Bu da mekanik özelliklerde yüksek miktarda iyileşme ile sonuçlanmaktadır [89].

Bu açıklamaların ışığında, NBR/EG kauçuk kompozitleri için elde edilen düşük kopma dayanımı değerleri kullanılan genleşebilir grafitin 300 µm olan büyük tanecik boyutunu nedeniyle matris ve tanecikler arasında oluşan zayıf etkileşimlere dayandırılabilir.

Ayrıca alev geciktirici EG taneciklerinin vulkanizasyon sırasında oluşacak kükürt köprülerinin arasına girerek çapraz bağ oluşmasını engelleyerek kauçuk malzemenin kopma dayanımını olumsuz yönde etkilemiş olması da farklı bir yaklaşım olarak değerlendirilebilir.

Kauçuk kompozitlerin kopma uzaması değerleri incelendiğinde, yanma geciktirici özellik kazandırmak için yapıya eklenen EG'nin oranı 10 phr'a ulaşana kadar NBR kauçuk kompozitlerinin uzama değerlerinde artışa sebep olduğu ve bu katkı oranlarında esnekliği artırdığı görülmektedir. Ancak EG oranı 20 phr olduğu durumda uzama değeri üzerinde etkisinin olmadığı ve elde edilen kopma uzaması değerinin yaklaşık saf NBR/EG0 örneği ile aynı olduğu görülmüştür.

Tablo 5.4. NBR/EG kauçuk kompozitlerinin mekanik test sonuçları

Numune adı	Kopma dayanımı (MPa)	Kopma uzaması (%)
NBR/EG0	16,4	273
NBR/EG2	15,0	361
NBR/EG4	14,4	337
NBR/EG8	13,7	297
NBR/EG10	13,3	330
NBR/EG20	12,2	274

5.2.4. Kalıcı deformasyon testi

NBR/EG kauçuk kompozitlerinin 100 °C'de ölçülen kalıcı deformasyon değerleri Tablo 5.5'te verilmiştir. Elde edilen değerler çalışılan bu sıcaklıkta kauçuk kompozitlerin çalışma performansı hakkında bilgi vermektedir. NBR esaslı kauçuk

yapısına EG ilavesi ve artan oranlarının kalıcı deformasyon değerlerinde düşüşe yol açtığı görülmüştür. Mekanik test sonuçlarında açıklandığı gibi yüksek tanecik boyutuna sahip genleşebilir grafit ile kauçuk matris arasında oluşan zayıf etkileşimlerin kalıcı deformasyon değerlerinde de düşüşe sebep olabileceği düşünülmektedir.

Tablo 5.5. NBR/EG kauçuk kompozitlerinin kalıcı deformasyon test sonuçları

Numune Adı	Kalıcı deformasyon (%)	± Sapma (%)
NBR/EG0	19,03	0,6
NBR/EG2	21,84	0,4
NBR/EG4	23,78	0,9
NBR/EG8	23,53	0,5
NBR/EG10	25,29	0,7
NBR/EG20	28,77	0,4

5.2.5. Çapraz bağ yoğunluğu ölçümü

NBR kauçuk kompozitlerinin Flory-Rehner yaklaşımı kullanılarak hesaplanan çapraz bağ yoğunlukları Tablo 5.6'da verilmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde, NBR kauçuk kompozitlerinin çapraz bağ yoğunluklarının hazırlanmaları esnasında aynı vulkanizasyon sistemi kullanıldığından beklenildiği gibi EG içeriğinin artmasıyla belirgin bir değişiklik göstermediği görülmüştür. Ancak kauçuk matriste μm boyutunda büyük tanecikli yapıya sahip EG bulunmasının kauçuk zincirlerinin çapraz bağlanmasını bir miktar engellediği ve özellikle 20 phr EG içeren NBR/EG20 kompozitinin çapraz bağ yoğunluğunda bir miktar düşüş olduğu gözlenmiştir. Büyük tanecik boyutuna sahip EG'nin NBR kauçuk matris içerisindeki miktarının artması çapraz bağlayıcı kükürt atomları ile çift bağlar arasındaki sterik engellemeyi arttırarak çapraz bağ yoğunluğunun bir miktar azalmasına sebep olmuştur. Ayrıca ortamda bulunan yüksek katkı maddesi içeriğinden dolayı zincir hareketliliğinin kısıtlanmasının da bu davranışa sebep olduğu düşünülmektedir.

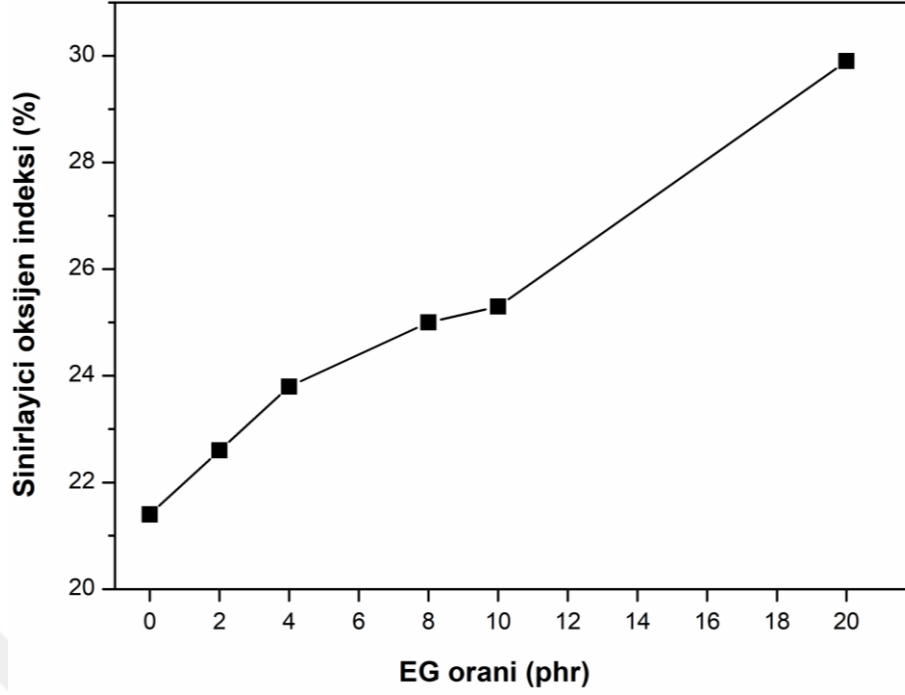
Tablo 5.6. NBR/EG kauçuk kompozitlerinin çapraz bağ yoğunluğu değerleri

Numune Adı	Çapraz bağ yoğunluğu (10^{-4} mol/cm ³)
NBR/EG0	3,61
NBR/EG2	3,51
NBR/EG4	3,43
NBR/EG8	3,36
NBR/EG10	3,29
NBR/EG20	3,07

5.3. Yanma Özelliklerinin Değerlendirilmesi

5.3.1. LOI testi

Sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) değeri, polimerik malzemelerin yanma davranışını belirlemek için kullanılan önemli bir parametredir. Polimerik numunelerin LOI testi, tutuşmayı başlatmak için akan bir O₂/N₂ karışımındaki oksijenin minimum hacim fraksiyonunda gerçekleştirilir. Test sonucunda elde edilen LOI değerinin % 21'in altında olması, o malzemenin yanmaya yatkın olduğunu göstermektedir. Polimerik malzemelerin birçok uygulama alanında kendiliğinden sönen ve iyi alev geciktirici malzemeler olarak kullanılabilmesi için bu değerin 26'nın üzerine çıkarılması gerektiği bilinmektedir [90].



Şekil 5.2. Farklı oranlarda EG içeren NBR kauçuk kompozitlerinin LOI testi sonuçları

Farklı oranlarda EG içeren NBR kauçuğunun LOI değerleri Şekil 5.2’de verilmiştir. Saf NBR’nin LOI değeri %21.2 olarak bulunmuş olup, bu da NBR’nin yanma sınırında bir malzeme olduğunu ve ateşe maruz kaldığında kolaylıkla yanabileceği anlamına gelmektedir. NBR matrisine 2 phr EG eklenmesi ile elde edilen kauçuk kompozitin LOI değeri %22.6 olarak ölçülmüştür ve saf NBR’nin LOI değerine göre çok yüksek bir değişim gözlenmediği görülmüştür. EG oranının 10 phr’a kadar artırılması ile elde edilen LOI değerleri kademeli olarak artarak NBR/EG10 için %25.3 değeri elde edilmiştir. Şekil 5.2’de de görülebileceği gibi, saf NBR ile karşılaştırıldığında 20 phr EG ilavesiyle NBR’nin LOI değeri % 41,04 oranında artarak %29.9 değerine yükselmiştir. Elde edilen sonuçlar EG katkı maddesinin NBR’nin tutuşmasını verimli bir şekilde geciktirdiğini gösterir. NBR’nin alev geciktiriciliği üzerindeki bu gelişme, esas olarak EG’nin genleşmesi sonucu kompozit yüzeyinde termal olarak kararlı bir kömür tabakası oluşturarak bir ısı ve gaz bariyeri gibi davranması ile açıklanabilir.

Sonuç olarak, EG’nin NBR yapısına dahil edilmesinin ve özellikle 20 phr gibi yüksek oranlarda bulunmasının LOI değerinde önemli bir artışa sebep olduğu ve

NBR kauçuk kompozitlerinin alev geciktirici özelliğini olumlu yönde etkilediği görülmüştür.

5.3.2. UL-94 yatay yanma testi

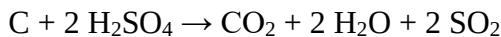
Dikey ve yatay UL-94 yanma testleri, polimerik malzemelerin yanıcılık özelliğini karakterize etmek için yaygın olarak kullanılan bir test yöntemidir. Bu çalışma kapsamında elde edilen kauçuk malzemelerin yatay yanma testi ASTM D635 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Bir polimer yatay olarak yandığında, yanan polimerin alttaki malzemeye damlaması yangının yayılmasını teşvik edebilir. Yanan yüzeyde bir kömür tabakasının oluşumu yanıcı gazların engellenmesine ve ısıya karşı bir bariyer oluşmasına izin vererek yanan malzemenin damlamasını ve polimerik malzemenin yanma hızını azaltır [91].

Farklı oranlarda EG içeren alev geciktirici NBR kauçuk kompozitlerinin UL-94 yatay yanma testi sonuçları Tablo 4.2'de verilmiştir. Beklenildiği gibi, oldukça yanıcı olarak bilinen saf NBR eriyik damlaması göstererek kolaylıkla yanmış ve UL-94 testinden herhangi bir derece alamamıştır. Benzer şekilde yapıya % 2 oranında EG eklenmesi NBR'nin yanma hızını 49,4 mm/dk'dan 45,7 mm/dk'ya düşürmesine rağmen yanıcılık özelliklerinde önemli bir değişikliğe neden olmamış ve UL-94 testini geçememiştir. NBR yapısına % 4 ve üzeri oranlarda EG dahil edilmesi ile tüm numunelerin alev alabilirliğinin UL-94HB olarak sınıflandırıldığı Tablo 5.7'de açıkça görülmektedir. Saf NBR ve NBR/EG2 örneklerinin durmadan yandığı gözlemlenirken, diğer numunelerin bir süre sonunda kendiliğinden sönebildikleri gözlenmiştir (Şekil 5.3). Yanma sırasında numunelerin yoğun bir dumanla birlikte kömür tabakası oluşturdıkları gözlenmiştir. Ayrıca elde edilen sonuçlar alev geciktirici olarak kullanılan EG içeriğinin artmasıyla numunelerin hesaplanan doğrusal yanma hızlarının azaldığını göstermiştir. Diğer bir deyişle, NBR yapısına EG ilavesinin ve özellikle artan oranlarının alevi engellemede iyi performans göstererek başarılı oldukları söylenebilir.

Tablo 5.7. NBR/EG kauçuk kompozitlerinin UL-94 yatay yanma test sonuçları

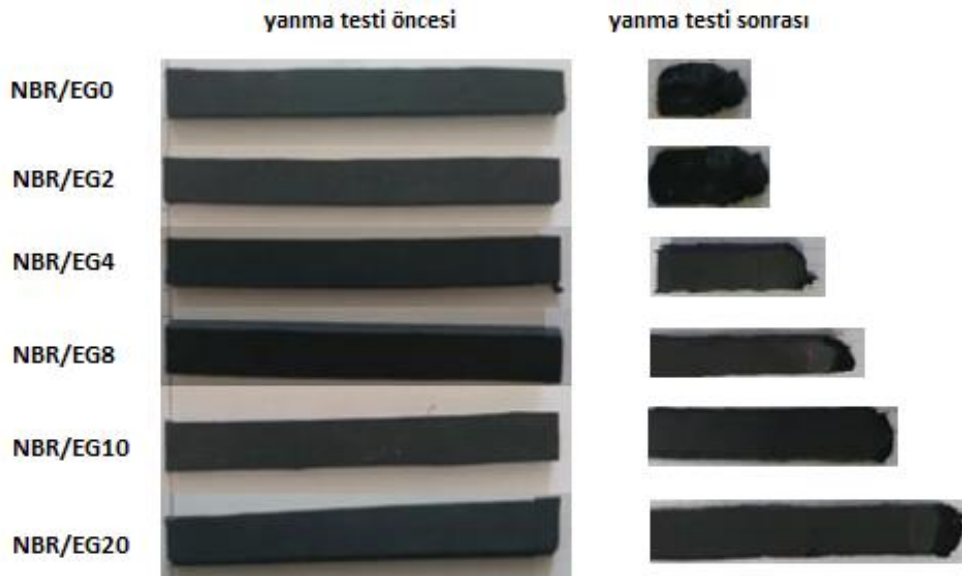
Örnek	Yanma uzunluğu (mm)	Yanma süresi (saniye)	Yanma hızı (mm/dk)	Gözlem	Yanma sınıfı
NBR/EG0	123,5	150,0	49,4	Malzeme tamamıyla yandı, damlama gözlemlendi.	-
NBR/EG2	119,6	157,0	45,7	Alev 100 mm işaretini geçti, damlama gözlemlendi.	-
NBR/EG4	114,3	180,0	38,1	Alev 100 mm işaretini geçti, damlama gözlemlendi.	UL- 94HB
NBR/EG8	107,3	194,0	33,2	Alev 100 mm işaretini geçti, damlama gözlemlendi.	UL- 94HB
NBR/EG10	82,3	175,0	28,2	Alev 25 mm işaretini geçti ancak 100 mm işaretinden önce söndü. Damlama gözlenmedi.	UL- 94HB
NBR/EG20	34,3	92,0	22,4	Alev 25 mm işaretini geçti ancak 100 mm işaretinden önce söndü. Damlama gözlenmedi.	UL- 94HB

Kabaran alev geciktiriciler sınıfında olan EG, genişlemesinden kaynaklanan ve “worm” olarak bilinen yapıların meydana gelmesi ile bir kömür tabakasının oluşumunu destekler. Bazı yazarlara göre [92], EG'nin genişlemesinin, aşağıdaki eşitlikte gösterildiği gibi grafit katmanları arasında tutulan H₂SO₄ ile grafit arasındaki redoks reaksiyonu sonucu ortaya çıkan gazların varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir [93,94].



EG genişlemesi sonucunda alev engelleyen bir ısı ve gaz bariyeri olarak görev görürken aynı zamanda su, karbondioksit ve kükürtdioksit salımından dolayı da ısı giderici ve yanıcı gaz seyrelticisi görevi gördüğü düşünülmektedir. Bu sebeple yapıya özellikle yüksek oranlarda eklendiğinde performansının daha etkili olduğu görülmüştür.

NBR/EG20 örneğinde alev 25 mm işaretini geçmiş ancak 100 mm işaretine gelmeden 92 saniyede kendiliğinden sönmüştür. Bu örnek için ayrıca en düşük yanma hızı olan 22.4 mm/dk elde edilmiştir. Bu sonuç, kauçuk matrisinde % 20 oranında EG bulunmasının, NBR matrisini yanmaktan korumak için etkili bir ısı ve oksijen bariyeri sağlayan daha yoğun bir kömür tabakasının oluşumunu ve ayrıca termal stabilitedeki artışı destekleyerek, NBR'nin alev geciktirici performansını geliştirdiğini göstermektedir.



Şekil 5.3. NBR/EG kauçuk kompozitlerinin UL94 yatay yanma testi öncesi ve sonrası görüntüleri

5.4. Isıl Yaşlandırma Test Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Yaşlandırma testleri, çevre koşullarından etkilenen malzemelerin doymamışlık, zayıf ana zincir yapısı gibi nedenlerle oluşan yaşlanma durumlarının laboratuvar

koşullarında hızlandırılmış olarak incelenmesi esasına dayanır. Kauçuk malzemelerin belirli bir süre ısı, sıcaklık, UV, yağ veya çözücü gibi dış etkilere maruz bırakılması sonucu mekanik ve fiziksel özelliklerinde meydana gelen değişimi belirlemek amacıyla yaşlandırma testleri yapılmaktadır. Malzemenin yapısında kalıcı bir deformasyon veya bozulmaya sebep olan yaşlandırma testleri malzemenin farklı uygulama alanlarındaki çalışma sıcaklığı ve çalışma süresi gibi koşullarının belirlenmesini sağlamaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında geliştirilen EG içeren NBR esaslı kauçuk kompozitlerden üretilecek özellikle otomotiv sektöründe kullanılma potansiyeli olan conta gibi sızdırmazlık elemanlarının yaşlandırma testleri ısıtılmış ortam havasının kullanıldığı havada yaşlandırma ve motor yağının kullanıldığı sıvı ortamında yaşlandırma olmak üzere 2 grupta yürütülmüştür. Numunelerin yaşlandırma testinden önce ve sonra ağırlıkları, kopma dayanımı, kopma uzaması ve sertlik değerleri kaydedilerek bu özelliklerde meydana gelen değişimler belirlenmiştir. Yaşlandırma testi sonrasında numunenin kopma dayanımında en fazla %25 azalma, kopma uzamasında ise en fazla %50 azalma kritik değer olarak kabul edilmektedir [89].

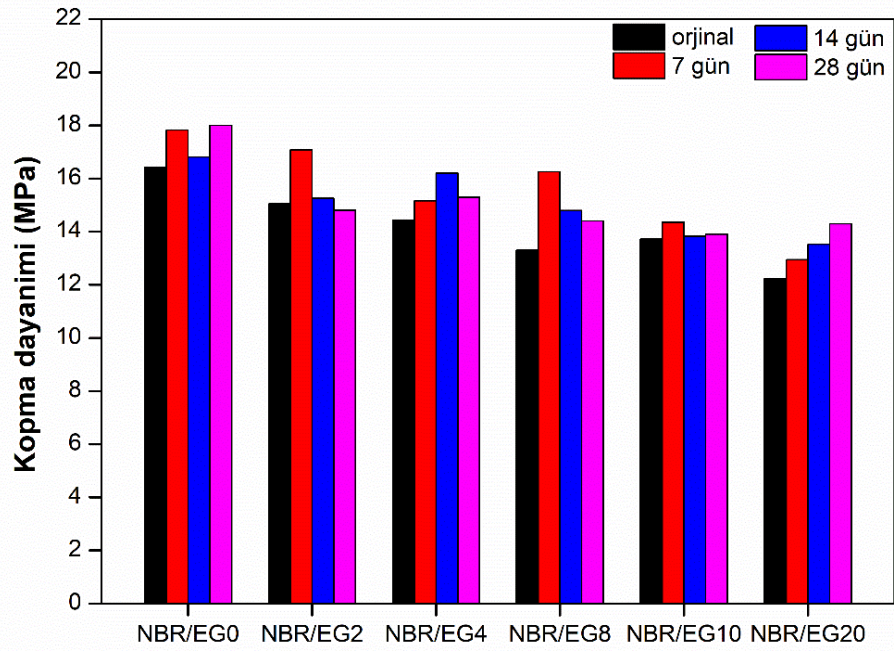
5.4.1. Havada ısı yaşlandırma

Hava sirkülasyonlu etüvde 100°C'de 28 gün boyunca uygulanan ısı-oksidatif yaşlandırma testi sonucu kauçuk numunelerin kopma dayanımı ve kopma uzaması gibi mekanik özelliklerinde meydana gelen değişimler sırasıyla Şekil 5.4 ve Şekil 5.5'te, sertlik ve ağırlık kaybı değerlerindeki değişimler ise Tablo 5.8'de verilmiştir.

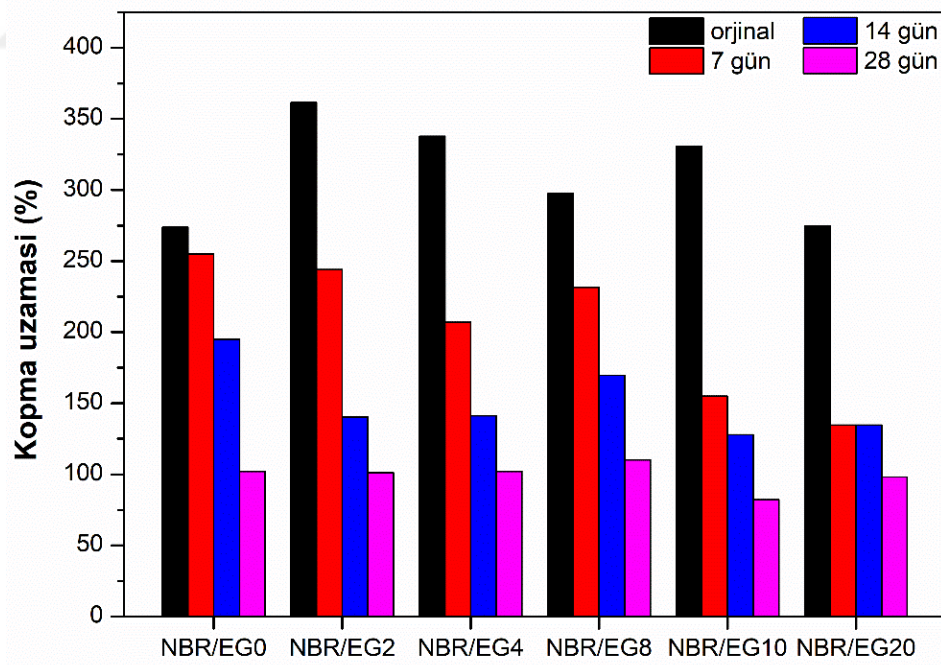
Tablo 5.8. NBR/EG kauçuk kompozitlerinin havada yaşlandırma testinden sonra elde edilen sertlik, ağırlık kaybı ve çapraz bağ yoğunluğu değerleri

Numune Adı	Sertlik (Shore A)	Ağırlık kaybı (%)	Çapraz bağ yoğunluğu (10^{-4} mol/cm ³)
NBR/EG0	91	1,12	3,61
NBR/EG2	91	1,46	3,39
NBR/EG4	91	1,42	3,34
NBR/EG8	91	1,46	3,26
NBR/EG10	91	1,36	3,09
NBR/EG20	91	1,69	2,87

Tablo 5.7 incelendiğinde, ısı oksidatif koşullar altında, 28 günlük yaşlandırma testi sonunda numunelerin Shore A sertlik değerlerinin 71'den 91'e arttığı görülmektedir. NBR kauçuğu bütadien grubundan dolayı yapısında doymamış çift bağlar içerir. Bu çift bağların bitişiğindeki karbon atomu elektron kayması nedeniyle kolayca saldırıya uğrar ve yaşlandırma testi sırasında ısı oksidasyonu ve çapraz bağlanma reaksiyonlarını başlatacak radikaller üretir [95]. Sertlik değerlerinde elde edilen bu artış ısı oksidasyon yoluyla ilave çapraz bağların meydana gelmesi ile açıklanabilir. Ayrıca sertlikte meydana gelen ilk artış yaşlandırma koşullarında katkı maddelerinin kaybına veya kauçuk hamurunda kalan atık çapraz bağlayıcı varlığıyla ek çapraz bağlanmanın oluşmasına da bağlanabilir. Isıl yaşlandırma testi sonucunda kauçuk numunelerin ağırlıklarında kayda değer bir değişim gözlenmemekle beraber, elde edilen hafif düşüş yaşlandırma koşullarında katkı maddelerinin kaybına bağlanmıştır. Isıl oksidatif yaşlanma sonrasında NBR esaslı kauçuk kompozitlerin sertlik ve ağırlık kaybı değerlerindeki değişimin kompozitin EG içeriğinden etkilenmediği görülmektedir.



Şekil 5.4. NBR/EG kauçuk kompozitlerinin havada yaşlandırma testinden sonra kopma dayanımı değerlerindeki değişim



Şekil 5.5. NBR/EG kauçuk kompozitlerinin havada yaşlandırma testinden sonra kopma uzaması değerlerindeki değişim

Şekil 5.4 ve Şekil 5.5'te verildiği üzere, 28 günlük ısı oksidatif yaşlanma sonrası kauçuk kompozitlerin kopma dayanımı değerlerinin arttığı, kopma uzaması değerlerinin ise hızlı bir şekilde düştüğü görülmektedir. Bu durum, kauçuk zincirlerinin hareketliliğini ve kauçuğun elastikiyetini azaltan katkı maddelerinin kaybı ile açıklanabilir [95]. Ayrıca, genel olarak yaşlanma ile ek çapraz bağlanma reaksiyonlarının oluşması gerilme dayanımını artırır ve azalan zincir hareketliliği nedeniyle üç boyutlu polimer ağların rijitliğinin artması kopma anındaki uzamayı azaltır [96]. Çapraz bağ yoğunluğunun artmasıyla, kauçuk ağdaki çapraz bağlantı noktaları artar, bu da kauçuk ağ üzerindeki dış stresin daha iyi dağılmasıyla sonuçlanır ve kopma dayanımı özelliği iyileşir. Şekil 5.5'ten görüldüğü gibi kopma uzaması ilk düşüşten sonra azalma eğilimi gösterir, ancak azalma ilk değişikliğe kıyasla önemli ölçüde azalır. Bununla birlikte, ısı oksidatif yaşlanma sonucu kopma dayanımı ve kopma uzaması değerlerinde meydana gelen değişimin EG içeriğinden bağımsız olarak gerçekleştiği görülmüştür.

Özetle, ısı oksidatif yaşlandırma sırasında katkı maddelerinin kaybı, ek çapraz bağların oluşumu ve oksidasyonun kauçuk kompozitin mekanik özelliklerini etkilediği sonucuna varılabilir.

5.4.2. Motor yağı içerisinde ısı yaşlandırma

Özellikle, otomotiv uygulamalarında kullanılmak üzere geliştirilen NBR esaslı kauçuk kompozitler kullanım alanında çoğunlukla çeşitli yağlar ve akaryakıtla temas edecektir. Yağın varlığının kauçuğun yaşlanma sürecini önemli ölçüde etkileyeceği bilinmektedir. Birbiri ile temas halindeki yağ ve kauçuk arasında meydana gelecek madde değişimi, NBR'nin ısı yaşlanmasında önemli bir rol oynamaktadır. Kauçuğun içindeki stabilizatör ve plastikleştirici gibi katkı maddeleri yağlar tarafından ekstrakte edilebilirken diğer taraftan, yağlardaki oksidasyon öncüleri gibi bazı kimyasallar kauçuk tarafından emilebilmektedir [97].

Motor yağının NBR esaslı kauçuk kompozitlerin ısı-oksidatif yaşlanması üzerindeki etkisini belirlemek üzere hava sirkülasyonlu etüvde 100°C'de 28 gün boyunca motor yağına daldırılan numunelere çeşitli testler uygulanmış ve kauçuk numunelerin

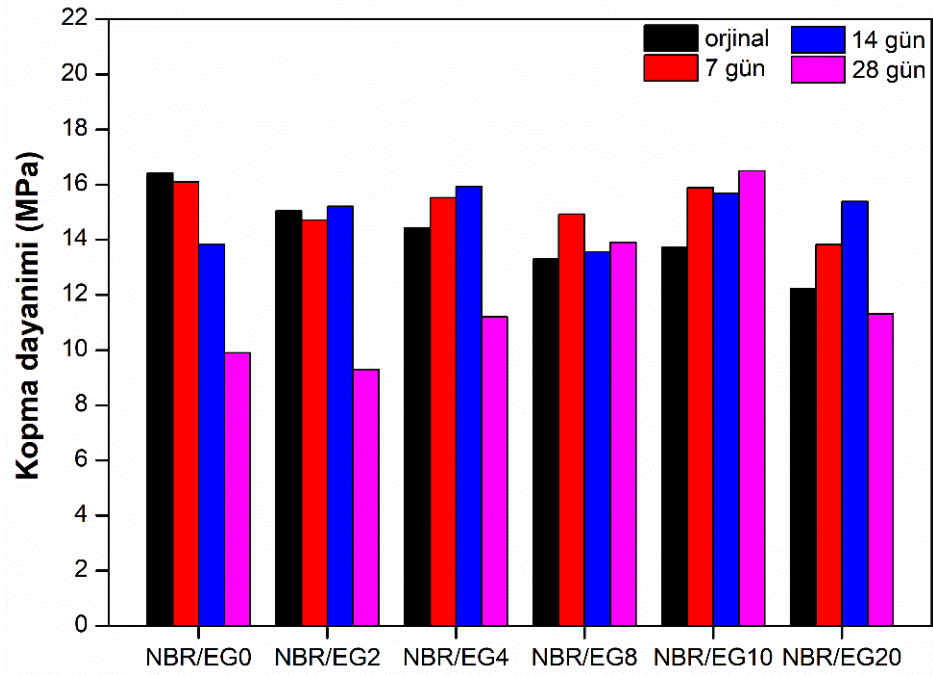
kopma dayanımı ve kopma uzaması gibi mekanik özelliklerinde meydana gelen değişimler

sırasıyla Şekil 5.6 ve Şekil 5.7’de, sertlik ve şişme yüzdesi değerlerindeki değişimler ise Tablo 5.9’da verilmiştir.

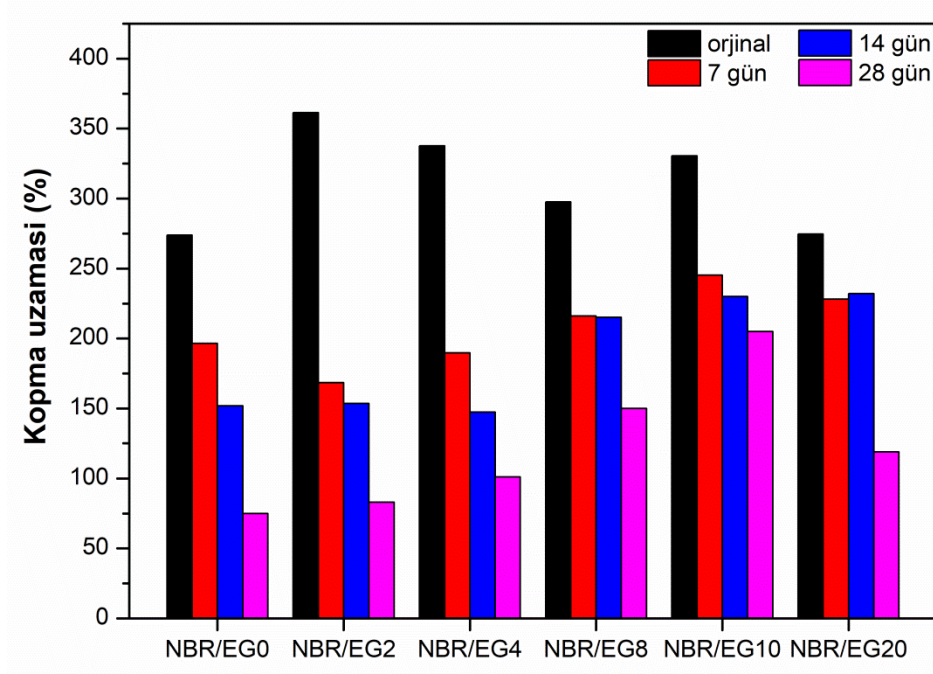
Tablo 5.9. NBR/EG kauçuk kompozitlerinin motor yağı içerisinde ısıtılma yaşlandırma testinden sonra elde edilen sertlik, şişme ve çapraz bağ yoğunluğu değerleri

Numune Adı	Sertlik (Shore A)	Şişme yüzdesi (%)	Çapraz bağ yoğunluğu (10^{-4} mol/cm ³)
NBR/EG0	83	2,14	3,61
NBR/EG2	83	2,79	3,39
NBR/EG4	83	3,07	3,34
NBR/EG8	83	3,49	3,26
NBR/EG10	83	4,08	3,09
NBR/EG20	83	4,84	2,87

Tablo 5.8’den görüldüğü gibi numunelerin Shore A sertlik değerlerinin 71’den 83’e yükseldiği ancak bu değer yine de hava koşullarındaki ısıtılma-oksidatif yaşlandırma değerinden daha düşük olduğu görülmüştür. Ayrıca motor yağının kauçuk zincirleri arasına nüfuz etmesinden dolayı motor yağına daldırılan kauçuk numunelerin % 2,14 ile % 4,84 arasında bir şişme davranışı gösterdiği gözlemlenmiştir. NBR esaslı kauçuk kompozitlerin sertlik değerindeki değişimin kompozitin EG içeriğinden etkilenmediği ancak şişme yüzdesinin EG oranının artmasıyla arttığı görülmektedir.



Şekil 5.6. NBR/EG kauçuk kompozitlerinin motor yağı içerisinde ısıl yaşlandırma testinden sonra kopma dayanımı değerlerindeki değişim



Şekil 5.7. NBR/EG kauçuk kompozitlerinin motor yağı içerisinde ısıl yaşlandırma testinden sonra kopma uzaması değerlerindeki değişim

Şekil 5.6 ve Şekil 5.7’de verildiği üzere, motor yağı içerisinde gerçekleştirilen 28 günlük ısıl oksidatif yaşlanma sonrası kauçuk kompozitlerin kopma dayanımı değerlerinin başlangıçta genellikle arttığı sonrasında ise düştüğü, kopma uzaması

değerlerinin ise kademeli bir şekilde düştüğü görülmektedir. Bu düşüş, kauçuk zincirlerinin hareketliliğinin ve kauçuğun elastikiyetinin azalmasına bağlanabilir.

Motor yağının NBR'nin ısıyla yaşlanması üzerindeki etkisi bariyer oluşturma etkisi, oksijen tüketimi ve geçirgenlik olmak üzere 3 açıdan değerlendirilebilir. NBR esaslı kauçuk kompozit numuneler motor yağına daldırıldığında, yağ kauçuğun yüzeyine yapışmakta ve yüzeyde koruyucu bir tabaka oluşturmuştur. Bu tabaka bir taraftan oksijenin kauçukla temasını engelleyerek oksidasyon ve çapraz bağlanma reaksiyonlarını yavaşlatırken diğer taraftan katkı maddelerinin NBR kauçuk matrisinden göç etmesini ve buharlaşmasını önlemektedir [97]. Sonuç olarak NBR'nin yaşlanmaya karşı korunmasına katkıda bulunmaktadır. Motor yağı temelde doğal gaz veya ham petrolden üretilen baz yağ (%70-90) ve deterjan, dispersan, antioksidan, korozyon inhibitörü, aşınma önleyici madde, aşırı basınç ve viskozite indeksi geliştirici katkı maddeleri (%30-10) olmak üzere iki ana bileşenden oluşur. Motor yağının yapısında bulunan polar katkı maddeleri NBR'nin yapısındaki katkı maddeleri ile uyumlu olmaları nedeniyle, bahsedilen bariyer etkisinin bir noktadan sonra azalmasına ve NBR'nin yapısındaki katkı maddelerinin hızlı bir şekilde kaybolmasına neden olmaktadır.

Diğer taraftan, ısı ve oksijene maruz kalan motor yağının içindeki baz yağın kendisi ve içeriğindeki katkı maddeleri de oksitlenerek yaşlandırma ortamı olan etüvdeki oksijeni tüketebilir. Bu durumda yağda çözünen sınırlı miktardaki oksijen hem motor yağının hem de NBR'nin oksidasyonu için kullanılmaktadır. Bu açıdan bakıldığında, yaşlandırma ortamına motor yağının eklenmesi, kauçuğun etrafındaki oksijen konsantrasyonunu düşürerek NBR'nin ısı oksidatif yaşlanmasını geciktirmektedir.

Ayrıca, motor yağının kauçuk numuneler içerisine nüfuz etmesi ile motor yağının içerisindeki katkı maddelerinin yapısında bulunan azot, oksijen ve kükürt atomları kauçuk zincirlerinin oksidasyonunu ve çapraz bağlanmasını hızlandırabilir.

Sonuç olarak, ısı oksidatif yaşlandırma testleri sonuçları değerlendirildiğinde, motor yağı varlığının NBR esaslı kauçuk kompozitlerin oksidasyonunu yani yaşlanmasını geciktirdiği söylenebilir.

5.5. Çözücülere Dayanım Sonuçlarının Değerlendirilmesi

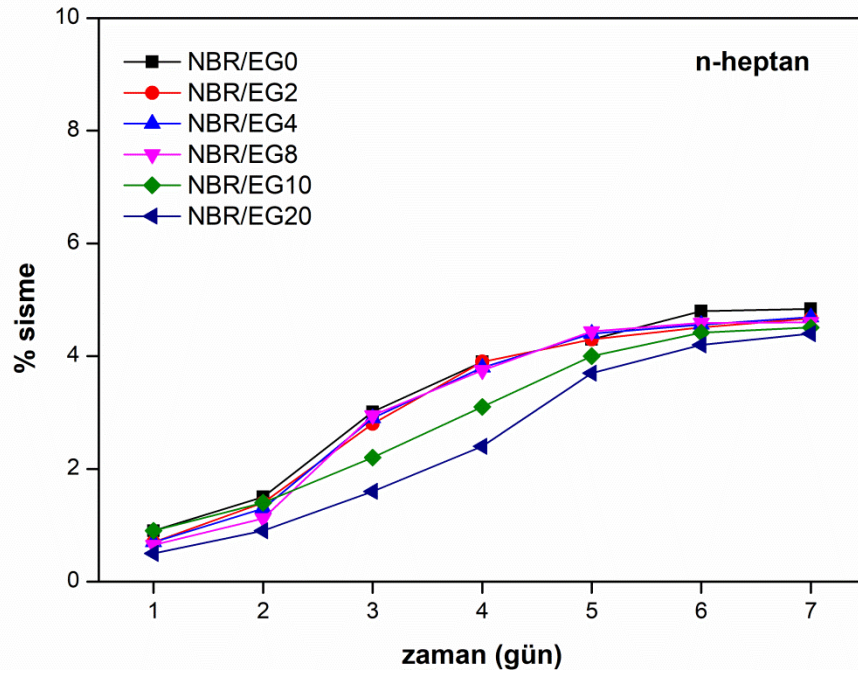
Kullanımları sırasında farklı çözücülerle temas halinde olan çapraz bağlı polimerik malzemeler şişme davranışı gösterirler. Polimerik malzemelerin şişme özellikleri esas olarak ağın esnekliği, çapraz bağlanma derecesi ve polimerin gözenekliliği ile ilgilidir. Ayrıca, bir nanokompozitin çözücü içerisindeki davranışı genel olarak polimer matristeki zincir hareketliliği, polimer matriste serbest hacmin varlığı, çözücünün molekül ağırlığı, kullanılan dolgu maddesinin doğası ve sıcaklık gibi birçok faktör tarafından kontrol edilir [98].

EG yüklemesinin NBR kauçuk kompozitlerinin şişme davranışı üzerindeki etkisini belirlemek için oda sıcaklığında aseton, metanol, DMF, n-heptan, toluen, su ve motor yağı kullanılarak 7 gün boyunca şişme testleri gerçekleştirilmiş ve bu süre sonunda kauçuk numunelerin şişme davranışları incelenmiştir. NBR/EG kauçuk kompozitlerinin farklı çözücülerdeki şişme davranışları Şekil 5.8 ile Şekil 5.14 arasında verilmiştir.

Şekiller incelendiğinde, NBR/EG kauçuk kompozitlerinin kullanılan çözücünün türünden bağımsız olarak benzer şişme davranışı gösterdiği görülmektedir. İlk aşamada numunelerin şişme yüzdeleri hafif bir artış göstermiş ve ardından kauçuk örneklerinin çözücü alımı, konsantrasyon gradyanındaki azalma nedeniyle azalmış ve yaklaşık 6. günde şişme dengeye ulaşmıştır. Bununla birlikte yapıda EG varlığı ile NBR/EG kauçuk kompozitlerinin denge şişme değerlerinde önemli bir değişiklik olmadığı görülmüştür. Genel olarak, kauçuk kompozitlerdeki şişme davranışı, kauçuk matristeki kimyasal çapraz bağ yoğunluğu, serbest hacme, polimerin doğasına ve dolgu maddelerinin doğası ve büyüklüğü ile ilişkilidir. Farklı EG oranlarında hazırlanan NBR esaslı kauçuk kompozitlerin çapraz bağ yoğunlukları her ne kadar EG içeriği ile bir miktar düşse de genel olarak büyük bir değişim göstermedikleri bulunmuştur.

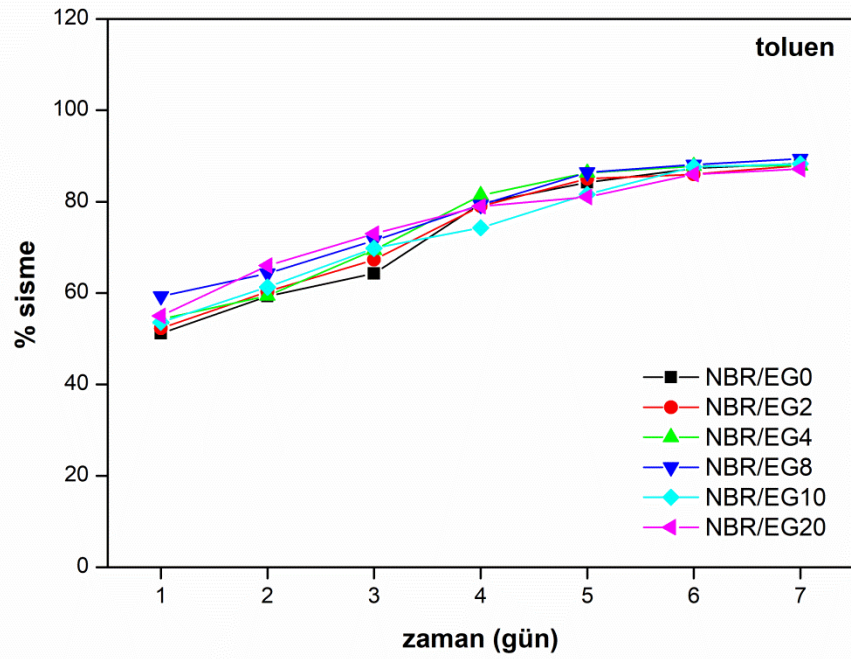
Kauçukların çapraz bağlanma yoğunluğundaki artış, şişme ile indüklenen kauçuk zincirlerin uzayabilirliğini kısıtlar ve çözücü moleküllerinin kauçuk molekülleri arasındaki boşluklara difüzyonunu zorlaştırır ve şişme yüzdesini azaltır ve böylece herhangi bir çözünme eğilimine karşı koyar. Şişme olayında, çapraz bağ yoğunluğunun düşmesi denge şişme değerlerinde artışa sebep olur. Büyük tanecik boyutuna sahip EG'nin NBR kauçuk matris içerisindeki miktarının artması çapraz

bağlayıcı kükürt atomları ile çift bağlar arasındaki sterik engellemeyi arttırarak çapraz bağ yoğunluğunun bir miktar azalmasına sebep olmuştur. Kauçuk ve EG arayüzeyinde düşük dolgu-matris etkileşimleri hacimsel olarak daha fazla çözücü emebilen mikro boşlukların oluşumuna sebep olabilmektedir. Ayrıca NBR matris yapısına EG taneciklerinin ilavesi küçük tanecikli karbon siyahı ile kauçuk matris arasındaki etkileşimleri de azaltarak yüksek şişme oranlarına neden olur. Diğer taraftan ortamda bulunan yüksek katkı maddesi içeriğinden dolayı zincir hareketliliğinin kısıtlanması da düşüş şişmeye sebep olur. Bu sebeple EG oranının artmasıyla birlikte NBR kauçuk kompozitlerinin şişmesindeki değişiklik, kauçuk ağ ile kauçuk ağı genişletmek için hareket eden çözücü arasındaki mevcut basıncın bir sonucu olarak açıklanabilir.



Şekil 5.8. NBR/EG kauçuk kompozitlerinin 25°C’de n-heptan içerisindeki şişme davranışı

Şekil 5.8 NBR/EG kauçuk kompozitlerinin n-heptan çözücüsü içerisindeki şişme davranışını göstermektedir. 7 gün sonundaki elde edilen şişme değerlerinin % 4,40 ile 4,84 arasında olduğu bulunmuştur. EG oranı arttıkça genel olarak kauçuk matris içindeki serbest hacim azalması nedeniyle kauçuk matrisin çözücü alımının azaldığı ve çözücü şişmesinin düştüğü görülmüştür. Özetle, yüksek EG oranlarının NBR kauçuk matrisin alkanlara karşı daha dayanıklı hale gelmesine yardımcı olduğu sonucuna varılabilir.

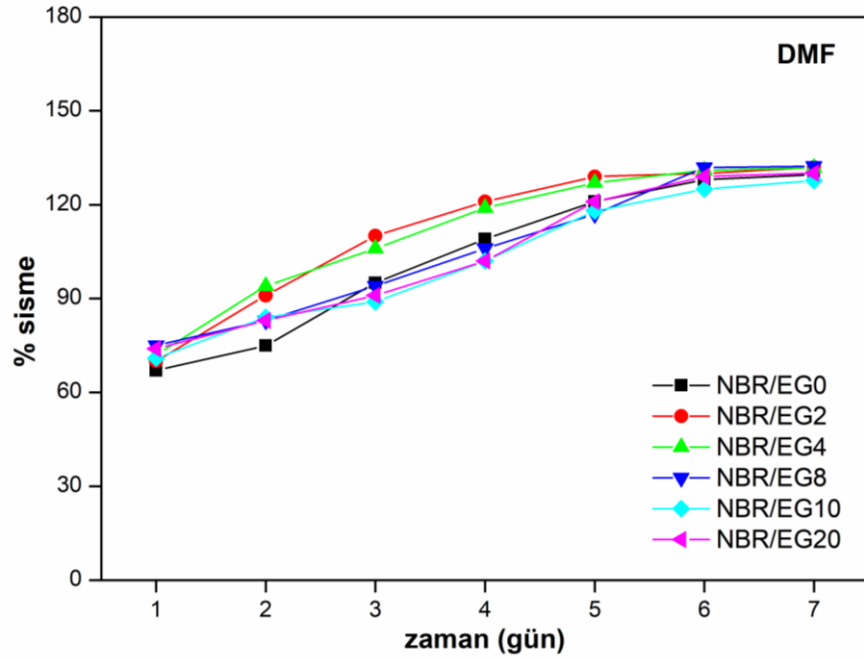


Şekil 5.9. NBR/EG kauçuk kompozitlerinin 25°C’de tolüen içerisindeki şişme davranışı

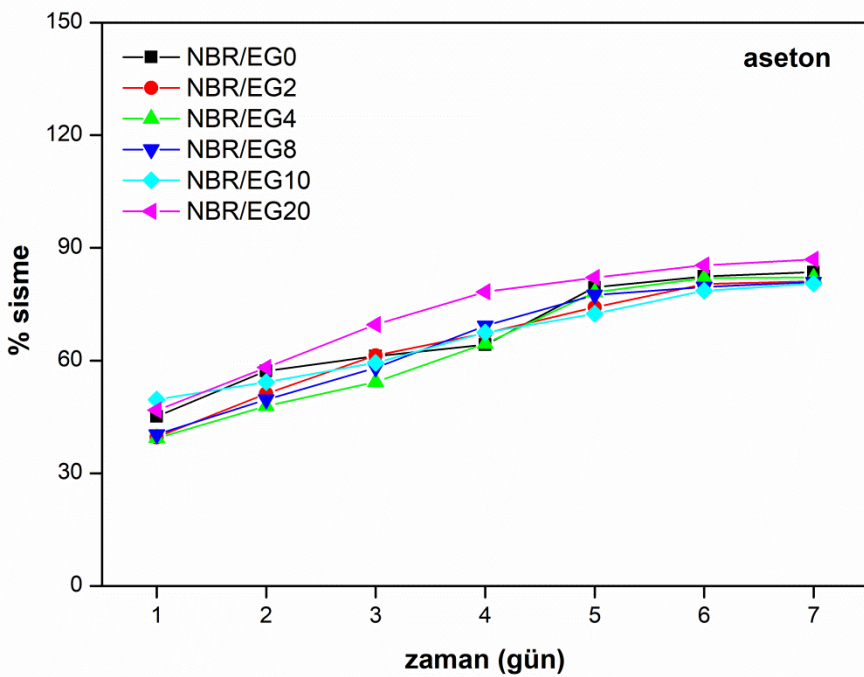
Şekil 5.9 NBR/EG kauçuk kompozitlerinin tolüen içerisindeki şişme davranışını göstermekte olup, yaklaşık % 60 oranında yüksek şişme değerlerinin elde edildiği görülmektedir. Alkanlardan çok daha yüksek çözünürlük parametrelerine sahip aromatik çözücüler, karışımın entropi değişimindeki artış nedeniyle kauçukları çözme yeteneğine sahiptir. Bu davranış tolüen çözücüsü içerisinde elde edilen yüksek şişme değerlerini açıklamaktadır.

Şekil 5.10 ve 5.11’de NBR/EG kauçuk kompozitlerinin sırasıyla DMF ve aseton içerisindeki şişme davranışı verilmektedir. Her iki çözücü içinde elde edilen yüksek şişme yüzdeleri DMF için yaklaşık % 60-120 ve aseton için yaklaşık % 30-70 bu çözücülerin polar yapısına atfedilmektedir. İkincil etkileşimler olarak bilinen polar-polar etkileşimleri, çözücünün polimerik matris boyunca moleküler taşınmasını kontrol eden önemli bir faktördür. NBR, içeriğindeki akrilonitril grubundan dolayı polar bir kauçuk malzemedir ve ACN içeriği onun polaritesini belirler. Yapısında O-H ve N-H bağı içermeyen aprotik bir çözücü olan DMF, sahip olduğu polar C=O ve C-N bağları sebebiyle polar bir çözücüdür. Aynı şekilde aseton da, merkezinde bulunan karbonil grubundaki elektronegatif oksijenin varlığı dolayısıyla oluşan pozitif ve negatif yükler nedeniyle polar bir moleküldür. Bu sebeple aseton ve DMF ile kauçuk matris arasında oluşan polar-polar etkileşimler yani ikincil Van der Waals

etkileşimleri, matris içerisinde daha fazla çözücü molekülünün tutulmasına izin vererek, diğer çözücülerle karşılaştırıldığında EG oranından bağımsız olarak daha yüksek şişme değerlerinin elde edilmesine neden olmuştur.

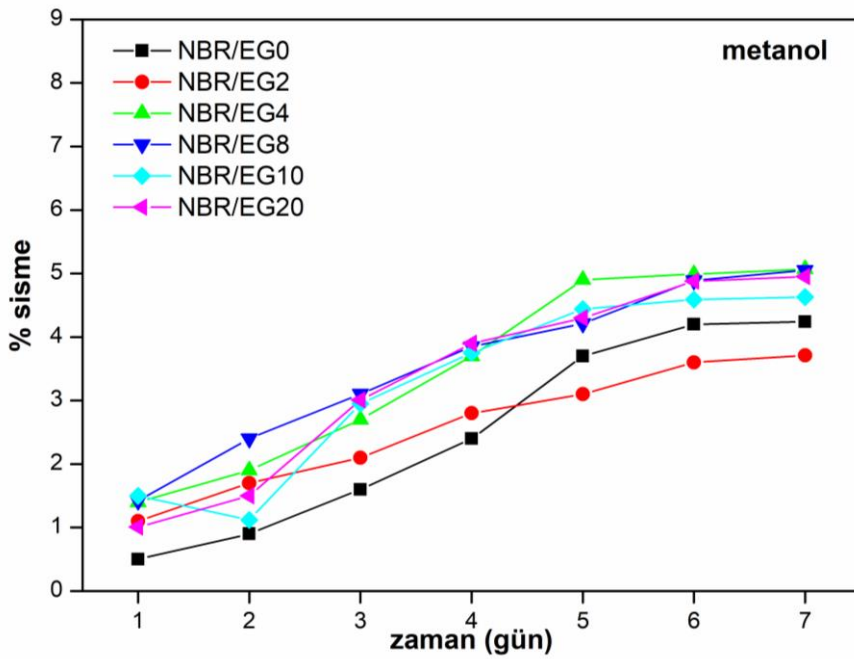


Şekil 5.10. NBR/EG kauçuk kompozitlerinin 25°C’de DMF içerisindeki şişme davranışı

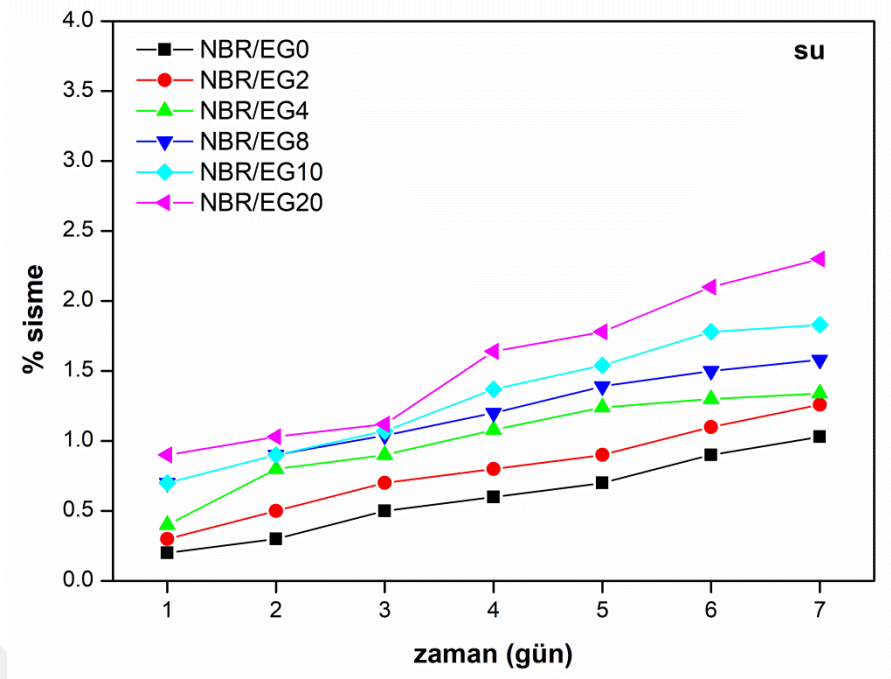


Şekil 5.11. NBR/EG kauçuk kompozitlerinin 25°C’de aseton içerisindeki şişme davranışı

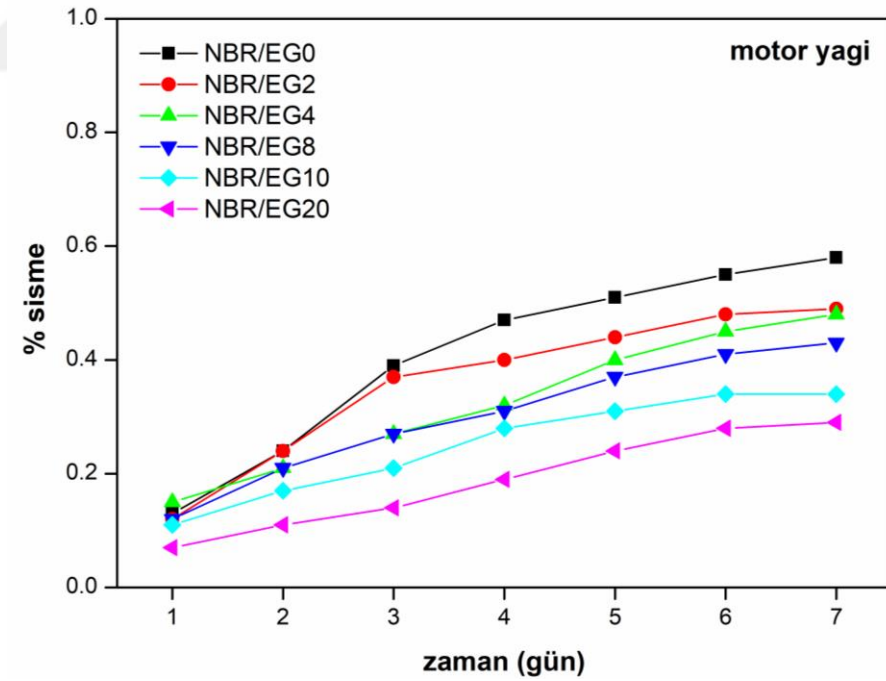
NBR/EG kauçuk kompozitlerinin polar metanol ve su içerisindeki şişme davranışları sırasıyla Şekil 5.12 ve 5.13'te verilmiştir. Metanol içerisinde maksimum %4.6 civarı bir şişme gözlenirken su için bu oran %2 civarındadır. Her iki çözücü içinde de EG oranının artmasıyla şişme yüzdelerinin bir miktar arttığı saptanmıştır. NBR'nin nitril grupları vasıtası ile su molekülleri ile yapacağı hidrojen bağları yoluyla suyu emebilir. Kauçuğun şişme davranışının kauçuğun türü (polaritesi), kullanılan dolgu sistemi (dolgu maddesinin türü ve içeriği) ve çapraz bağın türü ve yoğunluğu gibi birçok faktörden etkilendiği bilinmektedir. EG oranının artmasıyla çapraz bağ yoğunluğunun bir miktar düşmesinin bu iki çözücü durumunda elde edilen şişme değerlerinin artmasında itici güç olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 5.12. NBR/EG kauçuk kompozitlerinin 25°C'de metanol içerisindeki şişme davranışı



Şekil 5.13. NBR/EG kauçuk kompozitlerinin 25°C’de su içerisindeki şişme davranışı



Şekil 5.14. NBR/EG kauçuk kompozitlerinin 25°C’de motor yağı içerisindeki şişme davranışı

NBR/EG kauçuk kompozitlerinin motor yağına maruz kalma süresi ile şişme oranlarında meydana gelen değişim Şekil 5.14'te verilmiştir. Yapıya EG eklenmesinin saf NBR kauçuğuna kıyasla şişme oranını azalttığı görülmektedir. Bu düşüş EG varlığında ve özellikle artan oranlarında NBR matrisindeki çözücünün difüzyon yolunu uzatarak taşıma oranını azaltmasından ve kauçuk matris içindeki serbest hacmin azalmasından kaynaklanmaktadır.

Sonuç olarak, yüksek şişme dereceleri, kauçuğun o ortamda kullanım için uygun olmadığını gösterir, bu nedenle bu tez kapsamında üretilen NBR/EG kauçuk kompozitlerinin DMF ve aseton gibi polar çözücü ve toluen gibi aromatik çözücü ortamlarında kullanımının fiziksel ve mekanik özelliklerinde kayıplara sebep olabileceği sonucuna varılabilir.

Genel olarak akrilonitril (ACN) içeriği, NBR'nin polaritesini belirler ve bu da son ürünün çeşitli petrol türevleri ve yağ gibi polar olmayan ortamlara karşı direncini etkilemektedir. Yapısındaki doymamışlık NBR'yi oksijene ve ozon bozulmasına karşı hassas hale getirmektedir. Ayrıca, NBR'nin farklı sıvı ortamlara daldırıldıktan sonra şişme kaynaklı yaşlanması kaçınılmazdır ve bu tür bir yaşlanma, kauçuğun yapısını ve bileşimini değiştirerek mekanik özelliklerde ciddi değişikliklere yol açmakta ve sonunda kauçuk ürünün hizmet ömrünü azaltmaktadır. Bu nedenle, farklı karakterdeki çözücülerle NBR bazlı kauçuk ürünlerin şişme davranışının analiz edilmesi hem akademik hem de ticari açıdan büyük önem arz etmektedir.

7 gün boyunca oda sıcaklığında n-heptan, toluen, DMF, aseton, metanol, su ve motor yağı içerisinde bekletilen NBR/EG kauçuk kompozit numunelerinin performansları kopma dayanımı, kopma uzaması ve sertlik değerlerinde meydana gelen değişimler göz önüne alınarak değerlendirilmiştir.

Tablo 5.10. Farklı çözücülerde 25°C’de 7 gün bekletilen NBR/EG kauçuk kompozitlerinin sertlik değerleri

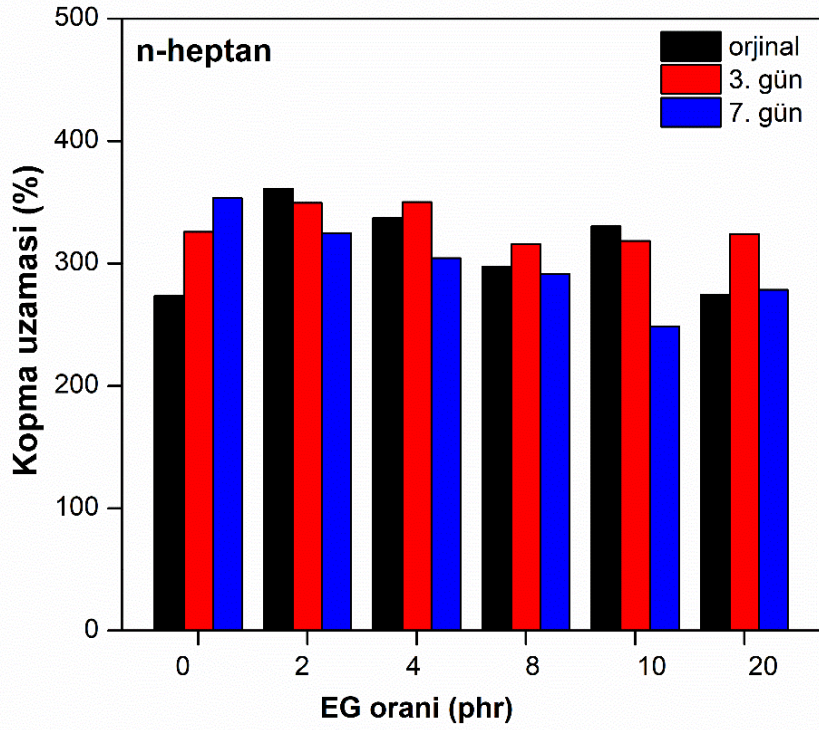
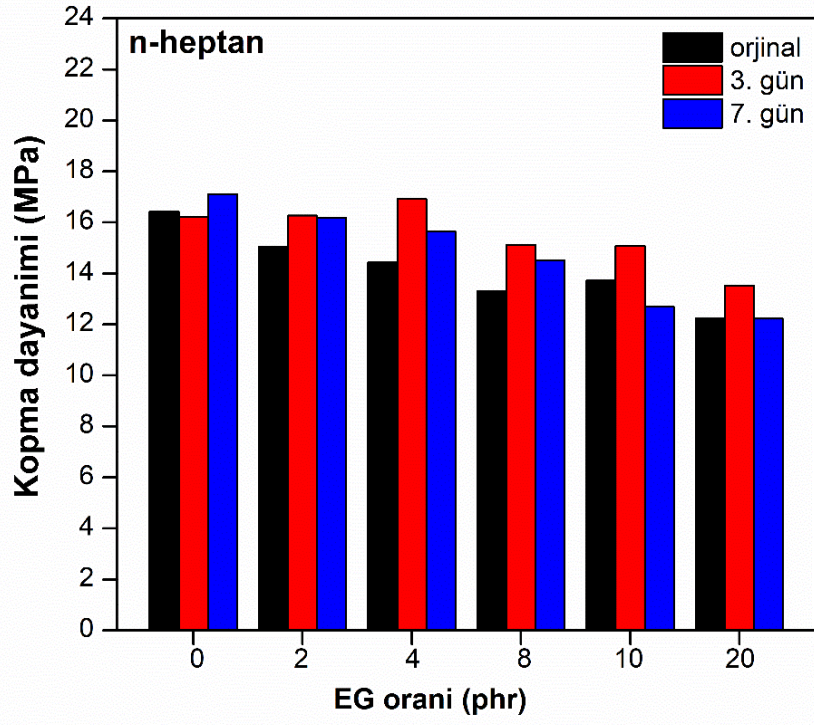
Numune Adı	Sertlik (Shore-A)						
	DMF	aseton	toluen	su	motor yağı	n-heptan	metanol
NBR/EG0	60	65	67	73	73	73	75
NBR/EG2	60	65	67	73	73	73	75
NBR/EG4	60	65	67	73	73	73	75
NBR/EG8	60	65	67	73	73	73	75
NBR/EG10	60	65	67	73	73	73	75
NBR/EG20	60	65	67	73	73	73	75

Kauçuk malzemelerin sertlik derecesi ölçümü, son ürün performansını değerlendirmek için ürünlerin tanımlanmasında, sınıflandırılmasında ve kalite kontrolünde kullanılan önemli bir parametredir. NBR/EG kauçuk kompozitlerinin farklı çözücü ortamlarında 7 gün bekletildikten sonra sertlik değerlerinde meydana gelen değişimler Tablo 5.9’da gösterilmiştir. Bu kompozitlerin yüksek şişme gösterdiği DMF, aseton ve toluen çözücülerinde bekletildikten sonra sertlik değerlerinde önemli bir düşüş elde edilmiştir. Bu azalma çözücü moleküllerinin polimer zincir segmentlerinin arasına yerleşerek kauçuğun yapısını deforme ettiğini ve sertlik özelliğini olumsuz yönde etkilediğini göstermektedir. NBR/EG kauçuk kompozitleri için orijinal halinde EG içeriğinden bağımsız olarak 71 olarak elde edilen Shore A sertlik değerlerinin, kauçuk numunelerin düşük şişme gösterdiği n-heptan, metanol, su ve motor yağı çözücülerinde bekletildikten sonra bir miktar aratarak yaklaşık 73 ve 75’e yükseldiği görülmüştür.

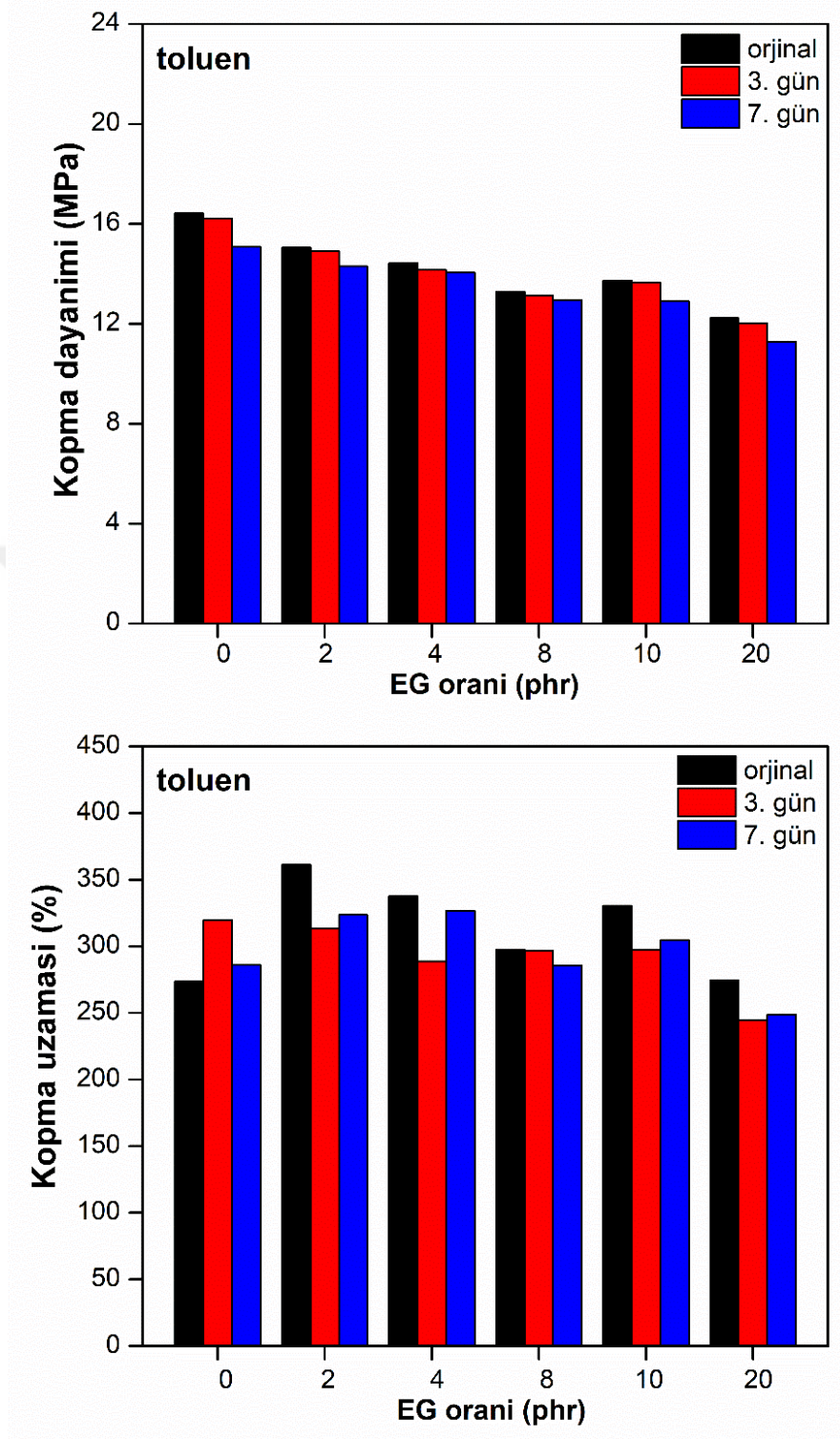
7 gün boyunca oda sıcaklığında n-heptan, toluen, DMF, aseton, metanol, su ve motor yağı içerisinde bekletilen NBR/EG kauçuk kompozit numunelerinin kopma dayanımı ve kopma uzaması değerlerinde meydana gelen değişimler sırasıyla Şekil 5.15, Şekil 5.16, Şekil 5.17, Şekil 5.18, Şekil 5.19, Şekil 5.20 ve Şekil 5.21’de verilmiştir. Bu kompozitlerin yüksek şişme gösterdiği DMF, aseton ve toluen çözücülerinde bekletildikten sonra kauçuk matristeki EG oranından bağımsız olarak kopma

dayanımı ve kopma uzaması değerlerinde önemli bir düşüş elde edilmiştir. NBR/EG kauçuk kompozitleri düşük şişme gösterdiği n-heptan ve metanol içerisinde bekletildikten sonra kopma dayanımı değerlerinde bir miktar artış görülürken kopma uzaması değerlerinde EG içeriğinden bağımsız olarak bazı iniş çıkışlar saptanmıştır. Su ve motor yağı içerisinde bekletilen NBR/EG kauçuk numunelerinin kopma dayanımı ve kopma uzaması değerlerinin ise bir miktar düştüğü saptanmıştır.

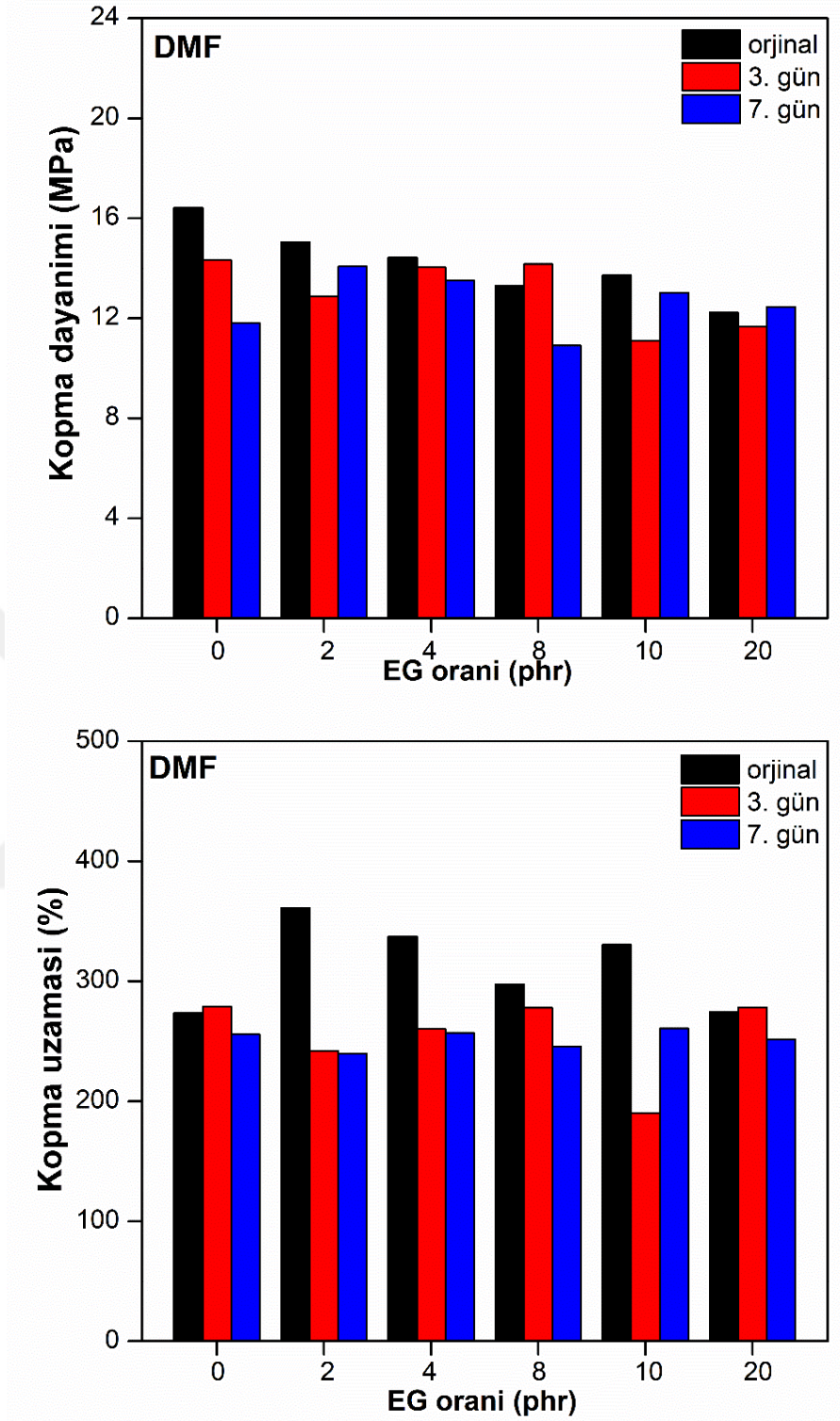




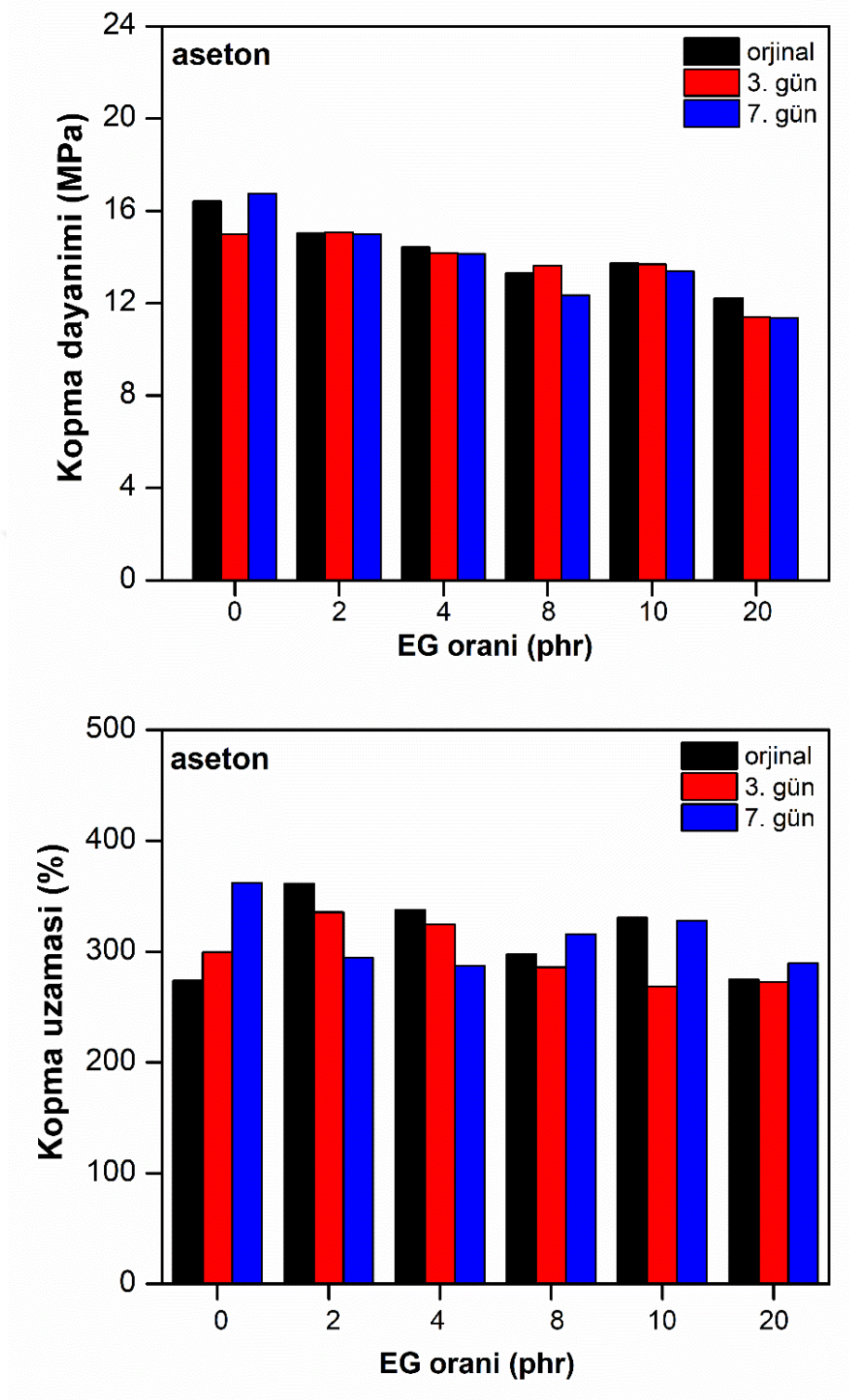
Şekil 5.15. N-heptan içerisinde 25°C’de 7 gün bekletilen NBR/EG kauçuk kompozitlerinin kopma dayanımı ve kopma uzaması değerlerindeki değişim



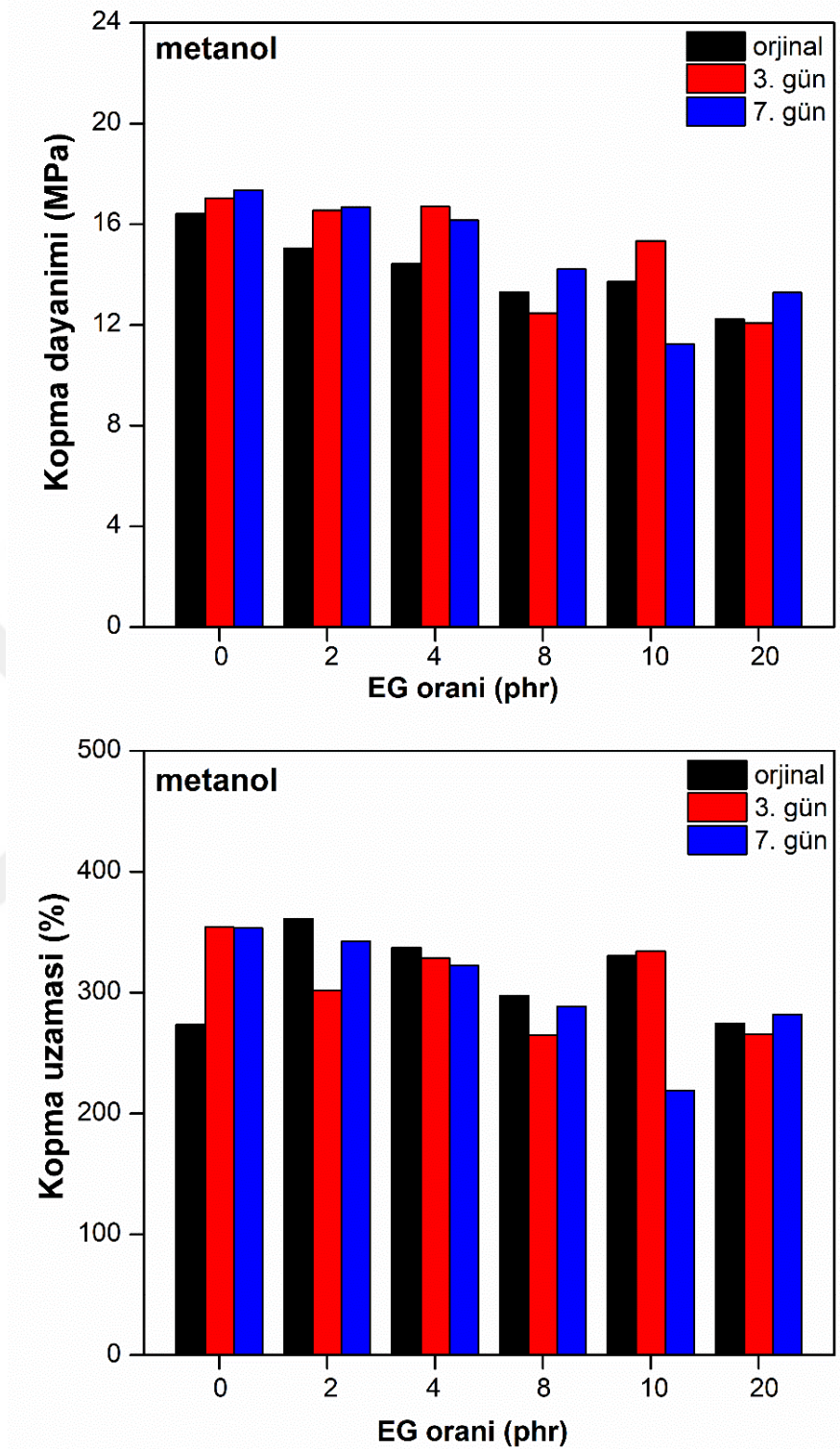
Şekil 5.16. Toluen içerisinde 25°C’de 7 gün bekletilen NBR/EG kauçuk kompozitlerinin kopma dayanımı ve kopma uzaması değerlerindeki değişim



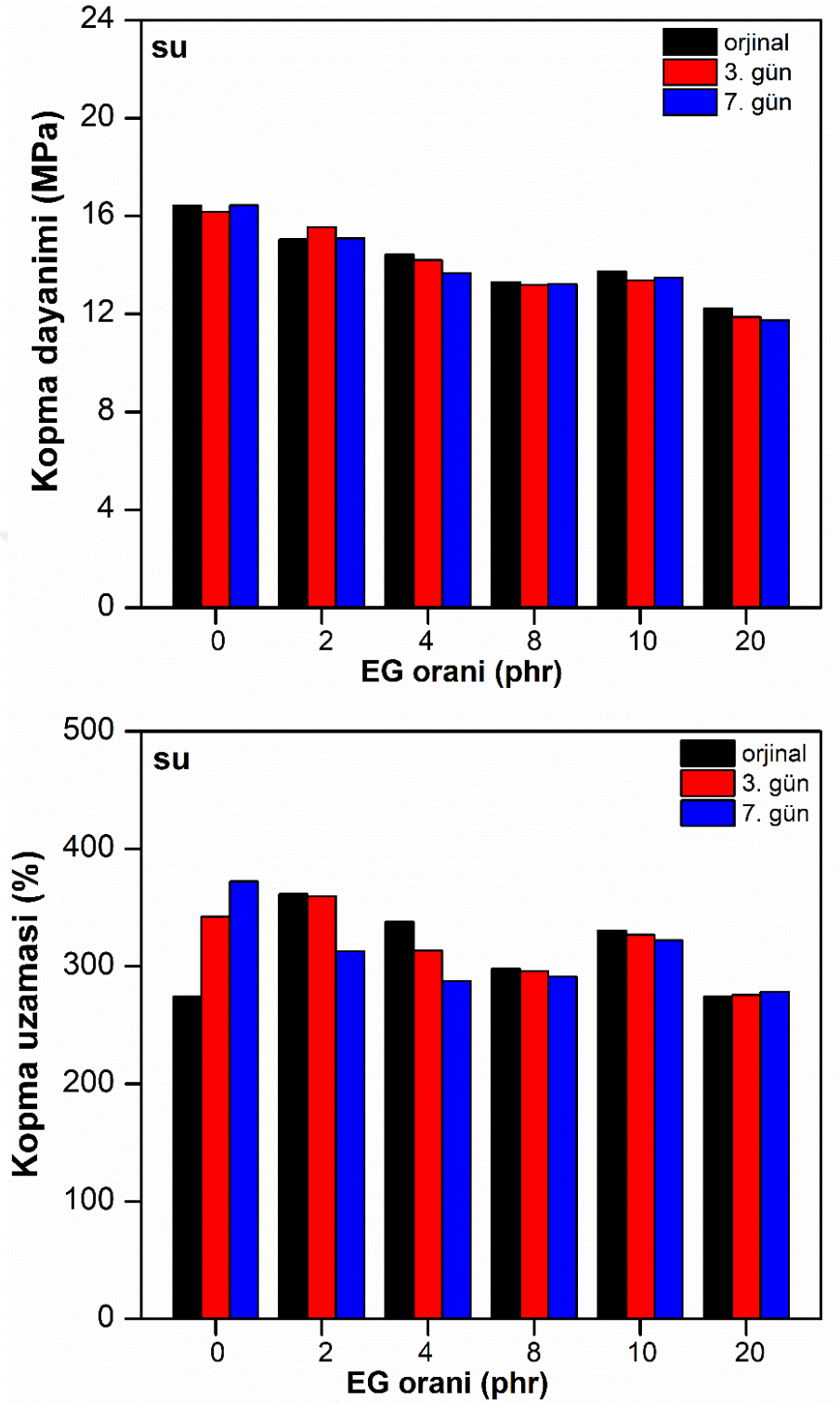
Şekil 5.17. DMF içerisinde 25°C’de 7 gün bekletilen NBR/EG kauçuk kompozitlerinin kopma dayanımı ve kopma uzaması değerlerindeki değişim



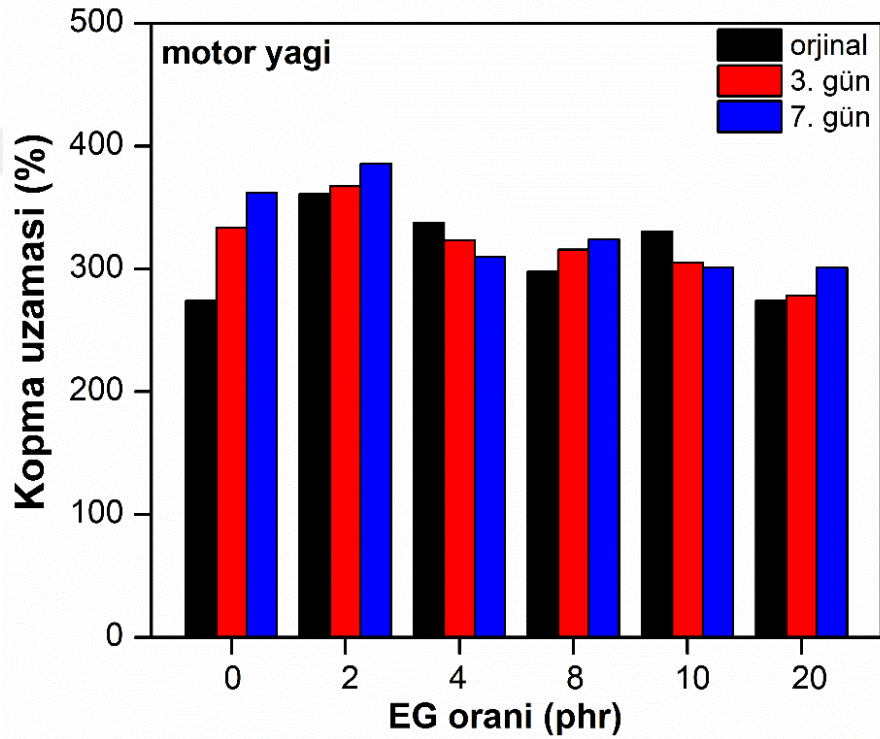
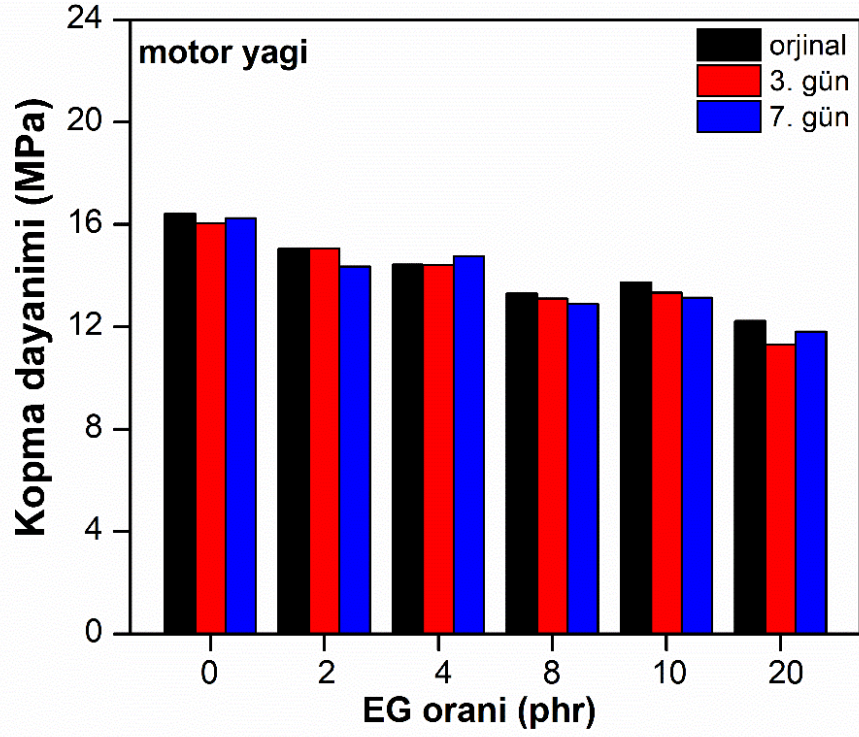
Şekil 5.18. Aseton içerisinde 25°C’de 7 gün bekletilen NBR/EG kauçuk kompozitlerinin kopma dayanımı ve kopma uzaması değerlerindeki değişim



Şekil 5.19. Metanol içerisinde 25°C’de 7 gün bekletilen NBR/EG kauçuk kompozitlerinin kopma dayanımı ve kopma uzaması değerlerindeki değişim



Şekil 5.20. Su içerisinde 25°C’de 7 gün bekletilen NBR/EG kauçuk kompozitlerinin kopma dayanımı ve kopma uzaması değerlerindeki değişim



Şekil 5.21. Motor yağı içerisinde 25°C’de 7 gün bekletilen NBR/EG kauçuk kompozitlerinin kopma dayanımı ve kopma uzaması değerlerindeki değişim

6. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, otomotiv sektöründe kullanıma potansiyeli olan conta gibi sızdırmazlık elemanlarının üretiminde kullanılabilecek alev geciktirici özelliğe sahip NBR esaslı kauçuk kompozitlerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla sabit aktivatör, antioksidant, proses yardımcıları, karbon siyahı ve pişirici sistemi varlığında NBR esaslı kauçuk kompozitleri hazırlanmış ve bu kauçuk kompozitlere 2, 4, 8, 10 ve 20 phr genleşebilir grafit ilave edilmiştir. Kauçuk kompozitlerine sabit bir vulkanizasyon sistemi uygulanarak, genleşebilir grafit ilavesinin NBR kauçuk kompozitlerinin reolojik, mekanik ve alev geciktiricilik özellikleri ile yaşlandırma ve çözücü dayanımı üzerine olan etkileri incelenmiştir.

- MDR cihazından alınan reolojik özellikler değerlendirildiğinde, EG ilavesinin reolojik özellikler üzerinde bir etkisinin olmadığı görülmüştür.
- NBR kauçuk kompozitlerinin sertlik değerlerinin 71 Shore A olduğu ve EG ilavesinin ve artan oranlarının sertlik değerlerini etkilemediği görülmüştür.
- Kauçuk kompozit yapısındaki EG oranı arttıkça yoğunluk değerlerinin de lineer bir şekilde arttığı gözlenmiştir.
- NBR/EG kauçuk kompozitlerinin çapraz bağ yoğunluklarının 3,61 ile 3,07 arasında değiştiği, EG içeriğinin artmasıyla belirgin bir değişiklik göstermediği ancak 20 phr EG içeren NBR/EG20 kompozitinin çapraz bağ yoğunluğunda bir miktar düşüş olduğu gözlenmiştir.
- Farklı miktarlarda EG içeren NBR kauçuk kompozitlerine yapılan çekme testi sonucunda genel olarak EG oranı arttıkça kauçuk numunelerin kopma dayanımı değerlerinin azaldığı, kopma uzaması değerlerinin ise arttığı görülmüştür. Mekanik test sonuçları, NBR kauçuk matris yapısına EG ilavesinin mekanik özellikleri genel olarak olumsuz etkilediğini göstermiştir.
- NBR esaslı kauçuk yapısına EG ilavesi ve artan oranlarının kalıcı deformasyon değerlerinde düşüşe yol açtığı saptanmıştır.
- LOI test sonuçları, EG ilavesi ve artan oranların NBR kauçuğunun LOI değerlerini geliştirdiğini göstermiştir. Özellikle 20 phr EG içeren kompozitin LOI değeri % 29,9 olarak ölçülmüştür.

- UL-94 yatay yanma testi ile NBR kauçuk kompozitlerinin alev geciktirme özellikleri belirlenmiş ve 4, 8, 10 ve 20 phr EG içeren NBR kauçuk kompozitlerinin UL-94HB sınıflandırmasına dahil olduğu belirlenmiştir. Yanmazlık testleri değerlendirildiğinde, genel olarak EG oranının artmasıyla kauçuk kompozitlerin alev geciktirme performanslarının iyileştiği sonucuna varılabilir.
- Isıl oksidatif yaşlandırma sırasında katkı maddelerinin kaybı, ek çapraz bağların oluşumu ve oksidasyon sebebiyle NBR/EG kauçuk kompozitlerinin kopma dayanımı ve kopma uzaması değerlerinde düşüş meydana geldiği ve bu düşüşün EG içeriğinden bağımsız olarak gerçekleştiği görülmüştür.
- Motor yağı varlığında yürütülen ısı oksidatif yaşlandırma testi sonuçları, motor yağı varlığının NBR esaslı kauçuk kompozitlerin oksidasyonunu yani yaşlanmasını geciktirdiğini göstermiştir.
- NBR/EG kauçuk kompozitlerinin 7 gün boyunca farklı çözücülerdeki şişme davranışları incelenmiş ve kompozit numunelerin n-heptan, metanol, su ve motor yağına karşı düşük şişme gösterdikleri ancak DMF ve aseton gibi polar çözücü ve toluen gibi aromatik çözücülere karşı yüksek şişme gösterdikleri görülmüştür.
- NBR/EG kauçuk kompozitlerinin yüksek şişme gösterdiği DMF, aseton ve toluen çözücülerinde bekletildikten sonra sertlik değerlerinde sırasıyla 60, 65 ve 67 Shore A gibi düşük değerler elde edilmiştir. N-heptan, metanol, su ve motor yağı çözücülerinde bekletilen numunelerin ise sertlik değerlerinin bir miktar artarak yaklaşık 73 ve 75'e yükseldiği görülmüştür.
- NBR/EG kauçuk kompozitlerin kopma dayanımı ve kopma uzaması değerlerinde kullanılan çözücünün cinsinden ve kauçuk matristeki EG oranından bağımsız olarak önemli bir düşüş saptanmıştır.

Sonuç olarak, kauçuk kompozitlerin hazırlanmasında kullanılan EG oranının artması ile alev geciktirici özelliklerin geliştiği ancak mekanik özelliklerin olumsuz etkilendiği görülmüştür. Ayrıca, bu tez kapsamında üretilen NBR/EG kauçuk kompozitlerin DMF ve aseton gibi polar çözücü ve toluen gibi aromatik çözücü

ortamlarında kullanımının fiziksel ve mekanik özelliklerinde kayıplara sebep olabileceği sonucuna varılmıştır.



KAYNAKLAR

- [1] A. Nihmath, M. T. Ramesan, "Synthesis, characterization, processability, mechanical properties, flame retardant, and oil resistance of chlorinated acrylonitrile butadiene rubber," *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 29, no. 8, pp. 2165–2173, May 2018.
- [2] Y.V. Cantu, R. Hauge, W.E. Billups, and L. Norman, "Enhancement of the chemical resistance of nitrile rubber by direct fluorination", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 89, no. 4, pp. 971-979, May 2003.
- [3] S. Zaczek, A. Pająk, R. Anyszka, and G. Janowska, "Influence of phthalocyanine pigments on the properties of flame-retardant elastomeric composites based on styrene-butadiene or acrylonitrile-butadiene rubbers," *e-Polymers*, vol. 16, no 4, pp. 287–294, 2016.
- [4] L. Hong, X. Hu, "Mechanical and flame-retardant properties and microstructure of expandable graphite/silicone rubber composites," *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, vol. 55, no. 2, pp. 175–187. Feb. 2016.
- [5] Y. A. Lee, K. Ha, "Effects of acrylonitrile content on thermal characteristics and thermal aging properties of carbon black-filled NBR composite," *Journal of Elastomers & Plastics*, vol. 53, no. 5, pp. 402-416, July 2020.
- [6] V. Vahapoğlu, "Kauçuk türü malzemeler I. doğal kauçuk," *C.B.U. Journal of Science*, vol 3, no. 1, pp. 57-70, March 2007.
- [7] Ö. H. Savran, "Elastomer teknolojisi 1," *Kauçuk Derneği Yayınları*, pp. 19-73, 2001.
- [8] P. Sirisomboon, C. H. Lim, "Rapid evaluation of the properties of natural rubber latex and its products using near-infrared spectroscopy," *Organic Polymers*, pp. 5-17, May 2019.
- [9] M.T. Ramesan, R. Alex, and V.K. Nguyen, "Studies on the cure and mechanical properties of blends of natural rubber with dichlorocarbene modified styrene–butadiene rubber and chloroprene rubber", *Reactive and Functional Polymers*, vol. 62, no. 1, pp. 41-50, January 2005.
- [10] Shinzo K., M. Tosaka, M. Furutani, Y. Ikeda, S. Toki, and B. S. Hsiao, "Role of stearic acid in the strain-induced crystallization of crosslinked natural rubber and synthetic cis-1,4-polyisoprene", *Polymer*, vol. 48, no. 18, pp. 3801-3808, June 2007.
- [11] V. Vahapoğlu, "Kauçuk türü malzemeler II. sentetik kauçuk", *KSÜ. Fen ve Mühendislik Dergisi*, vol 9. no. 1, pp. 44-55, 2006

- [12] J. Geng, Y. Sun, and J. Hua, "1,2- and 3,4-rich polyisoprene synthesized by Mo (VI) - based catalyst with phosphorus ligand" *Polymer Science Series B*, vol. 58, pp. 495-502, August 2016.
- [13] H. Morawetz, "History of rubber research," *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 73, no. 3, pp. 405-426, July 200.
- [14] W. Hoffman, *Rubber technology handbook*, 1st ed., Hanser Publishers, New York, 1990.
- [15] W. Buchheim, K. C. Baranwal, R. May, R. Samples, M. Wilborn, R. Lituri, J. Deforte, and J. DeMello, "*The design guide for bonding rubbers and thermoplastic elastomers volume 2*," 1st ed., Henkel Corporation, Rocky Hill, 2005.
- [16] R. B. Simpson, *Rubber basics*, 1st ed., Smithers Rapra Publications, Shawbury, 2002.
- [17] Gent A. N., *Materials and compounds, engineering with rubber how to design rubber components*, 3 rd ed., Hanser Publications, Cincinnati, 2011.
- [18] M. Naebe, N. Robins, X. Wang, Xungai, P. Collins, "Assessment of performance properties of wetsuits," *Proceedings of the institution of mechanical engineers, part p: journal of sports engineering and technology*, vol. 227, no. 4, pp. 255–264, October 2013
- [19] P. S. Ravishankar, "Treatise on EPDM," *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 85, no. 3, pp. 327–349, 2012.
- [20] R. Winters, W. Heinen, M. A. L. Verbruggen, J. Lugtenburg, M. van Duin, and H. J. M. de Groot, "Solid-State ^{13}C NMR Study of Accelerated-Sulfur-Vulcanized ^{13}C -Labeled ENB–EPDM," *Macromolecules*, vol. 35, no. 5, pp. 1958-1966, January 2002.
- [21] N. Ghahramani, K. Iyer, A. K. Doufas, S. G. Hatzikiriakos, "Rheology of thermoplastic vulcanizates (TPVs)," *Journal of Rheology*, vol 64, no 6, pp. 1325–1341, October 2020.
- [22] T. Ouhadi, S. Abdou-Sabet, H. G. Wussow, L. M. Ryan, L. Plummer, F. E. Baumann, J. Lohmar, H. F. Vermeire, and F. L. G. Malet, "Thermoplastic Elastomers," *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, pp. 1–41, January 2014.
- [23] W. Wu, D. Chen, "Thermal and mechanical properties of dough modeling compound reinforced ethylene propylene diene monomer/silicon rubber composites," *Polymer Composites*, vol. 27, no. 6, pp. 621-626, October 2006.
- [24] M.P. Groover, *Fundamentals of modern manufacturing material processes, and systems*, 4th ed., John Wiley & Sons Inc., USA, 2010.

- [25] A. Yoshioka, K. Komuro, A. Ueda, H. Watanabe, S. Akita, T. Masuda, A. Nakajima, A. "Structure and physical properties of high-vinyl polybutadiene rubbers and their blends," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 58, no. 12, pp. 1697–1706, January 2009.
- [26] H. D. Brandt, W. Nentwig, N. Rooney, R. T. LaFlair, U. U. Wolf, J. Duffy, J. E. Puskas, G. Kaszas, M. Drewitt, and S. Glander, "Rubber, 5. solution rubbers," *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, pp.658-664, Wiley-VCH, Weinheim, October 2011.
- [27] F. Wang, H. Liu, and Y. M. Hu, "Lanthanide complexes mediated coordinative chain transfer polymerization of conjugated dienes," *Science China Technological Sciences*, vol. 61, pp. 1286-1294, July 2018.
- [28] Ö. H. Savran, "Elastomer teknolojisi 2," *Kauçuk Derneği Yayınları*, pp. 93-116, 131-154, 2002.
- [29] L. Friebe, O. Nuyken, and W. Obrecht, "Neodymium-Based Ziegler/Natta Catalysts and their Application in Diene Polymerization," *Advances in Polymer Science*, vol. 204, no. 1, pp. 1-154, July 2006.
- [30] "Butyl rubber: a techno-commercial profile," *Chemical Weekly*, vol. 55, no. 12, pp. 207–211, November 2009.
- [31] R. Hammerle, D. Schuetzle, W. Adams "A perspective on the potential development of environmentally acceptable light-duty diesel vehicles," *Environmental Health Perspect*, vol. 102 no. 4, pp. 25–30, October 1994.
- [32] Q. Pang, K. Furu, J. L. Deng, and L. Lei, "Flame retardancy effects between expandable graphite and halloysite nanotubes in silicone rubber foam," *RSC Advances*, vol. 11, no. 23, pp. 13821-13831, April 2021.
- [33] K. L. Mittal, A. Pizzi, *Handbook of sealant technology*, 1st ed., CRC Press, 2009.
- [34] P. Mazurek, S. Vudayagiri, and A. L. Skov, "How to tailor flexible silicone elastomers with mechanical integrity: A tutorial review" *Chemical Society Reviews*, vol 48. no. 18, pp. 1448-1464, February 2019.
- [35] E.J. Courtial, C. Perrinet, A. Colly, D. Mariot, J.M. Frances, R. Fulchiron, C. Marquette, "Silicone rheological behavior modification for 3D printing: Evaluation of yield stress impact on printed object properties", *Additive Manufacturing*, vol. 28, pp. 50–57, 2019.
- [36] J. Schuster, J. Lutz, Y. P. Shaik, V. R. Yadavalli, "Recycling of fluoro-carbon-elastomers – a review," *Advanced industrial and engineering polymer research*, vol. 5, no. 4, pp. 248-254, October 2022.
- [37] K. Qin, Q. Zhou, K. Zhang, Y. Feng, T. Zhang, G. Zheng, B. Xia, B. Liu, "Non-uniform abrasive particle size effects on friction characteristics of

FKM O-ring seals under three-body abrasion,” vol. 136, pp. 216-223, August 2019.

- [38] S. H. Lee, S.S. Yoo, D.E. Kim, B.S. Kang, and H.E. Kim, “Accelerated wear test of FKM elastomer for life prediction of seals,” *Polymer Testing*, vol. 31, no.8, pp. 993-1000, December 2012.
- [39] E. Laine, J.C. Grandidier, G. Benoit, B. Omnes, and F. Destaing, “Effects of sorption and desorption of CO₂ on the thermomechanical experimental behavior of HNBR and FKM O-rings - Influence of nanofiller-reinforced rubber,” *Polymer Testing*, vol. 75, pp. 298-311, May 2019.
- [40] R. C. Klingender, “Polyacrylate elastomers – Properties and applications,” in *Handbook of Specialty Elastomers*, 1st ed, CRC Press, Florida, 2008, pp. 155-192
- [41] N. Tangboriboon, P. Wongpinthong, A. Sirivat, and R. Kunanuruksapong, “Electroactive alumina particles embedded in an acrylic elastomer,” vol. 32, no. 1, pp. 44-51, December 2010
- [42] K. Hanhi, M. Poikelispää, H. M. Tirila, “Elastomeric materials,” *Tampere university of technology*, pp. 1-84, 2007.
- [43] R. Klingender, “Ethylene/acrylic (AEM) elastomer formulation design,” in *Handbook of Specialty Elastomers*, 1st ed., L. C. Muschiatti, Y. T. Wu, E. McBride, and K. Kammerer, CRC Press, Florida, 2008, pp. 193-244
- [44] R. Klingender, “Polyepichlorohydrin elastomer,” in *Handbook of Specialty Elastomers*, 1st ed., CRC Press, Florida, 2008, pp. 245-288
- [45] W.G. Hwang, K. H. Wei, C. M. Wu, “Preparation and Mechanical Properties of Nitrile Butadiene Rubber/Silicate Nanocomposites”, *Polymer*, vol. 45, no. 16, pp. 5729-5734, 2004.
- [46] S. Thomas, J. Abraham, S. C. George, “Investigation of the mechanical, thermal and transport properties of NR/NBR blends: impact of organoclay content”, *Journal of Polymer Research*, vol. 25, no. 8, pp. 165, 2018.
- [47] R. Klingender, “Acrylonitrile butadiene rubber,” in *Handbook of Specialty Elastomers*, 1st ed., CRC Press, Florida, 2008, pp. 39-92
- [48] A. Laskowska, M. Zaborski, G. Boiteux, O. Gain, A. Marzec, and W. Maniukiewicz, "Ionic elastomers based on carboxylated nitrile rubber (XNBR) and magnesium aluminum layered double hydroxide (Hydrotalcite)," *Express Polymer Letters*, vol. 8 no. 6, pp. 374–386, June 2014
- [49] C. Wrana, K. Reinartz, and H. R. Winkelbach, “Therban – The high performance elastomer for the new millennium,” *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 286, no. 11, pp. 657-662, November 2001.

- [50] X. Zeng, G. Li, J. Zhu, M. Sain, and R. Jian, "NBR/CR-based high-damping rubber composites containing multiscale structures for tailoring sound insulation," *Macromolecular Materials and Engineering / Early View*, pp. 1-10, October 2022.
- [51] X. Tong, Z. Bai, and J. Wu, "Mechanical and tribological performance of acrylonitrile-butadiene rubber / carbon black / cryptocrystalline graphite composites" *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 138, no. 9, September 2020.
- [52] J. Dick, *Rubber Technology Compounding and Testing for Performance*, 1st ed., Hanser Publishers, Munich, 2001.
- [53] G. Heideman, R. N. Datta, and J. Noordermeer, "Activators in accelerated sulfur vulcanization," *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 77, no. 3, pp. 512-541, July 2004.
- [54] J. Fröhlich, W. Niedermeier, and H. D. Luginsland, "The effect of filler–filler and filler–elastomer interaction on rubber reinforcement," *Composites Part A Applied Science and Manufacturing*, vol. 36, no. 4, pp. 449-460, April 2005.
- [55] Q. Duan, J. Wang, Q. Ren, K. Li, Z. Zhang, and Y. Wang, "Effect of adding carbon fiber on conductive stability of acrylonitrile-butadiene rubber composites," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 135, no. 35, May 2018.
- [56] P. Kiliaris, C. D. Papaspyrides, "Polymers on Fire," *Polymer Green Flame Retardants*, pp. 1-43, December 2014.
- [57] S. Boryniec, W. Przygocki, "Polymer combustion processes. 3. Flame retardants for polymeric materials," *Progress in Rubber and Plastics Technology*, vol. 17, no. 2, pp. 127-148, May 2001.
- [58] A. Khandual, "Flame retardants: An overveiw," *Colourage*, vol. 61, no.1, pp. 29, January 2014.
- [59] A. B. Morgan, J. W. Gilman, "An overview of flame retardancy of polymeric materials: application, technology, and future directions," *Fire and Materials*, vol. 37, no. 4, pp. 259-279, March 2012.
- [60] A. B. Morgan, "The future of flame retardant polymers–Unmet needs and likely new approaches", *Polymer Reviews*, vol. 59, no. 1, pp. 1-30, May 2018.
- [61] E. A. Coleman, "Plastics Additives," in *Applied Plastics Engineering Handbook*, 2nd edition, Elsevier, USA, 2017, pp. 489-500
- [62] S. Sauca, M. Giamberini and J.A. Reina, "Flame retardant phosphorous-containing polymers obtained by chemically modifying poly

(vinyl alcohol)", *Polymer Degradation and Stability*, vol. 98, no. 1, pp. 453-463, January 2013.

- [63] A. Dasari, Z. Z. Yu, G. Cai, and Y. W. Mai "Recent developments in the fire retardancy of polymeric materials," *Progress in Polymer Science*, vol 38, no.9, pp. 1357-1387, September 2013.
- [64] B. Pogorelnik, I. Pulko, T. Wilhelm, and Majda Zigon, "Influence of phosphorous-based flame retardants on the mechanical and thermal properties of recycled PC/ABS copolymer blends," *Journal of Applied Polymer Science*, vol137, no. 7, August 2020.
- [65] D. Bhattacharyya, A. Subasinghe, and N.K. Kim, "Natural fibers: Their composites and flammability characterizations," *Multifunctionality of Polymer Composites: Challenges and New Solutions*, January 2015.
- [66] K. Sever, İ. H. Tavman, Y. Seki, and A. Turgut, "Article electrical and mechanical properties of expanded graphite/high density polyethylene nanocomposites," *Composites Part B Engineering*, vol. 53, pp. 226-233, October 2013.
- [67] M. S. Chul, C. J. Kon, and B. W. Jo, "Flame retardancy and foaming properties of the NBR/ground tire rubber foams containing expandable graphite," *Polymer Korea*, vol. 28, no.5, September 2004.
- [68] Z. Ding, Y. Li, M. He, and W. Wang, "The combination of expandable graphite, organic montmorillonite, and magnesium hydrate as fire-retardant additives for ethylene-propylene-diene monomer/chloroprene rubber foams," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 134, no. 23, February 2017.
- [69] L. Hong, X. Hu, "Mechanical and flame retardant properties and microstructure of expandable graphite/silicone rubber composites" *Journal of Macromolecular Science, Part B*, vol. 55, no. 2, February 2016.
- [70] S. Fernandez, S. Kunchandy, and S. Ghosh, "Linseed oil plasticizer based natural rubber/expandable graphite vulcanizates: synthesis and characterizations," *Journal of Environmental Polymer Degradation*, vol. 23, no. 4, April 2015.
- [71] S. Fernandez, "Comparative study of the cure and mechanical properties of natural rubber/expandable graphite vulcanizate filled with nano and precipitated calcium carbonate," *Asian Journal of Chemistry*, vol. 25, no.15, pp. 8638-8642, November 2013.
- [72] W. Krassowski, D.A. Hutchings, and S.P. Qureshi, "Expandable graphite flake as an additive for new flame retardant resin," *GrafTech International Holdings Inc*, pp. 1-10, November 2012.
- [73] B. Schilling, "Expandable graphite," *Kunststoffe Plast Europe*, vol. 87, no. 8, pp. 16-17, August 1997.

- [74] M. L. Wang, L. Ji, "Expansion mechanism of expandable graphite formed by natural graphite with different particle size," *Advanced Materials Research*, vol. 499, pp.16-19, April 2012.
- [75] W. Focke, H. Badenhurst, W. Mhike, and H. J. Kruger, "Characterization of commercial expandable graphite fire retardants," *Thermochimica Acta*, vol. 584, May 2014.
- [76] S. Duquesne, M. L. Bras, S. Bourbigot, and R. Delobel, "Expandable graphite: A fire retardant additive for polyurethane coatings," *Fire and Materials*, vol. 27, no. 3, pp. 103-117, May 2003.
- [77] A. Lorenzetti, B. Dittrich, B. Schartel, M. Roso, M. Modesti, "Expandable Graphite in Polyurethane Foams: The Effect Of Expansion Volume And Intercalants On Flame Retardancy," *Journal of Applied Polymer Science*, 2017.
- [78] L. Atabek Savaş, M. Doğan, "Genişleyen grafit ve organokilin kabaran amonyum polifosfat esaslı polipropilen/karbon elyaf kompozitlerin alev geciktirici, ısı ve mekanik özelliklerine etkisi," *Tekstil ve Mühendis*, vol. 25, no. 109, pp. 22-29, March 2018.
- [79] J. Affonso, V. Lapa, L. Visconte, R. Nunes, "Aluminum hydroxide and carbon black filled NBR/PVC composites - vulcanization and processability studies," *Polymer Testing*, vol. 21, no. 4, pp. 443-447, 2002.
- [80] W.G. Hwang, K. H. Wei, and C. M. Wu, "Preparation and mechanical properties of nitrile butadiene rubber/silicate nanocomposites," *Polymer*, vol. 45, no. 16, pp. 5729-5734, July 2004.
- [81] M.D. Stelescu, E. Manaila, G. Craciun, "Vulcanization of ethylene-propylene-terpolymer-based rubber mixtures by radiation processing," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 128, no. 4, pp. 2325-2336, July 2012.
- [82] S. Abd-El-Messieh, K. Abd-El-Nour, "Effect of curing time and sulfur content on the dielectric relaxation of styrene butadiene rubber", *Journal Of Applied Polymer Science*, vol. 88, no.7, pp. 1613-1621, February 2003.
- [83] G. N. Campos, A. C. R. Coimbra, A. A. Silva, E. B. D. Rocha, F. N. Linhares, C. R. G. Furtado, and A. M. F. Sousa, "Cross-link density measurement of nitrile rubber vulcanizates using dynamic shear test", *Polímeros*, vol. 32, no. 1, 2022.
- [84] ASTM D635-18 standardı, "Standard test method for rate of burning and/or extent and time of burning of plastics in a horizontal position," United States, 2018
- [85] ASTM D573-04 standardı, "Standard test method for rubber - Deterioration in an air oven," pp. D573–D604, United States, 2015.

- [86] H. Sirin, M. Kodal, B. Karaagac, G. Ozkoc, "Effects of octamaleamic acid-poss used as the adhesion enhancer on the properties of silicone rubber/silica nanocomposites", *Composites Part B: Engineering*, vol. 98, pp. 370-381, August 2016.
- [87] K. Sever, I. H. Tavman, Y. Seki, A. Turgut, M. Omastova, I. Ozdemir, "Electrical and mechanical properties of expanded graphite/high density polyethylene nanocomposites", *Composites Part B: Engineering*, vol. 53, pp. 226-233, October 2013.
- [88] M. Sain, S. H. Park, F. Suhara, and S. Law, "Flame retardant and mechanical properties of natural fibre-PP composites containing magnesium hydroxide", *Polymer Degradation and Stability*, vol. 83, pp. 363-367, February 2004.
- [89] Y. Erkek, "Kauçuk ürünlerin gerilme - gevşeme davranışının modellenmesi, analizi ve optimizasyonu," Doktora Tezi, Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 2018, 528965.
- [90] BS EN ISO 4589-2 Plastics - Determination of burning behaviour by oxygen index - Part 2: Ambient-temperature test, May 2017.
- [91] A. B. Nair, U.G. Kalappura, P. Kurian, and R. Joseph, "Dielectric behavior of aluminum hydroxide-filled oil-extended ethylene-propylene-diene-monomer rubber composites in microwave fields", *Polymer Engineering and Science*, vol. 53, no. 4, pp. 699-706, April 2013.
- [92] X. Wang, E. N. Kalali, J. T. Wan, and D. Y. Wang, "Carbon-family materials for flame retardant polymeric materials," *Progress in Polymer Science*, vol. 69, pp. 22-46, June 2017.
- [93] X. Pang, Y. Tian, M. Duan, and M. Zhai, "Preparation of low initial expansion temperature expandable graphite and its flame retardancy for LLDPE" *Central European Journal of Chemistry*, vol 11. no. 6, June 2013.
- [94] S. Moon, B. Jo, R. Farris, "Flame resistance and foaming properties of NBR compounds with halogen-free flame retardants", *Polymer Composites*, vol. 30, no. 12, pp. 1732-1742, December 2009.
- [95] Z. Q. Cao, D. Wang, and Q. Zhou, "The effect of acrylonitrile content on the abrasion behavior of unfilled nitrile rubber," *Advanced Materials Research*, pp. 884-885, 341-344, January 2014.
- [96] M. Barghamadi, M. Karrabi, M.H.R. Ghoreishy, and S. Mohammadian-Gezaz, "Effects of two types of nanoparticles on the cure, rheological, and mechanical properties of rubber nanocomposites based on the nbr/pvc blends," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 136, no. 25, February 2019.

- [97] X. Liu, J. Zhao, R. Yang, R. Iervolino, and S. Barbera, "Effect of lubricating oil on thermal aging of nitrile rubber," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 151, pp. 136-143, May 2018.
- [98] P.C. Thomas, E. T. Jose, G. George, S. Thomas, K. Joseph, "Effect of filler geometry on the diffusion and transport behavior of aromatic solvents and commercial oil through nitrile rubber nanocomposites," *Polymer Composites*, vol. 33, no. 12, pp. 2236-2244, November 2012.
- [99] S. Bafna, "Factors influencing hardness and compression set measurements on o-rings," *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, vol. 52, no. 11, pp. 1069-1073, August 2013.





ÖZGEÇMİŞ

İlk, orta ve lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. Yalova Üniversitesi Polimer Mühendisliği Bölümü'nde lisansını ve yüksek lisansını tamamladı. Stajlarını Uzunoğlu Plastik ve Pimtaş Plastik firmalarında yaptı. Profesyonel iş hayatına Mercan Conta firmasında üretim mühendisi olarak başladı. 2021 yılı Ekim ayından beri Zeta Kauçuk firmasında Üretim ve Ar-Ge Sorumlusu olarak çalışmaktadır.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYIN VE MAKALELER

Küskü, K., Tamer, Y., (2022, Ağustos). *Genleşebilir Grafit/Akrilonitril Bütadien Kauçuk Kompozitlerinin Alev Geciktiriciliğinin, Termal ve Mekanik Özelliklerinin Değerlendirilmesi*, Sözlü Bildiri, 14. Uluslararası Bilimsel Araştırmalar Kongresi, UBAK 2022, İstanbul, Türkiye.