

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**VULKANİZASYON PARAMETRELERİNİN DOĞAL KAUÇUKLARIN ÇAPRAZ BAĞ
YOĞUNLUĞU VE MALZEME ÖMRÜ ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ahu KOR DAYIOĞLU

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2018

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**VULKANİZASYON PARAMETRELERİNİN DOĞAL KAÜÇUKLARIN
ÇAPRAZ BAĞ YOĞUNLUĞU VE MALZEME ÖMRÜ ÜZERİNDEKİ
ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Ahu KOR DAYIOĞLU
(162080306)**

**İleri Teknolojiler Anabilim Dalı
Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı**

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ece ÜNÜR YILMAZ

HAZİRAN 2018

BTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 162080306 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Ahu KOR DAYIOĞLU, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “VULKANİZASYON PARAMETRELERİNİN DOĞAL KAUÇUKLARIN ÇAPRAZ BAĞ YOĞUNLUĞU VE MALZEME ÖMRÜ ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN İNCELENMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç Dr. Ece ÜNÜR YILMAZ**
Bursa Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof.Dr. Deniz UZUNSOY**
Bursa Teknik Üniversitesi

: **Doç.Dr. Ali KARA**
Uludağ Üniversitesi

Savunma Tarihi : **25 Haziran 2018**

FBE Müdürü : **Doç.Dr. Murat ERTAŞ**
Bursa Teknik Üniversitesi/...../.....

İNTİHAL BEYANI

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

Öğrencinin Adı Soyadı : Ahu KOR DAYIOĞLU

İmzası :

X X X X X

ÖNSÖZ

Çalışmalarım süresince değerli destekleri ve katkılarıyla beni yönlendiren Hocam Doç. Dr. Ece Ünür Yılmaz'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarım boyunca; fikirleri ve çabalarıyla desteğini esirgemeyen Tofaş Malzeme Mühendisliği Kauçuk Malzeme Uzmanı Seda Balaban'a da çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans tez çalışmamı devam ettirmem için gerekli ortamı sunan Tofaş Ar-Ge Metod Planlama ve Maliyet Mühendisliği Müdürü Gökhan Aydoğan ve Malzeme ve Algılanan Kalite Mühendislik Yöneticisi Demet Dengiz'e teşekkürlerimi sunarım. Test numunelerinin hazırlanması ve konusunda desteklerini esirgemeyen Bayrak Lastik Hamur Geliştirme Şefi Yeliz Vardar'a, test sürecindeki emeklerinden dolayı da Tofaş prova stajeri Elif Burcu Yalçinkaya'ya da teşekkür ederim.

Aileme ve özellikle sevgili eşim Dr. Emrah Dayıoğlu'na çalışmalarına verdiği destekler ve her zaman güvenini hissettirdiği için çok teşekkür ederim.

Haziran 2018

Ahu KOR DAYIOĞLU

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
KISALTMALAR	viii
SEMBOLLER	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xiii
SUMMARY	xiv
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK KISIM	2
2.1 Polimer	2
2.2 Polimerlerin Özellikleri ve Sınıflandırılması	6
2.2.1 Termoplastik polimerler.....	8
2.2.2 Termoset polimerler	9
2.2.3 Termoplastik ve termosetlerin karşılaştırılması	10
2.2.4 Elastomer	11
2.2.4.1 Vulkanize elastomerler.....	12
2.2.4.2 Reaktif sistemle elde edilen elastomerler.....	12
2.2.4.3 Termoplastik elastomerler.....	12
2.3 Kauçuk	14
2.3.1 Kauçuk tarihçesi.....	15
2.3.2 Kauçuk çeşitleri.....	17
2.3.2.1 Doğal kauçuk	17
2.3.2.2 Stiren-bütadien kauçuklar (SBR)	20
2.3.2.3 Akrilonitril-bütadien kauçuklar (NBR).....	21
2.3.2.4 Etilen propilen dien kauçuk (EPDM).....	23
2.3.2.5 Florokarbon kauçuk (FKM)	25
2.3.2.6 Silikon kauçuk (VMQ).....	27
2.3.2.7 Kloropen kauçuk (CR)	29
2.3.2.8 Poliakrilat kauçuk (ACM).....	31
2.3.2.9 Etilen akrilik kauçuk (AEM).....	33
2.3.2.10 Epiklorhidrin kauçuk (ECO)	34
2.3.3 Kauçuk karışımı ve hazırlanması	36
2.3.3.1 Dolgu maddeleri.....	38
2.3.3.2 Plastikleştiriciler (yumuşatıcılar)	40
2.3.3.3 Hızlandırıcılar	41
2.3.3.4 Vulkanizasyon ajanları.....	41
2.3.3.5 Aktivatörler	42
2.3.3.6 Yaşlanma önleyiciler (antioksidanlar)	42
2.3.3.7 Proses yardımcıları (proses kolaylaştırıcılar).....	43
2.4 Vulkanizasyon.....	44
2.4.1 Vulkanizasyon mekanizması ve çapraz bağlanma.....	44

2.4.2 Çapraz bağlanma miktarının mekanik özelliklere olan etkisi	46
2.4.3 Vulkanizasyon pişirici sistemleri	47
2.4.3.1 Kükürt pişirici sistemi	48
2.4.3.2 Peroksit pişirici sistemi	48
2.4.3.3 Radyasyon pişirici sistemi.....	49
2.4.4 Vulkanizasyon prosesini etkileyen faktörler	49
2.4.5 Vulkanizasyon teknikleri	51
2.4.5.1 Pres vulkanizasyon.....	51
2.4.5.2 Açık vulkanizasyon	55
2.4.5.3 Sürekli vulkanizasyon	56
2.4.6 Kauçuk bileşenleri stoklama koşulları	57
3. MALZEME VE METOD	59
3.1 Malzeme.....	59
3.1.1 Kullanılan kimyasallar	59
3.1.2 Kullanılan cihazlar ve test ekipmanları.....	59
3.2 Metod	64
3.2.1 Yarımamulün hazırlanması ve yarımamul testleri	64
3.2.1.1 Mooney viskozite testi	64
3.2.1.2 Rheometre testi.....	66
3.2.2 Test plakalarının hazırlanması ve mamul aşamasında yapılan testler	68
3.2.2.1 Yoğunluk testi	69
3.2.2.2 Sertlik testi	69
3.2.2.3 Çekme mukavemeti ve kopma uzaması testi	70
3.2.2.4 Yırtılma mukavemeti testi.....	72
3.2.2.5 Isıl yaşlandırma sonrası sertlik değişim testi	73
3.2.2.6 Isıl yaşlandırma sonrası kopma değişim testi.....	73
3.2.2.7 Ozon testi	73
3.2.2.8 Termogravimetrik analiz (TGA)	73
3.2.3 Çapraz bağ yoğunluk belirleme testleri	74
3.2.3.1 Kalıcı deformasyon testi	74
3.2.3.2 Şişme (swelling) deneyi	76
3.2.3.3 Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektrometresi	77
3.2.4 Malzeme ömrü belirleme - gerilim gevşemesi (stress relaxation) testi	79
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	81
4.1 Yarımamul Aşamasında Yapılan Testlerin Sonuçları.....	81
4.1.1 Mooney viskozite test sonuçları.....	81
4.1.2 Rheometre test sonuçları	82
4.2 Mamul Aşamasında Yapılan Testlerin Sonuçları	83
4.2.1 Fiziko-mekaniksel testlerin sonuçları	83
4.2.2 TGA analiz sonuçları	84
4.3 Çapraz Bağ Yoğunluk Test Sonuçları.....	86
4.3.1 Kalıcı deformasyonun vulkanizasyon süresi ile değişimi	86
4.3.2 Çapraz bağ yoğunluğunun vulkanizasyon süresi ile değişimi	87
4.3.3 NMR analiz sonuçları	88
4.4 Malzeme Ömür (Gerilim Gevşemesi) Testlerinin Sonuçları	90
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	99
KAYNAKLAR	102
ÖZGEÇMİŞ.....	105

KISALTMALAR

ACM	: Akrilik kauçuk
AEM	: Etilen akrilik kauçuk
CR	: Kloropen kauçuk
ECO	: Epiklorhidrin kauçuk
EPDM	: Etilen propilen dien monomer
EPM	: Etilen propilen monomer
FVMQ	: Florosilikon kauçuk
FKM	: Florokarbon kauçuk
Init	: Başlangıç viskozite değeri
MQ	: Polidimetil siloksan
NBR	: Akrilonitril butadien kauçuk
NMR	: Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
NR	: Doğal Kauçuk
phr	: 100 kısmı kauçuk (Per hundred rubber)
PMMA	: Polimetil metakrilat
PP	: Polipropilen
PVMQ	: Polimetil vinil fenol siloksan
SBR	: Stiren uutadien kauçuk
T_g	: Camsı geçiş sıcaklığı
TPE	: Termoplastik elastomer
TPV	: Termoplastik vulkanizat
VMQ	: Silikon kauçuk

SEMBOLLER

c	: Denklem sabiti
C	: Kalıcı Deformasyon
Ea	: Aktivasyon enerjisi
K	: Reaksiyon hızı
Lo	: Diskin başlangıç kalınlığı
L	: Diskin son kalınlığı
Ls	: Ara plaka kalınlığı
m	: Eğim
MH	: Maksimum viskozite değeri
ML	: Minumum viskozite
MM	: Money viskozite değeri
NA	: Avagadro sayısı
R	: İdeal gaz sabiti
S	: Sülfür (Kükürt)
t	: Zaman
T	: Sıcaklık
t₃	: 3 dk. Vulkanize edilen numune
t₅	: 5 dk. Vulkanize edilen numune
t₁₀	: 10 dk. Vulkanize edilen numune
t₁₅	: 15 dk. Vulkanize edilen numune
t₃₅	: MH'a ulaşmak için geçen sürenin %35'i
t₅₀	: MH'a ulaşmak için geçen sürenin %50'si
t₉₀	: Optimum pişme süresi
ts₂	: Ön pişme süresi (scorch süresi)
Wrf	: Şişen yapı içerisinde kauçuk ağırlık oranı
Wsf	: Şişen yapı içerisinde solvent ağırlık oranı
X	: Kauçuk solvent etkileşim parametresi
V_r	: Şişen yapı içerisinde kauçuk hacim oranı
V_s	: Solvent molar hacmi
f	: Çapraz bağ işlevselliği
η_{swell}	: Çapraz bağ yoğunluğu
ρ	: Yoğunluk
ρ_r	: Kauçuk yoğunluğu
ρ_s	: Solvent yoğunluğu

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 : Polimerlerin sınıflandırılması.....	7
Çizelge 2.2 : Akrilat monomerleri.	32
Çizelge 2.3 : Elastomer sınıfları ve kauçuk bileşiklerinin genel özellikleri.	36
Çizelge 2.4 : Tipik kauçuk kompozisyonu.	37
Çizelge 2.5 : Proses yardımcı malzemeler.....	44
Çizelge 3.1 : NR'nin kükürtlü vulkanizasyonu için karışım formülü.	59
Çizelge 3.2 : Test plakaları hazırlama koşulları.	69
Çizelge 4.1 : Rheometre test sonuçları.	83
Çizelge 4.2 : Fiziko-mekaniksel test sonuçları.	84
Çizelge 4.3 : Kalıcı deformasyon test sonuçları.	86
Çizelge 4.4 : Swelling deneyi sonrası hesaplanan çapraz bağ yoğunlukları.	87
Çizelge 4.5 : Gerilim gevşemesi test sonuçları.....	97
Çizelge 4.6 : Arrhenius modele göre hesaplanan tahmini çalışma süreleri.	98

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 : Polimerizasyon reaksiyonu	2
Şekil 2.2 : Polimerlerin molekül ağırlık dağılımı ve mekanik özellikleri	3
Şekil 2.3 : Polimer sentezleri	3
Şekil 2.4 : Benzoil peroksit katılma polimerizasyonu	4
Şekil 2.5 : Basamaklı polimerizasyon ile etil asetat üretimi.....	4
Şekil 2.6 : Katılma ve basamaklı polimerizasyonda molekül ağırlık değişimi	5
Şekil 2.7 : Polimerlerin kullanım alanları.....	7
Şekil 2.8 : Termoplastiklerin ısı karşısında davranışı.....	8
Şekil 2.9 : Termoplastik malzeme çeşitleri.....	9
Şekil 2.10 : Termosetlerin ısı karşısında davranışları.....	9
Şekil 2.11 : Termoplastik ve termosetlerin zincirler arası etkileşimi	10
Şekil 2.12 : Termoplastik ve termosetlerin ısı ile değişimleri	11
Şekil 2.13 : TPE ve termoset kauçukların proses adımları.....	14
Şekil 2.14 : Kauçuk ağacından (hevea brasiliensis) lateks toplanması	15
Şekil 2.15 : Lateks toplanması.....	18
Şekil 2.16 : Cis-1,4-poliizopren.....	18
Şekil 2.17 : Aromatik yağda yaşlandırma etkisi	19
Şekil 2.18 : SBR'nin kimyasal yapısı	20
Şekil 2.19 : NBR kauçuğun kimyasal formülü.....	21
Şekil 2.20 : NBR kauçuk elde etme reaksiyonu	21
Şekil 2.21 : Etilen propilen kauçuk (EPM) elde etme reaksiyonu.....	23
Şekil 2.22 : Etilen-Propilen-Dien kauçuk (EPDM) kimyasal formülü.....	23
Şekil 2.23 : FKM kauçuk genel yapısı.....	25
Şekil 2.24 : Silikon kauçuk yapısı	27
Şekil 2.25 : Kloropen kauçuk yapısı.....	30
Şekil 2.26 : Akrilat yapısı	31
Şekil 2.27 : Akrilat kauçuk yapısı örnekleri	32
Şekil 2.28 : ECO kimyasal yapısı	35
Şekil 2.29 : CO ve ECO kauçuk yapısı	35
Şekil 2.30 : Karbon siyahının yapısı.....	38
Şekil 2.31 : Polimerlerde çapraz bağlanma	44
Şekil 2.32 : Vulkanizasyonun kauçuğun fiziksel özelliklerine etkisi	47
Şekil 2.33 : Kauçukların kurlenme durumuna göre gerilim ve gerinim eğrisi	47
Şekil 2.34 : Doğal kauçuk kükürt ile çapraz bağlanma reaksiyonu.....	48
Şekil 2.35 : Kurlenme süresine göre kauçuk davranışı.....	50
Şekil 2.36 : Basınç-sıkıştırma kalıplama tekniği	52
Şekil 2.37 : Kompresyon pres ve kompresyon kalıp düzeneği.....	53
Şekil 2.38 : Transfer kalıplama tekniği ve transfer kalıp örneği	53
Şekil 2.39 : Enjeksiyon pres	54
Şekil 2.40 : Enjeksiyon kalıplama	55
Şekil 2.41 : Otoklavda vulkanizasyon	56
Şekil 2.42 : Ekstrüzyonda vulkanizasyon.....	56
Şekil 3.1 : Alpha MDR 2000 cihazı	59

Şekil 3.2 : Montech MV 3000 cihazı.....	60
Şekil 3.3 : Sartorius MSU 224 S cihazı	60
Şekil 3.4 : Kalıcı deformasyon sıkıştırma aparatı.....	61
Şekil 3.5 : Zwick Z010 TE allround-line cihazı	61
Şekil 3.6 : Zwick 3105 cihazı	62
Şekil 3.7 : Heraeus UT 6200 cihazı	62
Şekil 3.8 : Satra 903 cihazı	62
Şekil 3.9 : Mettler Toledo GC 100 cihazı.....	63
Şekil 3.10 : Elastocon EB 21HT cihazı	63
Şekil 3.11 : JEOL ECZ500R (11.75 Tesla) NMR cihazı	63
Şekil 3.12 : Viskozimetre kalıp odası ve diski	64
Şekil 3.13 : Mooney vizkozite grafiği	65
Şekil 3.14 : Rheometre vulkanizasyon eğrisi	67
Şekil 3.15 : Test plakalarının hazırlandığı laboratuvar tipi pres.....	68
Şekil 3.16 : Çekme ve kopma testinde kullanılan test parçası.....	70
Şekil 3.17 : Çekme deneyi cihazının şematik gösterimi.....	71
Şekil 3.18 : Polimerlerin gerilme-birim şekil değişimi eğrisi.....	71
Şekil 3.19 : Yırtılma mukavemeti test düzeneği.....	72
Şekil 3.20 : Termogravimetrik analiz sisteminin şematik diyagramı	74
Şekil 3.21 : Kalıcı deformasyon test düzeneği şematik gösterimi	75
Şekil 3.22 : Deney aşamasında izlenen adımlar	76
Şekil 3.23 : NMR spektrumu	78
Şekil 4.1 : Mooney viskozite eğrisi	82
Şekil 4.2 : Rheometre test cihazından elde edilen vulkanizasyon eğrisi	83
Şekil 4.3 : TGA analiz sonucu	85
Şekil 4.4 : Kalıcı deformasyonun vulkanizasyon süresi ile değişimi	86
Şekil 4.5 : Çapraz bağ yoğunluğunun vulkanizasyon süresi ile değişimi.....	87
Şekil 4.6 : Vulkanize olmamış numunenin NMR analizi	88
Şekil 4.7 : t ₅ numunesinin NMR analizi	89
Şekil 4.8 : t ₁₀ numunesinin NMR analizi	89
Şekil 4.9 : t ₁₅ numunesinin NMR analizi	90
Şekil 4.10 : t ₃ numunesinin 85°C'deki grafiği	91
Şekil 4.11 : t ₃ numunesinin 100°C'deki grafiği	91
Şekil 4.12 : t ₃ numunesinin 120°C'deki grafiği	92
Şekil 4.13 : t ₅ numunesinin 85°C'deki grafiği	92
Şekil 4.14 : t ₅ numunesinin 100°C'deki grafiği	93
Şekil 4.15 : t ₅ numunesinin 120°C'deki grafiği	93
Şekil 4.16 : t ₁₀ numunesinin 85°C'deki grafiği.....	94
Şekil 4.17 : t ₁₀ numunesinin 100°C'deki grafiği.....	94
Şekil 4.18 : t ₁₀ numunesinin 120°C'deki grafiği.....	95
Şekil 4.19 : t ₁₅ numunesinin 85°C'deki grafiği.....	95
Şekil 4.20 : t ₁₅ numunesinin 100°C'deki grafiği.....	96
Şekil 4.21 : t ₁₅ numunesinin 120°C'deki grafiği.....	96
Şekil 4.22 : Arrhenius diyagramı.....	97

VULKANİZASYON PARAMETRELERİNİN DOĞAL KAÜÇUKLARIN ÇAPRAZ BAĞ YOĞUNLUĞU VE MALZEME ÖMRÜ ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Bu tez çalışmasının amacı; doğal kauçuk (NR) esaslı parçalarda vulkanizasyon parametrelerinden özellikle kürlenme süresinin çapraz bağ yoğunluğuna ve dolayısı ile parçanın çalışma yerindeki performans ve ömrüne etkisini incelemektir. Bu çalışmada kullanılan tüm numuneler aynı kauçuk reçetesinden hazırlanmıştır. Kauçuk hamurların yarımamül aşamasında mooney viskozite ve rheometre testleri yapılmıştır. Bu kapsamda hazırlanan doğal kauçuk karışımı; optimizasyon sonucu belirlenen 160°C sabit sıcaklıkta farklı vulkanizasyon sürelerinde (3, 5, 10 ve 15 dk.) kükürt pişirici sistemi ile kürlenmiştir. Vulkanizasyon sonucu elde edilen numunelerde çapraz bağ oluşumu ve yoğunluğunun tespiti için şişme (swelling) deneyi, farklı sıcaklıklarda (70°C ve 100°C) kalıcı deformasyon testi ve katı C-NMR analizi kullanılmıştır. Swelling deneyi ile elde edilen veriler Flory Rehner denklemi kullanılarak, kauçukların çapraz bağ yoğunlukları hesaplanmıştır. Vulkanize numunelerin fiziksel ve mekanik özelliklerinin belirlenebilmesi için; yoğunluk, sertlik, çekme mukavemeti ve kopma uzaması, yırtılma mukavemeti, ısıtılma sonrası sertlik ve kopma uzaması değişimi, ozon ve termal gravimetrik analiz gibi metotlar kullanılmıştır. Deney ve test verileri incelendiğinde, çapraz bağ yoğunluğunun vulkanizasyon süresi ile artarak, 10 dk.'da maksimum değere ulaştığı, sonrasında ise negatif yönde değişim gösterdiği gözlenmiştir. Vulkanizasyon süresi 10 dk. olan numuneler mekanik testlerde en iyi performansı göstermiştir. Gerilim gevşemesi analizleri 3 farklı sıcaklıkta (85°C, 100°C ve 120°C) gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler ile Arrhenius eğrileri çizilmiş ve ekstrapolasyon ile 50°C-120°C arasında değişen sıcaklıklarda numuneler için tahmini çalışma süreleri/servis ömürleri hesaplanmıştır. Kürlenme süresi 10 dk. olan kauçuk numunelerin maksimum çalışma ömrü sergilediği gözlenmiştir. NR kauçuklarda optimum vulkanizasyon süresini aşan kürlemelerde malzemenin reversion (eski haline dönme) durumuna geçerek mekanik ve fiziksel özelliklerinde kayıplar yaşadığı ve sert, ebonit bir yapıya dönüştüğü gözlenmiştir. Bu çalışma ile; çapraz bağlanmanın tam olarak gerçekleştiği parçaların, gerçek çalışma şartlarında en iyi performans ve çalışma ömrü göstereceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar kelimeler: Doğal kauçuk, çaprazbağ yoğunluğu, vulkanizasyon, pişme süresi.

ANALYSIS OF VULCANIZATION PARAMETERS' IMPACT ON CROSS-LINK DENSITY AND AGING PERFORMANCE OF NATURAL RUBBER

SUMMARY

The purpose of this thesis is to investigate the effect of vulcanization parameters, vulcanization time specifically, on crosslink density and thus the performance and lifetime of natural rubber (NR) based auto parts. The natural rubber mixture prepared in this context was vulcanized with a sulfur curing system for different cure times (3, 5, 10 and 15 min.) at a constant temperature of 160°C. Mooney viscosity and rheometer tests were used for semi product assesment. Density, hardness, tensile stress-strain, thermal aging hardness & rupture change, ozone test and thermal gravimetric analysis were conducted for the final product to determine mechanical and physical properties. Compression set test (at 70°C and 100°C), swelling method and solid NMR analyses were used to examine cross-linking density in the vulcanized samples and the cross-link densities were calculated by the Flory Rehner equation. The ageing behavior of the samples were studied by stress relaxation tests. Stress relaxation tests are ideal for making lifetime estimations using an Arrhenius plot. Data showed that the cross-link density increases with vulcanization time reaching the maximum at 10 min. and then decreases. The samples vulcanized for 10 min. showed the best performance in mechanical tests. Stress relaxation analyses were performed at 3 different temperatures (85°C, 100°C and 120°C). The service lives of the samples in the range of 50°C and 120°C were estimated by extrapolation of Arrhenius plots. Natural rubber samples cured for 10 min. exhibited the maximum service life. It can be concluded that the parts that are fully cross-linked exhibit the best performance and service life under real operating conditions.

Keywords: Natural rubber, crosslink density, vulcanization, cure time.

1. GİRİŞ

Kauçuk, günümüz endüstrisinde oldukça geniş yer tutan, kauçuk ağacından elde edilen dayanıklı, esnek bir maddedir. Yüksek elastikiyet özelliği kauçuğun sahip olduğu en önemli özelliklerinden biridir.

Kauçuk malzemeler; conta, oring, keçe gibi sızdırmazlık elemanları, hortum, hareketli mekanizmalarda titreşim sönümleyici takoz, körük, kayış, lastik gibi pek çok ürünün hammaddesini oluşturmaktadır. Yaygın olarak; otomotiv, inşaat, havacılık, tekstil, gıda, sağlık ve oyuncak gibi farklı sektörlerde kullanılmaktadır.

Kauçuk malzemeler çok farklı alanlarda kullanıldığı için; beklenen mekanik özellikleri kullanım amacına göre değişmektedir. Mekanik ve fiziksel özellikleri; hamur reçetesine, içeriğindeki malzemelerin oranlarına, pişirici sistemine ve üretim prosesine bağlıdır.

Vulkanizasyon prosesi; kauçuk parçaların mekanik özellikleri ve performansını yerine getirmesi açısından önemli derecede etkiye sahiptir. Vulkanizasyon proses parametreleri (sıcaklık, süre), kauçuk çapraz bağlanmasını doğrudan etkilediği için, malzemenin istenen özelliklerini yerine getirmesi için hayati öneme sahiptir.

Dünyada en çok kullanım alanına sahip olan doğal kauçuk (NR); oldukça dayanıklı, düşük kalıcı deformasyona sahip, iyi dinamik özellikler sergileyen, aşınmaya karşı dayanıklı ve kolayca proses edilebilir bir kauçuk türüdür.

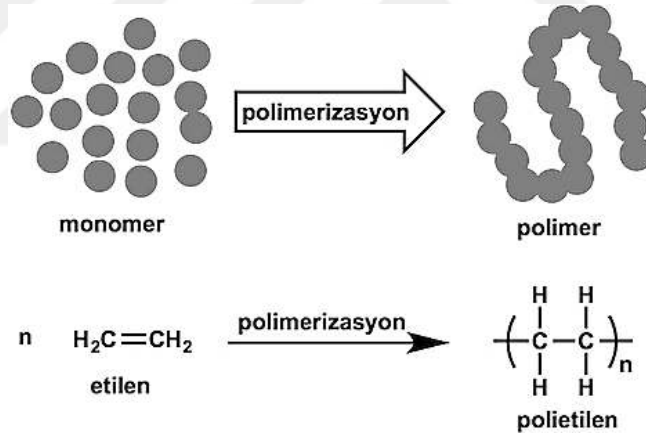
Bu çalışmada; doğal kauçuk ile hazırlanan numunelerin, vulkanizasyon süresi ile çapraz bağ yoğunluk değişimi incelenmiştir. Çapraz bağ yoğunluk değişimini incelemek için; swelling ve kalıcı deformasyon testleri ile NMR analizi kullanılmıştır. Çapraz bağ yoğunluğunun doğal kauçuk ile üretilmiş parçaların çalışma yerindeki performans ve ömrüde, gerilim gevşemesi testi ile değerlendirilmiştir.

2. TEORİK KISIM

2.1 Polimer

Polimer, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturduğu iri moleküllerdir. Monomer ise, birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddelerdir. Monomer molekülleri, Şekil 2.1’de basit olarak gösterilen polimerizasyon tepkimeleri ile polimer molekülüne dönüşürler (Saçak, 2012, s. 3)

Tipik bir polimerizasyon reaksiyonu; başlangıç, monomerlerin hızlı eklenmesi, sonlanma ile uzun zincirli polimer moleküllerinin oluşması işlemidir (Nuyken ve diğ, 2017, s. 408).



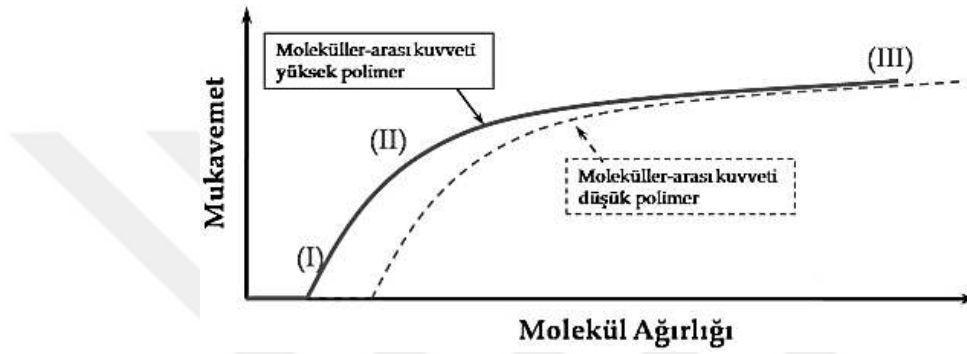
Şekil 2.1 : Polimerizasyon reaksiyonu

Bir polimerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, polimer büyüklüğüne ve polimer şekline bağlıdır. Polimer büyüklüğü polimerizasyon derecesi veya molekül ağırlığı ile ifade edilirken, molekül şekli konfigürasyon ve konformasyon ile ifade edilir. Polimerlerin mol kütleleri, polimerin türüne ve kullanım yerine bağlı olarak değişir.

Polimerizasyon derecesi, polimer yapısında monomerin tekrar etme sayısıdır. Polimerlerde monomer sayısı 500 – 1,000,000 arasında değişir. Bazı polimerlerde bu değer 10^7 ye kadar çıkmaktadır. Polimerizasyon derecesi ile molekül ağırlığı doğru orantılı olarak değişir. Polimer molekül ağırlığı arttıkça polimerlerin mekanik özellikleri de artar.

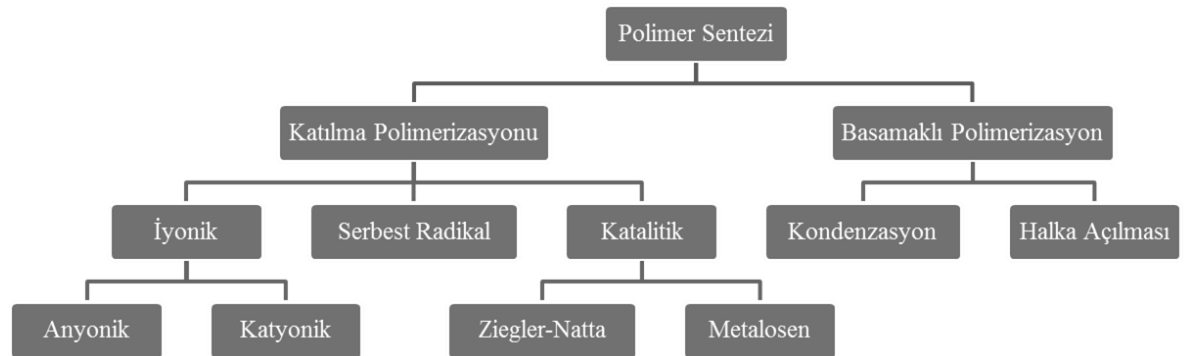
Molekül ağırlığının, polimer özelliklerine etkisi aşağıda özetlenmiştir.

- Polimerizasyon derecesi ile molekül ağırlığı doğru orantılıdır.
- Şekil 2.2’de görüleceği gibi; molekül ağırlığı arttıkça, polimerlerin mukavemeti artar.
- Molekül ağırlığındaki artış ile polimerin vizkozitesi de artıracığından polimer şekillendirmesi zorlaşır.
- Polimerler, farklı uzunluklarda birçok zincirden oluştuğu için ortalama bir molekül ağırlığı tanımlanır.



Şekil 2.2 : Polimerlerin molekül ağırlık dağılımı ve mekanik özellikleri

Polimer sentezlerinde farklı kimyasal tepkimelerden yararlanılmaktadır. Tepkimeler, genel işleyiş mekanizması açısından Şekil 2.3’te gösterildiği şekilde sınıflandırılmıştır (Saçak, 2012).



Şekil 2.3 : Polimer sentezleri

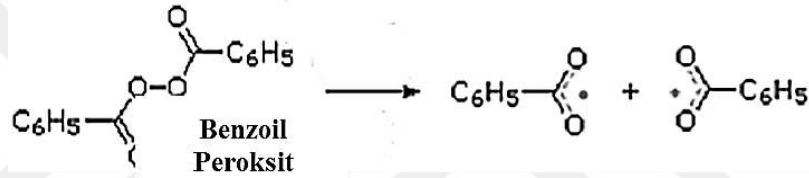
Polimerler, farklı kimyasal tepkimelerden yararlanılarak sentezlenebilir. Bu tepkimeler, genel işleyişleri açısından katılma ve basamaklı polimerizasyon adları verilen temel iki polimerizasyon yöntemi ile sentezlenir.

Katılma polimerizasyonu; yapısında çift bağ bulunduran monomer moleküllerinin aktif merkezlere hızlı bir şekilde katılmasıyla, zincirin büyümesi şeklinde oluşan,

yüksek mol kütleli polimer molekülünün hemen oluşması reaksiyonudur. Reaksiyon boyunca ortamda yüksek mol kütleli polimer zincirleri ve çok az miktarda monomer molekülleri bulunur (Saçak, 2012).

Katılma polimerizasyonu;

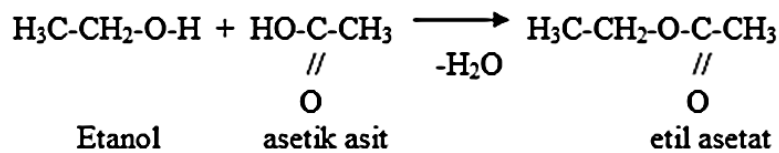
- Büyüme sadece zincir sonundaki aktif grup üzerinde olur.
- Polimerizasyon boyunca monomer vardır fakat monomer konsantrasyonu zamanla azalır.
- Katılma polimerizasyonunda; polimer hemen oluşmaya başlar, molekül ağırlığı sabit kalır (Şekil 2.4) (Saçak, 2012).
- Zincir büyümesi çok hızlıdır (saniyeler ile).
- Molekül ağırlığı ve polimer miktarı mekanizmaya bağlıdır.
- Reaksiyonda monomer ve polimer vardır.



Şekil 2.4 : Benzoyl peroksit katılma polimerizasyonu

Basamaklı polimerizasyon; benzer veya farklı yapıdaki polifonksiyonel monomerlerin esterleşme veya amidleşme gibi reaksiyonlarla dışarıya küçük moleküller çıkaracak şekilde polimerleşmesidir. Kondenzasyon tepkimeleri basamaklı polimerlerin laboratuvar koşullarında sentezine veya ticari üretimi için uygun bir tepkimedir. Bu nedenle basamaklı polimerizasyon yerine çoğu kez kondenzasyon polimerizasyonunda kullanılır. Basamaklı polimerizasyonda zincir büyümesi adım adım ve yavaştır (Erkek, 2007).

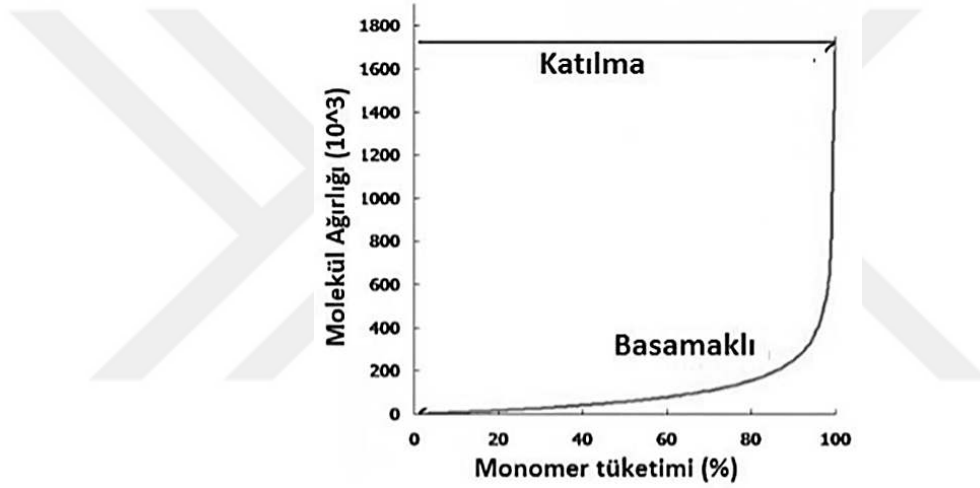
Kondenzasyon tepkimelerinde $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$ gibi fonksiyonel gruplar taşıyan iki ayrı molekül birleşir; bu sırada H_2O , NH_3 gibi küçük bir molekül ayrılır. Şekil 2.5'te basamaklı polimerizasyon ile etil asetat oluşumu reaksiyonu gösterilmiştir (Erkek, 2007).



Şekil 2.5 : Basamaklı polimerizasyon ile etil asetat üretimi

Basamaklı polimerizasyon;

- Basamaklı polimerizasyon ortamında bulunan her boy molekül birbiri ile tepkimeye girebilir.
- Monomerlerin hemen hemen tamamı reaksiyonun başında tüketilir.
- Polimerin molekül ağırlığı zamanla giderek artar. (Şekil 2.6) (Saçak, 2012, s. 15).
- Zincirlerin büyümesi yavaştır (dakikalar-günler alabilir).
- Uzun reaksiyon süresi molekül ağırlığını artırır, fakat polimer miktarı değişmez.
- Dimer, trimer gibi bütün oligomerler polimerle birlikte bulunur.



Şekil 2.6 : Katılma ve basamaklı polimerizasyonda molekül ağırlık değişimi

Endüstriyel sistemlerde polimerizasyon esnasında aşılması gereken öncelikli iki sorun yeterli ısı aktarımının sağlanması ve yüksek vizkozitenin giderilmesidir. Bu bağlamda monomerler dört temel teknikle polimerleştirilebilirler.

- Bulk (kütle) polimerizasyonu
- Çözelti polimerizasyonu
- Süspansiyon polimerizasyonu
- Emülsiyon polimerizasyonu

Bulk (kütle, yığın) polimerizasyonu; monomerlerin doğrudan başlatıcı, ısı, ışın vb. polimerizasyon başlatıcı etkenler yardımıyla polimerleştiği bir tekniktir. Katı, sıvı ya da gaz formunda monomerler bu teknik ile polimerleştirilebilir. Polietilen, PMMA, polistiren, nylon 6,6, polyester gibi polimerler yığın polimerizasyonu ile üretilebilirler (Peacock ve Calhoun, 2006, s. 36).

Çözelti polimerizasyonunda; polimerizasyon ortamında monomer, çözücü ve başlatıcı bulunmaktadır. Bu polimerizasyonda; monomer reaksiyona katılmayan (inert) bir çözücü içerisinde polimerleştirilir. Çözücü etkisiyle; polimerizasyon ortamı seyreltilir, polimerin viskozitesi düşer ve karıştırma işlemi kolaylaşarak, karışım içerisinde daha etkili ısı transferi gerçekleşebilir. Teflon olarak bilinen tetrafloretilen bu metod ile üretilir (Peacock ve Calhoun, 2006, s. 37).

Süspansiyon polimerizasyonu; monomer ile karışmayan bir sıvı içerisinde monomerin dağılıp asılı tutulması sırasında oluşur. Su en çok kullanılan sıvıdır. Polimer, sulu fazda 0,01–0,5 cm. çapında damlalar halinde dağıtılır, yani monomerin suda süspansiyonu yapılır. Başlatıcı organik fazda (monomer içinde) çözünür. Monomer damlaları içerisinde küçük yığın polimerizasyonu gerçekleşir. Süspansiyonunun kararlı olması ve oluşan polimer parçacıklarının birbirine yapışmaması için stabilizatörler kullanılır. Ayrıca mekanik karıştırma ile damlaların birbirine yapışması engellenir. Akrilik asit, metakrilik asit, metil metakrilat, stiren, vinil asetat, vinil klorür vs.bu şekilde üretilir (Ezdeşir ve diğ, 1999, s. 242).

Emülsiyon polimerizasyonu; süspansiyon polimerizasyonu gibi su ortamında gerçekleştirilir. Süspansiyon polimerizasyonundan ayrıldığı nokta organik değil su fazında çözülen bir başlatıcı kullanılmasıdır. Misel yapıcı ve su karıştırılır. Kritik misel konsantrasyonun üzerinde miseller oluşturulur. Ortama monomer ilave edilir ve monomerler zamanla misellerin içerisine nüfuz ederler. Suda çözünür başlatıcı ilave edilir, başlatıcının kontrollü bir şekilde misel içerisine nüfuzu ile polimerizasyon başlar. Diğer polimerizasyon metotlarına göre yüksek polimerizasyon hızı ve yüksek moleküler ağırlıklı polimer elde edilebilir. Vinil asetat, metil metakrilat, stiren, vinil klorit ve kauçukların üretimlerinde kullanılır (Ezdeşir ve diğ, 1999, s. 241).

2.2 Polimerlerin Özellikleri ve Sınıflandırılması

Polimerik malzemelerin genel özellikleri aşağıda sıralanan şekilde özetlenebilir (Vahapoğlu, 2013).

- Polimerler; esnek, hafif, ucuz ve mekanik özellikleri çoğu kez yeterli malzemelerdir.
- Yapılarındaki bağların karakteri nedeniyle dayanımları düşüktür.

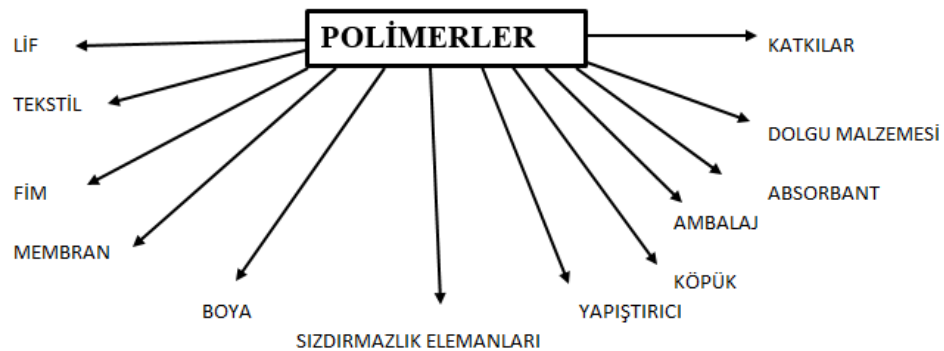
- İkincil bağ içeren türleri kolay şekillendirilebilirler ve düşük sıcaklıkta yumuşarak erirler.
- Kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramazlar.
- Elektriksel olarak yalıtandırılar.

Polimerler; orjinlerine, yapılarına, moleküler paketleme ve tekrarlayan monomer durumuna, termal davranışlarına ve polimerizasyon mekanizmasına göre olmak üzere farklı sınıflara ayrılır. Polimerlerin genel olarak sınıflandırılması Çizelge 2.1’de verilmiştir (Saçak, 2012, s. 375).

Çizelge 2.1 : Polimerlerin sınıflandırılması.

POLİMERLERİN SINIFLANDIRILMASI	
Orjinlerine göre	Tekrarlayan monomer durumuna göre
1. Doğal	1. Homopolimer
2. Sentetik	2. Kopolimer
Polimer yapılarına göre	Termal davranışlarına göre
1. Doğrusal makromoleküllü	1. Termoplastik
2. Dallanmış makromoleküllü	2. Termoset
3. Çapraz bağlanmış makromoleküllü	3. Elastomer
4. Mediven şekilli makromoleküllü	
Moleküler paketleme durumuna göre	Polimerizasyon mekanizmasına göre
1. Amorf	1. Katılma
2. Kristalin	2. Kondenzasyon
3. Yarı kristalin	3. Halka açılması

Polimerler; günlük hayatımızdan, endüstri uygulamalarına kadar çok farklı alanlarda kullanılmaktadır. Şekil 2.7’de polimerlerin kullanım alanları genel hatlarıyla tanımlanmıştır (Saçak, 2012, s. 1).



Şekil 2.7 : Polimerlerin kullanım alanları

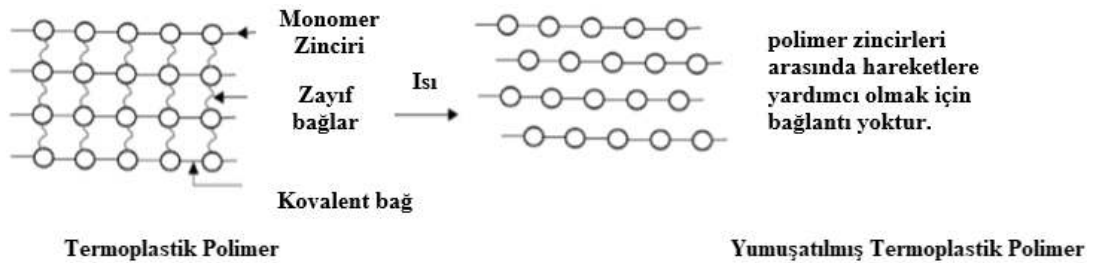
1930’lardan başlamak üzere, özellikle 2. Dünya Savaşı’ndan sonra insanlar tarafından yapılmış polimer ürün çeşitliliği gözle görünür şekilde artış göstermiştir. Örneğin; kevlar ve nomex polimerlerinden kurşun geçirmez yelekler, optik özellikleri camndan daha iyi olan polikarbonattan gözlük ve polimetil metakrilattan

yeterli ışık geçirgenliğine sahip levhalar yapılmaktadır. Elektronik aletler ve parçaları da polimerin en çok kullanıldığı alanlardandır. Plastik malzeme olarak da; diş fırçası kılları, misinaları polyamid kategorisindedir.

Otomotiv sanayisinde son dönemlerde, araç hafifletme çalışmaları içerisinde; metal malzeme yerine plastik malzemeler oldukça sık kullanılmaya başlanmıştır. Üstün özellikleri nedeni ile, tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji alanlarında da önemi büyüktür.

2.2.1 Termoplastik polimerler

Termoplastik polimerler; ısı etkisi ile viskoz sıvı hale gelerek şekillendirilebilen ve bu değişimin tersinir olduğu polimerlerdir. Amorf veya kristalin yapıda olabilir. Termoplastik polimerlerin zincirleri doğrusal veya dallanmış yapıda bulunabilir, zincirler arasında çapraz bağ gözlenmez. Moleküller arasında gözlenen etkileşimler, van der waals kuvvetleri, ikinci kuvvetler denir. Vander waals kuvvetleri, london kuvvetleri yerinede kullanılabilir. Şekil 2.8’de görüleceği üzere, polimer zincirleri arasında ikincil etkileşimler çözücü veya ısı etkisiyle kırılacağından termoplastikler uygun çözücülerde çözünürler ve ısıtıldıklarında akış gösterirler (Saçak, 2012, s. 39).



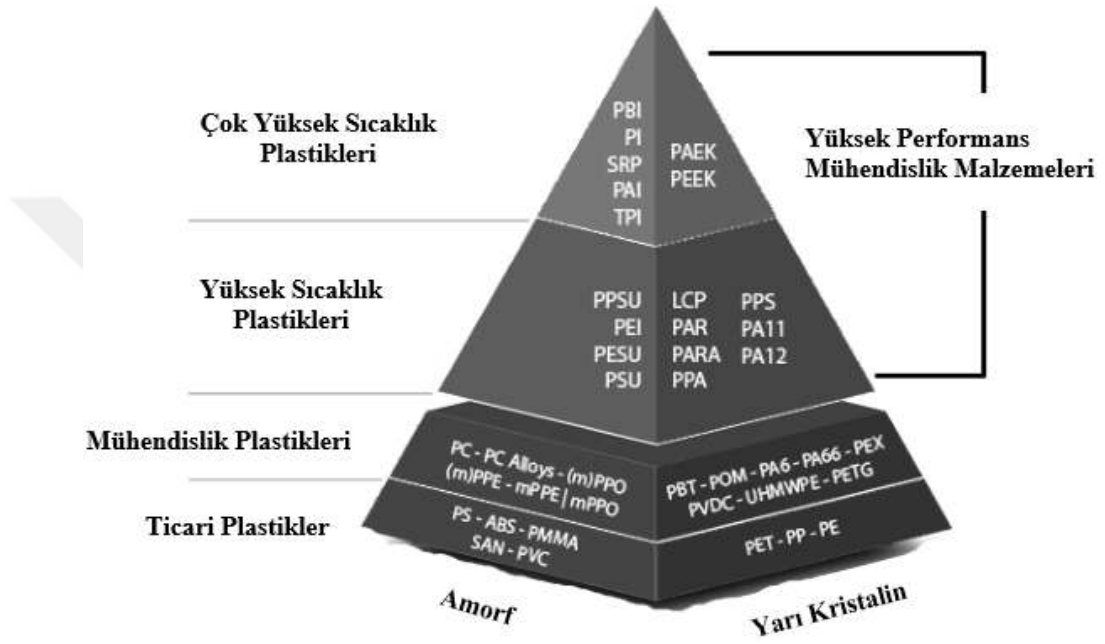
Şekil 2.8 : Termoplastiklerin ısı karşısında davranışı

Termoplastik malzemeler ısı etkisiyle yumuşarlar ve enjeksiyon pres, ekstrüzyon prosesleri ile kalıplanmaları mümkündür. Polimolekül zincirleri arasındaki intermoleküler kuvvetler, termoplastik polimerlerin tekrar kalıplanmasına izin verirler. Bu neden ile de eritilerek tekrar şekillendirilebilir ve tekrar tekrar kullanılabilirler.

Termoplastik polimerler sentezlendikten sonra küçük granüller (pellet ya da toz olarak) halinde torbalanarak satılır. Alıcı bu granülleri değişik üretim teknikleriyle eritip kalıplayarak, ya da lif haline getirmek için çekerek, şekillendirir. Termoplastik

polimerlerin en sık kullanıldığı üretim tekniği yatay enjeksiyon preslerinde kalıplamadır.

Her biri kristalin yapısı ve yoğunluğu farklı olan düzinelerce termoplastik türü mevcuttur. Günümüzde yaygın şekilde üretilen bazı türler arasında polipropilen, polietilen, polivinilklorür, polistiren, polietileneterftalat ve polikarbonat bulunur. Daha detaylı olarak Şekil 2.9’da termoplastik malzeme çeşitleri verilmiştir (Callister ve Rethwisch, 2012, s. 578)



Şekil 2.9 : Termoplastik malzeme çeşitleri

2.2.2 Termoset polimerler

Termoset polimerler ağ yapısına sahip polimerlerdir, şekillendirme sırasında kalıcı olarak sertleşir ve ısıtıldıklarında yumuşamazlar. Çapraz bağlama, moleküler düzenlemeyi düzenlenmiş bir kristal yapıyla inhibe eder, yani, termoset polimerleri sadece amorf haldedir. Termosetlerin ısı karşısındaki davranışı Şekil 2.10’da verilmiştir (Callister ve Rethwisch, 2012).



Şekil 2.10 : Termosetlerin ısı karşısındaki davranışları

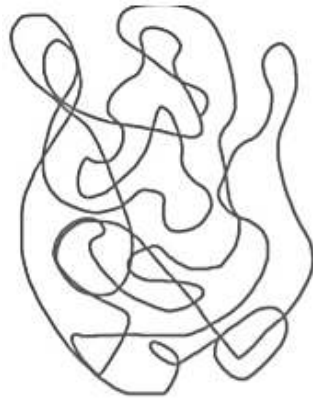
Termosetlerin ağ polimerlerinde komuşu zincirler birbirlerine kovalent çapraz bağlar ile bağlanır. Isıl işlemler sırasında, bu bağlar, zincirleri birbirine sabitler ve yüksek sıcaklıkta moleküllerin titreşimine ve dönüşümüne izin vermez. Bu neden ile de ısıtıldıklarında yumuşamazlar. Tekrarlayan birimler arasında %10-%50 arasında çapraz bağlanma meydana gelir. Ancak çok yüksek sıcaklıklarda bu bağlar zarar görür ve bozunma başlar.

Zincirler arası çapraz bağlanma sonucu; termoplastiklere göre, daha sert, daha iyi boyutsal kararlılık ve kimyasal direnç sergiler. Ek olarak, üstün elektrik yalıtım özelliği ve yanmaya karşı direnç sergiler.

Tutkallar, boyalar, kompozit reçineler en sık kullanılan termoset malzemelerdir. Termosetlerin en sık kullanıldığı kompozit reçineleri; polyester, vinyl ester, poliüretan, epoksi, fenolikler ve formaldehit sistemidir (Peacock ve Calhoun, 2006, s. 21).

2.2.3 Termoplastik ve termosetlerin karşılaştırılması

Termoplastikler ile termosetler arasındaki en büyük fark; molekül zincirleri arasındaki yapıdır. Termoplastiklerin zincirleri arasında, liner bir yapı termosetler de 3 boyutlu ağısı bir yapı vardır. Zincirler arasındaki durum Şekil 2.11’de gösterilmiştir (Massy, 2017, s. 25).



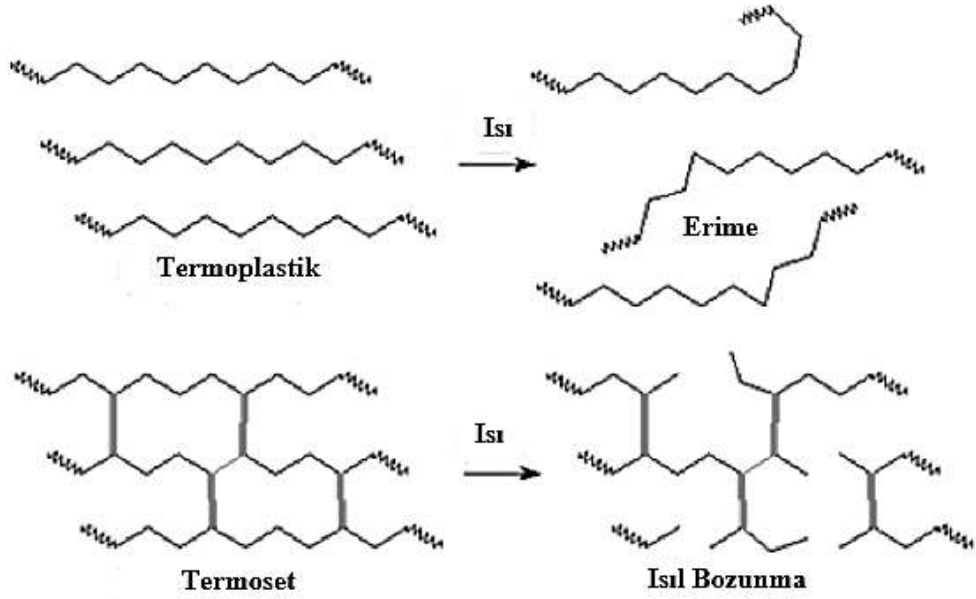
Zincirler arası örtüşme



Zincirler arası çapraz bağlanma

Şekil 2.11 : Termoplastik ve termosetlerin zincirler arası etkileşimi

Termoplastikler artan sıcaklık ile erirken, termosetlerin sıcaklık artışı ile akışkanlığı artmaz, çok yüksek sıcaklıklarda yapısal bozunmalar görülür. Şekil 2.12’de sıcaklık ile değişen yapı verilmiştir (Massy, 2017, s. 25).



Şekil 2.12 : Termoplastik ve termosetlerin ısı ile değişimleri

Termoplastikler yüksek molekül ağırlığına sahiptir ve fiber, film gibi kalıplanma üretimi için uygundur. Temosetler de benzer uygulama alanlarına sahip iken, genel olarak fiber olarak kullanılmazlar (Massy, 2017, s. 25).

Termoplastik polimerler, organik çözücüler içinde daha az kırılındır ve çözünür, termoset polimerler organik çözücülerde daha kırılğan ve çözünmezdir.

2.2.4 Elastomer

Elastomer, plastik deformasyon olmadan büyük elastik deformasyonlara uğrayabilen malzemelerdir ki, bunu t_g sıcaklığı üstünde kauçuğumsu halde bulunan polimerik molekülle sağlamaktadır. Bir başka elastomer tanımı, boylarının 5 katına uzatılıp bırakıldığında, ilk boylarına dönebilen malzemeler şeklinde yapılır (Saçak, 2012, s. 40).

Elostomerler zincirleri çekme kuvveti altında, kuvvetin yönüne paralel yönde uzar, kuvvet ortadan kaldırıldığında ise yeniden absorbladığı enerjiyi bırakarak, entropinin yüksek olduğu rastgele bükülmüş eski hallerine dönerler. Zincir esnekliği, az oranda çapraz bağ bulundurma, amorf ve T_g sıcaklığının üzerinde bulunmaları genel özellikleridir (Saçak, 2012, s. 40).

Kalıcı elastiklik için makromoleküller veya molekül kısımları arası bağlantının kalıcı olması gerekir. Bu amaç için birçok yöntem kullanılmakta ve bu yöntemler ile de şu tip elastomerler elde edilmektedir.

- Vulkanize elastomerler
- Reaktif sistemle elde edilen elastomerler
- Termoplastik elastomerler

2.2.4.1 Vulkanize elastomerler

Vulkanize elastomerler; yüksek molekül ağırlığına sahip lineer moleküller arasında kimyasal çapraz bağ oluşturma esasına dayanır. Kullanılan polimerlerin kristalleşmeyen tipte olmaları gerekir ve t_g sıcaklığının oda sıcaklığından düşük olması gerekir (kauçuğumsu durumda olması için). Çapraz bağlanma çok yüksek yoğunlukta olmamalıdır (termoset reçinede olduğu gibi). Her bir 100 karbon atomunda 1'den daha düşük olmalıdır. Bu tip çapraz bağlanma reaksiyonu vulkanizasyon veya kür olarak ifade edilir (Nuyken ve diğ, 2017, s. 478).

2.2.4.2 Reaktif sistemle elde edilen elastomerler

Reaktif sistemle elde edilen elastomerler; düşük moleküler ağırlıklı reaktif kimyasal gruplarla elde edilir ve termoset plastik üretimi ile benzer mekanizmaya sahiptir. Kimyasal reaksiyon sürecinde zincir polimerizasyonu çapraz bağlanma üzerinden olur ancak elastomer eldesi için çapraz bağlantı seyrek olmalıdır. Poliüretan ve silikon elastomerlerinin birçok türü bu gruba girer. Tüm katkıları sıvı halde olup, kalıplandıktan sonra ısı, katalist veya bunların her ikisi ile birlikte reaksiyonun başlatılması ile katı yüzeyler elde edilir (Nuyken ve diğ, 2017, s. 478).

2.2.4.3 Termoplastik elastomerler

Termoplastik elastomerler (TPE), zincirler arasında çapraz bağ olmadığı halde, elastomer gibi davranır. TPE birbirine uyumsuz en az iki fazdan oluşur. Yumuşak faz elastomer, çalışma sıcaklığının üzerinde t_g ve erime noktası olan ise sert fazdır. Sert faz kovalent ağ noktalarında çapraz bağ yapar. Bu durum malzemenin akışını engeller ve yük kalktığı anda orijinal haline dönmelerini sağlar. T_g ve erime sıcaklığının üzerinde, yüksek sıcaklıklarda, katı faz yumuşar ve bozulmadan termoplastik olarak kolayca proses edilebilir (Callister ve Rethwisch, 2012, s. 120). Malzemeye; kolay ısı dayanımı, kopma dayanımı, modül ve yırtılma dayanımı gibi mekanik özellikler kazandırır. Yumuşak faz da; malzemeye düşük kalıcı deformasyon, elastikiyet ve düşük sıcaklık dayanımı kazandırır.

TPE'ler plastik ve elastomer arasında yer alan bir çok sertlikteki kauçuk üretimine imkan verir. Çok fazlı graft kopolimerler ve polimer karışımları termoplastiktir. Termo plastik vulcanized (TPV); matriks fazlı termoplastik karışımları ve içerisinde vulkanize olmasını sağlayan küçük kauçuk parçacıklardan oluşan özel bir TPE grubudur. En iyi bilinen TPV ise EPDM ve PP karışımıdır. TPV malzemeler; öncelikle, termoplastik faz (PP) ile kauçuk faz'ın (EPDM) homojen ve dengeli bir faz oluşturması sonrasında, içerisine eklenen kimyasallar ile karıştırılarak homojen faz oluşması şeklinde hazırlanır. TPV; EPDM'in elastiklik, UV ve ozon dayanımı ve düşük kalıcı deformasyon özellikleri ile, plastik'in enjeksiyon ve ekstrüzyon makinalarında proses edilebilme özelliğine sahiptir. (Nuyken ve diğ, 2017, s. 487).

TPE ailesini; polieterester, termoplastik poliüretan, stirenik blok kopolimer, termoplastik vulkanizat ve termoplastik poliolefinler oluşturmaktadır (Oral, 2014).

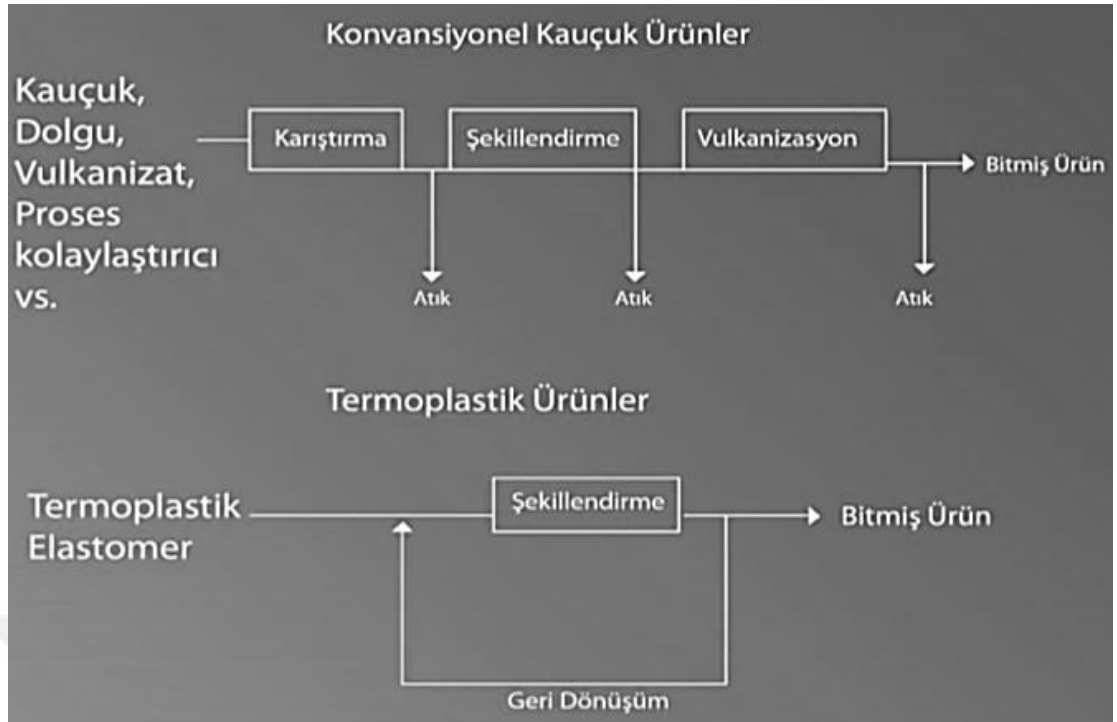
TPE'lerin avantajları:

- Mükemmel elastikiyet ve kopma mukavemeti sergiler.
- %100 geridönüşebilir.
- Proses sırasında ilave olarak vulkanizasyon operasyonuna gerek yoktur.
- Hızlı proses edilmesi sebebiyle düşük maliyetlidir. Karıştırma ve vulkanizasyon adımları yoktur.
- Kopolimerleşme sayesinde geniş özelliklere sahiptir.
- Kolay ve iyi renklendirilebilir.
- Düşük yoğunluktadır ($0,90-0,95 \text{ g/cm}^3$).

TPE'lerin dezavantajları:

- Rezilyans, sünme (creep) ve boyut stabilitesi bakımından dezavantajlıdır.
- Yüksek sıcaklıkta yumuşama özelliği vardır.
- Elastik özellikleri termoset kauçuk seviyesinde değildir.
- Çeşitlerine göre kurutma operasyonu gerekli olabilir (Oral, 2014).

Termoplastik elastomerler; üretim şekli bakımından diğer iki elastomer grubundan ayrılır. Termoplastik yapısından dolayı; enjeksiyon ve üflemleri kalıplama, ekstrüzyon dönerli kalıplama metodları ile şekillendirilir. Şekil 2.13'te TPE ve termoset kauçukların üretim teknikleri verilmiştir (Oral, 2014).



Şekil 2.13 : TPE ve termoset kauçukların proses adımları

Stirenli TPE'ler otomotiv endüstrisinde özellikle; oring, conta, keçe, motor parçaları, hortumlarda ve gazlı amortisörlerde kullanılır. SBS ve onların hidrojenlenmiş örnekleri, düşük polar yapısı nedeni ile elektrik ızalasyonunda tercih edilmektedir. TPE'ler ayakkabı tabanı, yapıştırıcı, kumaş kaplama, kablo kılıfı gibi alanlarda bir çok kauçuk uygulamasının yerini almaya başlamıştır.

2.3 Kauçuk

Kauçuk; çapraz bağlanmamış ama çapraz bağlanabilme özelliğine sahip, yani vulkanize ile şekillendirilebilen polimerlerdir. Yüksek sıcaklık ve deforme edici kuvvetlerin etkisi altında koyu sıvımsı akış özelliği gösterirler (Graves ve Rackaitis, 2017, s. 1463).

Çapraz bağlanabilme özelliği vulkanizasyon ile açıklanabilir. Vulkanizasyon, kauçuğun kimyasal yapı değişikliğine uğrayarak (çapraz bağlanma reaksiyonu), geri dönüşümsüz olarak elastik özelliklere sahip duruma gelme prosesidir. Malzeme; vulkanizasyon öncesi yüksek plastik özellikler sergilerken, vulkanizasyon sonrası, yerini yüksek elastik özelliklere bırakır.

2.3.1 Kauçuk tarihçesi

Ham maddesi tropikal ağaçlardan elde edilen kauçuk malzemesi doğal bir üründür. Bu ağaçlardan Brezilya kauçuk ağacı (*Hevea brasiliensis*) ismi verilen ticari önem taşıyan bu ağaç Brezilya'nın Amazon bölgesi ormanlarına has bir nebattır. Şekil 2.14'te ağaçlardan lateks toplanması gösterilmiştir. (20–30 m boyunda, yuvarlak gövdeli, yaprakları tepesinde kümelenmiş Brezilya kauçuk ağacı, humus'u bol yaş topraklarda yetişir. Kauçuğun elde edilmesine, ilk olarak Brezilya'da başlanmıştır.



Şekil 2.14 : Kauçuk ağacından (*hevea brasiliensis*) lateks toplanması

Kauçuğun zaman kronolojisine göre üretimi ve kullanımını aşağıdaki şekilde özetleyebiliriz (Vahapoğlu, 2013).

1521 – Meksika'nın ispanyol egemenliği altında olduğu yıllarda bazı ispanyol gezginleri, yerlilerin elastik bir madde kullanmakta olduklarını görmüşlerdi. Avrupa'da da bunlara ait çeşitli söylentiler dolaşmaya başlamıştı. Yerlilerin renk renk tüyleri, bir bitkiden çıkardıkları süte benzeyen beyazımsı maddeyle vücutlarına yapıştırdıkları, böylece büyücü kılığına büründükleri söyleniyordu.

1735 – Charles de la Condamine adında bir Fransız, hiçbir Avrupa'nın karşılaşmadığı bu acayip bitkilerin esrarını çözmek üzere Amazon ormanlarına doğru yola çıktı. Yerliler ağaca “göz yaşı” anlamına gelen “heve” ve ya “cao ochu” adını veriyorlardı. Charles de la Condamine bu esrarengiz ağacı buldu. Kabuğunu keserek

çıkardığı sütü (lateks = kauçuk) kurutup bazı modeller yaptı ve Fransa'ya yolladı. O çağın bilim adamları bu garip cevheri inceleyip çözümlemeye koyuldular.

1763 – Birkaç Fransız kimyacısı cevheri trebentin yağı ve etere batırıp eritmeyi başardılar. Bu yıllarda lateksin, lastik adı altında, mürekep lekelerini kağıt üstünden çıkarmak için silgi olarak kullanılmaya başlandığı için “rubber” kelimesi kauçuk olarak kullanılmaya başlanmıştır.

1793 – Peal adında bir İngiliz, kauçuğu trebentin arasında eriterek su geçirmez bir madde yapma patentini aldı.

1823 – Charles Macintosh adında İskoçyalı bir kimyacı, su geçirmez maddelerin yapım metodunu geliştirdi ve lastik eşya yapmak üzere ilk fabrikayı kurdu. Bu ilk lastik eşyanın bazı kusurları vardı: sıcak havaya dayanamayıp eriyor ve çabuk eskiyordu. Soğuk havalarda ise sertleşip esnekliğini kaybediyordu.

1839 – Charles Goodyear adındaki Amerikalının bir raslantı sonucu bulduğu sistem, lastik sanayisinde devrim yarattı. Goodyear, lateksi ısıtıp kükürtle işleyerek daha elastiksi ve dayanıklı bir hale getirdi. Böylece kauçuğa hava şartlarından etkilenmez bir nitelik kazandırdı. Vulkanizasyon olarak ifade ettiğimiz kükürtleme işlemi, kauçuğun kullanılış alanlarını genişlettiği gibi fiyatlarını ve üretimini de arttırdı.

1873 – İngiltere hükümeti iklim tarafından Amazon ormanlarına benzerlik gösteren sömürgelerinde kauçuk ağaçları yetiştirmeyi düşündü. Farris adında biri, bu ağaçların tekeli bırakmak istemiyen Brezilya Hükümeti gümrüğünden sıyrılarak 2000 kadar Brezilya kauçuk ağacı tohumunu İngiltereye kaçırdı. Fakat Kalkütaya getirilen tohumlardan lakin bir düzinesi tuttuğu gibi bunlardan sürgün sağlayan altı tanesi de kuruyup gitti. Bir süre sonra Henry Wickham adında bir ingiliz, Brezilyadan 70.000 tohum kaçırdı. Seylana götürülen bu tohumlardan 2.000 tanesi iklime alışıarak gelişti.

1885 – Afrika'da yetişen, lastik ağacı (Ficus elastica) adlı bir ağaçtan da kauçuk elde edildi. Böylece yıllık üretim 4.000 tona ulaşmış oldu.

1907 – Hiç kimsenin haberi olmaksızın Seylan'da saklı saklı yetiştirilen Brezilya kauçuk ağaçlarının tohumları Malaya'ya aktarıldı. H. N. Ridley adındaki ingiliz botanikçisinin çalışmalarıyla elde edilen başarı sonucu yılda 6.000 tonluk kauçuk, Dünya pazarlarına sunuldu. Bu, basit ve çabuk kazançlar verici Brezilya ve Afrika kauçuk tüccarlarının sonu oldu. Holanda'lıların indonezya Amerika'lıların Liberya

ve Brezilya, Fransız'ların Çin Hindistanı'nda kurdukları kauçuk ağacı çiftlikleriyle Dünya kauçuk üretiminde uluslararası bir yarışma başladı.

Motorlu kara araçlarının hızla gelişme göstermesi ile lastik tekerlek piyasasının canlanmasından dolayı kauçuk üretimi başlıbaşına bir ziraat durumunu aldı. Daha yüksek verimli ağaç yetiştirilmesi ve tohumların ıslahı yoluna gidildi. Gerek çiftliklerin işletimi, gerek lateksin toplanmasında daha ekonomik yöntemler ortaya konuldu. Bugün ileri endüstri ülkelerinde sentetik kauçuk yapımı gittikçe artmakla beraber Brezilya kauçuk ağaçlarından çıkarılan naturel kauçuk hala ön planda gelmektedir.

Esnekliği, aşınmaya dayanıklılığı, su geçirmezlik özelliği ile kauçuk malzemeler, 19'uncu yüzyıl başlarında yıllık üretim 30 tondur. Bugün ise 18 milyon ton kauçuğun 12 milyon tonu yani 3'te 2'si sentetik kauçuktur.

2.3.2 Kauçuk çeşitleri

Kauçuklar; kauçuk ağaçlarından elde edilen doğal kauçuk ve petrol ürünlerinden elde edilen sentetik kauçuk olmak üzere ikiye ayrılır. Üstün özellikleri nedeniyle doğal kauçuk günümüzde değerini halen korumaktadır.

Sentetik kauçukların endüstriyel olarak kullanılmasından dolayı; sık kullanılan malzemeler hâline getirmiştir. Sentetik kauçuklar, istenen özelliklerine göre laboratuvar koşullarında yapılan ürün geliştirme çalışmaları ile önemini koruyarak hızla büyüyen bir malzeme haline gelmiştir.

2.3.2.1 Doğal kauçuk

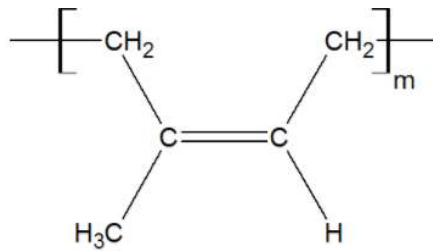
Ana bileşeni Cis-1,4 poliizopren polimeri olan doğal kauçuk, özellikle dinamik özelliklerin kritik olduğu parçaların imalatında kullanılır. Doğal kauçuk Malezya, Endonasya, Hindistan, Sri-Lanka, Çin gibi Asya ve aynı paralelde yer alan Afrika ve Amerika ülkelerinde yetişen ağaçlardan, Şekil 2.15'te gösterilen; kauçuk parçalarının dispersiyon olarak bulunduğu sıvı latexten elde edilir. NR kauçuk, karboksilik veya asetik asit ile koagülasyon (pıhtılaştırma), öğütme ve kurutma proseslerinden geçirilerek, balya haline getirilir (Erkek, 2007).



Şekil 2.15 : Lateks toplanması

Yapısında bulunan izopren birimi arasında yer alan çift bağlar ve metilen grupları reaktif gruplardır. Molekül yapısındaki içerdiği çift bağ doymamışlık derecesini ifade eder. Moleküller arasındaki doymamışlık derecesi çift bağ sayısı ve aktivitesi ile ilgilidir. Yapıdaki çift bağlar, vulkanizasyon süresince kükürt reaksiyonu için gerekli olmaktadır. Çift bağlar aynı zamanda doğal kauçuğun yaşlanmasına sebep olan oksijen ve ozon ile reaksiyona girme özelliğine de sahiptir (Öztürk, 2008).

Şekil 2.16’da gösterilen doğal kauçuk içerisinde; düzenli ve %99 cis -1-4 poliizopren ve %10’dan az; kauçuk olmayan reçine, protein, yağ asidi ve şeker içermektedir (Hanhi ve diğ, 2007). Yapısında %99 cis 1-4 poliizopren olmasından dolayı yüksek derecede kristalleşme özelliğine sahiptir. Bunun zıttı olarak sentetik kauçukların çok az miktarda kauçuk olmayan içeriği vardır.



Şekil 2.16 : Cis-1,4-poliizopren

NR kauçuk ilk kez 1837’de Charles Goodyear tarafından kükürt ile vulkanize edilerek çapraz bağ oluşumu sağlanmıştır. Doğal kauçuk ticari uygulamaları için; kükürt, peroksit, metal oksit gibi değişik ajanlar ile radyasyon ve reçine kürlenmesi ile vulkanize edilir. Kükürt, en sık kullanılan pişirici sistemidir (Roy ve diğ, 2006).

NR kauçuğun uygulamada avantajlı özellikleri (Graves ve Rackaitis, 2017, s. 1470):

- Doğal kauçuk, mükemmel elastikiyet özelliğinden dolayı, dış etiklerin altında deformasyona uğramadan eski haline gelir, bu neden ile de geniş bir kullanımı vardır (Dubrovic ve diğ, 2008).
- Yüksek kopma ve yırtılma dayanımına sahiptir ve resilyansı çok iyidir.
- Aşınma, sürünme ve yaşlanma dayanımı yüksektir.
- Soğuk, asit ve su dayanımı oldukça yüksektir.
- Düşük sıcaklıkta iyi esneklik özelliği sergiler.
- Yorulma dayanımı iyidir.
- Metal parçalar ile mükemmel yapışma mukavemeti sergiler.
- Kolay işlenme özelliği vardır.

NR kauçuğun uygulamada dezavantajlı özellikleri:

- Ozon, gün ışığı, oksijen dayanımı düşüktür.
- Isı, solvent, petrol esaslı yağlardan çabuk etkilenir ve bozunur.
- Tabi ürün olması nedeni ile dalgalanan fiyatta sahiptir.

Doğal kauçuğun aromatik yağda yaşlandırma sonrasındaki boyutsal değişimi Şekil 2.17’de gösterilmiştir. Görülen hacimce genleşme (şişme) malzemenin mekanik özelliklerini de geriye çekmektedir (Oral, 2014).



Şekil 2.17 : Aromatik yağda yaşlandırma etkisi

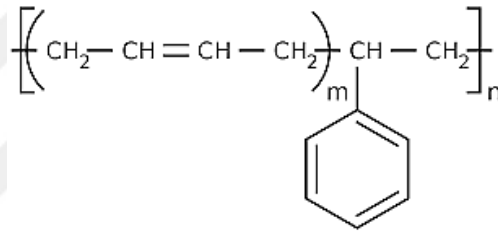
NR kauçuk mekanik mukavemet açısından rakipsizdir ancak ağaç kabuğundan yapıldığı için tek mahzuru, uygun çalışma sıcaklığının, çalışacağı parçanın tasarımına bağlı olarak, 70°C-100°C arasında olmasıdır.

Ağırlıklı olarak, ticari araçlarda ve uçaklarda tekerlek lastiği olarak kullanılır. NR kauçuğun %70’i bu alanda tüketilir. SBR ile alaşım yaparak özellikle kış lastiklerinde kullanılır. Lastik kullanımdan sonra en geniş uygulama alanı, yaklaşık %10’luk kısmı, yapıştırıcılarda, lateks içeren balon, tıbbi ve cerrahi önleyici ve deney

eldivenlerinde kullanılır. Geriye kalan kısımda; konveyör ve transmisyon kayışlarında, hortum, motor ve köprü takozları gibi mekanik parçaların imalatıdır (Nuyken ve diğ, 2017, s. 486).

2.3.2.2 Stiren-bütadien kauçuklar (SBR)

Dünyada en çok kullanılan sentetik kauçuk türü olan SBR, Şekil 2.18’de görüleceği gibi; 75/25 oranında bütadien/ stiren karışımı içeren elastomerik bir kopolimerdir (Roy ve diğ, 2006, s. 2485-2488). SBR kauçuklar emülsiyon ve çözelti polimerizasyonu ile üretilmektedir. Emülsiyon polimerizasyonu ile sıcak (41°C) ve soğuk (5°C) olmak üzere iki şekilde elde edilir. Üretilen kauçuk, sulu emülsiyon halindedir ve lateks olarak adlandırılır. Lateks, tuz ve sülfürik asit ile pıhtılaştırılır, kauçuk su ile yıkanır kurutulur ve balyalanarak satışa hazır hale getirilir (Öztürk, 2008).



Şekil 2.18 : SBR’nin kimyasal yapısı

SBR kauçuk yapı olarak düzensizdir. Gerilim destekli kristallenme göstermediği için macun halindeyken mekanik dayanımı diğer kauçuklara göre iyi değildir. Uygun miktarda güçlendirici ve karbon siyahı takviyesi ile özellikleri NR kauçuğa yaklaştırılabilir.

SBR kauçuğun uygulamada avantajlı özellikleri (Graves ve Rackaitis, 2017, s. 1473).

- Doğal kauçuğa göre daha iyi aşınma ve çatlama direncine sahiptir.
- Isıl ve yaşlanma karakteristiği doğal kauçuktan daha yüksektir.
- Polar olmadığından elektrik yalıtımı iyidir.
- Seyreltik asitler, alkollere ve fren akışkanlarına karşı dayanıklıdır.
- Düşük sıcaklıkta özellikleri iyidir.
- Fiyatı ucuz ve temini kolaydır.

SBR kauçuğun uygulamada dezavantajlı özellikleri:

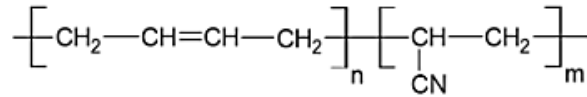
- Ozon, UV, oksijen, radyasyon ve ışıqla yaşlanmaya karşı dayanıksızdır.

- Doğal kauçuğa göre esnekliği daha azdır.
- Polar olmayan çözücüler, yoğunlaştırılmış asitler, aldehitler, diester yağlar, aminler, alkaliler, bitkisel ve hayvansal yağlar, esterler, eterler, alifatik ve aromatik hidrokarbonlar, halojenli çözücüler ve hidrokarbonlar, ketonlar, fuel oil, mineral yağlar, petrol bazlı diğer sıvılar ve silikon yağına karşı dayanaksızdır, şişme meydana gelir.

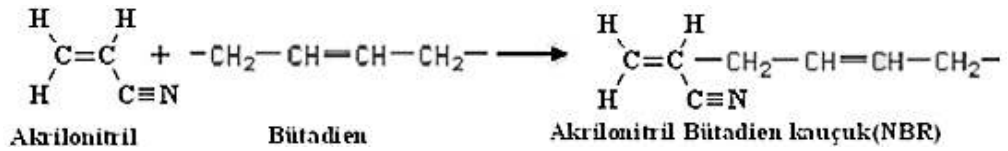
Dünya elestomer tüketiminin % 40'ı SBR kauçuktur. Daha çok karbon siyahı ilavesi yapılarak, araç lastiği üretiminde kullanılmaktadır. Bu alanda kullanımı %75 civarındadır (Saçak, 2012, s. 43). Lastik üretimi dışında; taşıyıcı bantlar, vibrasyon sönümleme sistemleri, hortumlar, kablo izalasyonu, olmak üzere kauçuk endüstrisinde oldukça geniş kullanıma sahiptir.

2.3.2.3 Akrilonitril-bütadien kauçuklar (NBR)

Şekil 2.19'da gösterilen formülasyona sahip olan NBR kauçuğu; %15-40 arasında nitril monomeri içermektedir (Graves ve Rackaitis, 2017, s. 1482). NBR kauçuğu, bütadien ve akrilonitril monomerlerinin emülsiyon polimerizasyonu ile Şekil 2.20'de gösterildiği gibi üretilirler. Polimerizasyon hızı, akrilonitril ve bütadien için farklılık gösterir. Bu neden ile kopolimer içerisindeki monomer içeriği ile reaksiyon karışımı içerisindeki monomer içeriği farklılık gösterir. Sıcaklık ve beslenen monomer değişikliği polimer kompozisyonunda değişkenliğe sebep olur (Hanhi ve diğ., 2007).



Şekil 2.19 : NBR kauçuğun kimyasal formülü



Şekil 2.20 : NBR kauçuk elde etme reaksiyonu

Bütadien, petrol ürünlerinin krakingi sonucu ortaya çıkan gaz karışımının içinden ayrıştırılır. Bütadien manomerinin, kopolimer içindeki görevi, temel kauçuk özelliklerini sağlamak ve vulkanizasyon için çift bağları oluşturmaktır. Akrilonitril manomeri ise, propilen ve amonyak gazlarından elde edilir. Akrilonitrilin kopolimer içindeki görevi de polar nitril grubu sağlayarak hidrokarbonlarda çözünürlüğü azaltmaktır (Brady ve Clauser, 1977, s. 271).

Nitril kauçuğun özelliği, içinde bulunan akrilonitril oranına göre değişiklik göstermektedir. Bu oran %18-%48 aralığında değişmektedir (Oral, 2014). Akrilonitril konsantrasyonu artıkça yağ ve yakıt dayanımı, pişme hızı, yoğunluğu, işlenebilirliği artarken; elastikiyet, düşük sıcaklıklara dayanım, gaz geçirgenliği azalır ve kalıcı deformasyon değerleri kötüleşir. Düşük akrilonitril yüzdesi daha iyi esneklik ve rezilyans sunmaktadır (Savran, 2001).

NBR kauçuk, diğer birçok sentetik kauçuktan farklı olarak, farklı pişirici sistemleri ile çapraz bağlanabilir. Standart NBR kükürt ile pişirilir. Kükürt ile pişirilen hamurlar daha iyi düşük sıcaklık direnci sağlar, ancak yüksek sıcaklıkta çabuk sertleşir.

TPV olarak; NBR +PP kompozisyonu ürünler, özellikle benzin depo kapağında kullanılmaktadır. Özellikle PVC ile iyi ve homojen polimer alaşımı yapar. Bu polar yapıyı daha da kuvvetlendirir. %30 PVC katkı ile işlenebilirlik kolaylaşır, ozon, hava ve yakıt dayanımı artar, yanma özelliği iyileşir (Nuyken ve diğ, 2017).

NBR kauçuğun uygulamada avantajlı özellikleri (Marković ve P.M., 2017, s. 3):

- NBR kauçuğun polar nitril grubu sayesinde; petrol esaslı yakıtlar, yağ, petrol, çözüenlere, greslere, seyreltik asitler, etilen glikol ve 100°C'nin altında su buharına karşı dayanımı çok iyidir.
- Yüksek oranda kopma ve yırtılma mukavemeti, elastikiyet ve düşük kalıcı deformasyon özelliklerine sahiptir.
- Polar olmayan kauçuklara göre yüksek elektrik özelliği gösterir. Bu neden ile elektrik ızalasyonu malzemesi olarak kullanılır.
- Isıyla yaşlanması kabul edilebilir seviyede olup, aşınma dayanımı iyidir.
- Metal ile yapışması iyidir.
- Gaz geçirgenliği zayıftır.

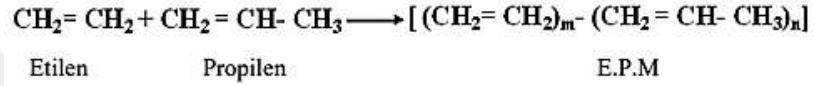
NBR kauçuğun uygulamada dezavantajlı özellikleri (Hanhi ve diğ, 2007):

- Ozon ve hava şartlarında yaşlanması iyi değildir.
- Aromatik ve klorlanmış hidrokarbonlar, güçlü asitler, keton, eter, ester ve ozona maruz kaldığında kötü performans sergiler.
- Orta dereceli ısı dayanımı gösterir.

NBR kauçuk, çok iyi mühendislik malzemesidir ve en yaygın kullanım alanı sızdırmazlık keçeleridir. Yağ ve yakıt dayanıklılığı nedeni ile conta imalatında (o-ring, sızdırmazlık contaları, membranlar), hortum imalatında (benzin, yağ, pnömatik ve hidrolik hortumlar), mil, silindir ve kazan kaplamalarında, konveyör kayışı, vals kaplamaları, aşınmaya dayanıklı parçalar, fren balatası, işçi elbisesi ve botlarda kullanılır (Savran, 2001).

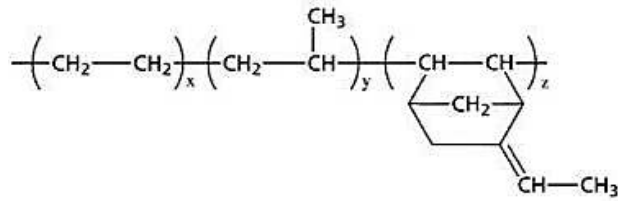
2.3.2.4 Etilen propilen dien kauçuk (EPDM)

EPDM, doymuş apolar yapıda bir kauçuktur. Etilen propilen terimini, yapısında bulunan EPM ve dien grubu ifade eder. EPM, amorf ve zincirlerinde çift bağ bulunmamasından dolayı tamami ile doymuş bir yapıdadır. Şekil 2.21’de EPM reaksiyonu gösterilmiştir (Graves ve Rackaitis, 2017, s. 1480).



Şekil 2.21 : Etilen propilen kauçuk (EPM) elde etme reaksiyonu

Şekil 2.22’de gösterilen EPDM, etilen ve propilene ilave olarak yapıya doymamış grup (dien) içeren üçüncü bir monomerin reaksiyona katılması ile meydana gelir. Solüsyon ve süspansiyon olmak üzere iki proses ile Ziegler–Natta tipi katalist kullanılarak üretilir. Dien’in reaksiyona katılması sonucu zincirde çift bağ yani doymamışlık oluşmaktadır. Bu durum peroksitlerin yanı sıra kükürtle vulkanizasyonu ve diğer polimerlerle karıştırılabilme imkanı sunar. Bu monomerin doymamış grubu yan grup olduğundan ve zincir kopması olmayacağından EPDM, EPM’nin sahip olduğu ozon, hava şartlarına karşı ve ısıya dayanıklıdır. Ancak doymamış polimerler ile uyumu düşüktür (Savran, 2001). Polimer kompozisyonunda etilen/propilen oranı 60/40 dir. Bu oran dışında polipropilen ve polietilen blokları nedeni ile polimer kristalleşmeye başlar (Graves ve Rackaitis, 2017, s. 1480).



Şekil 2.22 : Etilen-Propilen-Dien kauçuk (EPDM) kimyasal formülü

EPDM polimerleri, moleküler ağırlık, moleküler ağırlık dağılımı, etilen / propilen oranı ve seviyesi ve dien termonomer tipinin değiştirilmesiyle üretilir. Polimer içerisindeki etilen miktarı %70-80 arası bir değere yükseldiğinde; polimer içerisinde uzun etilen zincirleri oluşarak, kristalleşme artar. Bu durum ile, kimyasal bağlanma gerçekleşmeden, yüksek mekanik özelliklerin oluşması sağlanır. EPDM, içeriğinde yüksek etilen oranına sahip olduğu için termal izolasyon malzemesi olarak kullanılmaktadır. EPDM'nin Tg'si, etilen içeriği ile değişmekte ve genellikle propilen içeriğinin artmasıyla yükselmektedir (Marković ve P.M., 2017, s. 10).

EPDM kauçuk uygulamada avantajlı özellikleri (Graves ve Rackaitis, 2017, s. 1480):

- Mükemmel ısı, ozon, oksidasyon, hava ve yaşlanma direnci sergiler.
- Elektrik iletkenliği iyidir.
- Düşük yoğunluğu ile alifatik ve naftanik yağlar ile karışır, yüksek dolgu yüklemelerinde geçerli özelliklerini sürdürür.
- EPDM kauçuk, amorf yapısından dolayı, düşük sıcaklıklarda çok iyi elastikiyet gösterir.
- Yüksek dolgu ve yağ alabilme özelliklerinden dolayı, düşük maliyetle karışımlar oluşturulabilir.
- Sulu veya konsantre asit ve alkalilere dayanıklılık gösterirler.
- Yoğunluğu düşük olduğu için, hafif malzemeler üretilebilir (Dal, 2015).

EPDM kauçuk uygulamada dezavantajlı özellikleri (Marković ve P.M., 2017, s. 10):

- EPDM'in yağ, petrol, zayıf solvent ve aşınma dayanımı iyi değildir.
- Peroksit ve radyasyon dışında vulkanize edilemezler.

EPDM kauçuk otomotiv sektöründe; yüksek sıcaklık direnci, sönümleme özelliği ve uzun süre dayanıklılığını koruması nedeni ile amortisörlerde, merkez destek rulmanı olarak kullanılmaktadır. Ticari araçlarda motor takozu kullanımında yükselmektedir. Cam sileceklerinde ise, aşınma performansı, kalıcı deformasyon gerekliliği mevcut olduğundan, NR+SBR karışımları, EPDM+CR uygulamaları ya da ucuz çözümlerde sadece EPDM kullanılmaktadır (Oral, 2014).

Kapı-cam profilleri atmosferik koşullara yüksek oranda dayanımın gerektiği ürünler olmaları sebebiyle malzeme olarak EPDM kullanılmaktadır. Radyatör ve kalorifer hortumlarının yağa ya da yüksek oranda ısıya maruz kalmaları söz konusu olmadığı ve içerisinden antifrizle su geçtiği için EPDM kauçuk kullanımı uygundur. Tapa gibi

fonksiyonel beklentinin çok yüksek olmadığı uygulamalarda tercih edilir (Oral, 2014).

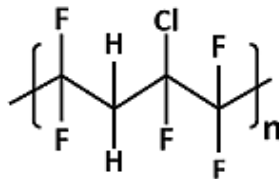
Beyaz eşya sektöründe; çamaşır ve bulaşık makinesi körükleri, conta, hortumlarında, elektrik endüstrisinde, koruyucu kaplar ve kablo imalatında tercih edilmektedir. Maddenin dielektrik özelliği yüksek voltajlı kablolarda yalıtkan madde olarak kullanılmasını sağlar. EPDM kauçuk, gıda uygulamalarında veya aromatik hidrokarbonlara maruz kalanlarda kullanım için tavsiye edilmez.

2.3.2.5 Florokarbon kauçuk (FKM)

Flora elastomerleri, yüksek ısı uygulamaları ve solvent direnci için geliştirilen, özel malzemelerdir. Florakarbon kauçuk ilk kez 1957 yılında Dupont firması tarafından, hava ve uzaycılık endüstrisinde yüksek performanslı sızdırmazlık ürünü ihtiyacı için geliştirilmiştir. Ticari ismi vitondur. Teknik özellikleri açısından üst sınıf bir malzemedir (Graves ve Rackaitis, 2017, s. 1489).

Yapısında bulunan flor ve karbon atomları arasındaki mukavemetten dolayı oldukça kararlı bir yapıdadır. FKM kauçuk genellikle radikal emülsiyon polimerizasyon yöntemi ile amonyum persülfat katalisti ile hazırlanır. Flor monomerleri patlayıcı özelliği olduğundan, polimerizasyon esnasında gerekli önlemlerin alınması gerekir. Genelde pıhtılaşma ve normal kauçuk kurutma tekniklerinden izole edilir ve tabaka, pelet ve lastik kırıntısı olarak satılır (Graves ve Rackaitis, 2017, s. 1490).

FKM kauçuğun yapısında bulunan flor oranına göre özellikleri değişir. Flor oranı artıkça, akışkanlara dayanımında artmaktadır. Şekil 2.23'te görüleceği gibi; yapısında F, C, H atomları ve nadiren oksijen atomu yer aldığından flor elastomerleri florohidrokarbon elastomeri olarak da bilinir (Graves ve Rackaitis, 2017, s. 1490). FKM kauçuk reaktif değildir, kürlenme işlemi çok yavaştır ve genellikle yüksek postkür operasyonu gereklidir. Kürlenme ajanları; bisfenol ile diaminin reaksiyonu ile oluşan kür bölgesinden hidrojenflorürü uzaklaştırmak için kullanılır. Kükürt ve organik peroksit ile kürlenebilirler.



Şekil 2.23 : FKM kauçuk genel yapısı

Flor elastomerleri şu monomerleri içerebilir (Hanhi ve diğ, 2007);

- Viniliden florür (VDF)
- Klorotrifloretilen (CTFE)
- Hegzaflorpropilen (HFP)
- Tetraflor etilen (TFE)
- Perfloralkoxi (PFA)
- Perflorvinilmetileter (PFVME)
- Perflorbutilakrilat (PFBA)
- Hegzaflorpropilen oksit (HFPO)

Çalışma sıcaklığı maximum 200°C dir. 200°C'nin üzerinde, kayıtlı olmayan çalışma ömrüne sahip, kısa süreli olarak çalışma sıcaklığı 316°C'ye kadar yükselen FKM kauçuklarda vardır. Bu kauçukların polimerleri oldukça pahalıdır ve yalnızca oring, keçe ve conta gibi parçalarda kullanılır (Graves ve Rackaitis, 2017, s. 1490).

FKM kauçuk uygulamada avantajlı özellikleri (Brady ve Clauser, 1977, s. 273):

- FKM kauçuk, mükemmel ısı ve kimyasal dayanımına sahiptir
- Petrol ürünleri, etanol ve etanol karışımları, dizel ve biodizel yakıtlar, silikon yağ ve gresler, yüksek basınç, sıcaklık ve yüksek devirli ortamlar ile kuvvetli asit ortamlarında kullanımı uygundur.
- Gaz geçirgenliği düşüktür.
- Mekanik dayanımı orta seviyedir. Genelde statik uygulamalarda tercih edilir.
- Yanmazdır ve yüksek kalıcı deformasyon direncine sahiptir.

FKM kauçuk uygulamada dezavantajlı özellikleri (Hanhi ve diğ, 2007):

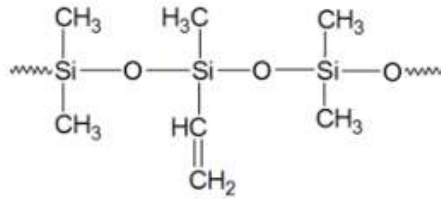
- Düşük sıcaklık elastomeri değildir.
- Ketonlar (asetonun da içinde bulunduğu organik maddeler), aşırı yüksek buhar, düşük molekül ağırlıklı eter ve esterde kullanımı önerilmez.
- Aşınma ve yırtılma direnci geliştirilmeye açıktır.
- Yaşlanma özelliği en süt değerde olduğu için diğler kauçuklar ile kıyaslandığında daha pahalıdır.

FKM kauçuklar, uzay, havacılık ve otomotiv sektöründe keçe, conta, oring, hidrolik ve piston keçesi gibi sızdırmazlık ürünü olarak kullanımı yaygındır. Dizel ve benzinli, binek ve ticari araçlarda, fazla motor yağ tüketimini önlemek için subap

keçesinin malzemesi olarak da seçilmektedir. FKM özellikle solvent ve ozon dayanımı ile otomotivde yakıt hortumlarında iç katman olarak idealdir. Kablo ve tel ızalasyonu olarak kullanımı da vardır.

2.3.2.6 Silikon kauçuk (VMQ)

Zincir yapısı değişik kombinasyonda ve kararlı “Si” ve “O” elementinden oluşan, silisyuma farklı hidrokarbon yan grupların bağlandığı polimerik yapıdır. Silikon polimerleri veya polisiloksan olarak da adlandırılır. Şekil 2.24’te silikon kauçuğun yapısı verilmiştir (Graves ve Rackaitis, 2017, s. 1483).



Şekil 2.24 : Silikon kauçuk yapısı

Silikon kauçuk (VMQ), diğer kauçuklarda olmayan birçok özelliğe sahiptir. Çoğunlukla peroksit ile veya platinyum kompleks ile kürlenmektedir (Heiner ve diğ, 2012).

VMQ Si-O yapısından dolayı mükemmel bir termal özelliğe sahiptir. Zincirler arasındaki bağların zayıf olması sebebiyle de malzemenin mekanik dayanımı düşüktür ancak kararlı bir yapısı vardır (Oral, 2014).

Seçilen yan gruplar ile; birbirlerinden ayırt edilecek çok özel özellikler kazandırılır. Bilinen en genel yan grup dimetil yapısıdır. Küçük miktarda metil yapısı çapraz bağ oluşmasını sağlamak için vinil grubu ile yer değişir (Graves ve Rackaitis, 2017, s. 1483). Fenil grup düşük sıcaklık özelliğini iyileştirmek için kullanılır. Zincirdeki fenil grup fazla yer işgal eder ve kristalleşmeyi rahatsız eder. Hacimli fenil yan grupları ile T_g sıcaklığı yükselir. Fakat benzer gruptaki bozulmalar, düşük sıcaklık özelliği için kritik olan kristallenmeyi düşürür veya önler. Erime sıcaklığının altında kristalleşebilir.

Zincir yapısının esnek olması nedeniyle T_g si düşüktür. Bazı polimerler için T_g yaklaşık -110°C’dir. T_g’nin düşük olması da düşük sıcaklık performansını artırmaktadır. -60°C’ye kadar düşük sıcaklıklarda yüksek elastikiyet gösterir. Servis sıcaklığı 180 °C üzerindedir. (Nuyken ve diğ, 2017, s. 486). Düşük aktivasyon

enerjisi nedeniyle vinil grup bulunması ile kürlenme süresi d  er. Vinyl ve methyl grubun oranının değişmesi çapraz bağ yoğunluğunuda değiştirir.

Silikon kauçuklar, hazırlanmasında kullanılan yardımcı malzemelere göre aşağıdaki şekilde adlandırılırlar (Heiner ve diğ, 2012).

- MQ: Polidimetil siloksan, polimer zincirinde metil grup bulunmasından dolayı vulkanizasyon zordur ve nadiren kullanılır.
- VMQ: Polidimetil ve vinil metil siloksan, polimer zincirinde vinil ve metil grupları içerir. Zincir yapısına (%0,5) vinil yan grubu ilavesi ile yapı doymamış yapıya dönüşür ve çapraz bağlanma özelliği kazanır.
- PVMQ: polimetil vinil fenol siloksan, Elastomer polimer zinciri metil, vinil ve fenol içerir. Yüksek ve düşük sıcaklık, alev ve yağ direnci vardır ve iyi esneklik gösterir. Otomotiv, elektrik ve elektronik endüstrisi, sağlık, gıda ve hava- uzay endüstrisinde kullanımı vardır.
- FVMQ: triflorpropilmetil / vinilmetil siloksan. Elastomer polimer zinciri; flor, vinil ve metil grubunu içerir. Florlu silikonlar, metil grubun triflor propil ile yer değişmesi ile üretilir. FVMQ flor içeriği nedeniyle, VMQ kauçuğa göre daha iyi; yağ, yakıt ve solvent direnci gösterir. Düşük sıcaklık dayanımı iyidir ve m kemmek esneklik gösterir. Maliyetleri VMQ'den oldukça yüksek olduğu için daha prestijli alanlarda kullanılır. Genellikle havacılık ve uzay endüstrisinde, jet ve otomobil yakıtları, solvent ve motor yağları ile temas halinde kullanılır.

VMQ  alı ma sıcaklığı -60 C-225 C arasındadır. Özel formülasyonlar ile 300 C'ye kadar çıkan sıcaklıklara dayanıklı silikon kauçuklar vardır (Nuyken ve diğ, 2017, s. 486).

Silikon kauçuğun fiyatı yüksek olmasına rağmen 40 yılı aşkın zamandır, ısı direnci ve geniş sıcaklık aralığında özelliklerini korumasından dolayı farklı uygulamalarda kullanılmaktadır. Son yıllarda silikon teknolojisi ciddi avantajlar sunmakta ve oldukça yüksek seviye bilgiyide içerisinde bulundurmaktadır.

VMQ kauçuk uygulamada avantajlı  zellikleri (Graves ve Rackaitis, 2017, s. 1484):

- Ya lanma, ozon, hava ve nem, motor ve şanzıman yağlarına dayanımı güçlüdür.
- Yüksek sıcaklıklarda iyi performans sergiler.

- Yüzey özellikleri diğer kauçuklardan farklı olup, kaygan, yağlıdır.
- Yüzey gerilim enerjisi düşüktür, yapışmazdır ve su itici özelliktedir.
- Mekanik özellikleri sıcaklıktan etkilenmez.
- Elektrik ızalasyon özelliği çok iyi ve kararlıdır.
- Yüksek ışıık geçirgenliği ve düşük reflaktans özelliğine sahiptir.
- Kimyasal inert özelliğinden dolayı, biyomedikal malzeme olarakda insan vücuduna uyumludur.
- Nükleer endüstri için yüksek enerji radyasyonuna dayanımı iyidir.

VMQ kauçuk uygulamada dezavantajlı özellikleri (Hanhi ve diğ, 2007):

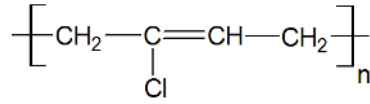
- Düşük gerilme katsayısı ve aşınma direncinin zayıf noktasıdır. Yırtılma dayanımı vasattır, ancak yapıya silika dolgu katılarak bu özellik iyileştirilebilir.
- Flor elastomerlerine göre hidrokarbon çözücülerden daha çok etkilenir.
- Konsantre asitler ve alkali kimyasallar, petrol yağları, yakıt ve buhar (>120°C) ortamında düşük performans sergiler.
- Alev alma dayanımı iyi değildir.

Otomotiv sektöründe; araç havalandırma grubu hortumlarında, içerisinden yağ ve sisli hava geçmesi ve yüksek ısı dayanımı sebebiyle kompresör çıkışında, VMQ hortumlar kullanılmaktadır. Yağ emme özelliğinden dolayı, sürtünmeyi azaltıp, aşınmayı önleyeceğinden dolayı sızdırmazlık malzemesi olarak, oring, conta, diyafram, koruyucu bot ve körükleri, baskı silindiri olarak kullanılır.

Ek olarak, yapıştırıcı içerisinde ve yapıştırıcı uygulamalarında, poliüretan, poliester ve epoksi dökümler için kalıp yapımında kullanılır. İnert özelliğinden dolayı medikal uygulamalarda ve ilaç sektöründe tercih sebebidir. Ameliyat implantları, pansuman malzemesi olarak kullanımı vardır. Gıda sektöründe kullanılmak üzere geliştirilen silikon kauçuklar de mevcuttur. Tel ve kablo ızalasyonunda kullanımı vardır.

2.3.2.7 Kloropen kauçuk (CR)

Şekil 2.25'te genel yapısı verilen CR kauçuk; ilk sentetik kauçuklardandır ve 1932 de ilk kez ticari amaçla kullanılmıştır.



Şekil 2.25 : Kloropen kauçuk yapısı

İlk kloropen monomeri asetilen ile hazırlanmıştır. Günümüzde ise, daha güvenli ve kolay olduğu için bütadienden sentezlenmektedir. Serbest potasyum persulfat başlatıcı olarak kullanılarak, emülsüyon polimerizasyonu ile üretilmektedir. Polimerin ana komponenti trans 1-4 birimidir. CR vulkanizasyonu için, çoğunlukla ZnO ve MgO karışımları kullanılır.

Kloropen kauçuk özel bir elastomerdur ve özellikle zorlu şartlar için kullanılır. -40°C ile 100°C termal sıcaklıkları arasında çalışır. Bu kauçuk parçaların en belirgin özelliği, hava ve ozon direnci, iyi dinamik özellikleri ve yüksek klorlu içerik üretimlerinde alev alma direncine sahip olmalarıdır. Bazı CR türleri kristalleşir ve yapıştırıcı olarak kullanılır. En çok bilinen kullanım alanı dalış kıyafetleridir ve Dupont firmasının Neopren ürünü olarak bilinir (Nuyken ve diğ, 2017, s. 486).

Kloropen kauçuklar polimerizasyon sırasında polimerin molekül ağırlığını kontrol etmek için mekanizmalarına göre G ve W tiplerine ayrılabilir. G tipinde; kükürt ile kürleşme sırasında hızlanma gerektirmediğinden, kloropen ile kopolimerleşir. G tipi kauçuklar, biraz daha az yaşlanma dayanımına sahiptir, fakat rezilyansı, W tipinden daha iyidir. W tipi CR kauçukların hızlandırıcılara ihtiyacı vardır. Metal oksitler uygun hızlandırıcılardır. Kükürt ile vulkanizasyon gerçekleşmez. W tipi kauçuklar; G tipine göre daha iyi yaşlanma ve termal direncine sahiptir (Hanhi ve diğ, 2007).

Molekül ağırlığı düşük olan CR kauçuklar, çizgisel bir yapı oluşturarak, kauçuğun işlenmesini kolaylaştırırlar. Molekül ağırlığı yüksek olan CR kauçuklar ise, dallanmış bir yapı gösterirler ve bu durum işlenebilme zorlukları oluşturur (Savran, 2001).

CR kauçuk uygulamada avantajlı özellikleri (Nuyken ve diğ, 2017, s. 486):

- İyi aşınma, yırtılma mukavemeti ve rezilyans gösterir.
- Güneş, ozon ve hava koşulları ve birçok kimyasala karşın iyi direnç gösterir.
- Mükemmel fiziksel tokluk gösterir.
- Düşük kalıcı deformasyon özelliği sergiler.
- Su, amonyak, silikon ve yüksek analinli yağlar ile gresler performansının yüksek olduğu alanlardır.

- Mükemmel metal yapışma mukavemeti sergiler.
- Geniş servis sıcaklık aralığı sunar.

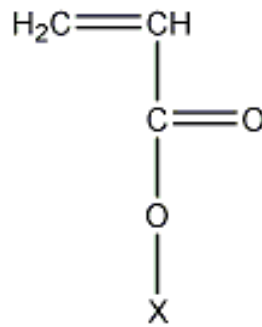
CR kauçuk uygulamada dezavantajlı özellikleri (Brady ve Clauser, 1977, s. 270):

- Kolay alev alma özelliği vardır.
- Yüksek sıcaklık ortamlarında sertliği artmaktadır.
- Keton, ester, eter, aromatik ve klorlanmış hidrokarbonlarda yüksek şişme özelliği sergiler.
- Fiziksel özellikleri düşüktür.

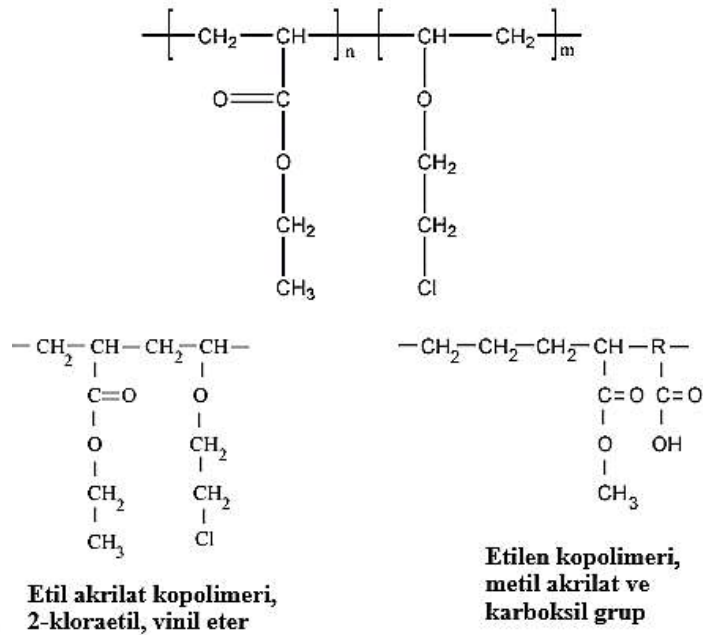
R12 ve R22 gibi eski gaz sistemi ile çalışan soğutucularda ve klima sistemlerinde kullanılır. Cam sileceklerinde, aşınma performansı ve kalıcı deformasyon gerektiğinden, EPDM+CR uygulamaları vardır (Oral, 2014). Konveyör bant, hortumları, kablo ve tel izolasyonu, conta ve ayakkabı tabanı uygulamalarında kullanılmaktadır.

2.3.2.8 Poliakrilat kauçuk (ACM)

ACM kauçuk, yağ, ısı ve atmosferik koşullara dayanımı yüksek bir malzeme olarak öne çıkmaktadır. Şekiller 2.26 ve 2.27’de gösterilen katalist yapısından oluşan poliakrilat kauçuk; etil ve metil akrilatları gibi akrilik esterlerden ve reaktif pişirici monomerinin (karboksilik asit veya kloroetil vinyl ether) sisteminin katılması ile hazırlanır (Hanhi ve diğ, 2007). Emülsiyon veya çökeltme polimerizasyonu ile üretilir. Emülsiyon polimerizasyonunda persülfat tuzu ve redoks sistem katalist görevi görürken, çökeltme polimerizasyonunda; peroksit katalist olarak görev alır. Genel vulkanizasyon ajanları; metilendianilin veya heksametilendiamin karbonattır. Katalist olarak da kükürt kullanılır (Hanhi ve diğ, 2007).



Şekil 2.26 : Akrilat yapısı



Şekil 2.27 : Akrilat kauçuk yapısı örnekleri

ACM kauçuk, yüksek sıcaklık (<150°C) uygulamalarında, daha pahalı olan FKM, VMQ ve FVMQ malzemelerin yerine geçen popüler bir malzeme halini almıştır. Tipik çalışma sıcaklığı -10°C ile 150°C arasındadır. Kısa süreli olarak en fazla 175°C’de çalışabilir. En sık kullanılan ACM monomerleri Çizelge 2.2’de verilmiştir (Hanhi ve diğ, 2007).

Çizelge 2.2 : Akrilat monomerleri.

Monomer	Monomer Yapısı
Etilakrilat	C ₂ H ₅
Bütülakrilat	C ₄ H ₉
Metoksi etilakrilat	C ₂ H ₄ OCH ₃
Etoksi etilakrilat	C ₂ H ₄ OC ₂ H ₅

ACM kauçuk uygulamada avantajlı özellikleri (Savran, 2001):

- Mükemmel derecede, ozon, gün ışığı ve havada bozunma direncine sahiptir.
- Çok iyi sıcaklık dayanımı ve ısıl yaşlanması vardır. Yüksek sıcaklıklarda düşük kalıcı deformasyon gösterir.
- Yağlama yağlarına, greslere, petrol esaslı hidrolik ve yüksek basınçlı yağlar ile alifatik solventlere direnci iyidir.
- İyi elastiklik ve mükemmel bükülme direnci sergiler.
- Düşük gaz geçirgenliği vardır.
- Yakıt direnci ve düşük sıcaklık dayanımı vardır.
- İyi elektrik özelliği gösterir.

ACM kauçuk uygulamada dezavantajlı özellikleri

- Kuru şartlarda ve sulu ortamlarda kullanımı uygun değildir.
- Alkali ve asidik direnci zayıftır.
- T_g 'sinden (-22°C) dolayı düşük sıcaklıklarda kullanılmaz.
- Mekanik dayanım açısından çok kuvvetli bir malzeme değildir.
- Hızlı yanar.

Otomotiv sektöründe özellikle yağlama yağları ve sıcaklık dayanım özelliği ile; lastik rondela, conta, sızdırmazlık keçeleri, hortum uygulamalarında kullanılır. Havalandırma grubu hortumlarda, içerisinden yağ ve sisli hava geçmesi sebebiyle ACM kauçuk tercih edilir. Yüksek ısı dayanımı sebebiyle kompresör çıkışında ACM ya da MVQ kullanılmaktadır (Oral, 2014). Tekstil, kablo kaplamalarında, yapıştırıcı ve boya formülasyonu diğer uygulama alanlarındandır.

2.3.2.9 Etilen akrilik kauçuk (AEM)

Etilen akrilik kauçuk 1975 yılında Dupont firması tarafından geliştirilen; düşük ve yüksek sıcaklık dayanımı sergileyen, yağlara, soğutma sıvıları, asitlere, inorganik ve atmosferik ajanlara karşı direnci yüksek bir kauçuk türüdür. Ticari ismi Vamac'dır ve bu isimle ile tanınır. Etilen ve akrilik monomerden oluşan sentetik kauçuktur. Etilen düşük sıcaklık dayanımı artırırken, akrilik de yağ dayanımı geliştirir.

AEM elastomeri, büyük kısmını oluşturan metil akrilat ve pişirici monomerinden oluşan terpolimer ile, etilen ve metil akrilattan oluşan dipolimer olmak üzere iki kısma ayrılır. Terpolimer; diamine ile kürlenirken, dipolimer organik peroksit ile kürlenir. Bütün AEM elastomerleri metil akrilat monomer tortusu içerir. Tipik tortu seviyesi, ağırlıkça %0.15 kadardır. Bu monomerin büyük bir kısmı, proses ve kürlenme boyunca kaybolur ve bitmiş üründe çok az miktarda kalır (Hanhi ve diğ, 2007).

Amin kürlü terpolimer kalıcı deformasyonu, postkür sonrası mükemmel direnç sergilerken, peroksitli kürlenme postkürlü veya postkürsüz zayıf kalıcı deformasyon sergiler. Peroksitli AEM dipolimeri, kür monomeri içermediğinden, terpolimer ile kıyaslandığında daha kabul edilebilir kalıcı deformasyon sergiler (Hanhi ve diğ, 2007).

AEM kauçuğun düşük sıcaklık esnekliği, kullanılan ester plastikleştiricileri ile artar. Yüksek metilakrilat plastikleştiricili AEM kauçuklar, normal metilakrilat seviyesindeki AEM kauçuklara göre daha az esneklik performansı sergiler. AEM kauçuk genellikle NR, NBR, CR, EPDM, and SBR' den daha pahalıdır.

AEM kauçuk; tipik NBR ve CR kauçuğa karşı geliştirilen, yırtılma ve ozon dayanımı NBR'den üstün bir kauçuktur. ACM'ye benzer mekanik özellikler sergilerken, düşük sıcaklık ve esneme özelliği ACM kauçuktan daha iyidir. Çalışma sıcaklığı, -40°C ile 175°C termal ısı aralığında kullanımı uygundur.

AEM kauçuk uygulamada avantajlı özellikleri

- Yüksek sıcaklıklara, mineral yağlara ve servis yağlayıcılarına mükemmel dayanım sergiler.
- Ozon, hava koşullarına ve suya karşı üstün özellik sergiler.
- Geniş sıcaklık aralığında; üstün titreşim sönümleme, yırtılma ve aşınma dayanımı sergiler.
- Mekanik mukavemeti iyidir.
- Düşük sıcaklık esnekliği iyidir.
- Çok iyi kalıcı deformasyon direnci sergiler.
- Düşük gaz geçirgenliği vardır.

AEM kauçuk uygulamada dezavantajlı özellikleri:

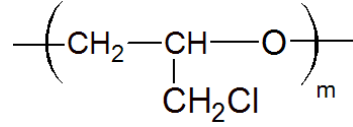
- Petrol, keton, fren sıvıları, aromatik hidrokarbonlar, konsantre kimyasallar ve esterler performansının düşük olduğu alanlardır.

Otomotiv, havacılık, kimyasal proses endüstrisinde, hortum, conta, sızdırmazlık, tel ve kablo alanlarında kullanılır. Basınç altında; çalışma sıvılarına direnci ve sızdırmazlık özelliğini korumasından dolayı; motor ve şanzıman sızdırmazlık parçaları olarak tercih edilir. Genellikle şaft dudak keçelerinde ve otomotik şanzıman sıvılarında çalışan keçelerde kullanılır.

2.3.2.10 Epiklorhidrin kauçuk (ECO)

Epiklorhidrin kauçuk birçok özellik bakımından NBR kauçuğa benzer, ancak daha iyi sıcaklık, mineral yağ dayanımı ve geliştirilmiş düşük sıcaklık esneklik özelliği vardır ve daha kolay işlenebilir. Şekil 2.28'de kimyasal yapısı verilen ECO kauçuk;

aluminyum alkil, su ve asetil aseton bileşikleri katalisterli kullanılarak solusyon polimerizasyonu ile üretilir (Savran, 2001).

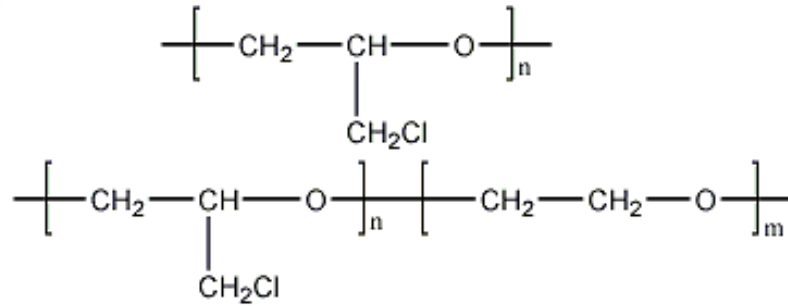


Şekil 2.28 : ECO kimyasal yapısı

3 farklı tip ECO elastomeri vardır:

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

Şekil 2.29’da gösterilen; ECO ile CO arasındaki en büyük fark soğuk dayanımı ve esneklik özelliğidir (Hanhi ve diğ, 2007). ECO kauçuk geniş sıcaklık aralığında çok iyi esneklik özelliği sergilerken, CO kauçuk sadece yüksek sıcaklıklarda esnektir. Bu neden ile ECO kauçuk, CO kauçuğa göre daha geniş alanda kullanılır. Terpolimer, kükürt ve peroksit ile pişirilir. Çalışma sıcaklığı -35°C ile 120°C arasındadır. Kısa süreli olarak 150°C’ye kadar sıcaklıkta çalışabilir.



Şekil 2.29 : CO ve ECO kauçuk yapısı

ECO kauçuk uygulamada avantajlı özellikleri (FKM Rubber Compounds, t.y.):

- Mükemmel ozon ve hava direnci vardır.
- Yapıdaki Cl ileriği ile yağ, yakıt ve kimyasal direnci gösterir.
- İyi kalıcı deformasyon ile sıcaklık ve solvent dayanımı sergiler.
- Düşük gaz geçirgenliği vardır.
- Asit ve alkali ortamlarda dayanımı iyidir.
- Çok iyi dinamik özellik gösterir.
- Alev dayanımı iyidir.

ECO kauçuk uygulamada dezavantajlı özellikleri:

- Oksitleyici ajanlar, klor, alkol, ester, keton ve fosfat ester bazlı hidrolik akışkanlar gibi bazı genel polar solventler çalışması için uygun değildir.
- Zayıf elektrik iletkenliği ve düşük aşınma direnci sergiler.
- Aşındırıcılık özelliği nedeniyle metaller ile birlikte korozyona sebep olabilir.
- Genel olarak düşük sıcaklık uygulamaları için uygun değildir.

ECO kauçuk; daha çok otomotiv sektöründe, sızdırmazlık keçesi, oring, conta, hortum, kablo koruyucu ve kayış olarak kullanılır. ECO kauçuk, kauçuk yapıştırıcıları için önemli bir içerik malzemesidir. Elastomer sınıfları ve kauçuk bileşiklerinin genel özellikleri Çizelge 2.3'te belirtilmiştir.

Çizelge 2.3 : Elastomer sınıfları ve kauçuk bileşiklerinin genel özellikleri.

	NR	SBR	NBR	EPDM	FKM	VMQ	CR	ACM	AEM	ECO
Kalıcı deformasyon	1	2	1	2	1	2	2	4	2	1
Rezilyans	1	2	2	2	2	2	2	3	2	1
Yırtılma mukavemeti	1	3	2	2	2	4	2	3	2	2
Isıl yaşlanma dayanımı	3	3	3	2	1	1	3	1	1	2
Ozon dayanımı	4	4	4	2	1	1	2	2	1	1
Yağ ve gres dayanımı	4	4	2	4	1	3	2	1	3	1
Yakıt dayanımı	4	4	4	4	2	4	4	1	4	2
Gaz sızdırmazlığı	3	3	2	3	2	4	2	3	2	2
Aşınma dayanımı	1	1	2	2	3	4	2	4	2	3
Su ile şişme direnci	1	1	2	1	2	1	3	2	2	2
Malzeme maliyeti	1	1	1	2	3	3	2	3	4	2
Minimum çalışma sıcaklığı	-55	-30	-25	-51	-30	-60	-45	-50	-40	-40
Maximum çalışma sıcaklığı	90	105	100	150	205	200	100	150	100	135
T _g	-75	-65	-45	-60	-50	-125	-45	-44	-40	-26

Sıcaklık °C; 1: çok iyi; 2: iyi; 3: ortalama; 4: zayıf

2.3.3 Kauçuk karışımı ve hazırlanması

Kauçuk karışımı, kauçuğun çalıştığı yerde istenilen özelliklerini sergilemesi için, kauçuk polimerleri ve diğer yardımcı malzemelerden oluşan bir reçetedir.

Kauçuk ürünlerin fonksiyonlarını başarılı şekilde yerine getirmesi, doğru polimerler seçimi ile kauçuk kimyasalları ve dolgu maddelerinin uygun oranda karışmasına bağlıdır (Öztürk, 2008). Bu amaç için uygun olarak seçilmiş ve birbirleriyle oransal bir bütünlük sağlamış malzemelerin karışımı kauçuk reçetesi veya kauçuk formülü olarak isimlendirilir.

Kauçuk karışımında, elastomer veya elastomerlerin toplamı 100 olacak şekilde reçete hazırlanır. Elastomer dışındaki tüm malzemeler phr olarak reçeteye konur. Phr " parts per hundred of rubber " yani, "yüz kısım kauçuk" olarak tanımlanır (Öztürk,

2008). Bir kauçuk karışımı (hamuru) genellikle ağırlıkça %40-50 oranında kauçuk polimerini içerir. Bir karışımın tipik içeriği Çizelge 2.4'te verilmektedir.

Çizelge 2.4 : Tipik kauçuk kompozisyonu.

Hammadde	Miktar (phr)
Polimer	100
Dolgular	30-60
Yaşlanma önleyiciler	1-3
Yağlar	5-30
Vulkanizasyon ajanları	5-10

Kullanılabilir ilk kauçuk formülasyonu, Charles Goodyear tarafından, kükürt pişiricili NR kauçuk ile hazırlanmıştır. Kauçuk karışımı geliştirmek için, hamur için gerekli özellikleri belirleyebilecek malzeme, kimyasal karışım hazırlama bilgisi ve bu konuda deneyim gereklidir (Graves ve Rackaitis, 2017, s. 1469).

Tipik bir kauçuk karışımı; kauçuk polimeri, çapraz bağlanmayı sağlayan pişirici malzemeleri, karışımı takviye etmek ve / veya ucuzlatmak için kullanılan dolgu maddeleri, hamura işlem prosesinde yumuşaklık vererek, daha sonra da istenilen esnekliği ve düşük sıcaklık esnekliğini kazandıran plastikleştiriciler, gerek işleme esnasında gerekse parçanın kullanımı sırasında, malzemeyi bozulmaktan koruyan stabilizörler ihtiyaç durumuna ve miktarına göre karışıma eklenir. Kauçuk katkılarının asıl amacı; çalışacak olan malzemenin özelliklerini iyileştirmektir. Eklenen katkılar, elastomer ile fiziksel veya kimyasal olarak etkileşimde bulunur (Nuyken ve diğ., 2017, s. 485). Uygun dolgu ve katkılar olmadan kauçukların mekanik ve termal özellikleri yeterli derecede sağlanamayacağından, endüstriyel uygulamaları sınırlı kalacaktır.

Bir kauçuk karışımı hazırlanırken aşağıda ifade edilen özelliklerin kazandırılması beklenir.

- Bitmiş ürün olarak çalışacağı ortamda; mekanik, kimyasal, termal, elektriksel vb. istenen özellikleri taşıması.
- Karışımın hazırlanma ve vulkanizasyon sırasında uygulanacağı proses, kalıp ve makinelere uygun olması.
- Hazırlanan karışımın maliyetinin rekabet edebilecek seviyede olması.

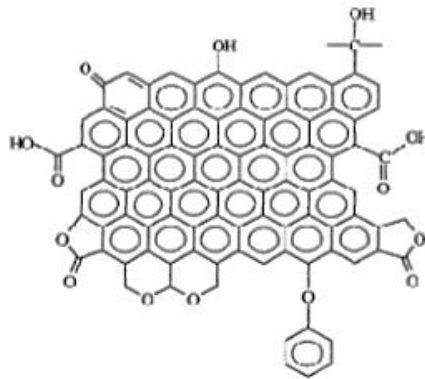
Kauçuk karışımını oluşturan katkı maddeleri sırasıyla verilmiştir.

2.3.3.1 Dolgu maddeleri

Dolgu maddeleri; kauçuk formülasyonuna; maliyet düşürmek, mekanik özellikler kazandırmak ve işlenebilme özelliklerini geliştirmek için kuru toz halinde katılan çok küçük tane boyutlu maddelerdir. Dolgu maddeleri inorganik ya da organik yapıda olabilir. Dolgu maddeleri, ilk kez doğal kauçuğun mastikasyonu yapılarak, bu maddeleri bünyesine alabileceği tespit edildikten sonra kullanılmaya başlanmıştır (Erkek, 2007).

Dolgu maddeleri genel olarak kauçuk karışımının sertliğini ve hacmini artırır. Eğer elastomerden daha ucuz dolgu kullanılırsa daha uygun maliyetli kauçuk parçalar üretilir. Karbon siyahı silika gibi aktif dolgular (reinforcing agents) olup, elastomer ile etkileşime girerlerse; parçanın kopma mukavemeti, aşınma ve yırtılma direncinde büyük gelişmeler olur. Bu dolguların partikül büyüklüğü 10-100 nm arasında değişir. Geleneksel kauçuk dolguları maximum %25 oranında kullanılır (Sima ve Akbar, 2016).

Karbon siyahı yarı grafit yapısında amorf bir karbondur (Semaan ve diğ, 2001). Yüzey alanı-hacim oranı yüksek bir maddedir. Karbon siyahı taneleri, birbirlerine zincir şeklinde bağlanarak, yığınlar oluştururlar. Yığılma ne kadar fazla ise, yapı o derece yüksektir. Karbon siyahının üzüm salkımı şeklindeki yapısı Şekil 2.30'da gösterilmiştir (Öztürk, 2008).



Şekil 2.30 : Karbon siyahının yapısı

Karbon siyahı, sıvı ve gaz hidrokarbonların ısı ile parçalanması sonucunda elde edilir. Petrol kökenli olmasından ötürü karbon siyahı kirliliğe sebep olur ve kauçuğa siyah rengini verir. Doğal ve sentetik kauçuklar için uygun olup, kolay dispers olur. Geri dönüşüm işlemi sonucunda özellikle lastik endsüstirinde, kauçuk miktarının %25-30 kadarı (işleme giren lastiğin cinsine göre) karbon siyahı olarak geri

kazanılır. Piroliz işlemi sonucu ortaya çıkan karbon siyahı piyasa karbon siyahına göre daha ucuz maliyetli olduğundan dolayı belirli üretim alanlarında dolgu ve katkı malzemesi olarak kullanılması için çok uygundur. Karbon siyahı, ürün yapısı ve tanecik boyutuna göre; sert ve yumuşak olmak üzere ikiye ayrılarak sınıflandırılır. Lastik endüstrisinde; bazı özellikleri iyileştirmek için, karbon siyahı ve silika ile etkileşimde bulunan yan grupları içeren polimer geliştirilmektedir.

Kaolin, talk pudrası, kalsiyum karbonat, kil, silikalar, silikatlar, çinko oksit gibi diğer dolgular (fillers or non-reinforcing agents) ise, malzemenin maliyetini düşürür ve rengini değiştirir (Nuyken ve diğ, 2017, s. 485). Partikül büyüklüğü 1,000 and 10,000 nm arasında değişir.

Dolgu maddesi ve polimer arasında bağlanmanın iyi olması, dolguların yüzey enerjisi ile ilgili olup, polimerin yüzey enerjisine eşit ya da daha fazla olmalıdır. Ara yüzeyler arasında London etkileşimleri, hidrojen bağları, lewis asit-baz ve diğer enerjik etkileşimler yüzeyde adsorpsiyonu sağlar ve kauçuk yüzeyine bağlanmış olur (Öztürk, 2008).

Spesifik gravite, tanecik büyüklüğü, yüzey alanı ve kimyasal yapısı kimyası dolgu maddelerinin özelliklerini belirleyen başlıca özellikleridir.

Spesifik gravite: Kauçuk karışımından hazırlanan nihai ürünün ağırlığının belirlenmesi bakımından önemlidir. Yüksek spesifik graviteye sahip dolgu maddesi içeren bir ürünün, daha düşük spesifik graviteye sahip dolgu maddesine göre, daha fazla dolgu maddesi harcaması gerektiği için ağırlığı da daha fazla olacaktır.

Tanecik büyüklüğü ve dağılımı: Dolgu maddesinin partikül şekli, boyutu ve karışım içerisinde sergileyeceği dağılım, hamurun özelliklerini ciddi şekilde etkilediği için önemli faktörlerdendir. Dolgu maddelerinin tane büyüklüğü 1-5000 nanometre arasında değişmektedir. Kauçuğu güçlendirme özelliği içerenler, 1-100 nanometre arasında değişen tane büyüklüğündedir (Erkek, 2007).

Yüzey alanı: Dolgu maddesinin kauçuğu güçlendiren bir özelliğidir. Yüzey alanı; tanecik büyüklüğünün ve gözenekli yapısının bir fonksiyonudur. Yüzey alanı, kaç gram dolgu maddesinin yüzeyinin bir metrekare olduğunun ifade eder. Tane büyüklüğü küçüldükçe, yani yüzey alanı arttıkça, kopma dayanımı, aşınma ve yorulma dayanımı artar, ayrıca tane büyüklüğü arttıkça karışımın işlenebilirliği

kolaylaşmasına rağmen fiziksel özellikleri arttırmak için tane büyüklüğünün küçük olması gerekmektedir (Boşnak, 2010).

Dolgu maddeleri sadece hamur karışım sırasında değil, vulkanizasyon proses sürecine de etki edeceği için; ısıldıkları zaman meydana gelen kütle kaybı, suda çözünen madde miktarı, kül miktarı, asidik veya bazik olması ile nem miktarı gibi özelliklerinin bilinmesinde fayda vardır.

Son yıllarda yapılan araştırmalarda; nanopartiküllü dolguların, çok az miktarda kullanıldığında bile aynı değerde fiziksel, mekanik ve termal özellikleri iyileştirildiği tespit edilmiştir (Sima ve Akbar, 2016).

2.3.3.2 Plastikleştiriciler (yumuşatıcılar)

Plastikleştiriciler; ana polimer yapısıyla uyumlu kısa zincir boyuna sahip makromoleküllerdir. Polimer ile kimyasal bağ yapmaz, makromoleküler arasına yerleşir. Uyumlu iyi olmayanlar zamanla yüzeye göç edebilir.

Plastikleştiriciler; kauçuğun sertliğini ve şişirme özelliklerini etkisini düşürür, Tg'sini düşürerek, düşük sıcaklık esneklik özelliğini iyileştirir ve fiziksel özelliklerinden elektrik iletkenliğini yükselterek aleve karşı direncini artırır (Nuyken ve diğ, 2017, s. 485). Aynı zamanda karışımın viskozitesinde düşürerek, vulkanize olmadan önce; karışımın akıcılığını sağlayarak, karıştırma ve ekstrüzyon proseslerinde kolaylık sağlar. Böylece proseslerde enerji tasarrufu sağlanır. İlave olarak da kauçuk hamuru oluşumunda karışımın kolaylaşmasını ve eklenen maddelerin homojen olarak karışmasını sağlarlar (Callister ve Rethwisch, 2012, s. 630).

En genel kullanılan plastikleştiriciler, petrol bazlı yağlar, esterler ve yağ asitleridir. Bu malzemelerin kauçuk ile uyumu ve viskoziteleri en kritik noktadır. Yeterli uyumluluğun sağlanamaması, plastikleştiricinin bileşiğin yüzeyine çıkmasına neden olacaktır. Kullanılan yağları; aromatik, naftenik ve parafinik yağlar olmak üzere üçe ayırabiliriz. Aromatik yağlar SBR kauçuk ile parafinik yağlara göre daha uyumludur. Aromatik yağlar koyu renklidir ve rengin kritik olduğu yerlerde kullanılmazlar. Naftenik ve parafinik yağlar renksizdir ve boya istenmeyen parçalarda kullanılır (Graves ve Rackaitis, 2017, s. 1469).

2.3.3.3 Hızlandırıcılar

Hızlandırıcılar; vulkanize edici kimyasallarla birlikte, vulkanizasyon hızını arttırarak vulkanizasyon süresini kısaltan kimyasallardır. Çoğu kez ürünün fiziksel özelliklerinde de bir iyileşme sağlarlar.

Artan miktarlarda kullanılan hızlandırıcılar, kür hızını kontrol ederek, çapraz bağ/kükürt miktarının yüksek olmasını sağlayarak, kükürdün daha etkin şekilde çalışmasını ve daha az kullanılmasını sağlarlar. Hızlandırıcılar yapısında kükürt ve nitrojen atomları içeren karmaşık organik kimyasallardır. Sterik asit ve çinko oksit genellikle hızlandırıcıların aktifleşmesini sağlamak için eklenir (Graves ve Rackaitis, 2017, s. 1469). Genelde en az 2 tip, 3 veya 4 tip hızlandırıcı bir arada kullanılabilir, önemli olan bu hızlandırıcıların değişik tiplerde ve dengeli bir biçimde seçilmelidir. Hızlandırıcı tipleri, kauçuğun ilk pişme (scorch) zamanını, vulkanizasyon süresini ve nihai ürünün de fiziksel ve yaşlanma özelliklerini etkiler. Hızlandırıcılar; yavaş hızlandırıcılar, orta hız hızlandırıcılar, yarı-ultra hızlandırıcılar ve ultra hızlandırıcılar olmak üzere kategorilere ayrılır. Hızlandırıcıların seçimi, diğer tüm karışım malzemelerinde olduğu gibi elastomerin cinsine ve beklenen performans özelliklerine bağlıdır.

2.3.3.4 Vulkanizasyon ajanları

Vulkanizasyon ajanlarının görevi; polimer zincirleri arasında çapraz bağlanmayı sağlayarak, ağsı zincir yapısı oluşturmaktır. Doymamış polimer grubu için kükürt, kullanırken, doymuş polimer grubu için peroksit kullanılmaktadır (Graves ve Rackaitis, 2017, s. 1469). En bilinen ve sık kullanıma sahip olan çapraz bağlama ajanı kükürttür.

Normal ve çözünmeyen olmak üzere iki çeşit kükürt kullanımı vardır. Normal kükürt sekizli halka yapısındadır. Sıcaklık ile çözünürlüğü arttırdığı için, vulkanizasyon öncesi karışım depolamalarında ön vulkanizasyona sebep olabilir. Yapı içinde serbest dolaşım olanağına sahip olduğu için zamanla karışımdaki homojen dağılımı bozulabilir. Çözünmez kükürt ise amorf yapıdadır ve depolama sırasında çözünmediği için ön vulkanizasyon sorunu ile karşılaşmaz ve karışımda homojen bir dağılım sağlanabilir (Öztürk, 2008).

Peroksit ve fenol formaldehit reçinelerinde kullanımı yaygındır. Peroksit, karbon - karbon bağlarını oluşturan karbon zincirlerine doğrudan bağlar oluşturur. Bu bağlar

kırılmak için daha fazla enerji alır, bu da genellikle bitmiş ürünlerde daha yüksek servis sıcaklıkları ve düşük kalıcı deformasyon sağlar. Bazı polimerler sadece peroksitler ile çapraz bağlanabilir. Peroksit, kükürt pişiricisine göre daha hızlı ancak daha pahalıdır. Yüksek radyasyon enerjisi ile çapraz bağlanmada özel bir prosestir.

2.3.3.5 Aktivatörler

Vulkanizasyon işlemini hızlandırarak, ağırlıklı olarak fiziksel özelliklere önemli derecede etki eden hızlandırıcıların, fonksiyonlarını en iyi şekilde yerine getirmeleri için, ilave katkılara ihtiyaçları vardır. Aktivatörler; hızlandırıcılarla karmaşık kimyasal yapı oluşturup, vulkanizasyon hızını artırarak, vulkanizasyon süresinin kısalmasına ve üründe istenilen fiziksel özelliklerin sağlanmasında yardımcı olurlar (Savran, 2001).

En önemli aktivatör malzemesi çinko oksittir. Kauçuk karışımı içerisinde kullanılma oranı genellikle 2-10 phr arasındadır. Çoğunlukla; üretimde 5 phr oranında kullanılır ve yüksek derecede aktive etme özelliğine sahiptir. Çinko oksit kullanımı ile hızlandırıcı kullanım oranının düşürülmesi mümkündür.

2.3.3.6 Yaşlanma önleyiciler (antioksidanlar)

Yaşlanma; elastomerlerin ışık ve oksijen ile etkileşimi ile zaman içinde performans özelliklerinin bozulmasına neden olmasıdır. Yaşlanma olayı ile kauçuğun kimyasal ve fiziksel yapısında değişimler oluşabilir. Kauçuk vulkanizatlar yaşlandıklarında kırılganlaşırlar. Özellikle kükürt, zamanla kauçuğun sertleşmesine ve fiziksel görünümünün bozulmasına sebep olur. Özellikle sentetik kauçuklarda yaşlanma, kırılma, sertleşme, renk bozulması gibi çeşitli durumlara yol açabilir (Dal, 2015).

Yaşlanma önleyiciler ile, polimer ağı arasında istenmeyen kimyasal reaksiyonların oluşmasını engeller. Antioksidanlar ve ışık stabilizatörleri, ışık ve oksijene bağlı yaşlanma süreçlerini geciktirebilir (Nuyken ve diğ, 2017, s. 485). En önemlisi, serbest radikalleri hapseden ve zincir kesilmesi ve çapraz bağlamayı önleyen antioksidanlardır. Antiozonatlar; çatlakların oluşmasını ve büyümesini etkileyerek, ozonun kauçuk üzerinde saldırısını önler. Antiozonanlar, materyalin kauçuğun yüzeyine difüzyonu ile çalışır, böylece koruyucu bir film sağlarlar. Wax bu amaç ile kullanılır (Graves ve Rackaitis, 2017, s. 1469). Buna örnek olarak, yeni satın alınan

lastiklerin yüzeyinin balmumu veya hafif bir bulanıklık gösterecek şekilde wax ile kaplı olması verilebilir.

Sanayide kullanılan yaşlanma önleyiciler de; arilaminler, fenoller ve fenolfosfitler olarak üç ana grupta toplanabilir. Amin türevleri en önemli gruptur. Leke verme, renk bozma özelliğine sahip olmakla birlikte, çeşitli yaşlanma etkilerine karşı çok iyi sonuç verirler. Aminler ve amin türevleri, çok kuvvetli antioksidanlardır. Isı ve tekrarlanan gerilme etkenlerine karşı iyi sonuç vermelerine rağmen, antiozonan değildirler. Fenol türevleri, Amin türevlerine göre daha zayıf koruyucu özelliğe sahiptir ve ozona karşı etkisi yoktur. Ancak leke verme özelliği olmadığından, açık renkli elastomerlerde kullanılırlar (Boşnak, 2010).

2.3.3.7 Proses yardımcıları (proses kolaylaştırıcılar)

Kauçuk malzeme üretimi; karışım hazırlama, mamulün oluşması ve depolama olarak bir seri işlemi kapsamaktadır. Bu işlemler sırasında yaşanan problemleri ortadan kaldırmak için proses yardımcıları (proses kolaylaştırıcılar) geliştirilmiştir. Proses yardımcıları; işlevleri yumuşatıcılara benzemesine rağmen, karışım içerisinde düşük oranda bulunmaları ve fiziksel özelliklere etkilerinin az olması sebebi ile farklılıklar göstermektedir. Proses yardımcıları kauçuğun işlenebilirliğini geliştiren bileşiklerdir.

Elastomerlerin optimal kullanımını ve güvenli bir şekilde işlenmesini sağlamak için geniş bir yelpazede katkı maddeleri mevcuttur. Amaçlanan uygulamaya bağlı olarak renklendiriciler, dağıtıcı maddeler, ıslatıcılar, yumuşatıcılar, şişiriciler, iticiler, kokular ve alev geciktirici gibi yardımcı malzemeler kullanılır. Çizelge 2.5'te kullanılan proses yardımcı malzemeleri, uygulama nedenleri ve örnekleri verilmiştir (Savran, 2001).

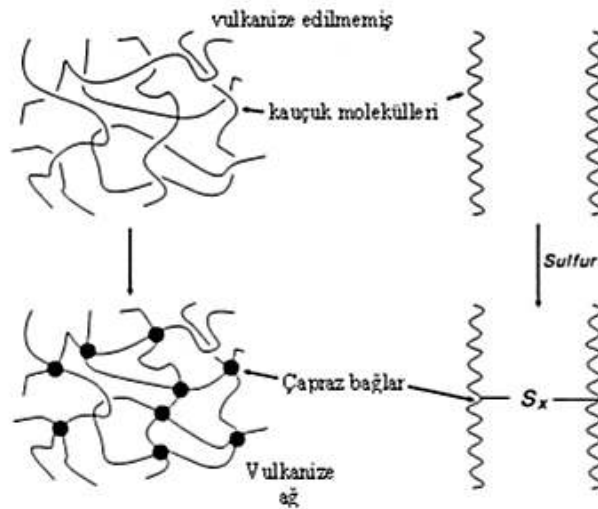
Çizelge 2.5 : Proses yardımcı malzemeler.

Proses Yardımcıları	Uygulamaları	Örnekler
Kimyasal peptizer	Zincir eksilmesi ile kauçuğun viskozitesini azaltır.	2,2'-Dibenzamidodiphenyl- disülfür
Fiziksel peptizer	İç yağlama ile kauçuk viskozitesini azaltır.	Çinko sabunları
Dispersiyon maddesi	Dolgu dağılımını iyileştirir, karıştırma zamanını ve enerjisini azaltır.	Mineral yağ, Yağ asidi esterleri Metal sabunlar /Yağlayıcı alkoller
Yağlayıcı madde	Karışımın akışını iyileştirir.	Mineral yağ, Yağ asidi esterleri Metal sabunlar /Yağlayıcı alkoller Yağ asit amidleri /Reçine karışımları
Homojenizasyon maddesi	Kauçuk karışımı uyumluluğunu artırır. Bileşik bütünlüğü geliştirir.	Reçine karışımları
Sertleştirici ajan	Karışımın sertliğini artırır.	Yüksek stiren reçine kauçuk, Phenolik reçineler, Trans-Polioktenamer
Kalıp ayırıcılar	Ürünün kalıptan çıkarılması kolaylaştırır. Kalıp kirliliğini azaltır.	Organik silikonlar, Yağ asidi esterleri, Yağ asidi amidleri, metal sabunlar

2.4 Vulkanizasyon

2.4.1 Vulkanizasyon mekanizması ve çapraz bağlanma

Vulkanizasyon prosesi, doğal kauçuk ve diğer elastomerleri çapraz bağlı polimerlere dönüştüren kimyasal bir süreçtir. Vulkanizasyon öncesi yüksek plastik özellikler sergileyen kauçuk, vulkanizasyon sonrası yerini geri dönüşümsüz olarak, yüksek elastik özelliklere bırakır. Şekil 2.31'de çapraz bağlanma reaksiyonu gösterilmiştir (Boşnak, 2010).



Şekil 2.31 : Polimerlerde çapraz bağlanma

“Vulkanizasyon”, “kauçuk kürlenmesi” ve “ apraz bağlanma” terimleri aynı fenomeni ifade eder. Çapraz bağlama, kimyasal veya fiziksel yöntem ile lineer bir polimerden üç boyutlu ağ yapısının oluşturulması işlemidir. Ağ yapısının oluşturulması, kauçukların elastomerik özelliklerinin üretilmesi için gerekli şartlardan biridir. Bu nedenle çapraz bağlama tekniği, kauçuk endüstrileri için önemli ölçüde önemlidir (Hashim ve Akiba, 1997).

Çapraz bağlanmanın malzeme özellikleri üzerinde önemli bir etkisi vardır. Camı geçiş sıcaklığı; polimer zincirlerinin hareketliliğindeki azalma ve çapraz bağlama sırasında sonsuz bir değere yaklaşan artan molar kütle nedeniyle artar. Malzeme mukavemeti yükselir. Molar kütledeki artış nedeniyle, makromoleküllerin çözünürlüğü azalır. Çapraz bağlama tamamlandığında, malzeme tamamen çözünmez hele gelir (Nuyken ve diğ, 2017, s. 478).

Elastomerlerin  apraz bağlanma özellikleri; vulkanizasyonu sağlayan malzeme miktarına, aktivitesine ve reaksiyon zamanına bağlıdır. Bu  zellik çapraz bağlanma yoğunluğu ya da vulkanizasyon derecesi olarak ifade edilir.

Kauçuk ısıtıldığında tekil polimer molekülleri arasında köprüler oluşur. Sıklıkla vulkanizasyon işlemini hızlandırmak için bir katalizör ve başlatıcı eklenir. Kullanılan en genel vulkanizasyon ajanı kükürttür. Çapraz bağlama işlemi oldukça karmaşık bir dizi reaksiyon içerir.

Çoğu kauçuk sistemi için, ağ; polimer eriyik haline getirildikten sonra oluşur. Çapraz bağlanma sonrası, malzeme kolayca işlenemez. Çapraz bağlanma, birleştirme veya kalıplama öncesinde meydana gelirse, malzeme jelleşmiş olarak adlandırılır ve kullanılamaz hale gelir (Graves ve Rackaitis, 2017, s. 1467).

Elastomerlerde gerçekleşen vulkanizasyon (kürlenme) işlemini kısaca aşağıdaki adımlar ile sıralayabiliriz. Her aşama önemli olup, bitmiş ürünün özelliklerini ve servis ömrünü etkiler.

- K r işlemi esnasında polimer önce jelleşme ve katılaşma fazlarından geçerek çapraz bağlanma prosesini tamamlar.
- Jelleşme noktasında zincirler arası kovalent bağlar oluşmaya başlamıştır.
- Jelleşme noktasında reçine sıvı halden kauçuğumsu hale (viskos sıvı) hale gelir.

- Katılma noktası ise, polimerin katı hale gelip, malzemenin büyük bir kısmının çapraz bağlanmış ve kürlenme reaksiyonunun çok yavaş ilerlemeye başladığı noktadır.

Vulkanizasyon işlemi, kalıp içerisine yerleştirilmiş metal parça üzerine (bazen metallsiz, sadece kauçuk hamuruyla) püskürtme presinin haznesinde eriyik halde bulunan hamur karışımının, kalıbın yollukları aracılığıyla, belirlenen sıcaklık ve basınçta altında kalıp içerisinde optimum süre bekletilerek gerçekleşmesidir.

Kauçuklarda çapraz bağlanma ile aşağıdaki özelliklerinde iyileşmeler olur (Hashim ve Akiba, 1997).

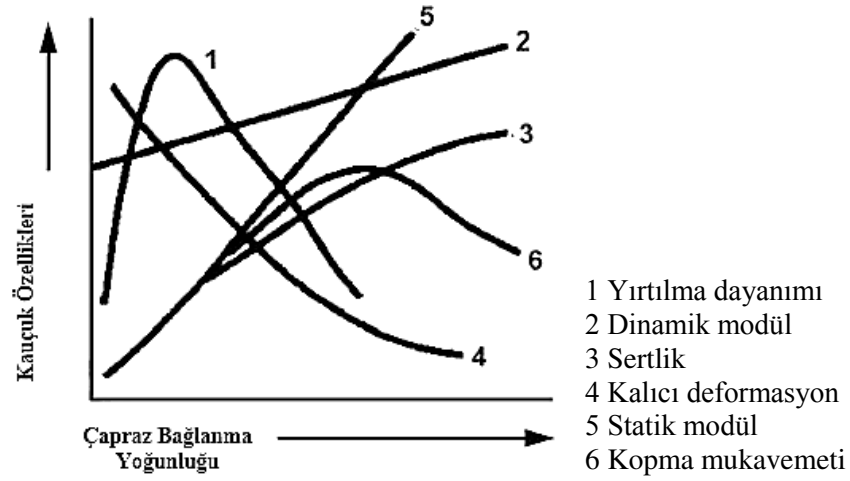
- Kalıcı deformasyon
- Baskı altında kalıcı deformasyon
- Isı stabilitesi
- Sertlik
- Kopma, aşınma ve yorulma dayanımı
- Çekme kuvveti
- Çözücülerde çözünme
- Esneklik

2.4.2 Çapraz bağlanma miktarının mekanik özelliklere olan etkisi

Vulkanize olmamış kauçuk, çok az sayıda çapraz bağ içerir ve yumuşak, yapışkan ve aşınma dayanımı zayıf haldedir. Elastiklik modülü, çekme dayanımı ve oksijen etkisi altında bozunmaya karşı direnci gibi özelliklerinin tamamı vulkanizasyon sonrası iyileşir.

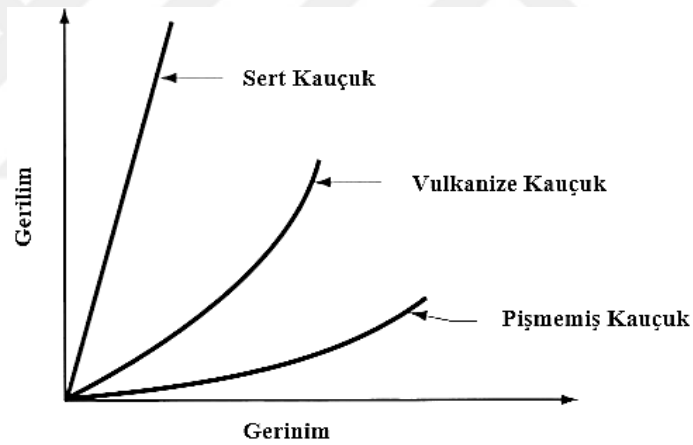
Kürleme zamanı arttıkça çekme mukavemeti, creep (sürünme) dayanımı ve modül artar iken, çekme uzaması azalmaktadır. Yüksek darbe dayanımı için optimum bir kürleme zamanı vardır.

Şekil 2.32’de gösterildiği gibi; çapraz bağlanma ile molekül ağırlığı artar iken, kırılabilirlik de arttığı için belli bir noktadan sonra darbe direnci düşmeye başlamıştır (Harper, 2006).



Şekil 2.32 : Vulkanizasyonun kauçuğun fiziksel özelliklerine etkisi

Bütün mekanik özellikleri optimize eden optimum bir çapraz bağlanma derecesi yoktur. Uygulamaya göre çapraz bağlanma seçilmelidir. Elastiklik modülü, çapraz bağ yoğunluğu ile doğru orantılıdır. Şekil 2.33'te gösterildiği gibi; çapraz bağlanma seviyesine göre gerilim ve gerinim eğrisi değişmektedir.



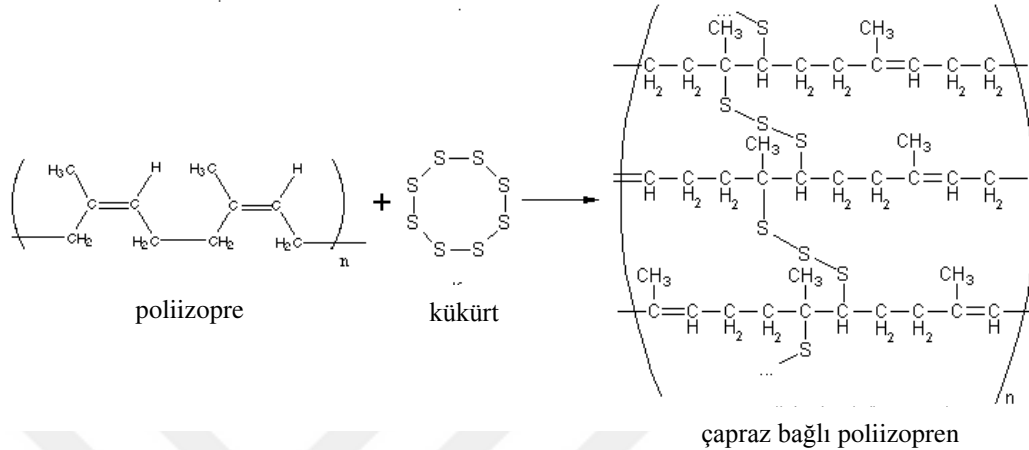
Şekil 2.33 : Kauçukların kurlenme durumuna göre gerilim ve gerinim eğrisi

2.4.3 Vulkanizasyon pişirici sistemleri

Vulkanizasyon işlemi için, kauçuk hammadde tedarikçileri en uygun karışımları ve pişirici sistemini tavsiye etmektedirler. Kauçuk reçetesi her firmanın kendisine özgü olduğu için, kauçuk malzeme üreticileri, kendi tecrübelerini de ekleyerek en uygun karışım ve pişirici sistemini belirlemektedir. Kauçuk endüstrisinde, küküt ve peroksit ve son zamanlarda radyasyon pişiricileri en sık kullanılan sistemlerdir.

2.4.3.1 Kükürt pişirici sistemi

Konvansiyonel vulkanizasyon işlemi kükürt bazlı bir kimyasalın makromolekül zincir yapısındaki C=C çift bağı bozmasıyla yapılır. Kükürt pişirici sistemi ile gerçekleşen çapraz bağlanma Şekil 2.34'te verilmiştir (Songur, 2017).



Şekil 2.34 : Doğal kauçuk kükürt ile çapraz bağlanma reaksiyonu

Kauçuk hamuru içerisinde; toz ve yağlı kükürt kullanılır. Saf olmadığı için sıvı kükürt kullanılmaz. Kükürt pişirici sistemi ile; daha iyi esneklik ve dinamik özellikler sağlamasına karşın daha kötü termal ve geri dönüşüm dayanımı sergilenir. Orta seviyede ısı, geri dönüşüm, esnek ve dinamik özelliklerle en iyi mekanik özellikleri elde etmek için orta seviyede hızlandırıcı ve sülfür olan sistemler kullanılır.

2.4.3.2 Peroksit pişirici sistemi

Kükürt vulkanizasyonu ile karşılaştırıldığında, peroksitler ile çapraz bağlanma nispeten basit bir işlemdir. Birçok tipte elastomeri çapraz bağlamak için çok çeşitli peroksitler kullanılabilir. Genel olarak diasil peroksitler, silikon elastomerlerin çapraz bağlanması için kullanılırken, ketal ve diakil peroksitler ise esasen dien ve etilen-propilen elastomerler için kullanılır. Peroksit çapraz bağlanmanın avantaj ve dezavantajları aşağıda özetlenmiştir (Bayram, 2016).

Peroksit pişirici sistemi avantajları (Hashim ve Akiba, 1997):

- Kısa çapraz bağlanma süresi
- İyi ısı ve yaşlanma direnci (C-C çapraz bağı daha kararlı)
- Düşük gerilim ve gerinim
- Düşük kalıp kirliliği

- Sulfür köprüleri olmadığı için şeffaf ürünler oluşturabilirler

Peroksit pişirici sistemi dezavantajları:

- Pahalı çapraz bağlanma ajanıdır
- Düşük mekanik ve ısıl yırtılma mukavemeti
- Yüksek ısı dayanımı için çok uzun kürleme zamanları gerektirir
- Daha yavaş kürlenme
- Antiozonlar ile düşük uyumluluk

2.4.3.3 Radyasyon pişirici sistemi

Kauçuğun radyasyon vulkanizasyonu kuru ve lateks her iki durumda da iyonlaşma ve ısı saçılması (irradiation) sergileyerek yapılır (Boşnak, 2010). Elastomerlerin radyasyon çapraz bağlama işleminin endüstriyel uygulamalarda giderek artan bir popülerlik kazanmaya başlamıştır. Radyasyon çapraz bağlamada, kürleme sırasında oksijenin ortadan kaldırılmasına, ek ısıl işlemlere (son kürlenme), genellikle pahalı, hoş kokulu olmayan ilave katkıları ile uçucu bozunma ürünlerine ihtiyaç yoktur (Marzec ve diğ, 2017).

Radyasyon pişirici sistemi avantajları:

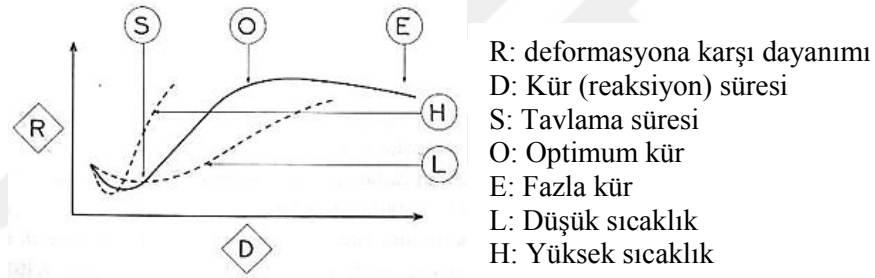
- Geleneksel yöntemlerle kıyaslandığında daha hızlı ve çok yönlüdür.
- Ortam sıcaklığında çapraz bağlanma gerçekleştirilmesi için daha az enerji sarf edilir.
- Tamamen kontrol edilebilir, düzenli ve ayarlanabilir çapraz bağlanma sağlanır.
- Çok iyi mekanik özelliklere ulaşılır.
- Bütün radyasyon pişiricileri ile yapılan çapraz bağlanmalar temiz teknolojidir.

2.4.4 Vulkanizasyon prosesini etkileyen faktörler

Vulkanizasyon prosesi, sabit basınç altında, belirli bir sıcaklık ve sürede gerçekleşen kimyasal bir süreçtir. Vulkanizasyon sırasında çapraz bağlanma; ısı, katalist veya hem ısı hem de katalist ile aktive ile sağlanan kürlenme işlemi sonucunda oluşur. Vulkanizasyon prosesini etkileyen faktörler aşağıdaki gibi özetlenmiştir.

Vulkanizasyon sıcaklığı, kauçuğun mekanik özellikleri, çapraz bağlanma yoğunluğu, tipi ile yapısı üzerinde belirgin etkisi olan, önemli bir parametredir. Termal ve oksidatif bozunmayı en aza indirmek için, vulkanizasyon mümkün olan en düşük sıcaklıkta yapılmalıdır. Ancak, proses verimliliğini arttırmak için daha yüksek kürlenme sıcaklıkları seçilebilir.

Vulkanizasyon süresi: Çapraz bağlanmanın en uygun şekilde tamamlanmasında etkili bir diğer faktörde vulkanizasyon süresidir. Vulkanizasyon süresi; kauçuk hamur reçetesi, seçilen pişirici sistemi ile vulkanizasyon sıcaklığına göre belirlenmektedir. Yeterli olmayan vulkanizasyon süresinde, kauçuk beklenen mekanik özelliklerini yerine getirecek şekilde kürlenmez ve halen yumuşak haldedir. Kürlenme sırasında kalıpta kirlilik bırakmaktadır. Fazla kürlenme süresi de; kauçuk parçaların çapraz bağlanmasını negatif yönde etkileyerek, gevrekliğe sebep olmaktadır. Şekil 2.35'te kauçuk üzerinde kürlenme süresinin etkileri grafiksel olarak anlatılmıştır.



Şekil 2.35 : Kürlenme süresine göre kauçuk davranışı

Pişirici sistemi: Çapraz bağlanmanın etkin şekilde oluşabilmesi için, pişirici sisteminin, kükürdün ince tanecikli ve çok iyi disperse olması gereklidir. Bitmiş ürün özelliklerini en üst düzeyde etkileyen faktör kükürtün homojen şekilde dağılmış olmasıdır. Kauçuk ana zincirleri zarar görmeden, büyük şekil değişimi kapasitesine sahip kauçuk üretebilmek için, birbirinden uzak mesafede ve az sayıda çapraz bağ meydana getirilmelidir. Kullanıma uygun olarak, bir kauçuk için 100 birim kauçuk içerisine ağırlıkça 1 ile 5 birim kükürt ilave edilir. Bu yaklaşık her 10 ile 20 tekrarlayan birimde bir çapraz bağa karşılık gelir. Kükürt oranının artırılması, kauçuğu sertleştirirken, esnekliği azaltır.

Hızlandırıcı ve Aktivatör: Aktivatör ve hızlandırıcılar olmadan kükürtün tek başına çapraz bağlanmayı yapması mümkün değildir. Sadece sıcaklık ve kükürt ile çapraz bağlanma çok uzun zamanda (3-5 saat) gerçekleşir. Hem çapraz bağ yoğunluğu hem de sertleşme hızı, hızlandırıcı tipine ve dozajına bağlıdır. Bu hızlandırıcı ve kükürt

miktarı çapraz bağ yoğunluğuna ve tipine etki ederek, nihai ürünün mekanik ve termal özelliklerini etkiler (Mansilla ve diğ, 2015).

Kauçuk bileşikler belirli basınçlarda vulkanize edilir, ancak basıncın vulkanizasyon hızı üzerinde hiçbir etkisi yoktur. Özellikle su olmak üzere gazlı maddelerin gelişmesinden kaynaklanan gözeneklerin oluşmasını engeller. Bu nedenle vulkanizasyon sıcaklığında kullanılan basınç, verilen sudaki doymuş buhar geriliminden daha yüksektir.

2.4.5 Vulkanizasyon teknikleri

Hamur halindeki kauçuk, yüksek teknolojiye sahip enjeksiyon ve kompresyon preslerde uygun metodlar ve çalışma ekipmanları ile ürün haline gelir. Vulkanizasyon işlemi; sıcaklık ve basınç altında genel olarak aşağıdaki proses metodları ile üretilirler.

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

2.4.5.1 Pres vulkanizasyon

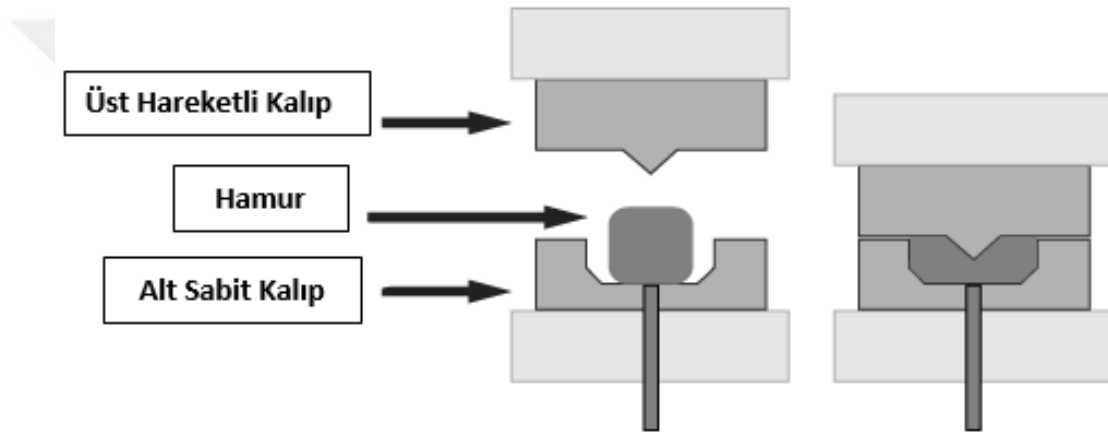
Kauçuk parçalar sıcaklık ve basınç etkisi altında; parça geometrisi, ağırlığı ve kauçuk malzemesine göre farklı tonajlardaki preslerde vulkanize edilir. Kurlenme olduktan sonra parça kalıptan çıkarılarak, üretim tekrar edilir. Temel olarak vulkanizasyon işleminin esas kalıp tasarımıdır. Kalıp içerisinde; kauçuk hamur akışı, kalıbın sızdırmazlığı, parçanın kalıptan ayrılması ve parçayı deforme etmeden çıkartılması çok önemlidir.

Pres vulkanizasyon; özellikle parça geometrisi ve malzemesi esas alınarak, 3 farklı kalıplama tekniği ile gerçekleşir.

- Basınç-sıkıştırma kalıplama (compression moulding)
- Transfer kalıplama (transfer moulding)
- Enjeksiyon kalıplama (injection moulding)

Basınç-sıkıştırma kalıplama

Basınç-sıkıştırma (kompresyon kalıplama) kalıplama tekniğinde; kalıp göz sayısı, parça üretim adetleri ve geometrisine göre tekli veya çoklu olarak tasarlanır. Her bir kalıp gözü, şekillenmiş, vulkanize olmamış kauçuk malzeme ile doldurulur. Kauçuk malzeme kurlenme sıcaklığında ve çapraz bağlanmanın tamamlanmasına yetecek kadar sürede, basınç altında kapalı kalır ve süre tamamlandığında kalıp açılarak kurlenmiş kauçuk parçalar alınır. Bu süre zarfında; kauçuk malzeme akışkan hale gelerek, kalıp gözlerini doldurur ve çapraz bağlanma tamamlanıp, Şekil 2.36’da görüleceği gibi; kalıp gözlerinin şeklini alarak nihai haline gelmiştir (Callister ve Rethwisch, 2012, s. 632).

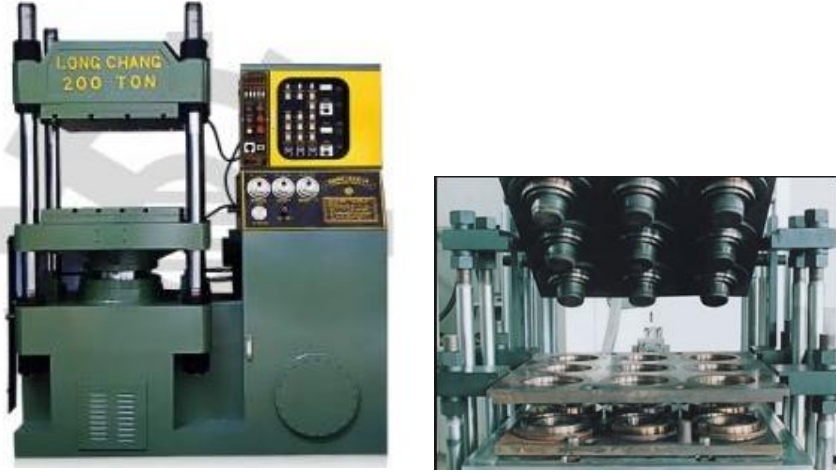


Şekil 2.36 : Basınç-sıkıştırma kalıplama tekniği

Bu metod ile dikkat edilmesi gereken, her bir kalıp gözüne uygun ve eşit miktarda (gramaj ve hacimde) kauçuk malzeme yerleştirilmesidir. Bu neden ile kalıba konulacak hamur parçalarının tartılması gereklidir.

Basınç-sıkıştırma kalıplamanın avantajlı olduğu noktalar:

- Ucuz ve hızlı bir şekilde parça üretilir.
- Şekil 2.37’de görüleceği gibi; birkaç gramlık küçük kauçuk contalar da üretilebilir.
- Hamur, sürtünme zorlanmasına maruz kalmaz.



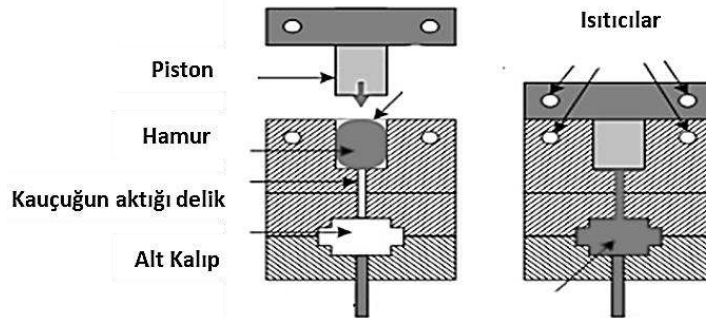
Şekil 2.37 : Kompresyon pres ve kompresyon kalıp düzeneği

Bu kalıplamanın dezavantajları olduğu noktalar ise;

- Manuel olarak doldur ve boşalt yapılacağı için, çevrim süresi uzundur ve operatör ihtiyaç sayısını artırır.
- Fazla kauçuk parça veya yanlış konumlandırma, nihai üründe kalıp ayırma çizgisi oluşma, kabarcık (hava problemi) veya çapak gibi problemlere neden olabilir.

Transfer kalıplama

Transfer kalıplama, basınç-sıkıştırma ile aynı proses olup tek farkı; kauçuk hamurun kalıp boşluğuna bir delikten geçerek transfer edilmesidir. Şekil 2.38’de transfer kalıplama tekniği ifade edilmiştir (Callister ve Rethwisch, 2012, s. 632). Transfer kalıplama; piston, silindir ve kalıp boşluğu olarak üç ana kısımdan oluşur. Vulkanize olmamış hamur parçası silindirin içine yerleştirilir, hidrolik basınç altında, kauçuk küçük delikten boşluğa itilir ve kalıba doğru akar. Kurlenme tamamlana kadar kalıp açılmaz. Piston yukarı kalkar ve kalan transfer hamur piştikten sonra kalıp dışarı alınır ve silindir içerisinde pişmiş hamur alınarak atılır ve parçalar kalıptan çıkarılır.



Şekil 2.38 : Transfer kalıplama tekniği ve transfer kalıp örneği

Transfer kalıplamanın avantajlı noktaları:

- Hamur kalıp boşluğun hareket ederken, maruz kaldığı kuvvette kauçuk akışkan hale geldiğinden pişme süresi kısalmır.
- Basınç-sıkıştırma kalıplama tekniğine göre çevrim süresi daha kısadır ve kararludur.
- Transfer kalıplama ile daha sıkı toleranslara sahip ve karmaşık parçalar üretilebilir.
- Çoklu kalıplama ve tasarım esnekliği sağladığı için üretim maliyetini düşüren çözümler sunar.

Transfer kalıplamanın dezavantajlı noktaları;

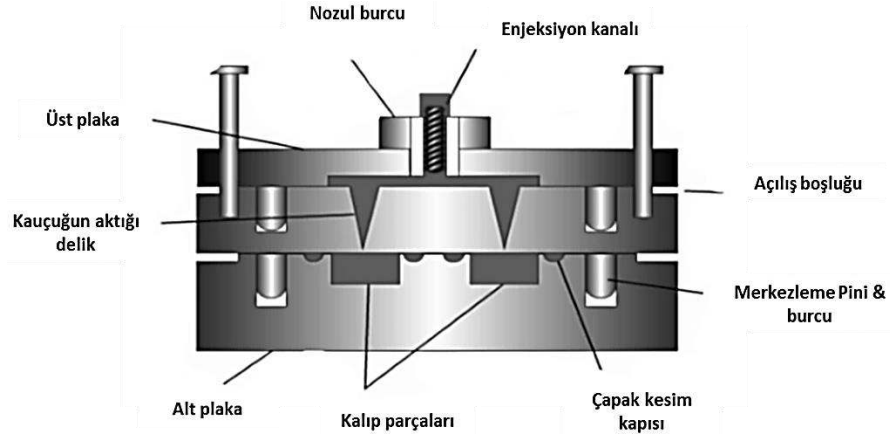
- Daha kompleks kalıplarının olması nedeni ile kalıp imalatı ve bakım maliyeti yüksektir.
- Kauçuğun aktığı delikte kalan atık kauçuk nedeni ile ıalve kalıp temizliği gerekir.

Enjeksiyon kalıplama

Enjeksiyon kalıplamada; kauçuk hamuru, Şekil 2.39’da verilen enjeksiyon presine genelde şerit halinde beslenir. Kovan boyunca ısınan kauçuk yumuşar, daha sonra vidalı besleme sistemi yardımıyla kalıba basılır ve çapraz bağlanma kalıp içerisinde gerçekleşir. Vidalı besleyici, istenen parça sayısını oluşturmak için gereken malzemenin tam miktarını (veya bilye boyutunu) alır (Callister ve Rethwisch, 2012, s. 633). Kurlenme işlemi tamamlanınca kalıp açılır ve parçalar alınır. Şekil 2.40’ta enjeksiyon kalıplama tekniği verilmiştir.



Şekil 2.39 : Enjeksiyon pres



Şekil 2.40 : Enjeksiyon kalıplama

Enjeksiyon kalıplamanın avantajlı noktaları (Kervan, 2010):

- Hamur şeritlerini hazırlamak, kauçuk önşekillendirme yapmak ve tartmaktan daha kolaydır.
- Kalıp kapalı halde iken püskürtme yapıldığı için, fire oranı daha azdır.
- Enjeksiyon pres ile kalıplamadan alınan parçaların fiziki boyutları birbirine benzerdir.

Enjeksiyon kalıplamanın dezavantajlı noktaları;

- Pres ve kalıpların daha kompleks olması nedeniyle yatırım maliyeti yüksektir.
- Vulkanizasyon süresi kısa ve üretim adetleri düşük olan parçalar için birim maliyetlerinin çok yüksektir.
- Kurlenme sırasında oluşan atık gazların atılmasında zorluklar yaşanır.

2.4.5.2 Açık vulkanizasyon

Açık vulkanizasyon tekniğinde; sıcak hava veya buhar kullanılır. Sıcak havanın zayıf ısı transferi özelliğinden dolayı, sıcak hava fırınlarında yapılan vulkanizasyon çok verimli değildir. Oksijenin neden olduğu yaşlanmayı da azaltmak için, daha düşük sıcaklıklarda uzun süreli olarak gerçekleştirilir.

Açık buhar vulkanizasyonu; içine vulkanize olacak parçaların özel taşıma arabaları veya aparatlara yerleştirildiği, içerisine buhar verilen geniş konteynırlarda yapılır. Endüstride otoklav denilen bu konteynırlar Şekil 2.41’de verilmiştir. Sıcak havadan farklı olarak doygun buhar daha iyi ısı transferi sağlar ve inert gaz gibi davranır. Sonuç olarak yüksek sıcaklıklarda vulkanizasyon daha kısa sürelerde gerçekleşir.

Açık buhar vulkanizasyonu ile; hortum, lastik ve kablo gibi ekstrüde olmuş ürünler pişirilir.



Şekil 2.41 : Otoklavda vulkanizasyon

2.4.5.3 Sürekli vulkanizasyon

Sürekli vulkanizasyon ekstrüzyon sistemi ile yapılır. Ekstrüzyon-vulkanizasyon (pişirme) hatlarında genelde ekstrüder, vulkanizasyon üniteleri, ön şoklama üniteleri, mikrodalga üniteleri, sıcak hava tünelleri veya tuz banyosu sistemleri, soğutma üniteleri, silikonlama, sarma üniteleri ve gerekli olabilecek diğer özel ekipmanlardan oluşur (Callister ve Rethwisch, 2012, s. 633).

Genelde önceden silindirlerden geçilerek ısıtılmış şerit halinde kauçuk hamur ekstrüdere beslenir ve ekstrüder sonunda kafa (veya düze) şeklini almış kauçuk malzeme elde edilir. Ekstrüder görseli Şekil 2.42’de verilmiştir. Genelde, hortum, boru, fitil ve kanal şeklinde kauçuk malzemeler bu şekilde üretilir.



Şekil 2.42 : Ekstrüzyonda vulkanizasyon

2.4.6 Kauçuk bileşenleri stoklama koşulları

Kauçuk karışımlarının stoklama koşulları, doğrudan proses edilebilirliğini ciddi şekilde etkiler. Saklama koşullarındaki düşük ve yüksek sıcaklık, nem ve ışık gibi çevresel etkiler, kauçuk karışımın üretimini ve kalitesini etkilediği gibi, bitmiş ürünün çalışacağı yerde performansını yerine getirmesi ve çalışma ömrü üzerinde ciddi etkileri vardır.

Zaman içerisinde, kauçuk ürünler fiziksel olarak değişime uğrayabilir, aşırı sertleşme, yumuşama, çatlama, çizik veya diğer yüzey bozulmaları nedeniyle kullanılamaz hale gelebilirler. Bu değişiklikler, belirli bir faktörün veya oksijen, ozon, ışık, ısı, nem, yağ, su veya diğer çözücülerin etkisi gibi birden fazla faktörün kombinasyonu da olabilir. Ancak, bu faktörlerin zararlı etkileri uygun depolama koşulları ile en aza indirilebilir. Kauçuk parçaların raf ömrünü uzatacak stoklama koşulları ile ilgili aşağıdaki etkenlere dikkat edilmelidir.

Sıcaklık: Sıcaklık ve oksijenin sinerjetik etkisi ile elastomerlerde çapraz bağların artması ya da çapraz bağların kırılması yoluyla yumuşama ya da sertleşme meydana gelebilir. Kauçuk ürünlerinin depolanması için optimum sıcaklık 4°C ile 25°C arasındadır. Yüksek sıcaklık, kauçuk ürünlerinin yorulmasını ve bozulmasını hızlandırır. Bu nedenle depolama odalarında ısı kaynakları, bu sıcaklığı asla geçmeyecek şekilde düzenlenmelidir. Sıcaklıktaki her 10°C artış, elastomerlerin yaşlanmasını/yorulmasını 2-4 kat hızlandırır. Düşük sıcaklıkların etkileri, yüksek sıcaklıklar kadar zarar verici veya kalıcı değildir, ancak kauçuk ürünler daha sert hale gelecektir ve 4°C'nin altındaki sıcaklıklarda bozulmasını önlemek için dikkatli olunmalıdır.

Nem: Depolama alanındaki bağıl nem %75'in altında olmalıdır. Çok nemli veya çok kuru şartlardan kaçınılmalıdır. Havalandırmanın gerekli olduğu durumlarda, minimumda tutulmalıdır. Yoğuşmanın oluşmasına izin verilmemelidir.

Işık: Kauçuk ürünler ışıktan, özellikle güneş ışığından ve ultraviyole içeriği yüksek güçlü suni ışıktan korunmalıdır. Büyük karton kutular ve polietilen torbalar ışığa karşı iyi koruma sağlamaktadır.

Oksijen ve Ozon: Oksijen (O₂) ve Ozon (O₃) kauçuk ürünlere oldukça fazla zarar vermektedir. Bu neden ile mümkün olduğunca; hava sirkülasyonu olmayacak şekilde hava geçirmez kutularda saklanmalıdır. Ozon, özellikle karbon desteğine

zarar vererek, polimer zincirinin daha küçük zincirlere ayrışmasına neden olur. Contalar ve diğer kauçuk ürünler ozon üreten ekipmanlardan uzak tutulmalıdır.

Deformasyon: Deformasyon kauçuk ürünlerde kırılmaya veya şekil değişikliğine yol açabileceğinden, kauçuk malzeme ile üretilmiş parçalar, gerginlik, sıkıştırma veya diğer deformasyonlardan arındırılmış, rahat bir ortamda saklanmalıdır.



3. MALZEME VE METOD

3.1 Malzeme

3.1.1 Kullanılan kimyasallar

Deney ve testler için kullanılan doğal kauçuk numuneleri, Bursa’da titreşim sönümleyici bağlantı elemanları ve kauçuk parçalar üreten bir firmadan temin edilmiştir. NR hamur formülasyonu firmanın fikri mülkiyeti olduğu için detay verilememiştir. Genel olarak malzemenin içeriği Çizelge 3.1’de paylaşılmıştır.

Şişme (swelling) deneyi için; %99,9 saflıkta toluen ve 99,8 saflıkta aseton kullanılmıştır.

Çizelge 3.1 : NR’nin kükürtlü vulkanizasyonu için karışım formülü.

Hammadde	Miktar (phr)
NR	100
Karbon siyahı	42
Aktivatör	8
Kükürt	8
Yağlar	8

3.1.2 Kullanılan cihazlar ve test ekipmanları

Rheometre testleri, Şekil 3.1’de gösterilen Alpha MDR 2000 cihazı ile yapılmıştır.



Şekil 3.1 : Alpha MDR 2000 cihazı

Mooney viskozite ve mooney scorch testleri, Şekil 3.2’de gösterilen Montech MV 3000 Basic cihazı ile yapılmıştır.



Şekil 3.2 : Montech MV 3000 cihazı

Yoğunluk testleri, Şekil 3.3’te gösterilen Sartorius MSU 224 S cihazı ile yapılmıştır.



Şekil 3.3 : Sartorius MSU 224 S cihazı

Kalıcı deformasyon testi, Şekil 3.4’te gösterilen kalıcı deformasyon aparatı kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 3.4 : Kalıcı deformasyon sıkıştırma aparatı

Kopma mukaveti, ısıtılma sonrası kopma değişimi testleri, Şekil 3.5'te gösterilen Zwick Z010 TE Allround-Line cihazı ile yapılmıştır.



Şekil 3.5 : Zwick Z010 TE allround-line cihazı

Sertlik ölçümü, Şekil 3.6'da gösterilen Zwick 3105 cihazı ile IRHD-normal ve IRHD-micro olarak yapılmıştır.



Şekil 3.6 : Zwick 3105 cihazı

Isıl yaşlandırma ve kalıcı deformasyon testleri; Şekil 3.7’de gösterilen Heraeus UT 6200 etüvde yapılmıştır.



Şekil 3.7 : Heraeus UT 6200 cihazı

Ozon testi; Şekil 3.8’de gösterilen Satra 903 cihazı ile yapılmıştır.



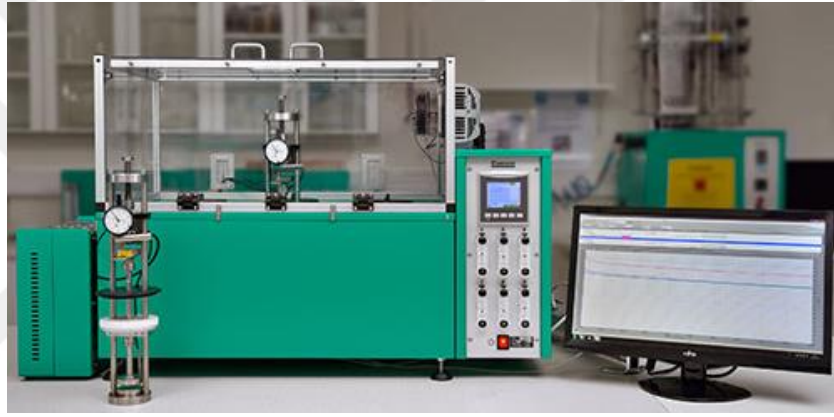
Şekil 3.8 : Satra 903 cihazı

TGA analizi; Şekil 3.9’da gösterilen Mettler Toledo GC 100 cihazı ile yapılmıştır.



Şekil 3.9 : Mettler Toledo GC 100 cihazı

Gerilim gevşemesi testi; Şekil 3.10’da gösterilen Elastocon EB 21HT cihazı ile yapılmıştır.



Şekil 3.10 : Elastocon EB 21HT cihazı

NMR testleri, Eskişehir Osmangazi Araştırma Merkezinde, Şekil 3.11’de gösterilen, JEOL ECZ500R (11.75 Tesla) marka NMR cihazı kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 3.11 : JEOL ECZ500R (11.75 Tesla) NMR cihazı

3.2 Metod

3.2.1 Yarımamulün hazırlanması ve yarımamul testleri

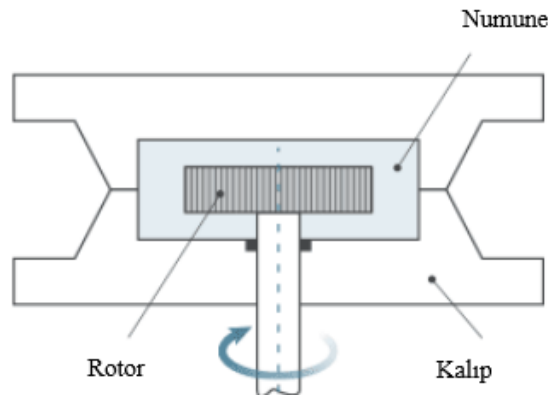
NR kauçuk hamur karışımı bamburide (hamur karıştırma makinesi) kontrollü şartlar altında hazırlanmıştır.

Pişmemiş kauçuğun işlenebilirliği ve bu kauçuğun vulkanizasyon sırasında göstereceği davranışların ölçülebilmesi için yarımamul aşamasında birtakım testlerin yapılması gereklidir.

3.2.1.1 Mooney viskozite testi

Viskozite, sıvıların akmaya karşı gösterdikleri direncin ölçüsüdür. Polimerlerin molar kütleleri viskozite yöntemiyle bulunurken, farklı derişimlerdeki polimer çözeltilerinin akış süreleri de bu yöntem ile ölçülür. Polimer çözeltilerinin viskozitelerini, polimer ve çözücü türü, polimerin molar kütlesi, derişim ve sıcaklık etkiler (Saçak, 2012, s. 177).

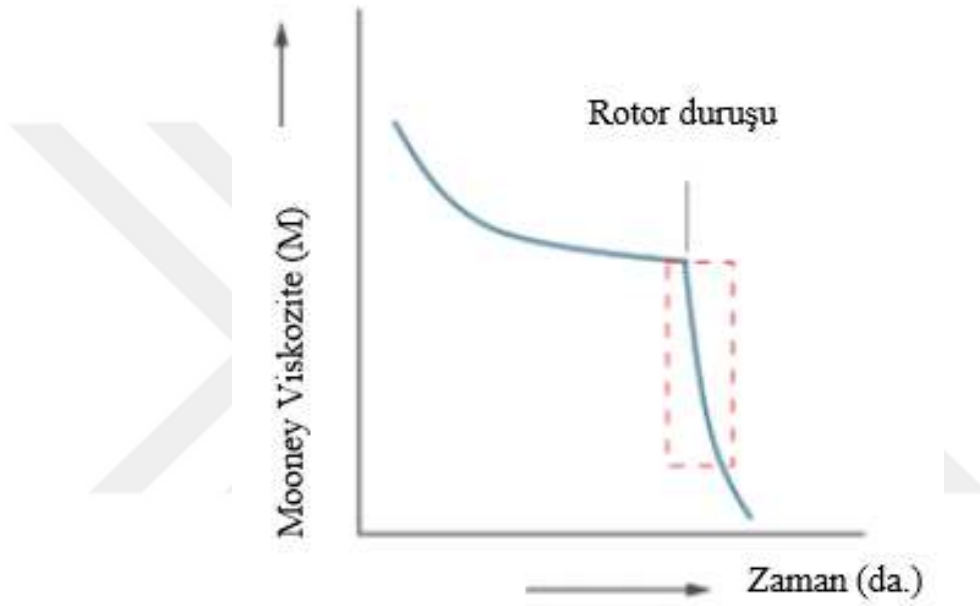
Mooney viskozite testi, kauçuğun ekstrüderdeki akışı, hareketi ve kalıp içerisinde şekil alma özelliklerini inceleyerek seri üretimde oluşabilecek problemleri önlemek için yapılır. Mooney viskozite test mekanizması; numunenin konulduğu kalıp/hazne ve rotordan oluşur. Belirli bir sabit sıcaklığa ısıtılmış numune içinde sabit hızda döndürülen rotor dirençle karşılaşır. Rotordaki numune direnci ile oluşan tork, bir yük hücresi tarafından algılanır ve ASTM D 1646 ve ISO 289, Part 1 standartlarına göre Mooney birimlerine (MU) çevrilir. Tipik bir mooney viskozite test düzeneği Şekil 3.12’de gösterilmiştir (Ciesielski, 1999, s. 83).



Şekil 3.12 : Viskozimetre kalıp odası ve diski

Mooney viskozitesi genellikle ön ısıtma süresinin sona ermesinden dört dakika sonra ölçülür. Bazı kauçuklar için bu süre 8 dakikayı bulmaktadır. Testin başında viskozite ani bir düşüş gösterirken ardından kararlı bir şekilde düşmeye devam eder. Örnek Mooney viskozite grafiği Şekil 3.13'te gösterilmiştir (Ciesielski, 1999, s. 82).

Mooney viskozite ölçümleri ASTM D 1646 standardına göre 100°C'de $30 \pm 0,3$ g yarı mamülün mooney test cihazına yerleştirilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Rotorsuz ön ısıtma zamanı olarak 1 dakika ve rotor dönüşlü test zamanı olarak 4 dakika uygulanarak Mooney Viskozite değeri $ML(1 + 4)100^\circ C$ kaydedilmiştir.



Şekil 3.13 : Mooney vizkozite grafiği

Money viskozite test parametreleri aşağıdaki gibidir:

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

ML: Hamurun en akışkan olduğu noktada ölçülen viskozite değeridir. Yani minumum viskozitedir.

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

Genel olarak yumuşak hamurların viskozitesi düşük sert hamurların viskozitesi yüksektir.

Mooney viskozite artıkça;

- Dolgu ve yapıştırıcı yükleme süresi artar.
- Karıştırma süresi ve karıştırma ısısı artar.
- Kopma mukavemeti ve modülüs artar.
- Çiğ hamur mukavemeti artar.
- Ekstrüzyon süresi artar.

Mooney viskozite azaldıkça;

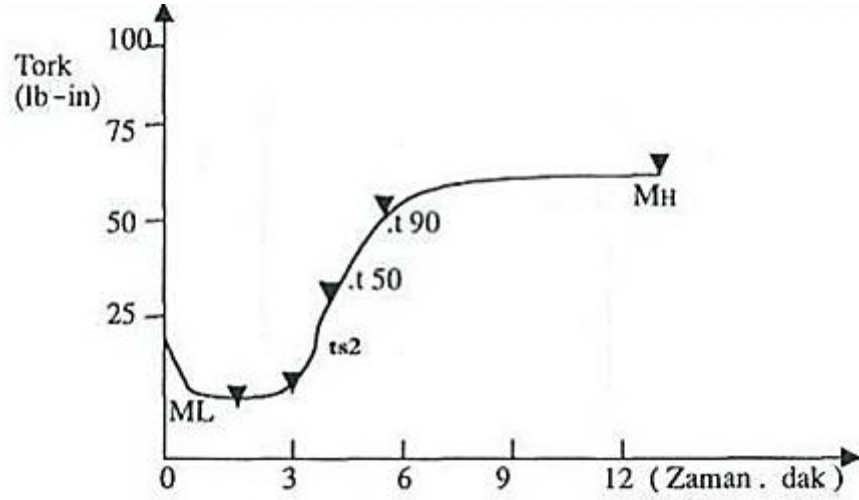
- Kalıcı deformasyon değeri düşer.
- Bitmiş mamulde hava kabarcıkları(porozite) azalır.
- Valste çekme ve kalenderleme özellikleri azalır.

3.2.1.2 Rheometre testi

Polimerlerin, kauçuk ve kauçuk bileşiklerinin imalatının tüm aşamalarında reolojik ve fiziksel özelliklerini ölçmek için kullanılan önemli bir test metodudur. Kauçuk endüstrisinde oldukça önemli bir yere sahip olan rheometre testi; kauçuğun vulkanizasyon sırasında değişen özellikleri hakkında bilgi sahibi olma, vulkanizasyon değişkenlerini kontrol altında tutma, hazırlanan karışıma uygun vulkanizasyon şartları (sıcaklık ve pişme süresi) belirleme açısından kullanılmaktadır.

Rheometre ile dinamik reoloji ölçümünde malzemeye belirli bir frekans aralığında devamlı artıp azalan gerinim uygulanır ve en yüksek gerilim değeri ile gerinim ve gerilim arasındaki faz farklılığı ölçülür (Dick, 2014, s. 38).

Reometre ile test edilecek parça, pozitif bir basınç altında, sürekli yüksek sıcaklık altında, çift konik diski içeren test boşluğuna yerleştirilir. Boşluk kapanır ve disk salınım ($1,7 \pm 0,1$ Hz) yapmaya başlar. Kauçuğun katılığına bağlı olarak salınım için bir güce ihtiyaç duyulur. Bu güç (tork) zamanın fonksiyonu olarak kaydedilir. Kaydedilen tork bir denge ya da maksimum değere ulaştığında tamamlanmış bir eğri gözlenir. Vulkanizasyon için gerekli olan zaman, test sıcaklığı ve kauçuk özelliklerinin bir fonksiyonudur (Dick, 2014, s. 38). Şekil 3.14'te örnek bir rheometre eğrisi gösterilmiştir.



Şekil 3.14 : Rheometre vulkanizasyon eğrisi

Rheometre test parametreleri aşağıdaki gibidir:

ML: Testin yapıldığı sıcaklıktaki minumum viskozitedir. Çapraz bağlanmanın başladığı noktadır. Bağlanma söz konusu olmadığından bu noktadaki tork değeri hamurun sertliği hakkında bilgi verir.

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

ts₂: Scorch süresidir. Pişmenin ilk safhası anlamına gelir. Seri şartlarda; proses verimliliği açısından çok önemli olduğu için; kauçuk sektöründe en çok kullanılan parametredir. Pişmeye başlama süresi hakkında bilgi verir. Scorch süresinin işletme şartlarına göre belirli bir aralıkta olması istenir.

Scorch süresinin kısa olması erken pişme problemine yol açar. Bu da istenen şekil stabilitesinin bozulmasına ve yüzey pürüzlülüğüne neden olur. Scorch süresinin uzun olması ise, pişmenin istenen süreden daha uzun sürede gerçekleşeceğini ifade eder. Bu da yetersiz pişmeye neden olur. Ürün piştikten sonra şeklinin koruyamaz ve fiziksel özelliklerinde düşme görülür. Olması istenen durum ise hızlı ve kontrollü pişmedir.

Fakat genel olarak ts₂ süresi uzun olan hamurların t₉₀ süreleri de uzun olmaktadır. ts₂ genel olarak MH'a ulaşmak geçen sürenin %10-15' dir. Yani t₁₀ ile t₁₅ arasındadır (Erkek, 2007).

t_5 : MH'a ulaşmak için geçen sürenin %5' i dir.

t_{35} : MH'a ulaşmak için geçen sürenin %35' i dir.

t_{50} : MH'a ulaşmak için geçen sürenin %50' i dir.

t_{90} : MH'a ulaşmak için geçen sürenin %90' ıdır. Optimum pişme süresidir.

t_{90} süresi; hamurun pişme hattında ne kadar kalacağını belirlenmesi açısından önemlidir. Eğer hamur prestan, t_{90} 'dan daha kısa bir sürede çıkarsa pişmesi tam olarak tamamlanmamış olacaktır. Bu durumda; üründe şekil bozukluklarına ve istenen mekanik ve fiziksel özelliklerinde düşmeye neden olacaktır. Eğer ürün pişme hattından t_{90} 'dan daha uzun süre kalır ise; fazla pişme gerçekleşir ve bu da nihai ürünün sert, kırılkan kısıcsı ebonit bir yapıya dönüşmesine neden olur ve istenen mekanik ve fiziksel özelliklerde düşmeye yol açar.

Böylece; ürünün %100 değil %90 pişmesi istenir. Geriye kalan %10'luk pişme ise vulkanizasyon sonrası zamana yayılarak tamamlanır. Böylece ürün; mekanik ve fiziksel özelliklerini korur. Bu yüzden %90'lık pişme optimum pişme süresi olarak adlandırılır.

3.2.2 Test plakalarının hazırlanması ve mamul aşamasında yapılan testler

Test numuneleri ASTM D 3182 standardına göre hazırlanmıştır. NR hamur karışımı (yarı mamül) kalıplara yerleştirilerek, Şekil 3.15'te gösterilen laboratuvar tipi kauçuk preslerinde, kompresyon kalıplama ile vulkanizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan numunelerin vulkanizasyon parametreleri; Çizelge 3.2'de verilmiştir. Numune diskleri 13 mm $\pm$ 0,2 mm ϕ nda ve 6 mm $\pm$ 0,2 mm kalınlığında hazırlanmıştır.



Şekil 3.15 : Test plakalarının hazırlandığı laboratuvar tipi pres

Çizelge 3.2 : Test plakaları hazırlama koşulları.

Disk kalınlığı (mm)	Sıcaklık (°C)	Basınç (bar)	Zaman (sn)
6	160	150	3
6	160	150	5
6	160	150	10
6	160	150	15

Manul aşamasında yapılan testler, pişmiş kauçuğun fiziksel özelliklerini ölçmek ve istenilen özellikte kauçuk seçimi için kullanılır. Bu testler özellikle Amerikan Malzeme ve Testler için Standartlar Enstitüsü (ASTM) tarafından geliştirilmiş ve tüm dünyada kabul görmüş ve yaygın bir şekilde kullanılan test yöntemleridir.

3.2.2.1 Yoğunluk testi

Yoğunluk testi ASTM D 792 standardına göre yapılmıştır. Yoğunluk bilgisi; kauçuğun gramajının belirlenmesi ve maliyet hesabında oldukça önemlidir. Bu test için yüzeyi düzgün, üzerinde toz ve çatlak bulunmayan 0,76-0,80 gr ağırlığındaki deney parçaları kullanılmıştır. Kauçuk numunesinin öncelikle havadaki ağırlığı tartılmış ve kaydedilmiştir. Daha sonra numune kese ile oda sıcaklığındaki saf su (23°C) içerisine batırılmış ve sudaki ağırlığı ölçülerek kaydedilmiştir. Havadaki ağırlığın sudaki ağırlığa oranı özgül ağırlık/bağıl yoğunluk değerini verir (specific gravity: sp gr 23/23°C). Bağıl yoğunluğun saf suyun oda sıcaklığındaki yoğunluğu (997.5 kg m⁻³) ile çarpımı numune yoğunluk değerini verir. Yoğunluk testi 3 kez tekrarlanarak, ölçümlerin ortalaması alınmıştır.

3.2.2.2 Sertlik testi

Sertlik testi; malzemelerin mekanik özelliklerini belirlemede kullanılmaktadır. Sertlik, sürtünmeye, çizmeye, kesmeye veya plastik deformasyona karşı malzemenin göstermiş olduğu dirençtir. Sertlik ölçme işleminde, oldukça sert, konik veya küresel standart bir uç malzemeye batırılarak deformasyon yaratılır. Sertliği ölçülecek malzemeden daha sert olan uç malzeme yüzeyinde bir iz meydana getirecektir. Malzeme sertliği bu iz ile ters orantılıdır. Yani; iz büyük ise malzemenin sertliğinin düşük, iz küçük ise malzemenin sertliğinin daha yüksek olduğu söylenebilir (Uzun, 2012, s. 423).

Jel, köpük, kauçuk ve plastik gibi yumuşak malzemelerin sertlik ölçümleri için IRHD ve ShA test metotları kullanılmaktadır. Sertlik ölçümü için, 6 mm kalınlığında, 13

mm çapında hazırlanan disk numuneler kullanılmıştır. Numune shoremetre cihazına yerleştirilmiş sabit kuvvetle iğne batması için sıkıştırılmıştır. Skalada ± 5 hassaslıkla okunan sertlik değerleri kaydedilmiştir. IRHD cinsinden ölçülmüştür.

3.2.2.3 Çekme mukavemeti ve kopma uzaması testi

Malzemede belirli bir şekil değiştirme meydana getirmek için uygulanması gereken kuvvetin hesaplanması ya da cisme belirli bir kuvvet uygulandığında meydana gelecek şekil değişiminin belirlenmesi mühendislikte büyük önem taşır. Kuvvet ve şekil değiştirme arasındaki bağıntıların incelenmesi bakımından en basit deney çekme deneyidir ve çekme deneyi malzemelerin mekanik özelliklerini belirlemek amacıyla kullanılan en yaygın test yöntemidir.

Çekme deneyi ile; malzemelerin statik yük altındaki elastik ve plastik davranışları, rijitliği, sünekliği, mukavemeti gibi mekanik davranışları belirlenerek, malzeme sınıflandırılması ve seçimi gerçekleştirilir.

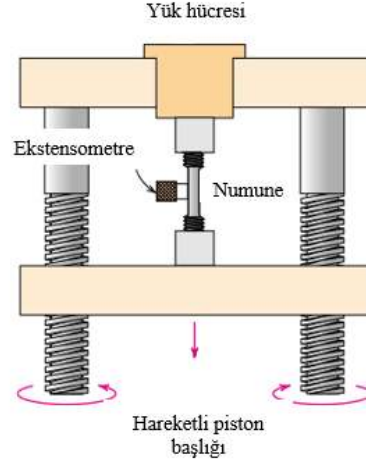
Çekme testinde numune kesit alanı genelde dairesel olmakla birlikte dikdörtgen kesitli numuneler de kullanılabilmektedir. Deney esnasında deformasyonun, numunenin uzunluğu boyunca uniform kesit alanına sahip olan ince kesitli kısmında meydana gelmesi ve oluşacak hasarın numunenin çeneler tarafından tutulan uç kısımlarda olmaması için, orta kısmı daha ince olan numune şekli seçilmiştir. Çekme testi; ASTM D 412 standartına göre yapılmış ve 3.16'daki test plakası kullanılmıştır.



şekil 3.16 : Çekme ve kopma testinde kullanılan test parçası

Çekme testi esas olarak; birbirine göre aşağı ve yukarı hareket edebilen, deney parçasının bağlandığı iki çene ve bunlara hareket veya kuvvet veren, bu iki büyüklüğü ölçen ünitelerden oluşur. enelerden birisi sabit hızda hareket ettirilerek deney parçasına değişken miktarlarda çekme kuvveti uygulanır ve bu kuvvete karşılık gelen uzama kaydedilir. Çekme testinde boyutları standartlara uygun daire veya dikdörtgen kesitli numune seçilebilir. Çekme deneyinde malzemedeki uzama

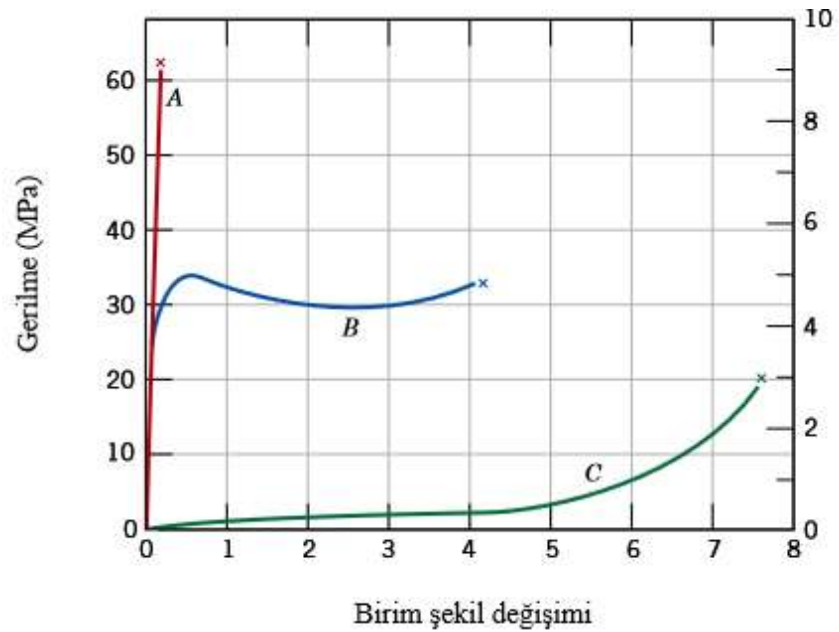
miktarı ekstensometre, uygulanan kuvvet (yük) ise yük hücresi kullanılarak ölçülür. Şekil 3.17’de çekme testi test düzeneği gösterilmiştir (Callister ve Rethwisch, 2012, s. 204).



Şekil 3.17 : Çekme deneyi cihazının şematik gösterimi

Çekme deneyi sonuçları yük (kuvvet)-uzama çifti olarak kaydedilir. Elde edilen kuvvet-deformasyon davranışı parça büyüklüğüne bağlı olarak değişir. Örneğin, numune kesit alanının iki katı kadar büyük olması durumunda, aynı uzamanın elde edilebilmesi için iki katı daha büyük bir kuvvet uygulanması gerekir.

Ölçülen uzama ve yük değerleri kullanılarak gerilim - gerinim eğrisi elde edilir. Şekil 3.18’de polimer malzemelerin gerilim-gerinim eğrisi gösterilmiştir (Callister ve Rethwisch, 2012, s. 227).



Şekil 3.18 : Polimerlerin gerilme-birim şekil değişimi eğrisi

Polimer malzemeler üç deęişik gerilim-gerinim (gerilme-birim Őekil deęiŐimi) davranıŐı sergilerler. A eęrisi, neredeyse tamamen elastik Őekil deęiŐimine uęrayan, gevrek bir polimere aittir. B eęrisi, metallere benzer Őekilde, baŐlangıĉta elastik davranıŐ, akma ve sonrasında plastik Őekil deęiŐiminin izlendięi bir polimeri gőstermektedir. C eęrisi ise, dűŐűk gerilim altında yűksek ve geri dőnűŐűmlű Őekil deęiŐimi/gerinim yapabilen elastomerlere (kauĉuk tipi elastikiyet) aittir.

3.2.2.4 Yırılma mukavemeti testi

Yırılma mukavemeti belirli koŐullar altında bir yırtıęı baŐlatmak, sűrdűrmek veya yaymak iĉin gereken kuvvettir. Pantolon, aĉı ya da hilal Őeklindeki test parĉalarının kullanımına imkan veren yırılma testi, Őartnamede belirtilen formda kesilerek hazırlanan numuneler űzerinden gerĉekleŐtirilir. Numune kalınlıęı yırılmanın gerĉekleŐmesi beklenen noktaya yakın yerlerden őlűlűr ve ardından dinamometrenin ĉenelerine tutturulur ve Őartnamede belirtilen hızlarda ĉekilerek test gerĉekleŐtirilir ve yırtılarak ayrılması iĉin gerekli olan kuvvet őlűlűr. Őekil 3.19’da yırılma mukavemeti test dűzeneęi gősterilmiŐtir. ĉekme ve yırılma dayanımı deęerleri bűyűklűk olarak birbirine benzerdir (Callister ve Rethwisch, 2012, s. 239).



Őekil 3.19 : Yırılma mukavemeti test dűzeneęi

Kauĉuk numunelerin yırtılmaya karşı dayanıklılıkları ASTM D 624 C standardına göre belirlenmiŐtir.

3.2.2.5 Isıl yaşlandırma sonrası sertlik değişim testi

Isıl yaşlandırma sonrası sertlik değişim testi ASTM D 573 standartına göre yapılmıştır. Isıl yaşlandırma öncesi kauçuk numune sertlikleri, IRHD olarak ölçülmüştür. Sonrasında, numuneler etüvde 100°C de 72 saat bekletilmiştir. Oda koşullarında kondisyonlandıktan sonra, numunelerin sertlikleri tekrar ölçülmüş ve aradaki değişim kayıt altına alınmıştır.

3.2.2.6 Isıl yaşlandırma sonrası kopma değişim testi

Isıl yaşlandırma sonrası kopma değişim testi ASTM D 573 standartına göre yapılmıştır. Isıl yaşlandırma öncesi kauçuk numunelerde kopma testi yapılmıştır. Sonrasında, numuneler etüvde 100°C de 72 saat bekletilmiştir. Oda koşullarında kondisyonlandıktan sonra, numunelerde kopma testi tekrar yapılmış ve aradaki değişim kayıt altına alınmıştır.

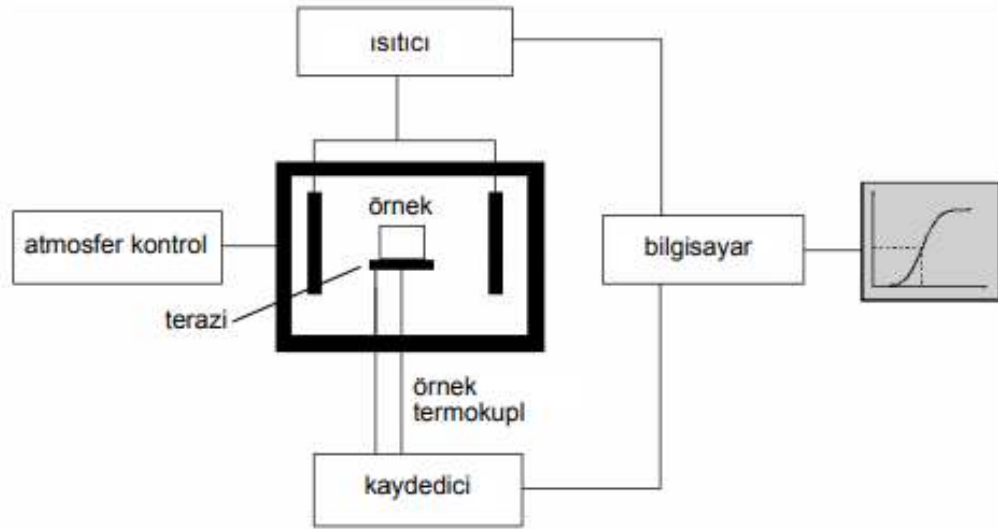
3.2.2.7 Ozon testi

Kauçuk malzemeler otomotivde araç lastiği ve yakıt hortumu gibi emniyet açısından önemli kısımlarda kullanılır ve kauçuğun ömrü bu uygulamalar için oldukça önemlidir. Kauçuk malzemelerin kullanım süresi boyunca üzerinde çevresel etkilerle çatlaklar oluşur, atmosferdeki ozon bu çatlaklara etki ederek, karbon çift bağlarını bozar ve çatlakların artmasına neden olur.

Ozon testi; kontrollü sıcaklık ve ozon ortamında kauçuk bileşenlerinin direncini ölçmede kullanılır. Temel olarak ASTM D 1149 standardına göre, malzeme şartnamesinde belirtilen gerilim oranı ile (%10, %20, %50) yapılır. Kopma testi geometrisindeki numunelerin 50 pphm ozon konsantrasyonu altında, 38°C’de 72 saat boyunca yaşlandırılması sonrasında malzeme yüzeyinde oluşacak çatlakların incelendiği bir testtir.

3.2.2.8 Termogravimetrik analiz (TGA)

TGA cihazı; duyarlı analitik terazi, fırın, inert gaz temin etme sistemi, cihaz kontrolü ve veri değerlendirmesi için bilgisayar olmak üzere 4 kısımdan oluşur. Şekil 3.20’de TGA analiz sistemi şematik olarak gösterilmiştir (Skoog ve diğ, 1992, s. 799).



Şekil 3.20 : Termogravimetrik analiz sisteminin şematik diyagramı

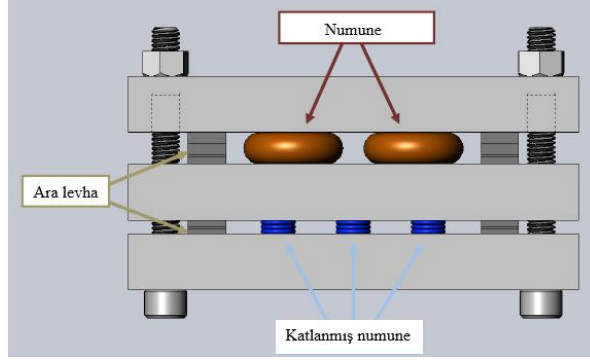
TGA analizinde; kontrollü atmosfer altındaki numunenin kütle değişimi, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak, artan sıcaklığa karşı kaydedilir. Kütlenin ve kütle yüzdesinin zamana karşı grafiği termogram veya termal bozunma eğrisi olarak tanımlanır (Skoog ve diğ, 1992, s. 798-801). Termogramlar, polimerlerin bozunma mekanizmaları hakkında bilgi verdiği gibi; bozunma şekilleri her bir polimer için karakteristik olduğu için, polimer tanımlamalarında da kullanılmaktadır.

3.2.3 Çapraz bağ yoğunluk belirleme testleri

NR numunelerinin vulkanizasyon süresi ile değişen çapraz bağ yoğunluklarının belirlenmesi için sırasıyla, kalıcı deformasyon testi, şişme deneyi ve nükleer manyetik rezonans spektrometresi (NMR) analizi yapılmıştır.

3.2.3.1 Kalıcı deformasyon testi

Kalıcı deformasyon, bir yük altında belirli bir sıcaklık ve süre sonunda elastomer malzemede meydana gelen kalıcı şekil kaybıdır. Elastomerin; yük ortadan kalktığında eski haline dönebilme yeteneğinin anlaşılması açısından önemli bir testtir. Kalıcı deformasyon testi elastomer malzemenin özellikle sızdırmazlık özelliği bakımından oldukça önemlidir. Kauçuk malzemenin kalıcı deformasyon değişimi; hamur reçetesi içerisinde kullanılan pişirici tipi ve miktarı, diğer katkı malzemeleri, test sıcaklığı ve numune kalınlığına bağlı olarak değişir (Hannifin, 2007, s. 31).



Şekil 3.21 : Kalıcı deformasyon test düzeneği şematik gösterimi

Bu test ASTM D 395 standartına göre yapılmıştır. Kalıcı deformasyon test düzeneği şematik olarak Şekil 3.21’de gösterilmiştir. Kalıcı deformasyon testi için; vulkanizasyon prosesinden en az 16 saat geçmiş ve laboratuvar ortamında ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) en az 3 saat kondisyonlanmış, $6\text{mm} \pm 0,2\text{ mm}$ kalınlığında ve $13 \pm 0,2\text{ mm}$ çapında diskler kullanılmış ve disklerin kalınlığı test öncesi ölçülerek not edilmiştir.

Bu şekilde hazırlanan dört disk kalıcı deformasyon aparatına yerleştirilmiştir. Vidalar sıkılarak diskler %25 oranında sıkıştırılmıştır. Aparat 70°C ’deki etüve konmuştur. 72 saat sonunda numuneler etüvden çıkartılarak vidalar açılmıştır. Diskler laboratuvar ortamında $30 \pm 3\text{ dk}$ süreyle kondisyonlandıktan (oda koşullarında karalı hale gelmesi) sonra tekrar kalınlıkları ölçülerek not edilmiştir. Kalıcı deformasyon değeri aşağıda verilen denklem (3.1) ile hesaplanmıştır. Test 100°C ’de tekrarlanmıştır.

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

C : Kalıcı deformasyon miktarı (%)

L_o : Diskin başlangıç kalınlığı (mm)

L : Diskin son kalınlığı (mm)

L_s : Ara plaka uzunluğu (ara plaka; aparatın alt ve üst çelik diskleri arasındaki yüksekliği belirleyen metal parça)

Yapılan ölçümlerin ortalaması alınarak, her numune için kalıcı deformasyon değerleri hesaplanmıştır.

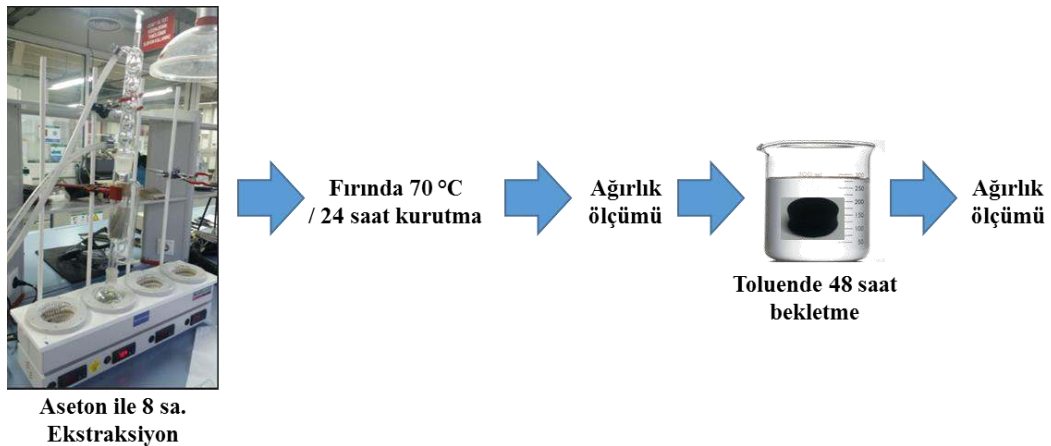
3.2.3.2 Şişme (swelling) deneyi

Kauçuk malzemelerin özellikleri vulkanizasyon prosesine ve dolayısıyla çapraz bağ yoğunluğuna bağlıdır. Şişme deneyi de kauçuk malzemelerde çapraz bağ yoğunluğunu belirlemek için en yaygın kullanılan yöntemdir (Norhazariah ve diğ, 2016).

Şişme deneyi kauçuk numunenin çözücü içerisinde bekletilmesi sonucu kütle artışı göstermesi esasına dayanır. Şişme deneyi teorisine göre; çözücünün polimer fazındaki ve serbest solüsyondaki kimyasal potansiyelleri dengeye gelene kadar polimer şişmeye devam edecektir ve denge halinde osmotik şişme basıncı sıfır olacaktır (Marzocca ve diğ, 2010).

Polimerin fiziksel ve kimyasal yapısı, çapraz bağ yoğunluğu, çözücü moleküllerinin şekil ve boyutu, elastomer içerisinde kullanılan dolgu maddesinin yapısı ve boyutu gibi parametreler şişme deneyi sonuçlarını etkilemektedir (Kramer, 1988, s. 404).

Şişme testi ASTM 471 standardına göre yapılmıştır. Deney aşamasında ilk olarak numunelerin aseton ile ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon ile numune üzerinde kalan kir, toz gibi kalıntıların temizlenmesi amaçlanmıştır. Numunelerin 8 saat ekstraksiyonu yapıldıktan sonra, 70°C'lik fırında 24 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutma sonrası numunelerin ağırlıkları ölçülerek kaydedilmiştir. Ekstraksiyon sonrası kurutulan numunelerin toluen ile şişme deneyi yapılmıştır. Numuneler laboratuvar şartlarında, toluen içerisinde 48 saat bekletilmiştir. Şişen numuneler toluenden çıkartılıp, filtre kağıdı ile silindikten sonra zaman kaybetmeden tekrar tartılarak, ağırlıkları kaydedilmiştir. Deney aşamasında izlenen adımlar Şekil 3.22'de gösterilmiştir.



Şekil 3.22 : Deney aşamasında izlenen adımlar

Deney sonrası çapraz bağ yoğunluğu; Flory-Rehner denklemi (3.2) kullanılarak hesaplanmıştır (Kumnuantip ve Sombatsompop, 2003).

$$-\ln(1 - V_r) - V_r - \chi V_r^2 = 2V_s \eta_{\text{swell}} (V_r^{1/3} - \frac{2V_r}{f}) \quad (3.2)$$

V_r : Şişen yapı içerisinde kauçuk hacim oranı

V_s : Toluenin molar hacmi ($106.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)

χ : Kauçuk solvent etkileşim parametresi. Bu çalışmada NR – toluene ikilisi için 0,3795 kullanılmıştır (Kumnuantip ve Sombatsompop, 2003).

η_{swell} : Çapraz bağ yoğunluğu (mol cm^{-3}) (Birim hacim için ağ zincirlerinin sayısı)

f : Çapraz bağ işlevselliği (Bu çalışmada; kükürt pişirici sistemi için 4 alınmıştır.)

Şişen yapı içerisindeki kauçuk hacim oranı denklem (3.3) ile hesaplanmıştır.

$$V_r = \frac{W_{rf}/\rho_r}{(W_{rf}/\rho_r) + (W_{sf}/\rho_s)} \quad (3.3)$$

W_{rf} : Şişen yapı içerisinde kauçuk ağırlık oranı

W_{sf} : Şişen yapı içerisinde solvent ağırlık oranı

ρ_r : Kauçuk yoğunluğu ($1,0865 \text{ grcm}^{-3}$)

ρ_s : Solvent yoğunluğu ($0,867 \text{ grcm}^{-3}$)

3.2.3.3 Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektrometresi

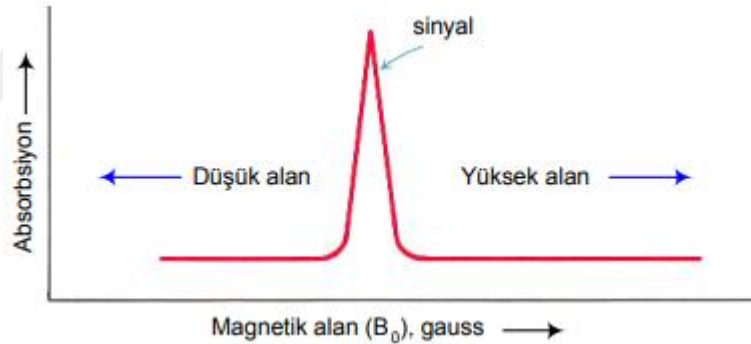
Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektrometresi; manyetik alan içinde tutulan ve spin kuantum sayısı sıfırdan farklı olan bir çekirdeğin uygun frekans değerinde bir radyo dalgası fotonu ile rezonansa gelmesi ilkesine dayanan spektroskopik yöntemdir (Chae ve diğ, 2010).

NMR; bir manyetik çekirdeği incelemek için onun manyetik momentini dışardan uygulanan kuvvetli bir manyetik alan ile aynı doğrultuya sokar. Manyetik alan tarafından yönlendirilmiş olan çekirdeğin momentinin yer alabileceği iki enerji seviyesi vardır. Birisi manyetik alana aynı yönde olan düşük enerjili bir seviye,

öbürü manyetik alana ters yönde olan, yüksek enerjili bir seviyedir. Bu iki seviye arasına karşılık gelen frekansta bir foton soğurulursa, moment bir an için yön değiştirir, o frekansta bir rezonans gözlemlenir ve nükleer manyetik rezonans spektroskopisi görüntülemeye kullanılır (Chaikumpollert ve diğ, 2012).

Çekirdeği saran elektron bulutunda dış manyetik alana ters yönde bir manyetik alan oluşur. Elektronların bu etkisine “Perdeleme etkisi” denir. Farklı kimyasal çevreye sahip çekirdeklerin farklı manyetik alanlarda rezonansa girmesine “kimyasal kayma” denir.

Organik maddelerin büyük bir kısmında hidrojen atomu bulunduğundan, yöntem önce protonlar için uygulanmıştır. Böylece NMR yöntemiyle örnekte hidrojen olup olmadığı, varsa ne kadar bulunduğu ölçülebilir. C-NMR tekniğinde ise en önemli uygulama alanları organik ve biyokimyasal bileşiklerin yapılarının tayinidir. Bu tayinler daha çok kimyasal kayma verilerine dayanır ve spin-spin etkileşim verileri protonda olduğu kadar önemli değildir. Şekil 3.23 de spektrum görüntüsü verilmiştir.



Şekil 3.23 : NMR spektrumu

C-H bağındaki hidrojen çekirdeği O-H bağındaki hidrojen çekirdeğine göre daha fazla elektron yoğunluğu etkisindedir (Oksijenin daha fazla elektronegatif olmasından dolayı). Elektronların çekirdeği dış manyetik alana karşı ne kadar perdeleyeceği elektron yoğunluğuna bağlı olup, σ ile gösterilir ve perdeleme sabiti olarak adlandırılır. $\sigma_{C-H} > \sigma_{O-H}$ 'dır (Kılıç ve diğ, 2008, s. 481).

Örneğin; CH_3OH NMR spektrumunda O-H ve C-H türü protonlar farklı manyetik alan değerlerinde pik verirler. Ayrıca CH_3OH 'da 3 tane C-H ve 1 tane O-H protonu bulunduğundan C-H NMR piki O-H pikinden 3 kat daha şiddetlidir. Ayrıca π elektronları da perdeleme etkisini artırmaktadır. NMR spektrumunda x ekseninde

kimyasal kayma bulunur ve kimyasal kayma (δ) birimsiz olup ppm olarak ifade edilir (Kılıç ve diğ., 2008, s. 482).

C-NMR analizi kauçukların çapraz bağ yoğunluğu, kurlenme verimliliği, dolgu malzemeleri ve onların dağılımı, moleküllerin dinamik hareketliliğine bağlı yaşlanması hakkında araştırmaya izin veren başarılı bir tekniktir (Sobiroh ve Siegfried, 2004).

3.2.4 Malzeme ömrü belirleme - gerilim gevşemesi (stress relaxation) testi

Malzeme ömrünü belirlemek için gerilim gevşemesi (stress relaxation) test yöntemi kullanılmıştır.

Polimerlerin viskoelastik davranışları hem zamana hem de sıcaklığa bağlı olarak değişir. Gerilim gevşemesi testi viskoelastik davranışları ölçmede en yaygın kullanılan yöntemdir. Numune hızla belirli bir gerinim seviyesine getirilir. Sabit sıcaklıkta bu gerinimi korumak için gerekli olan gerilim zamanın fonksiyonu olarak ölçülür. Polimerde meydana gelen moleküler gevşemeler sonucu gerilim zamanla azalır (Spetz, 2015).

Gerilim gevşemesi testleri, Arrhenius modelini kullanarak malzeme/parça ömür tahminleri yapmak için idealdir. Stres relaxation testi; ISO 3384 ve ISO 6914 standartlarına göre yapılmıştır. Test; numuneler için; 85°C, 100°C ve 120°C’lerde %25 sıkıştırma altında; yük kaybı %60 olana kadar devam etmiş ve bu yük kaybında görülen süreler kaydedilmiştir. Gerilim gevşemesi test sonuçlarından elde edilen veriler ile Arrhenius denklemi (3.4) kullanılarak, 85°C, 100°C ve 120°C sıcaklığa maruz kalan numunelerin, tahmini çalışma süresi hesaplanmıştır (Skidmore ve Hoffman, 2009).

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (3.4)$$

k : hız sabiti

A : frekans faktörü

E_a : aktivasyon enerjisi

R : gaz sabiti

T : mutlak sıcaklık (K)

Arrhenius denkleminin logaritması alınarak lineer denklem (3.5) formuna dönüştürülür ($y = mx + b$).

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (3.5)$$

Deneysel veriler ile çizilen $\ln k$ vs. $1/T$ (y vs. x) grafiğinin eğimi $-E_a/R$ değerini verirken, $\ln A$ değeri de y -ksen kesmesini verir. Yüksek sıcaklıklar için kauçuğun zaman değerleri biliniyorsa, daha düşük sıcaklıklarda arıza süresini tahmin etmek için Arrhenius ekstrapolasyonundan faydalanılabilir.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

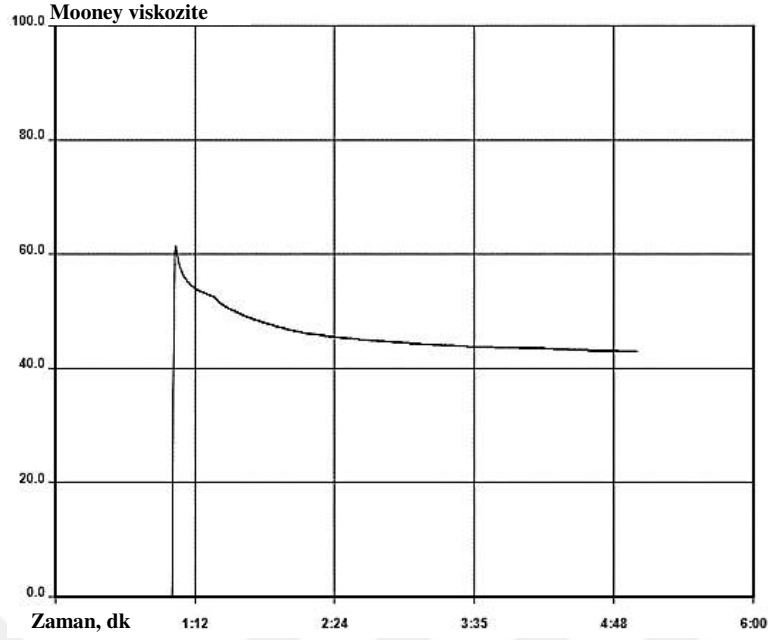
Bu çalışmada; sabit sıcaklık altında farklı vulkanizasyon sürelerinin NR kauçuk numunelerinin çapraz bağlanma yoğunluğu üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Numuneler standart bir NR hamur karışımından elde edilmiştir. Karışımda vulkanizasyon için (pişirici olarak) kükürt sistemi kullanılmıştır. Yarımamül aşamasında mooney viskozite ve rheometre testleri yapılmıştır. Hamur karışımının kauçuk preslerinde; 3, 5, 10 ve 15 dk. olmak üzere 4 farklı sürede sabit sıcaklıkta (160 °C) vulkanize edilmesiyle t_3 , t_5 , t_{10} ve t_{15} numuneleri elde edilmiştir. Numuneler (mamül aşamasında); yoğunluk, sertlik, çekme mukavemeti ve kopma uzaması, yırtılma mukavemeti, ısıl yaşlanma sonrası sertlik ve kopma uzaması değişimi, ozon ve termal gravimetrik analiz gibi mekanik ve fiziksel testlere tabi tutulmuştur.

Vulkanizasyon süresinin çapraz bağlanma üzerindeki etkisini görebilmek için; kalıcı deformasyon, şişme ve C-NMR testleri yapılmıştır. Çapraz bağ oranının malzeme/parça servis ömrüne etkisi farklı sıcaklıklardaki gerilim gevşemesi testleri ile incelenmiştir.

4.1 Yarımamul Aşamasında Yapılan Testlerin Sonuçları

4.1.1 Mooney viskozite test sonuçları

Vulkanize edilmemiş NR kauçuk hamurunun (yarımamul) mooney viskozite eğrisi Şekil 4.1’de verilmiştir.

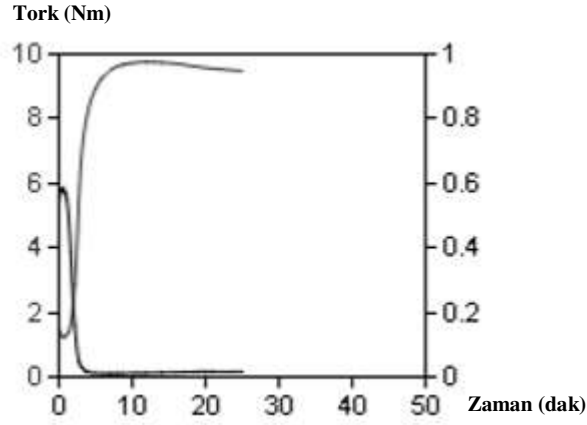


Şekil 4.1 : Mooney viskozite eğrisi

Çalışmada kullanılan karışımın Mooney viskozitesi 42,91 ML(1+4) 100 °C olarak okunmuştur. Test; 100°C’de 1 dk. ön ısıtma zamanı ve 4 dk. test süresi şartlarında gerçekleşmiştir. M: Mooney ve L: Geniş rotor kullanıldığını ifade eder (S: küçük rotor kullanıldığını gösterir). Okunan değer, hamurun işlenebilirliği açısından uygun bir değerdir. Çok düşük (20 ML altı) veya çok yüksek (100 ML üstü) değerler; hamurun karıştırılması ve vulkanizasyonu için dezavantajlıdır. Böyle bir durum; karışım prosesinde dolgu dağılımı ve vulkanizasyonda kalıp gözüne hamur doldurma sırasında problem yaratabilir.

4.1.2 Rheometre test sonuçları

Rheometre testi; ASTM D5289 standartına uygun olarak yapılmıştır. Hazırlanan yarı mamülden $5,8 \pm 0,1$ gr tartılarak rheometre cihazına yerleştirilir. 160 °C’de 25 dk, rheometre testine tabi tutularak vukanizasyon değişkenleri kaydedilir. NR kauçuk hamuru için vulkanizasyon eğrisi Şekil 4.2’de, minumum tork (ML), scorch süresi (t_{s2}), optimum pişme süresi (t_{90}) ve maksimum tork (MH) gibi vulkanizasyon parametreleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.2 : Rheometre test cihazından elde edilen vulkanizasyon eğrisi

Çizelge 4.1 : Rheometre test sonuçları.

Test sıcaklığı (°C)	160
Test süresi (dk)	25
ML	1,23
MH	9,76
ts ₂	2,26
t ₉₀	4,94

Elde edilen pişme eğrileri ve test sonuçları incelendiğinde, 160°C’de yapılan testte, pişme 2,26 dk’dan sonra başlamış ve %90 oranında pişme 4,94 dk’dan sonra elde edilmiştir. Düşük tork (ML) ve yüksek tork (MH) değerleri de; 1,23 ve 9,76 olarak kaydedilmiştir. Rheometre testinden elde edilen veriler, hamurun numune/parça üretimi için uygun olduğunu gösterse de büyük ölçekli üretimde hamurun akışı ve kalıp gözlerine eşit dolumu vb. özellikler farklılık gösterdiğinden bu test tek başına yeterli değildir.

4.2 Mamul Aşamasında Yapılan Testlerin Sonuçları

4.2.1 Fiziko-mekaniksel testlerin sonuçları

160 C°’de 10 dk.’da vulkanize edilen numuneler için yoğunluk, sertlik, kopma dayanımı, yırtılma mukavemeti, ısıtılma sonrası sertlik ve kopma uzaması değişimi gibi fiziko-mekaniksel test sonuçları Çizelge 4.2’de verilmiştir. Şartnamede istenen limitler arasında test sonuçları elde edilmiştir.

Çizelge 4.2 : Fiziko-mekaniksel test sonuçları.

No	Test	Birim	Test Metodu	Limit	Ölçülen Değer	Sonuç
1	Yoğunluk	(g/cm ³)	ASTM D 297	1,099 (± 0,02)	1,092	OK
2	Sertlik	(micro IRHD)	ASTM D 1415	50 ±3	48,5	OK
3	Kopma Dayanımı	(MPa)	ASTM D 412	min. 17	21,28	OK
4	Yırtılma	(N/mm)	ASTM D 624	min. 45	52,00	OK
6	Isıl yaşlanma sonrası sertlik değişimi	(micro IRHD)	ASTM D 573	max. +3 (72h @100°C)	+2,8	OK
7	Isıl yaşlanma sonrası kopma değişimi	(%)	ASTM D 573	max. -20 (72h @100°C)	-16,87	OK

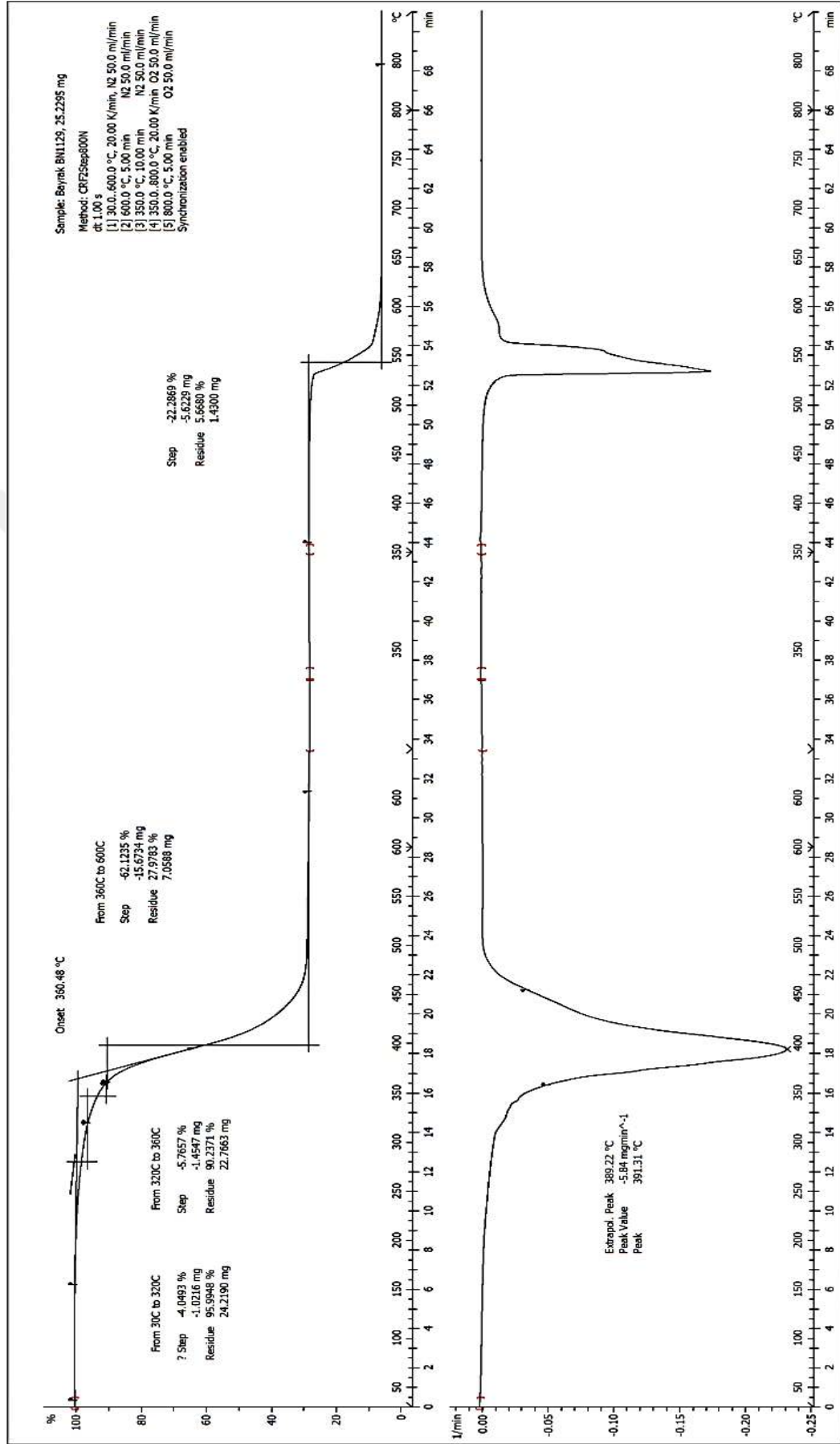
4.2.2 TGA analiz sonuçları

Elastomer karışımların artan sıcaklıkla bozunması sırasıyla; yağlar, polimerler, karbon siyahı ve inert dolgu maddesi olarak gerçekleşir. TGA analizi, 160 C°’de 10 dk.’da vulkanize edilen numunelerde 2 aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada azot altında 600°C’ye kadar ısıtılarak piroliz edilir. İkinci aşamada ise sıcaklığı 350°C’ye düşürülen numune oksijen altında sıcaklığı 800°C’ye çıkarılarak yakılır.

Analiz sonuçlarından, vulkanize numunelerin genellikle 3 basamakta bozunmaya uğradıkları görülmüştür. Birinci basamakta; uçucular, yağ ve ortamda bulunan kaynama noktası düşük bileşenler bozunmasına bağlı bir kütle kaybı gözlenmiştir. İkinci basamakta polimerin ve üçüncü basamakta karbon siyahı vb. dolgu malzemesinin termal bozunma sonucu ortamı terk ettiği görülmüştür.

Azot altında gerçekleşen ilk basamakta; 150°C - 360°C sıcaklık aralığında yağ gibi organik uçucu maddelerin bozunumuna bağlı yaklaşık %9 oranında kütle kaybı gözlenmiştir. İkinci basamakta ise; 360°C - 600°C sıcaklık aralığında polimerin bozunmasıyla %62 oranında kütle kaybı görülmüştür.

Oksijen altında 350°C - 800°C sıcaklık aralığında gerçekleşen yanma sonucu %22 oranında karbon siyahı kaybı gözlenmiştir. Nihai durumda %5 oranında inorganik malzeme kalmıştır. Sıcaklık ve % kütle kayıplarını gösteren termogram Şekil 4.3’te verilmiştir.



Şekil 4.3 : TGA analiz sonucu

4.3 Çapraz Bağ Yoğunluk Test Sonuçları

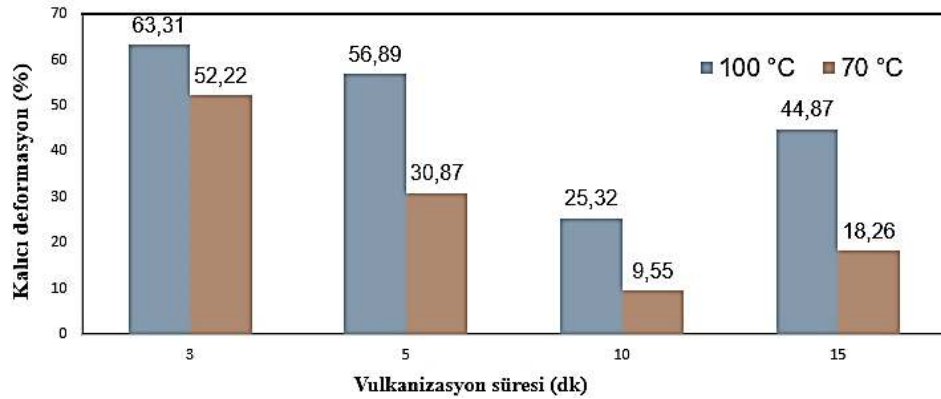
4.3.1 Kalıcı deformasyonun vulkanizasyon süresi ile değişimi

Kalıcı deformasyon testi; 70°C ve 100°C de yapılmıştır. Her bir numune için kalıcı deformasyon testi 3'er defa tekrarlanarak sonuçlar Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3 : Kalıcı deformasyon test sonuçları.

t (dk)	Ölçüm	T: 70°C				T: 100°C			
		Lo (mm)	Ls (mm)	L (mm)	C (%)	Lo (mm)	Ls (mm)	L (mm)	C (%)
t ₃	1	6,28	4,71	5,47	51,59	6,35	4,76	5,36	62,26
	2	6,28	4,71	5,45	52,86	6,35	4,76	5,32	64,78
	3	6,28	4,71	5,46	52,22	6,35	4,76	5,35	62,89
t ₅	1	5,95	4,46	5,51	29,50	6,0	4,5	5,13	58,00
	2	5,95	4,46	5,46	32,90	6,0	4,5	5,16	56,00
	3	5,95	4,46	5,5	30,20	6,0	4,5	5,15	56,66
t ₁₀	1	6,29	4,72	6,14	9,55	6,15	4,61	5,76	25,32
	2	6,29	4,72	6,14	9,55	6,15	4,62	5,77	25,32
	3	6,29	4,72	6,14	9,55	6,15	4,61	5,76	25,32
t ₁₅	1	6,29	4,72	5,98	19,75	6,25	4,69	5,53	46,15
	2	6,29	4,72	6,03	16,56	6,25	4,69	5,57	43,60
	3	6,29	4,72	6,00	18,47	6,25	4,69	5,55	44,87

Vulkanize numuneler için kalıcı deformasyon değerinin, vulkanizasyon süresi ile değiştiği gözlenmiştir. 70°C ve 100°C'lerde elde edilen kalıcı deformasyon değerlerine bakıldığında; vulkanizasyon süresinin artmasıyla kalıcı deformasyon değerlerinin düştüğü gözlenmiştir. Her iki sıcaklık değeri için de; kalıcı deformasyonun t₁₀ numunesinde minimum olduğu gözlenmektedir. En kısa süreli vulkanizasyona tabi tutulan t₃ numunesi diğer numuneler ile kıyaslandığında pişme sırasında daha az enerji aldığından deformasyona karşı direnç gösterememiş ve en fazla deformasyona uğramıştır. Şekil 4.4'te vulkanizasyon süresi ile kalıcı deformasyon değişimi gösterilmiştir.



Şekil 4.4 : Kalıcı deformasyonun vulkanizasyon süresi ile değişimi

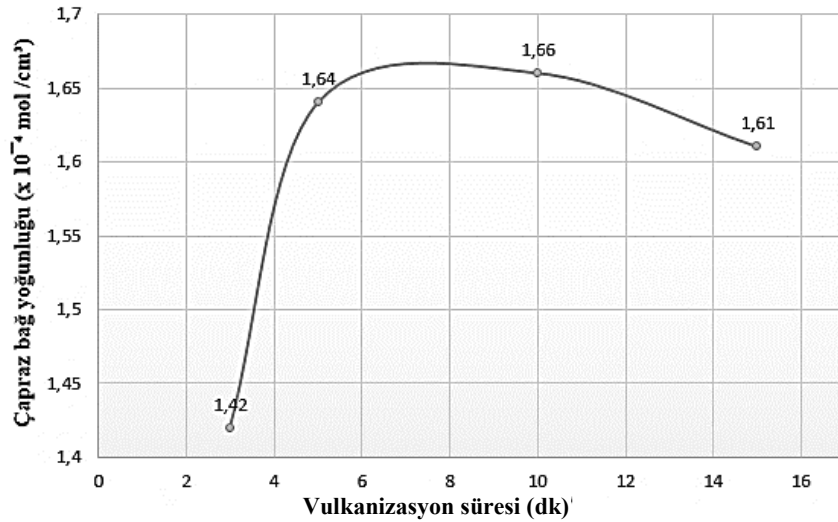
4.3.2 Çapraz bağ yoğunluğunun vulkanizasyon süresi ile değişimi

Farklı vulkanizasyon sürelerinde pişmiş olan NR kauçuk numunelerinin, şişme deneyi ile elde edilen çapraz bağ yoğunluk verileri, Florry Rehner denklemi ile hesaplanmıştır. Hesaplanan çapraz bağ yoğunluk sonuçları Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4 : Swelling deneyi sonrası hesaplanan çapraz bağ yoğunlukları.

Vulkanizasyon sıcaklığı: 160°C					
Numune	W _{rf} (gr)	W _t (gr)	W _{sf} (gr)	V _r	η _{swell} (10 ⁻⁴ x mol cm ⁻³)
t ₃	0,7181	2,3531	1,6350	0,2595	1,42
t ₅	0,7347	2,2813	1,5466	0,2749	1,64
t ₁₀	0,7504	2,3194	1,5690	0,2762	1,66
t ₁₅	0,7390	2,3135	1,5745	0,2725	1,61

Test sonuçları incelendiğinde; çapraz bağ yoğunluğunun artan vulkanizasyon süresi ile artarak optimum bir değere ulaştığı ve sonra düşüşe geçtiği görülmüştür. Minimum çapraz bağ yoğunluğu, t₃ numunesinde (1,42 x 10⁻⁴ mol cm⁻³) görülmüştür, t₅ ve t₁₀ numuneleri için sırasıyla; 1,64x10⁻⁴ mol cm⁻³ ve 1,66 x10⁻⁴ mol cm⁻³ değerleri hesaplanmıştır. 10 dk'dan sonra vulkanizasyon süresinin artması ile çapraz bağ yoğunluğu negatif yönde değişiklik göstermiştir. t₁₅ numunesinde çapraz bağ yoğunluğu azalarak 1,61x10⁻⁴ mol cm⁻³ değerine ulaşmıştır. Şekil 4.5'te, vulkanizasyon süresi ile çapraz bağ yoğunluk değişimi verilmiştir.



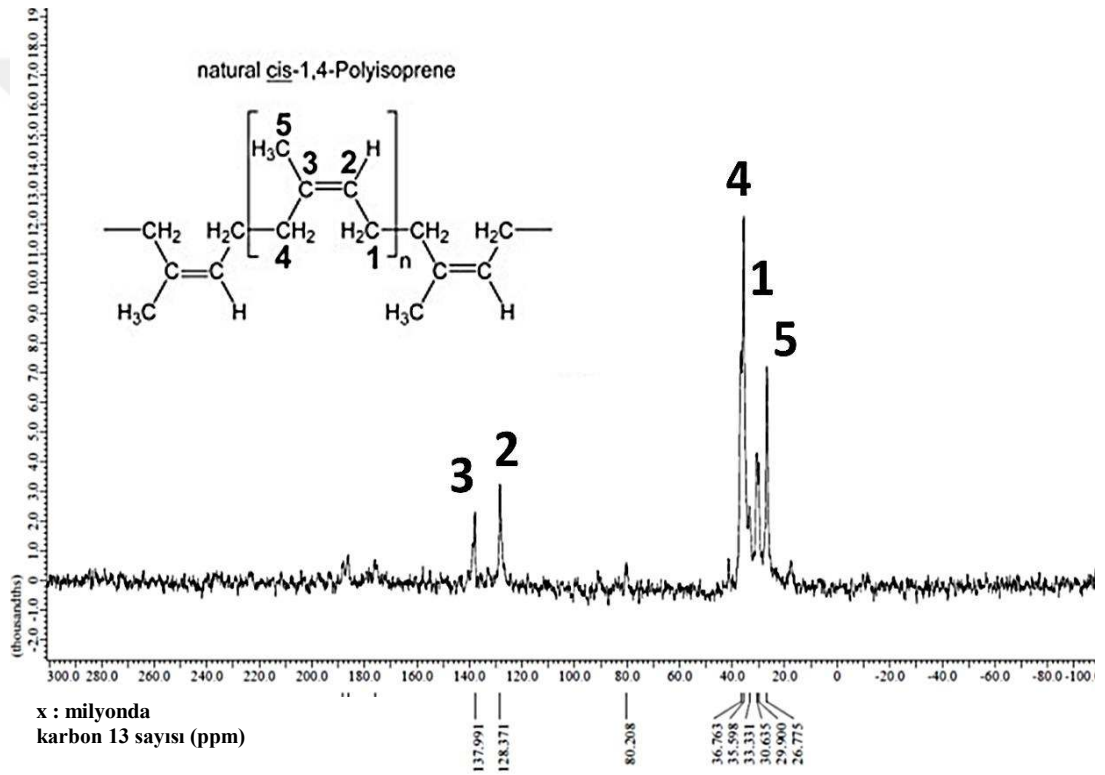
Şekil 4.5 : Çapraz bağ yoğunluğunun vulkanizasyon süresi ile değişimi

Fazla kürlenme ile kauçuk “reversion” yani eksi haline dönme durumuna geçmiştir. Kauçuklarda eski haline dönme; kürlenme işlemi çok uzun sürdüğü zaman vulkanizatin yumuşaması ve zayıflaması olarak tanımlanabilir. Bu durum; çapraz bağların kırılması ve yüksek sıcaklıklarda yaşlanma nedeniyle fiziksel özelliklerin

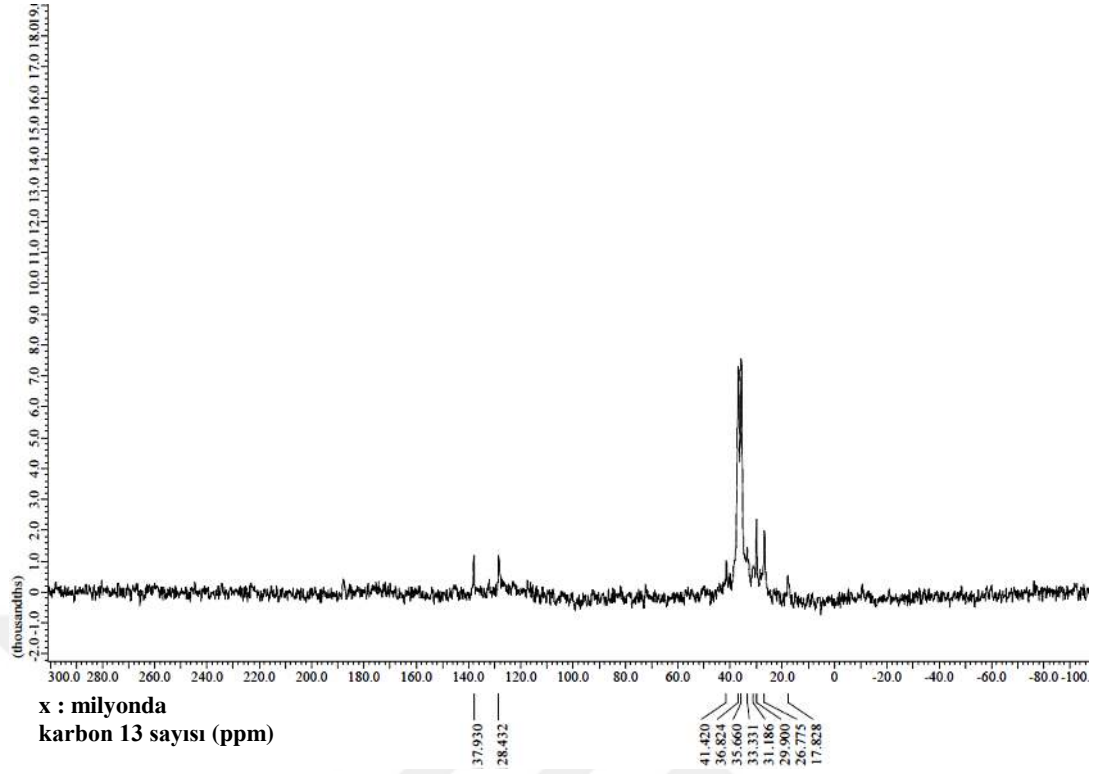
kötüleşmesini içerir. Reversion durumunda; kauçukda kütle kaybı oluşur ve sertleşerek, fiziksel özelliklerinde de düşüş meydana gelir. Böylelikle, kauçuk parça gevrekleşerek, ebonit bir yapıya dönüşür ve görevini tam olarak yerine getiremez (Sima ve Akbar, 2016).

4.3.3 NMR analiz sonuçları

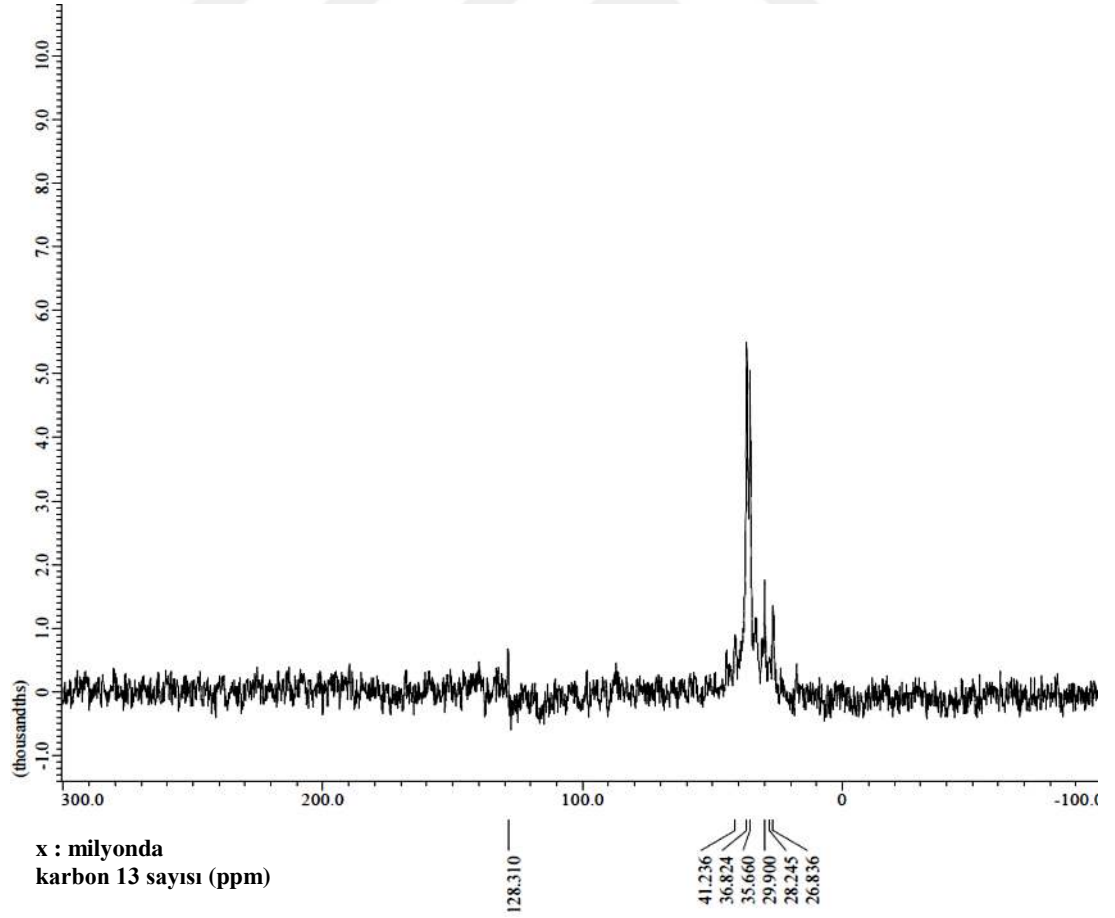
Katı faz C-NMR analizi NR numunelerin çapraz bağ yoğunluğu analizi için kullanılmıştır (Kawahara ve diğ, 2009). Vulkanize olmamış ve 5, 10 ve 15 dk. sürelerinde vulkanize olmuş numunelerin NMR analizleri aşağıdaki grafiklerde verilmiştir (Şekil 4.6-4.9).



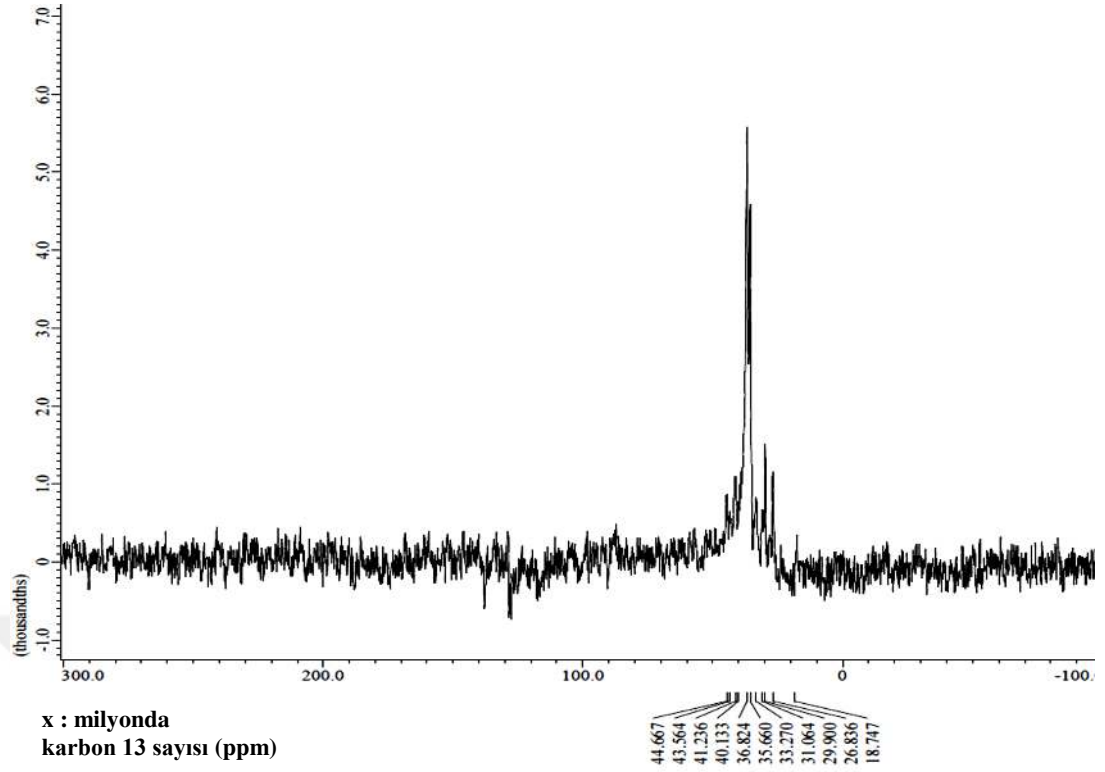
Şekil 4.6 : Vulkanize olmamış numunenin NMR analizi



Şekil 4.7 : t_5 numunesinin NMR analizi



Şekil 4.8 : t_{10} numunesinin NMR analizi

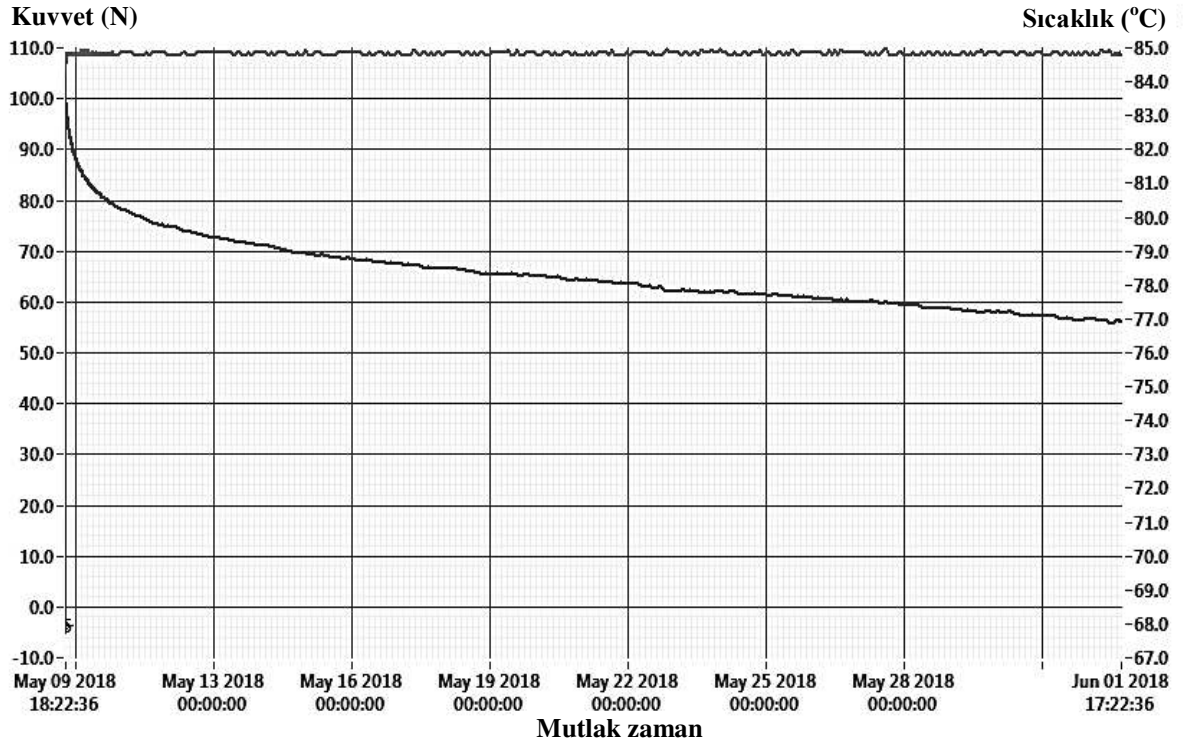


Şekil 4.9 : t₁₅ numunesinin NMR analizi

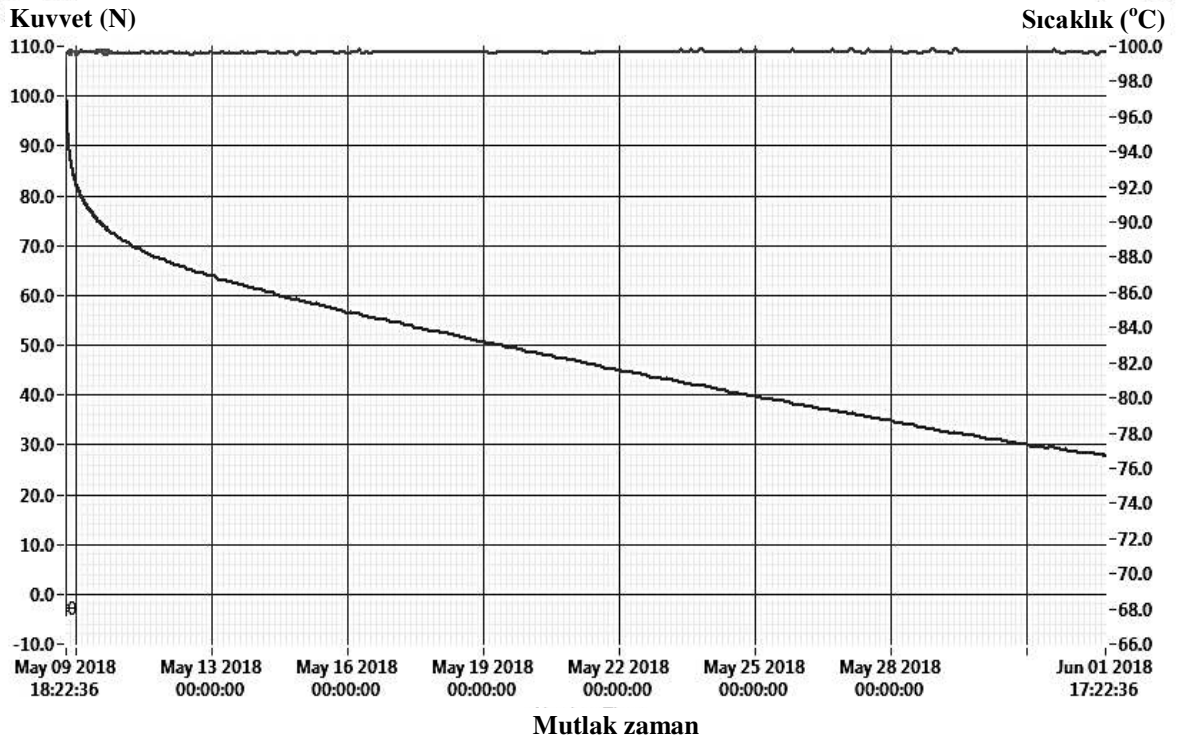
Vulkanize olmamış ve sadece 5 dakika vulkanize olmuş örnekler için 128 ve 137 ppm’de görülen pikler çift bağlarla ilişkilendirilebilir. Bu piklerin vulkanizasyonun daha uzun süre devam etmesi ile çift bağların doyması sonucu yok olduğu gözlenmiştir. Tüm numuneler için 24, 26 and 32 ppm’de görülen pikler cis-1,4-isoprene ünitelerinin karakteristik metil (CH₃) ve metilen (CH₂) karbonlarına aittir. Çapraz bağlanmanın çift bağlara ek olarak 26 ppm civarında gözlemlenen metil grubu üzerinden gerçekleştiği düşünülmektedir.

4.4 Malzeme Ömür (Gerilim Gevşemesi) Testlerinin Sonuçları

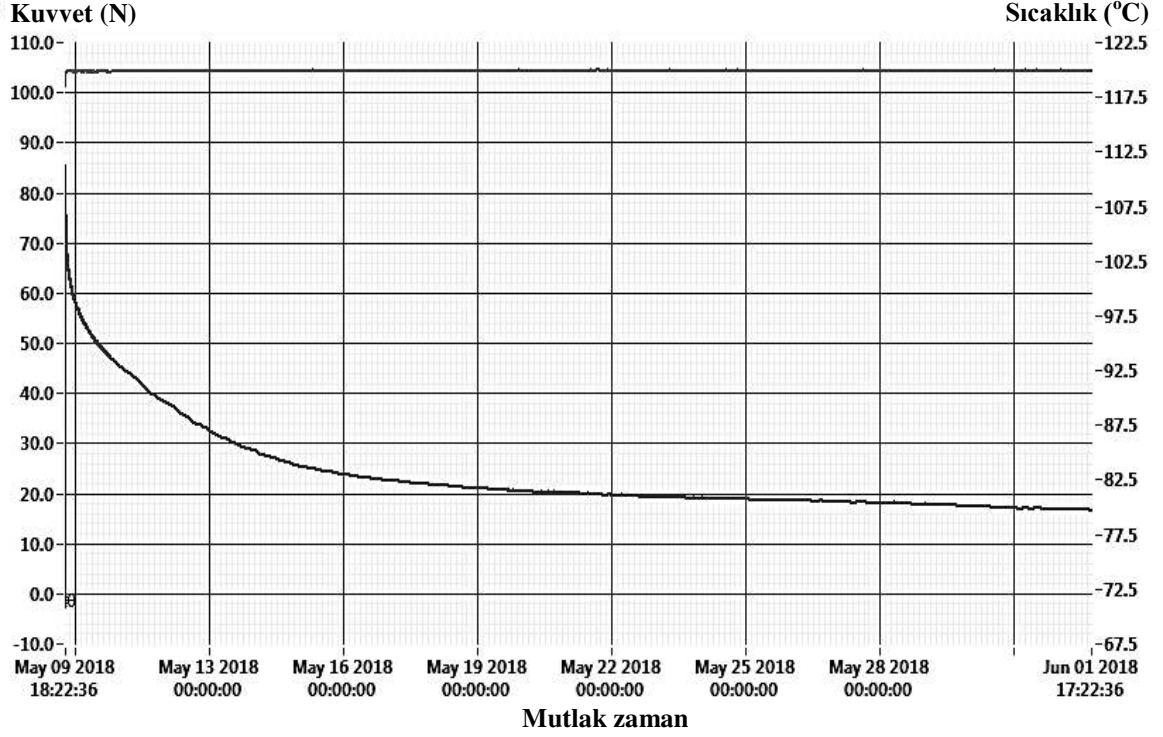
Gerilim gevşemesi testleri tüm vulkanize numuneler için; 85°C, 100°C ve 120°C sıcaklıklarında %60 yük kaybına kadar gerçekleştirilmiştir. Yük kaybının %60 olduğu değerde test bitirilerek, çalışma süreleri kaydedilmiştir. t₃ numunesi için, 85°C, 100°C ve 120°C’lerde alınan grafikler aşağıda sıralı olarak verilmiştir (Şekil 4.10-4.12).



Şekil 4.10 : t_3 numunesinin 85°C'deki grafiği

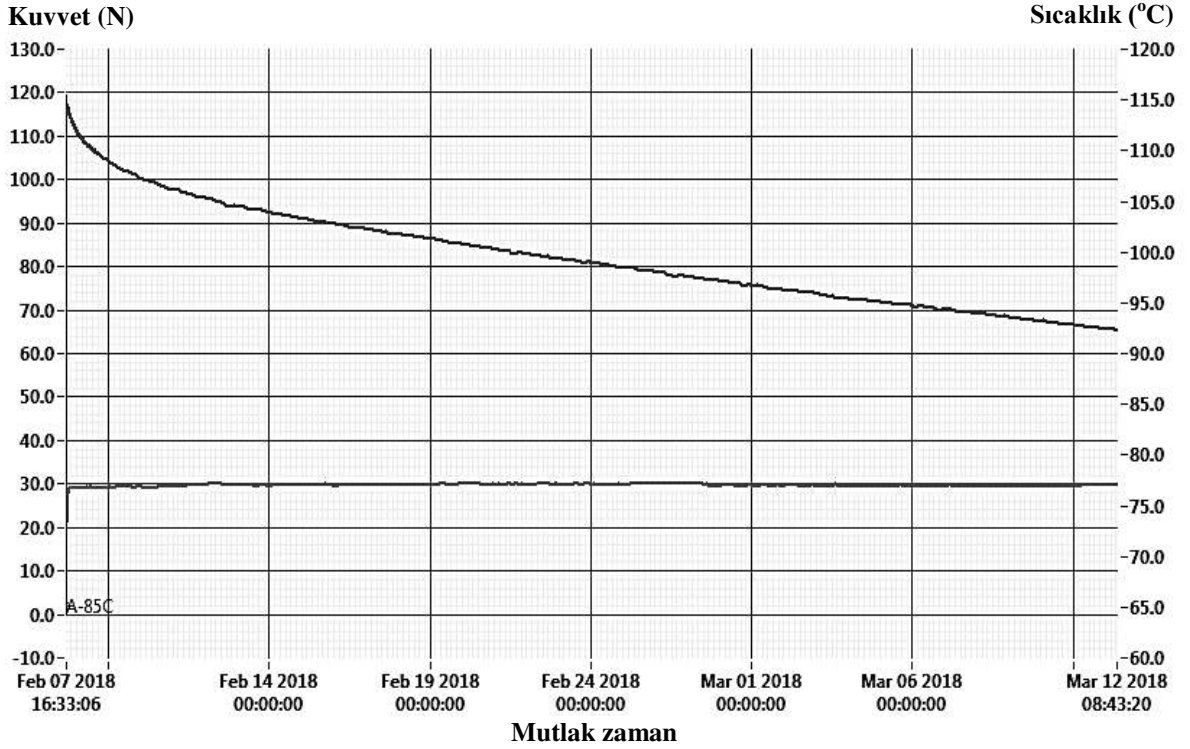


Şekil 4.11 : t_3 numunesinin 100°C'deki grafiği

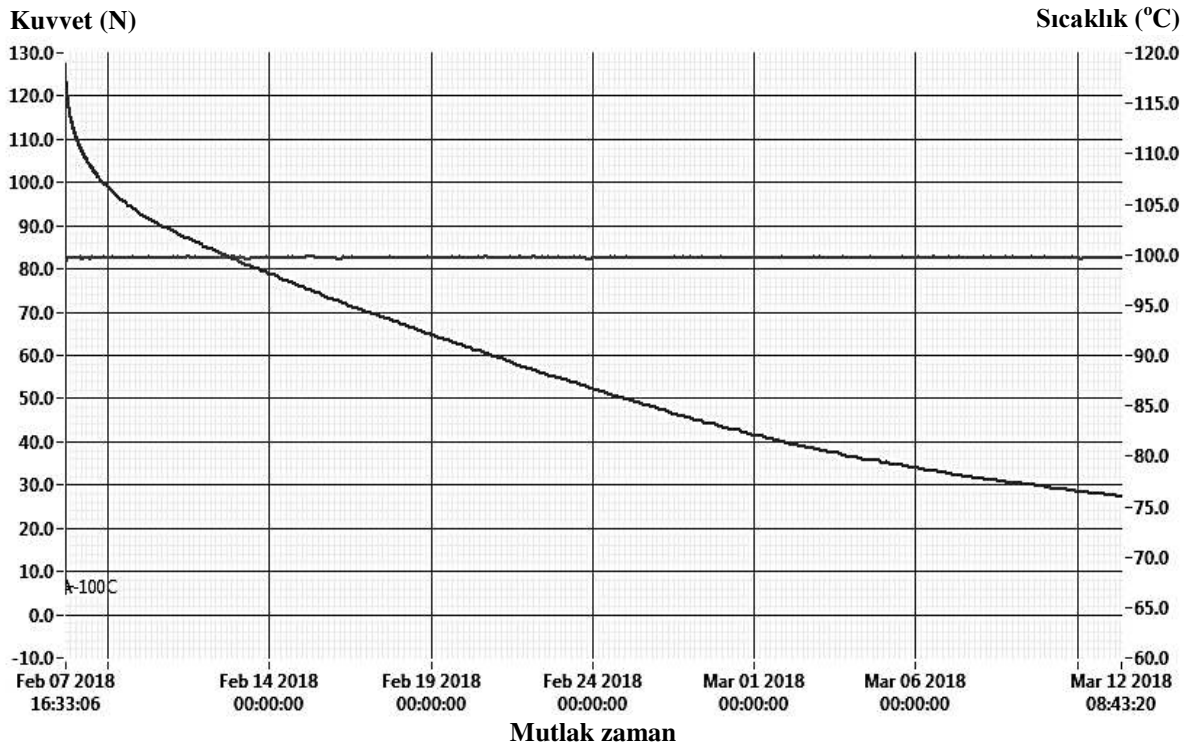


Şekil 4.12 : t_3 numunesinin 120°C'deki grafiği

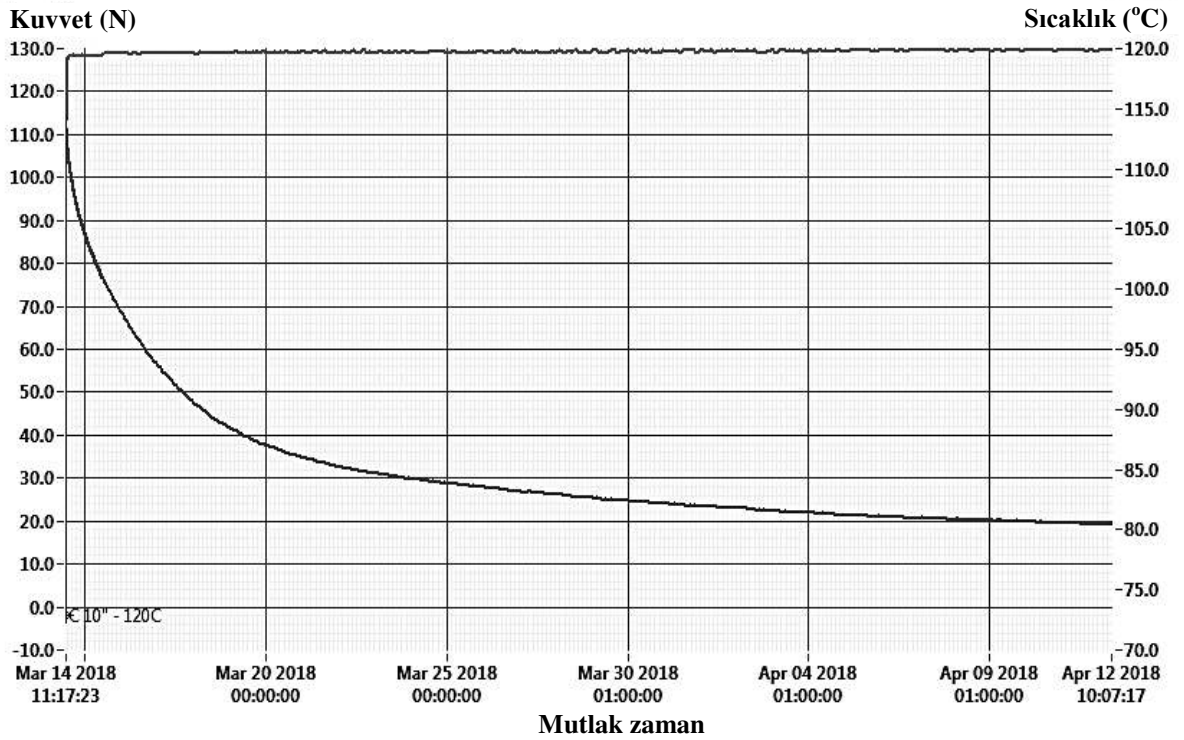
t_5 numunesi için, 85°C, 100°C ve 120°C'lerde alınan grafikler aşağıda sıralı olarak verilmiştir (Şekil 4.13-4.15).



Şekil 4.13 : t_5 numunesinin 85°C'deki grafiği

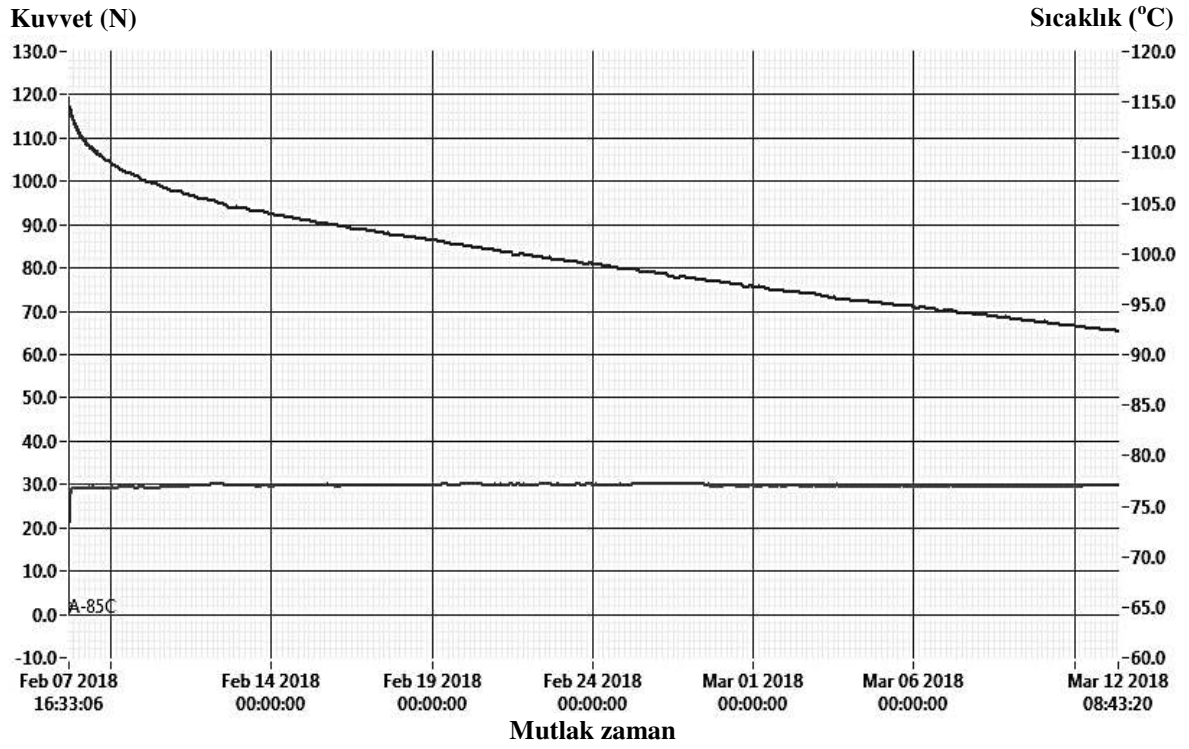


Şekil 4.14 : t_5 numunesinin 100°C'deki grafiği

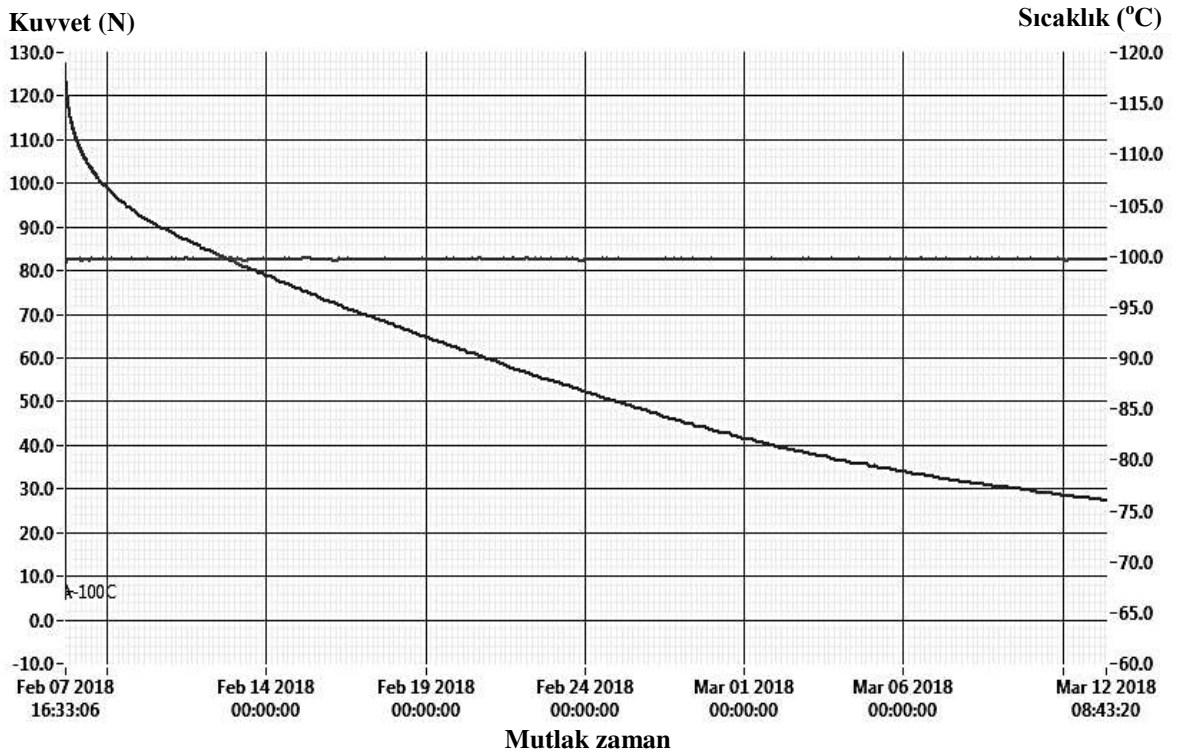


Şekil 4.15 : t_5 numunesinin 120°C'deki grafiği

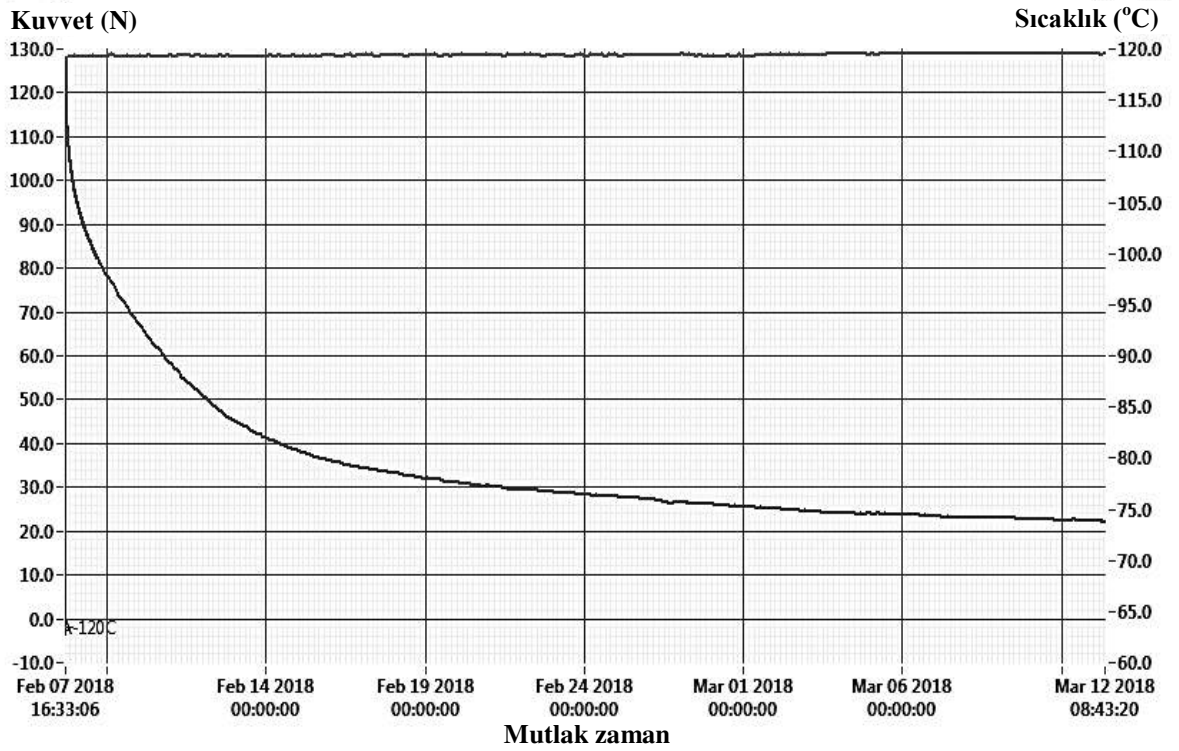
t_{10} numunesi için, 85°C, 100°C ve 120°C'lerde alınan grafikler aşağıda sıralı verilmiştir (Şekil 4.16-4.18).



Şekil 4.16 : t_{10} numunesinin 85°C'deki grafiği

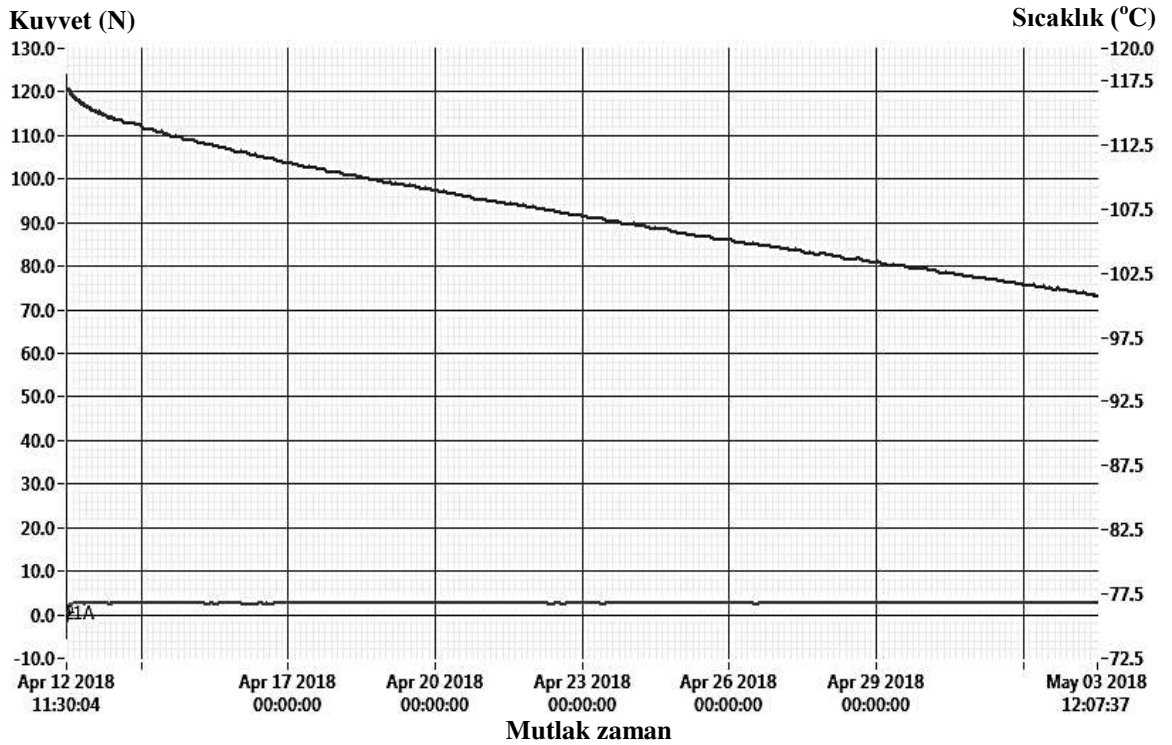


Şekil 4.17 : t_{10} numunesinin 100°C'deki grafiği

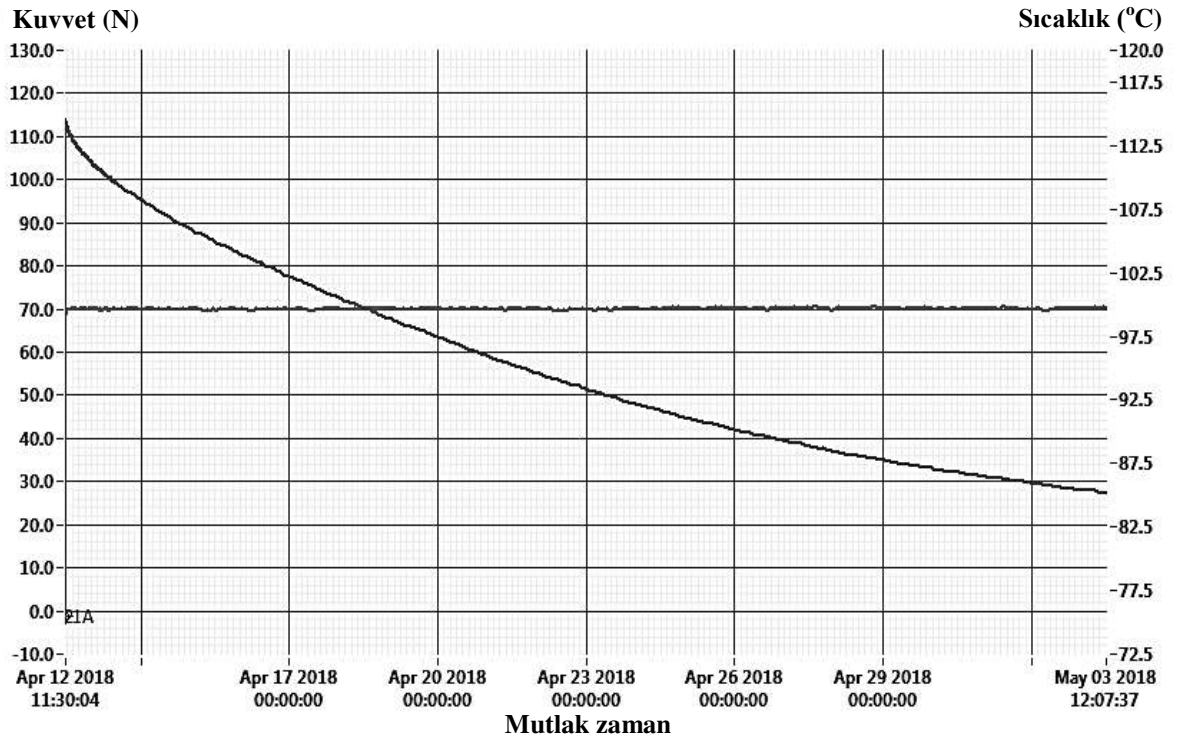


Şekil 4.18 : t_{10} numunesinin 120°C'deki grafiği

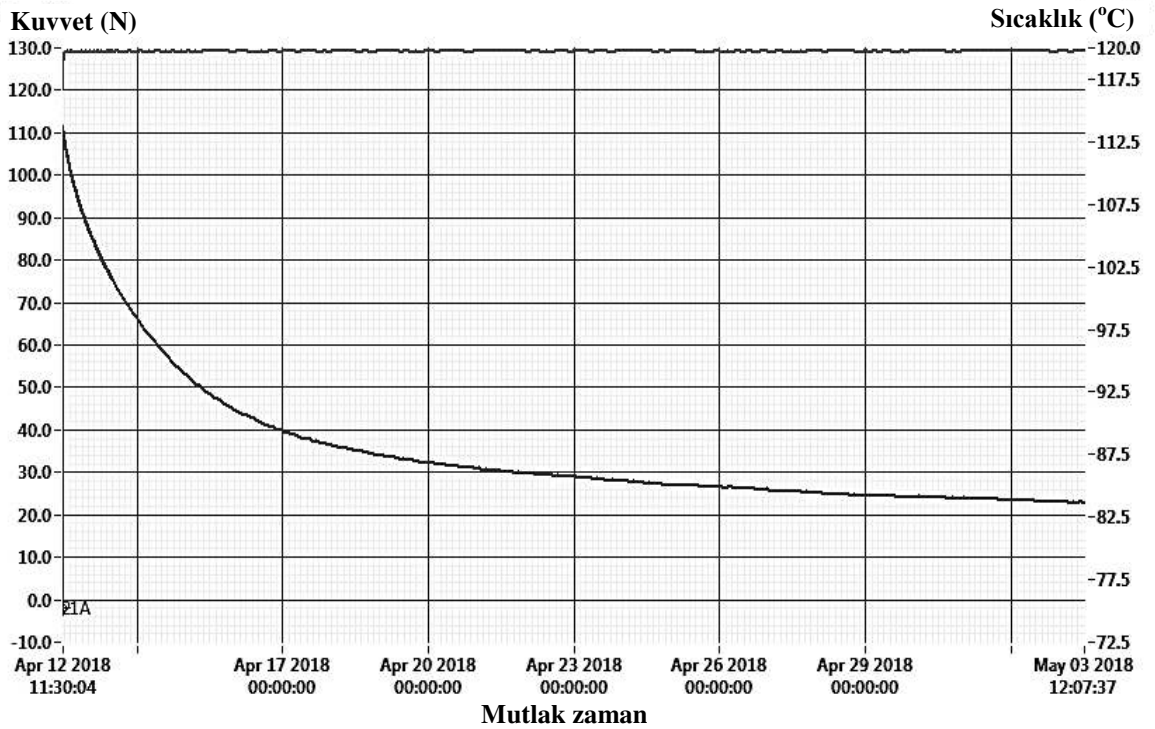
t_{15} numunesi için, 85°C, 100°C ve 120°C'lerde alınan grafikler aşağıda sıralı verilmiştir (Şekil 4.19-4.21).



Şekil 4.19 : t_{15} numunesinin 85°C'deki grafiği



Şekil 4.20 : t_{15} numunesinin 100°C'deki grafiği



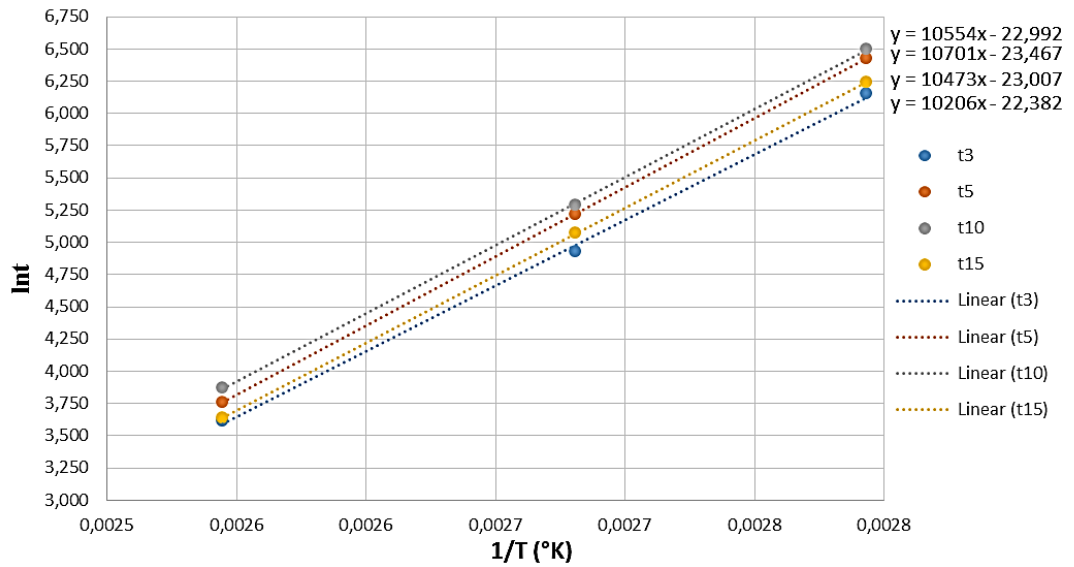
Şekil 4.21 : t_{15} numunesinin 120°C'deki grafiği

Her bir deney sıcaklığı için; %60 yük kaybında okunan süreler Çizelge 4.5' de verilmiştir.

Çizelge 4.5 : Gerilim gevşemesi test sonuçları.

Numune	85°C t (sa)	100°C t (sa)	120°C t (sa)	F/F ₀ (%)
t ₃	471	138	37	60
t ₅	616	185	43	60
t ₁₀	664	198	48	60
t ₁₅	514	160	38	60

Çizelge 4.5'teki veriler kullanılarak tüm numuneler için sıcaklığa karşı (x ekseninde $1/T(K)$) zaman (y ekseninde $\ln t$) diyagramı çizilir, elde edilen lineer eğim çizgileri yaşlanmanın Arrhenius modeli ile tanımlanabileceğini göstermektedir. Tüm numuneler için Arrhenius modeli ile uyumlu eğim çizgi ve denklemleri Şekil 4.22'de gösterilmiştir.



Şekil 4.22 : Arrhenius diyagramı

Arrhenius diyagramlarından elde edilen denklemler kullanılarak hesaplanan numunelerin 50-120°C sıcaklık aralığındaki tahmini çalışma/servis ömürleri Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6 : Arrhenius modele göre hesaplanan tahmini çalışma süreleri.

Hesaplanan Çalışma Süreleri (sa.)					
Sıcaklık (°C)	F/F ₀ (%)	t ₃	t ₅	t ₁₀	t ₁₅
50	60	10.052	15.725	16.041	11.799
55	60	6.210	9.490	9.748	7.224
60	60	3.892	5.815	6.013	4.488
65	60	2.473	3.615	3.763	2.828
70	60	1.593	2.278	2.387	1.806
75	60	1.039	1.455	1.534	1.169
80	60	686	941	998	765
85	60	458	617	658	507
90	60	309	408	438	340
95	60	211	274	295	230
100	60	145	185	201	158
105	60	101	127	138	109
110	60	71	88	96	76
115	60	51	61	67	54
120	60	36	43	48	38

Minimum servis ömrü t_3 numunesi için 120 °C’de görülmüştür. Bu durum bize çapraz bağlanmanın vulkanizasyon süresi içerisinde tamamlanmadığını göstermiştir. Maximum servis ömrü t_{10} numunesi için 50 °C’de hesaplanmıştır. Test sonuçlarına bakıldığında; t_{10} numunesinde kürlenme ve çapraz bağ derecesinin optimum olduğu anlaşılmaktadır. 10 dk.’dan sonra gerçekleşen vulkanizasyon süresindeki artış, kauçukta eski haline dönme durumunu oluşturmuştur. Eski haline dönme durumu; kauçuğun fiziksel ve mekanik özelliklerini negatif yönde etkilemiştir. Çapraz bağlanmada meydana gelen bu bozulma durumunun; malzemenin sertliğini, kopma mukavemetini ve gerilme mukavemetini azaltacağı, aynı zamanda aşınma kaybını artıracığı söylenebilir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada; sabit sıcaklık altında farklı vulkanizasyon sürelerinin NR kauçuk numunelerinin çapraz bağlanma yoğunluğu üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Numuneler standart bir NR hamur karışımından elde edilmiştir. Karışımda vulkanizasyon için (pişirici olarak) kükürt sistemi kullanılmıştır. Yarımamül aşamasında mooney viskozite ve rheometre testleri yapılmıştır.

Hamur karışımının kauçuk preslerinde; 3, 5, 10 ve 15 dk. olmak üzere 4 farklı sürede sabit sıcaklıkta (160°C) vulkanize edilmesiyle t_3 , t_5 , t_{10} ve t_{15} numuneleri elde edilmiştir. 160°C'de 10 dk.'da basılan numunelerin (mamül aşamasında); yoğunluk, sertlik, çekme mukavemeti ve kopma uzaması, yırtılma mukavemeti, ısıtılma sonrası sertlik ve kopma uzaması değişimi, ozon ve termal gravimetrik analiz gibi mekanik ve fiziksel testlere tabi tutulmuş ve şartnamede istenen limitler arasında olduğu tespit edilmiştir.

Çapraz bağ yoğunluğu tespiti için; kalıcı deformasyon testi, şişme deneyi ve C-NMR analizleri yapılmıştır. Numunelerin araç şasi ve süspansiyon bölümlerinde çalışması hedeflendiği için kalıcı deformasyon testleri 70°C ve 100°C sıcaklık değerlerinde yapılmıştır. Test sonuçları incelendiğinde; her iki sıcaklık değeri için de maksimum kalıcı deformasyon t_3 numunesinde (70°C için ortalama %52,22 ve 100°C için ise ortalama %63,3), minimum kalıcı deformasyon değişikliği ise t_{10} numunesinde (70°C için ortalama %9,55 ve 100°C için ise ortalama %25,32) gözlenmiştir. Şişme deneyi ile Flory Rehner denklemi kullanılarak çapraz bağ yoğunlukları hesaplanmıştır. t_3 , t_5 , t_{10} ve t_{15} numuneleri için sırasıyla; $1,42 \times 10^{-4}$ mol cm⁻³, $1,64 \times 10^{-4}$ mol cm⁻³, $1,66 \times 10^{-4}$ mol cm⁻³, ve $1,61 \times 10^{-4}$ mol cm⁻³ çapraz bağ yoğunluk değerleri hesaplanmıştır. C-NMR verilerinin de desteklediği gibi vulkanizasyon süresi artışı ile çapraz bağlanmanın artmış ve optimum bir değerden sonra düşüşe geçmiştir. Minimum kalıcı deformasyon ve maksimum çapraz bağlanma yoğunluğu t_{10} numunesinde görülmüştür. Bu durum; çapraz bağlanmanın 10 dakikada tam olarak gerçekleştiğini ve 10 dakikadan uzun vulkanizasyon sürelerinde ise NR kauçukların reversion (eski hale dönme) durumuna geçerek performans kaybına uğradığını kanıtlamıştır.

Kauçuklar genel olarak 3 farklı vulkanizasyon davranışı gösterirler; kürlenme süresi arttırıldığında pi meye devam edenler, yani postkür gereken, FKM, VMQ gibi kauçuklar, vulkanizasyon sırasında kürlenmesi sabit devam edenler, SBR, NBR, CR gibi kauçuklar ve vulkanizasyon süresi artışı ile eski haline dönen NR kauçuklar. NR'nin yüksek molekül ağırlıklı zincirleri, bir elastik ağı oluşturmak üzere kimyasal olarak polisülfid çapraz bağıları ile bağılanır. Uzun süreli ısıya maruz kaldığında, bu çapraz bağılar sülfürü serbest bırakmaya ba lar, hatta tamamen parçalanabilir. Hem kristallik hem de molekül ağırlığı, polisülfid çapraz bağılanma dönüşümü tarafından negatif olarak etkilenir. Çapraz bağıların kırılması doğırudan düşük molekül ağırlıklı zincirlerinin oluşumuna yol açar, bu da daha sonra vulkanizatlarda ısı birikiminin artmasına neden olur. Yüksek oranda kükürt hızlandırıcısına sahip geleneksel pişirme sistemleri bu tersine dönme durumuna karşı savunmasızdır. Yaşanan bu durum NR kauçuklarda; mekanik ve fiziksel özellikleri olumsuz yönde etkilemektedir (Eloy ve diğı, 2013). Bu nedenle optimum vulkanizasyon süresinin tesbiti oldukça önemlidir.

Çapraz bağı oranının malzeme/parça servis ömrüne etkisi farklı sıcaklıklardaki gerilim gevşemesi testleri ile incelenmiştir. Test; tüm numunelerde %25 sıkıştırma altında, 85 C, 100 C ve 120 C sıcaklık değıerleri için yapılmıştır. %60 y k kaybında okunan çalışma süreleri hesaplamalar için kullanılmıştır. t_3 , t_5 , t_{10} ve t_{15} numuneleri için okunan s relere bakıldığında; minumum çalışma süreleri t_3 numunesinde; 85 C, 100 C ve 120 C sıcaklıklar için sırasıyla; 471, 138 ve 37 saat olarak kaydedilmiştir. Maksimum  alı ma süreleri t_{10} numunesinde; 85 C, 100 C ve 120 C sıcaklıklar için sırasıyla; 664, 198 ve 48 saat olarak okunmuştur. t_{15} için ise kalıcı deformasyon ve  i me deneylerinde elde edilen sonuçlara benzer durum gözlenmiş, numune reversion durumuna geçmiş, 85 C, 100 C ve 120 C sıcaklıklar için d    e geçen çalışma süreleri sırasıyla 514, 160 ve 38 saat olarak okunmuştur. Gerilim gevşemesi testi ile elde edilen çalışma süreleri Arrhenius modeline fit edilerek elde edilen denklemler kullanılarak, t_3 , t_5 , t_{10} ve t_{15} numuneleri için; 50 C-120 C sıcaklıkları arasında tahmini çalışma süreleri/servis ömürleri hesaplanmıştır. Çalışma sıcaklığı; 50 C için hesaplanan süreler; t_3 numunesi için 10,052 saat, t_5 numunesi için 15,725 saat, t_{10} numunesi için 16,041 saat, t_{15} numunesi için 11,799 saattir. Test sonuçları, artan çapraz bağı yoğunluğunun optimum bir değıere kadar, parça çalışma ömrünü pozitif yönde etkilediğini göstermektedir. Belirlenen sıcaklıklar için hesaplanan tahmini

Çalışma süreleri/servis ömürleri; vulkanizasyon süresinin malzemenin mekanik özellikleri üzerindeki etkisini bir kez daha kanıtlamıştır.

Belirli bir vulkanizasyon süresi aşıldığında NR kauçuklarda çapraz bağların parçalanmasıyla yaşanan eski haline dönme durumu; t_{15} numunesi için tüm deney ve test sonuçlarında görülmüştür. Kauçuk, elastik özelliklerini kaybederek, sertleşmiş, gevrek bir yapı halini almıştır. Mekanik zellikleri de düşüşe uğrayarak, ebonitleşme sergilemiştir. Eski haline dönme durumu malzemenin üstün özelliklerini kaybetmesine sebep olmaktadır. Bu konu ile ilgili; kauçuk malzeme üreticileri; kullanılan geleneksel kr sistemini daha az polisülfid çapraz bağı içeren bir sisteme dönüştürecek denemeler yaparak, reçeteler hazırlamaktadırlar.

Bu alışma ile; parça devreye alma çalışmalarında belirlenen vulkanizasyon parametrelerinin ne kadar önemli olduğu tespit edilmiş ve parçanın çalışma yerindeki performansını belirlemede, vulkanizasyon süresinin etkisi gözlenmiştir. Otomotiv sektöründe; araç şasi ve süspansiyonunda alışan NR kauçuk parçaları için tamamlanan bu çalışma, yine aynı bölümlerde sıklıkla kullanılan EPDM kauçuk başta olmak üzere, diğer kauçuk eşitleri için yaygınlaştırılarak, elde edilen sonuçlar kıyaslanabilir.

KAYNAKLAR

- Bayram, A. T.** (2016). *Dinamik Uygulamalarda EPDM'in NR Yerine Kullanılabilirliğinin Araştırılması*. (Yüksek Lisans tezi). Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- Boşnak, B.** (2010). *Kauçuktan Yarımamül Üretim Teknolojileri*. (Yüksek Lisans tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Brady, G. S., ve Clauser, H. R.** (1977). *Materials Handbook*. New York: The Kingsport Press.
- Callister, W. D., ve Rethwisch, D. G.** (2012). *Fundamentals of Material Science and Engineering*. New Jersey: John Wiley & Sons.
- Chae, Y. K., Kang, W. Y., Hee Jang, J., ve Seen Choi, S.** (2010). A Simple NMR Method to Measure Crosslink Density of Natural Rubber. *Polymer Testing*, 29(8), 953-957. doi:10.1016/j.polymertesting.2010.08.003
- Chaikumpollert, O., Yamamoto, Y., Krisda Suchiva, K., ve Kawahara, S.** (2012). Mechanical Properties and Cross-Linking Structure of Cross-Linked Natural Rubber. *Polymer Journal*, 44, 772–777. doi:10.1038/pj.2012.112
- Ciesielski, A.** (1999). *An Introduction to Rubber Technology*. Shawbury: Rapra Technology.
- Dal, Ş. M.** (2015). *Kauçuk Türleri, Özellikleri, Üretim Potansiyelleri, Kullanım Alanları ve Atık Kauçuk Geri Kazanımı ve İşlenme Sistemlerinin Araştırılması*. (Yüksek Lisans tezi). Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.
- Dick, J. S.** (2014). *Rubber Technology Compounding and Testing for Performance*. Munich: Hanser.
- Dubrovic, I., Klepac, D., Valic, S., ve Zauhar, G.** (2008). Study of Natural Rubber Crosslinked in the State of Uniaxial Deformation. *Radiation Physics and Chemistry*, 77(6), 811-817. doi:10.1016/j.radphyschem.2008.02.002
- Eloy, E., Soud, A., ve Deterre, R.** (2013). A Continuous Kinetic Model of Rubber Vulcanization Predicting Induction and Reversion. *Polymer Testing*, 32(3), 575-582. doi:10.1016/j.polymertesting.2013.01.003
- Erkek, S.** (2007). *Karbon Siyahı/ Yağ ve Karbon Siyahı / Dolgu Maddesi Oranının Farklı Vulkanizasyon Sistemlerinde EPDM, NBR ve SBR Elastomerlerinin Fiziko-Mekaniksel Özellikleri Üzerine Etkisi*. (Yüksek Lisans tezi). Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Ezdeşir, A., Erbay, E., Taşkıran, İ., Yağcı, A. M., Cöbek, M., ve Bilgiç, T.** (1999). *Polimerler I*. İstanbul: Pagev.
- Graves, M., ve Rackaitis, D.** (2017). *Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology*. OH, USA: Springer International Publishing.

- Hanhi, K., Poikelisää, M., ve Tirilä, H.M.** (2007). *Elastomeric Materials*. Tampere: Tampere University of Technology.
- Hannifin, P.** (2007). *Parker O-Ring Handbook*. Lexington: Parker Hannifin Corporation.
- Harper, C. A.** (2006). *Modern Plastic Handbook*. Maryland: McGraw-Hill Professional.
- Hashim, A., ve Akiba, M.** (1997). Vulcanization and Crosslinking in Elastomers. *Polimer Science*, 22(3), 475-521. doi:10.1016/S0079-6700(96)00015-9
- Heiner, J., Stenberg, B., ve Persson, M.** (2012). Crosslinking of Siloxane Elastomers. *Polymer Testing*, 22(3), 253-257. doi:10.1016/S0142-9418(02)00081-8
- Kawahara, S., Chaikumpollert, O., Sakurai, S., ve Yamamoto, Y.** (2009). Crosslinking Junctions of Vulcanized Natural Rubber Analyzed by Solid-State NMR Spectroscopy Equipped with Field-Gradient-Magic Angle Spinning Probe. *Polymer*, 50(7), 1626-1631. doi:10.1016/j.polymer.2009.01.062
- Kervan, F.** (2010). *Ultra Hızlı Pişirme (UHP) Üretim Yönteminin Geleneksel Pişirme Üretim Yöntemleriyle Karşılaştırılması*. (Yüksek Lisans tezi). Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Kılıç, E., Köseoğlu, F., ve Yılmaz, H.** (2008). *Enstrümental Analiz İlkeleri*. İstanbul: Bilim Yayıncılık.
- Kramer, O.** (1988). *Biological and Synthetic Polymer Networks*. Berlin: Springer Science & Business Media.
- Kumnuantip, C., ve Sombatsompop, N.** (2003). Dynamic Mechanical Properties and Swelling Behaviour of NR / Reclaimed Rubber Blends. *Materials Letters*, 57(21), 3167-3174. doi:10.1016/S0167-577X(03)00019-3
- Mansilla, M., Marzocca, A., Macchi, C., ve A., S.** (2015). Influence of Vulcanization Temperature on the Cure Kinetics and on the Microstructural Properties in Natural Rubber / Styrene Butadiene Rubber Blends Prepared by Solution Mixing. *European Polymer Journal*, 69, 50-61. doi:10.1016/j.eurpolymj.2015.05.025
- Marković, G., ve P.M., V.** (2017). *Rubber Nano Blends*. Berlin: Springer.
- Marzec, K., Bandzierz, D., Bielinski, G., Przybytniak, M., ve Jaszczak, A.** (2017). *Deformation and Fracture Behaviour of Polymer Materials*. Berlin: Springer.
- Marzocca, A., Rodriguez Garraza, A., Sorichetti, P., ve Mosca, H.** (2010). Cure Kinetics and Swelling Behaviour in Polybutadiene Rubber. *Polymer Testing*, 29(4), 477-482. doi:10.1016/j.polymertesting.2010.02.008
- Massy, J.** (2017). *A Little Book about BIG Chemistry, The Story of Man-Made Polymers*. Berlin: Springer.
- Norhazariah, S., Azura, A., Sivakumar, R., ve Azaharib, B.** (2016). Effect of Different Preparation Methods on Crosslink Density and Mechanical Properties of Carrageenan Filled Natural Rubber (NR) Latex Films. *Procedia Chemistry*, 19, 986-992. doi:10.1016/j.proche.2016.03.146

- Nuyken, O., Koltzenburg, S., ve Maskos, M.** (2017). *Polymer Chemistry*. Berlin: Springer.
- Oral, D. D.** (2014). *Kauçuk Malzemeler*. Bursa: Tofaş Akademi.
- Öztürk, E.** (2008). *Farklı Kauçuk Karışımlarının Vulkanizasyonuna Hızlandırıcıların Etkisi*. (Yüksek Lisans tezi). Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Peacock, A., ve Calhoun, A.** (2006). *Polymer Chemistry Properties and Applications*. Munich: Hanser.
- Roy, R. V., Das, M., Banerjee, R., ve Bhowmick, A. K.** (2006). Comparative Studies on Crosslinked and Uncrosslinked Natural Rubber Biodegradation. *Bioresource Technology*, 97(18), 2485-2488. doi:10.1016/j.biortech.2005.09.024
- Saçak, M.** (2012). *Polimer Kimyası* (Cilt 6). Ankara: Gazi Kitabevi.
- Savran, H. Ö.** (2001). Elastomer Teknolojisi 2. *Kauçuk Derneği Dergisi*, 14, 178-186.
- Semaan, M. E., Quarles, C. A., ve Nikiel, L.** (2001). Carbon Black and Silica as Reinforcers of Rubber Polymers: Doppler Broadening Spectroscopy Results. *Polymer Degradation and Stability*, 75(2), 259-266. doi:10.1016/S0141-3910(01)00227-0
- Sima, R., ve Akbar, S.** (2016). Vulcanization Kinetics and Reversion Behavior of Natural Rubber Styrene/Butadiene Rubber Blend Filled with Nanodiamond - The Role of Sulfur During System. *European Polymer Journal*, 81, 98-113. doi:10.1016/j.eurpolymj.2016.05.021
- Skidmore, E. N., ve Hoffman, T.** (2009). Lifetime Prediction for Model 9975 O-Rings in Kams. South Carolina: Savannah River National Laboratory Materials Science & Technology.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., ve Nieman, T. A.** (1992). *Principles of Instrumental Analysis* (Cilt 5). Florida: Saunders College.
- Sobiroh, K., ve Siegfried, S.** (2004). NMR Relaxation Dispersion of Vulcanized Natural Rubber. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 25(1-3), 64-71. doi:10.1016/j.ssnmr.2003.03.011
- Songur, Z.** (2017). *Investigation of Thermal Aging of Styrene Butadiene Rubber / Ethylene Propylene Diene Monomer Blends*. (Yüksek Lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Spetz, G.** (2015). *Stress Relaxation*. Brämhult: Elastocon AB.
- Uzun, H.** (2012). *Mühendisler için Malzeme Biliminin Temel İlkeleri*. İstanbul: Değişim Yayınları.
- Vahapoğlu, V.** (2013). Kauçuk Türü Malzemeler: Sınıflandırma. *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 4, 25-34.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Ahu KOR DAYIOĞLU
Doğum Tarihi ve Yeri : 13.10.1983 / Adana
E-posta : ahukor@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2008, Ege Üniversitesi, Mühendislik Fak., Kimya Müh.
- **Yüksek Lisans** : 2015, İstanbul Bilgi Üniversitesi, Sosyal Bilimler, MBA

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 12.2016 / Halen Tofaş Türk Otomobil Fabrikası / Maliyet Mühendisi
- 05.2012 / 07.2016 SKT Yedek Parça / Proje Mühendisi
- 09.2009 / 05.2012 Gotec Metal Kaplama / Proje ve R&D Mühendisi
- 07.2007 / 07.2008 Viking Deterjan ve Kozmetik A.Ş./ Lab. Kalite Mühendisi

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- 10-11.05.2018 / İstanbul Rubbercon 2018 Poster Sunumu
“Analyses of Vulcanization Parameters’ (T,t) Impact on Crosslink Density and Aging Performance of Natural Rubber (NR)”

DİĞER ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Kurumsal Yönetim ve Kurumsal Yönetim Derecelendirmede Halka Kapalı bir Aile Şirketi Değerlendirmesi, Yüksek Lisans Tezi, 2015, Bilgi Üniversitesi, İstanbul.