



**EPDM KAUÇUKLARDA KOAJAN VE PİŞİRİCİ
SİSTEMLERİNİN YAŞLANMA ÜZERİNDEKİ
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

Büşra AĞAÇGÖZGÜ



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**EPDM KAUÇUKLARDA KOAJAN VE PİŞİRİCİ SİSTEMLERİNİN
YAŞLANMA ÜZERİNDEKİ ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

Büşra AĞAÇGÖZGÜ
0009-0004-8879-8500

Prof. Dr. Hande GÜLER ÖZGÜL
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
OTOMOTİV MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2025
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

EPDM KAUÇUKLARDA KOAJAN VE PİŞİRİCİ SİSTEMLERİNİN YAŞLANMA ÜZERİNDEKİ ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Büşra AĞAÇGÖZGÜ

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Otomotiv Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hande GÜLER ÖZGÜL

EPDM kauçukları, yüksek elastikiyetleri ve çevresel koşullara karşı gösterdikleri dayanım sayesinde çeşitli endüstriyel uygulamalarda tercih edilmektedir. Peroksit veya kükürt esaslı sistemlerle vulkanize edilen bu malzemelerde, kullanılan pişirici sistemler ve yardımcı katkı maddelerinin yaşlanma performansı üzerindeki etkileri, günümüzde literatürde detaylı biçimde ele alınmaya devam etmektedir.

Bu tez çalışmasında, bis(α,α -dimetilbenzil) peroksitin “Çok Yüksek Önem Arz Eden Maddeler” (SVHC) aday listesine alınması nedeniyle, kükürt-koajan sisteminin peroksit bazlı vulkanizasyon yöntemlerine alternatif olarak kullanılabilirliği bilimsel veriler doğrultusunda değerlendirilmiştir. Bu kapsamda, kükürt esaslı vulkanizasyon sistemine koajan ilave edilerek hazırlanan EPDM karışımlarının, farklı sıcaklıklarda yaşlandırma koşulları altındaki mekanik performansları incelenmiştir. Çalışmada hem peroksit hem de kükürt pişirici sistemlerine koajan eklenerek toplam altı farklı reçete oluşturulmuş; her bir formülasyona reometre testi ile vulkanizasyon davranışı, sertlik, çekme mukavemeti, kopma uzaması ve yırtılma mukavemeti testleriyle ise mekanik özellikler açısından değerlendirme yapılmıştır. Ayrıca yaşlandırma, kalıcı deformasyon, gerilim gevşemesi testleri uygulanarak malzemenin uzun süreli dayanımıyla fiziksel özelliklerindeki değişim ortaya çıkarılmıştır.

Yapılan testler sonucunda, peroksit bazlı EPDM karışımlarına alternatif olarak değerlendirilebilecek en uygun kükürt içerikli formülasyon ortaya konmuştur. Koajan ve karbon siyahı tipi gibi reçete bileşenlerinin yalnızca mekanik özellikler üzerinde değil, aynı zamanda yaşlanma dayanımı ve uzun süreli performans üzerinde de belirleyici etkiler gösterdiği tespit edilmiştir. Özellikle HAF N330 tipi karbon siyahı içeren karışımlar, yaşlandırma sonrasında mekanik ve fiziksel özelliklerde daha az bozulma göstermiş; kalıcı deformasyonun düşük olması ve gerilim gevşemesinin sınırlı düzeyde gerçekleşmesi sayesinde uzun ömürlü kullanım açısından olumlu sonuçlar vermiştir. Bu bağlamda, HAF N330 içeren kükürt-koajan bazlı formülasyonların, peroksit vulkanizasyon sistemlerine işlevsel ve sürdürülebilir bir alternatif oluşturabileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Pişirici sistemler, EPDM kauçuk, mekanik özellikler, koajan, 2025, x + 115 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

ANALYSING THE EFFECT OF CO-AGENTS AND CURING SYSTEMS ON THE AGING PERFORMANCE OF EPDM RUBBERS

Büşra AĞAÇGÖZGÜ

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Automotive Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Hande GÜLER ÖZGÜL

EPDM rubbers are widely preferred in various industrial applications due to their high elasticity and resistance to environmental conditions. These materials, vulcanized with either peroxide- or sulfur-based systems, have their aging performance extensively studied in the literature, considering the effects of curing systems and auxiliary additives.

This thesis evaluates the sulfur-coagent system as a potential alternative to peroxide-based vulcanization methods, following the inclusion of bis(α,α -dimethylbenzyl) peroxide in the list of "Substances of Very High Concern" (SVHC). In this context, EPDM compounds were prepared by incorporating coagents into a sulfur-based vulcanization system, and their mechanical performances under different aging conditions and temperatures were systematically investigated. Six different formulations were developed by adding coagents to both peroxide- and sulfur-based curing systems. Each formulation was evaluated for vulcanization behavior using rheometer tests and mechanical properties through hardness, tensile strength, elongation at break, and tear strength tests. Aging, compression set, and stress relaxation tests were also performed to assess long-term durability and changes in physical properties.

The tests identified the most suitable sulfur-based formulation as an alternative to peroxide-based EPDM compounds. It was found that formulation components such as the type of coagent and carbon black had significant effects not only on mechanical properties but also on aging resistance and long-term performance. In particular, compounds containing HAF N330 carbon black exhibited less deterioration in mechanical and physical properties after aging and showed favorable results for long-term use, with low compression set and limited stress relaxation. Accordingly, it was concluded that sulfur-coagent-based formulations containing HAF N330 carbon black could provide a functional and sustainable alternative to peroxide vulcanization systems.

Key words: Curing systems, EPDM rubber, mechanical properties, coagent
2025, x+ 115 pages.

ÖNSÖZ ve/veya TEŞEKKÜR

Hayatın yoğun temposu içerisinde; iş hayatının, anneliğin ve öğrenciliğin sorumluluklarını aynı anda taşıyarak çıktığım bu yolculukta yüksek lisans tezim benim için sadece akademik bir çalışma değil; aynı zamanda bir emek, sabır ve kararlılık hikâyesi olmuştur.

Tez sürecinde bilgi birikimleri, yönlendirmeleri ve destekleriyle çalışmama değerli katkılarda bulunan Angst Pfister Gelişmiş Teknik Çözümler A.Ş.'de Malzeme Geliştirme Uzmanı Sayın Sıdika Sertkol Kavuş'a, Tofaş Malzeme Mühendisliği bünyesinde sahip olduğu tecrübe ve kıymetli geri bildirimleriyle çalışmamın gelişimine önemli katkılar sunan Kauçuk Malzeme Uzmanı Sayın Seda Balaban'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, akademik sürecim boyunca bilgi, sabır ve desteğini esirgemeyen, rehberliğiyle çalışmamın her aşamasında yolumu aydınlatan değerli danışman hocam Prof. Dr. Hande Güler Özgül'e teşekkür ederim.

Akademik sürecin teknik destekçileri kadar, manevi yükünü paylaşanların da değeri büyük. Bu bağlamda tezimin her satırı; annemin yıllar boyu süren fedakârlıklarının, eşimin gurur dolu desteğinin ve kızımın verdiği ilhamın birer yansımasıdır. Geçirdiğim bu akademik yolculukta yanımda olan, desteğini ve sevgisini hiç esirgemeyen aileme teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Öncelikle, hayatımın her anında olduğu gibi, bu süreçte de yanımda olan sevgili anneme sonsuz teşekkür ederim. Büyük bir özveriyle beni bugünlere taşıyan, sevgisini ve desteğini daima hissettiren anneme olan derin minnettarlığımın küçük bir karşılığı olarak bu başarıyı ona ithaf ediyorum.

Sevgili eşime, süreç boyunca gösterdiği sabır, anlayış ve destek için teşekkür ederim. Bana duyduğu gurur ve verdiği güç, motivasyonumu hep yüksek tutmamı sağladı. Ayrıca kızımızla zaman geçirerek, bana çalışma fırsatı tanıdığı her an için minnettarım.

Canım kızım, senin varlığın bu süreçte bana umut ışığı oldu ve her anı daha anlamlı kıldı. Hayallerinin peşinden gitmenin ve azimle çalışmanın değerini sana gösterebilmek, benim için tarifsiz bir mutluluktur. Bu çalışmanın ileride senin için bir ilham kaynağı olmasını diliyorum.

Büşra AĞAÇGÖZGÜ

07/05/2025

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ ve/veya TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Polimer	3
2.2. Polimerlerin Özellikleri	11
2.3. Polimerlerin Sınıflandırılması	13
2.3.1. Termoplastik polimerler	13
2.3.2. Termoset polimerler.....	14
2.3.3. Termoplastik ve termosetlerin karşılaştırılması.....	15
2.3.4. Elastomer	16
2.4. Kauçuk.....	16
2.4.1. Kauçuğun tarihsel gelişimi	17
2.4.2. Kauçuk türü malzemelerin sınıflandırılması	19
2.4.3. Doğal kauçuk (NR).....	20
2.4.4. Stiren-bütadien kauçuklar (SBR).....	22
2.4.5. Polibütadien kauçuk (BR).....	23
2.4.6. Akrilonitril-bütadien kauçuklar (NBR)	24
2.4.7. Florokarbon kauçuk (FKM).....	25
2.4.8. Silikon kauçuklar	26
2.4.9. Kloropen kauçuk (CR).....	28
2.4.10. Poliakrilat kauçuk (ACM).....	30
2.4.11. Etilen akrilik kauçuk (AEM).....	31
2.4.12. Etilen propilen dien kauçuk (EPDM).....	32
2.5. Kauçuk Karışım Bileşenleri	35
2.5.1. Dolgu maddeleri	35
2.5.2. Yumuşatıcılar (plastikleştiriciler).....	39
2.5.3. Aktivatörler.....	41
2.5.4. Hızlandırıcılar	43
2.5.5. Proses yardımcıları (proses kolaylaştırıcılar)	48
2.5.6. Yaşlanma önleyiciler (antioksidanlar).....	49
2.6. Vulkanizasyon	50
2.7. Kauçuk Karışım Üretimi	53
2.7.1. Açık mil karıştırıcılar (iki silindirli miller).....	53
2.7.2. Kapalı karıştırıcılar (banbury mixer).....	55
2.8. Vulkanizasyon Teknikleri	57
2.9. Vulkanizasyon Pişirici Sistemleri.....	59
2.9.1. Kükürt pişirici sistemi.....	60
2.9.2. Peroksit pişirici sistemi.....	61
2.10. Vulkanizasyon Türleri.....	64
2.11. Vulkanizasyon Koajanları	66

2.11.1. Tip I koajanlar	69
2.11.2. Tip II koajanlar	70
2.12. Literatür Taraması	73
3. MATERYAL VE YÖNTEM	78
3.1. Malzeme	78
3.1.1. Kullanılan kimyasallar	78
3.1.2. Kullanılan cihazlar	79
3.2. Yöntem	79
3.2.1. Kauçuk karışım reçeteleri hazırlanması	79
3.2.2. Kauçuk karışımların üretimi	81
3.2.3. Vulkanizasyon öncesi kauçuk karışımların reolojik özelliklerin tespiti- Rheometre testi	83
3.2.4. Test plaka ve butonlarının hazırlanması	86
3.2.5. Vulkanizasyon sonrası fizikomekanik testler	86
3.2.6. Sertlik testi	87
3.2.7. Çekme mukavemeti ve kopma uzaması testi	87
3.2.8. Yırtılma mukavemeti testi	89
3.2.9. Havada yaşlandırma testi	90
3.2.10. Kalıcı deformasyon testi	91
3.2.11. Malzeme ömür (gerilim gevşemesi) testi	93
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	94
4.1. Vulkanizasyon Öncesi (Yarımamul Aşamasında) Yapılan Testlerin Sonuçları	94
4.1.1. Rheometre test sonuçları	94
4.2. Vulkanizasyon Sonrası (Mamul Aşamasında) Yapılan Testlerin Sonuçları	97
4.2.1. Sertlik test sonuçları	97
4.2.2. Çekme mukavemeti test sonuçları	99
4.2.3. Kopma uzaması test sonuçları	101
4.2.4. Yırtılma mukavemeti test sonuçları	103
4.2.5. Kalıcı deformasyon test sonuçları	104
4.3. Malzeme Ömür (Gerilim Gevşemesi) Testlerinin Sonuçları	105
5. SONUÇ	108
KAYNAKLAR	110
ÖZGEÇMİŞ	115

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
%	Yüzde
°C	Derece
Bar	Basınç Birimi
T	Sıcaklık
t	Zaman
M _H	Maksimum viskozite değeri
M _L	Minimum viskozite
ts ₂	Scorch süresi
t ₉₀	Optimum pişme süresi

Kısaltmalar	Açıklama
ACM	Akrilik kauçuk
AEM	Etilen akrilik kauçuk
ASTM	American Society for Testing and Materials
CR	Kloropen kauçuk
EPDM	Etilen propilen dien monomer
ENB	Etiliden Norbornen
FEF	Fast Extruding Furnace
FKM	Florokarbon kauçuk
HAF	High Abrasion Furnace
ISO	International Organization for Standardization
NBR	Akrilonitril bütadien kauçuk
NR	Doğal kauçuk
phr	100 kısım kauçuk
SBR	Stiren bütadien kauçuk
T _g	Camsı geçiş sıcaklığı
VMQ	Silikon Kauçuk

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa	
Şekil 2.1.	Polimerizasyon tepkimesi gösterimi (Saçak, 2015)	3
Şekil 2.2.	Etilen polimerizasyonu uzun gösterimi (Saçak, 2015)	4
Şekil 2.3.	Etilen polimerizasyonu n ile kısa gösterimi (Saçak, 2015)	4
Şekil 2.4.	Molekül ağırlığının, polimer özelliklerine etkisi (Ertan, 2024)	4
Şekil 2.5.	Polimer zincir yapılarının gösterimi (Callister & Rethwisch, 2015)	6
Şekil 2.6.	Etil asetat oluşumu (Saçak, 2014)	7
Şekil 2.7.	Poliglisin oluşumu (Saçak, 2014)	7
Şekil 2.8.	Basamaklı Polimerizasyon adımları (Saçak, 2014)	8
Şekil 2.9.	Benzoil oksidatif polimerizasyonu (Saçak, 2015)	9
Şekil 2.10.	Katılma Polimerizasyonu adımları (Saçak, 2015)	9
Şekil 2.11.	Katılma ve basamaklı polimerizasyonundaki molekül büyüklüklerinin zamanla değişimi (Saçak, 2015)	10
Şekil 2.12.	Katılma ve basamaklı polimerizasyonda mol kütlesinin zamana bağlı değişimi (Saçak, 2015)	10
Şekil 2.13.	Sıcaklığa bağlı polimerin yapısındaki değişimler (Saçak, 2014)	11
Şekil 2.14.	Polimerlerin iç yapısındaki değişim (Vahapoğlu, 2013)	12
Şekil 2.15.	Polimerlerin sınıflandırılması (Callister & Rethwisch, 2015)	14
Şekil 2.16.	Gerilim uygulanan elastomerin moleküler yapısı (Callister & Rethwisch, 2015)	16
Şekil 2.17.	Hevea brasiliensis kesilmesi ve lateks elde edilmesi (Kor Dayıoğlu, 2018)	18
Şekil 2.18.	Doğal kauçuğun moleküler gösterimi (Vahapoğlu, 2007)	21
Şekil 2.19.	SR moleküler gösterimi (Saçak, 2014)	22
Şekil 2.20.	NBR moleküler gösterimi (Klingender, 2008)	24
Şekil 2.21.	FKM moleküler gösterimi (Kent vd., 2017)	26
Şekil 2.22.	Silikon malzemenin moleküler gösterimi (Visakh vd., 2013a)	27
Şekil 2.23.	MQ – PMQ – VMQ moleküler gösterimi (White & De, 2001)	27
Şekil 2.24.	Kloropren moleküler gösterimi (Güleç, 2022)	29
Şekil 2.25.	Poliakrilatın moleküler gösterimi (Farrokhpay, 2023)	30
Şekil 2.26.	Etilen akrilik kauçuk yapılarının moleküler gösterimi (Klingender, 2008)	32
Şekil 2.27.	EPM kauçuk moleküler gösterimi (Popa, 2011)	33
Şekil 2.28.	EPDM kauçuk moleküler gösterimi (Popa, 2011)	33
Şekil 2.29.	Karbon siyahının yapısı (Öztürk, 2008)	36
Şekil 2.30.	Karbon siyahının karakteristik yapısı (Karaağaç, 2017a)	37
Şekil 2.31.	Aktivatörlerin doğal kauçuk üzerine etkisi (Dick, 2020)	42
Şekil 2.32.	Tiuramların genel yapısı (Dikicier, 2013)	45
Şekil 2.33.	Çinko ditiyokarbamat yapısal formülü (Kim & Kim, 2014)	45
Şekil 2.34.	4,4'-diyodimorfin yapısal formülü (https://www.ylsch-rbb.com/products/) (erişim tarihi 17.01.2025)	46
Şekil 2.35.	Vulkanizasyon ile çapraz bağ oluşumu (Mark vd., 2013)	50
Şekil 2.36.	Kürleme zamanının elastomer üzerindeki etkisi (Kor Dayıoğlu, 2018).	51

Şekil 2.37.	Vulkanize olmuş ve vulkanize olmamış doğal kauçuğun gerilme-uzama eğrileri (Callister & Rethwisch, 2015)	52
Şekil 2.38.	Çağ bağ yoğunluğun vulkanizat üzerindeki etkisi (Kor Dayıoğlu, 2018)	53
Şekil 2.39.	Açık mil karıştırıcı ve şematik gösterimi (Avcı, 2019)	54
Şekil 2.40.	Banbury karıştırıcı ve şematik gösterimi (Megep, 2011a)	55
Şekil 2.41.	Banbury karıştırıcı ve şematik gösterimi (Megep, 2011a)	56
Şekil 2.42.	Pres vulkanizasyon kalıplama yöntemleri (Kor Dayıoğlu, 2018)	57
Şekil 2.43.	Açık vulkanizasyon yöntemi (Otoklav) (https://www.haksanhortum.com.tr/tr/uretim/otoklav) (erişim tarihi 17.01.2025)	58
Şekil 2.44.	Ekstrüzyonun şematik gösterimi (Callister & Rethwisch, 2015)	59
Şekil 2.45.	Allilik hidrojen kimyasal yapısı (Selçuk, 2019)	60
Şekil 2.46.	Vulkanizasyonda kükürdün çapraz bağ oluşturma şekilleri (Bhatia & Goel, 2019)	61
Şekil 2.47.	Peroksit vulkanizasyonu şematik gösterimi (Arachchige, 2019)	62
Şekil 2.48.	Koajant varlığında peroksit ile kürlenmiş kauçuk matrisin çapraz bağlı ağ yapısı (Henning, 2007)	67
Şekil 2.49.	Multifonksiyonel koajanların ideal gösterimi (F. Güler, 2019)	68
Şekil 2.50.	Tip I koajanların kauçuk zincirleriyle reaksiyon mekanizması (Kruželák vd., 2020)	70
Şekil 2.51.	Tip II koajanların kauçuk zincirleriyle reaksiyon mekanizması (Kruželák vd., 2020)	71
Şekil 2.52.	AC koajanı moleküler gösterimi (Rajan, 2015)	72
Şekil 3.1.	Tangential Werner PFLeiderer marka banbury karıştırıcı	81
Şekil 3.2.	Banbury' den alınan kauçuk hamur	82
Şekil 3.3.	Two Roll Mill C2 250X500	82
Şekil 3.4.	Gibitre marka reometre cihazı	83
Şekil 3.5.	Tipik reometre eğrisi. (Al-nesrawy vd., 2016)	84
Şekil 3.6.	Test plaka ve butonları	86
Şekil 3.7.	Gibitre marka sertlik ölçüm cihazı	87
Şekil 3.8.	Gibitre marka çekme mukavemeti ve kopma uzaması ölçüm cihazı	88
Şekil 3.9.	Çekme testinde kullanılan C Tipi numune ölçüleri (International, 2022)	88
Şekil 3.10.	Plakalardan kesilen numuneler (a), test numunesi (b)	89
Şekil 3.11.	DIE B çentikli test numunesi (International, 2020)	90
Şekil 3.12.	Yırtılma testi numunesi	90
Şekil 3.13.	Etüvde içinde bulunan havada yaşlandırma numuneleri	91
Şekil 3.14.	Kalıcı deformasyon aparatı (Dağdeviren Akan, 2022)	92
Şekil 3.15.	Elastocon marka gerilim gevşemesi ölçüm cihazı	93
Şekil 4.1.	EPDM deneme karışımları reometre eğrileri (a) EPDM 1, (b) EPDM 2, (c) EPDM 3, (d) EPDM 4, (e) EPDM 5, (f) EPDM 6	95
Şekil 4.2.	Sertlik ölçüm sonuçları	99

Şekil 4.3.	Çekme mukavemeti ölçüm sonuçları	101
Şekil 4.4.	Kopma uzaması ölçüm sonuçları	103
Şekil 4.5.	Yırtılma mukavemeti ölçüm sonuçları	104
Şekil 4.6.	Kalıcı deformasyon ölçüm sonuçları	105
Şekil 4.7.	120°C - 72 saat gerilim gevşemesi ölçüm sonuçları	107
Şekil 4.8.	150°C - 72 saat gerilim gevşemesi ölçüm sonuçları	107



ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa	
Çizelge 2.1.	Polimerlerin sınıflandırılması (Terzioğlu, 2021)	13
Çizelge 2.2.	Termoset ve Termoplastik polimerlerin özellikleri arasındaki farklar (Kor Dayıoğlu, 2018)	15
Çizelge 2.3.	Kauçuk reçete formülasyonu (Öztürk, 2008)	35
Çizelge 2.4.	Karbon siyahı özellikleri (Megep, 2011a)	39
Çizelge 2.5.	Yumuşatıcıların sınıflandırılması (Savran, 2008)	40
Çizelge 2.6.	Hızlandırıcıların gruplandırılması (Dikicier, 2013)	44
Çizelge 2.7.	Proses kolaylaştırıcıların işlevsellik olarak gruplandırılması (Çağrı, 2005b)	48
Çizelge 2.8.	Vulkanizasyon sistemleri (Datta, 2002)	64
Çizelge 2.9.	Kürlenme şekline göre vulkanizatların özellikleri (Datta, 2002)	66
Çizelge 2.10.	Peroksit vulkanizasyonda en çok tercih edilen koajanlar (Karaağaç, 2017b)	69
Çizelge 3.1.	Kullanılan malzemeler ve özellikleri	78
Çizelge 3.2.	Hazırlanan EPDM kauçuk formülleri	80
Çizelge 4.1.	Kauçuk karışımlarının reometre parametreleri	97
Çizelge 4.2.	Gerilim gevşemesi % değişim miktarları	106

1. GİRİŞ

Kauçuk, sahip olduğu yüksek elastikiyet, su geçirmezlik, kimyasal direnç, termal kararlılık ve elektriksel yalıtım gibi özellikleri sayesinde modern endüstrinin çok çeşitli alanlarında yaygın olarak kullanılan stratejik bir polimer türüdür. Kauçuklar, üretim kaynaklarına göre temel olarak doğal ve sentetik olmak üzere iki ana grupta sınıflandırılmaktadır. Doğal kauçuk, *Hevea brasiliensis* ağacından elde edilen lateks sıvısının çeşitli kimyasal ve fiziksel işlemlerle pıhtılaştırılması ve kurutulması yoluyla üretilirken; sentetik kauçuklar, modern kimya teknolojisinin bir ürünü olarak petrokimyasal süreçler sonucunda elde edilen monomerlerin polimerizasyonu ile üretilmektedir.

Sentetik elastomerler arasında önemli bir yer tutan etilen propilen dien monomer (EPDM) kauçuğu; ozon, ultraviyole ışınım, oksijen, sıcaklık ve kimyasal etkilere karşı gösterdikleri üstün direnç sayesinde birçok endüstriyel alanda tercih edilmektedir. Bununla birlikte, düşük sıcaklıklarda dahi esnekliğini muhafaza edebilmesi, bu malzemeyi zorlu çevresel koşullarda tercih edilen bir seçenek haline getirmektedir. EPDM kauçuklar, özellikle otomotiv, enerji, yapı ve altyapı sektörlerinde sızdırmazlık elemanları, hortumlar, conta sistemleri ve yalıtım amaçlı uygulamalarda geniş kullanım alanı bulmaktadır.

Kauçuk malzemeler, ham hallerinde büyük deformasyonlar sonrasında şekillerini koruyamayan, yüksek plastik davranış sergileyen yapılar olup; fiziksel, kimyasal, mekanik ve termal özellikleri çoğu uygulama için yetersizdir. Bu nedenle, elastomerlerin ticari olarak kullanılabilir hale gelmesi için polimer matrise dolgu maddeleri, yumuşatıcılar, aktivatörler, hızlandırıcılar, proses yardımcıları ve yaşlanma önleyiciler gibi katkıların eklendiği karışım hamuru hazırlanır. Bu bileşim, vulkanizasyon işlemiyle üç boyutlu çapraz bağlı bir ağ yapısına dönüştürülerek, elastomerin mukavemet, esneklik ve çevresel dayanım gibi özellikleri önemli ölçüde artırılır ve böylece nihai ürün uygulamalarına uygun hale getirilir.

EPDM esaslı kauçukların vulkanizasyonu için en yaygın kullanılan yöntemler arasında sülfür (kükürt) ve organik peroksit esaslı sistemler yer almaktadır. Kükürt sistemleri, iyi bir proses edilebilirlik, esneklik ve düşük maliyet avantajı sağlarken; peroksit sistemleri, özellikle yüksek sıcaklık dayanımı ve kalıcı deformasyona karşı direnç gibi yaşlanma performanslarını iyileştirmesi açısından tercih edilmektedir. Peroksit ile gerçekleştirilen vulkanizasyonda oluşan çapraz bağlar genellikle karbon-karbon temellidir ve bu bağların kimyasal kararlılığı, sülfür ile elde edilen bağlardan daha yüksektir. Bu durum, peroksit esaslı sistemlerin termal ve oksidatif yaşlanma koşullarına karşı daha dirençli ürünler elde edilmesini mümkün kılmaktadır.

Günümüzde bazı organik peroksit bileşiklerinin toksik ve çevresel etkileri sebebiyle kullanım alanları çeşitli regülasyonlarla sınırlandırılmaktadır. Özellikle bis(α , α -dimetilbenzil) peroksitin Avrupa Kimyasallar Ajansı (ECHA) tarafından SVHC (Substances of Very High Concern) listesine dahil edilmesi, çevresel etkileri düşük ve sürdürülebilir alternatif vulkanizasyon sistemlerinin araştırılmasını gerekli kılmıştır. Koajanlar, vulkanizasyon sırasında çapraz bağ oluşum mekanizmasını modifiye ederek, hem ağ yapısını hem de kauçuğun mekanik ve yaşlanma özelliklerini olumlu yönde etkileyebilmektedir. Bu çerçevede, koajan katkılı kükürt vulkanizasyon sistemleri çevre dostu bir alternatif olarak dikkat çekmektedir.

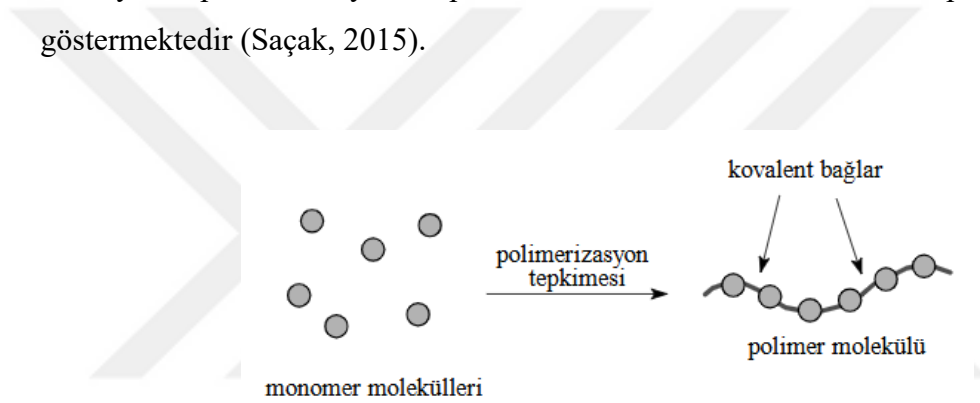
Bu çalışmanın temel amacı, EPDM esaslı kauçuk bileşiklerinde peroksit ile gerçekleştirilen vulkanizasyon ile koajan katkılı kükürt vulkanizasyonunun karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesidir. Ayrıca, geleneksel kükürt vulkanizasyonu ile oluşturulan nihai ürünün sıcaklık dayanımını, koajan bileşiği eklenerek iyileştirmek hedeflenmiştir. Her iki sistemin mekanik özellikler ve yaşlanma sonrası performans üzerindeki etkileri incelenmiş; ayrıca, kullanılan koajanların çapraz bağ yapısına katkısı ve bu yapının malzemenin ömrü üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Elde edilen bulguların hem akademik literatüre katkı sunması hem de çevre dostu ve performans odaklı malzeme geliştirme çalışmalarına yön vermesi beklenmektedir."

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Polimer

Polimer kavramı Yunancada çok anlamındaki Polus ve tanecik anlamındaki meros kelimelerinden ortaya çıkmıştır. Bu bağlamda polimerler, çok fazla adette monomer diye adlandırılan küçük moleküllerin kovalent bağ vasıtasıyla birleşerek meydana getirdiği büyük moleküllerdir (makro-molekül).

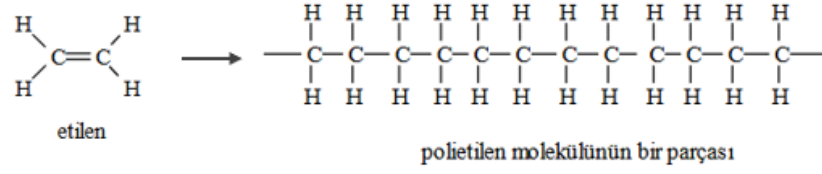
Monomerlerin ısı ve basınç altında birleşerek polimere dönüşürken yapmış olduğu bu reaksiyon, polimerizasyon tepkimesi olarak tanımlanmakta olup, Şekil 2.1’de göstermektedir (Saçak, 2015).



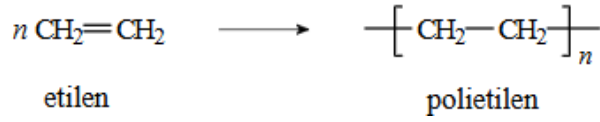
Şekil 2.1. Polimerizasyon tepkimesi gösterimi (Saçak, 2015)

Bir polimer molekülü içerisinde binlerce veya daha fazla monomer molekülü bulunduğundan, polimerlerden söz edilirken, molekül ağırlıkları yüz binlere ya da milyonlara ulaşan maddeler vurgulanmaktadır.

Polietilen elde edilmesinde ana hammadde etilen monomeri olup, Türkiye’ de ambalaj malzemeleri, temizlik ürünleri kapları, tarım malzemeleri, kaplar, su ve sıvı taşıma ürünlerinde kullanılmaktadır. Şekil 2.2 polietilenin ayrıntılı ifade edilmesini gösterirken; Şekil 2.3’ de ise daha kısa kimyasal yöntemle tekrar eden monomer molekülleri n ile belirtilmiştir (Saçak, 2015).

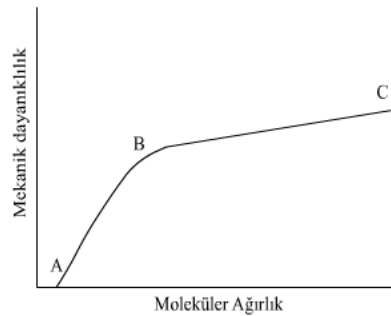


Şekil 2.2. Etilen polimerizasyonu uzun gösterimi (Saçak, 2015)



Şekil 2.3. Etilen polimerizasyonu n ile kısa gösterimi (Saçak, 2015)

Polimerizasyon derecesi polimerdeki monomerlerin tekrarlayan birim sayısı ile oluşmaktadır. Bu sebeple molekül ağırlığı ne kadar fazla ise polimerizasyon derecesi o kadar yüksek olup bunlar yüksek polimer olarak kabul edilmektedir. Molekül ağırlığı arttıkça, moleküller arasındaki çekim kuvvetleri artar, bu da polimerin mekanik ve termal özelliklerinde değişikliklere yol açar. Şekil 2.4’ te görüldüğü gibi molekül ağırlığı ile doğru orantılı olarak polimerlerin mekanik özellikleri güçlenir, mukavemetleri ve viskoziteleri artar. Ancak vizkozitedeki artış beraberinde şekillendirmede zorlaşmaya sebep olur. (Koltzenburg vd., 2017)



A: İşe yarar bir mekanik dayanıklılık için gerekli olan minimum molekül ağırlığı,
B: Kritik molekül ağırlığı. Bu noktadan sonra molekül ağırlığının etkisi azalır
C: Mekanik dayanıklılığın limit noktası

Şekil 2.4. Molekül ağırlığının, polimer özelliklerine etkisi (Ertan, 2024)

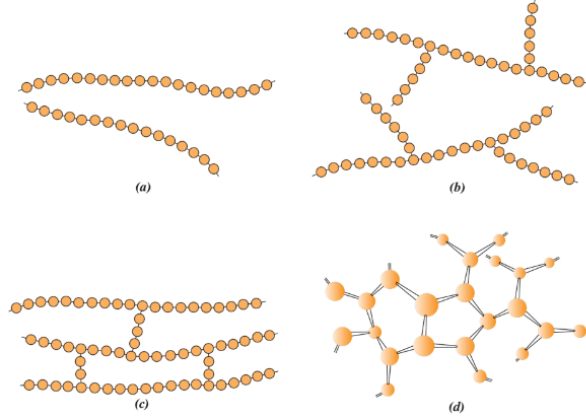
Monomerlerin birbirleriyle bağlanarak oluşturduğu yapı aynı zamanda zincire benzetildiğinden genellikle polimer zinciri olarak tanımlanmaktadır. Polimer zincirini meydana getiren temel atom dizilimine ana zincir denilirken, bazı atomlar ise ana zincire bağlanarak yan grup diye ifade edilen yapıyı oluşturmaktadır. Yan gruplarda bulunan atomlara göre polimerlerin tanımları ve özellikleri değişkenlik göstermektedir. Örneğin polietin yan grubunda hidrojen bulunurken polistiren yan grubunda hidrojen yanı sıra fenil bulundurmaktadır (Saçak, 2015).

Atomların bağlanma şekline göre polimer zincirleri aşağıdaki gibi gruplanmaktadır.

- Doğrusal polimer
- Dallanmış polimer
- Çapraz bağlı polimer
- Ağ yapılı polimer

Doğrusal zincirler Şekil 2.5a'da gösterildiği gibi herhangi bir yan grup dalı olmadan çok miktarda van der Waals ve hidrojen bağı ile düz bir zincir şeklinde bağlanmış yapılardır. Herhangi bir kovalent bağlı yan grubu olmadığından çözünürler ve yeni baştan şekillendirilmeleri kolaydır. Polietilen, poli(vinil klorür), polistiren, poli(metil metakrilat), naylon ve florokarbonlar en yaygın olan doğrusal zincir yapısına sahip polimerlerdir. Dallanmış zincirler 2.5b'de görüldüğü üzere ana zincir boyunca en az bir dal içerir. Bu dallar, kısa (genellikle 10 tekrarlayan birimden az) veya uzun olarak sınıflandırılır. Çapraz bağlı polimerler, doğrusal zincir yapılarının kovalent bağlarla bağlanması sonucu oluşmaktadır (Şekil 2.5 c). Farklı kauçuk çeşitleri, vulkanizasyon ile çapraz bağlı hale getirilir. Ağ yapılı polimerler, içerisinde çok fazla çapraz bağ yapısı bulunduran ve üç boyutlu bir ağ gibi değişik yönlerde kovalent bağlarla bağlı polimerlerdir (Şekil 2.5d). Bu polimerler çözünmezdir ve zincir segmentlerinin hareket kabiliyeti çok sınırlıdır. Sonuç olarak aynı kimyasal bileşime sahip ancak farklı zincir topolojisine sahip iki polimer, kristallenme, fiziksel özellikler, reolojik davranış gibi konularda büyük farklılıklar gösterebilir. Örneğin, HDPE (Yüksek Yoğunluklu Polietilen) tamamen doğrusal zincirlerden oluşurken LDPE (Düşük Yoğunluklu Polietilen) kısa yan dallar içerir polimer zincirindeki bu farklılıklar dolayısıyla iki

polimerin yoğunluk, kristallenme, mekanik ve reolojik değişiklik göstermektedir. (Saldivar-Guerra & Vivaldo-Lima, 2013)



Şekil 2.5. Polimer zincir yapılarının gösterimi (Callister & Rethwisch, 2015)

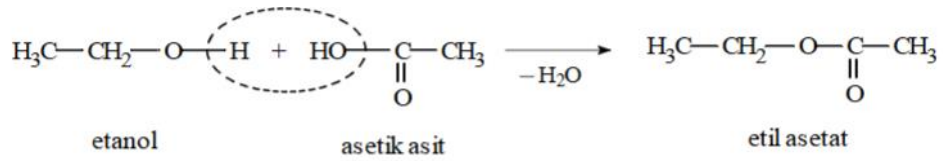
Polimerizasyon süreci, başlama, çoğalma ve sonlanma olarak üç aşamadan oluşmaktadır. Bunlar;

- **Başlama:** Monomerlerin kimyasal özellikleri başlatıcı sayesinde değişerek içlerinde bulunan atomlar diye atomlarla bağ kurar ve monomer polimere dönüşecek duruma gelir.
- **Çoğalma:** Polimerleşmeye uygun monomer diğer monomerlerle bağ kurarak iki veya daha fazla monomer birleşerek zincir yapıyı oluşturur.
- **Sonlanma:** Zincirdeki aktif ucun pasif duruma gelmesiyle yapı daha kararlı olur ve polimerleşme süreci tamamlanır (Ertan, 2024).

Çeşitli kimyasal reaksiyonlar kullanılarak farklı türde polimerler oluşturulmakta olup bunlar çalışma yöntemi olarak basamaklı (kondensasyon) ve katılma diye iki ana bölümde ele alınmaktadır (Ertan, 2024).

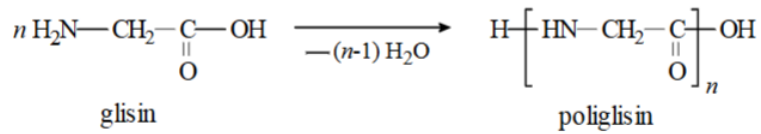
Basamaklı polimerizasyon; çeşitli reaksiyonlar ile oluşabilmekte olup bunlardan endüstriyel anlamda en fazla kullanıma sahip olanı kondensasyon tepkimesi olduğundan,

bunun yerine kondensasyon polimerizasyonu şeklinde de tanımlama yapılmaktadır. Polimerleşme reaksiyonun başlaması için bileşen atomlarına ayrılıp mevcut kimyasal yapısını kaybeder ve süreç tamamlandığında zincire yerleşik olarak bulunabilir. Şekil 2.6’ da içerisinde -OH, -COOH, -NH₂ gibi birbiriyle bağ kurabilecek yapıda olan etanol-asetik asitin tepkimesi ve etil asetat oluşumu esnasında H₂O, HCl, NH₃ gibi bileşiklerin ayrışması görülmektedir (Saçak, 2014).



Şekil 2.6. Etil asetat oluşumu (Saçak, 2014)

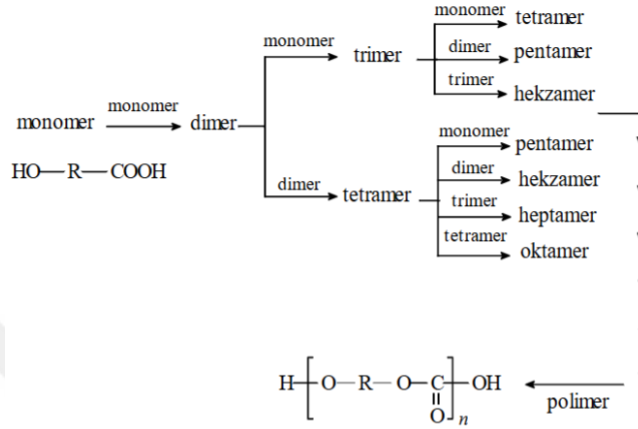
Poliester ve Poliamit tıpkı Etil asetat oluşumu gibi iki farklı monomer içerisinde yer alan fonksiyonel grupların birbiriyle kimyasal reaksiyona girmesi neticesinde ortaya çıkmaktadır. Ancak bunun dışında tek molekül yapısında içerisinde farklı iki fonksiyonel grubu barındırma durumları da söz konusu olabilir. Örneğin amino asit içerisinde -NH₂ ve -COOH fonksiyonel gruplarını bulundurup kondensasyon tepkimesiyle polimer yapıdaki poliglisin oluşumunu sağlar (Şekil 2.7) (Saçak, 2014).



Şekil 2.7. Poliglisin oluşumu (Saçak, 2014)

İçerisinden biriyle reaksiyona girme potansiyeline sahip yapı bulunduran HO-R-COOH formundaki bir monomerde ilk olarak iki molekül bağlanarak dimer yapısını meydana getirir. Bu dimere monomer ya da dimer bağlanarak trimer ve tetramer oluşurken daha

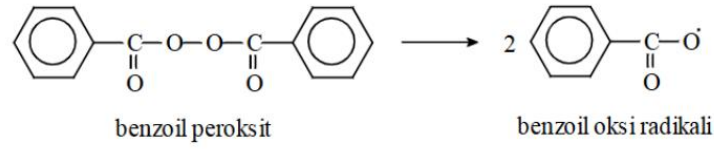
sonra Trimer, daha büyük moleküller oluşturacak şekilde diğer bileşiklerle etkileşime girer. Sonucunda büyük molekülü Şekil 2.8’ de görüldüğü üzere polimer meydana gelir. Buna bağlı olarak farklı boyutlarda moleküllerin bir araya gelerek polimeri oluşturabileceği söylenebilir (Saçak, 2014).



Şekil 2.8. Basamaklı Polimerizasyon adımları (Saçak, 2014)

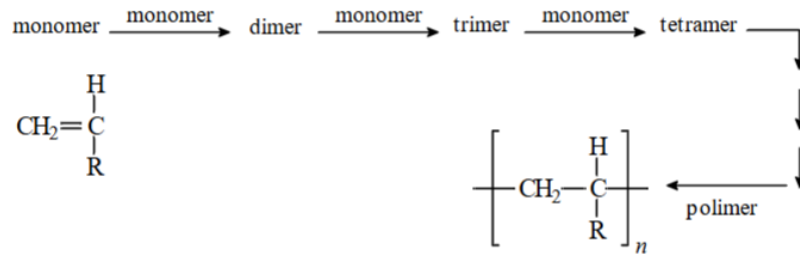
Katılma polimerizasyonu; başlatıcı vasıtasıyla ilk aktive edilmiş monomere diğer monomerlerin ardışık şekilde katılmasıyla gerçekleşmektedir. Ancak bu başlatıcılar, basamaklı polimerizasyondaki gibi katalizör görevi üstlenmezler. Katılma polimerizasyonunda radikalik ve iyonik olmak üzere iki farklı aktivasyon tekniği mevcuttur.

Örnek olarak benzoil peroksit, polietilen ve polistiren gibi polimerlerin oluşumunda sıklıkla kullanılan, çözelti içerisinde 70-80 °C sıcaklığında tepkime sonucunda benzoil oksit radikalini oluşturan bir başlatıcı moleküldür (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Benzoil oks i radikali üretimi (Saçak, 2015)

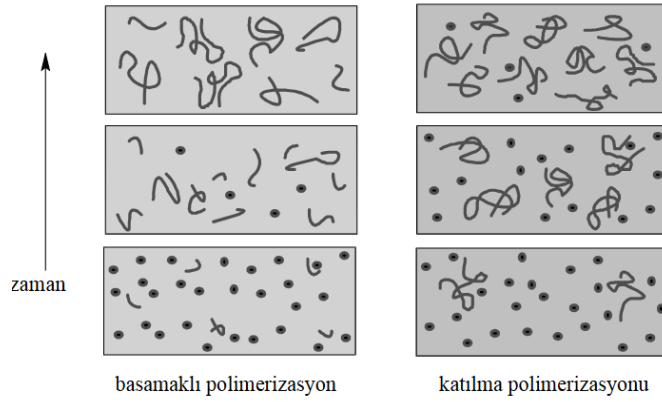
Bu radikal sonrasında eğer varsa akrilonitril içerisindeki vinil monomeri ile reaksiyona girerek ilk radikali ortaya çıkartır. Yeni oluşan radikal bir sonraki monomer yapısını zincire ekler ve bu durum ardışık olarak devam ederek polimerizasyon süreci tamamlanır. Bu süreçte oluşan dimer, trimer, tetramer ve polimer yapısı Şekil 2.10 'da gösterilmektedir (Saçak, 2015).



Şekil 2.10. Katılma Polimerizasyonu adımları (Saçak, 2015)

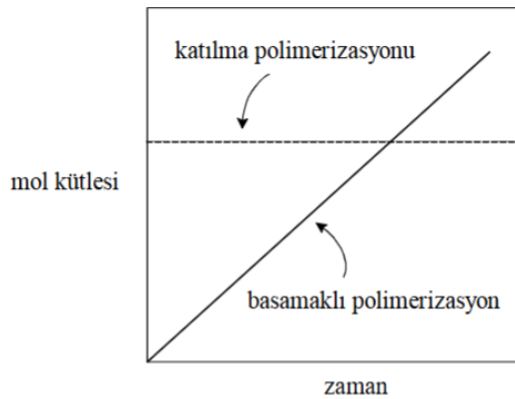
Basamaklı ve katılma polimerizasyon arasındaki farkları inceleyecek olursak; basamaklı polimerizasyonda zincir yapısı çok yavaş oluşmaktadır. Bu yüzden çoğunlukla katalizörler polimerizasyonun hızlanmasında görev alır, reaksiyon tamamlandığında ise herhangi bir bozulma olmaksızın varlığını sürdürürler. Örneğin glisin için öncelikle iki molekül bağ kurarak dimer meydana getirir, ardından dimerler birbiri ile reaksiyona girerek zinciri büyütür. Katılma polimerizasyonunda ise zincirin oluşması saniyeler içerisinde çok hızlıdır. Şekil 2.11' de gösterildiği üzere basamaklı polimerizasyon süresince molekül boyutları farklılık göstermekte olup tepkime sonunda küçük molekül yapıları kaybolur. Katılma polimerizasyonu bundan farklı olarak sürecin her evresinde

monomer ve reaktif veya reaksiyona katılmamış zincirleri içerisinde barındırmaktadır (Saçak, 2015).



Şekil 2.11. Katılma ve basamaklı polimerizasyonundaki molekül büyüklüklerinin zamanla değişimi (Saçak, 2015)

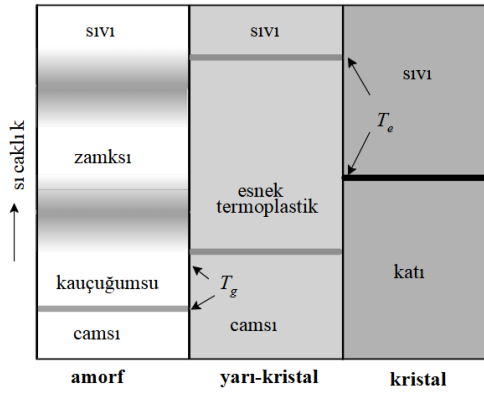
Mol kütlesi açısından her iki polimerizasyonda değerlendirme yapılacak olursa; Şekil 2.12' de ki gibi basamaklı polimerizasyonda mol kütlesi zamanla artarak polimer yapıyı oluştururken, katılma polimerizasyonda polimer hızlıca gerçekleşip her yapıda yer aldığından mol kütlesi sabit kalır (Saçak, 2015).



Şekil 2.12. Katılma ve basamaklı polimerizasyonda mol kütlesinin zamana bağlı değişimi (Saçak, 2015)

2.2. Polimerlerin Özellikleri

Polimerler, bir malzeme grubu olarak sıvı, zamksı, yumuşak viskoelastik (kauçuksu), esnek termoplastik veya sert katılar şeklinde bulunabilmeleri nedeniyle, bilinen tüm malzemeler arasında belki de en geniş özellik yelpazesine sahip olanlardır (Saldivar-Guerra & Vivaldo-Lima, 2013). Isıya bağlı olarak değişen bu yapısı polimerin amorf, yarı kristal veya kristal oluşuna göre farklılık göstermektedir. (Şekil 2.13)

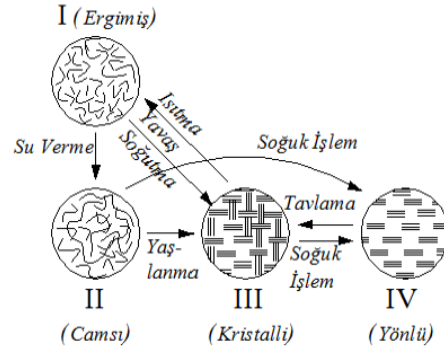


Şekil 2.13. Sıcaklığa bağlı polimerin yapısındaki değişimler (Saçak, 2014)

Amorf polimerler, T_g diye belirtilen camsı geçiş sıcaklığı öncesinde katı ve gevrek olup, sıcaklık artışıyla malzeme yumuşamaya başlar ve yavaş yavaş kademeli olarak (önce kauçuğumsu sonra zamksı yapı) eriyene kadar devam eder.

Kristal yapı polimerler katı halde bulunup T_e diye belirtilen erime sıcaklığına gelince çok hızlı şekilde sıvı hale geçiş söz konusu olur ve aniden bir özgül hacim değişikliği meydana gelir. Amorf ve kristal yapıları arasında bu şekilde bir farklılık bulunmaktadır. Yarı kristal yapı polimerler hem amorf hem de kristal yapı davranışı sergilenir. Tıp ki amorf gibi T_g ' ye kadar camsı yapıda olup, bu sıcaklık aşıldığında esnek termoplastik özelliği gösterirler, T_e sıcaklığına ise eriyerek sıvı hale geçiş yaparlar (Ertan, 2024).

Ergimiş polimer, amorf, yarı kristal ya da kristal yapıda sert hale geçebilirler (Şekil 2.14). Eğer kristal çekirdek mevcutsa, sertleşme T_e sıcaklığında gerçekleşir ve hızlıca hacimde küçülme meydana gelir (Şekil 2.14 III). Polimer, ani soğutulma ile kristalize olmayacak hızda sertleşirse, amorf yapı elde edilir (Şekil 2.14 II). Bu yapı, çekme kuvveti altında polimerde paralelleşme ve kristalleşmeyi doğurur (Şekil 2.14 IV) (Vahapoğlu, 2013).



Şekil 2.14. Polimerlerin iç yapısındaki değişim (Vahapoğlu, 2013)

Polimerlerin mekanik özellikleri ve ısı dayanımları çok düşük olduğundan metallerin neredeyse etkisini hissedemeyeceği düşük sıcaklıkta polimerlerin özellikleri tamamen bozulabilir. Ek olarak mekanik özellikleri, iç yapısındaki değişimlerle sıcaklığa bağlı olarak değişir ve molekül ağırlığı, kristalleşme, çapraz bağlanma ve zincir sertliği mukavemeti etkenlerdir. Kovalent bağ yapısından dolayı son yörüngedeki elektron hareket edemez bu yüzden elektrik ya da ısı iletimi polimerlerde söz konusu değildir. Ancak kovalent bağ sayesinde yüksek kimyasal dirençleri olup, aside ve korozyona karşı dayanıklıdır. Bazı polimer türlerinde beyazlama gibi korozyon başlangıcı olsa da bu metal gibi ilerlemez bu şekilde kalır (Ertan, 2024).

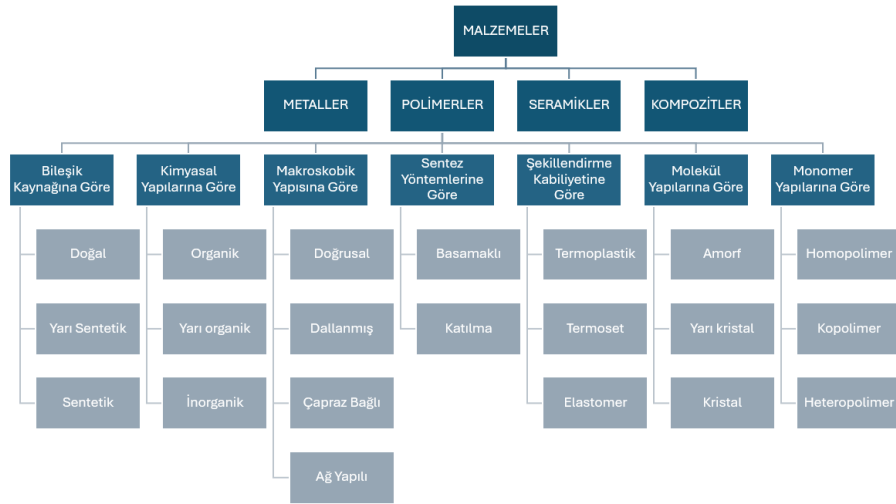
Polimer malzemelerin yaygın kullanımının en temel nedeni, farklı uygulamalar için özelliklerin oldukça uygun bir şekilde ayarlanmış olması ve bunun yanı sıra maliyetlerinin oldukça makul olmasıdır. Elektronik ürünler, tekstil, yapı malzemeleri, gıda, tıp, spor malzemeleri, havacılık, otomotiv gibi birçok alanda polimerler karşımıza çıkmaktadır. Özellikle otomotiv sektörüne değinecek olursak; metal malzemeler yerine

polimer malzemelerin tercih edilmesi aracı hafifletirken aynı zamanda daha ucuza üretime yapılmasını sağlayacak ve buna bağlı olarak araç başı elde edilecek olan kârın artmasına yol açacaktır. Buna ek olarak araçtaki hafifleme yakıt tüketimini azaltarak müşteri açısından aracı daha ekonomik hale gelmektedir (Ertan, 2024).

2.3. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerleri kimyasal, boyut, şekil gibi çok farklı gruplar halinde sınıflandırılmak mümkündür. Genel olarak sınıflandırılması Çizelge 2.1’ de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Polimerlerin sınıflandırılması (Terzioğlu, 2021)

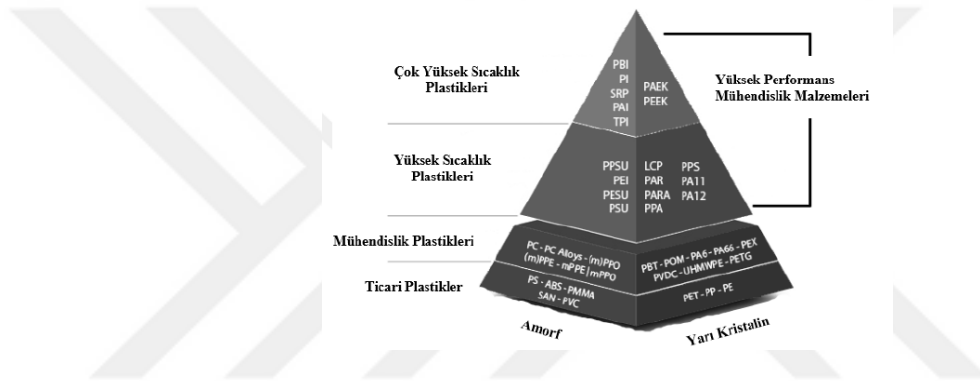


2.3.1. Termoplastik polimerler

Termoplastikler, amorf veya kristalin formda olup, doğrusal veya dallanmış zincir yapısına sahip herhangi bir çapraz bağ bulundurmeyen polimerlerdir. Bu yüzden ısıtıldığında (T_g sıcaklığı üzerinde) viskoz sıvılar gibi akarak kalıbın şeklini alabilirken, soğutulduğunda ise katılarak yeni şekillerini koruyan polimerlerdir. Bu ısıtma ve soğutma süreci birkaç kez tekrarlanabilir. Ancak, birkaç yeniden işleme sonrasında polimer zincirleri kırılabilir veya reaksiyonlara uğrayarak fiziksel özelliklerinin

azalmasına yol açabilir; bu durum, termoplastiklerin geri dönüştürülebilirliğine pratik sınırlar getirmektedir. Özellikle geri dönüşsüz bozulma, erimiş polimerin çok yüksek sıcaklıklara çıkarılmasıyla oluşur.

Sağlam, düşük ağırlıklı, güvenilir, kolay şekil alan ve geri dönüştürülebilen yapıda olduklarından günlük hayatta geniş kullanım alanına sahip, ambalaj malzemeleri, oyuncaklar ve çeşitli ev eşyalarının yapımında tercih edilen malzemelerdir. Daha detaylı olarak Şekil 2.15’ de malzeme grupları gösterilmektedir (Saldivar-Guerra & Vivaldo-Lima, 2013).



Şekil 2.15. Polimerlerin sınıflandırılması (Callister & Rethwisch, 2015)

2.3.2. Termoset polimerler

Termosetler, sadece amorf formda bulunan ve zincirler arasında kovalent bağlarla bağlı çapraz veya ağ yapıya sahip polimerlerdir. Termoset polimerlerin üretimi iki aşamada olup, ilk adım sıvı halde hazırlanan düşük moleküler ağırlıklı bir doğrusal polimerin (prepolimer) istenilen kalıpta sert ve dayanıklı bir ürüne dönüştürülmesiyle gerçekleşir. İkinci adım kürleme olup; bu işlemi sırasında, ısı ve/veya katalizör bazen basınç uygulanarak çapraz veya ağ yapı bağlı bir ağ yapı oluşur. Bu işlem tamamlandıktan sonra termosetler kalıplardan sıcak halde alınır çünkü boyutsal olarak karardır (Callister & Rethwisch, 2015).

Isı ve katalizörle beraber UV veya elektron ışını ile etkileşime geçtiğinde zincirlerin hareketi kısıtlandığından yüksek sıcaklıkta moleküllerin titreşimine ve dönüşüne izin verir. Fakat aşırı yüksek sıcaklıklarda bu bağlar hasar görerek bozulma meydana gelir ve malzeme yanmaya başlar. Sonuç olarak ısıya maruz kaldıklarında kalıcı olarak sertleşir ve yumuşamazlar. Bu sebeple nihai malzemenin yeniden şekillendirilmesi mümkün değildir (Callister & Rethwisch, 2015).

Yapısal ve mühendislik yapıştırıcıları ile kaplama, elektronik aksesuarlar ve ürünleri, mutfak gereçleri gibi çeşitli dayanıklı tüketim malzemelerinde kullanılır (Saçak, 2015).

2.3.3. Termoplastik ve termosetlerin karşılaştırılması

Polimerlerin mekanik özellikleri sıcaklık arttıkça değişkenlik göstermekte olup, temelde bu farklılığı molekül yapısı oluşturmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda değişen bu özelliklere göre termoplastik ve termoset olarak sınıflandırılır. Her iki malzeme arasındaki farklar Çizelge 2.2 'de gösterildiği gibidir.

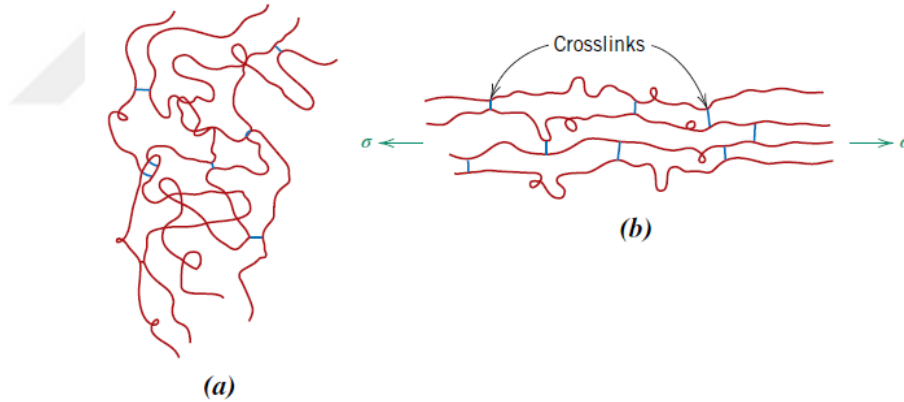
Çizelge 2.2. Termoset ve Termoplastik polimerlerin özellikleri arasındaki farklar (Kor Dayıoğlu, 2018)

<i><u>Termoset</u></i>	<i><u>Termoplastik</u></i>
• Ağ yapısıdır. • İlk üretim aşamasında yatırım maliyeti fazladır. • Moleküler ağırlığı fazladır buna bağlı olarak mekanik özellikleri ve dayanımı fazladır. • Geri dönüştürülemez, çünkü yapısındaki kovalent bağlar bir kere koptuğunda geri dönüşü yoktur. • Isıtıldığında dahi katı halde kalır; ısıtmaya devam edilirse, yanmaya başlar. • Erime noktası ve çekme mukavemeti yüksektir. • Isıl dayanımı yüksektir. • Kaynak yapılamaz. • Isı sacları, aydınlatma gereçleri elektronik aksesuarlarda ve büro malzemelerinde kullanılır.	• Düz ya da dallanmış yapısıdır. • İlk üretim aşamasında yatırım maliyeti ucuzdur. • Moleküler ağırlığı azdır buna bağlı olarak mekanik özellikleri ve dayanımı azdır. • Geri dönüştürülebilir ve tekrar kolayca şekil verilerek kullanılabilir duruma gelir. • Isıtıldığında sıvı hale geçiş yapar bu yüzden yanma olayı söz konusu olmaz. • Erime noktası ve çekme mukavemeti düşüktür. • Isıl dayanımı düşüktür. • Kaynak yapılabilir. • Oyuncaklarda, tıpta kullanılan aletlerde, çeşitli plastiklerde, ambalajlarda, pencerelerde ve aydınlatma gereçlerinde kullanılır.

2.3.4. Elastomer

Elastomerler amorf yapıda olup, zincirler arasında geniş aralıklara sahip çapraz bağ bulunan polimer malzemelerdir. Bu sayede diğer polimerlere göre en ayırt edici özelliğe sahip olup, Şekil 2.16' da gösterildiği gibi belirli bir kuvvet uygulandığında zincirlerin belirli bir oranda çözülmesi sonucunda elastik nitelik sergileyerek kuvvet kalktığında eski haline hemen geri dönebilmektedir. Çekme kuvveti altında mevcut duruma göre birkaç kat daha fazla uzayabilir buna rağmen neredeyse hızla başlangıçtaki uzunluklarına dönebilirler (Koltzenburg vd., 2017)

Sabit ve değişken yükler altında; üstün mukavemet, çeliğe göre yüksek aşınma direnci, hava ve suya karşı geçirgenlik direnci, çeşitli çözücülerde şişme ve kimyasal etkilere karşı yüksek direnç gösterir. Ancak çapraz bağları nedeniyle elastomerler termal yüklerde erimeden bozulma eğilimi sergilemektedir (Hanhi vd., 2007).



Şekil 2.16. Gerilim uygulanan elastomerin moleküler yapısı (Callister & Rethwisch, 2015)

2.4. Kauçuk

Kauçuklar amorf yapıda olup; çapraz bağ içermeyen, yumuşak, yapışkan, düşük mukavemetli polimer malzemelerdir (Dengiz Oral, 2014).

Büyük bir deformasyon sonrası şeklini koruyamayan, yüksek plastik özellik sergileyen bu elastomerler; sıcaklık, basınç ve süre etkisi ile gerçekleşen vulkanizasyon işlemi sonucunda çapraz bağ yapısına sahip olup geri dönüşümü olmayan yüksek elastik özellik göstermeye başlarlar. Kauçuklara vulkanizasyon işlemi sonrasında yüksek mukavemet ve aşınma direnci özellikleri de kazandırılmış olur. Bu sebeple kauçuk ürünlerin mekanik, kimyasal ya da fiziksel özelliklerini baştan sona değiştiren vulkanizasyon oldukça kritik bir prosestir. Bu işlem sayesinde kauçuk birçok endüstriyel uygulama için vazgeçilmez bir malzeme haline gelir (Dengiz Oral, 2014).

2.4.1. Kauçuğun tarihsel gelişimi

Yağmur ormanları hızla yok olmasına rağmen, bu bölgelerde henüz keşfedilmemiş doğal ürünlerle ilgili birçok tartışma devam etmektedir. Bugüne kadar aslında eczacılık, tıbbi araştırmalar, gıda ve beslenme, inşaat ve malzeme bilimi, kimya endüstrisi, kozmetik ve kişisel bakım gibi birçok alanda burada bulunan geniş bitki çeşitliliği sayesinde önemli buluşlar sağlanmıştır (Ciesielski, 1999).

Güney Amerika’ da Brezilya sınırları içerisinde bulunan amazon yağmur ormanında kauçuk ağaçlarının (*Hevea brasiliensis*) ilk olarak 50 milyon yıl önce var olduğu bilinmekte olup, ilk yazılı bahsedilme 1521 yılına kadar uzanmaktadır. Avrupalılar ilk defa Güney Amerika’ya geldiklerinde, yerli halkın kauçuk ağaçların kabuğunu kesmesi sonucunda Şekil 2.17’ deki çıkan sıvıyı (lateks) kurutup zıplayabilen toplar elde ettiklerini fark ettiler. Yerli halk bu maddeye “Ağlayan Ağaç” anlamına gelen ‘Cachuc’ adını vermişti. Esnek ve suya dayanıklı olan bu madde, Avrupalı bilim insanları tarafından oldukça dikkat çekiciydi. Tıpkı İngiliz bilim insanı Joseph Priestley’ in bu malzemenin kurşun kalemi silme özelliğini keşfetmesiyle ona “Rubber” (silgi) adını verdiği gibi aynı maddeyi tanımlayan farklı dillerde ifadeler türetilmiştir (White & De, 2001).



Şekil 2.17. Hevea brasiliensis kesilmesi ve lateks elde edilmesi (Kor Dayıoğlu, 2018)

1839'da Charles Goodyear ve Thomas Hancock, kauçuğun kükürt ile ısıtıldığında daha mukavemetinin ve elastikliğinin arttığını aynı zamanda sıcaklık değişimlerine karşı dayanıklı hale geldiğini keşfederek bu süreci "vulkanizasyon" diye tanımladı. Hancock ayrıca kauçuk üretim makinelerinin tasarımına da öncülük etti (White & De, 2001).

1800'lerin sonlarında farklı alanlarda kauçuk talebinin artmasıyla doğal kaynaklardan bu ihtiyaçlar karşılanamaz duruma geldi çünkü uzun yıllardır dünyanın kauçuk hammaddesinin %80'i sadece Brezilya'dan sağlanıyordu. Sonuç olarak gelişen talepler doğrultusunda yeni bir kauçuk türü olan sentetik kauçuk üretim yöntemi 1909 yılında Alman kimyager Fritz Hofmann tarafından patentlendi ve 1930'larda Buna-S (stiren-bütadien kopolimeri) adı verilen sentetik kauçuk üretimi ilk kez Almanlar tarafından üretilmiştir. Ancak sentetik kauçuğun doğal kauçuğa göre daha pahalı veya daha az verimli olmasından dolayı savaşlarda sırasında kauçuk, savaş ekipmanları içerisinde doğal kauçuk kullanımı devam ettirildi (Peltola, 2013).

Farklı kimyasal yapıya sahip sentetik kauçuklar, yeni vulkanizasyon maddelerinin keşfedilmesine ortam sağladı. Sadece kükürt ile yapılan vulkanizasyonların hızı oldukça yavaştı ve bu durumda kauçuğun özelliklerini etkiliyordu; George Oenslager, organik hızlandırıcılarla bu süreci hızlandırarak kauçuğun elastik özelliklerini geliştirdi. İlk jenerasyon lastiklere 1910'larda çinko oksit, 1912'de ise karbon siyahı ilavesi sonucunda

çok daha fazla dayanıklı hale ulaşılar. Bunlar gibi, çeşitli hızlandırıcılar, katkı maddeleri, vulkanizasyon maddeleri sayesinde gün geçtikçe daha dayanıklı ve yüksek mukavemetli kauçuk ürünler elde edilmeye başlandı (White & De, 2001)

İkinci Dünya Savaşı sürerken doğal kauçuğu tedarik etmek neredeyse imkânsız olduğundan, bu durum yeni ürünlerin keşfedilmesine olanak sağladı. ABD'de büyük bir Ar-Ge projesi başlatıldı ve SBR (stiren-bütadien kauçuğu) geliştirildi ve bu kauçuk, daha sonra kauçuk endüstrisinde önemli bir malzeme haline geldi (Ciesielski, 1999).

1940' lardan itibaren farklı sentetik kauçuk üretimi ivmelendi ve 1980'lerin başında doğal kauçuk üretiminin %70'i Güneydoğu Asya'da gerçekleşirken, Brezilya'daki üretim sadece %1 civarıydı (Peltola, 2013).

Gününüzde ise kauçuk; malzemenin esnekliği, su geçirmezliği, kimyasal dayanımı ve yalıtımına ek farklı yöntemler ile elde edilen yağ ve yüksek sıcaklık dayanımı sayesinde çok geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bunları başta otomotiv olmak üzere, ayakkabılar, endüstriyel ürünler, tüketim malları, elektrik ve elektronik ürünleri, medikal ürünleri, yapı veya inşaat malzemeleri ve tüketici ürünleri olarak sınıflandırabiliriz (Vahapoğlu, 2013).

2.4.2. Kauçuk türü malzemelerin sınıflandırılması

Kauçuklar; hevea brasiliensis ağacından alınan lateks özsuğu pıhtılaştırılması ile doğal kauçuk, petrol ya da diğer minerallerin sentezlenmesi ile elde edilen suni (sentetik) kauçuk olarak iki grupta ele alınmaktadır (Vahapoğlu, 2013).

Doğal kauçukların sentetik kauçuklara göre çok daha fazla tercih edilmesinin başlıca sebebi, doğal yöntem ve sürdürülebilir kaynaklardan temin edilmesidir. Bunun dışında üstün mekanik, kimyasal ve dinamik özellikleri sayesinde farklı alanlarda kullanılmaktadır. Ancak, doğal kauçuğun yaşlanma direnci düşüp olup, bu yönünün güçlendirilmesi amacıyla senelerdir çeşitli çalışmalar sürdürülmektedir. Farklı fiziksel ve kimyasal şartlar altında çalışabilen sentetik kauçuklardan, kullanım alanına göre isterlerin

artması bilim insanları tarafından bu malzemenin laboratuvar ortamında gelişmesinde etkili olmuştur (Öncel & Karaağaç, 2016).

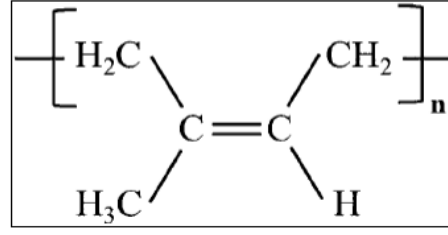
2.4.3. Doğal kauçuk (NR)

Her ne kadar doğal kauçuğun ilk olarak üretildiği yer Güney Amerika olsa da çağımızda küresel ölçekte doğal kauçuğun büyük kısmı Tayland, Endonezya, Malezya, Hindistan, Sri Lanka ve Nijerya gibi ülkelerde bulunan 200' ün üzerinde farklı türde bitkiden sağlanmaktadır. Bunlardan Gutta-percha, balata, gutta-percha, karahindiba ve poinsettia gibi bitkilerden geçmişte ve günümüzde kauçuk üretimi yapılsa da ticari anlamda en fazla fayda sağlanan Hevea brasiliensis ağacıdır (Ciesielski, 1999)

Doğal kauçuğun ham maddesi olan beyaz süt rengindeki lateks, Şekil 2.18' de gösterildiği gibi 6-15 yaş aralığındaki ağaçların kabuğuna açılı olarak çizikler atılması ve bunun kaplara doldurulmasıyla elde edilmektedir. Lateksin işlenmesi öncesinde bozulmasını önlemek ve pıhtılaşmasını engellemek için çoğunlukla amonyak gibi koruyucu maddeler eklenir (Hanhi vd., 2007).

Lateks vasıtasıyla kauçuk üretiminin iki farklı yöntemi bulunmaktadır. Bunlardan bir tanesi; akışkan sıvı içerisinden yabancı maddeleri santrifüjleme ve buharlaştırma prosesleri ile arındırarak sıvıda bulunan katı içerik oranını %30' dan %60' a yükseltip kauçuk üretimini sağlanmaktadır. Diğer yöntem ise akışkan sıvının pıhtılaşması için formik asit kullanılıp, daha sonra bunun; duman, açık hava veya sıcak hava fırınlarında neminin giderilmesiyle kauçuk üretilmektedir (Bedel, 2021).

Michael Faraday, 1826' da ilk olarak doğal kauçuğun C_5H_8 formüle ile ifade edilen bir hidrokarbon olduğunu keşfetmiştir. Daha sonraki yıllarda yapılan çalışmalarda izopren moleküllerinin birleştirilmesiyle bu malzemenin elde edildiği ve tekrarlayan birimlerin olduğu ortaya çıkartılmıştır. Buna bağlı olarak kimyasal yapısı Şekil 2.18' de gösterilmektedir (Vahapoğlu, 2007).



Şekil 2.18. Doğal kauçuğun moleküler gösterimi (Vahapoğlu, 2007)

Kimyasal yapısı cis-1,4 poliizopren olup yüksek moleküler ağırlığına sahip doğal kauçuk; içerisinde bulunan %94 oranındaki hidrokarbonun yanı sıra az da olsa proteinler, yağlar, yağ asitleri, karbonhidratlar ve mineraller barındırır. Bunlar malzemenin performansını ve kullanım alanlarını etkileyen maddelerdir (White & De, 2001).

Charles Goodyear'ın 1839'da vulkanizasyonu keşfetmesiyle doğal kauçuk sıcak havalarda yapışkan ve soğuk havalarda kırılğan bir malzemeden, geniş bir sıcaklık aralığında kullanılabilen dayanıklı bir malzemeye dönüşmüştür (Kent vd., 2017).

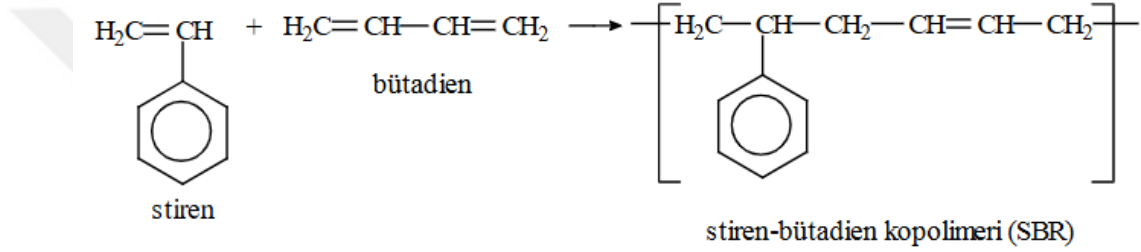
Çalışma aralığı -50°C ile 80°C olan doğal kauçuğun 80°C'nin üzerine çıkıldığında dayanıklılığı düşer. Camsı geçiş sıcaklığı -70°C olduğundan soğuk koşullarda yüksek performans sağlar. Ayrıca yüksek esneklik, iyi işlenebilirlik, yüksek uzama ve çekme dayanımı, yüksek aşınma ve yırtılma direnci ve düşük kalıcı deformasyon gibi özellikleriyle öne çıkmaktadır. Bunun yanı sıra sınırlı yüksek sıcaklık direnci, kötü yağ ve yakıt direnci ile kötü hava ve ozon direnci dezavantajları olarak sayılmaktadır (Selçuk, 2019).

Doğal kauçuk kullanım alanları oldukça fazla olup esnek ve mukavemetli olduğundan kamyon ve otobüs lastiklerinde polibütadien ile karıştırılarak kullanılırken, binek araçlarda ise lastiklerin yanak ve karkas bölgelerinde tercih edilirken, sırt bölgesinde sentetik kauçuk uygulanmaktadır. Bunun dışında, hortumlar, contalar, ayakkabı tabanları, bot ve çizmeler, lakes ürünler (tıbbi eldiven, top vb), yapışkan imalatı, otomotivde

titreşim sönümleme ürünleri, elektriksel ya da ses yalıtım malzemeleri gibi çok çeşitli sektörlerde kullanımları söz konudur (Güleç, 2022).

2.4.4. Stiren-bütadien kauçuklar (SBR)

Stiren-bütadien kauçuğu, üretimde ilk sırada tercih edilen sentetik kauçuk çeşidi olup, Şekil 2.19’ da gösterilmektedir. İlk olarak 1929 senesinde Almanya’ da emülsiyon süreci ile stiren ve bütadien polimerizasyonu sonucunda SBR üretimi yapılmıştır (Hanhi vd., 2007).



Şekil 2.19. SR moleküler gösterimi (Saçak, 2014)

Polimer yapısında bulunan stiren miktarı ne kadar artarsa SBR’ nin sertliği ve camsı geçiş sıcaklığı o oranda artıp, aşınma dayanımı azalırken, çekme dayanımı güçlenmektedir (Saçak, 2014).

İyi çekiş ve aşınma direnci sunan SBR'nin %75'i Kuzey Amerika'da lastik üretiminde kullanılmaktadır. Emülsiyon ve çözeltim süreçleriyle üretilen SBR için, emülsiyon polimerizasyonunda; monomerler stiren ve bütadien bir sabun emülsiyonlaştırıcı ajan vasıtasıyla suda emülsifiye edilir ve yüksek (41°C') ya da düşük (5°C') sıcaklıkta yapılan bu işlem sonucunda sıcak SBR ve soğuk SBR ifadeleri ortaya çıkmaktadır. 5°C' de yapılan soğuk emülsiyon başlıca tercih edilen polimerizasyon yöntemidir. Ayrıca Soğuk SBR, sıcak SBR' ye kıyasla daha iyi aşınma direnci ve geliştirilmiş dinamik özellikler sağlar. Doğal kauçuklardan bir daha fazla aşınma direncine sahip olması SR' nin otomobil lastiklerinde tercih edilmesinin sebebini ortaya koymaktadır. Çözeltim

polimerizasyonu ise sabun kalıntısı içermediğinden daha saf olup, hidrokarbon çözeltilerinde üretilir (Dick, 2020).

SR malzemenin kimyasal direnci tıpkı NR gibi oksitleyici ortamlar ve yağlara karşı zayıftır. Ayrıca zayıf ozon direnci göstermesi dezavantajları arasında sayılmaktadır. Avantajları olarak; aşınma ve yaşlanma direncinin doğal kauçuğa göre daha üstün olmasının yanı sıra; düşük maliyetli ve kolay tedarik edilen SR, ekstrüzyonlarda doğal kauçuklara göre daha az yanma eğilimi gösterir. SBR, otomobil lastikleri, kayışlar, conta malzemeleri, hortumlar gibi en geniş kullanım hacmine sahip sentetik kauçuktur (Cardarelli, 2018).

2.4.5. Polibütadien kauçuk (BR)

Dört karbonlu bir diene olan butadien monomerlerinin polimerizasyonu ile oluşan BR kauçuk SBR' den sonra üretim olarak ikinci sırada yer alan sentetik kauçuk çeşididir. Bunun sebeplerinden bir tanesi doğal kauçuğa yakın özellikler taşımasına rağmen SR kauçuğuna göre daha zor şekillendirilmesi, işlenmesinin daha pahalı olmasıdır (Cardarelli, 2018).

Polibütadienin yapısındaki çift bağlar ($C=C$), polimerizasyon sırasında farklı konfigürasyonlara girerek cis ve trans izomerlerini oluşturabilir. Bu izomerik formların her biri, kendine özgü fiziksel, mekanik ve reolojik özelliklere sahiptir. Cis birimler içeren esnek ve yapışkan bir yapıdayken, trans birimler içeren ise sert ve kristal yapıdadır. (White & De, 2001)

Çalışma aralığı $-70^{\circ}C$ ile $80^{\circ}C$ olan BR' nin mükemmel düşük sıcaklık esnekliği ve geri elastikiyeti mevcuttur. Bu malzeme, organik elastomerler arasında silikondan sonra en iyi düşük sıcaklık direnci gösterir. Camsı geçiş sıcaklığı $-90^{\circ}C$ olup, aşınması direnci SR kadar olmasa da yüksektir. Kopma mukavemet değerleri az olup aynı zaman işlenmesi son derece zor olduğu için çoğunlukla NR ve SBR ile karıştırılarak kullanılır. Bu karışım,

NBR genellikle "soğuk polimerizasyon" ile üretilir, bu da daha lineer bir yapı ve iyi işlenebilirlik sağlar. Sıcak polimerizasyon ise daha fazla dallanma ile daha yüksek yaş dayanıklılık sunar, ancak işlenmesi daha dikkat gerektirir ve işleme sırasında daha fazla ısınır (Klingender, 2008).

Günümüzde yağ, yakıt ve ısıya dayanıklı elastomerler arasında dünya çapında en önemlilerden biri olarak kabul edilmekte olan NBR' nin kullanım alanları; o-rign, conta gibi sızdırmazlık elemanları, otomotivde yakıt hortumları, kayışlar, hidrolik hortumlar, yapıştırıcılar, zemin kaplamaları, tıbbi cihazlar ve kablo imalatları olarak tanımlanabilir (Schweitzer, 2006).

2.4.7. Florokarbon kauçuk (FKM)

Fluorokarbon (FKM) polimerleri 3M, Ausimont ve E.I. DuPont Dow gibi büyük üreticiler tarafından üretilmekte ve %40 oranında ABD başta olmak üzere, %30 Avrupa, %30 Japonya' da tüketilmektedir. Bu elastomer yüksek basınç, serbest radikal ve sulu emülsiyon polimerizasyon şeklinde 3 farklı yöntem ile hazırlanmaktadır. Vulkanize edildiğinde kimyasal olarak inert, boyutsal olarak stabil ve düşük yüzey enerjisi deniyle kendiliğinden yağlama özellikleri göstermektedir (Rodgers, 2021).

Vulkanizasyon yöntemi her malzeme de olduğu gibi FKM içinde termomekanik özellikleri etkilenmektedir. Peroksit kürlenmesinde, C-C çapraz bağlarının bağlanma enerjisi daha güçlü olduğundan sülfüre kıyasla tercih edilmesi daha yüksektir. Buna ek olarak çapraz bağ yapısı peroksit kürlenmesine eklenecek olan kaojanlar vasıtasıyla geliştirerek güçlendirmek mümkündür (Simon vd., 2022).

FKM moleküler yapısında Şekil 2.21' de gösterildiği gibi F, H, CL bulunup, içeriğindeki flor miktarına göre malzemenin özellikleri değişkenlik göstermektedir. Florun artması FKM' yi akışkan sıvılara karşı (yağ, solvent, kimyasal maddeler) daha dirençli hale getirmektedir (Kor Dayıoğlu, 2018).



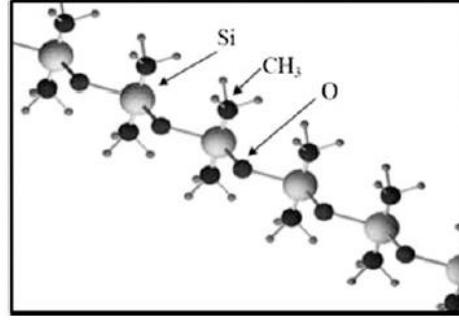
Şekil 2.21. FKM moleküler gösterimi (Kent vd., 2017)

Uzay, havacılık ve otomotiv sektöründe geniş ve yüksek sıcaklıkta çalışma performansı (-40 °C ile 225 °C) ile kimyasal dirençleri dolayısıyla her ne kadar çok pahalı bir ürün de olsa yaygın olarak kullanılmaktadır. Oldukça fazla kullanım alanına sahip olan FKM malzeme; yağ dayanımı yüksek olmasından dolayı araçlarda turboya giriş yapan hava hortumları gibi motor çevresindeki yüksek sıcaklıklara maruz kalan ve yağ içeren parçalarda, contalarda, hidrolik ve pnömatik sistemlerde, kablolarda, özellikle aşındırıcı ve yüksek sıcaklıklı sıvıların taşınmasında, mükemmel çözücü ve ozon direnci dolayısıyla otomotiv yakıt hortumlarında yer almaktadır (Rodgers, 2021).

Özellikle araçlarda bulunan turbo şarj hortumları, yüksek performans ve uzun ömür gereksinimlerini karşılamak için genellikle 3 katmanlı FKM/VMQ/AR/VMQ olarak üretilmektedir. Bu bileşende ilk katmanda yer alan FKM' nin yüksek sıcaklık (200°C-220°C), basınç (1.5-1.8 bar), yağ ve asit buharı gibi zorlayıcı koşullara karşı dayanıklı olması gerekir (Terzioğlu, 2021).

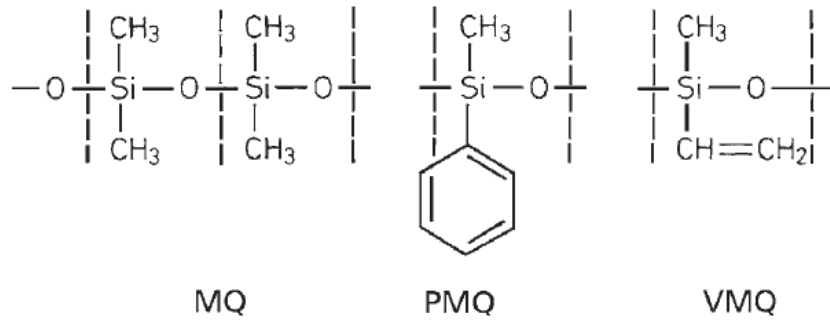
2.4.8. Silikon kauçuklar

Silikon kauçukların ana zincirleri silikon ve oksijen atomuna ek olarak metil grupları gibi yan gruplardan oluşmaktadır. Zincir yapısında karbon bulunmadığından inorganik polimer sınıfa girerler (Şekil 2.22). Bu malzemenin vulkanizasyonu iki şekilde yapılabilir. Bunlardan biri, oda sıcaklığında çapraz bağ sağlayan ajan ya da hava ile olurken, diğeri yüksek sıcaklıkta peroksit vasıtasıyla sağlanır (Hanhi vd., 2007).



Şekil 2.22. Silikon malzemenin moleküler gösterimi (Visakh vd., 2013a)

Silikon kauçuk zincirine bağlanan yan grupların değişmesi ile silikon tanımları farklılık göstermektedir. Şekil 2.23’ te gösterildiği gibi zincirde sadece yan grup olarak metil grupları varsa MQ; metil grubuna ek fenil gruplarının bulunması PMQ; metil grupların bir kısmının (<%0,5) vinil grupları ile değiştirilmesi neticesinde VMQ; flor, vinil ve metil gruplarını içeriyor ise FVMQ malzeme tanımları ortaya çıkmaktadır (Hanhi vd., 2007).



Şekil 2.23. MQ – PMQ – VMQ moleküler gösterimi (White & De, 2001)

Fenil grupları, düşük sıcaklık özelliklerini iyileştirmek için kullanılırken florosilikonlar silikon versiyonlarında silikonun sunduğu stabiliteye ek olarak, çözücüler, yakıtlar ve yağlara karşı direnç gösterir (Kent vd., 2017)

Silikonlara dolgu maddeleri eklenerek (karbon siyahı, dumanlı nano silika veya çökeltilmiş silika vb.) gerçekleştirilen peroksit vulkanizasyonu sayesinde mekanik

özellikleri iyileştirilerek yüksek sıcaklıklarda, çok iyi gerilme ve yırtılma mukavemeti özellikleri ile karşımıza çıkmaktadır (Visakh vd., 2013a).

Silikon kauçuğun temel özellikleri arasında yüksek sıcaklıklarda mükemmel yaşlanma direnci, düşük sıcaklıklarda ise yüksek esneklik gösterirken, mükemmel elektriksel iletkenlik ve geniş çalışma sıcaklık aralığı (-55°C ile +300°C) ile renklendirilmesinin kolay olması sayılabilir. Bunun yanı sıra, alev alma noktası 750 °C, tutuşma sıcaklığı ise 450 °C' olduğundan mükemmel alev direncine sahiptir ve yanma sırasında çok az duman oluşur. Ancak yüksek maliyetli oluşu ve kalıplanmış parçalarda çok fazla çekmenin olması dezavantajları arasına girmektedir (Visakh vd., 2013a)

Ana zincirinde Si–O bulunduran silikonlar, mükemmel termal dayanıklılık gösterip ozon ile oksidasyon direnci sağlar. Düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip olması kristalleşme yapmaması, düşük sıcaklıklarda da çalışma imkânı sunar. Ayrıca çok düşük yüzey enerjisine sahip olmaları yapışmaz özelliğini beraberinde getirir ve bu durum; sızdırmazlık ya da yapıştırıcı alanlarında çok fazla tercih edilmesine neden olur (Kent vd., 2017).

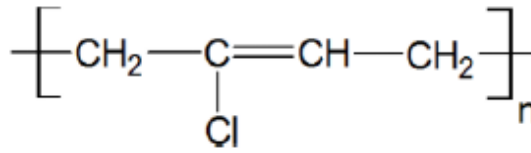
Yüksek sıcaklıklarda kullanılan elektrikli ekipmanlar, biyouyumluluğu sayesinde kan tüpleri gibi tıbbi ekipmanlarda, bazı tıbbi cihazlarda ve implantlar, kateterler, drenlerde, kablo kaplamaları ve yalıtkanlar, kalıplar, o-ringler, havacılık endüstrisine yönelik contalarda, hava koşullarına ve yağlayıcılara karşı dirençli olduğundan otomobil motor bölmeleri ya da bunlara bağlanan komponentlerde özellikle turboşarj borularında, egzoz askı lastiklerinde yada gıda sektöründe saklama ürünlerinde tercih edilmektedir (Hanhi vd., 2007).

2.4.9. Kloropen kauçuk (CR)

Kloropren, ilk 1932' de polimerizasyon teknikleri ile üretilmiş akabinde aynı yıl içerisinde Dupont Duprene ve Neoprene ticari ismiyle bu malzemeyi ticari olarak

sunmaya başlanmıştır (Şekil 2.24). Neopren diye de adlandırılan kloropren ticari amaçlı üretilen ilk sentetik kauçuk çeşididir (Visakh vd., 2013a).

Kloropren genellikle 2-kloro-1,3-bütadienin polimerizasyonu sonucunda ortaya çıkan trans-1,4-polikloroprendir (Güleç, 2022). Ayrıca diğer dienlerin polimerizasyonlarından ayıran özelliği, bu polimerizasyonun trans-1,4 zincir mikro yapısına yol açmasıdır. Bu nedenle, ortam sıcaklığında yapılan polimerizasyonlarda, polikloroprenin %90'dan fazla trans-1,4 birim içerdiği görülmektedir. Yüksek trans-1,4 zincir yapısı sayesinde mükemmel çekme mukavemeti bulunmaktadır (Mark vd., 2013).



Şekil 2.24. Kloropren moleküler gösterimi (Güleç, 2022)

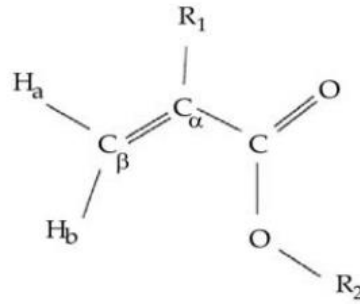
Vulkanizasyonunda çapraz bağlayıcı ajan genellikle çinko oksittir ve bu, magnezyum oksit ile kullanılır. CR, yalnızca çinko oksit varlığında vulkanize edilebilir; ancak, yanma direnci sağlamak için magnezyum oksit gereklidir (Mark vd., 2013).

CR, doğal kauçuğa bir alternatif olarak geliştirilmiş ve yağ dayanımı iyi olan bir malzemedir. Mineral yağlar, benzin ve bazı aromatik ya da halojenli çözücüler gibi çeşitli organik kimyasallara karşı iyi bir dayanım sergileyen ve yaşlanma direnci yüksek olan bu malzemenin aynı zamanda hava ve ozona karşı üstün bir direni vardır. Diğer elastomerlerden özgün olarak CR mantar ve bakterilere karşı olağanüstü direnç sağlar. Bunlara ek olarak düşük yanıcılık, bükülme ve burulma kaynaklı oluşacak olan hasarlarda karşı olağanüstü dayanıklılık ve yüksek mukavemet özellikleri mevcuttur (Visakh vd., 2013a).

Bu malzemenin özellikleri dolayısıyla kullanım alanı oldukça geniş olup, yağ ve ozona dayanıklı hortumlar, körükler, contalar, otomotivde hava yayları, güç aktarım kayışları, yapıştırıcılar ve sızdırmazlık malzemeleri, CPU soketlerinin yalıtımı, su geçirmez ve otomotiv koltuk kılıflarının üretimini bu grubun içerisine dahil etmek mümkündür (Visakh vd., 2013a).

2.4.10. Poliakrilat kauçuk (ACM)

Poliakrilat kauçuk; farklı akrilatlar (genellikle metil ve etil akrilat) ile iki bileşenli monomerlerin (kloroetil vinil eter veya karboksilik asit) kopolimerizasyonu ile oluşan Şekil 2.25’ de gösterildiği gibi amorf yapıya sahip bir elastomerdir (Akyüz, 2020).



Şekil 2.25. Poliakrilatın moleküler gösterimi (Farrokhpay, 2023)

Metakrilat asitleri ve akrilatların polimerizasyonuna ile oluşturulan poliakrilat kauçuklarında çökelti veya emülsiyon polimerizasyonları kullanılmaktadır. Emülsiyon polimerizasyonunda, katalizör bir redoks sistemi veya persülfat tuzu iken, çökelti polimerizasyonunda ise katalizör peroksit olabilir (Farrokhpay, 2023).

Poliakrilat molekülünde bulunan polar akrilat grubu dolayısıyla petrol bazlı yağlara, yakıtlara ve kükürt içerikli yağlayıcılara karşı üstün direnç gösterir. Her ne kadar düşük sıcaklıkta özellikleri çok kuvvetli olmasa da yaklaşık 177 °C’ ye kadar sıcak yağ ortamlarında çalışma sağlamaktadır. Oksidasyona, ozona ve güneş ışığına karşı mükemmel direnç gösteren bu elastomer aynı zamanda iyi bir elektrik yalıtım ve düşük

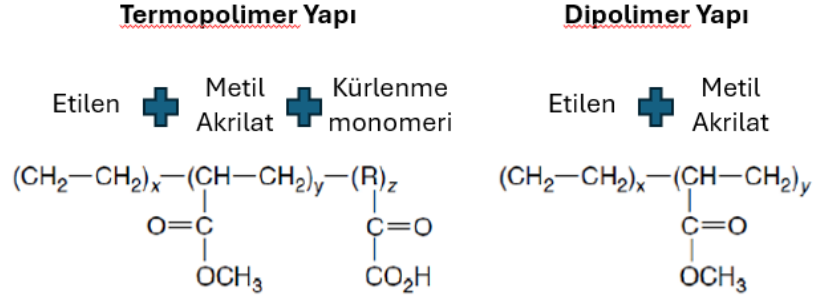
gaz geçirgenliği özelliği bulundurmaktadır. Ancak mukavemet ve suya karşı dirençleri diğer elastomerlere göre çok daha azdır (Dick, 2020).

Otomotiv sektöründe oldukça fazla kullanım alanına sahip olan ACM malzeme otomatik şanzıman, motor veya yağ filtresi contaları, direksiyon dişlileri, kayışlarda yer almaktadır. Bunlara ek olarak motorda bulunan turbodan çıkan havanın aktarıldığı hava çıkış borularında FKM ya da FVMQ malzeme kullanımı gerektirecek sıcaklıklar olmadığından bunların yerine daha ekonomik olması da göz önüne alınarak ACM malzeme tercih edilmektedir. Otomotiv dışında tekstil, tel kaplamaları, yapıştırıcı veya boya formülasyonu diğer uygulama alanları arasında gösterilmektedir (Kor Dayıoğlu, 2018).

2.4.11. Etilen akrilik kauçuk (AEM)

Etilen akrilik kauçuk 1975 senesinde ilk olarak Dupont firması tarafından üretilip ticari satışı yapılan, günümüzde VAMAC ismiyle tanınan bir sentetik kauçuktur. Etilen ve akrilik monomerden oluşan bu yapı dipolimer veya terpolimer formunda elde edilir (E. Güler, 2021).

Kullanım yerine göre üretim yöntemi değiştirilerek ideal etilen akrilik kauçuk tercihi yapılabilir. Buna bağlı olarak Şekil 2.26' da görüldüğü gibi termopolimerler; etilen, metil akrilat ve bir kürlenme bölgesi monomerlerinden elde edilip, diamin ile kürlenirler. Ancak diamin kullanıldığında ek olarak belirlenen sıcaklık ve zamanda kauçuk tutularak postcure işlemi yapıldıktan sonra vulkanizasyon süreci sona erdirilir. Dipolimer ise sadece etilen, metil akrilat ile yapıp, peroksit ile kürlenmektedir ve bu süreçte herhangi bir postcure adımına ihtiyaç yoktur. AEM malzemesi azda olsa yapısında kalıntı metil akrilat monomer (%0,15) içerir, ancak bu monomerin büyük bir kısmı işleme ve sertleştirme aşamalarında yok olur (E. Güler, 2021). Termopolimer yapıdaki AEM' lerin çapraz bağlanma enerjisi dipolimere göre fazla olduğundan çok daha yüksek sıcaklıklarda dayanım özelliği gösterir (Ünal, 2018).



Şekil 2.26. Etilen akrilik kauçuk yapılarının moleküler gösterimi (Klingender, 2008)

AEM kauçuk, yüksek sıcaklık ve -45°C ile +175 °C arasında geniş bir çalışma aralığına sahip olup; ozon, hava ve yağlara karşı mükemmel bir dayanım sağlayabilen kauçuk türüdür. Düşük sıcaklıkta iyi esneme özelliği olan bu malzeme aynı zamanda iyi bir aşınma, sıkışma ve yırtılma direncine sahiptir. Bunların yanı sıra yüksek kopma mukavemeti ve düşük kalıcı deformasyon özelliklerini barındırmaktadır (Klingender, 2008).

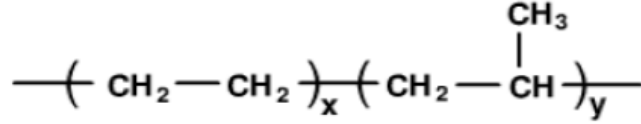
AEM malzemenin petrol bazlı motor yağlarının bulunduğu ortamlarda kullanımı uygun olduğu için otomotiv sektöründe özellikle dizel araçlarda turboşarj boruları, şanzıman yağı soğutucu boruları, contalar, pres parçalarında kullanılmaktadır. Bunun dışında tel kaplamaları ve titreşim sönümleme cihazlarında yer almaktadır (Bakiler, 2012).

2.4.12. Etilen propilen dien kauçuk (EPDM)

Etilen ve propilen monomerleri belirli bir düzen olmaksızın bir araya gelerek kauçuksu; amorf, kristalsiz ya da yarı kristalli yapıda etilen propilen polimerleri meydana getirirler. Etilen propilen kopolimerizasyonu ile Etilen – Propilen Monomeri (EPM) ve Etilen – Propilen Dien Monomeri (EPDM) diye tanımlanan iki farklı kimyasal yapıya sahip kauçuk üretimi yapılmaktadır (Bhatia & Goel, 2019).

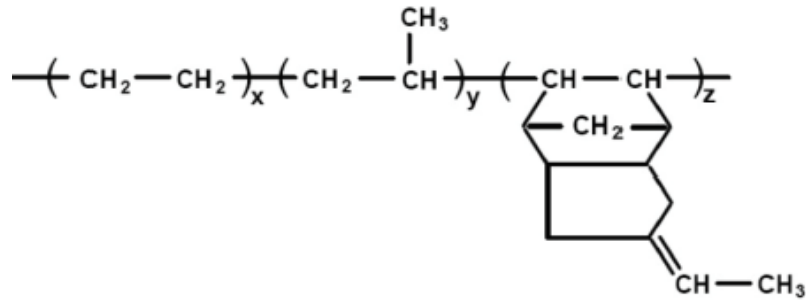
EPM kauçuk şekil 2.27’de gösterildiği gibi, etilen ve propilenin kopolimerizasyonu ile oluşup, reaksiyonda çift bağ içermediğinden doymuş yapıdadır. Peroksitler veya

radasyon ile çapraz bağ yapabiliyorken kükürtle çapraz bağlanması mümkün değildir (Avcı, 2019).



Şekil 2.27. EPM kauçuk moleküler gösterimi (Popa, 2011)

EPDM kauçuğun ise 1963 senesinde ilk kez ticari amaçlı üretimi gerçekleştirilmiş olup etilen ve propilenin, n bir monomer olarak şekil 2.28’ de gösterildiği gibi çoğunlukla etiliden norbornen (ENB), disiklopentadien (DCPD) veya vinil norbornen gibi konjuge olmayan bir dien monomerin varlığında polimerize edilmesiyle sentezlenir. (17) oğunlukla ENB tercih edilmesinin sebebi, bu dienin vulkanizasyonun hızını arttırması ve diğer iki diene kıyasla daha iyi mekanik zellikleri EPDM kauçuğa kazandırmasıdır. Ek olarak içeriğindeki ENB değeri arttıķa çapraz bağ oranı artıp kalıcı deformasyon azalırken, yaşlanmaya, oksijen ve kimyasallara karşı gösterdiği direnci artmaktadır (ifti vd., 2023).



Şekil 2.28. EPDM kauçuk moleküler gösterimi (Popa, 2011)

EPDM kopolimerizasyon sırasında ana doymuş yapıdaki polimer zinciri korunurken yan zincire bağlanan dienler sayesinde reaktif doymamışlık sağlanır. Her bir dien, işleme süreçlerini ve sülfür veya peroksit krleriyle vulkanizasyon hızlarını etkileyen uzun zincir veya yan zincirleri oluşturma eğiliminde farklılıklar gösterir (Bhatia & Goel, 2019).

EPDM' nin yan zincirlerinde bulunan doymamış bağlar, kükürt ile vulkanizasyon yapılmasına imkân sağlarken, doymuş ana zinciri dolayısıyla da oksijen, ozon, ısı ve kimyasallara karşı çok iyi bir direnç sergiler ve bu da onu çağımızda açık hava ve yüksek sıcaklığın olduğu bölgelerde çoğunlukla tercih edilen bir elastomer haline getirir (Wang vd., 2016).

EPDM' in yapısı ve özellikleri içinde barındırdığı etilen ile propilen oranına bağlı olarak farklılık gösterip, %45-50 civarında etilen olduğunda amorf yapıda olup esnekliği fazladır ve işlenebilirliği kolaydır; %50-70 aralığında yarı-kristal yapıda olup etilen oranı %70-80' e çıktığında ise kristallik artar bu sayede gerilme ve kopma mukavemetine ek olarak kalıcı deformasyon direnci artarken, düşük sıcaklık performansı kötüleşir ve zor karıştırma olur (Marković & P.M., 2017).

Düşük sıcaklık esnekliği çok iyidir ve NR ile karşılaştırıldığında oldukça iyi performans gösterir, aynı zamanda birçok yoğun mineral asit ve bazlara karşı olan direnci, NR veya SBR'ye göre önemli ölçüde daha iyidir. Ancak NR veya SBR gibi, EPDM' de çok kötü yağ direncine sahiptir (Popa, 2011).

EPDM yüksek dolgu malzemesi alabilme kapasitesi ve kimyasal, elektriksel, termal ve mekanik özelliklerin olağanüstü dengesi ile yaşlanmaya, hava koşullarına, oksidasyona, ısıya, ozona, yağa, kimyasallara ve su emilimine karşı mükemmel direnç sunmaktadır. Bu sayede oldukça fazla kullanım alanına sahip bir elastomer olup, açık hava ve yüksek sıcaklığın olduğu bölgelerde uzun ömürlü performans ürünleri sunar. Orta ve yüksek voltajlı kablo kılıfları, otomotiv radyatör hortumları, çatı kaplamaları, contalar, gölet astarları, bahçe ve ev aletleri hortumu ve lastik yan duvarlarında ozon karşı daha fazla direnç sağlamak amacıyla doğal kauçuk (NR) ile karıştırılarak kullanılmaktadır (Ketakis vd., 2023).

2.5. Kauçuk Karışım Bileşenleri

Kauçuk polimeri doğal ya da sentetik olması fark etmeksizin saf halde tek başına kullanıldıklarına fiziksel, kimyasal, mekanik ve termal açıdan yetersiz özelliklere sahiptir. Bu özellikleri iyileştirebilmek ve kauçuğu ticari olarak kullanılabilir duruma getirmek için birçok farklı tipte katkılar ve dolgu malzemeleri temel girdi olan polimere eklenerek karışım (hamur) hazırlanır. Hazırlanan bu hamur formülasyonu reçete olarak da tanımlanmaktadır. Bu katkı maddeleri, elastomerin zincirleriyle kimyasal reaksiyonlara ve fiziksel etkileşimlere girerek polimerlerin akışkan yapısını sonlandırır ve istenen elastikiyet, mukavemet ve diğer özel özellikleri kazandırır.

Kauçuk karışımı içerisine seçilen doğal ya da sentetik kauçuk 100 birim olarak konulur. Bundan farklı olarak eklenen ilave malzemelerin miktarı, kauçuk oranına göre belirlenir ve bu PHR diye tanımlanan bir kavramdır. "Parts per Hundred Rubber" ifadesinin kısaltması olup Türkçede, "Yüz birim kauçuk başına parça" anlamına gelmektedir.

Kauçuk reçete genel olarak içerisinde Çizelge 2.3' deki tabloda görünen maddeleri barındırmaktadır.

Çizelge 2.3. Kauçuk reçete formülasyonu (Öztürk, 2008)

Hammadde	Miktar (phr)
Kauçuk	100
Vulkanizasyon maddeleri	6-10
Dolgular	20-100
Yumuşatıcılar	0-30
Proses kolaylaştırıcılar	0-10
Yaşlanma önleyiciler	0-10

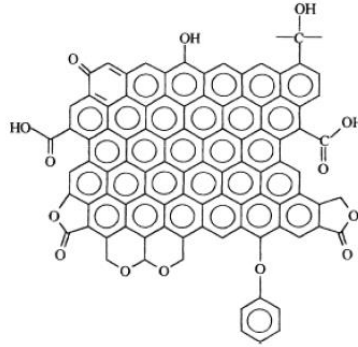
2.5.1. Dolgu maddeleri

Partikül formunda çok ufak tanecikli dolgu maddelerinin kauçuk karışımların içerisine ilave edilmesi geliştirilmiş fiziksel ve mekanik özelliklere sahip, daha kolay ve uygun

maliyetlerle üretilebilen aynı zamanda renklendirilebilen nihai ürünler elde edilmesi sağlar (Cengiz, 2019).

Dolguları yaptığı etkiye göre, temelde güçlendirici, kısmen güçlendirici, güçlendirici etkisi olmayan diye üç farklı türde gruplandırmak mümkün olup, güçlendirici yapıdakiler, kauçuğun dayanımını artırırken, diğerleri ise işlenebilirlik ve maliyet anlamında avantajlar sunmaktadır. Dolguları rengine göre gruplandırırsak da, siyah ve siyah olmayan olmak üzere iki çeşit dolgu maddesi olup karbon siyahı en çok tercih edilen dolgu maddesidir ve bunun ardından çökeltilmiş silika, kalsiyum karbonat, kaolin kili, barit, vb. siyah olmayan dolgu maddeleri gelmektedir (Cengiz, 2019).

Karbon siyahı, %95 karbon ve %5 oranında içerisinde oksijen, hidrojen barındıran farklı boyutta parçacıklar halinde bulunan dolgu maddesidir. Karbon siyahında bulunan tanecikler zincirler halinde birbiri ile bağ kurup şekil 2.29’ da görüldüğü gibi üzüm salkımına benzer şekil almaktadır. Kauçuğa adından anlaşıldığı üzere siyah renk kazandırıp hem doğal hem de sentetik kauçuklarla kullanımı uygundur ve kolayca dağılabilir (Öztürk, 2008).



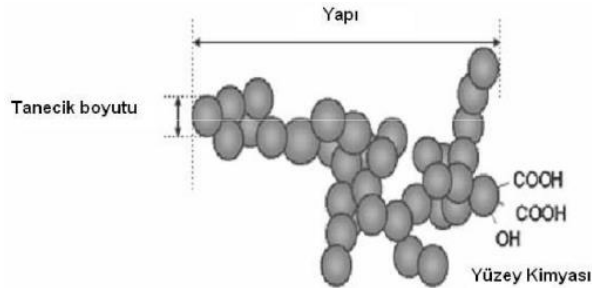
Şekil 2.29. Karbon siyahının yapısı (Öztürk, 2008)

Karbon siyahlarının; fırın siyahları, kanal siyahları ve termal siyahlar olmak üzere üç ana kategoride üretimi mevcuttur. Fırın siyahları, fazla miktarda karbon siyahı elde etmek için günümüzde en çok tercih edilen üretim yöntemidir. Orta boyutta (18-85 nm) tanecik

yapısına sahip, 1200-1600°C aralığındaki hidrokarbonların oksijenle yanması sonucunda oluşmaktadır. En fazla kullanılan türleri ISAF, HAF, FEF, GPF ve SRF' dir. Kanal siyahları, baca siyahı diye de isimlendirilen bu dolgu maddesi küçük boyutta (15-40) tanecik yapısındadır. Tamamen doğalgazın demir plakalar üstünde sınırlı miktarda oksijen ile yanması sonucunda meydana geldiğinden çevreye verdiği zarar dolayısıyla kısıtlı üretimi söz konusudur. Suya iyi karışabilme özellikleri dolayısıyla matbaa mürekkebi ve su bazlı boyaların üretiminde sıklıkla tercih edilir. En yaygın çeşitleri EPC ve MPC' dir. Termal siyahlar; hidrokarbonların sıcaklıkla etkileşimi sonucunda parçalanmasıyla elde edilen ve orta boyutta tanecik yapısına sahip dolgu maddeleridir. FT ve MT örnekleri arasında yer almaktadır (Soyubol, 2006).

En iyi güçlendirme özelliklerine sahip olan "fırın" siyahları ile yapılan bir çalışmada stiren/bütadien kauçuğu (SBR) bazlı bir bileşim ile 100 parça stiren/bütadien kauçuğuna 40 parça yüksek aşınma fırın karbon siyahı ile birlikte antioksidanlar ve diğer katkı maddeleri eklenerek karşılaştırma yapılmış ve dolgusuz vulkanize edilmiş malzemelere göre karbon siyahı eklenen kauçuk için gerilme dayanımında on kat artış ve aşınma direncinde büyük bir artış gözlemlenmiştir (Massy, 2017).

Kauçuk reçetede kullanılacak olan dolgu maddesinin temel karakteristikleri spesifik gravite, tanecik büyüklüğü, yüzey alanı ve yapısı olup, her biri oluşan kauçuk üründe farklı etkilere sebebiyet vermektedir. Şekil 2.30' da kauçuğun fiziksel ve mekanik özelliklerini belirleyen karbon siyahının yapısı gösterilmektedir (Göksüzoğlu, 2014).



Şekil 2.30. Karbon siyahının karakteristik yapısı (Karaağaç, 2017a)

Spesifik gravite, kauçuğun ağırlığının belirlenmesinde rol alıp, yüksek spesifik graviteye sahip bir dolgu malzemesi ile üretilmiş oran kauçuk çok daha ağır olacaktır. Bu durumda kauçuğun birim maliyetini etkileyecektir. Tanecik boyutu, doğrudan kauçuğun mukavemetini etkileyen bir görev üstlenip, 1-5000 nanometre aralığında bulunmaktadır. Bu yüzden boyut 1-100 nanometre arasında olduğunda en fazla güçlendirici niteliğe sahip olur. Yüzey alanı, tanecik boyutu ve gözenek yapısına bağlıdır. Ek olarak bir gram dolgu maddesinin yüzeyinin, bir metrekarelik alana ne kadar yayıldığını göstermektedir. Tanecik boyutu küçüldükçe fiziksel özellikleri iyileşirken aynı zaman aşınma, kopma, yorulma gibi mekanik özellikleri de mukavemet kazanmaktadır. Yapı (yüzey alanı) ise taneciklerin birleşerek üç boyutlu olarak meydana getirdiği kümeler topluluğundan oluşmaktadır. Karbon siyahlarında yapı üretim sırasında oluşurken, siyah olmayan dolgu maddelerinde ise yapı taneciklerin mevcut şekillerini kaybedip deforme olması sonucunda yeni kümelerin oluşması ile elde edilir (Göksüzoğlu, 2014). Yapı büyüdükçe sertlik, aşınma, yırtılma, dayanımları artarken çekme ve esneme dayanımları azalmaktadır (Terzioğlu, 2021).

Tez çalışması kapsamında, dolgu malzemesi olarak kauçuk endüstrisinde yaygın şekilde tercih edilen iki farklı tip karbon siyahı kullanılmıştır. Bunlardan ilki, yüksek aşınma direnci sağlamasıyla bilinen HAF N330 (High Abrasion Furnace) tipi karbon siyahıdır. Diğeri ise, hızlı ekstrüzyon özellikleriyle öne çıkan FEF N550 (Fast Extrusion Furnace) tipi karbon siyahıdır. Bu iki karbon siyahı, özellikle farklı partikül boyutları, yüzey alanları ve yapısal özellikleri sayesinde kauçuk bileşiklerinin mekanik ve işlenebilirlik özelliklerini farklı şekillerde etkilemektedir. Tezde bu iki farklı karbon siyahının etkilerini karşılaştırmalı olarak incelemek amacıyla her iki tip de belirli oranlarda kullanılmıştır. HAF N330 ve FEF N550 karbon siyahlarına ait temel fiziksel ve kimyasal özellikler ise Çizelge 2.4'te detaylı bir şekilde sunulmaktadır. Bu özellikler, çalışmada elde edilen sonuçların yorumlanmasında önemli bir referans noktası olarak kullanılmıştır (Megep, 2011a).

Çizelge 2.4. Karbon siyahı özellikleri (Megep, 2011a)

ASTM	İsmi	Özelliği	Tane büyüklüğü (nm)	Yüzey alanı (m ² /g)
N 330	HAF	Yüksek aşınma	26 -30	70-90
N 550	FEF	Hızlı ekstrüzyon	40-48	36-52

Kalsiyum karbonat, kaolin kilinden sonra en çok tercih edilen dolgu maddesidir. Her ne kadar kauçuğun fiziksel özellikleri üzerinde olumsuz etkileri olsa da öğütme ve saflaştırma prosesiyle üretilip maliyeti azaltmak ve opaklık kazandırmak için tercih edilir. Elektrik kablo yalıtımı, ayakkabılar, hortumlar ve otomotiv sızdırmazlık parçalarında da tercih edilmektedir (Dağdeviren Akan, 2022). Kaolin kili, alüminyum silikat yapısına sahiptir ve güçlendirme etkisini artırmak amacıyla çeşitli işlemlere tabi tutulur, bu sayede renk ve yüzey özellikleri iyileştirilir. Çökeltilmiş silika ise, aşınma, yırtılma ve yüksek sıcaklığa karşı dayanıklılık gerektiren açık renkli veya şeffaf kauçuk bileşimlerinde kullanılır (Durmuş Başdemir, 2022).

2.5.2. Yumuşatıcılar (plastikleştiriciler)

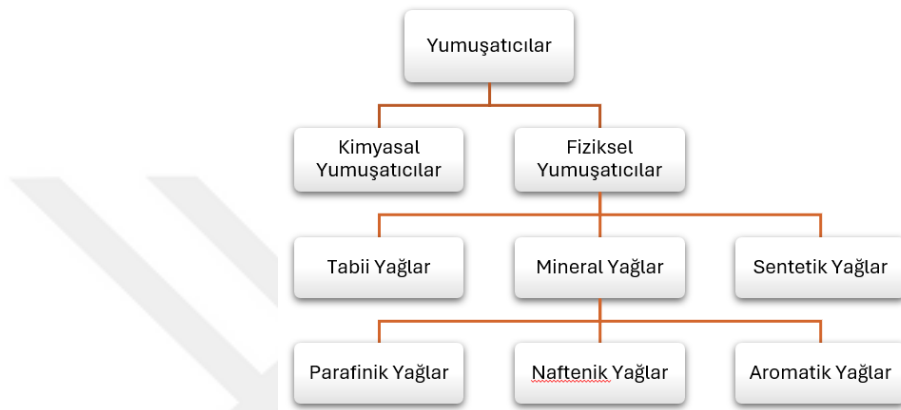
Kauçuk reçetesi içerisine dolgu maddesinden sonra eklenen en önemli malzemedir. Plastikleştiriciler olarak da adlandırılan bu malzemeler, esasen işlenebilirliği kolaylaştırma özelliğiyle öne çıkar. Karışım proseslerinde sağlamış olduğu yararları sıralarsak;

- Yapısından dolayı, karışım içerisindeki elastomer ve dolgu maddesini nemlendirip, aşınma ve sürtünmeyi azaltır.
- Düşük molekül ağırlığına sahip olduğundan karışımın viskozite değerini aşağıya çekerek prosesi kolaylaştırır ve bu da tasarrufu sağlanmasına neden olur.
- Karışımın içerisinde bulunan tüm maddelerin eşit şekilde yayılmasını sağlayarak, dengeli bir ürün elde edilmesini sağlar.
- Karışımındaki akıcılığı artırır.

- Düşük karıştırma sıcaklıkları oluşturup, ön vulkanizasyon riskini düşürür.
- Yüksek miktarda dolgu maddeleri ile kullanıldıkları nihai ürünün maliyetini düşürürler (Soyubol, 2006).

Yumuşatıcılar Çizelge 2.5’ te görüldüğü gibi sınıflandırılmaktadır (Savran, 2008).

Çizelge 2.5. Yumuşatıcıların sınıflandırılması (Savran, 2008)



Kimyasal yumuşatıcılar: Yüksek viskoziteye sahip kauçuklar ve doğal kauçukların işlenebilirliği çok zor olduğundan Peptizer diye adlandırılan fenil hidrazin tuzları, aromatik merkaptanlar, difenil disülfid ve alkil aril sülfonat gibi kimyasalların karışıma katılması ile Peptizasyon işlemi yapılır bu sayede kauçuğun viskozitesi düşerek kauçuk yumuşatılıp, karışım içindeki dolgu maddelerinin daha kolay yayılması sağlanır (Savran, 2008).

Fiziksel Yumuşatıcılar: Adından da belli olduğu üzere kauçuk reçetenin ya da vulkanize olmuş nihai ürünün fiziksel özellikleri üzerinde etkisi olan yumuşatıcılardır. Bunları mineral, sentetik ve tabii yağlar olmak üzere üç başlık altında toplamak mümkündür (Savran, 2008).

Mineral yağlar, kauçuğun içerisine kolayca eklenebilmesi ve birçok kauçuk ile uyumlu olmasının yanı sıra ekonomikliği nedeniyle de en fazla kullanıma sahip olan ve ham petrolden elde edilen ürünlerdir. İçerisinde karbon atomlarının dağılımına göre Parafinik,

Naftenik, Aromatik olarak sınıflandırılmaktadır. Tabii yağlar, bitkisel ve hayvansal diye ayrılıp pahalı olmaları nedeniyle, petrol türevlerinin ekonomik avantajları sonucu günümüzde mineral yağlara kıyasla daha az tercih edilmektedir. İşlenebilirlik dışında yüzey pürüzsüzlüğü ve opaklığını sağlarlar. Sentetik yağlar, her ne kadar mineral yağlara kıyasla daha yüksek ve düşük sıcaklıklara karşı dayanıklı olsalar da pahalı olmaları sebebiyle mineral yağlar kadar fazla kullanılamazlar. Ancak NBR ya da CR polar reçetelerinde kullanımları mevcuttur. İşlenebilirliğe ek olarak malzemenin fiziksel özellikleri üzerinde oldukça etkilidirler (Cengiz, 2019).

2.5.3. Aktivatörler

Vulkanizasyon işlemi boyunca hızlandırıcıların (akseleratörlerin) tam performans göstermeleri için hem inorganik hem de organik yapıda olan aktivatörlerin karışım içerisinde katılması gerekmektedir. Hızlandırıcıyı aktif hale getirmenin yanı sıra, kauçuk malzemenin fiziksel özellikleri üzerinde olumlu etkiler sağlayan aktivatörler, vulkanizasyon sürecini hızlandırarak hem işlem süresini kısaltır. İnorganik aktivatörler grubunda ZnO, PbO, MgO gibi metal oksitler yer alıp bunlarda en fazla kullanıma sahip olan çinko oksittir. Stearik asit ise genellikle tercih edilen organik aktivatördür (Savran, 2001).

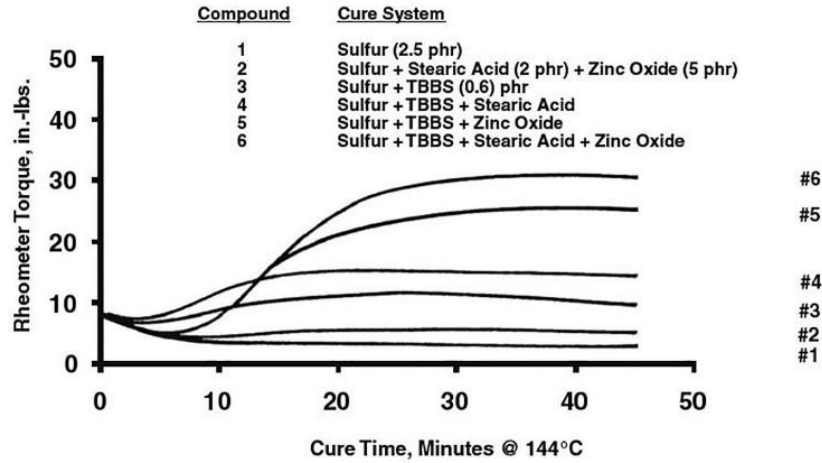
Aktivatör sistemi, kauçuk reçetesi içerisinde bulunan metal oksit ve yağ asidi birleşimi olarak ifade edilmektedir. Çinko oksit ve yardımcı aktivatör görevi üstlenen stearik asit gibi yağ asidi ise çağımızda en çok kullanıma sahip sistemdir (Dağdeviren Akan, 2022).

Çinko oksit özellikle kükürt vulkanizasyonunda kullanılan bir aktivatör olup, nanoparçacıkları sayesinde hızlandırıcılar, kükürt ve yağ asitlerinin doğal kauçukta adsorpsiyonunu artırarak, vulkanizasyon sürecini ve kürlenme özelliklerini iyileştiren kompleksler oluşturur (Marković & P.M., 2017).

Çoğunlukla 5 phr çinko oksit ile 1-3 phr stearik asit oranında kullanımı olan aktivatörlerin kauçuk karışım içerisine eklenip çıkarıldığı durumları gözlemek için bir deney

yapılmıştır. Polimer olarak seçilen doğal kauçuk üzerinde yapılan bu deneyin sonuçları Şekil 2.31’ de gösterilmiştir. Buna göre, çapraz bağ yoğunluğunu incelersek;

- Karışım 1: Sadece kükürt kullanıldığında çapraz bağ oranı en düşük seviyededir.
- Karışım 2: Kükürtte ek olarak hızlandırıcı olmadan sadece stearik asit ve çinko oksit kullanımında bu aktivatörlerin çapraz bağ üzerinde etkisi yok denecek kadar azdır.
- Karışım 3: Kükürtte sadece hızlandırıcı eklendiğinde çapraz bağlarda bir miktar artış söz konusu olmaktadır.
- Karışım 4 – 5: İki karışıma bakıldığında tekil kullanımda çinko oksitin, stearik asite kıyasla çapraz bağ yapısında çok fazla etkili olduğu söylenmektedir.
- Karışım 6: Kükürt, hızlandırıcı, çinko oksit ve stearik asit beraber kullanıldığında; stearik asit, çinko oksitin hızlandırıcı ile maksimum verimle çalışmasını sağlamak için, bileşiğin viskozitesini düşürüp çinkoyu çözerek hızlandırıcı ile reaksiyona girebilecek durumu getirmektedir. Bu sadece çapraz bağların çok fazla gelişmesi sağlanmaktadır (Dick, 2020).



Şekil 2.31. Aktivatörlerin doğal kauçuk üzerine etkisi (Dick, 2020)

2.5.4. Hızlandırıcılar

Kauçuk karışım içerisine eklenen hızlandırıcılar sayesinde vulkanizasyon prosesinde elastomer ve kükürt arasında oluşacak olan çapraz bağların hızlı ve daha verimli bir şekilde meydana gelmesi sağlanarak bu işlem adımıındaki süre kısalır. Böylelikle nihai ürünlerin fiziksel, dinamik ve ısıl dayanım nitelikleri güçlendirilir. Az miktarda kükürt ile etkili vulkanizasyon işlemini mümkün kılarak hem enerji tasarrufu hem de buna bağlı olarak maliyet indirimi sağlamış olur (Güleç, 2022)

Temel kauçuk çeşidi ve beklenen performans kriterlerine göre seçilen hızlandırıcılar, aktivatör varlığında daha etkili hale gelirler. Özellikle hızlandırıcıların reçete içerisinde bir adetten daha fazla kullanımı çapraz bağların meydana gelmesi ve ürünlerdeki yaşlanma direnci, yapışma nitelikleri ve mukavemeti üzerinde oldukça olumlu etkileri doğurur (Dikicier, 2013). Aynı zamanda iki farklı hızlandırıcının reçete içerisine ilave edilmesi ön pişme süresi (ts, scorch time) ve vulkanizasyon süresini en uygun seviyeye getirebilir (Avcı, 2019).

Hızlandırıcıların keşfinde ilk araştırmalar reçete içerisine kurşun, kalsiyum ve magnezyum oksitlerin eklenmesi başlamış ancak malzeme özelliklerinde iyileşmeler çok fazla olmamıştır. 1906'da Oenslager' in organik hızlandırıcı anilini bulmasıyla hızlandırıcıların keşfi başlamış ve yıllar içerisinde anilin ve karbon disülfür karışımı, N,N'-Difenillguanidin, 2-merkaptobenzotiazol (MBT), MBTS ve Sülfenamid tipi hızlandırıcılar piyasaya sürülmüştür (White & De, 2001).

Kauçuk karışım içerisinde dahil edilen hızlandırıcıları Çizelge 2.6' te yer aldığı gibi dört grubu ayırmak mümkündür.

Çizelge 2.6. Hızlandırıcıların gruplandırılması (Dikicier, 2013)

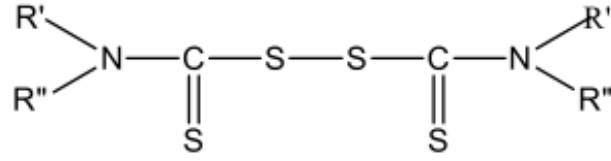
Hızlandırıcı Tipi	Hızlandırıcı Sınıfı	Hızlandırıcı Adları
Ultra Hızlandırıcılar	Tiuramlar	TMTD, TMTM, TETD, MPTD, DPTT, TBzTD, DMPTD
	Ditiyokarbamatlar	ZDMC, ZDEC, ZDBC, ZEPC, ZBEC, Z5MC, PPC
	Ksantarlar	ZIX, ZBX
Yarı ultra hızlandırıcılar	Tiazol	MBT, MBTS, ZMBT
	Sülfenamid	CBS, TBBS, MBS, DCBS
Orta hızlandırıcılar	Guanidinler	DPG, DOTG, OTBG
Yavaş hızlandırıcılar	Aldehit ve Aminler	HEXA, HMT

Bu çalışmada karışım içerisine dahil edilecek olan hızlandırıcılar TMTD (Tetrametil tiuram disülfür), ZDBC (çinko dibütilditiokarbamat), DTDM (4,4'-diyodimorfin) olup, bunlara ait daha detaylı bilgiler aşağıda verilmektedir.

Ultra hızlandırıcı olarak kauçuk karışım içerisinde görev alan tiuramlar, doğal ve sentetik kauçuk ile kullanılmaktadır. Tiuramlar sınıfında yer alan hızlandırıcılar, lateks malzemelerinden, pres ya da enjeksiyonda üretilmiş olan malzemelere kadar geniş bir uygulama yelpazesinde kullanımı mevcuttur (Koç, 2019).

Tiuramlara ek olarak karışım içerisine farklı bir hızlandırıcı dahil edildiğinde, çapraz bağ yoğunluğu artar bu da kopma dayanımının ve elastik niteliklerin elde edilmesini sağlar (Savran, 2001).

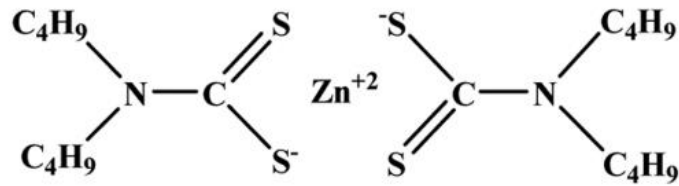
Tiuramlar disülfür tipi hızlandırıcıların genel yapısını göstermekte olup eğer Şekil 2.322 de gösterilen $R' = R'' = \text{metil}$ ise hızlandırıcı tetrametil tiuram disülfür (TMTD), $R' = R'' = \text{metil}$ ise tetraetil tiuram disülfür (TETD), ve $R' = \text{etil}$, $R'' = \text{fenil}$ ise dimetil difenil tiuram disülfür (DMPTD) olacaktır (Dikicier, 2013).



Şekil 2.32. Tiuramların genel yapısı (Dikicier, 2013)

TMTD; aynı zamanda sülfür verici olarak da görev yapıp, yeterli miktarda çinko oksit ile, kauçuğa kükürt çapraz bağları eklemek ve güçlü mekanik özellikler elde etmesini sağlamak için bilinen en basit ve en verimli vulkanize edici hızlandırıcıdır. Özellikle semi-EV sistemindeki kullanımında en iyi mekanik performansı sergiler ve en yüksek ağ kurma yoğunluğuna sahiptir (Gobbi vd., 2020).

Tiuramlar gibi ditiyokarbamatlarda ultra hızlandırıcı grubunda yer almaktadır. Bu sınıf içerisinde yer alan çinko iyonu (Zn^{2+}), kauçuk vulkanizasyonunda bir aktivatör olarak önemli bir rol oynamakla kalmaz, aynı zamanda tıpkı diğer hızlandırıcılar gibi çapraz bağ yoğunluğunu artırmak gibi çeşitli rolleri vardır. Çinko iyonu içeren hızlandırıcı türleri arasında çinko dimetilditiokarbamat (ZDMC), çinko dietilditiokarbamat (ZDEC) ve çinko dibütilditiokarbamat (ZDBC) bulunur. ZDMC'ye ait yapısal formül Şekil 2.33'te belirtildiği gibidir (Kim & Kim, 2014).

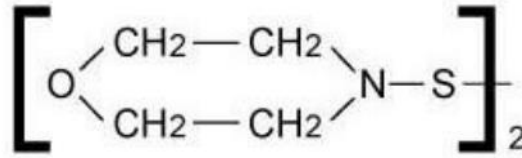


Şekil 2.33. Çinko ditiyokarbamat yapısal formülü (Kim & Kim, 2014)

ZDBC genellikle latekslerin vulkanizasyonunda ve vulkanize edilmemiş kauçuk çözümlerinin lekesiz stabilizatörleri olarak kullanılır. (8) 1.5 ila 3.0 phr seviyelerinde, MBT / TMTD / DPTT gibi diğer hızlandırıcılarla birlikte, EPDM kauçuk bazlı

karışımların vulkanizasyonu için tasarlanmış kükürt kürleme sistemlerinde uygulanması oldukça fazladır (Pentocure, 2016).

Ditiyokarbamat sınıfında yer alan DTDM kimyasal formülü Şekil 2.34' de gösterildiği gibidir. Vulkanize edici madde olarak iyi bir yanma kararlılığına sahiptir; tam kürleme sıcaklığına ulaşıldığında, hızlı bir vulkanizasyon gerçekleşmesini sağlar. Hızlandırıcı olarak kükürt kullanım seviyesini uygun şekilde azaltabilir. Kauçuk bileşiklerinde, DTDM kullanıldığında kirlilik ve renk bozulması önlenabilir. Ayrıca nihai ürünlerin yorulma direncini ve yaşlanma direncini arttırmaktadır (Industry, 2025).



Şekil 2.34. 4,4'-diyodimorfın yapısal formülü (<https://www.ylsch-rbb.com/products/>) (erişim tarihi 17.01.2025)

Farklı hızlandırıcılar ve pişirme sistemleri ile yapılan bir tez çalışmasında, TMTD, MBT, DPG, dışında TMTD' yer alternatif ürün geliştirmek adına ZDBC ve DETU hızlandırıcılarının, EV (etkili), Semi-EV (yarı etkili) ve CV (konvensiyonel) pişirme sistemlerinde doğal kauçuk/kloropren kauçuk karışımlarının kürlenme hızı ve mekanik performansı incelenmiştir. CV sisteminde yapılan karşılaştırmalara göre TMTD ile kürlenme süresi 1,46 dk., MBT de 2,96 dk., DPG de ise 3,65 dk. olarak ölçülmüştür. Buna bağlı olarak çapraz bağlanma oranında TMTD>MBT>DPG olduğunu söylemek mümkündür. Çünkü kürlenme ne kadar hızlı ise çapraz bağların sayısı o kadar artmaktadır. ZDBC ve DETU' nun kürlenme süresindeki etkileri incelendiğinde, CV ve Semi-EV pişirme sistemlerinde ZDBC' nin TMTD kadar kısa kürlenme süresine sahip olduğu, ancak DETU' nun her iki sistemde de ZDBC' den daha uzun kürlenme süresine sahip olduğu görülmüştür. Sonuç olarak, kürlenme süreleri TMTD>ZDBC>DETU şeklinde sıralanmıştır. Tüm pişirici sistemlerinde ZDBC ve DETU içeren kauçuk karışımlarında çapraz bağ yoğunluklarının ve buna bağlı olarak mekanik özelliklerinin

TMTD den daha az oluştuğu görülmüştür. Ancak buna rağmen semi-EV sisteminde ZDBC ve DETU' nun TMDT ye alternatif olabilecek hızlandırıcı olabileceği gözlemlenmiştir (Dikicier, 2013).

Bir başka çalışmada ise, EPDM elastomerine MBTS, TBBS, ZBEC, TMTM hızlandırıcıları dahil edilerek baz bir karışım elde edip daha sonra bunun içerisinden tiazole grubuna ait MBTS çıkarılıp yerine MBT, s lfenamide grubuna ait TBBS çıkarılıp yerine CBS, dithiocarbamate grubu ait ZBEC çıkarılıp yerine ZDBC ve tiuram grubuna ait TMTM çıkarılıp yerine TMTD veya TBZTD içeren toplamda ba karışım dahil farklı hızlandırıcılara sahip toplamda 6 karışım hamuru hazırlanmıştır. Buna bağlı olarak reolojik, mekanik ve ısıl yaşlandırma ları arasında kıyaslama yapılmıştır.  ıkan sonuçlara göre; vulkanizasyon etiklerini inceleyecek olursak, ZBEC ve ZDBC' nin vulkanizasyonun başlangıç zamanında değişkenlik göstermediği, ancak bitişi için ZDBC' nin ZBEC ve ZDBC'ye kıyasla daha etkili olduğu gözlemlenmiştir. ZDBC hızlandırıcısının ZBEC'ye nazaran vulkanizasyonu tamamlamasında daha etkili olduğu görülmüştür. Tiuram grubunda ise vullkanizasyona olan etkilerini TBZTD, TMTD ve TMTM diye sıralamak mümkündür. Buna ek olarak MBT' nin MBTS' ye kıyasla, CBS' nin de TBBS'ye göre vulkanizasyonun daha çabuk başlamasına yol a tığı sonucuna varılmıştır. Mekanik  zellikler olarak kıyaslandığında; baz karışıma kıyasla tiuramlarda en fazla sertlik ve kopma mukavemeti aynı zamanda en az uzama değerlerinin oluştuğu gözlemlenmiştir. MBT, CBS ve ZDBC hızlandırıcılarının karışıma eklenmesi, baz karışımda bulunan MBTS, TBBS ve ZBEC hızlandırıcıları ile benzer mekanik özellikler sunmuştur. 100  C yapılan yaşlandırma sonrası kopma mukavemeti değerlendirmesine göre, CBS'nin dahil olduğu reçetede uzamadaki değişim baz karışıma kıyasla artmış olup buna bağlı olarak karışımdaki elastikiyetin kötüleştiği söylenebilir. Diğer tüm karışımlarda ise tam tersi durum söz konudur. Aynı test 150  C' de yapıldığında ise, TBZTD' de TMTD ve diğer hızlandırıcılara kıyasla çok yüksek elastikiyet kaybı gözlemlenmiş ve bu durumda TBZTD' nin sıcaklığa karşı dayanımının çok iyi olmadığı sonucunu doğurmuştur (Erbek C mez &  zt rk, 2023).

2.5.5. Proses yardımcıları (proses kolaylaştırıcılar)

Kauçuğun üretim sürecinin her aşamasında önemli roller sahip olup, işlenmesini kolaylaştıran ve son ürün kalitesini artırırken aynı zamanda süre ve enerji tasarrufu sağlayan kimyasallara proses yardımcıları ya da proses kolaylaştırıcılar olarak adlandırılmaktadır (Erkek, 2007).

İşlevsel olarak proses kolaylaştırıcıları Çizelge 2.7’de görüldüğü gibi gruplandırmak mümkündür. Bunlardan kalıp ayırıcı ve yapışma önleyiciler karışıma vulkanizasyondan hemen önce eklenirken bunlarında dışındakiler reçeteye ilk başta dahil edilmektedir (Çağrı, 2005b).

Çizelge 2.7. Proses kolaylaştırıcıların işlevsellik olarak gruplandırılması (Çağrı, 2005b)

İşlevsellik	Kullanım Amacı	Uygulamalar
Kaydırıcılar	Ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama performanslarını artırır, proses güvenliği ve ürün kalitesi üzerinde olumlu rol oynar.	Metal sabunları, esterler, yağ asitleri ve alkoller
Homojenize ve disperse edici ajanlar	Kimyasalların eşit ve homojen dağılımını sağlamak için uygulanır.	Reçineler, sabunlar, esterler
Yapıştırıcılar	Farklı maddelerden meydana gelen katmanların yapışma özelliğini arttırmada yardımcı olur.	karbonhidrat ve fenol bazlı reçineler
Kalıp ayırıcılar ve yapışma önleyiciler	Hamurun kalıptan ayrılmasını kolaylaştırmak ve çiğ hamurun depolanması için kullanılır	Sabunlar, silikon bileşimler
Peptizerler	Tabii kauçuğun mastikasyon işlemi sırasında yumuşatılıp, plastikleştirme etkisini vererek, işlenmesini kolaylaştırır.	Metal bileşimler, pentaklorofenol

Kauçuk hamur genellikle ekstruder ve enjeksiyon kalıbında işlendiği için bu proseslerde akışının iyi olması gerekmektedir. Proses kolaylaştırıcılar, kalıplama esnasında belirlenmiş sıcaklık ve basınç altında viskoziteyi düşürüp akışkanlığı iyileştirerek daha düzgün ve kaliteli ürünler elde edilmesini sağlar. Aynı zamanda yağlayıcı niteliği dolayısıyla hamur ile kalıp içindeki metal çeperi arasında bir tabaka oluşturur ve yapışmayı önler. Proses kolaylaştırıcı kullanılmadığı durumda kalıp içerisinde yapışmalara bağlı olarak akış olumsuz yönde etkilenip hamurda sürtünmeye bağlı basınç dalgalanması dolayısıyla kabarcıklar oluşacaktır (Çağrı, 2005b).

Fonksiyonellik açısından yumuşatıcılarla benzer olan proses kolaylaştırıcılar reçete içerisinde çok düşük miktarda kullanılıp, nihai ürünün fiziksel özellikleri üzerinde oldukça az etkisi olduğundan bu konuda yumuşatıcılardan ayrılmaktadır (Erkek, 2007).

2.5.6. Yaşlanma önleyiciler (antioksidanlar)

Polimerik malzemelerin kullanım yerlerine göre ozon, hava, ışık ya da UV ışınları gibi çevresel faktörlere maruz kalmaları sonucunda; zamanla, fiziksel, kimyasal veya mekanik özelliklerinde bozulmaların meydana geldiği sürece yaşlanma denilmektedir. Bu süreç malzemenin daha çok performans ve dayanıklılığını olumsuz yönde etkileyip, sertleşme, kırılabilirlik, renkte bozulma durumlarını doğurur. Aynı zamanda gerilme mukavemeti, kopma uzaması gibi mekanik özelliklerin de geri dönüştürülemez şekilde değişmesine yol açar (Franta, 1989).

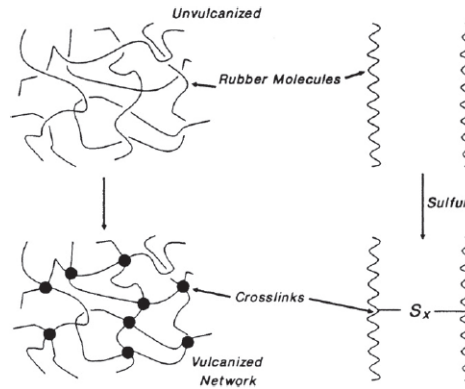
Antioksidanlar 1–2 phr miktarlarında kauçuk karışıma eklenerek kauçuğu ışık ve oksijen tarafından hızlandırılan oksidasyona karşı korurlar ve bu sayede ürünün servis ömrünün uzamasını sağlarlar (Visakh vd., 2013b). Kauçuk endüstrisinde yaygın olarak kullanılan antioksidanları arilaminler, fenoller ve fenol fosfitler diye sınıflandırmak mümkündür. Üç antioksidan arasında en öne çıkan aminlerdir. Bunlar çok güçlü antioksidanlar olup, oksidasyon karşı oldukça etkilidirler. Leke verme ve renk bozma özellikleri olsa da güçlü yaşlanma karşıtı etkiler gösterirler, bu yüzden elastomerlerin ömrünü uzatmada kullanılırlar. Antiozonant değildirler, yani ozon karşıtı koruma sağlamazlar. Fenoller, aminlere kıyasla düşük koruyucu niteliklere sahip olup, ozon üzerinde herhangi bir koruma sağlamaz. Leke bırakma özellikleri bulunmadığı için açık renkli elastomerlerde tercih edilirler. Fenolfosfitlerde aminler kadar etkili yaşlanma ve oksidasyon üzerinde etkili değildir. Diğer antioksidanlarla kombinasyon halinde kullanıldıklarında koruyucuları etkili arttırılmaktadır (Boşnak, 2010). TMQ en fazla kullanıma sahip antioksidan malzemesidir (Koltzenburg vd., 2017).

Doymamış kauçukların olefinik (çift) bağlarında gerçekleşen ozon saldırısı koruma sağlanmazsa, ince kesitli ürünlerde fiziksel bütünlüğün kaybına, kalın kesitli ürünlerde

ise yüzey çatlamalarına sebep olur. Ayrıca çift bağlar kükürt ile tepkimeye girerek sertleşmeye sebep olur. Meydana gelen bu reaksiyonları önlemek için antiozonantlar kullanılmaktadır (Visakh vd., 2013a). Kauçuk ürünün en dış katmanına antiozonantlar yayılarak koruyucu tabaka oluşturulur. Wax uygulamasına ek olarak yeni alınmış lastiklerin dış yüzeyinde antiozonant olarak balmumuna kullanılması buna bir örnektir (Kent vd., 2017). 6PPD ve IPPD en fazla kullanıma sahip antioksinant malzemedir (Terzioğlu, 2021).

2.6. Vulkanizasyon

Kauçuk malzemeler geniş bir uygulama alanına sahip olup, kullanıldığı yerlerdeki mekanik ve kimyasal özellikleri karşılayabilmek için moleküler zincirlerinin kimyasal bağlarla birincil çapraz bağlar oluşturarak birleştirildiği ve böylece güçlü üç boyutlu bir moleküler ağ ürettiği vulkanizasyon olarak bilinen karmaşık bir süreçten geçmelidir. Şekil 2.35'te kükürt ile vulkanizasyon sonucunda meydana gelen çapraz yapısı gösterilmektedir (Saldivar-Guerra & Vivaldo-Lima, 2013).



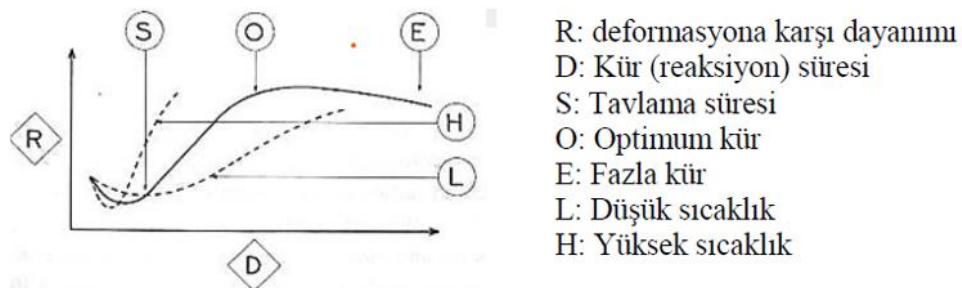
Şekil 2.35. Vulkanizasyon ile çapraz bağ oluşumu (Mark vd., 2013)

1800'lerin ortalarında Charles Goodyear tarafından ilk olarak doğal kauçukta çapraz bağ oluşumu vulkanizasyon yönetimi keşfedilmiş olup burada kükürt pişirici olarak kullanılmıştır. Daha sonraki yıllarda ise diğer vulkanizasyon teknikleri geliştirilmiş ve sentetik kauçuklarda da vulkanizasyon yöntemi uygulanmaya başlanmıştır.

Günümüzdeki ise kükürt vulkanizasyonu en çok tercih edilen tekniktir (Dorigato vd., 2023).

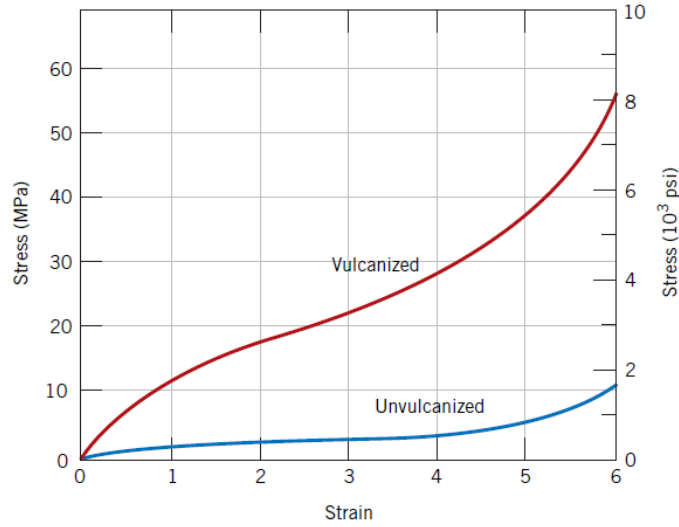
Vulkanizasyon; yumuşatıcılar, hızlandırıcılar, hızlandırıcılar için aktivatörler, antioksidanlar, proses yardımcıları, dolgu maddeleri, kükürt veya peroksit ekleyerek hazırlanmış sentetik ya da doğal kauçuk içeren karışımları genellikle bir kalıpta belirli bir zaman boyunca basınç altında ısıtılmasıyla polimerik malzemeye dönüştüren ve geri döndürülemez bir kimyasal işlemdir (Marković & P.M., 2017)

Vulkanizasyon, aynı zamanda kürlenme olarak bilinir ve bu sürecin kontrol edilebilir olması büyük önem taşır. Vulkanizasyon süresi; karışım formülasyonu, pişirici sistem ve vulkanizasyon sıcaklığı gibi faktörlere bağlıdır. Bu faktörlerin dengeli yönetilmemesi durumunda, Şekil 2.36' da görüldüğü gibi sürecin çok erken başlaması hem kauçuk ürününün nihai formunun oluşmasını engeller hem de istenilen mekanik özellikler elde edilemez ve elastomer yumuşak olarak kalır. Aşırı kürlenmesi ise gevrekliğe sebep olmakla beraber geri dönüş riskine yol açabilir. Geri dönüş, oksidatif olmayan termal yaşlanmanın çapraz bağ kaybına yol açması olarak tanımlanmaktadır ve özellikle sıcaklık 155 °C'nin üzerinde, çok sayıda polisülfik çapraz bağ bulunduran bileşiklerde olur. Bu durum vulkanizasyon geciktirici ve yanma önleyicilerin kullanımını gerektirir. Sonuç olarak sürecin en başında kauçuk çeşidine bağlı olarak vulkanizasyon zamanı ve sıcaklığı en uygun şekilde belirlenmelidir. Vulkanizasyonda da istenilen çapraz bağlamanın hızlı, etkin ve doğru aşamalarda bitirilmesi gerekir ki yüzeyin aşırı kürlenip iç kısmın kürlenmemiş kalmaması sağlanabilsin (Peltola, 2013).



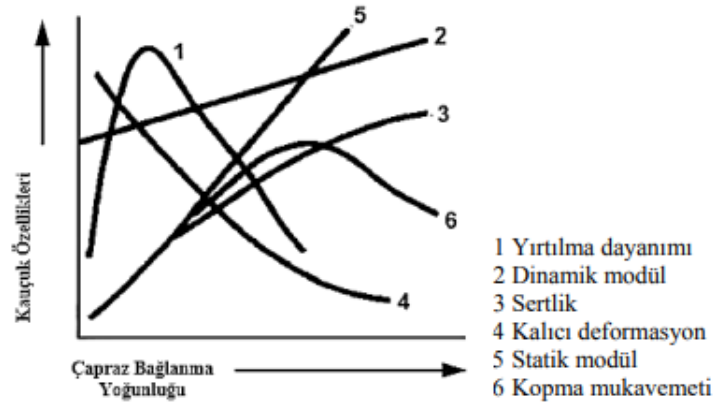
Şekil 2.36. Kürlenme zamanının elastomer üzerindeki etkisi (Kor Dayıoğlu, 2018).

Vulkanize edilmemiş kauçuk yumuşak ve sakız gibi yapışkandır aynı zaman aşınmaya karşı zayıf direnç gösterip termoplastik niteliğindedir. Elastisite modülünün düşük olması nedeniyle, malzeme esnek ve elastik bir yapıda olup gerilme karşısında şeklini koruyamaz; bu durum Şekil 2.37’de vulkanizasyon öncesi ve sonrasındaki doğal kauçuğun gerilim-uzama grafiğinde gösterilmiştir (Callister & Rethwisch, 2015).



Şekil 2.37. Vulkanize olmuş ve vulkanize olmamış doğal kauçuğun gerilme-uzama eğrileri (Callister & Rethwisch, 2015)

Vulkanizasyon, kauçuk ürünleri üretiminde hayati bir öneme sahiptir ve yapıda moleküler düzeyde derin değişiklikler meydana getirir. Vulkanizasyon süreci boyunca oluşan çapraz bağ yoğunluğunun vulkanizatın özellikleri üzerindeki etkisi şekil 2.38’ de gösterildiği gibidir. Vulkanizasyon sonrası oluşan çapraz bağ yapısı, elastikiyet modülünün büyüklüğünü doğru orantıda arttırırken elastikiyet modülü, mukavemeti ve oksidasyon ile bozulmaya karşı direnci geliştirir (Callister & Rethwisch, 2015). Çapraz bağ yoğunluğuna bağlı olarak sertlik artarken, moleküler ağırlıkta artacağından bu kırılgan değerinin yükselmesine belirli bir zamanda sonra darbe dayanımında azalmaya neden olur (Kor Dayıoğlu, 2018). Ayrıca plastik davranışını azaltır, malzemeyi çözünmez hale getirir ve mekanik direncini artırır (Terzioğlu, 2021).



Şekil 2.38. Çağ bağ yoğunluğun vulkanizat üzerindeki etkisi (Kor Dayıoğlu, 2018)

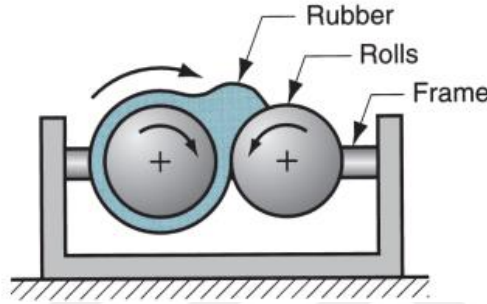
2.7. Kauçuk Karışım Üretimi

Önceden belirlenmiş olan bir ya da fazla farklı oranlarda bileşenlerin bulunduğu formülasyonlara göre ilk olarak reçeteler hazırlanır. Gerçek şekillendirme işleminden önce, reçete içerisinde bulunan tüm malzemelerin karışıma dahil edilen elastomer ile homojen dağılması; kaliteli ve ekonomik üretim sağlanması için kritik öneme sahiptir. Aynı zamanında bu sayede karışımın genelinde sertlik, kopma mukavemeti ve diğer mekanik ya da fiziksel özelliklerin eşit olarak dağılması sağlanmış olur. Bu aşamada karışım üretimi için uygulanan cihazları açık mil ve kapalı karıştırıcılar olarak ayırmak mümkündür (Saldivar-Guerra & Vivaldo-Lima, 2013).

2.7.1. Açık mil karıştırıcılar (iki silindirli miller)

Kauçuk karışım içerisinde yer alan tüm maddelerin birbirleri ile homojen olarak karışması için tercih edilen tarihsel olarak en eski yöntemdir. Ancak prosesin uzunluğu, tek seferde az miktarda karışımın cihaza eklenebiliyor olması ve çevre kirliliğini çok fazla arttırıp aynı zamanda cihazın açık olmasına bağlı olarak operatörlerin ciddi sağlık ve yaralanma riskleriyle karşı karşıya kalıyor olması bu makinelerin kullanımını banbury'ye kıyasla daha az tercih edilir hale getirmiştir (Selçuk, 2019).

Çelik konstrüksiyondan yapılan bu karıştırıcılar içerisinde karışımı sağlayan en önemli parça paralel şekilde duran iki büyük silindirdir. Motordan gelen güçle önce dişlilerin sonra da buna bağlı olan silindirlerin tahrik edilmesi sonucunda, şekil 2.39’ da görüldüğü gibi bu büyük silindirler birbirlerine ters yönde aynı veya farklı hızlarda dönüş sağlarlar (Megep, 2011b). Özellikle aynı hızlarda dönüşte malzeme sıkıştırma alanına tam giremeyebilir; bu nedenle, farklı hızlarla dönüş sağlanarak kayma gerilmesi oluşturulur ve tüm malzemenin sıkıştırma alanına girmesi gerçekleştirilir (Koç, 2019).



Şekil 2.39. Açık mil karıştırıcı ve şematik gösterimi (Avcı, 2019)

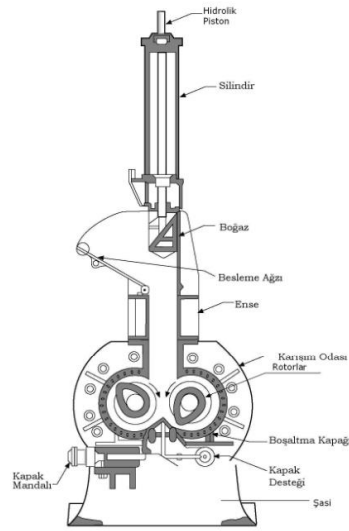
Üretilcek olan nihai kauçuğun genişliğine göre silindirler arasındaki boşluk, homojen karışım elde etmek amacıyla genişletilip daraltılabilir. Karıştırıcıda operatör tarafından belirlenen sürede karışım yapıldıktan sonra, şerit şeklinde kauçuk karışım bir silindirin yüzeyine sarılır (Sarıaslan, 2017).

Açık mil karıştırıcılarda proses süresi oldukça uzun olduğundan, silindirler dönerken karışımın sürtünme kaynaklı sıcaklığında artışa sebep olur. Her ne kadar sıcaklık artışı karışımındaki malzemelerine erimesine sebep olsa da aynı zamanda bu durum erken pişmeyi doğurabilir. Bu sürecin kontrol altına alınması ve homojen dağılımın gerçekleştirilmesi için silindirlerden su geçirilerek soğutma sağlanmaktadır (Terzioğlu, 2021).

2.7.2. Kapalı karıştırıcılar (banbury mixer)

Banbury mikserleri ilk olarak 1916 senesinde Fernley H. Banbury tarafından karışımdaki verimi arttırarak aynı zaman da homojenliği sağlamak adına üretilmiş ve patentlenmiştir. O dönemde Banbury karıştırıcılar, açık mikserlere kıyasla daha verimli, çalıştıklarından açık mikserlerin kullanımını geride bırakmıştır (Dick, 2020).

Günümüzde başta otomotiv sektöründe kullanılan lastik karışımları olmak üzere geniş bir uygulama yelpazesine sahip olan banbury karıştırıcılar büyük veya küçük ölçekli fabrikalarda tercih edilmekte ve tüm kapalı karıştırıcıların genel adı olarak da bilinmektedir (Avcı, 2019).

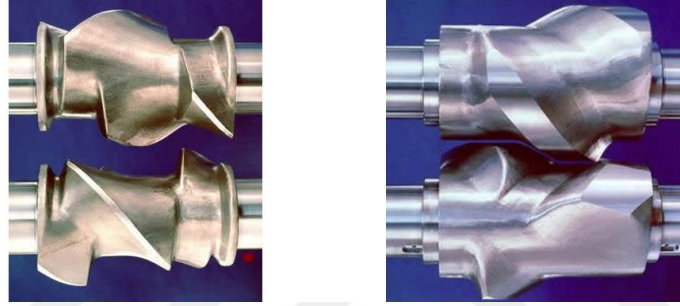


Şekil 2.40. Banbury karıştırıcı ve şematik gösterimi (Megep, 2011a)

Kapalı bir alanda çalışan banbury karıştırıcıları, iki ya da dört rotor kanatçıklarının farklı yön ve hızlarda dönmesi ve buna bağlı olarak malzemenin ezilerek karışması esasına dayanarak çalışan cihazlardır. Karışma esnasında oluşan ısı ise gövde ya da farklı alanlarda soğutma suyu ile belirli sıcaklık değerinde tutulmaktadır. Şekilde 2.40' da görüldüğü gibi banbury mikserin ana bileşenleri besleme ağızı, ram silindiri, rotorlar, mikser gövdesi ve boşaltma kapağı olmak üzere 5 bölümden oluşmaktadır. Bunlar;

Ram silindiri; bir piston ve silindirden meydana gelen bu kısım pönematik sistem vasıtasıyla silindir içinde bulunan pistonun karışım üzerinde basınç uygulaması suretiyle karışımın gövde bölümüne gönderildiği yerdir.

Rotorlar; banbury mikserin en kritik elemanlarıdır. Farklı tiplerde intermeshing veya tangential olarak tasarlanan rotorlar vardır. (Şekil 2.41) Bunlardan intermeshing malzemeyi ezerek işlem uygularken veya tangential ise sağa ve sola karışımı vurdurarak karıştırma işlemini gerçekleştirir (Megep, 2011b).



Şekil 2.41. Banbury karıştırıcı ve şematik gösterimi (Megep, 2011a)

Mikser gövdesi; karıştırma işleminin olduğu kısımdır ve burada rotorlar bulunmaktadır. Tüm bileşenler rotor ve gövde cidarları arasında karışmaktadır. Ayrıca karıştırma esnasında gerekli durumlarda ısıtma veya soğutma işlemi yapmak için gövde duvarlarında kanallar ve delikler yer almaktadır.

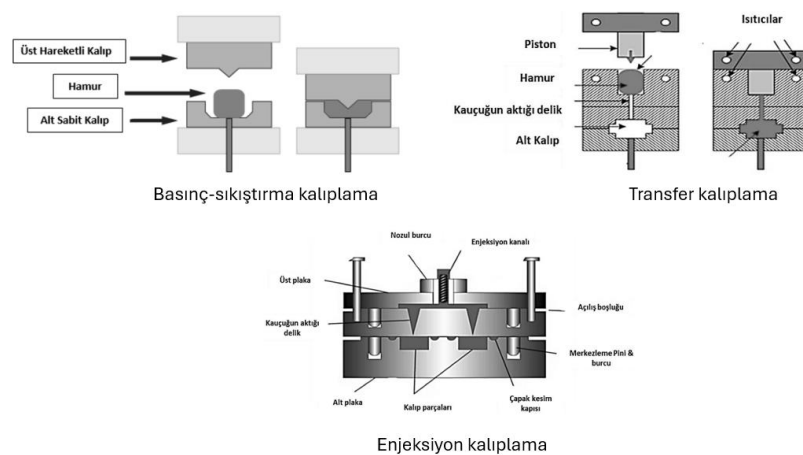
Besleme ağzı ve boşaltma kapağı; karışımın mikser içerisine yüklenmesini ve karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra kolayca çıkarılmasını sağlar (Megep, 2011b).

Banbury mikserlerin daha hızlı ve yüksek kapasitede homojen karışım elde etmeleri aynı zamanda kapalı olarak çalıştıklarından çevreye karşı duyarlı olup toz ve zararlı gaz salınımlarının az olması ek olarak otomatik kontrol edilmesi sayesinde düşük işçilik ile karışım işleminin tamamlanmasından dolayı, açık mikserlere kıyasla çok daha fazla tercih edilmektedir (Çağrı, 2005b).

2.8. Vulkanizasyon Teknikleri

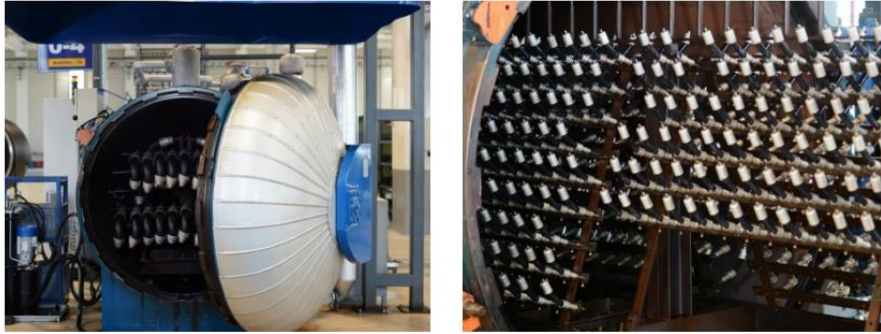
Reçeteye göre hazırlanan ve açık ya da kapalı karışımlarda homojen olarak elde edilen kürlenmemiş karışım, bundan sonraki aşamada boyutsal olarak kararlı elastik bir maddeye ve kalıplama işlemi ile nihai ürüne dönüştürülmektedir. Bunun için belirlenen basınç ve yüksek sıcaklık altında farklı tekniklerde karışımın vulkanize edilmesi gerekir (Ciesielski, 1999). Aşağıda, en yaygın olarak kullanılan vulkanizasyon teknikleri ele alınmaktadır.

Pres vulkanizasyonu, polimerlerin vulkanizasyonunda en yaygın kullanılan yöntemler arasında yer almaktadır. İsminden de anlaşılacağı üzere, kalıp içerisinde yüksek sıcaklık ve basınç altında işlem gerçekleşmektedir. Kalıp tasarımının önem arz ettiği bu yöntemde iki veya daha fazla adette olan plakalar hidrolik basınç vasıtasıyla presleme işlemini yapar. Karışım kalıp içerisine dökülüp presleme işlemi yapıldıktan sonra çıkan ürün ebatlarında çekmeler olacağından bunu önlemek adına kalıp nihai ürüne göre daha büyük ebatta olacak şekilde tasarlanır. Özellikle bu proseste, kalıp içerisine gönderilen maddenin akışkanlığı, kalıbın sızdırmazlığı, nihai ürünün kalıptan kolayca ve deforme olmadan alınması önemlidir. Kalıplama prosesini basınç-sıkıştırma kalıplama, transfer kalıplama, enjeksiyon kalıplama olarak üç ana kategoride toplamak mümkündür. Tüm kalıplama çeşitleri Şekil 2.42’ de gösterilmektedir (Koç, 2019).



Şekil 2.42. Pres vulkanizasyon kalıplama yöntemleri (Kor Dayıoğlu, 2018)

Açık vulkanizasyon, sıcak hava veya buhar ile sağlanan bu pişirme yönteminde, sıcak havada işlem yapıldığından oksijene bağlı yaşlanma durumunun önüne geçmek için çok daha uzun sürede vulkanizasyon işleminin yapılması gerekir buna ek olarak sıcak havanın düşük ısı transferi niteliği dolayısıyla vulkanizasyon verimi oldukça düşüktür. Ancak otoklav denilen yüksek sıcaklıkta buhar ile yapılan pişirme yönteminde, öncelikle ekstrüde olmuş yarı mamüller şekil 2.43’ de gösterildiği gibi otoklav iç haznesine maça denilen kalıplara geçirilip yüklenir akabinde içerideki oksijen dışarıya aktarılacak yüksek sıcaklıkta doymuş buhar basıncı kabin içerisine alınır. Bu yöntemde havaya kıyasla çok daha hızlı bir şekilde vulkanizasyon işlemi gerçekleştirilir. Kauçuk hortumlar, borular, kabloların nihai şekilleri bu yöntem ile verilmektedir (Kor Dayıoğlu, 2018).

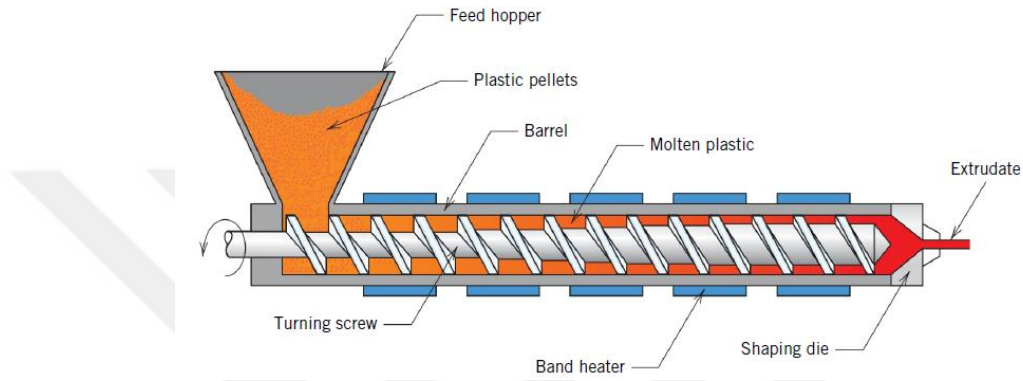


Şekil 2.43. Açık vulkanizasyon yöntemi (Otoklav)
(<https://www.haksanhortum.com.tr/tr/uretim/otoklav>) (erişim tarihi 17.01.2025)

Sürekli vulkanizasyon işlemi ekstrüzyon ile gerçekleşmektedir. Ekstrüzyon prosesi 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 meydana gelmektedir (Callister & Rethwisch, 2015).

Esasen pompa mantığı ile tasarlanan bu sistemde, en temel parça şekil 2.44’ de gösterilen ekstrüder olup genellikle şerit formunda olan hamur huni ya da besleme makaralarının bulunduğu ilk kısımdan kontrollü bir hızda içeriye gönderilir. Sıcaklık ve basınç etkisiyle Malzemenin ileri doğru hareketi silindir içerisinde bulunan vida sayesinde sağlanır. Ön

tarafında bulunan başlık kısmının kesit şekline göre nihai kauçuk kalıptan çıkmaya zorlanarak şekillendirilir. Bu sayede, başlıkta yer alan formda sonsuz uzunlukta ürünler üretilmektedir. Pistonlu ekstruderler ise, vidanın yerine bir pistonun kullanıldığı ve vidalı ekstruderlerden daha eski olmasına rağmen özel uygulamalarda hâlâ tercih edilen bir alternatiftir. Ekstruderler hortumlar, borular, pencere profilleri, kaplamalı teller ve kauçuk levha gibi ürünlerin üretiminde kullanılır (Massy, 2017).



Şekil 2.44. Ekstrüzyonun şematik gösterimi (Callister & Rethwisch, 2015)

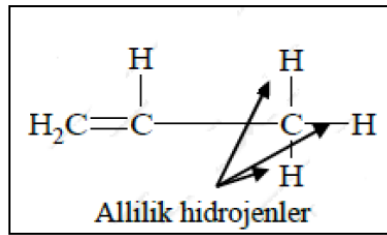
2.9. Vulkanizasyon Pişirici Sistemleri

Hazırlanmış olan kauçuk formülasyonunda kullanılacak olan vulkanizasyon sisteminin türü, çapraz bağların yapısını ve kalitesini belirlediğinden pişirici seçiminde tedarikçi, kullanılan kauçuk türü, istenen ürün özellikleri (esneklik, dayanıklılık, ısı ve kimyasal direnç vb.), üretim koşulları ve çevresel/yasal gereklilikler gibi teknik parametrelerin yanı sıra, özellikle kendi teknik bilgi birikimi ve deneyiminden yararlanır. Formülasyonda kullanılacak diğer bileşenlerle (hızlandırıcı, dolgu maddesi) sistemin uyumunu değerlendirir ve hem üretim hattına uygun hem de hedef ürün performansını sağlayacak maliyette bir çözüm pişiriciyi uygular. Günümüzde en yaygın kullanılan pişirici sistemleri kükürt, peroksit pişirici sistemleridir (Kor Dayıoğlu, 2018).

2.9.1. Kükürt pişirici sistemi

Günümüzde kükürt ile kürleme kauçuklar için en yaygın kullanılan sistemdir. İlk olarak yalnızca kükürt kullanılarak yapılan vulkanizasyonda, kauçuğun yapısına ve optimum kürlenme sıcaklığına bağlı olarak saatlerce hatta günlerce süren bu yöntemde aynı zamanda elde edilen vulkanizatlar, düşük fiziksel dayanıklılık, zayıf mekanik özellikler, yüksek bozunma eğilimi ve düşük yaşlanma direncine sahiptiler (Bhatia & Goel, 2019). Yıllar içerisinde yapılan keşifler sonucunda çinko oksit eklenmesi ve hızlandırıcıların düşük konsantrasyonlarda kullanılması ile de vulkanizasyon süresi oldukça kısalmıştır. Bu sebeple, proses yardımcıları ve hızlandırıcılar olmadan sadece kükürt ile yapılan elastomer vulkanizasyonu artık ticari olarak fazla ilgi görmemektedir. Ancak yine de kükürt kullanılmadan yapılan yöntemin kimyası geçmişte bir pek çok araştırma ve incelemenin konusu olup, yeni yöntemlerin belirlenmesine rehberlik etmiştir (Mark vd., 2013).

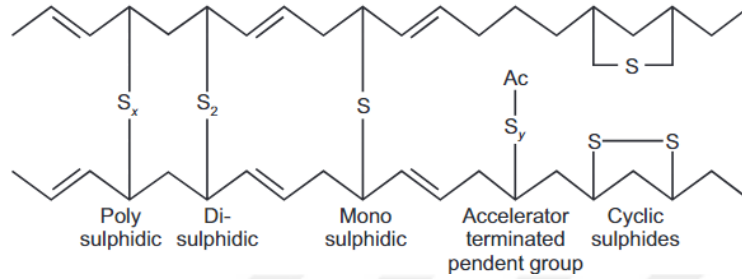
Kükürdün etkili bir şekilde kauçuğu çapraz bağlaması için, bir elastomerin NR, IR, SBR, BR, EPDM, IIR, NBR, HNBR gibi alilik hidrojenlere (Şekil 2.45) sahip çift bağlar (bir molekülde C=C çift bağının bitişiğindeki karbon atomuna bağlı hidrojen atomlarının bulunması) içermesi gerekir (Popa, 2011). Vulkanizasyon işleminde bu çift bağ kopup kükürt atomu ile C-S bağı sağlanır.



Şekil 2.45. Allilik hidrojen kimyasal yapısı (Selçuk, 2019)

Kükürt vulkanizasyonunda farklı şekilde bağlanıp çapraz bağların, şekil 2.46' daki gibi, monosülfür (C-S-C), disülfür (C-S-S-C), polisülfür (C-S_x-C, x ≥ 3), sarkık sülfürler ve döngüsel monosülfürler şeklinde bulunmasına neden olur ve bu bağlar kauçuğun

özelliklerini belirler. Aynı zamanda çapraz bağ türlerinin oluşum oranı, formülasyondaki kükürt ile hızlandırıcı oranına bağlıdır (Bhatia & Goel, 2019). Monosülfür bağları daha sert ve termal olarak kararlı ürünler sağlarken, Polisülfür bağları çok iyi çekme mukavemeti, sıçrama elastikiyeti ve esneme-yorulma direnci sunmaktadır (Çağrı, 2005a).



Şekil 2.46. Vulkanizasyonda kükürdün çapraz bağ oluşturma şekilleri (Bhatia & Goel, 2019)

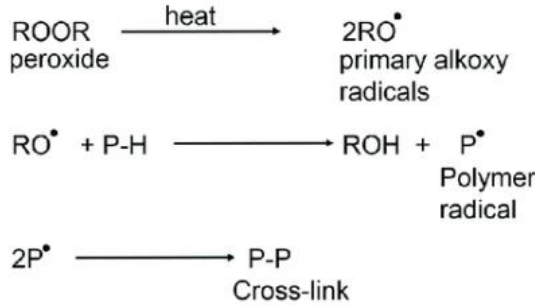
Vulkanizasyonda kükürdün yaygın olarak firmalar tarafından tercih edilmesinin en önemli sebeplerinden biri ekonomik oluşudur. Bunun yanı sıra, iyi elastik ve dinamik davranış, yüksek çekme ve yırtılma mukavemeti, çapraz bağların uzunluğunu kontrol edebilme özelliğine sahip oluşu kükürdün kullanımını arttıran sebepler arasındadır (Klingender, 2008). Ayrıca yüksek oranda kükürt içeren vulkanizatlar, daha yüksek uzama ve esneklik ömrü sağlanmaktadır. Ancak dezavantajları yüksek sıcaklıkta nispeten zayıf sıkıştırma oranı ve yetersiz yüksek sıcaklık yaşlanma direnci sunmasıdır (Sommer, 2014).

2.9.2. Peroksit pişirici sistemi

Peroksit ile kütleme yöntemi, ilk olarak 1915 yılında Ivan Ostromislensky tarafından kauçukların bu yöntemle çapraz bağlar yapabileceğini açıklanmasıyla keşfedilmiştir. Günümüzde iyi yüksek sıcaklık yaşlanma direnci sağlayan vulkanizatlar hazırlamak için kükürt ile vulkanize edilemeyen doymuş kauçukların ve doymamış kauçukların vulkanizasyonda kullanılmaktadır (Kruželák vd., 2017).

Organik peroksitler, içerisinde en az iki tane oksijen atomu bulunduran ve çoğunlukla genel yapısının R-O-O-R diye tanımlandığı moleküllerdir. Bu ifade de (O-O) peroksi, R ve R ise peroksiye bağlanmış diğer kimyasal gruplar için kullanılmaktadır. Düşük bağ enerjisine sahip olan peroksi (O-O) grubundaki bağın kopması ısı ile tetiklendiğinden molekül ısıya maruz kaldığında serbest radikaller (R-O.) oluşur. Oluşan bu radikaller başka bir zincir ile reaksiyona girerek C-C çapraz bağlarının oluşumunu sağlar (Kruželák vd., 2017).

Peroksit ile çapraz bağlanma, temel olarak serbest radikal bir süreçtir. Şekil 2.47' se görüldüğü üzere üç ana aşamada gerçekleşen bu süreç ilk olarak peroksitin (ROOR) ısı etkisiyle tam ortadan parçalanarak (homolitik ayrışma) alkoksi radikallerin (RO.) oluşması ile başlar. Daha sonra bu radikallerin, polimer zincirindeki metilen gruplarından hidrojen atomlarını uzaklaştırması (hidrojen soyutlama) ile polimer radikalleri (P.) meydana gelir. Son olarak bu polimer radikalleri (P.) doğrudan etkileşerek radikal çapraz bağlar (radikal bağlanma) oluşturur (Bedel, 2021).



Şekil 2.47. Peroksit vulkanizasyonu şematik gösterimi (Arachchige, 2019)

Elastomerlerin çapraz bağlanması için tercih edilen peroksit gruplarını 6 ana başlık altında toplamak mümkündür. Bunlardan, dialkil (DTBPH, DTBPHY, DTBP), alkil-aril (TBCP, DTBPIB) ve diaril peroksitler (DCP) termal olarak en kararlı peroksitler sınıfına aittirler ve ısıya maruz bırakıldıklarında radikallerine ayrılırlar. Buna karşın, diaçil peroksitler (BPO) sınırlı termal stabiliteye sahip olup daha düşük sıcaklıklarda serbest radikaller oluştururlar. Peroksi ketaller (DTBPTC, BDTBPV) ve peroksi esterler ise

düşük termal stabiliteye sahip oldukları için kauçuk bileşiklerinin çapraz bağlanmasında sınırlı kullanım alanına sahiptir (Kruželák vd., 2017). Uygun peroksit sınıfının seçimi, stabilite, aktivite, hedeflenen kürleme sıcaklığı ve işleme özellikleri üzerindeki etkiler dikkate alınarak yapılmalıdır (Bakiler, 2012)

Peroksit vulkanizasyon süreci genellikle 140–180°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilir (Kruželák vd., 2017). Bu kürlenme yönteminde oluşturulan çapraz bağlardaki karbon-karbon bağları, kükürt vulkanizasyonunda oluşan karbon-kükürt-karbon bağlarından daha karardır. Bu nedenle, peroksit ile yapılan kürlenme işlemleri genellikle kauçuk ürünlere kükürt kürlenmeye kıyasla üstün yaşlanma özellikleri kazandırır. Ancak, bu yöntem genellikle üretici için daha yüksek maliyet anlamına gelir ve depolama ile işleme sırasında büyük bir özen gerektirir (Bakiler, 2012). Çünkü kendiliğinden hızlanma bozunma sıcaklığı anlamına gelen SADT peroksitlerin belirli bir sıcaklıkta kendiliğinden ve hızla bozulmaya başladığı sıcaklık olup peroksitlerin taşınma ve depolanması için önemli bir parametredir. Bu sebeple vulkanizasyon boyunca aktif hale gelen peroksitler oda sıcaklığında saklanmalıdır (Dluzneski, 2001).

Sülfür içermediklerinden şeffaf nihai ürünlerin elde edildiği bu vulkanizasyon yönteminde, çapraz bağlanma kısa sürede olup kalıp kirliliği az miktarda olmaktadır (Hashim & Akiba, 1997). Peroksitlerin kürleme ajanı olarak kullanılması nihai ürüne iyi bir yaşlanma direnci kazandırmasının yanı sıra, ısıya dayanıklılığı iyileştirilir, böylece üst sıcaklık limitleri biraz daha yukarı çekilebilir veya ömrü uzatılabilir. Buna bağlı olarak daha yüksek ısıya dayanıklı yaşlanma direnci sağlanır. Sıkıştırma oranı peroksit vulkanizasyonunda iyileştirilirken öte yandan, gerilme dayanımı, yırtılma dayanımı ve yorulma (sürekli bükülme gibi dinamik deformasyon) ömrü azalır. Peroksit ile kürlenmiş vulkanizatlarda, kürlemeyi tamamlamak ve istenmeyen yan ürünleri ortadan kaldırmak için bazen bir post-kürleme (kalıp dışında devam eden kürleme) işlemi yapılır (Ciesielski, 1999). Bu sistemde en kritik sorunlardan biri ise ön kürleme güvenliğinin kontrol altına alınmasının güç olmasıdır. Pişirme güvenliği, peroksitin türü ve serbest radikallere ayrışma yeteneğiyle ilişkilidir. Çapraz bağ oluşumu gerçekleşirken, ön pişmeyi kontrol

etmek için akrilik monomerler, fenolik antioksidanlar ve nitroksil bileşikleri kullanılır (Kruželák vd., 2017).

Peroksit kürlemesi, çift bağların bulunmadığı bazı elastomerleri kürleyebilir buna örnek olarak etilen ve propilen kauçuğunun kopolimerini (EPM) vermek mümkündür. Ek olarak peroksitlerle kürlenebilen elastomerler arasında EPDM, EP, SBR, NR, BR, CR, bazı FKM'ler ve silikonlar yer alır. Ancak peroksit ile çapraz bağlanamayan polimerlerde mevcuttur. Örneğin butil kauçuğu, peroksitin kauçuğu bozması nedeniyle bu şekilde kürlenemez (Ciesielski, 1999).

2.10. Vulkanizasyon Türleri

Üretilen çapraz bağların türü ve yoğunluğu, vulkanizatın özelliklerini etkilediği gibi bu aynı zamanda kullanılan hızlandırıcı türüne ve hızlandırıcı/kükürt oranına bağlıdır. Buna göre yıllardır kükürt varlığında gerçekleştirilen üç farklı vulkanizasyon sistemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Çizelge 2.8' de görüldüğü gibi yüksek hızlandırıcı/kükürt oranı kullanılarak yapılan kürlemeye etkin vulkanizasyon sistemi (EV), düşük hızlandırıcı/kükürt oranına ile yapılan kürlemeye konvensiyonel vulkanizasyon sistemi (CV), her ikisinin ortasında bir hızlandırıcı/kükürt oranı ile oluşturulan vulkanizasyona da yarı etkili vulkanizasyon sistemi (Semi-EV) denilmektedir (Datta, 2002).

Çizelge 2.8. Vulkanizasyon sistemleri (Datta, 2002)

Table 1 CV, SEV and EV vulcanisation systems			
Type	Sulfur (S, phr)	Accelerator (A, phr)	A/S ratio
CV	2.0-3.5	1.2-0.4	0.1-0.6
SEV	1.0-1.7	2.4-1.2	0.7-2.5
EV	0.4-0.8	5.0-2.0	2.5-12

EV, kükürdün çapraz bağ üretiminde verimli bir şekilde kullanılması nedeniyle "etkin vulkanizasyon" olarak adlandırılan bu sistemde düşük seviyede kükürt ve buna karşılık yüksek seviyede hızlandırıcı veya kükürtsüz kür kullanıldığı sistemlerdir. Bu kürlenme yöntemi, daha çok monosülfidik, disülfidik ve daha az polisülfidik çapraz bağ içerir ya da çapraz bağlardaki kükürt yoğunluğu daha düşüktür (Mark vd., 2013).

EV kürleme yöntemi ile oluşturulan kauçuklar, polisülfidik bağ azlığı dolayısıyla yorulma direnci açısından zayıf olsa da mükemmel geri dönüş direnci (oksidatif olmayan termal yaşlanmaya veya aşırı kürlenmeye karşı direnç) ve termal-oksidatif yaşlanmaya karşı iyi dirençleri nedeniyle sıklıkla tercih edilir (Mark vd., 2013).

CV sistemleri kükürt dozunun yüksek, hızlandırıcının ise az kullanıldığı kürlenme türüdür. Yüksek oranda polisülfidik ve disülfidik çapraz bağlar içeren konvensiyonel sistemde üretilen vulkanizatlar, fazla polisülfidik bağ sebebiyle yüksek esneklik yorulma direnci ve yırtılma mukavemeti sergilerken, monosülfidik bağ azlığı nedeniyle ısı ve geri dönüş direncinden ödün verir (Datta, 2002).

Semi-EV sistemi, CV ve EV kürleme sistemleri arasında bir denge sağlamayı amaçlı kükürt konsantrasyonu ile hızlandırıcı konsantrasyonu oranının orta bir değerde alındığı kürlenme yöntemidir. Orta düzeyde esneme, yorulma, geri dönüş ve ısı dayanımı gibi mekanik ve dinamik özelliklerin gerektiği durumlar için tercih edilir (Datta, 2002).

CV, Semi-EV, EV kürlenme sistemleri için çapraz bağ tipi ve miktarı, vulkanizatların mekanik ve dinamik özellikleri çizelge 2.8' de gösterildiği gibidir.

Çizelge 2.9. Kürlenme şekline göre vulkanizatların özellikleri (Datta, 2002)

Table 2 Vulcanisate structures and properties			
Features	Systems		
	CV	SEV	EV
Poly- and disulfidic crosslinks (%)	95	50	20
Monosulfidic crosslinks (%)	5	50	80
Cyclic sulfide (conc.)	High	Medium	Low
Non-sulfidic (conc.)	High	Medium	Low
Reversion resistance	Low	Medium	High
Heat ageing resistance	Low	Medium	High
Fatigue resistance	High	Medium	Low
Heat build up	High	Medium	Low
Tear resistance	High	Medium	Low
Compression set (%)	High	Medium	Low

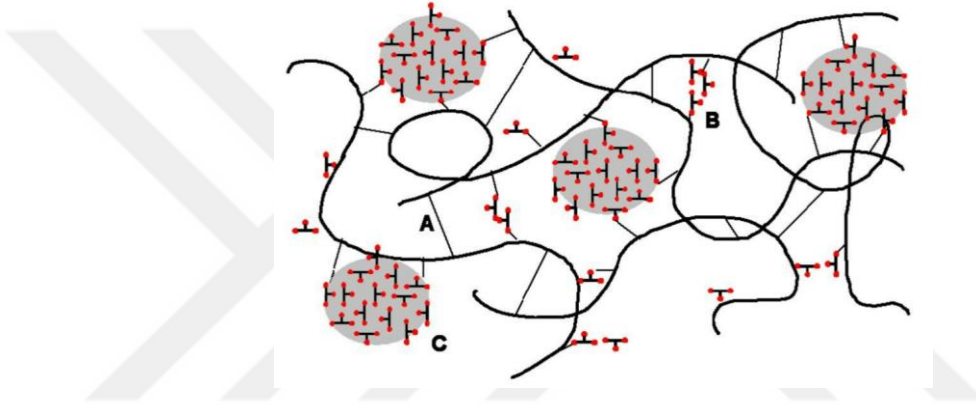
2.11. Vulkanizasyon Koajanları

Peroksit vulkanizasyonu ile üretilen vulkanizatların mekanik özellikleri, genellikle kükürt esaslı sistemlerle pişirilen vulkanizatlara kıyasla daha düşüktür. Polimerlerin mekanik özelliklerini iyileştirmek, çapraz bağlanma sürecinin verimliliğini artırmak ve daha dayanıklı ürünler elde etmek, kullanılan peroksit tipi ve miktarının yanı sıra, çapraz bağlanmayı destekleyip güçlendirerek polimer ağlarının yapısal bütünlüğünü artıran ilave koajan kullanımı ile mümkündür. Bu sebeple peroksit vulkanizasyonunda peroksitle ek olarak koajanlar karışıma dahil edilmektedir. Böylece, peroksit vulkanizasyonu ile elde edilen ürünlerin mekanik özellikleri geliştirilerek performans açısından kükürt sistemleri ile rekabet edebilecek seviyeye ulaşabilir (Akdeniz, 2003).

Koajanlar vulkanizasyon işlemi sırasında oluşan serbest radikallerle kısa sürede tepkimeye girerek kararlı bir serbest radikal kaynağı sağlar. Bu sayede çapraz bağlanma veriminin düşmesine sebep olan zincir kesilmesi ve orantısız sonlanma gibi yan reaksiyonların oluşmasını engeller ve radikallerin yalnızca çapraz bağ oluşturmaya yardımcı olur ayrıca bağlar arası ek köprüler oluşturarak verimi yükseltir. Sonuç olarak

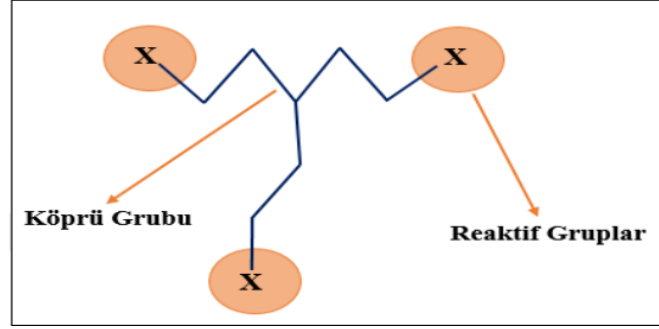
çok işlevli koajanların kullanımı, çapraz bağ yoğunluğunu ve çapraz bağ verimi yükseltmektedir (Kruželák vd., 2015).

Koajantlar kullanarak gerçekleştirilen peroksit vulkanizasyonunda meydana gelen çapraz bağ yapılarının ideal görseli şekil 2.48’ de gösterilmektedir. Şekil 2.48.A’da polimer radikallerinden oluşan çapraz bağlar, şekil 2.48.B’de koajanların oluşturduğu etkili çapraz bağlar ve şekil 2.48.C’de çapraz bağ oluşturulmamış koajan bölgeleri görülmektedir (Henning & Costin, 2005).



Şekil 2.48. Koajant varlığında peroksit ile kürlenene kauçuk matrisin çapraz bağ ağı yapısı (Henning, 2007)

Multifonksiyonel koajanın ideal yapısı reaksiyona giren aktif grupların sayısı ve fonksiyonellikleriyle belirlenir. Şekil 2.49’ da gösterilen şekil Tip I koajanları yansıtsa da Tip II koajanlar da benzer şekilde tanımlanabilir. Koajanlar genel olarak basit alilik ve vinil gruplarından, daha karmaşık yapıdaki maleimidler, akrilatlar ve metakrilatlara kadar geniş bir reaktif grup yelpazesi sunar. Fonksiyonellik, monofonksiyonelden (bir) penta fonksiyonellere (beş) kadar değişebilir, hatta daha yüksek fonksiyonel yapılar da mevcuttur. Köprüleme grubu farklı uzunluklarda apolar veya polar niteliği sahip düz zincirli, dallanmış yapıda veya halkalı alkil ya da aromatik yapıda olabilirler. Bu çeşitlilik, koajanın vulkanizat üzerindeki etkisini belirler; çapraz bağ yoğunluğu, elastomerin mekanik özellikleri ve dayanıklılığı bu yapısal farklılıklara göre değişir (Henning & Costin, 2005).



Şekil 2.49. Multifonksiyonel koajanların ideal gösterimi (F. Güler, 2019)

Piyasada satışa sunulan çoğu koajan, sıvı formda olup, kauçuk karışımlarının viskozitesini önemli ölçüde azaltabilir. Düşük moleküler ağırlığa sahip koajanlar, genellikle plastikleştirici olarak işlev görerek kauçuk bileşiklerinin işlenmesini kolaylaştırır ve enerji tüketimini azaltarak üretim verimliliğini artırır. Ek olarak, koajanların kullanımı sayesinde, peroksit miktarını azaltmak mümkün olurken, kürlenmiş elastomerlerde çapraz bağ yoğunluğu aynı seviyede tutulabilir veya artırılabilir. Bu, hem üretim maliyetlerini düşürmeye yardımcı olur hem de son ürünün mekanik özelliklerini iyileştirir (Kruželák vd., 2017).

Peroksite koajan eklenerek gerçekleştirilen vulkanizasyon işleminde pişirmenin verimi artırılmasına bağlı olarak nihai ürünlerdeki iyileştirmeler aşağıda sıralandığı gibidir.

- Gelişmiş çap bağ yoğunluğu
- Yüksek çekme, aşınma ve yırtılma dayanımı
- Yüksek modül
- Yüksek sertlik
- İyileştirilmiş elastikiyet
- İyileştirilmiş dinamik esneklik
- Daha iyi dinamik özellikler
- Daha düşük kalıcı deformasyon
- Yüksek ısıl yaşlanma dayanımı

- Daha iyi yağ ve yakıt direnci
- İyileştirilmiş lastik/metal yapışması (Rajan, 2015)

Koajan varlığında yapılan peroksit vulkanizasyonlarının, kauçuk rulolar, o-ringler, otomotiv contaları, hortum ve borular, golf topları, kablo kılıfları ve bağlantı elemanları gibi geniş bir yelpazede kullanım alanı bulur (Akdeniz, 2003).

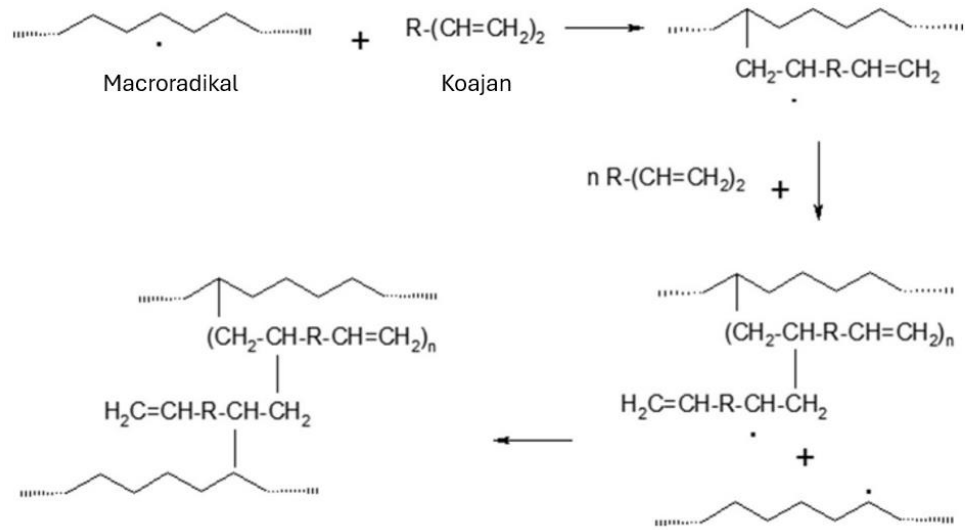
Vulkanizasyon sürecine katkılarına göre koajanlar çizelge 2.10' da görüldüğü üzere Tip I ve Tip II olmak üzere iki temel gruba ayrılır.

Çizelge 2.10. Peroksit vulkanizasyonda en çok tercih edilen koajanlar (Karaağaç, 2017b)

Tip 1	Tip 2
Etilen glikol dimetakrilat (EGDMA)	Diallil ftalat (DAP)
Çinko akrilat (ZDA)	Triallil izosiyanürat (TAIC)
Çinko metakrilat (ZDMA)	Triallil siyanürat (TAC)
N,N'-m-fenilendimaleimid (PDM)	Divinilbenzen (DVB)
Trimetilolpropan trimetakrilat (TMPTMA)	Triallil fosfat (TAP)
Pentaeritrol triakrilat (PETRA)	Yüksek vinil 1,3-polibütadien (HVPBD)

2.11.1. Tip I koajanlar

Tip I koajanlar, düşük moleküler ağırlıklı, aktive olmuş çift bağlar bulunduran, polar yapıda ve alilik hidrojenler içermeyen çok işlevli bileşiklerdir. Kolayca aktif olabilen doymamış bölgeleri sayesinde koajanlar çoğunlukla katılma reaksiyonları yoluyla radikallerle reaksiyona girer. Hidrojen koparma reaksiyonları ise bu tür koajanlar için ikincil bir öneme sahiptir. Şekil 2.50' deki gibi jomopolimerleşme yoluyla veya kauçuk zinciri üzerindeki makroradikalere aşılansak, radikal katılımı mekanizmasıyla etkin çapraz bağlar meydana getirir (Kruželák vd., 2020).



Şekil 2.50. Tip I koajanların kauçuk zincirleriyle reaksiyon mekanizması (Kruželák vd., 2020)

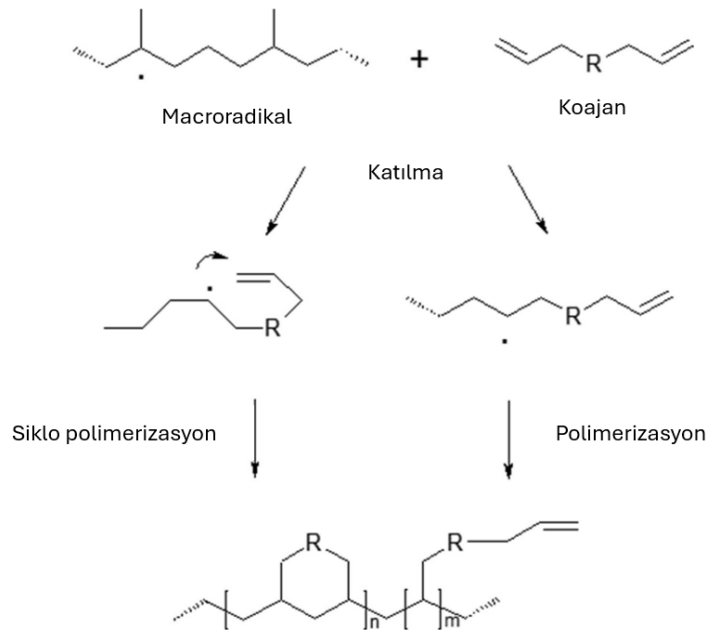
Koajanların radikalere karşı yüksek reaktiviteye sahip olmalarından dolayı vulkanizasyon sürecinin induksiyon dönemi çok kısadır. Bu da daha hızlı bir kütleme süreci sağlar ve üretim hızını artırabilir. Bu tür koajanlar kullanıldığında, yalnızca kür hızı artmakla kalmaz, aynı zamanda çapraz bağ yoğunluğu ya da çapraz bağ oluşumu artar. Ancak, polar yapıları nedeniyle, bu koajanlar nonpolar elastomer matrisleriyle sınırlı bir uyum gösterir ve karışabilirlikleri daha düşük olabilir. akrilatlar, metakrilatlar, bismaleimidler, akrilik ve metakrilik asit çinko tuzları Tip I koajan sınıfında yer almaktadır. Çoğu Tip I koajanı, homopolimerleşme yaparak ve/veya kauçuk zinciri üzerindeki makroradikalere aşılansak, radikal katılımı mekanizmasıyla etkin çapraz bağlar meydana getirir (Karaağaç, 2017).

2.11.2. Tip II koajanlar

Tip II koajanlar, genellikle daha az polar içeren moleküllerdir. Düşük polarite, moleküllerin daha kararlı ve daha az reaktif olmasına yol açar, bu da onları daha kararlı serbest radikaller oluşturabilen bileşikler haline getirir. Buna bağlı olarak da Tip I koajanlara göre vulkanizasyonun induksiyon dönemi daha uzun olur ve kür hızında kayda

değer bir artış sağlamaz. Ayrıca düşük polariteleri sayesinde çoğu elastomerle yüksek uyumluluk gösterirler ve koajanların nonpolar elastomer matrisleriyle kolayca karışmasına olanak tanır, böylece homojen bir dağılım elde edilir (Henning & Costin, 2005).

Bu tip koajanlar yapılarında koparılabilir alilik hidrojen atomları ve radikal katılma reaksiyonları için vinil doymamış bölgeler bulundurur. Katılma reaksiyonları, Tip II koajanlar için temel reaksiyon mekanizması olsa da bunun dışında hidrojen soyulması yoluyla da çapraz bağlanma sürecine katkıda bulunabilirler (Kruželák vd., 2020). Ayrıca şekil 2.51’ de görüldüğü gibi basitçe koparılabilen alilik hidrojen bulunduran Tip II koajanlarından bir kısmı, moleküller arası büyüme ve halka oluşturma reaksiyonları verirler (Karaağaç, 2017).



Şekil 2.51. Tip II koajanların kauçuk zincirleriyle reaksiyon mekanizması (Kruželák vd., 2020)

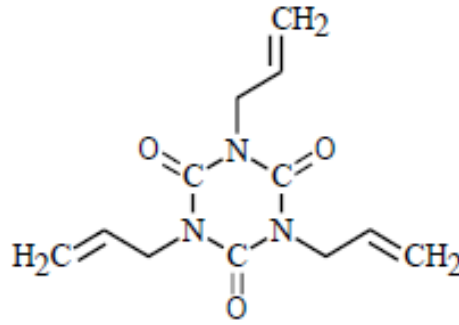
Sonuç olarak Tip II koajanların peroksit vulkanizasyonda temel katkısı, vulkanizatların çapraz bağ yoğunluğunu artırmaktır; kür hızına belirgin bir etkileri yoktur. Özellikle

ftalatlar, siyanüratlar, izosiyanüratlar, dienlerin homopolimerleri ve vinil aromatiklerin kopolimerleri gibi maddeler, bu sınıfa ait Tip II koajanlar arasında yaygın olarak kullanılan örneklerdir (Karaağaç, 2017).

Basitçe koparılabilen alilik hidrojen bulunduran Tip II koajanlarından bir kısmı, moleküller arası büyüme ve halka oluşturma reaksiyonları verirler (Şema 19).

Bu çalışmada, reçeteye koajan olarak triallil siyanürat (TAC) eklenerek bir karışım hazırlanacak olup, TAC ile ilgili detaylı bilgiler aşağıda sunulmaktadır.

Moleküler gösterimi Şekil 2.52' de verilen TAC koajanı EPDM peroksit vulkanizasyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır. Tıpkı tüm koajanlar gibi, polimerlerin mekanik ve kimyasal özelliklerini iyileştirerek daha dayanıklı ve yüksek performanslı ısıya karşı daha dirençli malzemelerin üretilmesine olanak tanır. Bu bileşikler, alil gruplarının kimyasal reaktivitesi sayesinde polimer zincirlerine aşılabilir veya halkalı polimerizasyon ürünleri üzerinden de güçlü çapraz bağ yapıları kurabilir. Yüksek vinil yapısına sahip bu polimerik koajanlar, bağlı doymamışlık konsantrasyonunu artırarak çapraz bağlanma reaksiyonlarını daha etkin hale getirir (Henning & Costin, 2005).



Şekil 2.52. TAC koajanı moleküler gösterimi (Rajan, 2015)

Özellikle, yüksek kürlleme durumu (daha fazla çapraz bağ yoğunluğu) gerektiren uygulamalarda, standart peroksitlerin yeterli olmayabileceği durumlar ortaya çıkabilir. Böyle durumlarda, peroksitlerin polimerle daha verimli bir şekilde etkileşime girmesini

sağlamak ve bu sayede daha yüksek kürleme verimliliği elde etmek için TAC kullanımı tercih edilmektedir. Ayrıca TAC kürleme verimliliğini artırırken, işlem ömrü ve işlenebilirlik güvenliği üzerinde de önemli bir olumsuz etki yaratmaz.

2.12. Literatür Taraması

Tez konusu ile ilgili yapılan literatür taraması sonucunda, EPDM esaslı kauçuklarda kürleme sistemleri ve koajan katkılarının yaşlanma davranışı üzerindeki etkilerini inceleyen çeşitli çalışmalara ulaşılmıştır. Bu çalışmalar, özellikle kükürt ve peroksit sistemlerinin karşılaştırılması ile karbon siyahı etkilerini ele almakta ve tezde yürütülen çalışmaların planlanmasına katkı sağlamıştır.

(Wang vd., 2016), peroksit ile vulkanize edilen EPDM reçetesinde üç farklı koajan (TAIC, TMPTMA, HVPBd) kullanımının kürlenme kinetiği ve mekanik özellikler üzerindeki etkilerini araştırmıştır. Kürlenme kinetiği olarak; TAIC, en yüksek kürlenme derecesi ile en yoğun çapraz bağ yapısını oluştururken en düşük aktivasyon enerjisi ile de en etkin kürleme performansını göstermiştir. Kürlenme sıcaklığı $<165^{\circ}\text{C}$ olduğunda TMPTMA'nın kürlenmeyi çok hızlı başlatması süreç güvenliğini azaltmış ve erken kür riskini artırmıştır. Bunun aksine TAIC ve HVPBd daha iyi ve kontrollü bir yanma güvenliği sağlamıştır. 175°C üzerinde ise koajanların yanma süresinde etkilerinin çok az olduğu tespit edilmiştir. Mekanik özellikler açısından TAIC, en yüksek sertlik sunarken en düşük kopma uzamasına sahip olduğu belirlenmiştir. TMPTMA ve HVPBd ise TAIC'e kıyasla daha yüksek çekme dayanımı sergilemiştir.

(Cengiz, 2019), çalışmasında dar moleküler ağırlık dağılımına ve yüksek moleküler ağırlığa sahip yeni nesil EPDM elastomerlerinin (EPDM-A ve varyantları) geleneksel EPDM (EPDM-0) ve doğal kauçuk (NR60) ile karşılaştırmalı olarak mekanik, termal ve viskoelastik özellikleri incelemiştir. Sonuçlar, yüksek kükürt içeriğine sahip EPDM-AHS numunesinin yüksek çapraz bağ yoğunluğu gösterdiğini ve bunun mekanik özellikleri ve sıcaklık dayanımını belirgin şekilde iyileştirdiğini ortaya koymuştur. Bu, kükürt oranının artmasının sıcaklık dayanımını artırıcı bir etkisi olduğunu göstermektedir. Düşük kükürt

içeriğine sahip EPDM-ALS numunesi ise daha esnek bir yapı sergilemiş, ancak düşük çapraz bağ yoğunluğu nedeniyle sıcaklık dayanımı ve mekanik performansı sınırlı kalmıştır.

(Durmuş Başdemir, 2022) tezinde farklı karbon siyahı türleri (N330 ve N550) ve vulkanizasyon sistemlerinin (kükürt ve hızlandırıcı miktarları) yeni nesil 2 farklı tipte EPDM elastomerinin statik ve dinamik mekanik özelliklerine etkilerini araştırmaktır. Özellikle aynı polimer farklı karbon siyahına sahip EPDM 1 (FEF N 550) ve EPDM 4 (HAF N 330) karşılaştırmasında EPDM 4 grubu, özellikle kopma dayanımı, elastikiyet ve uzama yönünden EPDM 1 grubuna göre çok daha iyi performans göstermektedir. Aynı zaman da 1.5 phr kükürt kullanımında hem EPDM 1 hem de EPDM 4 gruplarında kopma mukavemeti, kopma uzaması, enerji absorpsiyonu ve izotermal gevşeme oranı için optimum denge sağlanmıştır.

(Abtahi vd., 2006), TAC' ın, silika dolgulu EPDM kauçuğunun peroksit vulkanizasyonu ve mekanik performansı üzerindeki etkilerini araştırmayı hedeflemiştir. Silika, scorch zamanını artırırken optimum kür zamanını düşürmüştür. Formülasyona TAC eklenmesi ile scorch zamanı artışı dengelenip işlem güvenliği sağlanmıştır ve kürleme sisteminin verimli kullanılması sağlanmıştır. TAC, daha etkili çapraz bağ yapılarının oluşturulmasına olanak tanımış, mekanik özelliklerde iyileşme sağlamıştır. TAC içeren formülasyonlarda, TAC phr miktarındaki artışla birlikte çekme dayanımında belirgin bir artış gözlemlenmiştir. Ayrıca, çapraz bağ yoğunluğu ve sertliği artırırken kopma uzamasını azaltmış ve aşınma direncini artırmıştır; bu da dolgu malzemesinin daha iyi dağılımıyla ilişkilendirilmiştir. En iyi performans, 1.8 phr TAC içeren formülasyonda elde edilmiş ve bu formülasyonda çekme dayanımı, sertlik ve aşınma direnci gibi özelliklerde en iyi sonuçlar sağlanmıştır.

(Naebpetch vd., 2016), SBR kauçuğunun vulkanizasyonunda hızlandırıcı/kükürt ve ko-ajan/peroksit oranlarının kürleme özellikleri, mekanik performansı ve ısı yaşlanma direnci üzerindeki etkileri; farklı kürleme sistemleri (CV, SV, EV) kullanılarak incelenmiştir. Deneysel sonuçlar neticesinde; CV sistemi, en yüksek polisülfidik bağ

yoğunluğunu sağlayarak esneklik kazandırsa da çapraz bağ yoğunluğu ZDMA/peroksit oranından az etkilenmiş ve çekme dayanımı hafifçe azalmıştır. Semi-EV sistemi, polisülfidik ve disülfidik bağların dengeli bir oranını oluşturarak mekanik özellikleri ve çapraz bağ yoğunluğunu artırmıştır. EV sistemi ise en yüksek disülfidik ve iyonik bağ yoğunluğunu üreterek sertlik, çekme dayanımı ve termal stabilitede en iyi performansı sağlamıştır. Her sistem, farklı uygulama gereksinimlerine uygun avantajlar sunarken, EV sistemi en yüksek performansı göstermiştir.

(Çavdar vd., 2009), bu çalışmalarında dört farklı tipte EPDM kauçuğunun (farklı ENB ve etilen oranlarına sahip) peroksitler (DMBPHa ve BBPIB) ve koajanlarla (TMPTMA ve TAC/S) kombinasyonları altında mekanik, vulkametrik ve termal özellikleri incelemiştir. BBPIB ve TAC/S ile vulkanize edilen EPDM'nin ön kürlenme süresinin DMBPHa ve TMPTMA kombinasyonuna göre daha kısa, ancak kürlenme süresinin daha uzun olduğu belirlenmiştir. Bu durum, alilik tip koaktif olan TAC/S'nin akrilat tip koaktif TMPTMA'ya göre daha yavaş reaksiyona girmesine bağlanmıştır. Çapraz bağ yoğunluğu, maksimum ve minimum tork (MH - ML) farkı kullanılarak hesaplanmış ve peroksit içeriği arttıkça artış göstermiştir. Peroksit miktarının artması, elastik modül değerlerini artırırken, ENB içeriği %7.5 olduğunda mekanik özelliklerdeki iyileşmeler maksimum seviyeye ulaşmıştır. Bu içerik, optimum çapraz bağ yoğunluğunu sağlamış ve kopma dayanımı açısından en iyi sonuçları vermiştir. Bununla birlikte, peroksit içeriğinin artması kopma uzamasını önemli ölçüde azaltmıştır. Aromatik peroksit (BBPIB) ve TAC/S koaktifin kullanımı termal stabiliteyi hafifçe artırmış ve kütle kaybını azaltarak malzemenin daha kararlı bir yapı kazanmasına katkı sağlamıştır. Elde edilen veriler, %7.5 ENB içeriği ile BBPIB ve TAC/S kombinasyonunun hem mekanik hem de termal performans açısından en uygun sonucu verdiğini ortaya koymuştur.

(Zou vd., 2020), peroksit kürlenme sisteminde kükürdün yardımcı ajan olarak kullanılmasının etkilerini incelemiştir. Kükürt ve TAIC katkısının EPDM'nin mekanik, dinamik ve yorulma performansı üzerindeki etkileri deneysel olarak değerlendirilmiştir. Kürlenme işlemi, 175°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiş ve numuneler 2 mm kalınlığında levhalar olarak hazırlanmıştır. Deneysel sonuçlar, kükürt kullanılmayan numunelerde

peroksit miktarının artışıyla optimum kürlenme süresi (t_{90}) ve yanma süresinin (scorch time) azaldığını, ancak kükürdün yardımcı ajan olarak kullanıldığında peroksit kürleme hızını yavaşlattığını göstermiştir. Yüksek peroksit içeriği çapraz bağ yoğunluğunu artırırken, kükürt içeriği bu yoğunluğu azaltmıştır. Kükürt, çapraz bağlanma davranışını değiştirerek polikükürt bağlarının (Sx) oluşumuna yol açmış ve EPDM'nin ağ yapısını daha karmaşık hale getirmiştir. Kükürt varlığında yüksek sıcaklıklarda (150°C), çekme dayanımında bir miktar azalma görülmesine rağmen, kükürt kopma dayanımını artırmıştır. Bunun sebebi, kükürdün oluşturduğu uzun ve esnek polikükürt bağlarının segment hareketliliğini artırmasıdır. Ancak, dolgu maddesi etkileşimlerinin zayıflaması nedeniyle yüksek sıcaklıklarda genel mekanik özelliklerde bir düşüş gözlenmiştir. Kükürt katkısının dinamik yorgunluk dayanımı üzerindeki etkisi kayıp faktöründeki değişimle analiz edilmiştir. Kükürt içermeyen numunelerde peroksit içeriği artırıldığında, kayıp faktörünün azalması, yorulma davranışının kükürt içeriğinden ziyade peroksit dozajına bağlı olduğunu göstermiştir. Bu çalışma, kükürdün yalnızca yardımcı bir ajan değil, aynı zamanda EPDM'nin yüksek sıcaklık performansını iyileştiren bir malzeme olduğunu ortaya koymuştur. Özellikle kopma dayanımı gibi özelliklerin geliştirilmesi, EPDM'nin yüksek sıcaklık sızdırmazlık ve hortum gibi EPDM tabanlı kauçuk parçalar için otomotiv endüstrisinde daha geniş bir kullanım alanı bulmasını sağlamaktadır.

(Oral, 2019), lignin NBR kauçuğunda bir koajan olarak kullanılmasının reolojik ve dinamik özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Lignin vulkanizasyon hızını değiştirmeden pışme derecesini artırmıştır bu da koajan olan NBR vulkanizasyonunda etkili olabileceğini göstermiştir. Lignin kullanımının NBR'nin çapraz bağ yoğunluğunu önemli ölçüde arttırdığı ve düşük konsantrasyonlarda (0.5 ve 1 phr) ligninin, en etkili sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. 1 phr'nin üzerinde lignin ilavesi ise, NBR vulkanizasyonunda aktivasyon enerjisini düşürmüştür. Ayrıca, lignin varlığında ağırlıklı olarak monosülfidik ve disülfidik bağların oluştuğu, bunun da malzemenin ısıl yaşlanma direncini olumlu yönde etkilediği belirlenmiştir. Tezin sonucunda; lignin, NBR vulkanizasyonunda mekanik ve termal özelliklerin iyileştirilmesine katkı sağlayan etkili bir koajan olarak öne çıkmaktadır.

(F. Güler, 2019), PE'nin düşük erime noktası nedeniyle ortaya çıkan olumsuz özelliklerini iyileştirmek ve çapraz bağlanma verimliliğini artırmak amacıyla tezinde peroksit vulkanizasyonunda üç farklı koajan (TAIC, TMPTMA, BPADM) kullanmıştır. Isıl, mekanik, yapısal, reolojik ve morfolojik özellikleri inceleyerek koajanların PE üzerindeki etkisini detaylı olarak araştırmıştır. Reometre testlerinde, TAIC ve TMPTMA koajanlarının PE karışımlarında çapraz bağlanma yoğunluğunu artırarak elastikliği geliştirdiği, termal testlerde ise TAIC'in daha yüksek termal dayanım sağladığı belirlenmiştir. Ayrıca TAIC, PE zincirleri arasında rijit köprüler kurarak mekanik özellikleri en çok iyileştiren koajan olarak tespit edilmiştir. Çekme testleri, TAIC ve TMPTMA'nın dayanımı artırırken, BPADM içeren karışımlarda dayanımın düştüğünü göstermiştir. SEM analizleri, TAIC ve TMPTMA'nın karışım içinde homojen dağıldığını, ancak BPADM'nin uyumsuzluk oluşturduğunu ortaya koymuştur. Sonuç olarak, TAIC ve TMPTMA'nın BPADM'ye göre çapraz bağlanmayı daha etkili geliştirdiği öngörülmüştür.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Malzeme

3.1.1. Kullanılan kimyasallar

Tez kapsamında kullanılacak EDPM reçeteleri, Angst+Pfister Gelişmiş Teknik Çözümler A.Ş. tarafından belirlenmiş ve uygun formülasyon kriterlerine göre gerekli malzemeler temin edilmiştir. Hazırlanan EPDM karışımlarında kullanılan kimyasal bileşenler, firmaları ve bunların özellikleri, Çizelge 3.1’de detaylı bir şekilde sunulmuştur.

Çizelge 3.1. Kullanılan malzemeler ve özellikleri

İçerik	Kullanılan Malzemeler	Tedarikçi	Özellikleri
Kauçuk	EPDM 3110M	Mitsui Chemicals	Etilen Oranı: 56 % ENB Oranı: 5 %
Karbon Siyahı	FEF N 550	Omsk Carbon Group	DBP:121±6 mg /100 L Yüzey alanı: 39±6m ² /g
Karbon Siyahı	HAF N 330	Omsk Carbon Group	DBP:102±6 mg /100 L Yüzey alanı: 73±6m ² /g
Aktivatör	CINKO OKSİT	Metaltek	ZnO içeriği: %99,9
	STEARIK ASİT	ChemOrder	Erime noktası: 55-58 °C
Antioksidan	VULKANOX ZMB2/C-5	Lanxess	Yoğunluk: 1,5 g/cm ³
	NAUGARD 445	SI Group	Yoğunluk: 1,14 g/cm ³
Hızlandırıcı	TMTD-80	Mixland	Aktif madde: %80
	ZDBC-80	Mixland	Aktif madde: %75
	DTDM-80	Mixland	Aktif madde: %80
Kükürt	S-80	Mixland	Aktif madde: %78-82
Koajan	TAC 50	Rhenogran	Yoğunluk: 1,23 g/cm ³
Peroksit	PERKADOX 14-40	Nouryon	Yoğunluk: 1,65 g/cm ³

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Tez çalışmasında gerçekleştirilen testler için kullanılan cihazlar, Angst+Pfister Gelişmiş Teknik Çözümler A.Ş. ve TOFAŞ A.Ş. bünyesinde bulunan ekipmanlar arasından seçilerek kullanıma sunulmuştur. Söz konusu cihazların adları ve kullanım amaçları ayrıntılı olarak 3.2. bölümü alt başlıklarında açıklanmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Kauçuk karışım reçeteleri hazırlanması

Tez çalışmasında kullanılan EPDM karışımlarının formülasyonları gereksinim duyulan teknik parametreler göz önünde bulundurularak, Angst+Pfister Gelişmiş Teknik Çözümler A.Ş. tarafından geliştirilmiştir.

Kükürt vulkanizasyonuna koajan eklenmesinin nihai ürün özellikleri üzerindeki etkilerini peroksit vulkanizasyonu ile kıyaslayabilmek ve bu karışımların sıcaklık dayanımına etkilerini gözlemlemek adına Çizelge 3.2’ de görüldüğü üzere EPDM 1’ den EPDM 6’ ya kadar toplamda 6 farklı içeriğe sahip EPDM kauçuk içeren hamurlar hazırlanmıştır. Tüm karışımlarda kauçuk, aktivatör, antioksidan sabit tutulmuştur. Bununla birlikte, karbon siyahı, koajan, peroksit ve kükürdün karışım üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla bu bileşenlerin miktarları değiştirilmiş veya formülasyona eklenmiş ya da çıkarılmıştır. Ayrıca, peroksit aynı zamanda hızlandırıcı görevi gördüğünden sadece peroksit bazlı karışımda hızlandırıcılar reçeteden çıkartılmış onun dışındaki diğer 5 farklı karışım için hızlandırıcılar sabit tutulmuştur. Çalışmada elde edilen MDR ve fizikomekanik test sonuçlarının değerlendirilmesi iki aşamada gerçekleştirilmiş olup, her bir aşama detaylı bir şekilde analiz edilmiştir.

İlk aşamada, kıyaslama yapabilmek ve referans oluşturmak amacıyla geleneksel formülasyonlar esas alınarak üç farklı EPDM reçetesi hazırlanmıştır: EPDM 3, kükürt vulkanizasyonu için; EPDM 2, koajan içeren peroksit vulkanizasyonu için ve EPDM 1 ise, kauçuk matrisinde koajanın kükürt ile birleşiminin oluşturduğu etkileri anlayabilmek

amacıyla özel olarak tasarlanmıştır. EPDM 2 ve EPDM 3 reçeteleri karşılaştırmalı değerlendirmeler yapabilmek için bir temel oluşturmak amacı gütmektedir. İkinci aşamada ise, bu çalışmanın kapsamını genişletmek ve daha ayrıntılı bir analiz yapabilmek amacıyla üç farklı formül daha geliştirilmiş ve mevcut reçetelerle karşılaştırılmak üzere eklenmiştir. İlk olarak koajan miktarının kükürt ile koajan birleşimi üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla EPDM 4 formüle edilmiştir. Karışımdaki karbon siyahının etkisini değerlendirmek için ise EPDM 4' e kıyasla yalnızca karbon siyahı türü değiştirilerek EPDM 5 formülasyonu hazırlanmıştır. Ardından karışımdaki kükürt miktarının malzemenin özelliklerine etkisini incelemek adına EPDM 5'teki tüm bileşenlerin PHR değerleri sabit tutularak sadece kükürt miktarı değiştirilmiş ve EPDM 6 formülasyonu oluşturulmuştur. Bu şekilde, koajan miktarının yanı sıra karbon siyahının ve kükürt miktarının da karışım üzerindeki rolü detaylı bir şekilde incelenmiştir.

Çizelge 3.2. Hazırlanan EPDM kauçuk formülleri

	EPDM kauçuk karışım formülasyonları (phr)					
Malzeme İçeriği	EPDM1	EPDM2	EPDM3	EPDM4	EPDM5	EPDM6
Kauçuk	100	100	100	100	100	100
Karbon Siyahı (1)	50	50	50	50	-	-
Karbon Siyahı (2)	-	-	-	-	50	50
Aktivatör	4	4	4	4	4	4
	1	1	1	1	1	1
Antioksidan	3	3	3	3	3	3
	2	2	2	2	2	2
Hızlandırıcı	1	-	1	1	1	1
	3	-	3	3	3	3
	2	-	2	2	2	2
Kükürt	1	-	1	1	1	1,5
Koajan	1,5	1,5	-	3	3	3
Peroksit	-	3	-	-	-	-

3.2.2. Kauçuk karışımların üretimi

EPDM karışımları, test plakaları ve butonların üretim süreçleri Angst+Pfister Gelişmiş Teknik Çözümler A.Ş.'nin üretim tesislerinde tamamlanmıştır.

EPDM hamur karışımları iki aşamada oluşturulmuş olup ilk olarak tesiste yer alan Şekil 3.1' de gösterilen 2,8 L kapasiteli Tangential Werner PFLeiderer model laboratuvar tipi dahili mikser (Banbury) kullanılmış akabinde homojenlik sağlayabilmek için Şekil 3.2' de yer alan açık mil kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Tangential Werner PFLeiderer marka banbury karıştırıcı

EPDM kauçuk karışımını oluşturmak için kullanılan iki adımlı proseste, ilk adımda Banbury karıştırıcıya reçetede belirlenen EPDM kauçuğu ekleyip kauçuğun daha homojen bir şekilde karışmasını ve optimal özelliklere ulaşmasını sağlamak için 1 dakika mastikasyon yapılmış ardından dolgular 70-80°C'de eklenerek 1 dk daha karıştırılmıştır. Akabinde banbury sıcaklığı 135 °C'ye ulaştığında banbury kapağı açılarak hamur ikinci aşamaya geçmek için bir kaba alınmıştır.



Şekil 3.2. Banbury’ den alınan kauçuk hamur

Homojenizasyonu sağlayabilmek adına banbury karıştırıcıdan alınan kauçuk hamurlar Şekil 3.3’ te gösterilen prototip amaçla kullanılan Two roll Mill C2 250X500’de 1000 rpm hızına sahip açık mile yerleştirilmiştir. Öncelikle 2 dk boyunca karıştırılan hamura sonrasında hızlandırıcı ve pişiriciler ilave edilerek 3 dk daha aynı hızla karıştırılmaya devam edilmiştir. Son aşamada ise kauçuk hamuru açık mikserde bıçakla kesilerek; malzemenin daha iyi katlanması, karıştırma verimliliğinin artması ve bileşenlerin homojen şekilde dağılması sağlanarak istenilen işlenebilirliğe ulaşılmıştır.



Şekil 3.3. Two Roll Mill C2 250X500

3.2.3. Vulkanizasyon öncesi kauçuk karışımların reolojik özelliklerin tespiti- Rheometre testi

Vulkanizasyondan önce yapılan testler, kauçuk karışımının ürün haline gelmeden önceki durumunu incelemeyi amaçlayıp yarı mamul durumunda karışımın işlenebilirliğini değerlendirmek ve karışımların vulkanizasyon sırasında göstereceği davranışların ölçülebilmek için gerçekleştirilir. Bu kapsamda en yaygın kullanıma sahip olan testler mooney viskozite ve reometre testi olup, tez kapsamında reometre test eğrilerine göre değerlendirmeler yapılmıştır (Peltola, 2013).

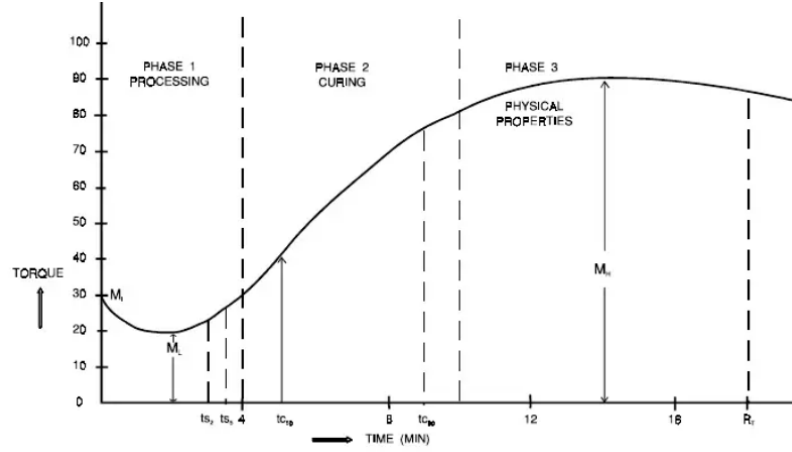
Hazırlanan tüm karışımların reolojik özelliklerini belirlemek amacıyla bu deneysel çalışmada Gibitre marka reometre kullanılmıştır. (Şekil 3.4) Reometre testi 175 °C’de 30 dk süre ile ASTM D 5289 standardına göre yapıp pişme eğrileri ve bu egride bulunan M_L , M_H , ts_2 ve t_{90} değerleri ölçülmüştür. Çıkan eğriler doğrultusunda, test plaka ve butonlarının hazırlanabilmesi için ihtiyaç duyulan vulkanizasyon süreleri hesaplanmıştır.



Şekil 3.4. Gibitre marka reometre cihazı

Reometre testi sonucunda elde edilen tipik bir "kür eğrisi", tork ile kür süresi arasındaki ilişkiyi gösterir ve bu eğri, kauçuk karışımının tüm vulkanizasyon özelliklerini doğrudan belirlemeye olanak tanır (Şekil 3.5). Bu eğri, üç farklı fazda incelenir;

- 1.Faz, kauçuk karışımının işlenebilirlik davranışına dair bir gösterge sağlar.
- 2.Faz, kauçuk karışımının kürlenme özelliklerini tanımlar.
- 3.Faz, kauçuk karışımının fiziksel özellikleri hakkında iyi bir gösterge sağlar.



Şekil 3.5. Tipik reometre eğrisi. (Al-nesrawy vd., 2016)

Rheometre eğrisinde her bir fazla bulunan parametrelerin tanımları aşağıdaki gibidir:

M_i : Başlangıç torku, testin başlangıcındaki tork değeridir (Al-nesrawy vd., 2016).

M_L : Minimum tork, karışım ısındıkça viskozitenin azaldığı ve torkun en düşük değere düştüğü noktadır. Çapraz bağlanmanın başlangıcı olarak kabul edilen bu noktada karışımın sadece hamur hali gözlemlenir. Bu noktada ve öncesinde çapraz bağlar oluşmadığı için buradaki tork değeri, karışımın sadece yoğunluğu hakkında bilgi verir. Aynı zamanda bu tork değeri, karışımın sertlik seviyesini ve işlenebilirliğini gösteren bir göstergedir. Yani, henüz kimyasal bağlar oluşmadığı için tork, sadece fiziksel özellikleri yansıtarak malzemenin işlenebilirliğini değerlendirir (Erkek, 2007).

M_H : Vulkanizasyon başladıkça, tork orantılı olarak artar ve karışımın türüne bağlı olarak artan torkun eğimi değişir. Bir süre sonra, tork genellikle maksimum değere ulaşır ve düzleşir, bu duruma "plato eğrisi" denir. Test yeterince uzun süre devam ederse, kürün

gerilemesi meydana gelir ve tork düşmeye başlar, bu tür bir eğri "reversiyon" olarak adlandırılır. Bazen tork, kaydın süresi boyunca sürekli artış gösterir ve bu tür eğri "kavrulma" olarak bilinir. M_H (maksimum tork), plato eğrisinde kaydedilen en yüksek torktur (Al-nesrawy vd., 2016) ve %100 pişmenin tamamlandığı andaki viskozite (tork değeri) belirtir ve bu noktada vulkanizasyon işlemi (kürlenme) tamamlanmış olur. M_H dolgu maddesi ve bağ sayısındaki artışla birlikte yükselir. Bu artış, moleküler bağların kuvvetini artırarak kauçuğun sertlik ve dayanıklılığını iyileştirir (Erkek, 2007). Sonuç olarak bu değer gerilme, yırtılma ve kopma dayanımı gibi özellikler ile alakalıdır.

t_{s2} : Scorch süresi olup vulkanizasyonun başlangıcını ifade eder ve kauçuk endüstrisinde en yaygın olarak başvurulmuş parametredir. İşletmenin koşullarına göre bu sürenin belirli bir aralıkta olması istenir. Aksi halde scorch süresinin kısa olması, erken pişme sorunlarına yol açarak şekil stabilitesini bozar ve yüzey pürüzlülüğüne neden olabilir. Uzun scorch süresi ise yetersiz pişmeye, dolayısıyla ürünün şekil bozulmasına ve fiziksel özelliklerinde düşüşe neden olabilir. Sonuç olarak istenilen scorch süresi emniyetli ve hızlı olmalıdır (Erkek, 2007).

t_5 , kürlemenin %5' inin gerçekleştiği zaman olup; t_{50} ise kürlemenin %50'sinin gerçekleştiği zamandır (Al-nesrawy vd., 2016).

t_{90} : kürlemenin %90'ının gerçekleştiği zamandır ya da optimum pişme zamanı olarak ifade edilir. Hamurun pişme hattında ne kadar kalacağı ve kür süresinin doğru bir şekilde belirlenmesi açısından bu değer kritiktir. Hamur prestin, t_{90} 'dan daha kısa sürede çıkarsa pişmesi tamamlanmamış olur. Bu da ürün üzerinde şekil bozukluklarına ve istenmeyen mekanik ve fiziksel özelliklerin oluşmasına yol açar. Ancak hamur preste t_{90} 'da belirlenen süreden daha fazla kalırsa, aşırı pişme meydana gelir ve bu da ürünün sertleşmesine, kırılgan hale gelmesine ve mekanik özelliklerin bozulmasına neden olur.

Sonuç olarak üründen %100 oranında değil de %90 oranında pişme beklenir. Kalan %10' luk kısım ise vulkanizasyon sonrasında soğumayla zaman içinde tamamlanır ve böylece

reversiyon olma ihtimali azaltılarak ürünün mekanik ve fiziksel özellikleri korunmuş olur. Bu sebeple t_{90} optimum pişme süresi olarak kabul edilir (Erkek, 2007).

3.2.4. Test plaka ve butonlarının hazırlanması

Henüz çapraz bağlanma sağlanmamış, yani vulkanizasyonu yapılmamış tüm EPDM kauçuk hamurları, açık millerle kalınlıkları $4,5 \pm 1,5$ mm arasında olacak şekilde şekillendirilmiştir. Ardından, reometre eğrilerinde belirlenen optimum pişme süreleri dikkate alınarak, hamurlar hidrolik preste EPDM 1, EPDM 2, EPDM 6 için 175°C 'de 20 dk; EPDM 3, EPDM 4, EPDM 5 için 175°C 'de 10 dk boyunca vulkanize edilmiştir. Bu işlemle ASTM D 3182 standardına uygun olarak test butonları ve plakaları üretilmiş, fizikomekanik testlerin yapılabilmesi için Şekil 3.6' da gösterilen test butonları $13 \text{ mm} \pm 0,2 \text{ mm}$ çapında ve $6 \text{ mm} \pm 0,2 \text{ mm}$ kalınlığında, test plakaları ise $2 \text{ mm} \pm 0,2 \text{ mm}$ kalınlığında hazırlanmıştır.



Şekil 3.6. Test plaka ve butonları

3.2.5. Vulkanizasyon sonrası fizikomekanik testler

Üretilen test butonları ve plakalarının tümünde, malzeme özelliklerinin değerlendirilmesi amacıyla fizikomekanik testler gerçekleştirilmiş olup, malzeme ömrü belirleme - gerilim gevşemesi (stress relaxation) testi Tofaş Malzeme Laboratuvarları'nda yapılmış, diğer tüm test süreçleri ise Angst+Pfister Gelişmiş Teknik Çözümler A.Ş.' tarafından titizlikle yürütülmüştür.

3.2.6. Sertlik testi

Sertlik, kauçuğun mekanik, fiziksel ve işlenebilirlik özelliklerini doğrudan etkileyen bir faktör olup dışarıdan uygulanan batma kuvveti karşısında malzemenin göstermiş olduğu direnç olarak tanımlanır. Tez kapsamında Gibitre marka sertlik ölçüm cihazı (Şekil 3.7) kullanılarak ASTM D 2240 standardına göre oda sıcaklığında yapılan bu test, sert, konik veya küresel bir ucun belirli koşullar altında malzemeye batırılmasıyla oluşan girintinin penetrasyonuna dayanır. Malzeme sertliği penetrasyon yani batırılan ucun ne kadar derine nüfus ettiği ile ters orantılıdır. Derinlik büyük ise malzemenin sertliği düşük, derinlik küçük ise malzemenin sertliği daha yüksektir. Bu tezde her bir karışımdan 5 örnek test edilerek, sonuçların ortalamaları test sonucu olarak Shore A skalasında rapor edilmiştir (Uzun, 2012).



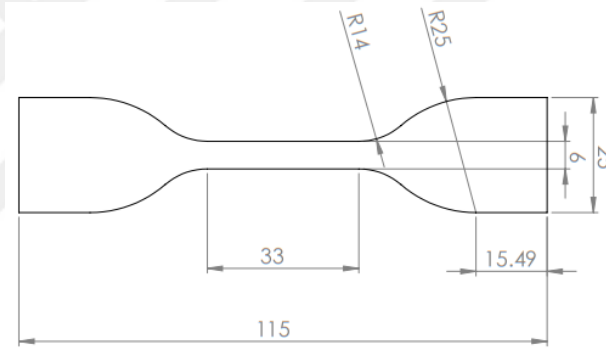
Şekil 3.7. Gibitre marka sertlik ölçüm cihazı

3.2.7. Çekme mukavemeti ve kopma uzaması testi

Çekme testi, malzemelerin mekanik davranışına ilişkin gerilme altındaki elastikiyetini ve kopma noktasındaki davranışını karakterize etmek için kullanılan en temel mühendislik prosedürüdür. Çekme mukavemeti ve kopma uzaması testleri tez çalışmasında Gibitre marka tensometre (Şekil 3.8) ile gerçekleştirilmiştir. ASTM D 412 standardına göre Şekil 3.9' daki DIE C numune ölçüleri kullanılıp, 200 mm/min çekme hızıyla uygulanmıştır.



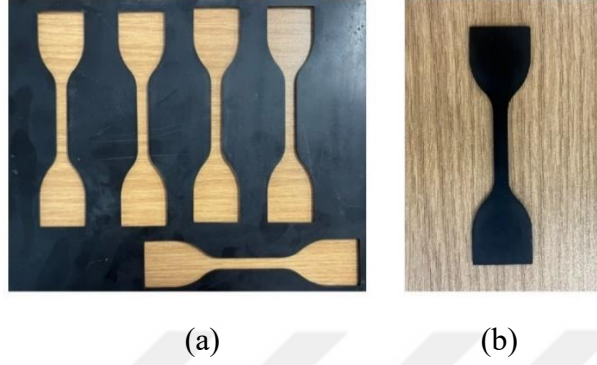
Şekil 3.8. Gibitre marka çekme mukavemeti ve kopma uzaması ölçüm cihazı



Şekil 3.9. Çekme testinde kullanılan C Tipi numune ölçüleri (International, 2022)

Çekme testinin gerçekleştirildiği tensometre cihazı, birbirine doğru aynı ekseninde konumlandırılmış alt ve üst çeneler ile bu çenelere hareket veren ve bu büyüklükleri ölçen ünitelerden oluşur. İlk olarak hazırlanan test numuneleri çenelere bağlanır. Alt çene sabit iken, üst çene yukarıya doğru sabit hızda hareket ederek numuneyi çekmeye ve ilerleyen zamanda kopmaya zorlar. Kopmanın gerçekleştiği ana kadar devam eden bu test yönteminde, numunenin çekmeye karşı gösterdiği kuvvet loadcell ile Mpa cinsinden ölçülmektedir. Numunenin gösterdiği uzama ise, kopmanın gerçekleştiği durum ile ilk boy arasındaki % olarak değişim miktarını ifade eder ve extensometreler ile ölçülmektedir. Bu tez kapsamında, her karışımdan elde edilen plakalardan Şekil 3.10a'da

gösterildiği gibi beş numune alınmış, Şekil 3.10b’ de ki gibi kaşık numuneler elde edilmiştir. Bu parçaların her biri teste tabii tutulmuş ve test sonuçlarının ortalaması kaydedilmiştir.

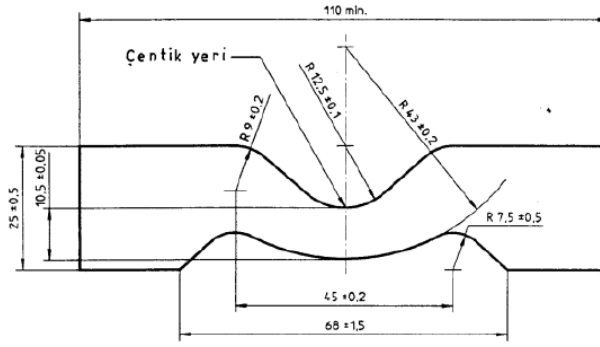


Şekil 3.10. Plakalardan kesilen numuneler (a), test numunesi (b)

Yüksek kopma uzaması, malzemenin uygulanan gerilmelere karşı daha fazla deformasyon yeteneğine sahip olduğunu ve kırılmadan önce daha fazla enerji absorbe edebileceğini gösterir. Bu neden kauçuk sektöründe kopma uzamasının minimum %200 olması istenir (Erkek, 2007).

3.2.8. Yırtılma mukavemeti testi

Yırtılma mukavemeti, malzemenin yırtılmaya karşı gösterdiği dayanım ve performansın yanı sıra, mekanik özelliklerini, uzun ömürlülüğünü ve belirli uygulamalarda güvenilirliğini değerlendirmek için kritik öneme sahiptir. Pantolon, aç ya da hilal şeklindeki test numunelerinin kullanımına imkân veren yırtılma testi, numuneyi yırtmaya başlatmak veya yırtılma sonrası tamamen koparmak için gereken kuvvetin birim kalınlık başına düşen miktarını ölçer. Bu tez çalışmasında ilk olarak ASTM D 624 standardına uygun olacak şekilde, DIE B çentikli bıçağı kullanılarak Şekil 3.11’ de belirtilen ölçülerde 5 adet numune hazırlanmıştır (Şekil 3.12). Ardından Şekil 3.8’ deki çekme test cihazında 500 mm/min hızla yırtılma mukavemeti testi gerçekleştirilmiştir. 5 numunedan alınan ortalamalar ise MPa cinsinden kayıt altına alınmıştır (International, 2020).



Şekil 3.11. DIE B çentikli test numunesi (International, 2020)



Şekil 3.12. Yırtılma testi numunesi

3.2.9. Havada yaşlandırma testi

Isıl yaşlandırma, kauçuk ve polimer malzemelerin yüksek sıcaklıklara maruz bırakılarak zaman içinde fiziksel ve mekanik özelliklerindeki değişimlerin incelendiği bir test yöntemidir. Bu süreç, malzemenin uzun vadeli performansını ve ısıya karşı dayanıklılığını belirlemek amacıyla yapılır. Yüksek sıcaklık, malzemenin sertlik, mukavemet ve elastikiyet gibi özelliklerinde bozulmalara yol açabilir ve bu değişimler, malzemenin kullanım ömrünü tahmin etmek için önemli veriler sağlar.

Bu çalışmada, kauçuk numunelerin ısıl yaşlandırma sonrası fizikomekanik özelliklerindeki değişim, ISO 188 standardına uygun olarak değerlendirilmiştir. Test kapsamında Şekil 3.13’ de gösterildiği gibi 5’ er adet numune, Nuve marka hava sirkülasyonlu etüvde 120°C’ de 72 saat ve 150°C’ de 72 saat bekletilerek iki farklı sıcaklık koşulunda incelenmiştir. Test süresi bittikten sonra numuneler etüvden çıkarılıp oda

sıcaklığında bekletilmiş ve ardından sertlik, çekme mukavemeti ve kopma uzaması testleri gerçekleştirilmiştir. Çıkan verilerin ortalamaları alınarak tabi halinde elde edilen sonuçlar ile kıyaslanmış ve değişimler kaydedilmiştir (ISO, 2011).



Şekil 3.13. Etüvde içinde bulunan havada yaşlandırma numuneleri

Yaşlandırma sonrasında, çekme mukavemetinde en fazla %25'lik, kopma uzamasında ise en fazla %50'lik bir değişim, malzemenin performans açısından halen yeterli olduğunu gösterir. Bu sınırların aşılması, malzemenin zamanla ciddi derecede zayıfladığını ve kullanım ömrünün önemli ölçüde kısaldığını göstermektedir (Erkek, 2007).

3.2.10. Kalıcı deformasyon testi

Kalıcı deformasyon, belirli sıcaklık, basınç ve süre koşullarında elastomer malzemelerde meydana gelen kalıcı şekil değişikliğidir. Bu özellik, elastomerler ve kauçuk esaslı malzemeler açısından kritik öneme sahiptir; çünkü bu malzemeler genellikle tekrar eden mekanik zorlamalara, sızdırmazlık elemanlarında sürekli sıkıştırmaya, titreşim sönümlerine ve mekanik darbe-yastıklama uygulamalarına maruz kalırlar. Kalıcı deformasyonun yüksek olması, elastomerin ilk geometrisine dönme yeteneğini kaybettiğini gösterir ve bu durum sızdırmazlık kayıpları, titreşim iletiminde artış ve sistem performansında bozulma gibi problemlere yol açabilir. Sonuç olarak elastomerlerin elastikiyetini değerlendirmek için yapılan kalıcı deformasyon testinde;

numune, belirli bir süre boyunca sıkıştırma, çekme veya eğilme kuvvetine maruz bırakıldıktan sonra bu kuvvet kaldırıldığında, numunenin başlangıç formuna ne ölçüde geri dönebildiği ölçülür. Başlangıç formuna tam olarak geri dönemeyen kısmı ise kalıcı deformasyon olarak tanımlanır (Hannifin, 2007).



Şekil 3.14. Kalıcı deformasyon aparatı (Dağdeviren Akan, 2022)

Tez kapsamında kalıcı deformasyon testi ISO 815-1 standardı Metot A' ya göre yapılmıştır. Vulkanizasyon işlemi üzerinden en az 16 saat geçtikten sonra, laboratuvar ortamında ($23 \pm 2^{\circ}\text{C}$) en az 3 saat şartlandırılan Tip B boyutlarındaki $13 \text{ mm} \pm 0,2 \text{ mm}$ çapında ve $6 \text{ mm} \pm 0,2 \text{ mm}$ kalınlığında butonlar kullanılmıştır. Her karışımdan 5 numune ile gerçekleştirilen bu testte ilk olarak butonların kalınlıkları ölçülerek kaydedilmiş akabinde Şekil 3.14' de gösterilen deformasyon aparatına yerleştirilmiştir. Butonlarda %25 oranında sıkışma sağlanacak şekilde vidalar sıkılmış ardından etüvde 120°C ve 150°C ' de 72 saat ısıtılma yaşlandırmaya tabi tutulmuştur. Test tamamlandığında vidalar açılıp butonlar çıkartılarak 30 ± 3 dk kondisyonlandıktan sonra (oda koşullarında kararlı hale gelmesi) tekrar kalınlıkları ölçülmüştür. Ölçülen değerler, denklem (3.1) kullanılarak yüzde cinsinden kalıcı deformasyon olarak hesaplanmıştır.

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

C: Kalıcı deformasyon miktarı (%)

L_0 : Numunenin başlangıç kalınlığı (mm)

L: Numunenin test sonrası kalınlığı (mm)

L_s : Numunenin %25 lik sıkıştırılmış haline karşılık gelen kalınlık (mm)

3.2.11. Malzeme     r (gerilim gevşemesi) testi

Uzun süreli yük altında malzemenin performansını ve bu sayede hizmet ömrü tahmininde bulunmak adına gerilim gevşemesi (stress relaxation) testi gerçekleştirilmiştir.

Gerilim gevşemesi, polimerlerin viskoelastik davranışlarını anlamak için kullanılan yaygın bir test olup, sabit bir   ekil değişimini (gerinim) altında zamanla gerilimde meydana gelen azalmayı   l  er. Polimerlerin bu karakteristik davranışı, belirlenen sıcaklık değerinde bir numuneye belirli bir gerinim uygulanarak sabit   ekil değişiminin sağlanması ve bu   ekil değişimini sürdürebilmek için gereken gerilimin zaman içinde ölçülmesiyle analiz edilir. Moleküler gevşemeler nedeniyle gerilim zamanla azalır ve bu veriler, polimerlerin mekanik performansını değerlendirmede birçok pratik uygulamada kullanılır (Ashter, 2014).

Tez kapsamında gerilim gevşemesi testi,   ekil 3.15' de gösterilen Elastocon marka EB21HT cihazı ile SAE J2979 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Test, 13 mm $\pm$ 0,2 mm çapında ve 6 mm $\pm$ 0,2 mm kalınlığında butonlar ile %25 sıkıştırma altında 120  C'de 72 saat ve 150  C'de 72 saat süresince yapılmış ve yük kaybı değerleri kaydedilmiştir. Bu kapsamda her bir formülasyon için 5 numune teste tabii tutulup ortalamaları alınarak sonuçlar belgelenmiştir.



Şekil 3.15. Elastocon marka gerilim gevşemesi ölçüm cihazı

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

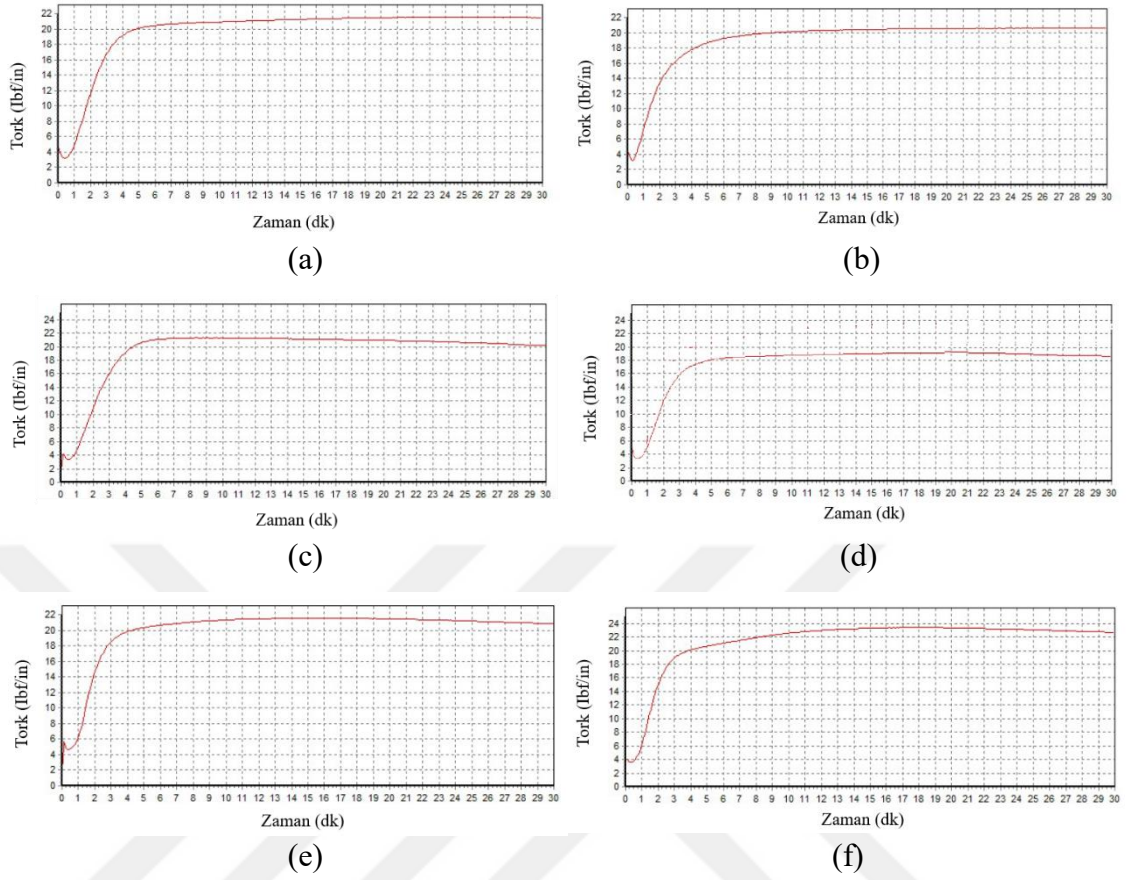
Bu çalışmada, EPDM kauçuk bileşiklerinin farklı vulkanizasyon sistemleri ve formülasyon değişiklikleri doğrultusunda gösterdiği performans değerlendirilmiştir. Farklı reçetelerin fizikomekanik özelliklerini kıyaslamak ve sıcaklık dayanımı üzerindeki etkilerini belirlemek amacıyla altı farklı EPDM formülasyonu hazırlanmıştır. Bu formülasyonlarda kauçuk, aktivatör ve antioksidan sabit tutulurken, karbon siyahı, koajan, peroksit ve kükürt miktarları değiştirilerek karışımların mekanik ve termal özellikler üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu bağlamda vulkanizasyon öncesinde yarı mamül aşamasında tüm karışımlar için reometre testi yapılmıştır. Akabinde, vulkanizasyon sonrasında elde edilen numunelerde ise sertlik, çekme mukavemeti, kopma uzaması ve yırtılma mukavemeti testleri uygulanmıştır.

Isıl kararlılık, elastomer malzemelerin uzun süreli performansını değerlendirmek açısından kritik bir parametredir. Bu sebeple EPDM karışımları kullanım koşullarını dikkate alarak numuneler tabii halde değerlendirildikten sonra 120°C ve 150°C’ de 72 saat boyunca yaşlandırılarak sertlik, çekme mukavemeti ve kopma uzaması değişimi incelenmiştir. Bunlara ek olarak havada yaşlandırma testinde uygulanan sıcaklık ve sürede, kalıcı deformasyon ile gerilim gevşemesi testleri yapılarak farklı EPDM formülasyonlarının elastikiyet ve servis ömrüne etkileri değerlendirilmiştir.

4.1. Vulkanizasyon Öncesi (Yarımamul Aşamasında) Yapılan Testlerin Sonuçları

4.1.1. Rheometre test sonuçları

Çalışmanın bu bölümünde hazırlanan 6 farklı kauçuk karışımının reolojik özellikleri belirlenmiş ve vulkanizasyon ile proses koşulları hakkında bilgi edinilmiştir. Reometre testleri, ASTM D5289 standardına uygun olarak 175°C’de 30 dk yapılmıştır ve minimum tork (M_L), maksimum tork (M_H), scorch süresi (ts_2), optimum vulkanizasyon süresi (t_{90}) gibi vulkanizasyon parametreleri analiz edilmiştir. Elde edilen reometre eğrileri Şekil 4.1’de, vulkanizasyon parametreleri ise Çizelge 4.1’de sunulmuştur.



Şekil 4.1. EPDM deneme karışımları reometre eğrileri (a) EPDM 1, (b) EPDM 2, (c) EPDM 3, (d) EPDM 4, (e) EPDM 5, (f) EPDM 6

Minimum tork değerinin belirlendiği M_L , çapraz bağlanmanın başlangıcı olarak kabul edilip karışımın sadece hamur halinin gözlemlendiği kısımdır. Bu yüzden bu nokta karışımın sadece yoğunluğu, proses sırasındaki hamurun sertliği yani işlenebilirliği gibi fiziksel özellikleri yansıtır. Değerlendirme sonucunda, tüm karışımların benzer M_L değerleri gösterdiği, ancak EPDM 4 karışımının 3,25 dNm ile en düşük viskoziteyi sergilemiştir. Bunun sebebinin EPDM 4 karışımının, daha önce hazırlanmış olan EPDM1 karışımının yeniden işlenmesiyle (ikinci kez karıştırılmasıyla) elde edilmesi kaynaklı olduğu söylenebilir. EPDM 3, EPDM 1, kıyaslandığında; M_L değerinde benzer sonuçlar elde edilmiştir. Karbon siyahının HAF N330 olarak değiştirilmesiyle tanecik boyutu küçüldüğünden, küçük taneciklerin kauçuk matrisinde daha zor dağılması EPDM 5 ve EPDM 6'da görüldüğü gibi M_L değerinin yükselmesine neden olurken, karışım sırasında

viskoziteyi arttırır. Kükürt miktarındaki artışın ise M_L değeri üzerinde etkili olmadığı görülmüştür.

Vulkanizasyonun başlangıcını ifade eden ve scorch süresi olarak bilinen ts_2 parametresi reometrede testinde tespit edilen önemli bir göstergedir. Gerçekleştirilen test sonuçlarına göre EPDM 2’de peroksit kaynaklı çapraz bağlanma reaksiyonunun 0,71 dk/sn ile diğer 5 farklı kükürt vulkanizasyonuna sahip karışımlara göre daha hızlı gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Bu da bize peroksitin daha yüksek sıcaklıklarda hızlı bir şekilde serbest radikal başlatıcı olarak işlev gördüğünü ve çapraz bağlanmayı hızlandırdığını kanıtlamaktadır. Kükürt vulkanizasyonlarında ise koajan ve kükürt miktarındaki artışın scorch sürecini azalttığı tespit edilmiştir. Ayrıca karbon siyahı değişiminin ts_2 parametresinde etkili olduğu gözlemlenmiştir.

Kauçuk sektöründe, güvenli işleme için scorch süresinin uzun, hızlı üretim için ise optimum vulkanizasyon süresinin kısa olması tercih edilir. Bu, işlenebilirliği artırırken üretim verimliliğini sağlar. Optimum vulkanizasyon süresini belirten t_{90} 'da EPDM 6, 6,78 dk/sn ile en uzun değere sahip olup daha fazla vulkanizasyon süresi gerektirir. Bunun diğer verileri de düşünerek kükürt miktarındaki artıştan kaynaklandığını söylemek mümkündür. Ayrıca kükürt vulkanizasyonlarında kullanılan koajan miktarına bağlı olarak t_{90} değerinin EPDM 1’ de yükseldiğini, ancak ikinci işlem kaynaklı EPDM 4’ te ise düştüğünü söylemek mümkündür. Bu yüzden koajan miktarı t_{90} değerinde etkili olmaktadır diyebiliriz. Ancak hem kükürt vulkanizasyonunda hem de buna koajan eklenmesi durumunda EPDM 2’ deki peroksit vulkanizasyonuna kıyasla t_{90} değeri düşerek daha hızlı vulkanizasyon sağlandığı gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra farklı karbon siyahı tiplerinin, optimum vulkanizasyon süresi üzerinde belirgin etkileri olduğu gözlemlenmiştir.

M_H , kürlenmenin tamamlandığı ve çapraz bağların olduğu en yüksek tork değeri olup malzemenin sertlik ve dayanıklılığını belirler. Buna bağlı olarak EPDM 1 ve EPDM 3, kıyaslandığı; koajan ilavesinin vulkanizasyon sürecinde çapraz bağlanma derecesini artırarak M_H değerini az miktarda yükselttiği belirlenmiştir. EPDM 4 ise EPDM 1’e

kıyasla daha düşük M_H değerine sahiptir; bu durum M_L ’ de açıklandığı gibi EPDM 4’ ün ikinci kez işlem görmesi kaynaklıdır. Buna ek olarak HAF N 330 içeren EPDM 6 karışımında koajan ve kükürt miktarının yüksek olması ile en yüksek M_H değeri (26,45 dNm) elde edilmiştir. Bu durum, karbon siyahı ve kükürt miktarının sertlik ve elastikiyet üzerinde belirleyici olduğunu; bu spesifik durumda ise sertliğin arttığını ve elastikiyetin azaldığını ortaya koymaktadır. Buna bağlı olarak ince karbon siyahı türlerinin (örneğin HAF N 330) daha yüksek yüzey alanına sahip olup kauçuğun fazla çapraz bağlanma sağlayarak daha yüksek M_H değerlerine yol açtığını doğrulamaktadır.

Çizelge 4.1. Kauçuk karışımlarının reometre parametreleri

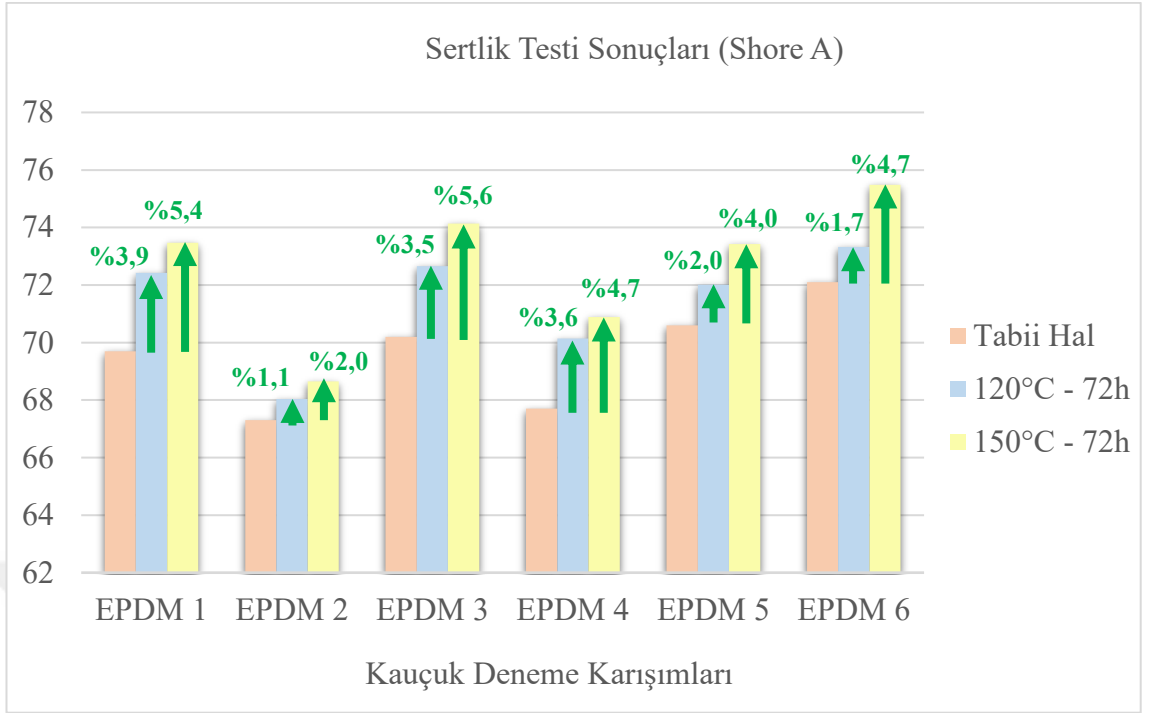
EPDM Karışımları Reometre Test Sonuçları (175 °C de 30 dakika)				
EPDM Numuneleri	M_L (dNm)	M_H (dNm)	ts_2 (dk/sn)	t_{90} (dk/sn)
EPDM 1	3,65	24,34	1,07	4,46
EPDM 2	3,57	23,32	0,71	5,33
EPDM 3	3,77	24,10	1,11	4,17
EPDM 4	3,25	22,17	1,05	4,13
EPDM 5	3,99	24,05	1,00	3,92
EPDM 6	4,05	26,45	0,92	6,78

4.2. Vulkanizasyon Sonrası (Mamul Aşamasında) Yapılan Testlerin Sonuçları

4.2.1. Sertlik test sonuçları

Peroksit ve kükürt vulkanizasyonları ile hazırlanan EPDM numunelerinde öncelikle yaşlandırma öncesi tabii halde ASTM D 2240 standardına göre 5 tekrar yapılarak sertlik testi gerçekleştirilmiştir. Akabinde numuneler 120°C’de 72 saat ve 150°C’de 72 saat havada yaşlandırılarak sertlik testi uygulanmış ve sonuçlar grafiksel olarak Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Bu çalışmada, formülasyonlar oluşturulurken reçetelerin benzer sertlik seviyelerine sahip olması hedeflenmiştir. Ancak yüksek kükürt içeren ve HAF N330

karbon siyahı bulundurulan EPDM 6 formülasyonunda, artan çapraz bağ yoğunluğu sertliğin de artmasıyla sonuçlanmıştır. EPDM 4 ise ikinci kez işlenmesi kaynaklı tüm kükürt vulkanizasyonun bulunduğu reçeteler arasında en düşük seviyede kalmıştır. Ayrıca, numunelerin sertlik değerlerinin, reometre testlerinde elde edilen M_H değişimine paralel olarak değiştiği tespit edilmiştir. Şekil 4.2’de gösterilen 120°C’ deki yaşlandırma sonuçlarına göre, EPDM 1, EPDM 3, EPDM 4 karışımlarında benzer sertlik artışı gözlemlenmiş olup bu durum, koajanın etkinliğinin olmadığını göstermektedir. EPDM 5 ve EPDM 6’da bulunan HAF N 330 karbon siyahı, sertlik artış miktarını azaltmıştır. HAF N 330 polimerle daha güçlü bağlar oluşturduğundan bu da 120 °C’de yaşlanma sonrası sertlik değişiminin daha az olmasını sağlamıştır. Özellikle EPDM 6, HAF N 330 karbon siyahının yanı sıra yüksek koajan ve kükürt içeriği nedeniyle, EPDM 2 peroksit karışımındaki sertlik değişimine en yakın sonucu vermiştir. EPDM 2’de en düşük sertlik değişiminin gözlemlenmesi ise peroksit çapraz bağlarının daha termal kararlı yapıda olduğunu doğrulamaktadır. 150°C’ de yapılan yaşlandırma sonuçlarını incelediğimizde EPDM 2 dışında tüm numunelerde sertlik artışı daha belirgin olmuştur. EPDM 1 ve EPDM 3’te tıpkı 120°C’ de olduğu gibi benzer artış gözlenirken, bunlara kıyasla EPDM 4, EPDM 5 ve EPDM 6’ da sertlik artışı daha azalmıştır. EPDM 2; %2 ile en düşük sertlik değişimini sergilerken bu durum peroksit sisteminin yüksek sıcaklıkta daha stabil çapraz bağ yapısına sahip olduğunu destekler niteliktedir. Özellikle EPDM 5 ve EPDM 6 karışımlarında, 150 °C’de gözlemlenen sertlik değişimlerinin 120 °C’ye kıyasla daha fazla olması, yalnızca karbon siyahının etkisinin sınırlı kaldığını değil, aynı zamanda yüksek sıcaklıkta polimer matrisinin yapısal bozulmasının da belirleyici hale geldiğini göstermektedir. Bu durum, HAF N330’un 120 °C’de sağladığı sertlik stabilitesinin, 150 °C ve üzeri sıcaklıklarda polimerin ısıl dayanımı zayıfladıkça azaldığını ortaya koymaktadır. Bu nedenle, HAF N330’un 120 °C’de sağladığı avantajın, daha yüksek sıcaklıklarda azaldığı söylenebilmektedir.



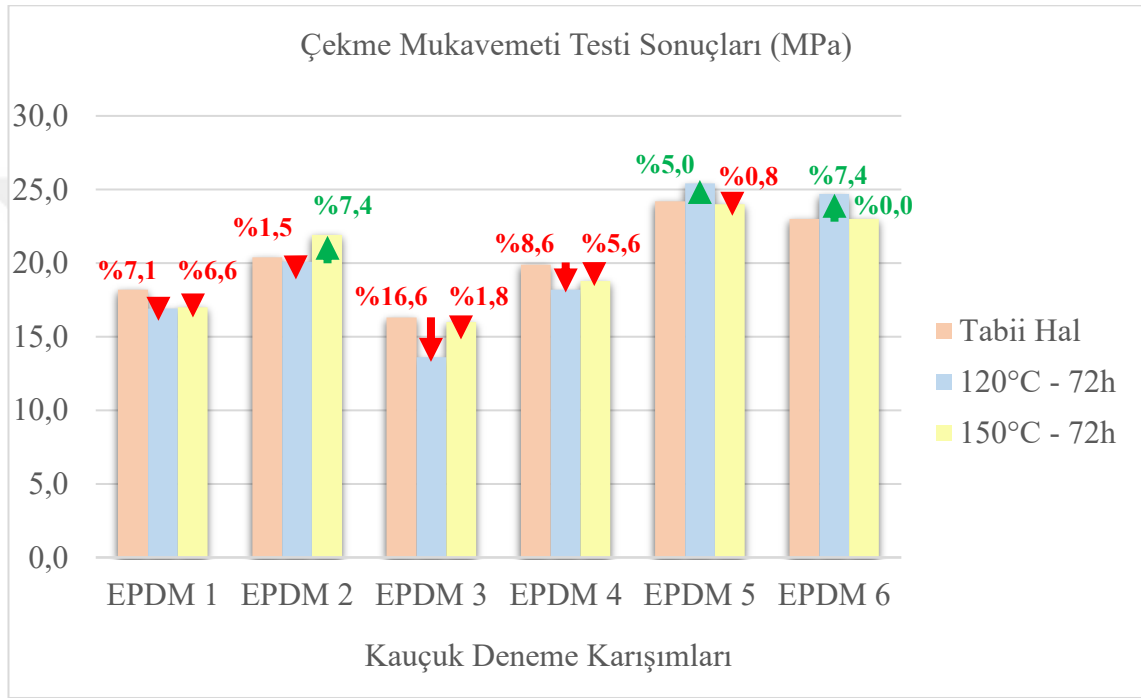
Şekil 4.2. Sertlik ölçüm sonuçları

4.2.2. Çekme mukavemeti test sonuçları

EPDM karışımlarının çekme mukavemeti testi, hazırlanan 5 farklı numune ile ASTM D 412 standardına göre öncelikli olarak tabii halde akabinde ise 120°C’de 72 saat ve 150°C’de 72 saat havada yaşlandırma olarak yapılmıştır. Şekil 4.3’ te gösterilen test sonuçlarına göre, çekme mukavemeti açısından EPDM 5 en yüksek değere sahip olup, EPDM 3 ise numuneler arasında en düşük mukavemet göstermektedir. EPDM 1 ve EPDM 3 kıyaslandığında, TAC50 koajanının kükürt sisteminin düşük çekme performansını %12’ lik bir artışla iyileştirdiği görülmektedir. Aynı zamanda EPDM 4 ‘ ten anlaşılabacağı üzere koajan miktarındaki artış tabii halde çekme mukavemeti değerini yükseltip EPDM 2’ de yer alan peroksit çözümüne yaklaştırmıştır. Bu ikinci kez yapılan karıştırma işlemi kaynaklıdır çünkü hamur daha homojen bir karışım haline gelmiştir. Ancak, özellikle EPDM 5 ve EPDM 6’ da yüksek çekme mukavemeti görülmesinin nedenlerinden biri HAF N330 olarak yorumlanmaktadır. Çünkü karbon siyahı çeşidine göre çapraz bağ yoğunluğu artar ve polimer zincirleri güçlenerek çekme mukavemeti

değeri yükselmektedir. HAF N330' un tanecik boyutu FEF N550' ye kıyasla daha küçük, yüzey alanı ise daha büyüktür. Bu sayede yüksek aşınma direnci ve iyi mekanik mukavemet sağlamak için kullanılan karbon siyahlarından biri olup elde edilen sonuçlar ise bunu doğrulamaktadır. 120°C' deki yaşlandırma sonuçlarını incelediğimizde, EPDM 2' de yer alan peroksit çekme mukavemetini büyük ölçüde korumuş, bu da bize peroksit sisteminin yaşlanmaya karşı daha dirençli olduğunu göstermiştir. Tabii haline kıyasla EPDM 3, %16,6 düşüş göstermesine rağmen, EPDM 1 koajanın etkisiyle bu düşüşü %7,1' e çekerek %57 iyileşme sağlamıştır. Öte yandan EPDM 4' te koajanın miktarının artırılması EPDM 1 ile benzer artışa sebebiyet vermiştir. Bu durumda miktarın bu noktada etkin olmadığını söylemek mümkündür. HAF N330 karbon siyahı kullanılan EPDM 5 ve EPDM 6' da ise diğer formülasyonlara kıyasla çekme mukavemetinde düşme değil, yükselme eğilimi görülmektedir. HAF N330, FEF N550'ye kıyasla daha küçük parçacık boyutuna ve daha yüksek yüzey alanına sahip olduğundan daha iyi karbon-kauçuk etkileşimi ve çapraz bağ stabilitesi sağlayarak 120°C'de çekme mukavemetinin artmasına katkı sağlamıştır. Bu durum, peroksit sistemlerinde olduğu gibi, bağlarının daha kuvvetli yapılar oluşturması sayesinde yüksek sıcaklıklarda daha iyi termal direnç sağlanması ile ilişkilendirilebilir. 150 °C'de yapılan yaşlandırma sonrası EPDM 2 numunesinde gözlemlenen çekme mukavemeti artışı, formülasyonda yer alan TAC 50' nin reaktif kalan fonksiyonel gruplarının, peroksit bozunması sonucu oluşan serbest radikallerle yeniden reaksiyona girerek ilave çapraz bağlar oluşturmasından kaynaklanabilir. Bu durum, malzemenin 150 °C'de yaşlanmaya karşı mekanik dayanımını sürdürebildiğini göstermektedir. EPDM 3 numunesinde ise genel beklentinin aksine, 150 °C'de gerçekleştirilen yaşlandırma sonrasında, 120 °C'deki yaşlanma koşullarına göre bir iyileşme görülmüştür. Bu durumun deneysel bir hata kaynaklı olabileceği düşünülerek yaşlanma testi aynı koşullarda tekrarlanmış, ancak eşdeğer sonuçlar elde edilmiştir. Her iki testin sonuçları dikkate alınarak yapılan değerlendirmede, bunun pişirme prosesi ile alakalı olabileceği sonucuna varılmıştır. EPDM 4' e baktığımızda EPDM 1 ile tıpkı 120°C' de olduğu gibi benzer sonuçlar verdiği görülmektedir. Bu da yalnızca koajan miktarındaki değişikliğin performans üzerinde belirleyici bir etkiye sahip olmadığını yeniden ortaya koymaktadır. Buna karşılık çekme mukavemeti testi EPDM 5' te az kayıpla EPDM 6'da ise kayıpsız olarak sonuçlanmıştır.

Özellikle EPDM 6’da mukavemet kaybı olmaması, HAF N330 karbon siyahının ve formülasyondaki bileşenlerin, yüksek sıcaklıkta stabilitesini peroksitler gibi koruduğunu düşündürmektedir. ASTM D2000 kauçuk standardına göre kauçukların yaşlandırma sonrası çekme mukavemetinde en fazla %25 azalma kabul edilir. Bu çalışma sonucunda ise yaşlandırma sonrası çekme mukavemet değerlerinin beklenen sınırlar içinde kaldığı tespit edilmiştir.

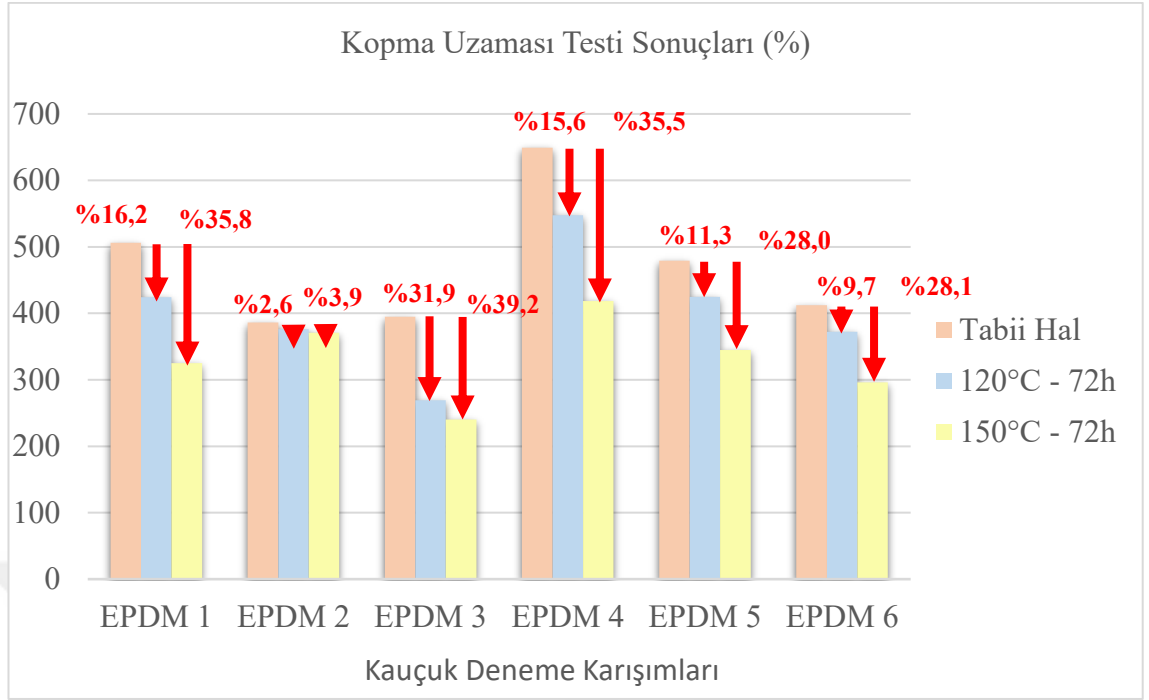


Şekil 4.3. Çekme mukavemeti ölçüm sonuçları

4.2.3. Kopma uzaması test sonuçları

EPDM bazlı 6 farklı kauçuk karışımının kopma uzaması testi ASTM D 412 standardına göre 5 numune ile yapılmış ve testler üç farklı durumda gerçekleştirilmiştir: Tabii halde, 120°C’de 72 saat ve 150°C’de 72 saat havada yaşlandırma. Elde edilen sonuçlar ise Şekil 4.4’ te gösterilen grafiğe işlenmiştir. Buna istinaden, ilk olarak tabii hallerinde kopma uzaması değerlerinin EPDM 2 ve EPDM 3’ te benzer sonuçlar verdiğini söylemek mümkündür. Koajanın etkisini incelemek için EPDM 3 ve EPDM 1 karşılaştırıldığında,

koajanın kopma uzamasında %28'lik bir artış sağladığı tespit edilmiştir. EPDM 4' te ise koajan miktarının artması ile EPDM 1' e göre %28' lik iyileşme görülmektedir. Bunların yanı sıra karbon siyahı dışında aynı formülasyona sahip EPDM 5, EPDM 4' kıyasla %26 kopma uzamasında değer kaybetmiştir. EPDM 6 ise karbon siyahı dışında kükürt miktarındaki artış kaynaklı EPDM 4' e göre %36 azaltma göstermiştir. Buna bağlı olarak EPDM 2, EPDM 3, EPDM 6' nın tabii hallerinde kopma uzama değerlerinin birbirine benzer fiziksel özellikte olduğunu söylemek mümkündür. 120°C'de 72 saat havada yaşlandırma sonucunda kopma uzaması performansında EPDM 2 en düşük azalma gösterirken, EPDM 3' te oluşan uzama kaybı, EPDM 1 ve EPDM 4 'de TAC50 koajan sayesinde gerilemiş ve ortalama %50 daha az kopma uzamasında kayıp oluşmuştur. Buna istinaden koajanın 120°C'de kopma uzaması kaybını azalttığı ancak miktar artışının bir büyük bir etkisinin olmadığını söylemek mümkündür. HAF N 330 karbon siyahı elastomerin aşınma direncini artırarak kopma uzaması üzerinde belirgin bir etkisi vardır. Ayrıca, daha fazla sertlik sağlayarak, malzemenin elastikiyetini bir miktar azaltır. Bununla birlikte, HAF N 330'un bu etkisi, özellikle 120°C'de ve 150°C'deki performansı artıracak şekilde önemlidir. Bu sebeple EPDM 5 ve EPDM 6, peroksitin yer aldığı EPDM 2 'ye en yakın kopma uzama kayıplarını ortaya koymuştur. Ayrıca EPDM 6' da bulunan yüksek kükürt içeriğiyle neticesinde çapraz bağlar arasında daha güçlü bir yapı oluşarak daha dayanıklı bir malzeme sağlanmaktadır. Bu da EPDM 5 ile aralarında az da olsa fark olmasına yol açmaktadır. Bunun akabinde yapılan 150°C'de 72 saat havada yaşlandırmada, peroksit sistemi, zincir esnekliğini en iyi koruyan yapı olarak öne çıktığından EPDM 2'nin en düşük kopma uzaması kaybı sergilediği gözlemlenmiştir. EPDM 1, EPDM 3, EPDM 4 ise benzer kopma uzaması kayıplarına ulaşmış ve koajan eklenmesi ile miktar artışının, bu formülasyonlar için 150°C'de etkisini kaybettiği ortaya konmuştur. HAF N 330 kaynaklı EPDM 5 ve EPDM 6 'da bulunan kopma uzaması kayıplarının peroksitin yer aldığı EPDM 2 dışındaki formülasyonlara göre iyileştiği görülmektedir. Ancak EPDM 6' da yer alan kükürt miktarındaki artış etkisini 150°C'de kaybetmiş ve EPDM 5 ile EPDM 6 benzer sonuçlar vermiştir.

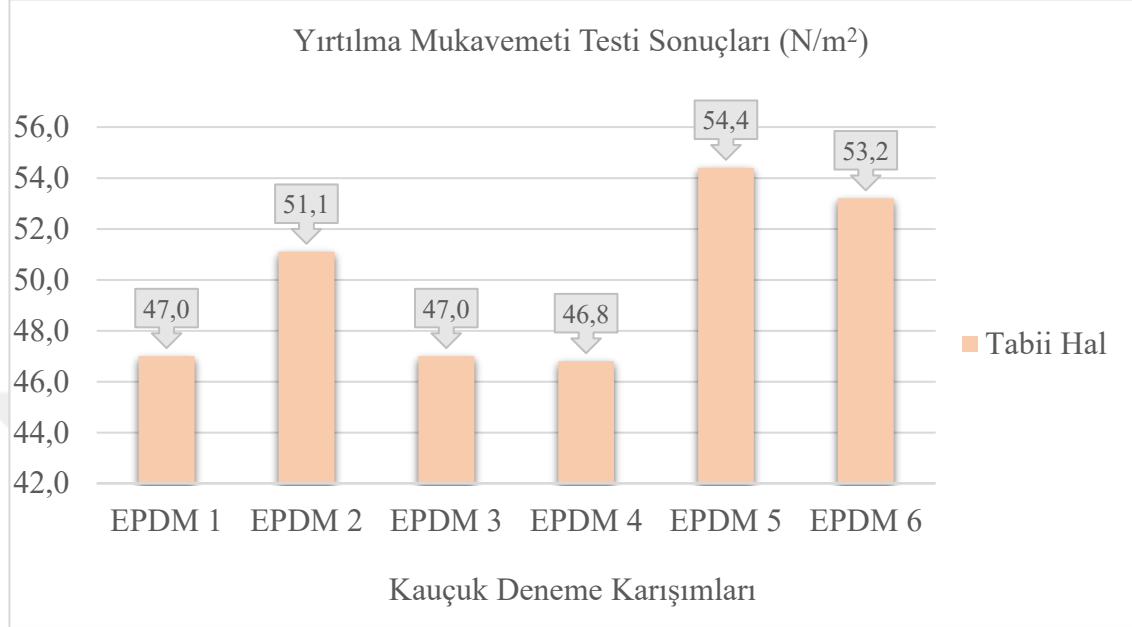


Şekil 4.4. Kopma uzaması ölçüm sonuçları

4.2.4. Yırtılma mukavemeti test sonuçları

EPDM kauçuk karışımları üzerinde yapılan yırtılma mukavemeti testleri, ASTM D 624 standardına uygun olarak 5 numune ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.5’ te yer alan test çıktıları değerlendirildiğimizde EPDM 1, EPDM 3 ve EPDM 4’ten benzer sonuçlar elde edilmesi, FEF N550 karbon siyahı kullanımında koajan eklenmesinin ve miktarının artırılmasının yırtılma mukavemeti üzerinde etkili olmadığını göstermektedir. Daha küçük parçacık boyutuna ve daha yüksek yapısallığa sahip olan HAF N 330, kauçuk matrisine daha iyi dağılır ve daha güçlü kimyasal bağlar oluşturarak daha yüksek yırtılma mukavemeti sağlar. Ayrıca HAF N 330’ un koajan ile birleşimi daha iyi polimer-dolgu etkileşimi sağlayarak mukavemeti artışına sebep olabilir. Buna bağlı olarak HAF N 330 ve koajan içeren EPDM 5 ve EPDM 6’nın yırtılma mukavemeti değerleri diğer tüm kükürt vulkanizasyonlu formülasyonlardan daha yüksek elde edilmiştir. Ayrıca, peroksit ile vulkanize edilen EPDM 2, FEF N 550 karbon siyahı içeren formülasyonlar arasında

en iyi sonucu vermiştir. Bu bulgular, karbon siyahı türü ve kürleme ajanlarının, EPDM kauçuklarının mekanik özelliklerini doğrudan etkilediğini göstermektedir.

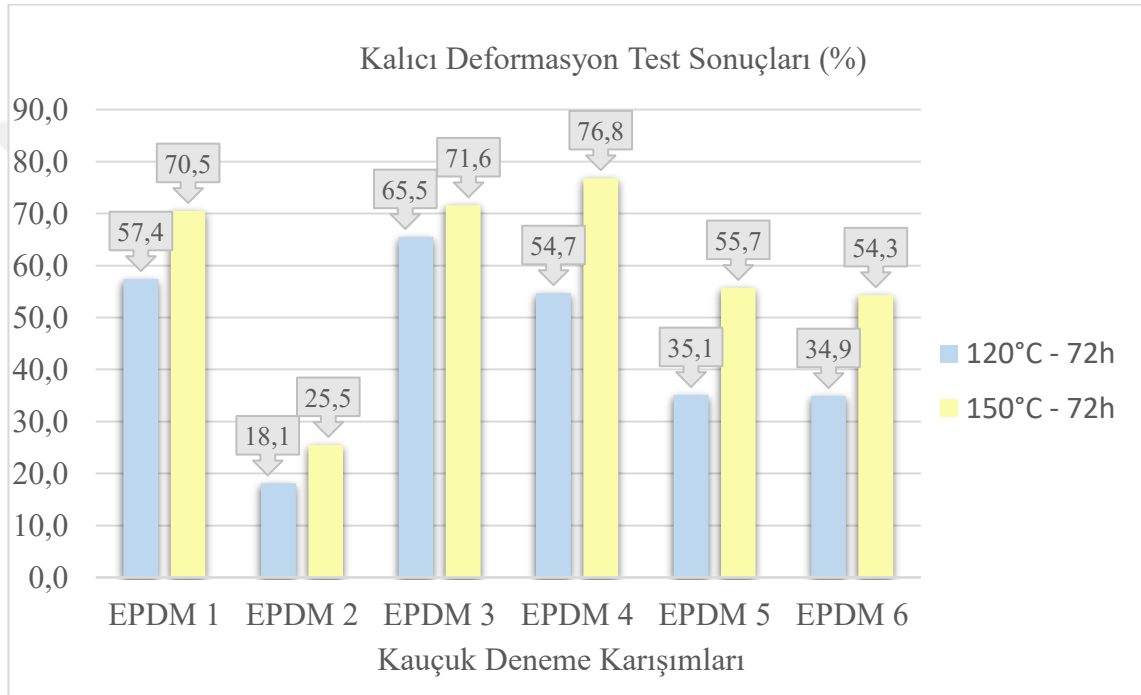


Şekil 4.5. Yırtılma mukavemeti ölçüm sonuçları

4.2.5. Kalıcı deformasyon test sonuçları

Farklı EPDM kauçuk bileşimleri için ISO 815-1 standardına göre 5 numune ile yapılan kalıcı deformasyon (compression set) test sonuçları, formülasyon içeriğinin termal deformasyon davranışı üzerindeki etkilerini ortaya koymuştur. Şekil 4.6' da yer alan verilere göre, 120 °C ve 150 °C'de 72 saat boyunca uygulanan testlerde, peroksit ile vulkanize edilen tek karışım olan EPDM 2, her iki sıcaklıkta da en düşük kalıcı deformasyon değerlerine sahip olarak en iyi termal geri dönüş performansını göstermiştir. Koajanın bulunmadığı EPDM 3 ile EPDM 2 karşılaştırıldığında; EPDM 2'de peroksit kürleme sistemi ve koajanın birlikte çalışmasıyla oluşan C–C bağları, yapıya yüksek sıcaklıklarda daha fazla ısı dayanımı ve kalıcı deformasyona karşı direnç kazandırırken; EPDM 3'te күкүрт sistemi ve koajan eksikliği nedeniyle oluşan daha zayıf C–S–C bağları yüksek sıcaklıkta parçalanarak deformasyonu artırmaktadır. Buna bağlı olarak EPDM 3'ün kalıcı deformasyonu EPDM 2'ye kıyasla çok yüksektir. EPDM 1, EPDM 3, EPDM

4 ise benzer sonuçlar ortaya koyduğundan kükürt vulkanizasyonuna bu formülasyonlarda koajan eklenmesi ya da miktar artışının kalıcı deformasyonu etkilemediği sonucu çıkmaktadır. Buna karşılık, EPDM 5 ve EPDM 6, HAF N330 tipi karbon siyahı içeren karışımlar benzer sonuçlar verip, FEF 550 tipi karbon siyahı içeren formülasyonlara kıyasla daha iyi termal performans sergilemiştir. Bu durum, HAF siyahının yüksek yüzey alanı ve takviye kabiliyeti ile kalıcı deformasyona karşı daha dirençli bir yapı sağladığını göstermektedir.



Şekil 4.6. Kalıcı deformasyon ölçüm sonuçları

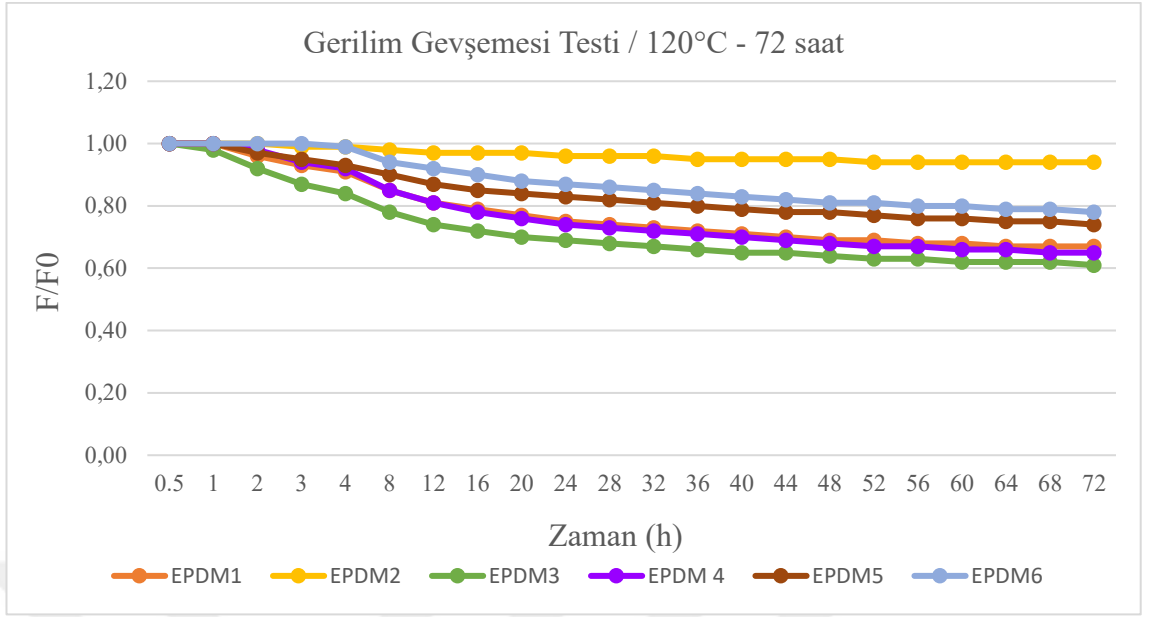
4.3. Malzeme Ömür (Gerilim Gevşemesi) Testlerinin Sonuçları

Gerilim gevşemesi testleri, farklı kürleme sistemlerine ve içeriklere sahip EPDM bileşiklerinin belirli sıcaklık altında elastikiyetini koruma performanslarını değerlendirmek amacıyla, SAE J2979 standardına uygun olarak 5 numune ile 120 °C ve 150 °C’de 72 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’ deki test sonuçlarına göre peroksit kürleme sistemine sahip olan EPDM 2 numunesi, her iki sıcaklıkta da en düşük gevşeme oranını göstererek elastikiyetini en iyi koruyan

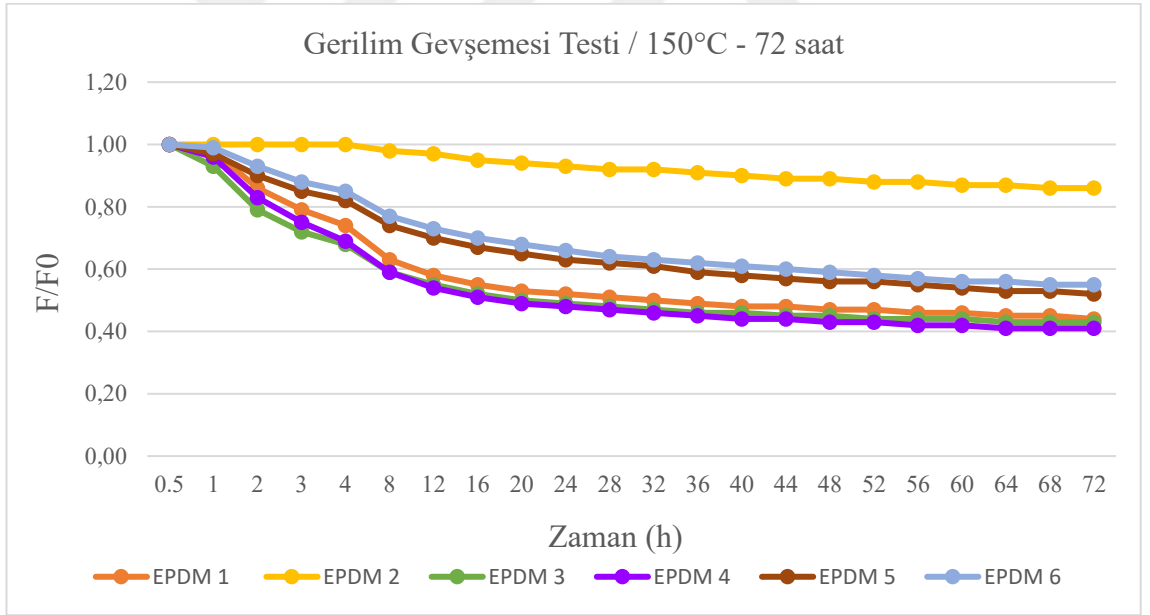
formülasyon olmuştur. Bu durum, peroksit sistemlerinin özellikle yüksek sıcaklık dayanımı açısından kükürt sistemlerine kıyasla üstün performans sunduğunu doğrulamaktadır. Kükürt kür sistemine sahip olan EPDM 1, EPDM 3 ve EPDM 4 numunelerinde ise daha belirgin bir gevşeme gözlenmiş, özellikle koajan içermeyen EPDM 3 numunesi yüksek oranda elastikiyet kaybı göstermiştir. EPDM 1 ve EPDM 4 numunelerinde ise koajan miktarının etkisiyle gevşeme performansı EPDM 3'e göre az miktarda iyileşmiştir. Ancak bu formülasyonlar özelinde koajan eklenmesi ya da miktar artışının çok fazla etkili olmadığı gözlemlenmiştir. EPDM 5 ve EPDM 6 numuneleri, HAF N330 tipi karbon siyahı ve koajan içeriği sayesinde kükürt sistemiyle kürlenmiş olmalarına rağmen, gevşeme dirençlerini artırarak peroksit sistemine yaklaşan bir performans sergilemiştir. Özellikle EPDM 6 numunesinde, EPDM 5'e kıyasla artan kükürt miktarıyla gerilim gevşemesi sonuçları bir miktar iyileşmiştir. Sonuç olarak Çizelge 4.2' den de görüldüğü üzere EPDM 6, iki sıcaklıkta da sırasıyla %22 ve %45' lik değişim ile EPDM 2 peroksit sisteminde sırasıyla gerçekleşen %6 ve %14'lük değişime en yakın alternatif bir formülasyon olarak öne çıkmaktadır. EPDM 6'nın ardından, EPDM 5'te gözlemlenen sırasıyla %26 ve %48'lik değişimler doğrultusunda, EPDM 5'in de tıpkı EPDM 6 gibi alternatif bir kullanım potansiyeli taşıdığı söylenebilir.

Çizelge 4.2. Gerilim gevşemesi % değişim miktarları

	EPDM kauçuk karışım formülasyonları - % Değişim					
Test Koşulları	EPDM 1	EPDM 2	EPDM 3	EPDM 4	EPDM 5	EPDM 6
120°C - 72 saat	33	6	39	35	26	22
150°C - 72 saat	56	14	57	59	48	45



Şekil 4.7. 120°C - 72 saat gerilim gevşemesi ölçüm sonuçları



Şekil 4.8. 150°C - 72 saat gerilim gevşemesi ölçüm sonuçları

5. SONUÇ

Bu tez çalışmasında, EPDM esaslı kauçuk bileşiklerinde peroksit vulkanizasyonuna alternatif olarak kükürt kürleme sistemlerinin uygulanabilirliği araştırılmış; bu doğrultuda uygun formülasyonların geliştirilmesi amaçlanmıştır. Çalışma kapsamında, kürleme sistemi, karbon siyahı ve koajan ilavesi açısından farklılık gösteren toplam altı adet EPDM formülasyonu tasarlanmıştır. Belirlenen reçetelere göre deneme karışımları önce Banbury mikseri, ardından açık mil yöntemi kullanılarak üretilmiştir.

Hazırlanan karışımların reolojik özellikleri vulkanizasyon öncesi reometre ile belirlenmiş; vulkanize numunelerde sertlik, çekme ve yırtılma mukavemeti, kopma uzaması değerleri incelenmiş; ardından 120°C ve 150°C'de 72 saat yaşlandırılan numunelerde fiziksel değişimler analiz edilmiştir. Kalıcı deformasyon testleriyle elastomerlerin şekil değiştirme eğilimleri ve gerilim gevşemesi testleriyle uzun dönem performans ile ömür tahmini yapılmıştır.

Reometre testleri sonucunda, M_L , M_H , ts_2 ve t_{90} gibi temel kürleme parametreleri belirlenmiş ve koajan katkısının işlenebilirlik ile mekanik dayanım üzerinde önemli etkiler yarattığı saptanmıştır. Özellikle EPDM 6 numunesinde, HAF N330 karbon siyahı kullanımı ve koajan miktarının artırılmasıyla, en düşük M_L (düşük viskozite) ve en yüksek M_H değerleri elde edilmiştir; bu durum, yüksek elastikiyet ve yoğun ağ yapısı oluştuğunu göstermektedir. t_{90} süreleri 4–5 dakika aralığında değişmiş olup, EPDM 6 numunesi 6,78 dakika ile en uzun kürleşme süresine sahip olmuştur.

Fizikomekanik testlerde, tüm karışımlarda yaşlanma sonrası sertlik artışı kaydedilmiş, en yüksek sertlik değerleri EPDM 6 numunesinde gözlemlenmiştir. 120°C ve 150°C yaşlandırma koşulları altında, EPDM 2 peroksit karışımı en düşük sertlik değişim oranları gösterirken EPDM 5 ve EPDM 6 ise bu sisteme en yakın performansı sergilemiştir. Çekme mukavemeti sonuçlarına göre, EPDM 2 ve EPDM 6 karışımları yaşlanmaya karşı yüksek direnç göstermiştir. Özellikle EPDM 6, 150°C'de çekme mukavemetinde bir düşüş yaşanmamıştır. Yırtılma mukavemetini ise karbon siyahı türü ve kürleme türünün

doğrudan etkilediği görülmüştür. EPDM 5 ile EPDM 6, HAF N330 ve koajan dolayısıyla yüksek mukavemet sağlarken FEF N550 içeren karışımlarda bu alt seviyede kalmıştır.

Kopma uzaması değerlendirmelerinde, EPDM 2 karışımı yüksek sıcaklık stabilitesi açısından üstün performans sergilemiş; EPDM 5 ve EPDM 6 karışımları ise yaşlandırma sonrası belirli düzeyde azalma göstermelerine rağmen dengeli özellikler sunmuştur. Buna karşılık, EPDM 1, EPDM 3 ve EPDM 4 karışımları yaşlanma sonrası belirgin performans kayıpları göstermiştir. Bu da bize kükürt sisteminin yüksek sıcaklıklarda bağ kırılmalarına neden olarak geri dönüşüm sürecini başlattığını kanıtlamaktadır.

Gerilim gevşemesi ve kalıcı deformasyon testleri neticesinde, EPDM 5 ve EPDM 6 karışımlarının, 120°C ve 150°C test koşullarında peroksit sistemine yakın davranış sergilediği belirlenmiştir. Özellikle 120°C’de EPDM 6 ön plana çıkarken, 150°C’de EPDM 5 ve EPDM 6’nın performansları birbirine yaklaşmıştır. Bu sonuçlar, koajan miktarı ve karbon siyahı tipi gibi formülasyon parametrelerinin elastomer malzemelerin uzun dönem mekanik performansları üzerinde doğrudan etkili olduğunu göstermiştir.

Genel olarak, çalışmada elde edilen bulgular, peroksit esaslı vulkanizasyonun yüksek sıcaklık stabilitesi ve mekanik dayanım açısından üstünlük sağladığını, ancak uygun formülasyon değişiklikleri ile kükürt kürleme sistemlerinde de benzer performansların elde edilebileceğini göstermiştir. Özellikle koajan ve kükürt miktarının artırılması ile HAF N330 tipi karbon siyahının kullanımı, kükürt vulkanizasyonlu EPDM karışımlarında peroksit sistemine yakın gevşeme ve fizikomekanik özellikler sağlamak için etkili bir strateji olarak öne çıkmıştır.

Sonuç olarak, EPDM 5 ve EPDM 6 numaralı karışımlar, hem 120°C hem de 150°C yaşlandırma koşullarında, işlenebilirlik, mekanik dayanım ve uzun vadeli performans açısından en başarılı sonuçları vermiştir. Bu doğrultuda, nihai ürün uygulamaları için EPDM 5 ve EPDM 6 karışımları, kullanım koşullarına ve hedeflenen mekanik performans gerekliliklerine göre optimize edilerek, yüksek sıcaklıkta çalışan sistemlerde tercih edilebilir niteliktedir.

KAYNAKLAR

- Abtahi, M., Bakhshandeh, G. R., & Darestani Farahani, T. (2006). Effect of TAC (triallyl cyanurate) on curing characteristics and mechanical properties of silica filled EPDM rubber. *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, 45(2), 183–189. <https://doi.org/10.1080/03602550500373675>
- Akdeniz, H. (2003). Peroksitle Pişen Lastik Reçetelerinde Koajan Kullanım Prensipleri. *Kauçuk Derneği Dergisi*, 11–13.
- Akyüz, S. (2020). *Tabii kauçuk (NR) / stiren bütadien kauçuk (SBR) esaslı burçların üretimi ve test yöntemleri*. Bursa Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Al-nesrawy, S. H., Al-maamori, M., & Jappor, H. R. (2016). Effect of temperature on rheological properties of sbr compounds reinforced by some industrial scraps as a filler. *Int. J. Chem. Sci*, 14(3), 1285–1295.
- Ashter, S. A. (2014). *Thermoforming of Single and Multilayer Laminates*. EMD Millipore Corporation. <https://doi.org/10.1016/c2012-0-02821-9>
- Avcı, H. A. (2019). *Kısa elyaf takviyeli EPDM kompozitleri - reolojik ve dinamik özelliklerinin incelenmesi*. Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Bakiler, G. (2012). *Preparation of rubber blends and their composites and investigation of their properties*. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Bedel, F. N. (2021). *Peroksit vulkanizasyon sistemli etilen propilen dien kauçuk karışımlarının reolojik ve mekanik özelliklerini etkileyen faktörlerin incelenmesi*. Bursa Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Bhatia, S. C., & Goel, A. (2019). *Rubber Technology Volume I-II*.
- Boşnak, B. (2010). *Kauçuktan yarı mamül üretim teknolojileri*. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Brentin, R., & Sarnacke, P. (2011). *Rubber Compounds: A Market Opportunity Study*. Omni Tech International LTD.
- Çağrı, Ç. (2005a). Kükürt ve Peroksitli Vulkanizasyon Sistemlerinin HNBR Elastomeri Üzerindeki Etkileri. *Kauçuk Derneği Dergisi*, 24–28.
- Çağrı, Ç. (2005b). Proses kolaylaştırıcıların kauçuk endüstrisindeki önemi. *Kauçuk Derneği Dergisi*, 24–36.
- Callister, W. D., & Rethwisch, D. G. (2015). *Fundamentals of Material Science and Engineering an integrated approach*. John Wiley & Sons, Inc.
- Cardarelli, F. (2018). *Materials Handbook A Concise Desktop Reference, Second Edition*. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-1-84628-669-8>
- Çavdar, S., Özdemir, T., & Usanmaz, A. (2009). Mechanical, Vulcametric, and Thermal Properties of the Different 5-ethylidene 2-norbornene Content of Ethylene-Propylene-Diene-Monomer Vulcanized with Different Types and Compositions of Peroxides. *Journal of Applied Polymer Science*, 116(5), 2658–2667. <https://doi.org/10.1002/app>
- Cengiz, S. C. (2019). *EPDM elastomerlerinin gerilme durulma davranışlarını kontrol eden parametrelerin belirlenmesi*. Hacettepe Üniversitesi Lisansüstü, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Ciesielski, A. (1999). *An Introduction to Rubber Technology*. Rapra Technology Limited.
- Çiftçi, S., Köprü, İ., & Yetkin, S. H. (2023). Etiliden Norboren (ENB) Oranın Etilen-

- Propilen-Dien-Monomer (EPDM) Kauçuğun Mekanik, Reolojik ve Fiziksel Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi. *Alfa Mühendislik ve Uygulamalı Bilimler Dergisi*, 1(1), 10–16.
- Dağdeviren Akan, G. (2022). *Farklı vulkanizasyon sistemlerinin EPDM kauçukların pişme etkinliğine, fiziksel ve dinamik özelliklerine etkilerinin incelenmesi*. İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü.
- Datta, R. N. (2002). Rubber Curing Systems. İçinde *Rapra Review Reports* (C. 12, Sayı 12). Rapra Technology Ltd.
- Dengiz Oral, D. (2014). *Kauçuk Malzemeler*.
- Dick, J. S. (2020). *Rubber Technology: Compounding and Testing for Performance (Third Edition)*. Hanser.
- Dikicier, E. (2013). *Doğal kauçuk/kloropren esaslı silecek lastiği malzemelerinin hazırlanması ve karakterizasyonu*. Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Dluzneski, P. R. (2001). Peroxide Vulcanization of Elastomers. *Rubber Chemistry and Technology*, 74 (3), 451–492. <https://doi.org/10.5254/1.3547647>
- Dorigato, A., Rigotti, D., & Fredi, G. (2023). Recent advances in the devulcanization technologies of industrially relevant sulfur-vulcanized elastomers. İçinde *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research* (C. 6, Sayı 3, ss. 288–309). KeAi Communications Co. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2022.11.003>
- Durmuş Başdemir, Y. (2022). *Karbon siyahı tipinin ve vulkanizasyon sisteminin yeni nesil etilen propilen dien monomer (EPDM) elastomerlerinin statik ve dinamik mekanik özelliklerine etkisi*. Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Erbek Cömez, E., & Öztürk, S. (2023). Farklı Akseleratör Grupları için EPDM Karışımlarının Reolojik, Mekanik ve Isıl Yaşlandırma Değerlerinin İncelenmesi. *Uluslararası Mühendislik Araştırma ve Geliştirme Dergisi*, 15(2), 654–664. <https://doi.org/10.29137/umagd.1244697>
- 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*. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Ertan, R. (2024). *Otomotiv Mühendisliğinde Malzeme Seçimi*.
- Farrokhpay, S. (2023). *Advanced Elastomeric Materials*. Arcler Press.
- Franta, I. (1989). *Elastomers and Rubber Compounding Materials*. Publishers of Technical Literature.
- Gobbi, V. G., da Silva, T. G., Cunha, M. S., Mendonça, T. dos S., Gobbi, V. G., da Silva Moreira Thiré, R. M., & Mendonça, R. H. (2020). Comparative study among TMTD, TBZTD, and ZBEC accelerators in isobutylene-isoprene elastomer vulcanization. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(33). <https://doi.org/10.1002/app.48965>
- Göksüzöğlu, M. (2014). *Karbon siyahı çeşidi ve miktarının, doğal kauçuk/bütadien kauçuk karışımının reolojik, mekanik ve termomekanik özellikleri üzerine etkisi*. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Güleç, B. (2022). *Doğal kauçuklarda çapraz bağ yoğunluğunun statik ve dinamik özellikler üzerindeki etkilerinin incelenmesi*. Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Güler, E. (2021). *Otomotivde kullanılan AEM (etilen akrilik monomer) kauçuk hava hortumlarının ekstrüzyon ve otoklav parametrelerinin optimizasyonu*. Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

- Güler, F. (2019). *Farklı polietilenlerin peroksitle çapraz bağlanmasına rijit koajanların etkisi*. Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Hanhi, K., Poikelispää, M., & Tirilä, H.-M. (2007). *Elastomeric Materials*.
- Hannifin, P. (2007). *Parker O-Ring Handbook*. Lexington: Parker Hannifin Corporation.
- Hashim, A., & Akiba, M. (1997). Vulcanization and Crosslinking in Elastomers. *Polimer Science*, 22(3), 475–521. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(96\)00015-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(96)00015-9)
- Henning, S. K., & Costin, R. (2005). *Fundamentals of Curing Elastomers with Peroxides and Coagents I: Coagent Structure-Property Relationships*. www.crayvalley.com
- Industry, Q. Y. (2025). *Technical Data Sheet*. Qingdao YLSCH Industry. <http://www.ylsch-rbb.com/>
- International, A. (2020). *Standard test method for tear strength of conventional vulcanized rubber and thermoplastic elastomers (ASTM D624)*.
- International, A. (2022). *Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers — Tension (ASTM D412)*.
- ISO. (2011). *Rubber, vulcanized or thermoplastic — Accelerated ageing and heat resistance tests (ISO 188)*.
- Karaağaç, B. (2017). Peroksit Vulkanizasyonu. *Kauçuk Derneği Dergisi*, 78–86.
- Kent, J. A., Bommaraju, T. V., & Barnicki, S. D. (2017). *Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-52287-6>
- Ketikis, P., Ketikis, I., & Tarantili, P. A. (2023). The effect of cross-linking system and reinforcement on the cross-linking reaction of peroxide vulcanized ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM) matrix. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 60(11), 801–815. <https://doi.org/10.1080/10601325.2023.2265974>
- Kim, S. M., & Kim, K. J. (2014). Effect of zinc ion containing ZDBC on the vulcanization and mechanical properties of silica filled natural rubber. *İçinde Polymer (Korea) (C. 38, Sayı 3, ss. 406–410)*. <https://doi.org/10.7317/pk.2014.38.3.406>
- Klingender, R. C. (2008). *Handbook of Specialty Elastomers*. Taylor & Francis Group.
- Koç, A. (2019). *EPDM kauçuk karışımlarının kükürt vulkanizasyon sistemlerinde kullanılan hızlandırıcıların reolojik ve mekanik özelliklere etkisinin incelenmesi*. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Koltzenburg, S., Maskos, M., & Nuyken, O. (2017). *Polymer Chemistry*. Berlin: Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-49279-6>
- Kor Dayıoğlu, A. (2018). *Vulkanizasyon parametrelerinin doğal kauçukların çapraz bağ yoğunluğu ve malzeme ömrü üzerindeki etkisinin incelenmesi*. Bursa Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kruželák, J., Kvasničáková, A., & Hudec, I. (2020). Peroxide curing systems applied for cross-linking of rubber compounds based on SBR. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 3(3), 120–128. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2020.05.001>
- Kruželák, J., Sýkora, R., & Hudec, I. (2015). Peroxide vulcanization of natural rubber. Part II: Effect of peroxides and co-agents. *Journal of Polymer Engineering*, 35(1), 21–29. <https://doi.org/10.1515/polyeng-2014-0035>
- Kruželák, J., Sýkora, R., & Hudec, I. (2017). Vulcanization of rubber compounds with peroxide curing systems. *Rubber Chemistry and Technology*, 90(1), 60–88.

- <https://doi.org/10.5254/rct.16.83758>
- Mark, J. E., Erman, B., & Roland, M. (2013). *The Science and Technology of Rubber, Fourth Edition*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-394584-6.00001-7>
- Marković, G., & P.M., V. (2017). *Rubber Nano Blends*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-48720-5>
- Massy, J. (2017). *A Little Book about BIG Chemistry*. SpringerBriefs in Materials. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-54831-9>
- Megep. (2011a). *Kimya teknolojisi karbon karaları ve testleri*.
- Megep. (2011b). *Kimya teknolojisi lastik karışımı oluşturma*.
- Megep. (2011c). *Kimya teknolojisi sentetik kauçuk özellikleri ve testleri*.
- Naebetch, W., Junhasavasdikul, B., Saetung, A., Tulyapitak, T., & Nithi-Uthai, N. (2016). Influence of accelerator/sulphur and co-agent/peroxide ratios in mixed vulcanisation systems on cure characteristics, mechanical properties and heat aging resistance of vulcanised SBR. *Plastics, Rubber and Composites*, 45(10), 436–444. <https://doi.org/10.1080/14658011.2016.1244029>
- Öncel, Ş., & Karaağaç, B. (2016). Kauçuk Esaslı Malzemelerde Yaşlanma – Alternatif/Doğal Antioksidanlar. *Kauçuk Derneği Dergisi*, 50–52.
- Oral, A. (2019). *Ligninin nitril kauçuk vulkanizasyonunda koajan olarak değerlendirilmesi*. Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Öztürk, E. (2008). *Farklı kauçuk karışımlarının vulkanizasyonuna hızlandırıcıların etkisi*. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Peltola, P. (2013). *Rubber Extrusion Parameter Optimization*. Tampere University of Applied Sciences.
- Pentocure. (2016). *Technical data sheet*. www.pukhrajzincolet.com
- Popa, G. A. (2011). *Rubber: Types, Properties, And Uses*. Nova Science.
- Rajan, R. (2015). *Studies on peroxide vulcanization of natural rubber*. Cochin University of Science and Technology (CUSAT).
- Rodgers, B. (2021). *Rubber Compounding: Chemistry and Applications, Second Edition*. Taylor & Francis Group.
- Saçak, M. (2014). *Polimer Teknolojisi*.
- Saçak, M. (2015). *Polimer Kimyası*.
- Saldivar-Guerra, E., & Vivaldo-Lima, E. (2013). *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*. John Wiley & Sons, Inc.
- Sariaslan, S. (2017). *EPDM bazlı kauçuk karışımlarına farklı bitkisel yağların etkisinin incelenmesi*. Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Savran, H. Ö. (2001). Elastomer Teknolojisi 2. *Kauçuk Derneği Dergisi*, 14, 178–186.
- Savran, H. Ö. (2008). Yumuşatıcılar. *Kauçuk Derneği Dergisi*, 22–26.
- Schweitzer, P. A. (2006). *Corrosion of Polymers and Elastomers*. Taylor & Francis Group.
- Selçuk, S. E. (2019). *Epokside doğal kauçuğun koajan varlığında vulkanizasyonu*. Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Simon, A., Pépin, J., Deffarges, M.-P., Méo, S., & Berthier, D. (2022). *Understanding the crosslinking processes of a peroxide/TAIC cured FKM*. <https://hal.science/hal-03783971>
- Sommer, J. G. (2014). *Troubleshooting Rubber Problems*. Hanser.
- Soyubol, B. (2006). *Elastomerlerin statik ve dinamik özelliklerinin incelenmesi*. Bursa

- Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Terzioğlu, O. (2021). *Turboşarj hortumları için yüksek sıcaklık ve ortam şartlarına mukavim FKM kauçuk esaslı kompozit malzemeler geliştirilmesi ve karakterizasyonu*. Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Ünal, G. (2018). *Development of an intermediate layer for multilayer hoses used in turbo lines of motor vehicles*. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Uzun, H. (2012). *Mühendisler için malzeme biliminin temel ilkeleri*. İstanbul: Değişim Yayınları.
- Vahapoğlu, V. (2007). Kauçuk Türü Malzemeler I. Doğal Kauçuk. *Karadeniz Teknik Üniversitesi C.B.Ü. Fen Bilimleri Dergisi* 57-70.
- Vahapoğlu, V. (2013). Kauçuk Türü Malzemeler: Sınıflandırma. *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 4, 25-34.
- Visakh, P. M., Thomas, S., Chandra, A. K., & Mathew, A. P. (2013a). *Advanced in Elastomers I Blends and Interpenetrating Networks*. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-20925-3>
- Visakh, P. M., Thomas, S., Chandra, A. K., & Mathew, A. P. (2013b). *Advances in Elastomers II Composites and Nanocomposites*. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-20928-4>
- Wang, H., Ding, Y., & Zhao, S. (2016). Effects of co-agents on the properties of peroxide-cured ethylene-propylene diene rubber (EPDM). *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 55(5), 433–444. <https://doi.org/10.1080/00222348.2016.1151630>
- White, J. R., & De, S. K. (2001). *Rubber Technologist's Handbook*. Rapra Technology Limited.
- Zou, H., Qiu, G., Liu, G., Soddemann, M., & Xu, J. (2020). A Novel Approach to Investigating Effect of Sulfur as a Coagent on the Quasi-Static and Cyclic-Dynamic Fatigue Properties of Peroxide Cured EPDM. *Polymer Engineering and Science*, 60(3), 455–463. <https://doi.org/10.1002/pen.25300>