

Bio-Kökenli Etilen-Propilen-Dien Kauçuğu Kullanılarak Nitrozamin İçermeyen
Kauçuk Karışımının Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu

Semih Şaşmaz

DOKTORA TEZİ

Polimer Bilim ve Teknolojisi Anabilim Dalı

Mart 2022

Development and Characterization of Nitrosamine-Free Rubber Compounds
Using Bio-Based Ethylene-Propylene-Diene Rubber

Semih Şaşmaz

DOCTORAL DISSERTATION

Department of Polymer Science and Technology

March 2022

Bio-Kökenli Etilen-Propilen-Dien Kauçuğu Kullanılarak Nitrozamin İçermeyen
Kauçuk Karışımının Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu

Semih Şaşmaz

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Polimer Bilim ve Teknolojisi Anabilim Dalı
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Macid Nurbas

Mart 2022

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Macid NURBAŞ danışmanlığında hazırlamış olduğum “Bio-Kökenli Etilen-Propilen-Dien Kauçuğu Kullanılarak Nitrozamin İçermeyen Kauçuk Karışımlarının Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu” başlıklı DOKTORA tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallarına uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallarına uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallarına göre sunduğumu beyan ederim. 29.03.2022

Semih ŞAŞMAZ

ÖZET

Tez kapsamında, yenilenebilir kaynaklardan biri olan şeker kamışından üretilmiş olan etanol ile sentezlenen etilen-propilen-dien (EPDM) elastomeri kullanılarak nitrozamin içermeyen/oluşturmayan kauçuk karışım formülasyonu geliştirme ve karakterizasyonu çalışmaları yapılmıştır. Karışımlar laboratuvar ortamında açık karıştırıcı kullanılarak hazırlanmış ve vulkanizatlar uygun kalıplar ve karışımların reolojik özellikleri göz önünde bulundurularak vulkanize edilmiştir. Karışımların reolojik özellikleri hareketli kafalı reometre, viskozimetre ve kauçuk proses analizi cihazları kullanılarak; fiziksel ve mekanik özellikleri çekme test cihazı, sertlik cihazı, dönen silindirik tambur aşınma cihazı kullanılarak karakterize edilmiştir. Yaşlandırma süreçleri için de etüv cihazı ile dizel ve etilen-glikol/su sıvıları kullanılmıştır. İlk aşamada petrol kökenli ve yenilenebilir kaynak kökenli etanol ile sentezlenen EPDM elastomerinin kullanıldığı karışımlar laboratuvar ortamında hazırlanmış olup reolojik, fiziksel, mekaniksel ve yaşlandırma sonrası özelliklerin karşılaştırılması yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda iki kaynaktan elde edilen etanolün özelliklerinin vulkanizatların özelliklerini değiştirmedeği ve yenilenebilir kaynak kökenli EPDM elastomerinin karışımlarda performans kaybı olmadan kullanılabildiği raporlanmıştır. Bir sonraki aşamada farklı yüzey alanlarına sahip karbon siyahlarının türünün ve miktarının karışımların özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiş ve karışım özelliklerinin karbon siyahının türüne ve miktarına kesin bir şekilde bağlı olduğu ortaya konulmuştur. Bir diğer aşamada çöktürülmüş silika, kaolin ve talk beyaz dolgularının karışım özelliklerine ve yaşlanma performansına etkileri incelenmiştir. Silikanın diğer beyaz dolgulara kıyasla karışım özelliklerine daha fazla etki ettiği görülmüştür. Son aşamada ise vulkanizasyon sistemi üzerine çalışma yapılmış olup, karışımlar özelliklerinin çinko dialkil ditiofosfat (ZBOP), 2-merkaptobenzotiazol ve kükürte bağlı olarak değişimi analiz edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Yenilenebilir, EPDM, elastomer, nitrozamin, ZBOP ve kauçuk karışım geliştirme

SUMMARY

In this thesis, nitrosamine-free/non-forming rubber compound formulation development and characterization studies were carried out by using ethylene-propylene-diene (EPDM) elastomer synthesized with ethanol produced from one of the renewable resources, sugar cane. The compounds were prepared using an open mill mixer in the laboratory and the vulcanizates were vulcanized by using suitable molds considering the rheological properties of the compounds. The rheological properties of the compounds were determined by using moving die rheometer, viscometer and rubber process analysis devices. The physical and mechanical properties were characterized using universal tensile tester, a hardness tester, and a rotating cylindrical drum abrasion device. For the aging processes, diesel and ethylene-glycol/water liquids were used with an oven. In the first stage, compounds using EPDM elastomer synthesized with petroleum-based and renewable source-based ethanol were prepared in the laboratory and the rheological, physical, mechanical, and post-aging properties were compared. As a result of the studies, it has been reported that the properties of ethanol obtained from two sources do not change the properties of vulcanizates and that EPDM elastomer from renewable sources can be used in compounds without loss of performance. In the next step, the effects of the type and amount of carbon blacks with different surface areas on the properties of the compounds were investigated and it was revealed that the compound properties were strictly dependent on the type and amount of carbon black. In another step, the effects of precipitated silica, kaolin and talc white fillers on compound properties and aging performance were investigated. It was observed that silica has a greater effect on the compound properties compared to other white fillers. At the last stage, a study was carried out on the vulcanization system and the changes in the properties of the compounds depending on zinc dialkyl dithiophosphate (ZBOP), 2-mercaptobenzothiazole and sulfur were analyzed.

Keywords: Renewable, EPDM, elastomer, nitrosamine, ZBOP, and rubber compound development

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	vi
SUMMARY.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	2
2.1. Elastomerlerin Tarihçesi.....	2
2.2. Elastomer Çeşitleri	4
2.2.1. Doğal kauçuk (NR).....	4
2.2.2. Stiren-bütadien kauçuk (SBR)	5
2.2.3. Akrilonitril-bütadien kauçuk (NBR)	6
2.2.4. Bütadien kauçuk (BR).....	9
2.2.5. Etilen propilen dien monomer (EPDM)	10
2.2.6. Bütil kauçuk (IIR)	17
2.2.7. Kloropren kauçuk (CR).....	18
2.2.7.1. Merkaptan-modifiye türleri (M-Grades).....	19
2.2.7.2. Ksantojen-disülfür türleri (XD-Grades)	19
2.2.7.3. Ön çapraz bağlı türler	20
2.2.7.4. Sülfür-modifiye türler (S-grades)	21
2.2.8. Silikon kauçuk (Q).....	21
2.2.9. Kloro-sülfonlanmış polietilen kauçuğu, (CSM)	22
2.2.10. Klorlanmış polietilen kauçuğu, (CPE)	22
2.2.11. Etilen akrilik kauçuğu (AEM).....	24
2.2.12. Floro-karbon elastomer (FKM).....	24
2.3. Dolgu Çeşitleri	25
2.3.1. Karbon siyahı	26
2.3.2. Silika	29
2.3.3. Talk	31
2.3.4. Kaolin	33
2.3.5. Kalsiyum karbonat.....	35
2.4. Plastikleştiriciler.....	37
2.5. Antioksidan ve Antiozonatlar.....	38
2.6. Aktivatörler	38
2.7. Hızlandırıcılar.....	38

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

2.7.1. Ditiokarbamatlar	40
2.7.2. Guanidinler	40
2.7.3. Tiazoller	41
2.7.4. Sülfonamitler	42
2.7.5. Tiuramlar	43
2.7.6. Çinko dialkil ditiofosfat	44
2.8. Kauçuk Sektöründeki Nitrozaminler Üzerine Araştırmalar	44
2.9. Vulkanizasyon	46
2.9.1. Kükürt vulkanizasyonu	47
2.9.2. Peroksit vulkanizasyonu	51
2.9.2.1. Doymamış Hidrokarbon Elastomerlerin Peroksit Vulkanizasyonu	52
2.9.2.2. Doymuş Hidrokarbon Elastomerlerin Peroksit Vulkanizasyonu	54
2.10. Kauçukların İşlenmesi	54
2.10.1. Kapalı karıştırıcılar	54
2.10.2. Açık karıştırıcılar	57
2.11. Kauçuk Karışımlarının Karakterizasyonu	59
2.11.1. Mooney viskozite	59
2.11.2. Kauçuk proses analizi (RPA)	60
2.11.3. Reometre (vulkametre)	61
2.11.4. Sertlik	63
2.11.5. Çekme testi	63
2.11.6. Yırtılma testi	64
2.11.7. Aşınma testi	65
3. MATERYAL VE YÖNTEM	66
3.1. Materyal	66
3.2. Karışımların Hazırlanması	66
3.3. Test Numunelerinin Hazırlanması	66
3.4. Test Metotları	67
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	68
4.1. Petrol ve Yenilenebilir Kaynak Kökenli EPDM Elastomerlerinin Karşılaştırılması	68
4.1.1. Karışım reçeteleri	68
4.1.2. Reolojik sonuçlar	69
4.1.3. Fiziksel sonuçlar	69
4.1.4. Yaşlandırma sonrası fiziksel özellikler	70
4.2. Karbon Siyahı Türü ve Miktarının Karışım Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi	71
4.2.1. Karışım reçeteleri	71

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

4.2.2. Reolojik sonuçlar	72
4.2.3. RPA analizi	77
4.2.3.1. Gerinim tarama	77
4.2.3.2. Frekans tarama	79
4.2.4. TGA analizi	80
4.2.5. Fiziksel sonuçlar	81
4.2.6. Yaşlandırma sonrası fiziksel özellikler	84
4.3. Beyaz Dolguların Türü ve Miktarının Karışım Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi	93
4.3.1. Karışım reçeteleri	93
4.3.2. Reolojik sonuçlar	93
4.3.3. RPA analizi	98
4.3.3.1. Gerinim tarama	98
4.3.3.2. Frekans tarama	100
4.3.4. TGA analizi	101
4.3.5. Fiziksel sonuçlar	101
4.3.6. Yaşlandırma sonrası fiziksel özellikler	104
4.4. Vulkanizasyon Ajanlarının Karışım Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi	114
4.4.1. Karışım reçeteleri	114
4.4.2. Reolojik sonuçlar	115
4.4.3. RPA analizi	118
4.4.3.1. Gerinim Tarama	118
4.4.3.2. Frekans Tarama	120
4.4.4. TGA analizi	121
4.4.5. Fiziksel sonuçlar	122
4.4.6. Yaşlandırma sonrası fiziksel özellikler	125
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	135
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	144
EKLER.....	148
Ek.1. Karbon Siyahı Türü ve Miktarının Çalışıldığı Karışımların TGA Grafikleri	148
Ek.2. Beyaz Dolgu Türü ve Miktarının Çalışıldığı Karışımların TGA Grafikleri	149
Ek.3. Vulkanizasyon Ajanlarının Türü ve Miktarının Çalışıldığı Karışımların TGA Grafikleri	150

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Doğal kauçuğun genel yapısı.....	5
2.2. Stiren bütadien kauçuğun yapısı.....	6
2.3. Geleneksel NBR polimeri.....	7
2.4. Karboksillenmiş XNBR polimeri	7
2.5. ACN içeriğinin farklı yakıt türlerindeki şişmeye etkisi (48h, 23°C)	8
2.6. ACN içeriğinin NBR'nin camsı geçiş sıcaklığına etkisi.....	9
2.7. Bütadien kauçuğun yapısı.....	9
2.8. Basitleştirilmiş EPDM polimerizasyon şeması (Duin ve Hough'dan, 2020)	13
2.9. EPDM kauçuğun genel yapısı	16
2.10. Butil kauçuğun genel yapısı	17
2.11. Klorobütül kauçuğun genel yapısı.....	17
2.12. Bromobütül kauçuğun genel yapısı	17
2.13. Polikloropren yapısı.....	18
2.14. M-türü ve XD-türlerinin viskozite-kopma mukavemet ilişkisi.....	20
2.15. Poli(dimetil-siloksan) genel yapısı	22
2.16. Kloro-sülfonlanmış polietilen kauçuğun genel yapısı (Klindenger'den, 2007).....	22
2.17. Klorlanmış polietilenin genel yapısı.....	23
2.18. Etilen akrilik elastomerlerinin yapısı.....	24
2.19. Talkın moleküler yapısı.....	33
2.20. Kaolinin SEM görüntüsü (Wypych'dan, 2010).....	34
2.21. ZDMC'nin molekül yapısı	40
2.22. DPG'nin molekül yapısı.....	41
2.23. MBT'nin molekül yapısı.....	41
2.24. MBT'nin reaksiyon şeması (Coran'dan, 2005).....	42
2.25. CBS'nin molekül yapısı	43
2.26. TMTD'nin molekül yapısı	43
2.27. ZBOP'nin molekül yapısı.....	44
2.28. Moleküler çapraz bağ oluşumu.....	47
2.29. Çeşitli hızlandırıcı ve kombinasyonunun vulkanizasyon karakteristiği.....	50
2.30. Kükürt vulkanizasyon adımları (MBT hızlandırıcısı ile) (Coran'dan, 2005)	51
2.31. Hidrojen atomunun soyutlanması ve peroksit radikalının çift bağa eklenmesi	52
2.32. Serbest radikallerin çapraz bağ oluşturmaları	53
2.33. Peroksit zincir reaksiyon adımları	53
2.34. Kapalı karıştırıcı basit kesit görünümü.....	56
2.35. Açık karıştırıcı basit kesit görünümü.....	58
2.36. Tipik Mooney eğrisi	60

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.37. Örnek Reometre Grafiği	62
2.38. Çekme testi için dambıl test numunesi görünümü	63
2.39. Pantolon tipi yırtılma test numune şekli	65
4.1. Karbon siyahı türü ve miktarının ML üzerindeki etkisi.....	73
4.2. Karbon siyahı türü ve miktarının viskozite üzerindeki etkisi	73
4.3. Karbon siyahı türü ve miktarı ile viskozite-ML ilişkisi.....	74
4.4. Karbon siyahı türü ve miktarının MH üzerindeki etkisi	74
4.5. Karbon siyahı türü ve miktarı ile MH-Sertlik ilişkisi	75
4.6. Karbon siyahı türü ve miktarının MH-ML (delta tork) üzerindeki etkisi	75
4.7. Karbon siyahı türü ve miktarının t_{s2} değeri üzerindeki etkisi.....	76
4.8. Karbon siyahı türü ve miktarının t_{90} değeri üzerindeki etkisi.....	77
4.9. Karbon siyahı türü ve miktarının farklı gerinimlerde G' değeri üzerindeki etkisi.....	78
4.10. Karbon siyahı türü ve miktarının farklı gerinimlerde $\tan\delta$ değeri üzerindeki etkisi	78
4.11. Karbon siyahı türü ve miktarının farklı frekanslarda G' değeri üzerindeki etkisi	79
4.12. Karbon siyahı türü ve miktarının farklı frekanslarda $\tan\delta$ değeri üzerindeki etkisi.....	80
4.13. Karbon siyahı türü ve miktarının karışımların %50 bozunma sıcaklığı üzerine etkisi	80
4.14. Karbon siyahı türü ve miktarının kopma dayanımı değeri üzerindeki etkisi	81
4.15. Karbon siyahı türü ve miktarının kopma uzama değeri üzerindeki etkisi	82
4.16. Karbon siyahı türü ve miktarının sertlik değeri üzerindeki etkisi.....	82
4.17. Karbon siyahı türü ve miktarının yırtılma dayanımı değeri üzerindeki etkisi	83
4.18. Karbon siyahı türü ve miktarının aşınma değeri üzerindeki etkisi	83
4.19. Karbon siyahı türü ve miktarının ısıl yaşlandırmada kopma dayanımı değişimine etkisi	84
4.20. Karbon siyahı türü ve miktarının EG/Su yaşlandırmada kopma dayanımı değişimine etkisi.....	84
4.21. Karbon siyahı türü ve miktarının dizel yaşlandırmada kopma dayanımı değişimine etkisi	85
4.22. Karbon siyahı türü ve miktarının ısıl yaşlandırmada kopma uzama değişimine etkisi.....	86
4.23. Karbon siyahı türü ve miktarının EG/Su yaşlandırmada kopma uzama değişimine etkisi	86
4.24. Karbon siyahı türü ve miktarının dizel yaşlandırmada kopma uzama değişimine etkisi.....	87
4.25. Karbon siyahı türü ve miktarının ısıl yaşlandırmada sertlik değişimine etkisi	88
4.26. Karbon siyahı türü ve miktarının EG/Su yaşlandırmada sertlik değişimine etkisi	88
4.27. Karbon siyahı türü ve miktarının dizel yaşlandırmada sertlik değişimine etkisi	89
4.28. Karbon siyahı türü ve miktarının ısıl yaşlandırmada yırtılma dayanımı değişimine etkisi.....	90
4.29. Karbon siyahı türü ve miktarının EG/Su yaşlandırmada yırtılma dayanımı değişimine etkisi	91
4.30. Karbon siyahı türü ve miktarının dizel yaşlandırmada yırtılma dayanımı değişimine etkisi.....	91
4.31. Karbon siyahı türü ve miktarının EG/Su yaşlandırmada hacim değişimine etkisi	92
4.32. Karbon siyahı türü ve miktarının dizel yaşlandırmada hacim değişimine etkisi	93
4.33. Beyaz dolgu türü ve miktarının ML üzerindeki etkisi	94

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.34. Beyaz dolgu türü ve miktarının viskozite üzerindeki etkisi.....	95
4.35. Beyaz dolgu türü ve miktarı ile viskozite-ML ilişkisi	96
4.36. Beyaz dolgu türü ve miktarının MH üzerine etkisi.....	96
4.37. Beyaz dolgu türü ve miktarının MH-ML üzerine etkisi	97
4.38. Beyaz dolgu türü ve miktarının t_{s2} üzerine etkisi.....	97
4.39. Beyaz dolgu türü ve miktarının t_{90} üzerine etkisi	98
4.40. Beyaz dolgu türü ve miktarının farklı gerinimlerde G' değeri üzerindeki etkisi	99
4.41. Beyaz dolgu türü ve miktarının farklı gerinimlerde $\tan\delta$ değeri üzerindeki etkisi	99
4.42. Beyaz dolgu türü ve miktarının frekans tarama G' değeri üzerindeki etkisi	100
4.43. Beyaz dolgu türü ve miktarının frekans tarama $\tan\delta$ değeri üzerindeki etkisi.....	101
4.44. Beyaz dolgu türü ve miktarının kopma dayanımı değeri üzerindeki etkisi	102
4.45. Beyaz dolgu türü ve miktarının kopma uzama değeri üzerindeki etkisi	102
4.46. Beyaz dolgu türü ve miktarının sertlik değeri üzerindeki etkisi	103
4.47. Beyaz dolgu türü ve miktarının yırtılma dayanımı değeri üzerindeki etkisi.....	104
4.48. Beyaz dolgu türü ve miktarının aşınma kaybı değeri üzerindeki etkisi	104
4.49. Beyaz dolgu türü ve miktarının ısı yaşlandırmada kopma dayanımı değişimine etkisi.....	105
4.50. Beyaz dolgu türü ve miktarının EG/Su yaşlandırmada kopma dayanımı değişimine etkisi	106
4.51. Beyaz dolgu türü ve miktarının dizel yaşlandırmada kopma dayanımı değişimine etkisi.....	107
4.52. Beyaz dolgu türü ve miktarının ısı yaşlandırmada kopma uzama değişimine etkisi	107
4.53. Beyaz dolgu türü ve miktarının EG/Su yaşlandırmada kopma uzama değişimine etkisi	108
4.54. Beyaz dolgu türü ve miktarının dizel yaşlandırmada kopma uzama değişimine etkisi	109
4.55. Beyaz dolgu türü ve miktarının ısı yaşlandırmada sertlik değişimine etkisi	110
4.56. Beyaz dolgu türü ve miktarının EG/Su yaşlandırmada sertlik değişimine etkisi.....	110
4.57. Beyaz dolgu türü ve miktarının dizel yaşlandırmada sertlik değişimine etkisi.....	111
4.58. Beyaz dolgu türü ve miktarının ısı yaşlandırmada yırtılma değişimine etkisi.....	111
4.59. Beyaz dolgu türü ve miktarının EG/Su yaşlandırmada yırtılma değişimine etkisi	112
4.60. Beyaz dolgu türü ve miktarının dizel yaşlandırmada yırtılma değişimine etkisi.....	113
4.61. Beyaz dolgu türü ve miktarının EG/Su yaşlandırmada hacim değişimine etkisi.....	113
4.62. Beyaz dolgu türü ve miktarının dizel yaşlandırmada hacim değişimine etkisi.....	114
4.63. Vulkanizasyon ajanı türü ve miktarının karışımların vulkanizasyon eğrisine etkisi	116
4.64. Vulkanizasyon ajanı türü ve miktarının karışımların t_{s2} değeri üzerine etkisi.....	117
4.65. Vulkanizasyon ajanı türü ve miktarının karışımların t_{90} değeri üzerine etkisi.....	117
4.66. Vulkanizasyon ajanı türü ve miktarının karışımların MH-ML değeri üzerine etkisi.....	118
4.67. Vulkanizasyon ajan türü ve miktarının gerinim tarama G' değeri üzerindeki etkisi	119
4.68. Vulkanizasyon ajan türü ve miktarının gerinim tarama $\tan\delta$ değeri üzerindeki etkisi.....	120
4.69. Vulkanizasyon ajan türü ve miktarının frekans tarama G' değeri üzerindeki etkisi	121

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.70. Vulkanizasyon ajan türü ve miktarının frekans tarama tanδ değeri üzerindeki etkisi	121
4.71. Vulkanizasyon ajan türü ve miktarının kopma dayanımı değeri üzerindeki etkisi	122
4.72. Vulkanizasyon ajan türü ve miktarının kopma uzama değeri üzerindeki etkisi	123
4.73. Vulkanizasyon ajan türü ve miktarının sertlik değeri üzerindeki etkisi.....	123
4.74. Vulkanizasyon ajan türü ve miktarının yırtılma dayanımı değeri üzerindeki etkisi	124
4.75. Vulkanizasyon ajan türü ve miktarının aşınma kaybı değeri üzerindeki etkisi	124
4.76. Vulkanizasyon ajan türü ve miktarının ısıtılma dayanımı değeri üzerindeki etkisi	125
4.77. Vulkanizasyon ajan türü ve miktarının EG/Su ısıtılma dayanımı değeri üzerindeki etkisi.....	126
4.78. Vulkanizasyon ajan türü ve miktarının dizel ısıtılma dayanımı değeri üzerindeki etkisi....	126
4.79. Vulkanizasyon ajan türü ve miktarının ısıtılma dayanımı değeri üzerindeki etkisi.....	127
4.80. Vulkanizasyon ajan türü ve miktarının EG/Su ısıtılma dayanımı değeri üzerindeki etkisi	128
4.81. Vulkanizasyon ajan türü ve miktarının dizel ısıtılma dayanımı değeri üzerindeki etkisi.....	128
4.82. Vulkanizasyon ajan türü ve miktarının ısıtılma dayanımı değeri üzerindeki etkisi	129
4.83. Vulkanizasyon ajan türü ve miktarının EG/Su ısıtılma dayanımı değeri üzerindeki etkisi	129
4.84. Vulkanizasyon ajan türü ve miktarının dizel ısıtılma dayanımı değeri üzerindeki etkisi	130
4.85. Vulkanizasyon ajan türü ve miktarının ısıtılma dayanımı değeri üzerindeki etkisi	131
4.86. Vulkanizasyon ajan türü ve miktarının EG/Su ısıtılma dayanımı değeri üzerindeki etkisi....	132
4.87. Vulkanizasyon ajan türü ve miktarının dizel ısıtılma dayanımı değeri üzerindeki etkisi.....	132
4.88. Vulkanizasyon ajan türü ve miktarının EG/Su ısıtılma dayanımı değeri üzerindeki etkisi	133
4.89. Vulkanizasyon ajan türü ve miktarının dizel ısıtılma dayanımı değeri üzerindeki etkisi	134

ÇİZELGELER DİZİNİ

Cizelge

Sayfa

2.1. Etilen içeriğinin (solda) ve dien içeriğinin (sağda) EPDM polimerinin özellikleri üzerine etkisi	15
2.2. Mooney viskozitenin özelliklere etkisi	19
2.3: Farklı üretim metotlarıyla üretilen karbon siyahları arasındaki farklar	29
4.1. Petrol ve bio-kökenli EPDM karışımlarının reçeteleri	68
4.2. Petrol ve bio-kökenli EPDM karışımlarının reolojik değerleri.....	69
4.3. Petrol ve bio-kökenli EPDM karışımlarının fiziksel değerleri	70
4.4. Petrol ve bio-kökenli EPDM karışımlarının yaşlandırma sonrası özelliklerinin değişimleri	71
4.5. Karbon siyahı türü ve miktarının karışım özelliklerine etkisinin incelendiği karışım reçeteleri	72
4.6. 2. Grup Karışımların TGA Analiz Sonuçları.....	81
4.7. Beyaz dolgu türü ve miktarının karışım özelliklerine etkisinin incelendiği karışım reçeteleri.....	94
4.8. 3. Grup Karışımların TGA Analiz Sonuçları.....	101
4.9. Vulkanizasyon ajanının türü ve miktarının karışım özelliklerine etkisinin incelendiği reçeteler	115
4.10. 4. grup karışımların TGA analiz sonuçları	122

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
t_{90}	Optimum çapraz bağlanma süresi
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
t_{s2}	Scorch(yanma) süresi
M_m	Kütlece ortalama molekül ağırlığı
M_n	Sayıca ortalama molekül ağırlığı
T_m	Erime sıcaklığı
$\tan\delta$	Viskoz modülün elastik modüle oranı

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
ACN	Akrilonitril
AEM	Akrilik Etilen Monomer Kauçuğu
ASTM	Amerikan Test ve Malzeme Kurumu
BIIR	Bromo-Bütıl Kauçuğu
BR	Bütadien Kauçuğu
CIIR	Kloro-Bütıl Kauçuğu
CLCB	Kontrollü Uzun Zincir Dallanması
CR	Kloropren Kauçuğu
CSM	Kloro Sülfonlanmış Pelietilen Kauçuğu
CV	Sabit Viskozite
DCPD	Disiklopentadien
DOTG	Diotolilguanidin
DPG	Difenilguanidin
DTDM	Ditiodimorfolin
EG	Etilen-Glikol
ENB	Etiliden Norbornen
EPDM	Etilen-Propilen-Dien Monomer Kauçuğu
EPM	Etilen-Propilen Monomer Kauçuğu
EVA	Etilen-vinil-asetat
FKM	Floro-elastomer
HNBR	Hidrojenlemiş Nitril Kauçuğu
IIR	Bütıl Kauçuğu

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
LCB	Uzun Zincir Dallanması
MBT	Merkaptobenzotiazol
MBTS	Di(benzotiazol-2-il) disülfid
MDR	Hareketli Kafalı Reometre
MMD	Molar Kütle Dağılımı
MV	Mooney Viskozite
MWD	Moleküler Ağırlık Dağılımı
NBR	Nitril Kauçuğu
NR	Doğal Kauçuk
PE	Polietilen
phr	Yüz kısım kauçuğa
PP	Polipropilen
Q	Silikon Kauçuk
RPA	Kauçuk Proses Analizi
RSS	Nervürlü Füme Levha
SBR	Stiren Bütadien Kauçuğu
SIR	Standard Endonezya Kauçuğu
SMR	Standard Malezya Kauçuğu
TBBS	N-tert-Bütil-2-benzotiazolsulfonamid
TETD	Tetrametiltiuram disülfid
TMTD	Tetrametiltiuram disülfid
TMTM	Tetrametiltiuram monosülfid
TPV	Termoplastik Vulkanizat
VNB	Vinil Norbonen
XNBR	Karboksillenmiş Nitril Kauçuğu
ZBOP	Çinko Di-alkil Ditiyofosfat
ZDBC	Çinko Di-Bütil Ditiokarbamat
ZDEC	Çinko Di-Etil Ditiokarbamat
ZDMC	Çinko Di-Metil Ditiokarbamat
ZMBT	Çinko-2-Merkapto-Benzotiazol
ZN	Ziegler-Natta

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Polimerik malzemeler, gösterdikleri esneklik, hafiflik, dayanıklılık gibi özelliklerinden dolayı malzemeler arasında ayrı bir sınıfta yer almaktadır. Bu malzemeler üzerine yapılan çalışmalarla birlikte özelliklerinin geliştirilmesine paralel olarak gündelik hayatımızın önemli bir parçası haline gelmektedirler. Petrol kökenli polimerik malzemelerin son yıllarda artan tüketimiyle birlikte çevre ve insan sağlığına etkileri de gün geçtikçe artmaktadır. Doğal kaynaklardan biri olan petrol de diğer yenilenemeyen doğal kaynaklar gibi kısıtlı bir rezerve sahiptir. Petrol kökenli malzemelerin üretimi, tüketimi ve tüketim sonrası gösterdikleri olumsuz etkileri azaltmak daha sürdürülebilir bir yaşamın en önemli gereksinimlerinden biri haline gelmiştir.

Tez çalışmasında kullanılacak olan elastomer ile yenilebilir kaynaklardan elde edilen malzemelerin kullanımının yaygınlaştırılması hedeflenmekte ve petrol kökenli kaynaklara bağlılığın azaltılması amaçlanmaktadır. Böylece bu tür ürünlerin üretimi sırasında meydana gelecek olan karbon izinin azaltılması gelecek nesillerin daha sağlıklı bir dünyada yaşamasını sağlayacaktır. Dünya nüfusunun artmasına paralel olarak artan petrol kökenli ürünlerin üretimi ve tüketimi hem çevreye hem de insan sağlığına zararlı ürünlerin kullanımının azaltılması gerekliliğini ortaya koymaktadır. Çalışmanın insan sağlığına duyarlı tarafı ise kanserojen ve mutajen etkileri kanıtlanmış olan ve kauçuk karışımlarında sıklıkla tercih edilen geleneksel nitrozamin içeren/oluşturan hızlandırıcıların tüketiminin azaltılarak kauçuk karışımlarının insan sağlığına daha duyarlı hale getirilmesidir. Uzun vadede ise bu tür insan sağlığına zararlı nitrozamin içeren/oluşturan kimyasalların kaldırılması hedeflenmektedir.

Bu tez çalışmasında endüstriyel ölçekte petrol kökenli elastomerik malzemeler yerine bio-kökenli malzemelerin kullanılabileceği ve insan sağlığı üzerinde olumsuz etkileri kanıtlanmış nitrozamin içeren/oluşturan kimyasalların kullanılmadan istenilen performans özelliklerine sahip kauçuk karışımlarının elde edilebileceği gösterilmeye çalışılacaktır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Elastomerlerin Tarihçesi

2000 yılı aşkın bir süre önce ayakkabı tabanları, kaplamalı kumaşlar ve oyun topları için kauçuk kullanan Güney Amerika'nın Aztekleri ve Mayaları arasında ilk "kauçuk teknolojisi uzmanları" bulunduğu düşünülmektedir. Literatürde MS 600-900 yıllar arasında Aztek kralı Montezuma'ya ova kabileleri tarafından 16.000 lastik top şeklinde haraç ödendiğinden ve ABD'nin güneybatısındaki Snaketown'da top sahalarının kazıldığından bahsedilmektedir (Ciesielski, 1999).

Subramaniam, Maurice Morton'un Kauçuk Teknolojisi adlı kitabında, Kristof Kolomb'u, 1490'ların başında, Haiti'de bir ağaç özü ile top oynayan yerlileri bulmasıyla doğal kauçuğu (NR) keşfeden ilk Avrupalı olarak nitelendirmektedir (Subramaniam, 1987). Kitap, 18. Yüzyılda İngiliz kimyager J. B. Priestley'nin kurşun kalem izlerini 'sildiği (rubbed)' için adını verdiği ve doğal kauçuğun kullanımının Avrupa'da nasıl yaygınlaştığından da bahsetmektedir. Stern (1977), 1823'te kauçuğu çözmek için solvent naftasını kullanan ve elde edilen solüsyonu yağmur geçirmez giysiler üretmek için tekstillere uygulayan Scotsman Macintosh'tan bahsetmektedir.

Kauçuk, başlangıçta sert bloklarda tedarik edilmekteydi. Stern (1977), 1830'da Londra'da Thomas Hancock'un, kauçuğu mekanik olarak işleyen, daha yumuşak ve dolayısıyla daha kolay işlenebilir hale getiren ilk dahili karıştırma makinesi olarak tanımlanabilecek makineyi kullandığını belirtmektedir. Ayrıca Hancock'un ikili açık mili kullandığından ve dahili mikserin yeniden ortaya çıkıp endüstride önemli bir unsur haline gelmesinin yüz yıl aldığını belirtmektedir. Buist (1996), Hancock'un dahili mikserinin 1820'de icat edildiğini ve Hancock'un buna "turşu, *pickle*" dediğinden bahsetmektedir. Ayrıca, 'Hancock'un Londra'daki şirketi James Lyne Hancock Ltd.'nin 1820'de kurulan ilk İngiliz Kauçuk şirketi olduğunu' da belirtmektedir.

19. yüzyıla kadar kauçuk ürünlerin büyük bir kusuru vardı, sıcak günlerde yapışkan ve soğukken de çok sertlerdi. Yine de bu sorun, 1839'da Charles Goodyear'a atfedilen büyük bir keşifle çözülmüş oldu. Duerden (1986) yazısında, Goodyear'ın 1832'de New York'taki

Roxbury Company'nin kauçuk ürünleri mağazasını yanlışlıkla ziyaret ettiğini ve kauçuk üretiminin sorunlara kafayı taktığını ve mali problemlerin üstesinden gelmek için de tefeci dükkanını sık sık ziyaret ettiğine yer vermektedir. Duerden, Goodyear'ın kauçuğu daha kullanışlı hale getirmek için modifikasyon arayışındayken, "kauçuğu sülfür ile birleştirme ip ucunu satın aldı" yorumunu yapmaktadır. Goodyear'a daha sonra ABD Hükümeti'nden posta poşetleri üretmesi için bir anlaşma teklif edilmişti. Kükürt ve beyaz kurşun içeren kauçuktan yapılan bu torbalar çok geçmeden bozunmaya başlamıştı. Duerden, yazısında bu olayın Goodyear'ı zenginliğe götürmek yerine, kendisini ve ailesini yoksulluğa sürüklediğinden bahsetmektedir. Daha sonrasında Goodyear'ın çok önemli bir keşifle, şans eseri, ham kauçuk kükürt-kurşun kombinasyonunu ısıtarak deri gibi kömürleşmiş malzemeyi bulduğundan ve bugünkü adıyla “vulkanize kauçuğun” doğduğundan bahsetmektedir. Ortaya çıkan bileşimin çok daha güçlü bir malzeme olduğuna ve yüksek sıcaklıklarda artık yapışkan olmadığına ayrıca, Goodyear'ın 1841'de bu önemli keşifle ABD patenti aldığına, fakat bundan çok az yararlandığına yer vermektedir.

1843'te, Hancock da sülfürü kauçukla birleştiriyor ve ısı kullanıyordu. Stern (1977), Hancock'un sanatçı bir arkadaşının, daha sonra bu süreç için vulkanizasyon terimini ortaya attığını belirtmektedir. “Vulkan”, *ateş tanrısı*. Bu keşif, sadece yapışkan olmayan bir malzeme yapmaktan çok daha fazlasını başarmış, kauçuğun kullanımını da önemli ölçüde yaygınlaştırmıştır. Aslında günümüzde kauçuk ürünlerinin büyük çoğunluğu varlığını vulkanizasyona borçludur.

Zaman geçtikçe, tüketilen kauçuk miktarı sürekli artmıştır. Bu, Brezilya ormanlarından yoğun bir talep yaratmış ve insan doğamızın karanlık tarafı tüm gerçekliğiyle ortaya çıkmıştır. O dönemde ham kauçuğun bilinen tek kaynağı olan Amazon havzasında tedarik ve ulaşım sorunları yaşanmaya başlamıştır. White (1995, s. 4), 1876'da tohumların Brezilya'dan nasıl alındığını ve İngiltere'deki Kew Gardens'ta fide haline getirildiğini anlatmaktadır. Daha sonra Uzak Doğu'ya sevk edilmişlerdir.

1889'da İngiltere'de John Dunlop, o zamanlar bisikletler için kullanılan, ticari olarak başarılı ilk pnömatik lastiği icat etmiştir (Stern, 1977, s. 18). Dunlop ilk pnömatik araç lastiğini 1906'da üretmiştir (Famulok ve Roch, 1996). Stern'in ilginç bir gözlemi ise, 1904'te İngiltere'de, kauçuğa karıştırılan karbon siyahı adı verilen bir tozun mekanik özellikleri

önemli ölçüde arttırmasıdır (Stern, 1977, s. 12). Bu büyük keşfin daha sonra yaklaşık sekiz yıl boyunca "rafta bırakılması" şaşırtıcı bir bilgi olarak karşımıza çıkmaktadır. 1910'da motorlu arabanın hayatımıza girişiyle ve doğal kauçuğun hem kullanımı hem de fiyatı deyim yerinde ise patlamıştır. Stern, bu zamandan sonra, lastiklerdeki kauçuk dişlerin aşındığını belirtiyor ve kauçuğun aşınma ömrünü uzatmak için arayış devam ederken nihayet karbon siyahı keşfi raftan indirilmiştir (Stern, 1977, s. 12). Böylece günümüzde halen araç lastikleri için vazgeçilmez olan karbon siyahı kauçuk karışımlarındaki yerini almıştır.

Doğal kauçuğun bu şekilde yaygınlaşmasıyla elastomerlerin kullanımı da yaygınlaşmış ve farklı kullanım alanlarındaki farklı ihtiyaçların karşılanması için çeşitli elastomerlerin de gelişim süreci başlamıştır.

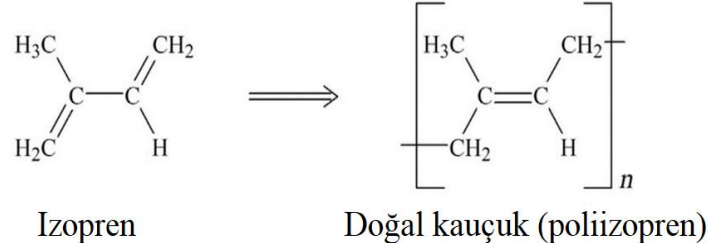
2.2. Elastomer Çeşitleri

2.2.1. Doğal kauçuk (NR)

Doğal kauçuğun üretimi, sütlü bir özsuyunun akışına izin vermek için kauçuk ağacının kabuğuna bir yarık açıldığı plantasyonda başlar. Bu lateks su, poliizopren ve küçük miktarlarda proteinler ve karbonhidratlar gibi diğer bileşenlerden oluşur. Toplanır ve büyük tanklarda formik asit ile koagüle edilir. Pıhtı daha sonra fazla suyu uzaklaştırmak için silindirler arasında sıkıştırılır ve kurutulur. Daha sonra çoğu balyalanır ve kauçuk işlemciye gönderilir. Kauçuk endüstrisinin bazı alanları, lateksi doğrudan tıbbi eldivenler ve prezervatifler gibi ürünler için kullanır. Bu durumda lateks konsantre edilir, plantasyonda mekanik stabilizasyon için amonyak ile karıştırılır ve sevk edilir.

Polimerin kimyasal yapı taşı her zaman aynı olsa da poliizopren, 'kir' içeriği (bir diğer deyişle safsızlık) ve kesin üretim yöntemi ile ilgili birçok sınıf mevcuttur. Popüler sınıflar, nervürlü fûme levha (RSS) ve SMR (Standart Malezya Kauçuğu) ve SIR (Standart Endonezya Kauçuğu) gibi teknik olarak belirlenmiş kauçuktur. Bunların tümü, kir içeriğine göre sınıflandırılır. Sınıflar RSSI'den RSS5'e ve SMR 5, 10, 20 ve 50; sayı ne kadar düşükse, safsızlık o kadar az olur. Ayrıca teknik sınıflar, standart spesifikasyonlara sahiptir. NR'nin viskozitesini daha kontrollü elde etmek için, SMR CV (sabit viskozite) olarak bilinen özel bir sınıf mevcuttur. Bu sınıfta, depolama sırasında artan bir viskoziteye neden olan,

depolamada sertleştirme olarak bilinen "çapraz bağlanma" olgusunu önlemek için eklenen %0,15 oranında bir hidroksilamin tuzu bulunur. Doğal kauçuk yapısı Şekil 2.1`de verilmiştir.



Şekil 2.1. Doğal kauçuğun genel yapısı

NR'den yapılan vulkanize ürünler, yüksek mekanik dayanıma sahiptir ve mükemmel elastikiyete (orijinal şekline geri dönme yeteneği) sahip olacak şekilde birleştirilebilir. NR, iyi aşınma direncine sahiptir. Çok iyi dinamik mekanik özelliklere sahiptir ve bu nedenle lastiklerde, kauçuk yaylarda ve titreşim yuvalarında kullanılır.

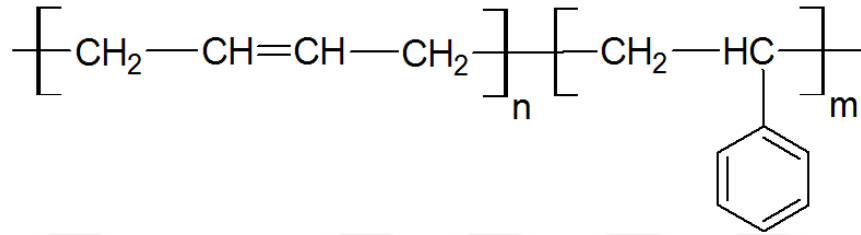
Aynı zamanda, sertliğinin önemli bir artış gösterdiği -57 °C bölgesine kadar çok iyi düşük sıcaklık direncine sahiptir. Sürekli kullanım sıcaklığı 75 °C civarındadır. Ham elastomer tarafından sağlanan doğal hava direnci zayıftır. Kauçuk teknolojisi uzmanlarının bakış açısına göre hava koşullarının önemli bileşenleri UV ışığı ve ozondur. Bir bileşiğe karbon siyahının, antiozonatların ve vaksların eklenmesi UV ve ozon direncinin artmasına yardımcı olur. Ozon saldırısı, ince ürünler ve hizmet sırasında gerilmeye maruz kalan ürünler için endişe kaynağıdır.

NR'nin elektrik yalıtımı çok iyidir. Çözücüler polarite kuralını izler, bu nedenle petrol yağlarına direnç zayıfken, alkollere (etanol ve metanol gibi) ve ketonlara (metil etil keton (MEK) ve aseton gibi) direnç çok daha iyidir. Sentetik polizopren (IR) temelde doğal kuzenininkilere benzer özelliklere sahiptir (Ciesielski, 1999).

2.2.2. Stiren-bütadien kauçuk (SBR)

SBR, petrol yağından elde edilir. Bu, NR haricinde çoğu elastomer için geçerlidir. SBR'nin en çok tüketildiği alanların başında lastik üretimi gelir. Çözelti mi yoksa emülsiyon polimerize mi olduğu gibi polimerin sentez yöntemine ve iki ana kimyasal yapı bloğu stiren ve bütadienin oranına bağlı olarak ham elastomerin birçok alt grubu vardır. Doğal kauçuk

ve kloropren (CR) ile karşılaştırıldığında, SBR'den yapılan ham vulkanizatlar zayıf mekanik özelliklere sahiptir. İyi bir mekanik mukavemet elde etmek için ham elastomerinde karbon siyahı gibi takviye edici dolgu maddeleri olmalıdır. SBR'nin özellikleri, kimyasal, çözücü ve hava koşullarına dayanıklılık açısından genel olarak NR'ye benzemektedir (Ciesielski, 1999). Stiren bütadien kauçuğun yapısı Şekil 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2.2. Stiren bütadien kauçuğun yapısı

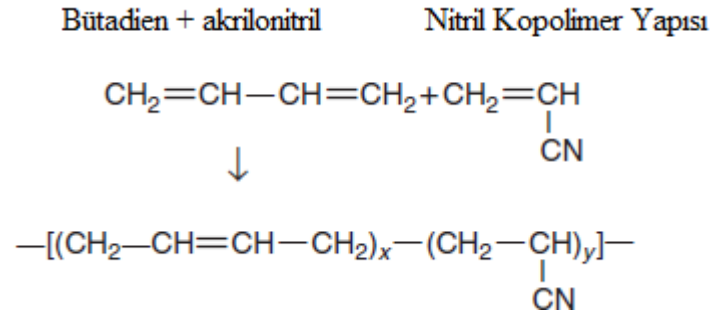
2.2.3. Akrilonitril-bütadien kauçuk (NBR)

Nitril kauçuk veya NBR olarak da bilinen akrilonitril bütadien kauçuğu, ilk olarak Konrad, Tschunkur ve Kleiner tarafından 1930'da daha sonra Oppau ve Hoechst ile ortak bir gelişme olarak 1934'te ticarileştirilmiştir.

Nitril kauçuğun veya NBR'nin yağ, yakıt ve ısı direnci, bu elastomeri otomotivde lastik dışı ve endüstriyel kauçuk işi için çok önemli hale getirmiştir. NBR, dünyadaki başlıca yağ, yakıt ve ısıya dayanıklı elastomer olarak kabul edilmektedir.

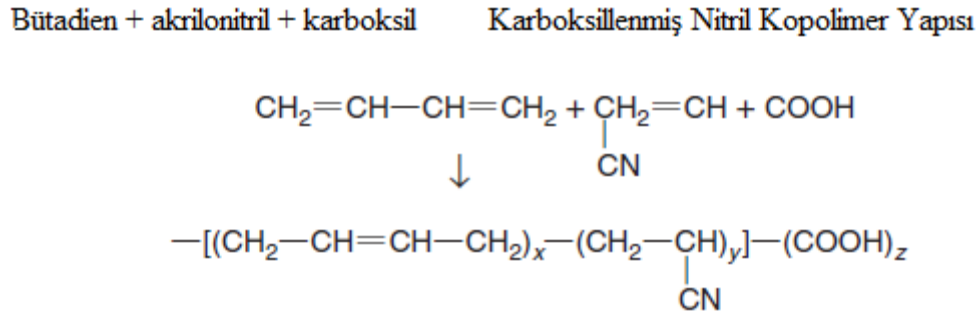
Orijinal sıcak polimerize (hot polymerized) NBR'lerden bu yana, kauçuk endüstrisi için mevcut olan özellik türleri ve aralıklarında birçok iyileştirme ve genişleme olmuştur. Soğuk polimerizasyon, NBR'nin şu anda %18-50 arasında değişen akrilonitril (ACN) içeriği ve 25 ile 120 arasında değişen Mooney viskozitesi ile emülsiyon polimerizasyonu için baskın işlemdir. Ek olarak, hidrojenere, karboksillenmiş, ön çapraz bağlanmış, ACN/izopren/bütadien, sıvı, karbon siyahı masterbatchleri, yağlı ve nitril/pvc blendleri de (yağlı ve yağsız) mevcuttur.

Standart NBR yapısı Şekil 2.3'de verilmiştir. Karboksillenmiş NBR, XNBR yapısı ise Şekil 2.4'de verilmiştir.



Şekil 2.3. Geleneksel NBR polimeri

NBR'nin çeşitli türlerinin moleküler ağırlığı, çok geniş bir Mooney viskozitesi aralığı sağlamaktadır. Moleküler ağırlık dağılımı ayrıca, belirli işlem koşulları için gerekli işleme özelliklerini sağlamak için dardan geniş değişmektedir. Ek olarak, polimerizasyon kimyası, özellikle yüksek sıcaklıklarda enjeksiyon kalıplama için, kalıp kirlenmesine neden olan artık malzemeleri ortadan kaldırmak için özel "temiz, *clean*" NBR türleri son yıllarda piyasaya sunulmaktadır.

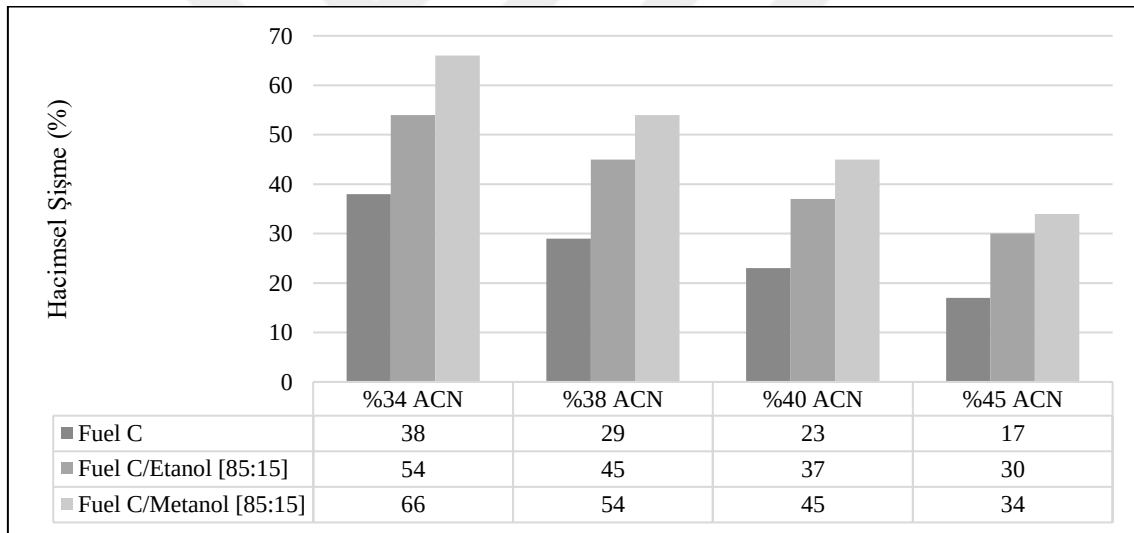


Şekil 2.4. Karboksillenmiş XNBR polimeri

Kesikli polimerizasyon, sürekli polimerizasyon, sıcak polimerize, soğuk polimerize, dar moleküler ağırlık dağılımı, geniş molekül ağırlık dağılımı, çeşitli emülsiyon sistemleri, temiz polimerler vb. dahil olmak üzere NBR'deki neredeyse sonsuz sayıda varyasyon, kauçuk kimyacılarını belirli bir uygulama ve süreç için doğru kaliteyi seçmeye zorlayan türlerdir. Örnek olarak, NBR'nin en yaygın ACN içeriği %31-35'tir ve bu aralıkta dünya çapındaki çeşitli üreticilerden 188 türü mevcuttur. Bu, belirli bir üreticinin belirli kalitelerinin çeşitli üretim tesislerinde üretilebilmesi gerçeğiyle daha da karmaşılaşmaktadır. Aynı ACN içeriğine ve Mooney viskozitesine sahip derecelerdeki ufak ve bazen o kadar da ufak olmayan farklılıklar, bu farklılıkları ortadan kaldıracak formülasyon müdahaleleri olmadan bir başka NBR türünün kullanılmasını zorlaştırmaktadır.

Kauçuk kimyacılarına yönelik bu zorluklara rağmen, işleme kolaylığı, ekonomi ve çok yönlülük, NBR'yi orta derecede yüksek ısı, yağ ve yakıt direnci uygulamaları için en çok tercih edilen elastomerlerden biri yapmaktadır (Klingender, 2007).

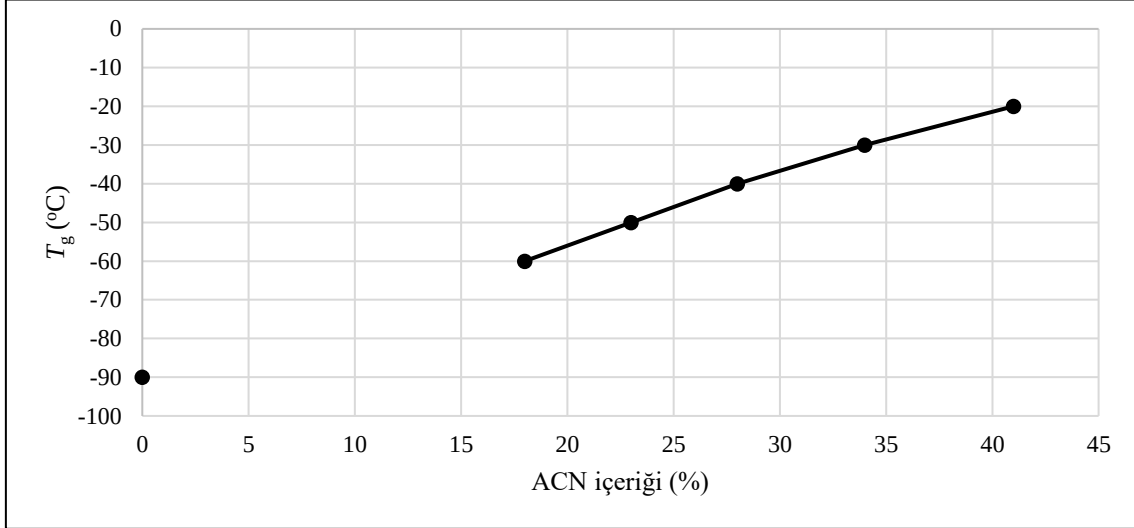
ACN içeriği %18'den %50'ye doğru arttıkça, yağ ve yakıt direncinin arttığı ve buna karşılık düşük sıcaklık özelliklerinin değiştiği bilinmektedir. Bu akıcılık, Şekil 2.5 ve Şekil 2.6 grafik olarak gösterilmiştir. Bu grafikler, ACN seviyelerinin bu özellikler üzerindeki etkisinin genel bir göstergesini sağlamakla birlikte, polimerizasyon koşullarına ve NBR'nin ortaya çıkan yapısına bağlı olarak değişebilmektedir. ACN ve bütadienin rastgele dağılımı, bağlantılı ACN ve bütadien blokları ile üretilen elastomerlerden daha düşük sıcaklık özellikleri ve yağ direnci dengesi sağlamaktadır. NBR'nin yapısındaki bu farklılıklar, aşırı düşük veya yüksek ACN seviyelerinde daha belirgin olarak görülmektedir.



Şekil 2.5. ACN içeriğinin farklı yakıt türlerindeki şişmeye etkisi (48h, 23°C)

Formülasyonun tasarımı da düşük sıcaklık esnekliği ile yağ ve yakıt direnci dengesinde önemli bir rol oynamaktadır. Yüksek inert dolgu yüklemeleri, NBR'de hacim şişmesini azaltmaktadır. Aktif dolgu maddeleri de yağları ve yakıtları emme eğiliminde olacağından ve inert dolgu maddeleri kadar yüksek bir seviyede kullanılamayacaklarından şişmeyi daha az ölçüde azaltacaktır. Diğer bir önemli karışım hazırlama faktörü, plastikleştirici türü ve içeriğidir. Plastifiyanlar, kullanılan türe ve miktara bağlı olarak düşük sıcaklık özelliklerinde önemli bir gelişme sağlamaktadır. Ne yazık ki, düşük sıcaklık dayanımını iyileştiren plastikleştiriciler genellikle yağlar ve yakıtlar tarafından daha kolay özütlenir ve daha uçucudurlar, dolayısıyla yüksek sıcaklık direncini azaltmaktadırlar. Diğer

NBR sınıflarında (HNBR, XNBR) ACN'nin yağ, yakıt direnci ve düşük sıcaklık esnekliği üzerindeki etkisi “Standart NBR” ile aynı olacaktır.

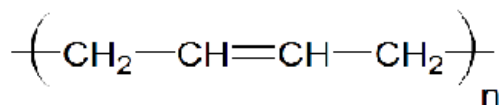


Şekil 2.6. ACN içeriğinin NBR'nin camsı geçiş sıcaklığına etkisi

2.2.4. Bütadien kauçuk (BR)

Polibütadien ya da bütadien kauçuk (BR) olarak da bilinen bu elastomer önemli bir tür olmasına rağmen, yaygın olarak diğer kauçuklarla birlikte kullanılmaktadır. Bunun en büyük sebebi bütadien kauçuğun işlenmesinin zor olması ve vulkanize halde dayanımının oldukça düşük olmasıdır. Diğer elastomerlerle birlikte kullanıldığında bu zorluk fark edilmemekle birlikte olumlu etkiye dönüşmektedir.

BR vulkanizatlar yüksek esneklik, dolayısıyla düşük ısı oluşumu ve diğer kauçuk karışımlarının aşınma direnci arttırmaktadır. Bu özellikler göz önüne alındığında, başlıca uygulama alanı lastiklerdir. Diğer uygulamalar, golf topu merkezleri, yüksek etkili polistiren yapmak için polistirenin modifikasyonu ve aşınma, düşük sıcaklık ve esneklikte iyileştirme gerektiren çeşitli ürünlerdir (Ciesielski, 1999). Bütadien kauçuğun yapısı Şekil 2.7'de verilmiştir.



Şekil 2.7. Bütadien kauçuğun yapısı

2.2.5. Etilen propilen dien monomer (EPDM)

EPDM kauçuk, etilen, propilen, ve konjuge olmayan dienden oluşan bir terpolimerdir. Tipik olarak bir çözelti prosesinde, Ziegler-Natta veya (post-)metalosen katalizi kullanan ekleme polimerizasyonu yoluyla üretilmektedir. EPDM, yan gruplarda düşük düzeyde doymamışlığa sahiptir ancak tamamen doymuş bir hidrokarbon ana zincirine sahiptir. Sonuç olarak, ozona, oksijene, ısıya, ışınlanmaya, sulu sistemlere, polar ortamlara ve çok çeşitli asidik ve alkali kimyasallara karşı çok iyi bir dirence sahiptir. EPDM, oldukça düşük bir camsı geçiş sıcaklığına sahiptir ve EPDM ürünleri -40 °C'ye kadar elastik özelliklerini korumaktadırlar. EPDM tipik olarak dış mekân uygulamalarında, örneğin otomotiv sızdırmazlık sistemlerinde, soğutma sıvısı hortumlarında ön cam sileceklerinde, yağ katkı maddelerinde, çatı kaplamalarında, pencere contalarında, taşıma bantlarında, tel ve kablo yalıtımında ve çamaşır makinesi siperliklerinde kullanılmaktadır.

1950'lerin başında, sert polietilen (PE) ve izotaktik polipropilen (PP) termoplastiklerin ticari üretimi için Ziegler-Natta (ZN) katalizörleri geliştirilmiştir. Bir yan ürün olarak, etilen ve propilenin rastgele kopolimerizasyonu için ZN katalizörleri de araştırılmış ve yumuşak, kauçuksu özelliklere sahip etilen-propilen monomer, EPM, kopolimerleri elde edilmiştir. 1951 yılında ilk kez teknik ölçekte EPM kauçuklar üretilmiştir. Birkaç yıl sonra, etilen, propilen ve üçüncü bir monomer olarak asimetrik, konjuge olmayan diene dayalı ilk EPDM terpolimer kauçuk pazarına sunulmuştur. Daha yakın zamanlarda, çok daha yüksek katalitik aktiviteye ve daha yüksek propilen komonomer içeriğine sahip olan ve daha yüksek reaktör sıcaklıklarına izin veren (post-)metalosen katalizörler tanıtılmıştır.

EP(D)M kauçuklarının tipik etilen içerikleri, ağırlıkça %45 ile %75 arasında değişmektedir. Bu durum ya tamamen amorf olan ya da kısmen kristalliğe sahip olan bir kauçuk yapısına olanak sağlamaktadır. Ticari amaçlar için dört dien kullanılmaktadır; 1,4-heksadien, disiklopentadien (DCPD), 5-etiliden-2-norbornen (ENB) ve 5-vinil-2-norbornen (VNB). Günümüzde sadece ENB (ağırlıkça %12'ye kadar), DCPD (ağırlıkça %5'e kadar) ve VNB (ağırlıkça %1'e kadar) kullanılmaktadır, ENB en yaygın EPDM dienidir. Bu üç konjuge olmayan dienin bükümlü, siklik norbornen doymamışlığı, polimerizasyon sırasında dönüştürülür, tamamen doymuş bir ana zincire ve yan gruplarda küçük miktarlarda artık

ekzosiklik doymamışlığa sahip bir polimer elde edilir. EPDM'deki artık doymamışlık, kükürt vulkanizasyonu ve resol çapraz bağlama için önemli noktalardır ve ayrıca peroksit çapraz bağlama verimliliğini de arttırmaktadır.

Ticari EPDM kauçukları, 10 ile 600 kg/mol arasında değişen kütlece ortalama molar ağırlığa (M_m) sahiptir. Daha düşük aralıklarda, sıvı EPDM'lerin M_m 'leri yaklaşık 10 kg/mol ve yağ katkıları için EPM'lerin M_m 'leri 75 ile 125 kg/mol'dür. Genel termoset kauçuk uygulamaları için EPDM'lerin M_m 'leri 150 ile 300 kg/mol ve Mooney viskoziteleri (MV) ML (1+4) @ 125 °C'de 25 ile 80 MU olarak ölçülmektedir. Son olarak, çokça tercih edilen, termoset kauçuk ve termoplastik vulkanizat (TPV) uygulamaları için yağ içeren EPDM ürünlerinin M_m 'leri, 600 kg/mol'e kadar çıkabilmektedir. (Duin ve Hough, 2020)

EPDM kauçukların ticari üretim süreçlerindeki temel farklılıklar, polimerizasyon katalizi ve kimyası ayrıca katı ürünün geri kazanılması ile ilgilidir.

Endüstriyel ölçekte etilen, propilen (ve dienin) kopolimerizasyonu sadece homojen, geçiş metali katalizleri kullanılarak ekleme polimerizasyonu yoluyla gerçekleştirilmektedir. Geleneksel olarak, EPDM, vanadyum tuzlarına dayalı ZN katalizi kullanılarak polimerleştirilir, bu da propilen ve dienin yüksek seviyelerde katılmasını sağlamaktadır. Dietilalüminyum klorür veya etilalüminyum seskiklorür gibi alüminyum-alkil ortak katalizörleri, vanadyum katalizör öncüsünü alkile etmek ve aktive etmek için son derecede gereklidir. Vanadyum/alüminyum kokatalizör sistemine promotörler olarak adlandırılan organokloro bileşiklerinin eklenmesi, aktiviteyi tipik olarak bir büyüklük sırasına göre arttırmaktadır.

Metalosen katalizi, PE ve plastomerler gibi poliolefinler için ve daha sonraki bir aşamada EPDM için de büyük bir atılım sağlamıştır. EPDM üretimi için (post-)metalosen katalizörlerinin geleneksel ZN katalizörlerine göre başlıca avantajları şunlardır:

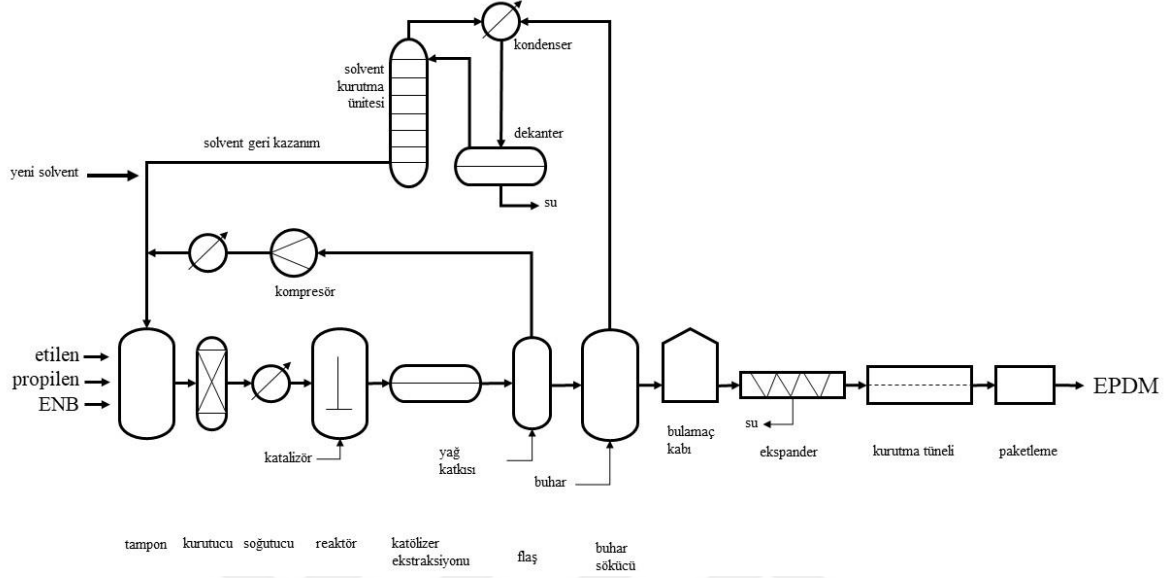
- yüksek katalizör aktivitesi, böylece daha az katalizör ilavesi ve sonuç olarak son ürünlerdeki kül miktarının uzaklaştırılması ihtiyacının ortadan kaldırılması

- yüksek reaksiyon-sıcaklık çalışma aralığı, reaksiyona beslenen monomerlerin iyice soğutulması, reaksiyona girmemiş monomerlerin geri dönüşümü ve solvent uçurma işlemleri için daha az enerji gereksinimi

EPDM kauçuğunun karıştırılması ve işlenmesi, belirli bir MV için molar kütle dağılımını (MMD) artırarak veya uzun zincir dallanması (LCB) eklenerek iyileştirilebilmektedir. Katalizörü ve/veya polimerizasyon koşullarını değiştirerek veya çoklu reaktör teknolojisini kullanarak geniş bir MMD elde edilir. Geniş bir MMD'ye sahip EPDM ürünleri, nispeten düşük sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n) dezavantajına sahiptir, bu da daha düşük mukavemet ve elastikiyet ile sonuçlanmaktadır. LCB, asidik katalizör türlerinin varlığında ENB-EPDM'nin polimerizasyonu sırasında meydana gelen katyonik dallanma gibi çeşitli yollarla EPDM'ye dahil edilebilmektedir. Alternatif olarak, LCB, halihazırda polimer zincirine dahil edilmiş uygun bir dien monomerinin (DCPD, VNB) kalan doymamışlığının polimerizasyonu yoluyla elde edilebilmektedir. Bununla birlikte, sonuç olarak belirgin bir MMD genişlemesi ve dolayısıyla biraz daha düşük vulkanizat özellikleri ortaya çıkmaktadır.

Şekil 2.8'de, buhar sıyırma ile birleştirilmiş çözelti polimerizasyonunun kullanıldığı tipik bir EPDM tesisinin basitleştirilmiş bir yerleşimi gösterilmektedir. Günümüzde EPDM polimerizasyonu ağırlıklı olarak iyi bir karıştırmaya ve dolayısıyla MMD açısından daha homojen polimerlerin üretilmesine olanak sağlayan bir çözelti işlemi ile gerçekleştirilmektedir. Monomerler ve çözücü, olası katalizör aktivitesini azaltan ve istenmeyen jel oluşumuna neden olabilecek tüm su ve diğer polar türlerin izlerini gidermek için saflaştırılmaktadır. Güçlü ekzotermik EPDM polimerizasyon reaksiyonu için reaktörün çalışmasını kolaylaştırmak için, buharlaştırıcı soğutma veya reaktörün doğrudan soğutulması veya alternatif olarak, reaktör beslemesinin derin soğutulması işlemleri (Şekil 2.8'de olduğu gibi) uygulanmaktadır. Bu işlemler, polimerizasyon reaktöründe katalizör üretkenliğini sınırlayan, katalizörün MV kapasitesini azaltan ve hatta katalizörü "öldüren" aşırı yüksek sıcaklıkları önlemektedir. Polimerizasyon, katalizör sisteminin sürekli karıştırılan bir tank reaktörü veya bir döngü reaktörü içindeki homojen çözeltiye enjekte edilmesiyle başlatılır. Polimer bileşimi, monomer besleme bileşimi ve monomer dönüşümü yoluyla tipik olarak kontrol edilir; MV, sıcaklık ve bir zincir transfer ajanının eklenmesiyle kontrol edilir. ZN katalizi kullanıldığında, sözde katalizörün öldürülmesi, su ile yıkanarak

uzaklaştırılan asidik katalizör kalıntıları vermektedir. Daha sonra, kauçuk bulamacına bir stabilizatör ve isteğe bağlı olarak bir yağ katkısı eklenmektedir (Duin ve Hough, 2020).



Şekil 2.8. Basitleştirilmiş EPDM polimerizasyon şeması (Duin ve Hough'dan, 2020)

EPDM, tamamen doymuş bir ana zincire ve yan gruplarda sadece düşük bir doymamışlık seviyesine sahip bir hidrokarbon polimeridir. Sonuç olarak, EPDM çok düşük bir yoğunluğa sahiptir (amorf: 0.86 g/cm^3 ; kristal: 0.88 g/cm^3) ve oksijen, ozon, ısı ve radyasyona karşı oldukça dirençlidir. Ek olarak, EPDM nispeten polar olmayan bir kauçuktur (çözünürlük parametresi: $15,8 [\text{J/cm}^3]^{0,5}$) ve bu nedenle su ve sulu sistemler gibi polar ortamlara, polar çözücülere ve ayrıca birçok asidik ve alkaline karşı mükemmel bir dirence sahiptir. EPDM hidrokarbon çözücüler, yakıtlar, yağlar, gresler ve katı yağlar gibi polar olmayan ortamlarda şişmektedir. EPDM polimer zincirindeki karbon atomları, burulma açıları için çok düşük enerji bariyerlerine sahip doymuş karbon bağlarıyla bağlıdır. Ana zincire bağlı, propilen monomerlerinden türetilen ve ana zincir C-C burulma açısı etrafındaki dönüşü sadece sınırlı bir ölçüde kısıtlayan metil yan gruplarıdır. Norborn birimleri esas olarak sadece küçük miktarlarda bulunmaktadır. Sonuç olarak, EPDM ana zinciri diğer kauçuklara kıyasla nispeten esnektir. EPDM'in çapraz bağlarına çok sayıda geçici dolaşıklarda takılır bu durum da performansa katkıda bulunmaktadır. Düşük doymamışlık seviyesine ve buna eşlik eden nispeten yavaş vulkanizasyon hızına ve düşük kimyasal çapraz bağ yoğunluğuna rağmen, EPDM vulkanizatların toplam bağ yoğunluğu oldukça yüksektir. Bu nedenle çapraz bağlı EPDM parçalar iyi mekanik ve elastik özelliklere

sahiptir. Küçük dolaşıklıklar ve çok yüksek M_n 'nin EPDM'nin polar olmayan karakteriyle birleşimi, çok yüksek seviyelerde parafinik proses yağlarının plastikleştirici olarak ve ardından yüksek dolgu seviyelerinin kabul edilmesini açıklamaktadır. EPDM'nin düşük yoğunluğu ile birleşen yüksek düzeyde dolgu yüklemesi, EPDM'in ekonomik karışım oluşturma potansiyelinin temelini oluşturmaktadır. EPDM'nin MV ve karışım bileşiminin doğru kombinasyonu, ekstrüzyon, enjeksiyon ve kalenderleme yoluyla iyi karıştırma ve işleme sağlamaktadır. Bu EPDM özellikleri, lastik dışı kauçuk uygulamalarında EPDM'nin en önemli kauçuk olduğu gerçeğini doğrulamaktadır.

EPDM kauçuğunun ana zinciri esas olarak etilen ve propilen birimlerinden oluşmaktadır. ZN katalizörleri ile propilen monomerleri, sterik etkilerden dolayı pratik olarak her zaman izole kısımlar olarak dahil olmaktadır. Metalosen katalizörleri ise bir miktar propilen yayılmasına izin vermektedir. Sonuç olarak EPDM zincirleri tipik olarak izole propilen birimlerine sahip $(\text{etilen})_m(\text{propilen})(\text{etilen})_n$ dizilerinden oluşur, bu da ticari EPDM polimerlerinin neden her zaman ağırlıkça %40'tan fazla etilene karşılık gelen %50 mol'den fazla etilenden oluştuğunu açıklamaktadır.

ZN katalizörleri ile, (post-)metalosen katalizörlere kıyasla biraz daha fazla 2,1-propilen ilavesi bulunmaktadır. Etilen içeriğinin artırılması, daha uzun etilen dizileri ile sonuçlanmaktadır; dört veya daha fazla etilen dizilimi ile kristalleşme meydana gelmektedir. Katalizör sisteminin seçimi etilen dizi dağılımını ve dolayısıyla kristaliniteyi etkilemektedir. Polietilen (PE) homopolimeri ile karşılaştırıldığında, EPDM'nin kristalleşme derecesi çok daha küçüktür (yüksek yoğunluklu PE ile karşılaştırıldığında kristalleşme ısı $< 20^\circ\text{C}$) ve kristallik daha az düzenlidir (erime sıcaklığı $T_m + 50^\circ\text{C}$ 'nin altında). Bununla birlikte, kristalliğin varlığının EPDM özellikleri üzerinde büyük bir etkisi vardır. Bu, bir yandan daha yüksek bir karışım çığ mukavemeti, daha yüksek bir vulkanizat sertliği ve modülü ve daha iyi bir çekme ve yırtılma mukavemeti ile sonuçlanırken, diğer taraftan, daha düşük esneklik ve oda sıcaklığında veya altında daha yüksek kalıcı deformasyon özellikleri ile sonuçlanmaktadır. EP(D)M'lerin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) -65 ile -40°C arasında değişmekte olup etilen ve dien içeriğine bağlıdır (Çizelge 2.1). Dien grubu olarak ENB içeren EPDM'in genel yapısı Şekil 2.9'da verilmiştir.

Çizelge 2.1. Etilen içeriğinin (solda) ve dien içeriğinin (sağda) EPDM polimerinin özellikleri üzerine etkisi

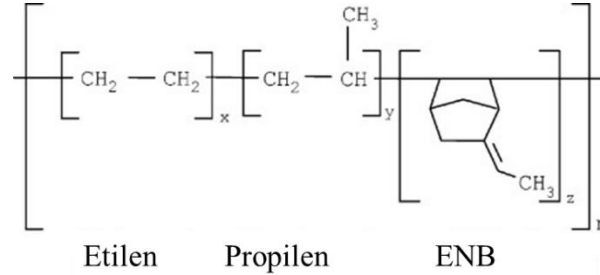
Etilen İçeriği	Etki	Dien İçeriği	Etki
Düşükten Yüksekçe		Düşükten Yüksekçe	
————→	Kristalinite ve erime sıcaklığı	————→	Çapraz bağ hızı
————→	Yüzey kalitesi	————→	Çapraz bağ yoğunluğu
————→	Çökme direnci	————→	Sertlik ve modul
————→	Sertlik ve modul	————→	Çekme ve yırtılma dayanımı
————→	Çekme ve yırtılma dayanımı	←————	Kopmada uzama
————→	Düşük sıcaklıkta kalıcı deformasyon	←————	Kalıcı deformasyon ve şişme
————→	Peroksitli pişme etkinliği	←————	Yaşlanma direnci

Not: Ok yönü artışı gösterir.

Dien içermeyen EPM kopolimerleri, kükürt veya resol ile vulkanize edilemez ve peroksit çapraz bağlama verimi de düşüktür, çünkü C-C çapraz bağları sadece makro radikallerin kombinasyonu ile oluşturulabilmektedir. Dien monomerlerinin dahil edilmesi, EPDM ana zinciri boyunca yan gruplara çapraz bağlama yerleri olarak doymamışlık getirmekte, bu da kükürt ve resol ile çapraz bağlanmasını mümkün kılmaktadır. ENB-EPDM, hem çapraz bağlama hızı (daha kısa t_{s2} ve t_{90}), hem de nihai çapraz bağ yoğunluğu açısından hem kükürt hem de resol çapraz bağlama için DCPD-EPDM'den üstündür. Peroksit çapraz bağlama etkinliği, dienlerin EPM zincirine dahil edilmesiyle artırılır, çünkü C-C çapraz bağları artık sadece makro radikallerin kombinasyonu yoluyla değil, aynı zamanda artık EPDM doymamışlığına makro radikallerin eklenmesiyle de oluşturulmaktadır. Son uç grup doymamışlığına sahip VNB-EPDM, DCPD- ve ENB-EPDM'ler ile karşılaştırıldığında daha yüksek peroksit çapraz bağlama verimliliğine sahiptir.

Daha yüksek bir dien başlangıç seviyesine sahip EPDM polimerleri, daha yüksek miktarda artık doymamışlığına sahip EPDM vulkanizatları vermektedir. Bu, yüksek sıcaklıklarda son uygulamada termo oksidatif makro radikaller tarafından başlatılan çapraz bağlanma nedeniyle ısı direnci için zararlıdır (Çizelge 2.1, sağda), sertleşme ve çekme özelliklerinin kaybı gibi özelliklerin değişmesine neden olmaktadır. Ağırlıkça %1 ile 2'lik düşük dien içeriği, optimum EPDM ısı direnci sağlamaktadır, çünkü termo oksidatif zincir sıçramaları, termo oksidatif çapraz bağlamayı az çok telafi etmektedir. Daha yüksek bir etilen içeriğine sahip EPDM'ler, bir şekilde artırılmış peroksit çapraz bağlama verimliliğine

sahiptir ve buna karşılık olarak daha düşük bir propilen içeriği, β -sıçraması yoluyla zincir bozulmasını indükleyen daha az üçüncül karbon radikallerinin oluşumuna neden olduğundan, ısı direncinde bir miktar iyileştirme sağlamaktadır.



Şekil 2.9. EPDM kauçuğun genel yapısı

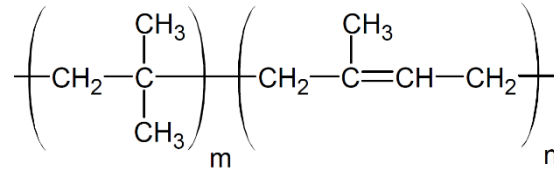
MM, MMD ve LCB'nin etkileri diğer kauçuklar için gözlemlenenlere benzemektedir. Tipik olarak, daha yüksek bir MM ve dolayısıyla daha yüksek bir MV, katı dolgu maddelerinin daha yavaş ıslanmasına neden olmakta, ancak karıştırma sırasında da daha yüksek kesmeye (shear) neden olmaktadır. Sonuç olarak dolgu dağılımı iyileşmektedir. Bununla birlikte, karışım viskozitesi artar, bu da EPDM ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplamada olduğu gibi hızlı eriyik işlemeyi ve ayrıca sıkıştırma kalıplamada tatmin edici bir kalıp doldurmayı engellemektedir. EPDM vulkanizatların fiziksel ve elastik özellikleri tipik olarak artan MM ile iyileşmektedir. Çoğu zaman, karışımın karıştırılması ve işlenmesi ile vulkanizatın performansı arasında bir uzlaşma bulunmalıdır. Daha geniş bir MMD ve LCB'nin varlığı, karıştırma için faydalıdır ve karışım viskozitesini azaltmaktadır. Ayrıca, daha düşük Mn ve dolayısıyla ağdaki daha yüksek kayıp uç oranı nedeniyle EPDM vulkanizatın performansının bir şekilde düşmesine neden olmaktadır. Kontrollü uzun zincir dallanması (CLCB), LCB'nin avantajlarını nispeten dar bir MMD ile birleştirmektedir. Böylece, EPDM karıştırma, işleme ve performansın optimum dengesi sağlanmaktadır (Duin ve Hough, 2020).

Uygun bir EP(D)M kauçuk tür seçimi, belirli bir uygulama için bir kauçuk karışım geliştirilmesi için kritik öneme sahiptir. Ağırlıkça %65'ten fazla etilen içeren kristalin EPDM türleri, işlem sıcaklıklarında iyileştirilmiş akış, ortam sıcaklıklarında daha yüksek çığ mukavemet ve çapraz bağlı ürünlere yüksek çekme ve yırtılma özellikleri kazandırmaktadır. Tersine, düşük sıcaklıkta sertleşme ve esneklik için ağırlıkça %55'ten daha az etilen içeren amorf dereceler seçilmelidir. Dien miktarı ve türü, çapraz bağlama hızını ve nihai çapraz

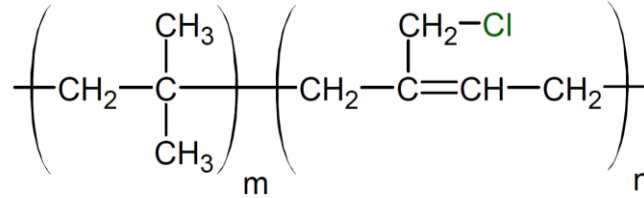
bağlantı yoğunluğunu belirlemektedir. Vulkanizatın ısıya dayanma direncinin yanı sıra MM, MMD ve LCB işleme davranışını ve çapraz bağlı karışımın fiziksel özelliklerini etkilemektedir.

2.2.6. Bütil kauçuk (IIR)

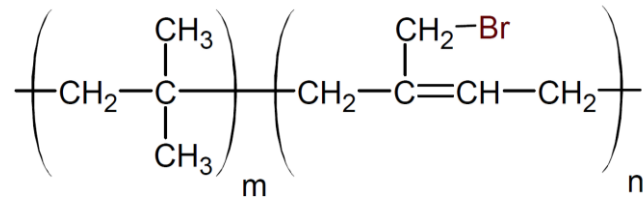
Bütil kauçuk (IIR), izobütilen ve izoprenin bir kopolimeridir (Şekil 2.10). Türleri, izopren içeriği ve moleküler ağırlıkla bağlantılı olan viskoziteye göre farklılık göstermektedir. Polimer yapısına klor veya brom gibi bir halojen eklenirse, sırasıyla klorobütil (CIIR) veya bromobütil BIIR olarak adlandırılır (Şekil 2.11 ve Şekil 2.12).



Şekil 2.10. Bütil kauçuğun genel yapısı



Şekil 2.11. Klorobütil kauçuğun genel yapısı



Şekil 2.12. Bromobütil kauçuğun genel yapısı

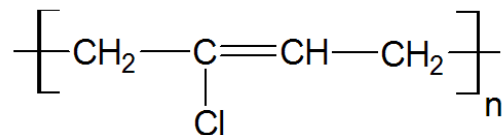
IIR, iyi mineral asit ve baz direnci (EPDM'de de olduğu gibi bazı konsantre mineral asitler bir problem olabilir) ve EPDM'ye benzer hava koşullarına dayanıklılık gibi özelliklere sahiptir. Ek olarak IIR, gazların geçirgenliğine karşı mükemmel bir dirence sahiptir. Örneğin, Fusco (1987) hava geçirgenliğinin 65 °C'de NR'nin %10'u kadar düşük olduğundan

bahsetmektedir. EPDM gibi, IIR'nin polaritesi de düşüktür, bu da petrol bazlı yağlarına karşı zayıf ve ayrıca ketonlar gibi birçok polar çözücüde düşük şişme anlamına gelmektedir. Esneklik, “*resilience*” zayıftır, bu da iyi sönümleme kabiliyeti anlamına gelmektedir. Reçine (polimetilol- fenol) içeren kür sistemli IIR vulkanizatları için maksimum kullanım sıcaklık limiti 121 °C civarındadır. Düşük sıcaklık özellikleri için vulkanizatlar -18 °C civarında sertleşir ve ancak -70 °C'ye kadar kırılğan özellik göstermemektedirler.

Doğal olarak bu özellikleri takip eden uygulamalar arasında titreşim ve şok önleme için takozlar ve tamponlar, çatı ve tank kaplamaları, kütleme iç lastikleri ve lastikler için iç lastikler bulunmaktadır. Önemli bir kullanım, iç lastiğin geri kalanıyla geliştirilmiş katlar arası yapışma nedeniyle halobütülin tercih edildiği, iç lastiksiz lastikler için iç astarlardır. Halobütiller (CIIR, BIIR gibi), NR gibi doymamış elastomerlerle karıştırılabilir, ancak bu durum IIR için tavsiye edilmemektedir. Karışımdaki 'diğer elastomerin' sertleşme hızı genellikle IIR'nin sertleşme hızından çok daha hızlı olacağından, karışımda yetersiz vulkanize olmuş IIR ile sonuçlanma ihtimali vardır bu nedenle başka bir elastomer ile blend IIR için önerilmemektedir. IIR ve halobutil, çapraz bağlayıcı olarak yüksek saflıkta çinko oksit kullanan farmasötik kapaklar için kullanılmaktadır (Ciesielski, 1999, s. 21).

2.2.7. Kloropren kauçuk (CR)

Polikloropren hikayesi, 1925'te Peder Nieuwland (1925) tarafından monomerin senteziyle başlamıştır. Ekonomik olarak uygun koşullar altında ilk başarılı polimerizasyon, 1932'de Collins vd. tarafından emülsiyon polimerizasyon teknikleri kullanılarak keşfedildi (Collins, 1973). Aynı yıl DuPont, polimeri ilk olarak Duprene ticari adı altında ve 1938'den beri Neopren olarak pazarlamaya başlamıştır (Musch ve Magg, 2008). Genel olarak kloropren kauçuğun yapısı Şekil 2.13'da verilmiştir.



Şekil 2.13. Polikloropren yapısı

2.2.7.1. Merkaptan-modifiye türleri (M-Grades)

Bu tür, polikloroprenin ön çapraz bağlanmamış, kükürt içermeyen, çözünür, homo ve kopolimerler içeren ve en çok tüketilen türüdür. Yaklaşık 30-140 Mooney birimi (100°C'de ML4) polimer viskozitelerine ve düşük ile orta kristalizasyon tiplerine sahip standart tiplerinden oluşmaktadır. Bu türler ayrıca merkaptan türleri olarak da bilinmektedir. Özellik profilleri, esas olarak polimer viskozitesinden etkilenme eğilimindedir.

Çizelge 2.2'de Mooney viskozitesinin bir fonksiyonu olarak özelliklerdeki değişiklikleri göstermektedir.

Çizelge 2.2. Mooney viskozitenin özelliklere etkisi

Mooney Viskozite	Etki
Düşükten Yüksekçe	
→	Yağ ve dolgularla karışabilme
→	Yumuşak karışımlarda dolgu dispersiyonu
→	Boyutsal kararlılık
→	Çiğ mukavemet
→	Kopma dayanımı
→	Kalıcı deformasyon
←	Mile sarma
←	Karışım sıcaklığı
←	Karıştırma esnasında enerji tüketimi
←	Akış
←	Kafa şişmesi

Not: Ok yönü iyileşmeyi gösterir.

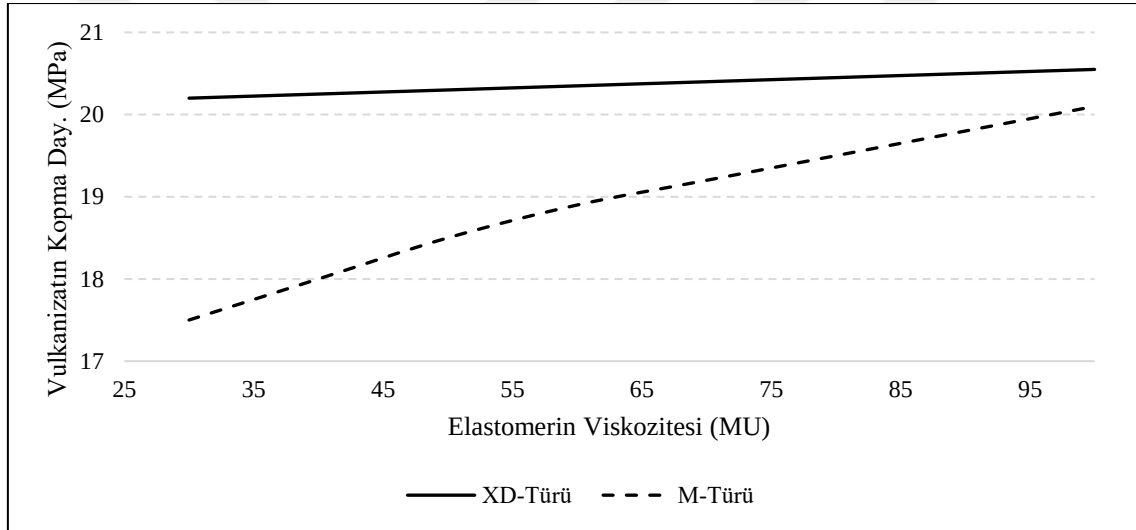
2.2.7.2. Ksantojen-disülfür türleri (XD-Grades)

XD-türü kloroprenler özel bir modifiye edici ile üretilir. Bazıları, yalnızca orta veya hafif kristalleşme eğilimi olan kopolimerler üretmek için diğer monomerlerle kopolimerize edilmektedir.

İşleme davranışı: Genellikle M-sınıflarından daha az esnektirler (azaltılmış "sinir") ve bu nedenle kalender veya ekstrüzyonla daha kolay işlenirler. Ek olarak, karıştırma sırasındaki ram basıncı azaltılabilir ve sonuç olarak karışımlar daha yüksek yanma, "scorch" direncine sahip olmaktadır.

Vulkanizat özellikleri: Belirli bir reçetede M-türleri, XD-türleri ile değiştirilirse, iyileştirilmiş mekanik özelliklere sahip vulkanizatlar, yani daha yüksek kopma mukavemeti ve yırtılma mukavemeti ile sonuçlanacaktır. Mukavemet, geri tepme esnekliği, “*rebound resilience*”, ve dinamik strese karşı direnç elde edilir. Bu farklılıkların önemi Şekil 2.14’da vurgulanmıştır.

M-türlerinin aksine, XD-türü bazlı vulkanizatların gerilme mukavemeti, geniş bir viskozite aralığında başlangıç malzemesinin viskozitesinden esasen bağımsızdır. Bu geliştirilmiş performans, daha ağır dolgu ve plastikleştirici kullanımına izin vermektedir, böylece karışımın maliyetini düşürme olanağı sağlanmış olur.



Şekil 2.14. M-türü ve XD-türlerinin viskozite-kopma mukavemet ilişkisi

Daha yakın zamanda geliştirilen M- ve XD-türleri, daha az sinir, küf oluşumunda önemli azalma, daha yüksek gerilme mukavemeti, daha iyi yaşlanma özellikleri, önemli ölçüde iyileştirilmiş dinamik özellikler ve daha iyi düşük sıcaklık davranışı göstermektedir.

2.2.7.3. Ön çapraz bağlı türler

Ön çapraz bağlanmış türlerin özellikle ekstrüde edilmiş ve kalenderlenmiş ürünler için ve özel durumlarda enjeksiyon kalıplama için uygun olduğu kanıtlanmıştır. Polimerin üretimi sırasında meydana gelen ön çapraz bağlama, ham kauçuğun ve karışımların elastikiyetini veya "sinir"ini azalttığı için işlenebilirliği artırmaktadır.

Tipik özellikler, iyileştirilmiş mile sarma, düşük kalıp şişmesi, pürüzsüz yüzeyler, mükemmel boyutsal kararlılık ve XD-ön çapraz bağlanmış türlerde, kopma dayanımında azalma olmamasıdır.

2.2.7.4. Sülfür-modifiye türler (S-grades)

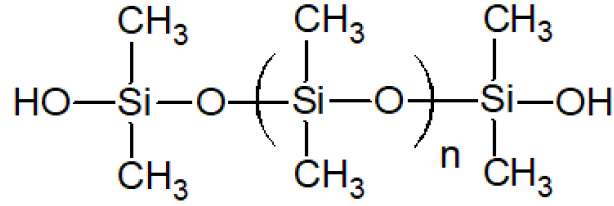
Kükürt ile modifiye edilmiş türler, kloroprenin küçük miktarlarda kükürt ile kopolimerizasyonu ve ardından ortaya çıkan kopolimerin tetraalkiltiuramdisülfid varlığında peptizasyonu ile elde edilir. Kükürt, polimer zincirlerine kısa diziler halinde yerleştirilmiştir. Kükürt modifikasyonu, mastikasyon sırasında kauçuğun parçalanmasını iyileştirir ve düşük viskoziteli karışımların üretilmesine olanak sağlamaktadır. Vulkanizasyon için sadece çinko oksit ve magnezyum oksit gerekmektedir. Çoğu durumda vulkanizatlar, genel amaçlı türlere göre daha iyi yırtılma direncine ve kumaşlara yapışma özelliğine sahiptir.

Dezavantajları: Polimerler depolama sırasında daha az kararlıdır ve vulkanizatlar yaşlanmaya karşı daha az dirençlidir (Musch ve Magg, 2008).

2.2.8. Silikon kauçuk (Q)

Silikon kauçuk ailesindeki önemli varyasyonlar için bir dizi sembol belirlenmiştir. Elastomerik malzemelerin kısaltmaları için ASTM D1418 standardına başvurabilir. Silikon kauçuk için tüm semboller Q ile bittiği için, genel olarak silikon kauçuk için kullanılan kısaltma “Q” dur.

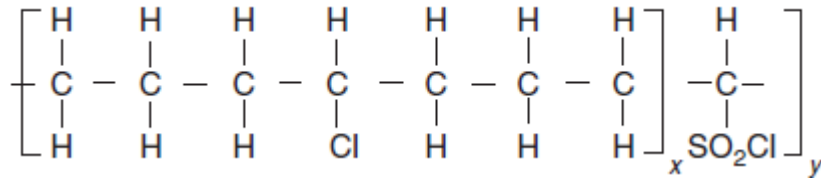
Çoğu elastomer bir karbon ana zincirine sahipken Q, bir silikon oksijen an zincirine sahiptir. Silikonun maksimum sürekli kullanım sıcaklığı 205 °C civarındadır. Caprin ve Macander (1987), Q için tahmini hizmet ömrü tablosunu şu şekilde vermektedir: 90 °C'de 40 yıl, 200 °C'de 2-5 yıl ve 315 °C'de iki hafta. Yetersiz havalandırılan bir ortamda bulunan nem, yüksek sıcaklıkta bir sorun olabilir (Sweet, 1979). Silikon, hem yüksek hem de düşük sıcaklık direnci için en iyi elastomerler arasındadır. Poli(dimetil-siloksan) genel yapısı Şekil 2.15'da verilmiştir.



Şekil 2.15. Poli(dimetil-siloksan) genel yapısı

2.2.9. Kloro-sülfonlanmış polietilen kauçuğu, (CSM)

CSM'nin doymuş doğası, ısıya, ozona, oksijene, hava koşullarına, kimyasallara ve yağa karşı oldukça dirençli olan vulkanizatlara olanak sağlamaktadır (Şekil 2.16). Bu elastomer, açık renkli uygulamalar için de çok uygundur. CSM vulkanizatlar ile aşınma direnci ve yüksek çekme mukavemeti dahil olmak üzere çok iyi fiziksel özellikler elde edilebilmektedir. CSM, 150 °C çalışma sıcaklığına ve orta düzeyde yağ direncine de sahiptir. Diğer klorlu elastomerlerde olduğu gibi, artan klor içeriği ile CSM, geliştirilmiş yağ direnci ve düşük sıcaklık özellikleri sergilemektedir. Elektriksel özellikleri, alçak gerilim yalıtımında ve tüm tel ve kablo kullanımlarında mantolama malzemesi olarak kullanılmasına izin vermektedir. Düşük yanıcılık özelliği, madencilik kablo uygulamaları için CSM'yi uygun bir polimer yapmaktadır (Klingender, 2007).



Şekil 2.16. Kloro-sülfonlanmış polietilen kauçuğun genel yapısı (Klingender'den, 2007)

2.2.10. Klorlanmış polietilen kauçuğu, (CPE)

Klorlanmış polietilen (CPE), polietilenin kontrollü klorlanmasıyla üretilen sentetik bir elastomerdır ve 1960'ların sonlarından beri ticari üretimdedir.^{1,2,3} CPE ürününün

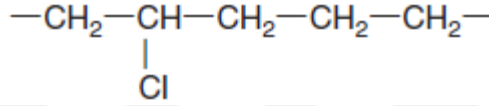
¹ (Amerika Birleşik Devletleri Patent No. 3,429,865, 1969)

² (Amerika Birleşik Devletleri Patent No. 3,454,544, 1969)

³ (Amerika Birleşik Devletleri Patent No. 3,563,974, 1971)

özellikleri, başlangıç polietileninin moleküler ağırlığı ve moleküler ağırlık dağılımını (MWD), klor içeriği ve klor dağılımını içeren bir dizi faktörden etkilenir. Ek olarak, klorlama işlemi amorf, yani düşük ile kristal olmayan ürünler veya daha yüksek seviyelerde artık polietilen kristallliği içeren ürünler üretecek şekilde ayarlanabilir. Bu şekilde çeşitli ve farklı CPE türleri üretilebilir ve bu sayede, farklı uygulamalar için geniş bir özellik yelpazesi elde etmek için karışımcılara sayısız fırsat sunar.

CPE için geliştirilmiş kimyasal yapı Şekil 2.17`de gösterilmektedir. CPE için ASTM D1418 tanımı "CM"dir; burada "C" "kloro" ve "M" "polimetilen tipi doymuş bir zincir" anlamına gelmektedir. CPE ve CM endüstride sıklıkla birbirinin yerine kullanılır.



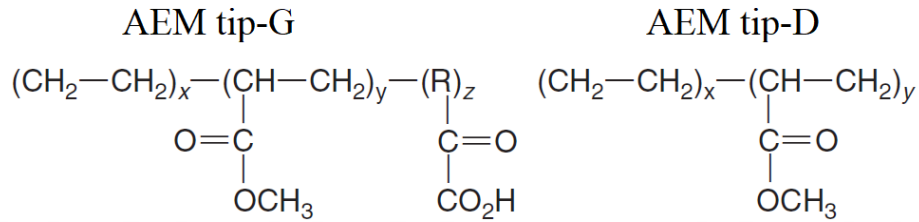
Şekil 2.17. Klorlanmış polietilenin genel yapısı

CPE'nin doymuş ana zinciri, bir karışımın performansına olağanüstü ozon-, oksidatif- ve ısı direnci kazandırır (Davis vd.,1990). Polimer ana zincirinin doğal yapısı, örneğin belirli otomotiv uygulamaları için 150 °C'ye kadar ve peroksit kür sistemi kullanılarak çeşitli tel ve kablo uygulamaları için 105 °C gibi yüksek ısı gereksinimlerini karşılayan CPE karışımlarının formüle edilmesini sağlamaktadır (Blanchard, 1973). CPE tipik olarak, örneğin doğal kauçuk ve polikloropren (CR) gibi ana zincir doymamışlığı içeren polimerlerden daha iyi ısıl yaşlanma direnci sağlamaktadır.

Ana zincire klor eklenmesi, polimere ve ardından karışımlara yağa ve kimyasallara karşı direnç kazandıran polimer yapısında polarite yaratmaktadır. Ek olarak, ana zincirdeki klor, bir yangın durumunda halojen kaynağı sağlayarak doğal alev geciktiriciliği sağlamaya yardımcı olabilmektedir (Aseeva ve Zaikov, 1985). Bu genellikle karışımcı için avantajlıdır, örneğin, reçete yeterince yüksek seviyede klor içeren bir CPE içeriyorsa, formülasyona pahalı bir halojen içeren alev geciktirici katkı maddesi eklemek gerekli olmayabilir. Bununla birlikte, bilindiği üzere, bir özelliği elde etmek için çoğu zaman bir diğeri feda edilir. Söz konusu klor içeriği olduğunda, alev geciktirici özellikleri düşük sıcaklık performansı ile dengelemek gerekmektedir (Laakso, 2007).

2.2.11. Etilen akrilik kauçuğu (AEM)

Etilen akrilik elastomerler, etilen ve metil akrilatın kristal olmayan kopolimerleridir. Etilen akrilik terpolimerleri, karboksilik asit işlevselliğine sahip az miktarda bir polar kürlenme bölgesi monomeri içermektedir. Hem etilen hem de metil akrilat monomerleri, AEM polimerlerinin yüksek sıcaklık stabilitesine katkıda bulunmaktadır. Polar olmayan etilen monomerinden iyi düşük sıcaklık özellikleri elde edilirken, polar metilakrilat monomer, mineral yağ bazlı sentetik sıvılar dahil olmak üzere yağ ve sıvı direnci sağlar. Etilen-metil akrilat oranları optimize edilmiş ve farklı etilen akrilik türleri için temel oluşturmaktadır. Tamamen doymuş halojensiz polimer aşındırıcı değildir ve ana zincir, ozona, oksidasyona, UV radyasyonuna ve hava koşullarına karşı mükemmel direnç sağlar. AEM'nin temel yapısı Şekil 2.18`da şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.18. Etilen akrilik elastomerlerinin yapısı

2.2.12. Floro-karbon elastomer (FKM)

Endüstride florokarbon kauçuğunun, Viton® ticari adıyla kullanımı daha yaygındır. Viniliden florür ve heksafloro-propilen bazlı mevcut türleri, polimeri oluşturmak için kullanılan kimyasal yapılarda farklılık göstermektedirler. Silikon kauçuk gibi, FKM de 205 °C'lik maksimum sürekli kullanım sıcaklık sınırı ile mükemmel yüksek sıcaklık direncine sahiptir. DuPont literatürü, sürekli kuru havada kullanım servis süresinin 232 °C'de >3.000 saat olduğunu ve 316 °C'de >48 saate düştüğünü belirtmektedir.

Diğer taraftan Nagdi (1993), geleneksel FKM'nin dinamik uygulamalarda genellikle -20 °C'ye kadar olan sıcaklıklarda hizmet verebileceğine, statik kullanım için sıcaklığın daha düşük olabileceğine, ancak bunun seçilen tipe bağlı olacağına dikkat çekmektedir. FKM türlerindeki birincil değişken, elastomer molekülündeki florin seviyesidir. Terpolimerler, kopolimerlerden daha yüksek flor içeriğine sahip olma eğilimindedir ve bu nedenle çeşitli

ortamlara karşı daha iyi dirence sahiptir. Genel olarak, floroelastomerler oksidasyona, ozona, yakıtlara ve petrol yağlarına karşı mükemmel bir dirence sahiptir ve yüksek konsantrasyonlarda mineral asitlerin çoğuna karşı dirençlidir. FKM birçok kimyasala karşı iyi bir dirence sahip olmasına rağmen, düşük moleküler ağırlıklı eterler, esterler ve ketonlar gibi bazı polar çözücülerde aşırı şişmektedir. Alkaliler ve aminler gibi kimyasallar, özellikle yüksek sıcaklıklarda, standart florokarbon tipleriyle dikkatli bir şekilde kullanılmalıdır, çünkü alkaliler, sonunda gevrekleşecek ve ardından kırılacak olan genel amaçlı FKM'yi sertleştirmektedir.

FKM, alev kaynağı kaldırıldığında kendi kendine sönme eğilimindedir. Bu, bir yangının sonuçlarının felaket olacağı durumlarda faydalı bir özelliktir. Diğer elastomerler, çıkan alevin kaynağı (metan gazı patlaması gibi) kaldırıldığında kontrolden çıkabilmektedir. FKM uygulamaları, gaz kükürt gidermeden kaynaklanan yüksek sıcaklıklar ve asidik ürünlerin dahil olduğu otomotiv yakıt hortumu gömlekleri ve contaları ve baca kanalı genişleme derzlerini içermektedir. FKM'nin maliyeti, şimdiye kadar bahsedilen elastomerlerin hepsinden daha yüksektir, ayrıca yüksek bir özgül ağırlık (yaklaşık 1,80 gr/cm³), birim ağırlık başına daha az kürlenmiş ürün (hacim) anlamına gelmektedir (Ciesielski, 1999).

2.3. Dolgu Çeşitleri

Ham elastomerlerin mekanik özellikleri vulkanizasyon işlemi ile bir miktar iyileştirilebilmektedir. Örneğin doğal kauçuk veya benzer yapıya sahip kloropren kauçuklarının vulkanizasyon öncesi yani ham haldeyken de mekanik özellikleri gayet iyidir. Ancak vulkanizasyon sonrasında bu özellikleri zayıflar ve takviyeye ihtiyaç duyarlar. Terimden de anlaşılacağı gibi, dolgu malzemelerinin ampirik sonuçları vulkanizattaki mekanik dayanımı (örneğin çekme mukavemeti ve yırtılmaya karşı direnç) ve sertliği artırmak olan bir takviye etkisi vardır. Dolgu ilavesi vulkanizatların sertliğini arttırmaktadır. Tüm dolgu maddeleri aynı değildir, bu nedenle dolgu partikülünün birincil boyutuna karşılık gelen çok yüksekten çok düşüğe bir takviye aralığı vardır. Bu aralık kabaca yüksek dayanım veren çok ince partikül yapısına sahip karbon siyahları için yaklaşık 10 nm'den başlayıp düşük dayanım sağlayan ve 300nm'den büyük parçacık boyutuna sahip bazı kalsiyum karbonat türlerini içermektedir. Dolgu malzemelerin tek görevi dayanım vermek değildir,

hatta mekanik özelliklerden feragat etmeyi göz olarak karışım maliyetini düşürmek için de kullanımları oldukça yaygındır. Dolgu partikülünün şekli ve yüzey kimyası da takviyede önemli bir rol oynamaktadır. Bazı popüler dolgu maddeleri ise karbon siyahları, silikalar, kaolinler, kalsiyum karbonatlardır (kalsiyum karbonat ayrıca tebeşir olarak da bilinmektedir).

2.3.1. Karbon siyahı

Başlangıçta mürekkepte pigment olarak kullanılan karbon siyahı, bu tezde yer verilen tüm malzemelerden daha uzun geçmişi sahiptir. M.Ö. 3000 yıllarında Çin'de üretilmiş ve M.S. 500 civarında Japonya'ya ihraç edilmiştir. Ancak son 50 yılda hem karbon siyahı üretiminde hem de kauçuk ve polimerlerin işlenmesindeki teknolojik gelişme, bugün bildiğimiz muazzam ürün çeşitliliği ile sonuçlanmıştır.

Yapısal olarak, karbon siyahı, birbirinden 0,142 nm'lik bir mesafeyle ayrılmış (yani, 0,139 nm benzen içindeki C-C bağının uzunluğuna yakın) karbon atomları tarafından oluşturulan büyük altıgen halka tabakalarından oluşan grafit benzemektedir. 0,148, 0,134 ve 0,12 nm değerleri genellikle sırasıyla iki karbon arasındaki tek, çift ve üçlü bağ mesafelerine atanmaktadır. Bu, grafitteki mesafenin tek ve çift bağın uzunluğu arasında olduğu anlamına gelmektedir. Karbon siyahlarındaki bağ uzunluğu da 0,142 nm'dir ve grafit durumunda olduğu gibi altıgen halkalar büyük tabakalar oluşturmaktadır. Grafit ve karbon siyahı arasındaki fark, katmanların düzenlenmesindedir. Grafit söz konusu olduğunda, katmanlar, her bir karbon atomunun doğrudan üstünde ve altında başka bir karbon atomuna sahip olacağı şekilde düzenli olarak birbiri üzerine istiflenir, bu da yapının üç boyutlu bir düzene sahip olduğu anlamına gelmektedir. Her katmandaki karbon atomları arasındaki mesafe 0,335 nm'dir. Karbon siyahlarının katmanları da birbirine paraleldir, ancak sıralı değildir, genellikle eş merkezli iç katmanlar oluşturur. Böyle bir düzenlemeye turbostratik yapı denmektedir. Paralel karbon siyahı katmanları arasındaki ayırma mesafesi 0,350-0,365 nm aralığında değişmektedir. Karbon siyahı agregatının içi, yüzeyinden daha az sıralanmıştır ve bu nedenle oksidasyon çalışmaları ile onaylandığı gibi kimyasal olarak daha reaktiftir. Yüksek sıcaklığa maruz kalan karbon siyahı bir grafitleşme sürecinden geçer. Sistemde bulunan oksijen, partiküllerin merkezindeki karbon atomları ile reaksiyona girerek, artan kristallliğe sahip içi boş kürelerin oluşmasına neden olmaktadır. Özetle, karbon siyahının

düşük kristalliğe sahip olması şaşırtıcı değildir ve aslında dejenere olmuş bir grafit yapıya sahip amorf karbon olarak kabul edilmektedir.

Hidrokarbon içeren malzemeler karbon siyahı üretiminde kullanılma potansiyeline sahiptir. Hammaddeler metan ve asetilen gibi hidrokarbon gazları şeklinde olabilir, ancak çoğunlukla viskoz artık aromatik hidrokarbonlar kullanılmaktadır. Kimyasal bileşime bağlı olarak, reaksiyon ekzotermik veya endotermiktir. Yalnızca asetilenden karbon siyahı üretildiğinde, reaksiyon ekzotermiktir ve işlem yoğun soğutma gerektirirken, diğer durumlarda reaksiyon endotermiktir ve karbon siyahı oluşturmak için önemli miktarda enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır.

Karbon siyahı üretimi için çeşitli yöntemler kullanılabilir. Lamba Siyahı Süreci, Çinliler tarafından geliştirilen en eski süreçtir. Başlangıçta bitkisel yağ, oluşan karbon siyahını biriktirmek için kiremit örtülü küçük lambalarda yakılmıştır. Daha sonra, kısıtlı hava beslemesi olan sistemlerde alçak tavalarda kullanılmıştır. Bu işlemde karbon siyahı, çökeltme odalarındaki dumandan geri kazanılmıştır. Bu yöntem hala küçük miktarlarda karbon siyahı üretimi için kullanılmaktadır. Kanal Siyahı Süreci, geçmişte faydalı olan ve mevcut üretim için önemli olmayan başka bir yöntemdir. Bu işlemde hammadde olarak doğal gaz kullanılır; karbon siyahının biriktiği çelik kanalların yakınında yakılır. Karbon siyahı sıyırıcılarla kanallardan uzaklaştırılır ve kanalların altındaki hazneye düşer. Doğal gazın fiyatı, duman kirliliği ve düşük verim nedeniyle bu işlem 1976'da ABD'de durdurulmuştur. Halen Almanya, Doğu Avrupa ve Japonya'da kullanılmaktadır.

Termal Ayrışma İşlemi ve Asetilen Siyahı İşlemi, her iki işlemin de hava ve alev olmadan yürütülmesi ve her ikisinin de gazlı hammaddeler kullanması bakımından benzerdir. Termal Ayrışma Sürecinde, doğal gaz, 1300 °C sıcaklığa sahip bir jeneratöre beslenir ve burada çatlamaya uğrar. Karbon siyahı, hidrojen, metan ve diğer hidrokarbonları içeren bir ürün gazları akımı, su spreyleri ile soğutulur ve karbon siyahı torba filtrelerle uzaklaştırılır. İşlem döngüseldir çünkü endotermik reaksiyon, jeneratörün 5 dakikalık aralıklarla ısıtılmasını gerektirir. Sürekli bir süreç elde etmek için iki jeneratör 5 dakikalık döngülerde birlikte çalışır. Bir jeneratör üretirken, diğeri kısmen yüksek kalorifik değere sahip ürün gazlarıyla ısıtılır. Asetilen Siyah Prosesi, proses sıcaklığına (800-1000 °C) ulaşmak için asetilenin metal bir imbik içinde yakılmasını içerir, ardından proses oksijensiz

bir atmosferde devam ettirilirken, ekzotermik reaksiyon tarafından üretilen ısı bir su soğutma sistemi tarafından alınır. İşlem, sıkıştırılması zor ve pelletlenmeye karşı dirençli, çok düşük yoğunluklu bir ürün vermektedir.

Yağlı Fırın Prosesi, karbon siyahı üretiminin açık ara en yaygın yöntemidir. Gaz Ocağı Sürecinin daha da geliştirilmiş halidir. Bir reaktör, enjekte edilen, atomize edilen ve önceden ısıtılmış hava ve yardımcı yakıt (genellikle doğal gaz) ile karıştırılan sıvı hidrokarbon besleme stoğu ile beslenir. Hammaddenin bir kısmı reaksiyon sıcaklığını (1450-1800 °C) korumak için kullanılır ve geri kalanı karbon siyahına dönüştürülür. Reaksiyon su spreyi ile söndürülür ve karbon siyahı torba filtreler ve siklonlar ile yanma gazlarından ayrılır. İşlem pelletleme ve kurutma ile tamamlanır. Bir Yağlı Fırın Proses hattı, genellikle bir bilgisayar kontrol sistemi ile donatılmıştır, çünkü proses koşulları ürün özelliklerini büyük ölçüde etkilemektedir. Çizelge 2.3'de beş farklı üretim metoduyla üretilen karbon siyahları arasındaki temel farklar verilmiştir (Wypych, 2010).

Asetilen siyahları en saf sınıf olarak ele alınabilir, bununla birlikte termal işlemlerde en düşük yüzey alanına sahip karbon siyahları elde edilebilmektedir. Kanal karbon siyahlarında, yüksek sıcaklıklarda havaya maruz kalmalarının bir sonucu olarak yüzey oksitlenmektedir. Kanal siyahlarının parçacıkları hafif gözeneklidir ve yüksek düzeyde yüzey oksidasyonu vulkanizasyon hızını geciktirebilir. Yağlı fırın siyahlarında yüksek düzeyde kükürt, besleme stoğunun bileşimine bağlıdır ve uygun seçimi ile azaltılabilir. Bu süreçte, hammaddelerin agrega boyutunu etkileyen düşük seviyelerde alkali metaller içermesi de önemlidir.

Çizelge 2.3: Farklı üretim metotlarıyla üretilen karbon siyahları arasındaki farklar

Özellik	Fırın	Termal	Asetilen	Kanal	Lamba
	HAF	MT		EPC	Lb
	N-330	N-990		S300	
Ort. Parçacık Çapı, nm	28	250	40	28	65
BET yüzey alanı, m ² /g	75	7-12	65	115	22
DBP absorpsiyon, ml/100 g	103	44	250	100	130
pH	7,5	9-11	4,8	3,8	3,0
Uçucu madde, %	1	0,1	0,3	5	1,5
Kül, %	0,4	0,2	0,0	0,02	0,02
İçerik					
C	97,9	99,6	99,7	95,6	98
H	0,4	0,2	0,1	0,6	0,2
S	0,6	0,01	0,02	0,2	0,8
O	0,7	0,1	0,2	3,5	0,8
Hammadde	yağ / gaz	gaz	asetilen	gaz	kömür zifti

2.3.2. Silika

Tüm minerallerin yaklaşık üçte biri, beş alt sınıfa ayrılan silikat sınıfına aittir. Otuz beş diğer element, dünyanın kayalık kabuğunun yaklaşık %95'ini oluşturan çeşitli silikatların oluşumuna katılır. Bunların çoğu (%72), çerçeve silikatlar adı verilen tektosilikatların alt sınıfına aittir. Feldspat ve kuvars bu grupta en öne çıkan türlerdir.

Dolgu uygulamalarında en çok ilgi çeken silikat grubu, tektosilikatların alt sınıfındadır. Silika grubuna dört mineral (kuvars, tridimit, kristobalit ve opal) aittir ve bunlardan üçü (kuvars, kristobalit ve opal) dolgu maddesi veya üretimi için malzeme olarak kullanılır.

Saf kuvarsın bileşimi %100 saf SiO₂'ye yakındır çünkü mineralin yapısı o kadar kompakt ve mükemmeldir ki silikanın başka herhangi bir elementle yer değiştirmesine yer yoktur. Ayrıca kuvars, saflığına daha fazla katkıda bulunan HF hariç hiçbir asitte çözünmez. Kuvars, birçok mikro ve kriptokristalin çeşitler oluşturur. Bazıları yarı değerli taşlar olarak bilinir (ametist, sitrin, akik, kaplan gözü vb.).

Kuvarstan farklı olarak, kristobalit açık bir yapıya sahiptir ve silikonun bir kısmının (%2-3) Al, Na veya Ca gibi diğer elementlerle değiştirilmesine izin verir. Yine de mineralin %95'i SiO_2 'den oluşur. Doğal kristobalit, madenciliği mümkün kılan konsantrasyonlarda mevcut değildir, bu nedenle sentez yoluyla üretilir. Her iki mineral de volkanik kayalarda bulunur, ancak yerkabuğunun %12,5'ini oluşturan kuvars, değişmediği veya aşınmadığı için her yerde bulunur. Kumtaşı kuvars kaynaklarından biridir.

Silikanın yaygın olarak bulunması, yaygın kullanımının tek nedeni değildir. Muhtemelen, popüleritesini belirleyen silikanın kimyasal eylemsizliği ve dayanıklılığıdır. Burada tartışılan dolgu maddeleri sadece doğal mineralleri değil aynı zamanda çeşitli sentetik ürünleri de içerir. Doğal ürünler kristal ve amorf olarak ikiye ayrılabilir. Kristal silika dolgu maddeleri arasında kumlar, öğütülmüş silika (veya silis unu) ve bir kuvars - tripoli formu bulunurken, amorf tipler diatomlu toprağı içerir.

Doğal ürünlerin yanı sıra sentetik malzemeler de yaygın olarak kullanılmaktadır. İki üretim yöntemi kullanılır: pirojenik veya termal (genellikle dumanlı silika sınıfları olarak bilinir) ve ıslak işlem (genellikle çökeltilmiş silika olarak bilinir) (Wypych, 2010).

Bu tezde kapsamında çökeltilmiş ya da çöktürülmüş adıyla bilinen silika kullanıldığı için aşağıda bu tip silikaların özelliklerine değinilmiştir.

Çökeltilmiş silika, sülfürik ve hidroklorik asitlerle reaksiyonu yoluyla sodyum silikattan üretilir. Reaktanların konsantrasyonu, ilave oranları, reaksiyondaki teorik silikatın fraksiyonu ve sıcaklık, yağ numarası, spesifik yüzey alanı, gözeneklilik, birincil partikül ve aglomera boyutu ve şekli gibi nihai ürünün parlaklık, yoğunluk ve sertlik gibi özelliklerini belirleyen proses değişkenleridir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra ürün süzülerek ayrılır, yıkanır, kurutulur ve öğütülür. Nihai ürünler bazen karbon siyahlarına benzer şekilde endekslenir ve çok yüksek yapıdan çok düşük yapıya doğru derecelere ayrılmaktadır.

Nihai ürünlerdeki nem konsantrasyonu nispeten yüksektir (%3-7) ve üç tip su mevcuttur: 105°C'de uzaklaştırılabilen serbest su; 105'ten 200°C'ye ısıtılarak uzaklaştırılan adsorbe edilmiş su (hidrojen bağlı su); ve sadece 700 ile 900°C sıcaklık aralığında çıkarılabilen yapısal su. Kalınlaşma mekanizması, silanol ve siloksan gruplarının etkileşimi

ile oluşan hidrojen bağı oluşumuyla iki parçacık arasında köprü oluşturmayı içerir. Çökeltilmiş silika, dumanlı silikadan daha fazla silanol grubuna sahiptir. Ürün, genellikle bir sodyum sülfat karışımı (yaklaşık %1,5'e kadar) içerdiğinden daha düşük bir silika konsantrasyonuna sahiptir.

Lastiklerde çökeltilmiş silika uygulamasındaki son gelişmeler, bu dolgu maddesinin tüketimini, geleneksel pazarlarında tükettiğinin ötesinde hızla artıracaktır. Endüstriyel ürünlerin tiksotropik özelliklerinin düzenlenmesi ve kaplamaların ve boyaların düzleştirilmesi bu dolgu maddeleri için önemli uygulamalardır. Çökeltilmiş silikanın çok iyi dağılımı, aglomeralarının tek tip dağılımını kolaylaştırır. Yüzeye yakın aglomeraların varlığı yüzey pürüzlülüğüne neden olur.

Dolgu maddeleri arasında çöktürülmüş silika, özellikle lastik endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Kullanılan silika, sentetik, amorf bir silikon dioksit (SiO_2) formundadır. Silikanın yüzeyinde hidroksil grupları bulunmaktadır. Böylece güçlü bir dolgu-dolgu etkileşimi göstermektedir. Ayrıca, silika yüzeyi polar ve hidrofilik olduğundan çapraz bağlanma reaksiyonunu ve dolayısıyla vulkanize kauçukların özelliklerini olumsuz etkileyen nemi adsorbe etmeye yönelik güçlü bir eğilim vardır.

2.3.3. Talk

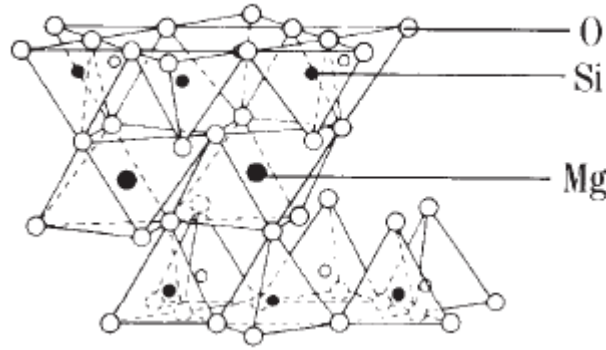
Talk, sulu bir magnezyum silikat olup, teorik formülü $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'dur. İdeal bileşiminde %63,5 SiO_2 , %31,7 MgO ve %4,8 H_2O ihtiva eder. Beyaz, yeşilimsi şeffaf renklerde, kaygan, masif görünümlü ve yumuşaktır. Sertliği Mohs cetveline göre 1-1.5 arasında değişir. Yoğunluğu 2.6-2.8 gr/cm^3 arasındadır. Kristal şekli monoklinikdir. Talkın ısı ve elektrik iletkenliği zayıftır fakat ateşe dayanıklıdır. Yüksek sıcaklıklarda ısıtıldığında sertleşir, katılaşır. Asitlerle bozulmaz.

Talkın ticari olanları genellikle teorik saflıktan oldukça farklılıklar gösterir. Bu tür ürünler, saf talk minerali olduğu gibi talk ve talkın parajenezinde bulunan dolomit, kalsit, kuvars, diyopsit, serpantin, magnetit, pirit, tremolit-aktinolit ve mika gibi minerallerin değişik oranlarda karışımı halinde olabilirler. Ticari talkın çeşitleri şunlardır:

- Sabuntaşı (Soapstone): Mineral talk içeren masif formun adlandırılmasıdır. En az % 50 mineral talk içermekte olup, elektriğe ve asitlere karşı dirençli, ısıya karşı dayanıklı özelliklere sahiptir.
- Steatit: Yüksek saflıkta masif talklar için kullanılan bir terimdir. En çok kullanım alanı elektrik ızalatörleri yapımıdır. Ancak steatit %1.5 den az CaO ve Fe₂O₃ ve %4' ten az Al₂O₃ ihtiva etmelidir.
- Lava: Blok talkları veya blok talklardan elde edilen son ürünleri ifade etmek için kullanılır.
- Asbestin: Saf talk minerali kristal özelliklerinde nadiren lifsi görünümündedir. Asbestin ise daha ziyade levha, ince tabaka veya mikaya benzer şekillerdedir.
- Rensselaerit: Talka benzeyen ancak yumuşak ve yağlı olmayan bir mineraldir.
- Fransız Tebeşiri: Talkın masif çeşidi olup, boya ve kurşun kalem yapımında kullanılır.

Dünya' da ve yurdumuzda talk üretimi hem açık hem de kapalı işletmeler şeklinde yürütülmekte ancak kaliteli talk yataklarında damar boyunca galeri açılarak talk üretimi yapıldığı da bilinmektedir. Geleneksel patlatma metotları da kullanılarak yapılan kazı işlemleri ile çıkarılan hammadde, kalifiye işçiler tarafından kaba bir ayırıma tabi tutularak stoklanıp parça cevher olarak satılır. Ya da ileri talk ürünler (mikronize veya ultra mikronize) eldesi yoluna gidilir (MTA).

Talk, sabuntaşı veya steatit olarak bilinen kayaların ana bileşenidir. Parajenezi silisli dolomitlerin hidrotermal metamorfizması ile ilişkilidir ve bu nedenle birçok potansiyel uygulama için endişe kaynağı olabilecek tremolit eşlik edebilir. Talkın bileşimi, kaynağına bağlı olarak değişir. En önemli faktör, mevcut tremolit miktarıdır. Örneğin ABD'de Montana talklarının asbest ve tremolit içermediği kabul edilir. California plaka benzeri talklar az miktarda (%3'ten az) tremolit içerirken, sert talklar %5 ile %25 arasında tremolit içerir. Yukarı New York Eyaletinde çıkarılan bazı endüstriyel talklar %25 ile %50 tremolit içerir. Bileşimindeki diğer önemli bileşen, magnezyum oksit veya brusit tabakasında kimyasal olarak birleştirilen sudur. Şekil 2.19 talkın moleküler yapısını göstermektedir.



Şekil 2.19. Talkın moleküler yapısı

Talk bu suyu ancak 800°C'nin üzerinde ısıtıldığında kaybedebilir, ancak bu olursa, plaka benzeri yapı tamamen kaybolur ve talk özellikleri değişir. Plaka benzeri yapının düzlemsel yüzeyleri, çok zayıf van der Waals kuvvetleri tarafından bir arada tutulur ve bu nedenle talk, talkın kaygan hissini açıklayan ve dağıtmayı kolaylaştıran nispeten düşük kesme kuvvetlerinde delamine edilebilir.

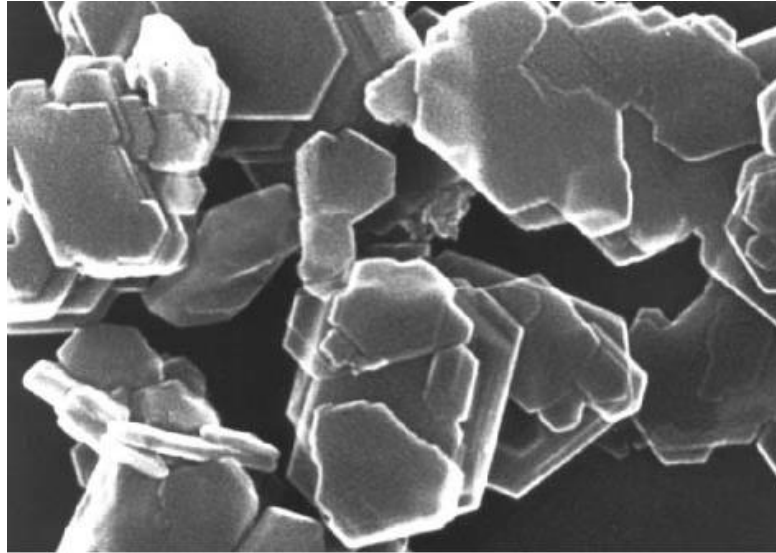
Plaka benzeri yapısı, yüksek direnç ve düşük gaz geçirgenliği gibi önemli özelliklere sahip talk dolgu malzemeler sağlar. Bunun nedeni, yayılma yolunun çok karmaşık olmasıdır. Talkın diğer bazı benzersiz özellikleri, kolay delaminasyonunun neden olduğu yağlama etkisi de dahil olmak üzere yapı ile ilgilidir (düşük aşındırıcılık, çünkü talk Mohs sertlik ölçeğindeki en yumuşak mineraldir ve yüzeyi hidrofobik özellikler göstermektedir). Yüzeyin çinko stearat ile kaplanmasıyla hidrofobiklik daha da artırılabilir.

2.3.4. Kaolin

Kaolin, granit ve beyaz feldispatın ayrışmasının bir ürünüdür ve Çin kili olarak da bilinir. Kaolinin tipik özelliği aşırı inceliklidir. Kaolinin üretimi büyük ölçekli madencilikle başlamaktadır. Çıkarılan mineral bir kısım kaolin, 3 kısım kaya, 4 kısım kum ve bir kısım mikadır. Diğer bileşenler ayrılır veya kullanılır ya da atılır. Kaya malzemesinin uzaklaştırılmasından sonra kalan kısım su ile karıştırılır ve ince kum ve iri mikanın uzaklaştırılması için bir hidrosiklondan geçirilir. Diğer rafine etme işlemi, hidrosiklonlardan elde edilen malzemelerin partiküllerin topaklaştırılması yoluyla kalınlaştırılmasını ve ardından büyük taşma tanklarında sudan ayrılmasını içerir. Bir sonraki aşamada, ince mika ya hidroseparatorlerde ya da hidrosiklonlarda uzaklaştırılır. Kili kalitesini daha da

iyileştirmek için mika, demir oksit ve turmalin gibi mineralleri uzaklaştıran manyetik ayırma uygulanır. Bu noktadan itibaren kaolin bazı uygulamalar için uygun hale gelir, ancak diğerleri için yine de rafine edilmesi gerekir. Kaolin sınıflandırması, arıtmanın bu aşamalarından biridir. Örneğin, kâğıt kaliteleri çok ince olmalıdır ve burada daha ince parçacıkları ayırmak için genellikle bir merkezkaç sınıflandırıcı kullanılır. Bazı türleri beyazlıklarını arttırmak için ağartılır. Ağartma ozon gazı veya sodyum hidrosülfid ile yapılabilir. Diğer kaliteler taşlamaya tabi tutulur. Öğütme işlemi boyutu küçültür ve yığınları delamine ederek daha ince bir ürün elde edilmesini sağlar.

Bazı ürünler tozu ortadan kaldırdığı, enerji tasarrufu sağladığı ve maliyeti düşürdüğü için uygun bir form olan bulamaçta satılmaktadır. Bu tür ürünleri en çok kullanan sektörler kâğıt ve boyalardır. Diğer birçok uygulama, malzemenin toz halinde olmasını gerektirir, bu nedenle bulamaç topaklanır, konsantre edilir (filtre presleri) ve kurutulur. Döner tepsi akışkan yatak işlemi veya sprey gibi çeşitli kurutucu türleri kullanılır. Gereksinimlere bağlı olarak bu kurutma işlemlerinin bir kısmından sonra kaolin toz haline getirilebilir. Şekil 2.34 kaolinin morfolojisini göstermektedir. Bu fotoğrafta tipik bir düz yapı açıkça görülmektedir (Wypych, 2010).



Şekil 2.20. Kaolinin SEM görüntüsü (Wypych`dan, 2010)

Kaolin veya yaygın adıyla "çin kili", granit kayaların hidro-termal ayrışmasıyla milyonlarca yıl boyunca oluşan hidratlanmış alüminyum silikat, kristalin formda bir mineraldir. Sulu kaolin, ince partikül boyutu, plaka benzeri veya lamel partikül şekli ve

kimyasal inertliği ile karakterize edilir. Kalsine kaolin, ultra ince doğal kaolinin bir fırında yüksek sıcaklıklara ısıtılmasıyla üretilen susuz bir alüminyum silikattır. Kalsinasyon işlemi beyazlığı ve sertliği artırır, elektriksel özellikleri iyileştirir ve kaolin parçacıklarının boyutunu ve şeklini değiştirir. Kaolin, granit gibi feldspatik kayalarda bulunan susuz alüminyum silikatlar, hava koşullarına veya hidrotermal işlemlerle değiştirildiğinde oluşur. Sert graniti kaolin çukurlarında bulunan yumuşak matrise dönüştüren işlem, "kaolinleştirme" olarak bilinir. Granitin kuvars ve mikası nispeten değişmeden kalırken, feldspat kaolinite dönüşür. Kaolinize granitin ince fraksiyonunun rafine edilmesi ve işlenmesi, ağırlıklı olarak az miktarda mika, feldispat, eser miktarda kuvars ve menşesine bağlı olarak organik maddeler ve / veya ağır mineraller içeren kaolinitite vermektedir.

2.3.5. Kalsiyum karbonat

Kalsiyum karbonat (kalsit) en yaygın kullanılan dolgu maddesidir. Geçmişte kullanımı önemli bir maliyet düşüşü ile ilişkilendirildi, ancak bugün modern ürünlerin farklı gereksinimleri için tasarlanmış malzemedir.

Kalsiyum %4,8 ile oksijen, silisyum, alüminyum ve demirden sonra yer kabuğunun beşinci en yaygın temel bileşenidir. Çok yüksek kalsiyum karbonat konsantrasyonuna sahip kayalarda ve minerallerde bulunduğu için pratik uygulamalarda çok popülerdir. Kalsiyum karbonat tortul kayaçlarda oluşan en yaygın tortudur. Kalsiyum birikintilerinin oluşum süreci, sıcaklık değişimleri, don, yağmur ve güneşin etkisiyle kara yüzeyinin aşınmasıyla başlar. Kalsiyum karbonat suda kolayca çözünmez, ancak kalsiyum bikarbonat çözünür. Sudaki karbondioksit konsantrasyonu, yağmur suyu taşıyıcı olduğu için karadan denize kalsiyum karbonat taşınması için önemlidir. Her yıl nehirler yoluyla 500.000.000 ton mineralin denizlere taşındığı ve bunlardan kalsiyum karbonat içeren tortul kayaçların yaklaşık %10-15'inin oluştuğu tahmin edilmektedir.

Kalsiyumun çözünür formu, suyun ısınması, (karbondioksit ılık suda soğuk suya göre daha az çözünür ve dolayısıyla kalsiyum karbonat çöker) deniz bitkilerinden karbondioksit kullanımı veya kalsiyum karbonatın çözünürlüğünü azaltan amonyak üreten bakteriler tarafından suyun pH'ındaki değişiklikler gibi bazı fiziksel koşullarla deniz ortamında kaya oluşturmak üzere çökeltilebilir. Bununla birlikte, kalsiyum karbonat birikintilerinin çoğu,

deniz ortamında yaşayan organizmaların kabuk parçalarından oluşur. Bu organizmaların bazıları resiflerde yaşar, ancak çoğu suda serbestçe yüzmektedir.

Bu kabuklar sadece muhteşem şekillere sahip olmakla kalmaz, aynı zamanda küçük ve bol miktarda bulunurlar. 2-25 mm çapındadırlar ve bir litre deniz suyunda 35.000.000 kadar kokolit hücresi bulunur. Öldüklerinde deniz yatağına batarlar. Atlantik'in dibini %68 oranında kireçli çamurun kapladığı tahmin edilmektedir. Karşılaştırıldığında, Pasifik'in sadece %36'sı kalkerli çamurla kaplıdır -farklılığın, iki okyanustaki karbon dioksitin ve dolayısıyla kalsiyum karbonatın çözünürlüğündeki farklılıklardan kaynaklandığına inanılmaktadır. Kabuklar veya fiziksel olarak oluşturulmuş bir çökelti deniz yatağına ulaştığında, kaya oluşumundan önce bir dizi başka süreç gerçekleşmektedir. Deniz yatağında gevşek bir şekilde biriken malzeme, üst üste gelen tortul madde tarafından kademeli olarak dışarı atılan %80-90 su içerir ve litifikasyon süreci gerçekleşir. Kayaya dönüşüm, kalıntı gözeneklilik yaklaşık %30'a ulaştığında meydana gelir, bu da yaklaşık 80 atmosfere eşdeğer yaklaşık 300-500 metre tortu basıncı gerektirir. Bu yavaş süreç sırasında, tortullarda bulunan aragonit veya vaterit gibi kararsız karbonatların yeniden çözünerek kalsit veya dolomit olarak gözenek boşluklarında birikmesine dayanan sementasyon meydana gelmektedir. Bu şekilde oluşan kayalar daha sonra jeolojik çalkantılarda deniz tabanından kaldırılır ve döngünün devam etmesi için hava koşullarına maruz bırakılmaktadır.

Küresel ısınma ile ilgili endişelerin çoğu, karadaki bitkiler için olmuştur. Kalsiyum karbonatın mikroorganizmalar tarafından ve karbondioksitin plankton tarafından okyanussal dönüşümünün çevremizin düzenlenmesinde belki de daha önemli olduğu göz ardı edilmemelidir. Sualtı volkanik patlaması gibi olaylar, suyun sıcaklığını ve sudaki karbondioksit konsantrasyonunu ve dolayısıyla iç kullanımını ve atmosfere salınımını değiştirdiği için bu dengeyi etkileyebilir.

Yukarıdaki kaya ve mineral oluşumu incelemesi, tüm kalsiyum karbonatların aynı olmadığını göstermektedir. Türleri ve özellikleri, oluşum geçmişlerine bağlıdır. Yukarıdaki oluşum süreçlerine ek olarak, katkı maddelerinin mevcudiyeti, dolgu maddesinin ekstrakte edilmesi veya rafine edilmesi için kullanılan işlemi ve bunun faydasını da belirlemektedir. Silikatlar ve killer gibi diğer mineraller aynı anda ve kalsiyum karbonat içinde oluşur ve birlikte işlenmesi gereken çok çeşitli karışımlar oluştururlar. Üretimin bu yönü, bir nihai

ürün prosesi için üretim teknolojisine ve menşei yerine bağlı olarak belirli bir kalitedeki malzemeyi kullanmanın çok önemli olduğunun bilincinde olarak vurgulanmaktadır.

Kalsiyum karbonat dolgu üretiminde üç ana teknolojik süreç kullanılmaktadır. Bunlar; öğütme, çöktürme ve kaplamadır. %90'dan fazla kalsiyum karbonat öğütme ile işlenir. İki yöntem kullanılır: kuru ve ıslak. Öğütme teknolojisi, tekrarlanabilirlik ve gerekli parçacık boyutu dağılımını elde etmek için geliştirilmiştir. Genel tiplere ek olarak, ultra ince türler de öğütme işlemiyle üretilmektedir. Yaş öğütme işlemi kullanılıyorsa, malzeme müşteriye sık sık bir bulamaç halinde teslim edilir, bu da sonraki işlemleri daha ekonomik ve çevre dostu hale getirmektedir. Kâğıt endüstrisi, kalsiyum karbonatın yaklaşık %80'ini bulamaç halinde kullanmaktadır. Ayrıca, boyalar büyük miktarlarda bulamaç haline getirilmiş kalsiyum karbonat kullanmaktadır.

2.4. Plastikleştiriciler

Petrol yağları, plastikleştiricilerin ana kaynaklarından biridir. Bu yağlar aromatik, naftenik ve parafinik olmak üzere üç kimyasal kategoriye ayrılır. Morris (1979), ikinci kategorinin daha iyi geri tepme direnci ve daha düşük histerezis sağladığına, aromatiklerin ise çekme mukavemeti ve çatlak büyümesine karşı direnç için daha iyi olduğuna işaret etmektedir. Yağ (petrol) direnci çok az olan veya hiç olmayan elastomerlerin petrol yağları ile birleştirme için en uygun olanlar olması şaşırtıcı değildir.

NBR gibi yağa dayanıklı elastomerler için esterler (polar sıvılar) gibi sıvı plastikleştiriciler kullanılmaktadır. Esterler ayrıca düşük sıcaklık esnekliğini iyileştirebilmektedir. Birkaç elastomer, örneğin EPDM ve polinorborn gibi özelliklerde kayda değer bir bozulma olmaksızın büyük miktarlarda plastikleştirici (ve dolgu maddesi) tutabilmektedir. Büyük miktarlarda plastikleştirici içeren bir bileşiğin karıştırılması zor olabileceğinden, karışım tasarımcı, plastikleştiricinin halihazırda karıştırılmış olduğu bazı ham elastomerleri satın alabilir (örneğin, yağlı kauçuk). Bazı bileşiklerde alev geciktirme özelliklerini geliştirmek için klorlu yağlar kullanılır (Ciesielski, 1999).

2.5. Antioksidan ve Antiozonatlar

İnsan vücudunda (yaşlanma sürecinde rol oynayan) serbest radikaller, antioksidanlar (bazı vitaminler şeklinde) tarafından nötralize edilmektedir. Aynı şekilde, çoğu elastomer gibi diğer organik malzemeleri yaşlanmadan korumak için antioksidanlar da gereklidir. Birçok vulkanizat yaşlandıklarında kırılgan hale gelmektedir. Yaşlanma, ısıyla hızlanan oksijenin tahribatından kaynaklanabilir. Antioksidanlar bu süreci yavaşlatmak için tasarlanmıştır ve serbest radikal süpürücüler olarak hareket etmektedirler. Hızlandırıcılar gibi, bir dizi kimyasal sınıfa ayrılmış birçok antioksidan mevcuttur. Kauçuk reçetesini oluşturan, açık renkli bileşiklerde veya ürünün lekeyi tolare edemeyecek bir yüzeyle temas ettiği yerlerde, yaşlanma karşıtı kimyasalları seçerken dikkatli olmalıdır. Ayrıca bazı antioksidanların uçuculuğunun da farkında olmak gerekmektedir. Bazı antioksidanlar, ürünün yüksek düzeyde esnemesini içeren dinamik uygulamalarda mükemmeldir. Ozona karşı koruma sağlayan p-fenilen diaminler gibi antiozonatlar da önemlidir. Bu kimyasal grup ayrıca çok iyi antioksidan aktiviteye sahiptir. Antidegradantlar, oksidasyon, ozon, ışık veya bunların kombinasyonlarının neden olduğu bozunmayı geciktirmek için kullanılan bileşik malzemelerdir.

2.6. Aktivatörler

Genel olarak kauçuklarda aktivatör olarak metal oksitler ve yağ asitleri kullanılmaktadır. En sık tercih edilenler ise çinko oksit ve stearik asittir. Bu iki malzeme, kükürt ve hızlandırıcı ile birlikte, formülasyonda “vulkanizasyon sistemini” oluşturmaktadır. Çinko oksit, stearik asit ile çinko stearat oluşturmak üzere reaksiyona girer (bazı durumlarda çinko oksit ve stearik asit yerine çinko stearat kullanılır) ve hızlandırıcı ile birlikte kükürt vulkanizasyonunun meydana gelme hızını hızlandırmaktadırlar. Aktivatörler olmadan yalnızca kükürt ile vulkanizasyon işlemi saatler sürebilir. Aktivatör içeren vulkanizasyon sistemi ile bu süreç dakikalara indirilmektedir.

2.7. Hızlandırıcılar

Hızlandırıcılar (bir kimyasal reaksiyonun sonunda tamamen kullanılabilir durumda kalan bir katalizörler ile karıştırılmamalıdır), genellikle bir organik kimyasal anlamına

gelmektedir ve adından da anlaşılacağı gibi, vulkanizasyon hızını hızlandırmaktadırlar. Kauçuk formülasyon geliştiricilerinin kullanabileceği birçok kimyasal sınıfa ayrılmış birçok hızlandırıcı bulunmaktadır. Bazılarının kendiliğinden gelen bir gecikme süresi vardır, böylece çapraz bağlanma işleminin başlangıcında karışıma ısı uygulandığında, belirli bir başlangıç süresi boyunca vulkanizasyon (çapraz bağlanma) gerçekleşmez. Uygun bir şekilde geciktirilmiş eylem hızlandırıcıları olarak adlandırılmaktadırlar. Bir örnek sülfonamitler olabilir. Bu gecikme, bir karışımın ısıtılmış bir kalıptaki bir boşluğu tamamen doldurması uzun zaman alıyorsa oldukça faydalıdır. Bazen sadece çok kısa bir indüksiyon (gecikme) süresine ihtiyaç duyulur ve ditiokarbamatlar bunu sağlar. Bazen, guanidinler gibi yavaş bir vulkanizasyon hızına sahip bir hızlandırıcıya veya tiuramlar ve ditiokarbamatlar tarafından verildiği gibi hızlı bir vulkanizasyona ihtiyaç duyulabilir.

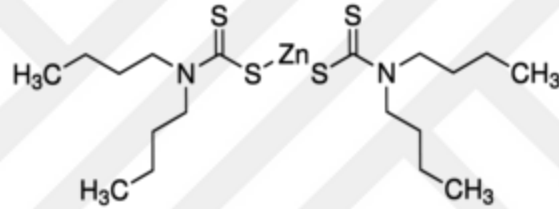
Bazı hızlandırıcılar kendi kimyasal yapılarından kükürt sağlayabilirler, böylece formülasyonda elementer kükürt ihtiyacı azaltılabilir veya ortadan kaldırılabilir. Bunlara kükürt vericileri, kükürt donör, denir ve örnek olarak tetrametiltiuram disülfid (TMTD) ve ditiodimorfolinler (DTDM) verilebilir. Kükürt donörler, düşük kalıcı deformasyon ve ısıl yaşlandırma direnci sağlayan monosülfidik çapraz bağlar sağlamaktadırlar.

Kauçuk formülasyon geliştiricinin ayrıca, karışım hazırlamadan önce ham maddenin depolanması sırasında kimyasalların raf ömrünü de dikkate alması gerekmektedir; örneğin sülfonamit hızlandırıcılar, varlığı raf ömrünü azaltacak olan yüksek nem seviyelerine karşı hassastırlar. Ayrıca hızlandırıcının maliyeti de dikkate alınmalıdır (Luecken ve Sullican, 1981).

Seçilen elastomer tipi, kullanılan hızlandırıcının hem tipini hem de miktarını belirlemektedir. Örneğin, daha önce de belirtildiği gibi (bkz. Bölüm 2.2.5) düşük miktarda çift bağ içeren EPDM, makul bir vulkanizasyon hızına izin vermek için 'daha hızlı' çapraz bağlanan hızlandırıcılara ihtiyaç duymaktadırlar. Bir başka örnek olarak da SBR kauçuklar (bkz. Bölüm 2.2.2), NR'den daha yüksek düzeyde hızlandırıcılara ihtiyaç duymaktadırlar.

2.7.1. Ditiokarbamatlar

Çinko dimetil ditiokarbamat (ZDMC), çinko dietil ditiokarbamat (ZDEC), çinko dibütil ditiokarbamat (ZDBC) hızlandırıcıları bu gruba girmektedir. Örnek olarak, çinko dimetil ditiokarbamat (ZDMC) yapısı Şekil 2.21`de verilmiştir. Dikarbamatlar, kısa t_{s2} zamanı, hızlı bir çapraz bağlanma ve yüksek çapraz bağ yoğunluğu sağlamaktadırlar. EPDM gibi düşük çift bağ içeren elastomerlerle birlikte özellikle düşük (115-120 °C) vulkanizasyon sıcaklıklarında tercih edilmektedirler. Sıcaklık arttıkça yanma riski de artmaktadır ayrıca vulkanizasyon hızı da azalmaktadır (Ciesielski, 1999). Bu sınıf hızlandırıcılar aktive olmak için çinko oksit ve stearik aside ihtiyaç duymaktadırlar. Yapıda yan gruplardaki molekül ağırlığı arttıkça (bütil>etil>metil) t_{s2} süresi de artmaktadır.

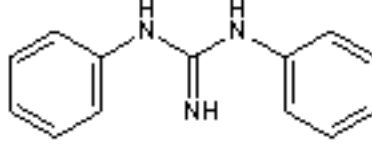


Şekil 2.21. ZDMC'nin molekül yapısı

2.7.2. Guanidinler

Difenil guanidin (DPG) (Şekil 2.22) ve N,N'-Diortotolil guanidin (DOTG) bu sınıfa giren hızlandırıcılarıdır. Guanidin tip hızlandırıcılar oldukça kısa t_{s2} süresi ve düşük vulkanizasyon hızı sağlamaktadırlar. Bu durum proses koşulları için pek de istenmeyen bir durum oluşturmaktadır. Ayrıca guanidin tip hızlandırıcılar tek başlarına kullanıldıklarında vulkanizasyon platosu çok uzun süremez ve reversiyon süreci başlar. Bununla birlikte merkaptotipi hızlandırıcılarla kombine edildiğinde iyi derece ısı direnç elde edilmektedir. Guanidin tip hızlandırıcılar özellikle et kalınlığı yüksek vulkanizatların formülasyonunda tercih edilmektedir, yavaş vulkanizasyon hızı ısı kaynağına yakın olan dış kısımların aşırı çapraz bağlanma, bir diğer deyişle kavrulmasını önlerken iç kısımların da çapraz bağlanma reaksiyonunun tamamlanmasına olanak sağlamaktadır. Bunun yanı sıra kauçuk matrisinde polisülfidik çapraz bağlar oluşturmaktadırlar. Bu tür çapraz bağlar iyi derece mukavemet sağlamaktadır ancak bu durum genellikle yüksek sülfür içeriklerinde elde edilebilmektedir. Genel olarak guanidinler diğer hızlandırıcılarla birlikte kullanılmaktadır ayrıca

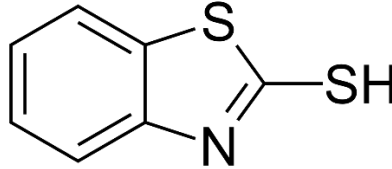
ditiokarbamatlar gibi aktifleşmek için çinko oksit ve stearik aside ihtiyaç duymaktadırlar (Rubber Business Group, 1993).



Şekil 2.22. DPG'nin molekül yapısı

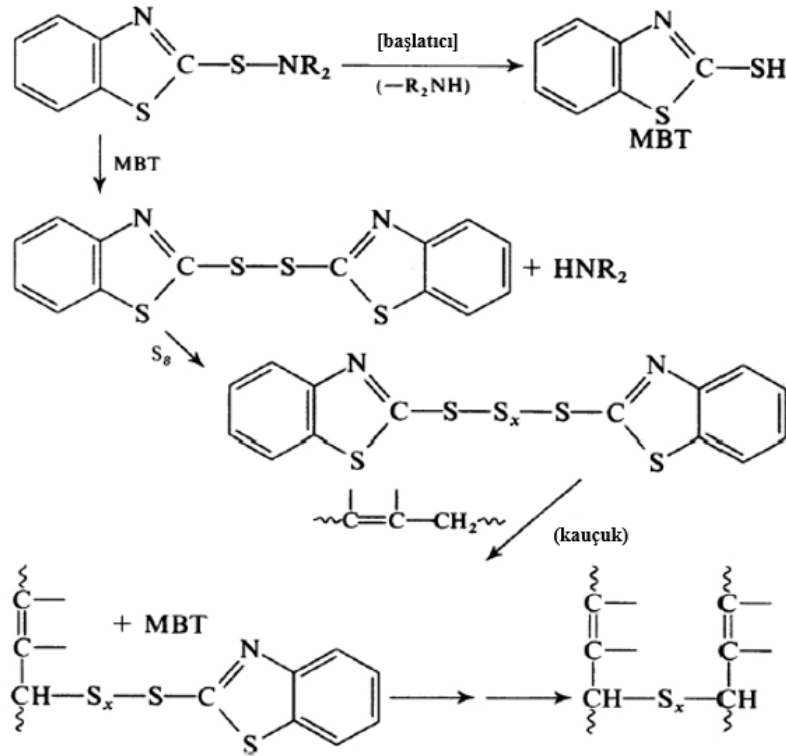
2.7.3. Tiazoller

2-Merkaptobenzotiazol (MBT), 2-2'-ditiobis(benzotiazol) (MBTS) ve çinko-2-merkaptobenzotiazol (ZMBT) bu sınıfa giren hızlandırıcılardır. En çok tercih edilme sebepleri ise diğer hızlandırıcılarla kıyaslandığında yüksek ısı dayanım sağlamalarıdır. Bu nedenle özellikle lastik endüstrisinde bisiklet lastikleri ve iç kısımları, ayakkabılar, kayışlar, hortumlar ve diğer kalıplanmış ve ekstrüde edilmiş ürünler gibi çok çeşitli ürünlerin üretimi için en yaygın olarak kullanılan hızlandırıcılardır. Tiazoller de önceki hızlandırıcılar gibi çinko oksit ve stearik asitle aktive edilmektedir. Bu tez kapsamında da Şekil 2.23 verilen MBT kullanıldığından dolayı Şekil 2.24'de reaksiyon mekanizması verilmiştir.



Şekil 2.23. MBT'nin molekül yapısı

Genel olarak reaksiyon adımları: Hızlandırıcı kükürt ile reaksiyona girerek “Ac-S_x-Ac” yapısındaki monomerik polisülfidleri vermektedir; burada “Ac”, hızlandırıcıdan türetilen organik bir radikaldir (örneğin, benzotiazil-). Monomerik polisülfidler, örneğin “kauçuk-S_x-Ac” gibi polimerik polisülfidleri oluşturmak için kauçuk ile etkileşime girmektedir. Bu reaksiyon sırasında, hızlandırıcı bir benzotiazol türevi ve elastomer doğal kauçuk (NR) olarak düşünüldüğünde 2-merkaptobenzotiyazol (MBT) oluşmaktadır. MBT'nin kendisi doğal kauçukta hızlandırıcı olduğunda, önce kaybolur, ardından “BT-S-S_x-S-BT” ve kauçuk-S_x-Ac oluşumuyla yeniden oluşur. Son olarak, kauçuklar polisülfidlerle ya doğrudan ya da bir ara ürün aracılığıyla reaksiyona girerek çapraz bağlanma sonucu “kauçuk-S_x-kauçuk” yapısını vermektedir (Coran A. , 2005).



Şekil 2.24. MBT'nin reaksiyon şeması (Coran'dan, 2005)

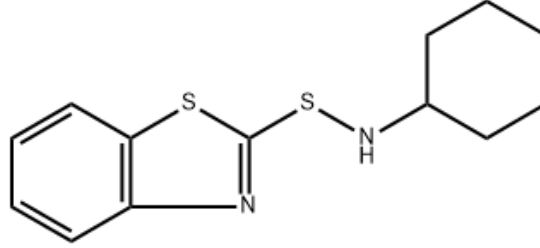
2.7.4. Sülfonamitler

N-sikloheksil-2-benzotiazol sülfonamit (CBS) (Şekil 2.25), N-tert-bütıl-2-benzotiazol sülfonamit (TBBS) ve N,N'-disikloheksil-2-benzotiazol sülfonamit (DCBS) bu sınıfa giren hızlandırıcılardır. Sülfonamit sınıfı hızlandırıcılar, karbon siyahları içeren kauçuk karışımlarının vulkanizasyonu sırasında sundukları daha hızlı çapraz bağlanmanın yanı sıra gecikmeli reaksiyon süreleri nedeniyle lastik endüstrisinde en popüler olanlardır. Sülfonamit hızlandırıcılar, çapraz bağlanma hızını daha da artırmak için DPG, DOTG (bkz. 2.7.2), TMTM, TMTD (bkz. 2.7.6) tipi temel hızlandırıcılar kullanılarak güçlendirilebilmektedir.

Sülfonamit hızlandırıcıların vulkanizatları tipik bir 'aminik' kokuya sahiptir ve tiazollere kıyasla daha iyi esneklik ve esneme-yorulma direnci ile birlikte daha yüksek kopma-uzama özellikleri sergilemektedirler.

Sülfonamit hızlandırıcılar, buhar varlığında hızla dekompoze olmaktadır ve bu nedenle, vulkanizatın daha iyi şekil alması için daha hızlı çapraz bağlanma gerektiren açık

buharla (otoklav gibi) vulkanize olmuş kauçuk ürünlerin imalatı için tercih edilmektedir. Ancak sıcak hava ile vulkanize olan ürünler söz konusu olduğunda bu avantaj kaybolmaktadır.

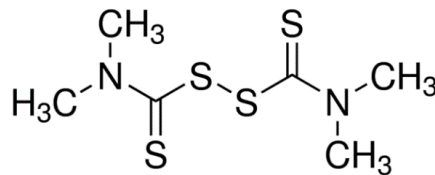


Şekil 2.25. CBS'nin molekül yapısı

Sülfonamit hızlandırıcılar, uygun dağılımı sağlamak için genellikle, karışım sıcaklığı hızlandırıcının erime noktasının üzerinde olduğunda, karıştırma işleminin sonunda kauçuk bileşiğine dahil edilmektedir (Rubber Business Group, 1993).

2.7.5. Tiuramlar

Thiuram sınıfı, tetrametiltiuram monosülfid (TMTM), tetrametiltiuram disülfid (TMTD) (Şekil 2.26), tetraetiltiuram disülfid (TETD) ve tetrabenziltiuram disülfid (TBzTD) gibi hızlandırıcıları içermektedir. Tiuramlar, NR, SBR, BR, NBR ve diğer yüksek oranda doymamış kauçuklar için ultra hızlı hızlandırıcılardır ve kükürt vulkanize düşük doymamışlık içerikli bütül (IIR) ve EPDM gibi kauçuklar için en çok tercih edilen birincil hızlandırıcılardır. Tiuramlar, DPG/DOTG ile aktifleştirilmiş sülfonamit kürlerine kıyasla daha hızlı vulkanizasyon hızı, daha yüksek çapraz bağ yoğunluğu için tiazol / sülfonamit sınıfı hızlandırıcılar ile genellikle 0,05 - 0,4 phr (per hundred rubber)'da ikincil hızlandırıcı olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır.



Şekil 2.26. TMTD'nin molekül yapısı

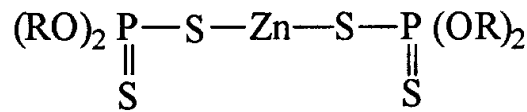
Tiuramlar, ditiokarbamat hızlandırıcılara kıyasla daha uzun t_{s2} süresi sergilemektedirler. Tiuramlar, kükürt yokluğunda vulkanize edici ajanlar (2,5 – 3,0 phr)

olarak kullanıldığında; vulkanizatlar, yüksek kopma dayanımı, yüksek modül, daha düşük kopma uzaması ve daha düşük yırtılma dayanımı sergileyen yüksek derecede sertlik gösteren vulkanizat özellikleri sergilemektedirler. Tiuramlar ayrıca t_{s2} süresini uzatmak amacıyla polikloropren karışımlarına guanidin ile birlikte kullanılmaktadırlar. Tiuram hızlandırıcıları vulkanizatların rengini bozmaz ve ürünler tatsızdır.

2.7.6. Çinko dialkil ditiofosfat

Çinko dialkil ditiofosfat, ZBOP ya da ZDDP (Şekil 2.27), EPDM ve diğer sentetik dien kauçukların yanı sıra doğal kauçuğun kükürt vulkanizasyonunda ikincil hızlandırıcı olarak sülfonamit, tiazol, tiuram, karbamat ve guanidinlerle birlikte kullanılmaktadır. N-nitrozaminlere dönüştürülebilen herhangi bir ikincil amin içermemektedir. ZBOP ile üretilen EPDM hızlandırıcı sistemleri kuma yapmaz ve hızlı vulkanizasyon ile karakterize edilmektedir. İyi derece proses güvenliği nedeniyle, vulkanize olmamış karışımlar için iyi bir raf ömrüne sahiptir.

Optimum oranlar kullanıldığında, NR için hızlandırıcı sistemlerin reversiyon direncini ve ısıyla yaşlanma direnci arttırmaktadır. Kusmama özelliği nedeniyle ZBOP özellikle renkli, şeffaf veya yarı saydam karışımlar için uygundur. NR ve IR, SBR, NBR ve IIR gibi diğer kauçukların verimli vulkanizasyonunda ZBOP, iyi ısı direncine sahip vulkanizatlar sağlamak ve yüksek derecede çapraz bağlanma sağlamaktadır.



Şekil 2.27. ZBOP'nin molekül yapısı

2.8. Kauçuk Sektöründeki Nitrozaminler Üzerine Araştırmalar

Farklı kauçuk bileşenleriyle farklı sağlık tehlikesi sorunlarına ilişkin modern endişeler, yeni bir araştırma alanı açmıştır. Vulkanizasyon sisteminde büyük miktarlarda kullanılan, özellikle hızlandırıcılardan gelen kauçuk kimyasalları, yıllarca kullanımdan

sonra nihayetinde çevreye atılacakları için çevre açısından güvenli ve kanserojen olmayan hale getirilmelidir. İkincil aminlerden türetilen kauçuk hızlandırıcılar, nitroza edici maddelerin varlığında ısıtıldığında nitrosoaminler üretilmektedir. Aminin doğasına bağlı olarak, insanlar için oldukça kanserojen ve genotoksik olabilmektedir (Iavicoli ve Carelli, 2006). Sánchez (2008), kauçuk endüstrisindeki maksimum tolere edilebilir nitrozamin konsantrasyonunun, havada $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 'ün altında olması gerektiğini bildirmiştir.

Kauçuk endüstrileri, hızlandırıcıları dimetil amin, dietil amin, piperadin ve morfolin gibi ikincil aminlerden üretilirse kanserojen nitrozaminleri serbest bırakabilmektedir (de Vocht vd., 2007). Qury (1997) 1992'den 1995'e kadar 24 kauçuk üretim tesisinde nitrozamin konsantrasyon seviyesini 709 maruziyet ölçümü ile ölçmüştür. N-nitrozodimetil aminin kauçuk iş yerinde daha yüksek konsantrasyonlarda en sık üretilen nitrozamin olduğunu ve birçok maruziyet ölçümünün Alman hedef değeri olan $2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 'e kıyasla çok daha yüksek nitrozamin konsantrasyonu bulunduğunu bildirmişlerdir. Başka bir araştırmada, Jacob vd. (2016) Hindistan pazarından temin edilebilen altı ticari markalı cerrahi eldivende bulunan tepkimeye girmemiş hızlandırıcıların hücrelere sitotoksik olan önemli miktarda çinko dietil ditiyokarbamat kalıntısı bulmuşlardır. Tetrametil tiuram disülfid (TMTD), karsinojenik nitrozamin ürettiği bildirilen bir diğer örnektir (Spiegelhalder, 1983); bununla birlikte, teknolojik olarak performansı yüksek vulkanizatlar elde etmek için kauçuk endüstrisinde yıllardır kullanılmaktadır. Kanserojen nitrozamin oluşumuna ek olarak, solunması halinde oldukça toksiktir (Lee vd., 1978). Tiuram disülfidler, kauçuk endüstrisinde sıklıkla kullanılan önemli bileşenlerdir. Bu nedenle kanserojen tiuram bileşikleri, vulkanizasyon özelliklerini değiştirmeden güvenli tiuram bileşikleriyle değiştirilmelidir.

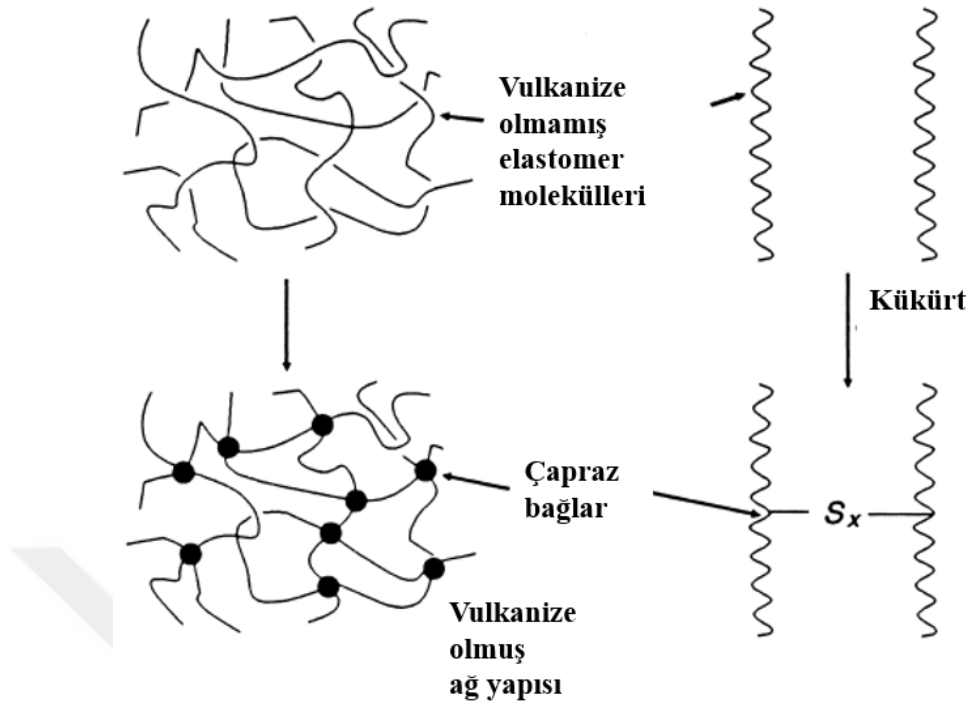
Son zamanlarda, tetra benzil tiuram disülfid (TBzTD), kauçuk vulkanizasyonunda nitrozamin güvenli hızlandırıcı olarak kullanılmaya başlanmıştır (Raksakri vd., 2017), (Debnath ve Basu, 1996), (Abhitha ve Thomas, 2013). Bununla birlikte, vulkanizasyon süresi, kauçuğun kükürt vulkanizasyonunda TMTD'ninkinden önemli ölçüde daha uzundur. Yeni ve güvenli amin bazlı tiuram disülfidler, TMTD'ye alternatif olarak 2-merkaptobenzotiazol disülfid (MBTS) ile, t_{s2} süresi ve mekanik özelliklerini geliştirmek amaçlı, ikili olarak kullanılmış ve bunun sonucunda sinerjik bir etkileşim gözlemlenmiştir (Alam vd, 2012, 2014). TMTD değiştirildikten sonra mekanik özellikler açısından iyi sonuçlar alınmasına rağmen, endüstriyel uygulanabilirlikteki zayıflık nedeniyle kürlenme süresi

nispeten daha uzundu. Bu nedenle, kanserojen nitrozaminlerden kurtulmak için, kauçuk vulkanizasyonda güvenli olmayan hızlandırıcılar, geliştirilmiş veya benzer kürleme ve mekanik özelliklere sahip güvenli hızlandırıcılarla değiştirilmelidir. Son zamanlarda, tiuram disülfid ve sülfonamit bazlı ikili hızlandırıcılar, daha iyi yanma güvenliği, daha hızlı kürleme aktiviteleri ve fiziksel ve kimyasal özelliklerde güçlü sinerjizmleri nedeniyle kauçuk endüstrisinde popüler hale gelmiştir (Virdi vd., 2019).

2.9. Vulkanizasyon

Lastikler ve mekanik ürünler gibi en kullanışlı kauçuk ürünler vulkanizasyon olmadan yapılamaz. Vulkanize edilmemiş kauçuk genellikle çok güçlü değildir, büyük bir deformasyondan sonra şeklini korumaz ve çok yapışkan olabilir. Kısacası, vulkanize edilmemiş kauçuk, sakızla yaklaşık olarak aynı kıvama sahip olabilir. Vulkanizasyon için ilk ticari yöntem Charles Goodyear'a atfedilmiştir. Yöntemi (doğal kauçuğun kükürt ile ısıtılması) ilk olarak 1841'de Massachusetts, Springfield'de kullanılmıştır. Thomas Hancock, yaklaşık bir yıl sonra İngiltere'de esasen aynı işlemi kullanmıştır. O ilk günlerden beri, sürecin iyileştirilmesine ve sonuçta ortaya çıkan vulkanize kauçuk eşyalara yönelik ilerleme devam etmiştir. Doğal kauçuğa ek olarak, yıllar içinde birçok sentetik kauçuk pazara çıkmıştır. Ayrıca, kükürtün yanı sıra, kürleme (vulkanizasyon) sistemlerinin bileşenleri olarak birçok başka madde türetilmiştir.

Vulkanizasyon, genellikle kauçuksu veya elastomerik malzemelere uygulanan bir işlemdir. Bu malzemeler, mekanik olarak uygulanan oldukça büyük bir deformasyondan sonra, yaklaşık orijinal şekillerine zorla geri çekilir. Vulkanizasyon, geri çekme kuvvetini artıran ve deforme edici kuvvetin kaldırılmasından sonra kalan kalıcı deformasyon miktarını azaltan bir süreç olarak tanımlanabilir. Böylece vulkanizasyon esnekliği arttırırken plastisiteyi azaltır. Genellikle çapraz bağlı bir moleküler ağ oluşumu ile gerçekleştirilir (Şekil 2.28).



Şekil 2.28. Moleküler çapraz bağ oluşumu

Kauçuk elastikiyet teorisine (Flory, 1953) göre, bir deformasyona direnmek için geri çekme kuvveti, elastomerin birim hacmi başına ağ destekleyen polimer zincirlerinin sayısı ile orantılıdır. Destekleyici bir polimer zinciri, ağ bağlantıları arasındaki doğrusal bir polimer moleküler segmenttir. Bağlantı noktalarının veya çapraz bağların sayısındaki artış, destekleyici zincirlerin sayısında bir artış sağlar. Vulkanize edilmemiş lineer yüksek polimerde (ergime noktasının üzerinde), sadece moleküler zincir dolanmaları bağlantı noktaları oluşturur. Vulkanizasyon, bu nedenle, polimer zincirleri arasına çapraz bağların eklenmesiyle ağ bağlantılarını kimyasal olarak üretme işlemidir. Bir çapraz bağ, kısa zincirli bir kükürt atomu grubu, tek bir kükürt atomu, bir karbon-karbon bağı, çok değerlikli bir organik radikal olabilir. İşlem genellikle vulkanize edici maddelerle karıştırılmış kauçuğun basınç altında bir kalıp içinde ısıtılmasıyla gerçekleştirilir.

2.9.1. Kükürt vulkanizasyonu

Goodyear ve Hancock tarafından kullanılmasından bu yana, kükürtün kauçuk endüstrisinde hala en çok kullanılan çapraz bağlama maddesi olduğunu belirtmek gerekmektedir. Ham elastomer ile kimyasal olarak reaksiyona girerek polimer zincirleri arasında çapraz bağlar oluşturur, bu da boyutsal olarak daha kararlı ve ısıya daha az duyarlı

bir ürünle sonuçlanmaktadır. Maliyeti nispeten düşüktür, ancak işlevi çok önemlidir. Kauçuk üreticileri için kükürdün farklı partikül boyutları mevcuttur ve ayrıca kullanım sırasında havadaki tozunu azaltmak için az miktarda yağ eklenebilir. Kükürt, kauçuğun vulkanize edilmesi için uygun düşük kül içeriğine, düşük asitliğe ve yeterli dağılım ve reaksiyon için yeterli inceliğe sahip olmalıdır. Magnezyum karbonat ile kaplanmış daha ince partikül boyutları, nitril gibi elastomerlerde dağılmasına yardımcı olur. Bazen, bir bileşikteki kükürt seviyesi arttıkça, bir kısmı yavaşça yüzeye çıkabilir. Bu işlem kuma (blooming) olarak bilinmektedir. Bir katkı maddesi işleme sıcaklığında polimer içinde tamamen çözünmesine karşın, ortam sıcaklığında kısmen çözünür ise kuma meydana gelmektedir. Bu durumda, katkı maddesinin bir kısmı, polimer kütlelerinin yüzeyinde toplanarak soğumaya neden olarak çözeltiden çökmektedir. Bu durumda, bileşik içinde dağılma daha zor olabilse de, bu sorunu azaltmak için çözünmeyen kükürt olarak bilinen yüksek oranda 'polimerik' (amorf) bir kükürt formu mevcuttur. Kuma genellikle bir ürünün performansını etkilemese de estetik açıdan hoş karşılanmaz (Ciesielski, 1999).

Başlangıçta, vulkanizasyon, 100 kısım kauçuk (phr) başına 8 kısımlık bir konsantrasyonda elementel kükürt kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 140°C'de 5 saat sürmüştür. Çinko oksit ilavesi süreyi 3 saate indirmiştir. Hızlandırıcıların 0,5 phr kadar düşük konsantrasyonlarda kullanılması, süreyi 1 ile 3 dakika kadar kısaltmıştır. Sonuç olarak, hızlandırıcı olmadan kükürt ile elastomer vulkanizasyonunun artık ticari önemi kalmamıştır (Bunun bir istisnası, sert kauçuktan veya "ebonitten" kalıplanmış ürünler üretmek için çok az hızlandırıcı ile veya hiç hızlandırıcı olmadan yaklaşık 30 veya daha fazla phr kükürt kullanılmasıdır.) Hızlandırılmamış kükürt vulkanizasyonunun ticari önemi olmamasına rağmen, kimyası çok araştırma ve inceleme konusu olmuştur. Tez kapsamında hızlandırıcı ilavesi ile yapılan kükürt vulkanizasyonuna örnekler aşağıda ele alınmıştır.

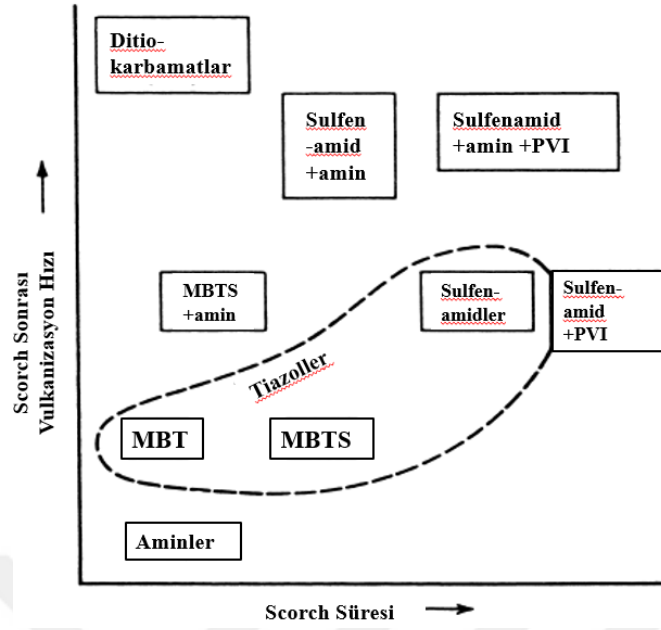
Hızlandırılmış kükürt vulkanizasyonu en yaygın kullanılan yöntemdir. Birçok uygulama için, pratik bir şekilde, zorlu vulkanize ağı oluşumundan önce işleme, şekillendirme ve şekillendirme için gerekli gecikmeli eylemi verebilen tek hızlı çapraz bağlama tekniğidir. Doğal kauçuğu (NR), sentetik izopren kauçuğu (IR), stiren-bütadien kauçuğu (SBR), nitril kauçuğu (NBR), bütül kauçuğu (IIR), klorobütül kauçuğu (CIIR), bromobütül kauçuğu (BIIR) ve etilen-propilen-dien monomer kauçuğu (EPDM) vulkanize etmek için kullanılır. Bu elastomerlerin tümü için reaktif kısım “-CH-C=CH-” şeklinde

temsil edilebilir. Tipik olarak, vulkanizasyon sistemi için bir reçete, 2-10phr çinko oksit, 1-4phr yağ asidi (örneğin, stearik asit), 0,5-4 phr kükürt ve 0,5-2 phr hızlandırıcı içerir. Çinko oksit ve yağ asidi, vulkanizasyon sistemi aktivatörleridir. Çinko oksitli yağ asidi, hızlandırıcılar ve kükürt arasında oluşan reaksiyon ürünleri ve hızlandırıcılarla kompleksler oluşturabilen bir tuz oluşturur. Sıklıkla birçok hızlandırıcı karışımlarda birlikte kullanılır. Tipik olarak, bir benzotiyazol tipi, daha küçük miktarlarda bir ditiyokarbamat veya bir amin tipi ile birlikte kullanılır. İki farklı tipte hızlandırıcının bir karışımını kullanmanın bir etkisi, her birinin diğerini harekete geçirmesi ve beklenenden daha iyi çapraz bağlama oranlarının elde edilebilmesi olabilir. Aynı tipteki hızlandırıcıların kullanımı ortalama sonuçlar verir.

Burada, şüphelenilen kanserojen nitrozaminler oluşturmak üzere nitrojen oksitlerle reaksiyona girebilen ikincil aminlere dayalı hızlandırıcıların kullanımının acilen azaltılması gerektiğini belirtmeliyiz. Ki bu da tez konumuzun en önemli iki odağından biridir. Bu durum özellikle ditiyokarbamat tipi hızlandırıcılarla ilgili bir problemdir. Kanserojen nitrozamin türevleri vermeyen önerilen hızlandırıcılar arasında dibenzilamin türevli ditiyokarbamatlar ve sterik olarak engellenmiş aminlere dayananlar yer almaktadır.

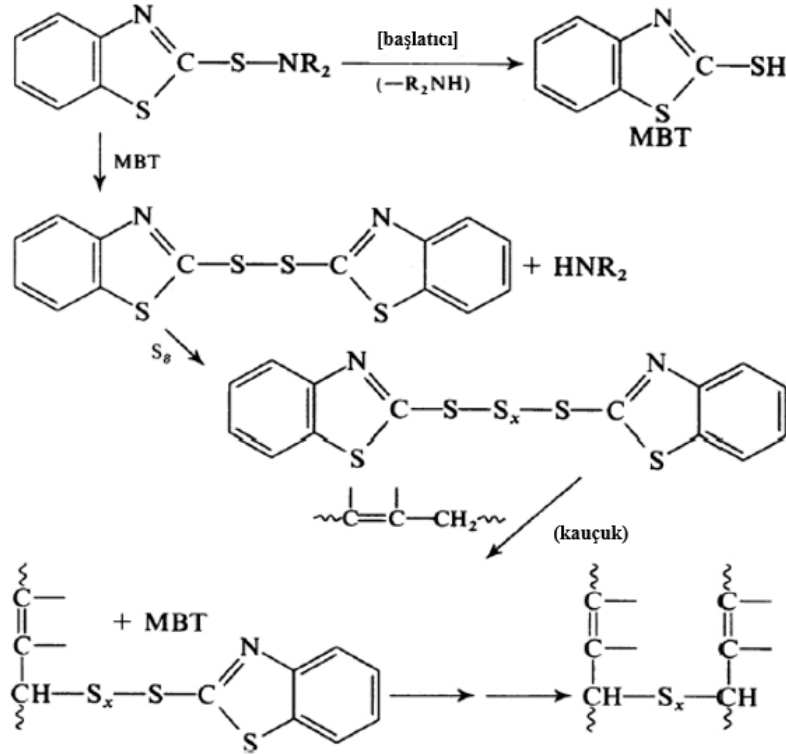
Farklı hızlandırıcı türleri, hem yanma (scorch) direncine hem de çapraz bağlama hızına göre farklılık gösteren vulkanizasyon özellikleri vermektedir. Şekil 2.29 hızlandırıcı sistem özelliklerinin başlangıç noktası olarak kullanılabilir. Gruplar veya tipler içinde, bireysel hızlandırıcılar seçilerek farklılıklar elde edilebilir. Benzotiazol sülfonamidler grubunda, yanma direnci ve vulkanizasyon süresi şu sırayla artar: TBBS veya CBS, MBS, DCBS.

Prematüre vulkanizasyon inhibitörü (PVI), N-(sikloheksiltio)ftalimid'in küçük konsantrasyonlarının eklenmesinin etkisi de Şekil 2.29'da verilmiştir. Bu geciktirici sıklıkla, yanma direncini bağımsız olarak kontrol etmek için kullanılır ve çapraz bağlanma hızı üzerinde çok az etkisi vardır. Bir PVI olarak N-(sikloheksiltio)ftalimid'in geliştirilmesinden önce asidik geciktiriciler, örneğin salisilik asit, asetilsalisilik asit, ftalik anhidrit ve benzoik asit kullanılmaktaydı. Bu katkı maddeleri, yanma direncini iyileştirmiş ama aynı zamanda gecikmeden sonra büyük ölçüde azaltılmış çapraz bağ oluşum oranlarına sebep olmuşlardır. Geçmişteki bir diğer geciktirici, daha az aktif olan ve toksikolojik kaygılar nedeniyle artık kullanılmayan N-nitrosodifenilamin idi.



Şekil 2.29. Çeşitli hızlandırıcı ve kombinasyonunun vulkanizasyon karakteristiği

Hızlandırılmış kükürt vulkanizasyonunun genel reaksiyon yolunun aşağıdaki gibi olduğu düşünülmektedir (Coran, 1978) (Campbell ve Wise, 1964): Hızlandırıcı, “Ac-S_x-Ac” yapısının monomerik polisülfidlerini vermek üzere kükürt ile reaksiyona girer; burada Ac, hızlandırıcıdan türetilen organik bir radikaldir (örneğin, benzotiazil-). Monomerik polisülfidler, örneğin *kauçuk-S_x-Ac* gibi polimerik polisülfidler oluşturmak için kauçuk ile etkileşime girer. Bu reaksiyon sırasında hızlandırıcı bir benzotiyazol türevi ise ve elastomer doğal kauçuk ise 2-merkaptobenzotiyazol (MBT) oluşur (SBR’de MBT, elastomer moleküler zincirine muhtemelen tiyoeter *kauçuk-S-Ac* olarak bağlanır). MBT’nin kendisi doğal kauçukta hızlandırıcı olduğunda, önce kaybolur, ardından *BT-S-S_x-S-* oluşumuyla *BT* ve *kauçuk-S_x-Ac* yeniden oluşur. Son olarak, kauçuk polisülfidler ya doğrudan ya da bir ara ürün aracılığıyla reaksiyona girerek çapraz bağlar, *kauçuk-S_x-kauçuk* verir (Coran A. Y., 2005). Reaksiyon aşağıda Şekil 2.30’da verilen adımları takip etmektedir.



Şekil 2.30. Kükürt vulkanizasyon adımları (MBT hızlandırıcısı ile) (Coran`dan, 2005)

2.9.2. Peroksit vulkanizasyonu

Çoğu elastomer, organik peroksitlerin etkisi ile vulkanize edilebilir (Loan, 1967) (Dluzneski, 2001). Diaçil peroksitler, dialkil peroksitler ve peresterler kullanılmıştır. Dialkil peroksitler ve t-bütıl perbenzoat verimli çapraz bağlama sağlamaktadır. Di-t-bütıl peroksit ve dikumil peroksit etkili vulkanizatlar verir, ancak ilki genel kullanım için fazla uçucudur. Dikumil peroksit yaygın olarak kullanılmaktadır, ancak vulkanizatları, vulkanizasyon işleminin bir yan ürünü olan asetofenon kokusuna sahiptir. Asetofenon kokusu içermeyen vulkanizatlar veren aynı sınıftaki diğer uçucu olmayan peroksitler 1,1-bis(t butilperoksi)-3,3,5-trimetilsikloheksan, -bütılperoksi)heksan ve 2,5-dimetil-2,5-bis(t)'dir. Bu son bileşik, diğerlerinden daha termal olarak kararlı olduğundan, daha yüksek sıcaklıklarda (180°C kadar yüksek) vulkanizasyon için uygundur.

Asidik bileşim bileşenlerinin (yağ asitleri, belirli karbon siyahları ve asidik silikalar) peroksitlerin radikal olmayan, kalıntılı bozunmasını katalize edebildiğine dikkat edilmelidir. Bozunma önleyiciler gibi diğer karışım bileşenleri, serbest radikalleri polimerik substrat ile

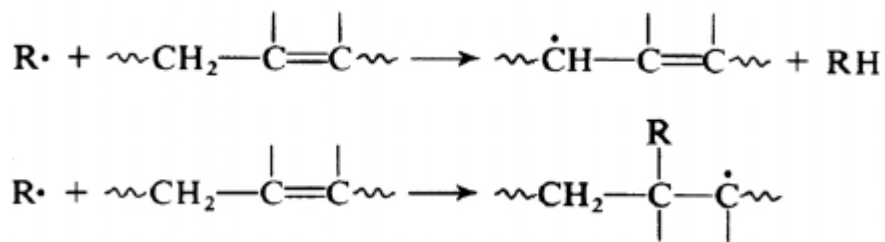
reaksiyona girmeden önce söndürerek veya değiştirerek çapraz bağlama etkinliğini azaltabilir.

Peroksitler, elastomerler için vulkanize edici ajanlardır ve diğer vulkanize edici ajan türleri tarafından saldırıya uğrayacak alanlar içermezler. Etilen-propilen kauçuk (EPR), etilenvinilasetat kopolimerler (EVA), belirli öğütülebilir üretan kauçuklar ve silikon kauçuklar için faydalıdır. Polimer bir peroksitin etkisine maruz kaldığında çapraz bağlanmadan ziyade zincir kesilmesine yönelik bir eğilim nedeniyle bütül kauçuğun (poli[izobütülen-ko-izopren]) vulkanize edilmesi için genellikle kullanışlı değildir.

İzopren ve bütadien'den türetilen elastomerler, peroksitlerle kolayca çapraz bağlanır; ancak vulkanizat özelliklerinin çoğu, hızlandırılmış kükürt vulkanizatların özelliklerinden daha düşüktür. Bununla birlikte, bu dien kauçuklarının peroksit vulkanizatları, geliştirilmiş termal yaşlanma ve kalıcı deformasyon direncinin gerekli olduğu uygulamalarda arzu edilebilir (Coran, 2005).

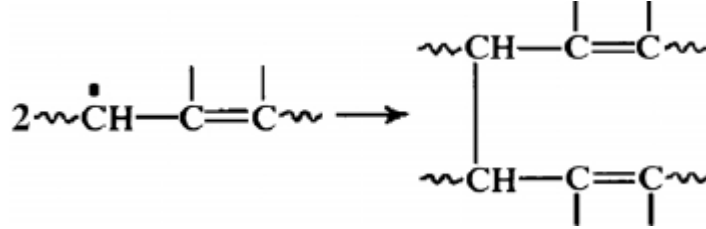
2.9.2.1. Doymamış Hidrokarbon Elastomerlerin Peroksit Vulkanizasyonu

Peroksit vulkanizasyonunun başlangıç adımı peroksitin bozunarak serbest radikal vermesiyle başlar. Bu radikaller “R” olarak gösterilir, burada R, kullanılan peroksitin tipine bağlı olarak bir alkoksil, alkil veya asiloksil radikalidir (Dibenzoil peroksit, benzoiloksil radikalleri verir, ancak dikumil peroksit, kumiloksil ve metil radikalleri vermektedir). Elastomer, bütadien veya izoprenden türetilmişse, bir sonraki adım ya polimer molekülü üzerindeki bir alilik konumundan bir hidrojen atomunun soyutlanmasıdır ya da peroksitten türetilen radikalın polimer molekülünün çift bağına eklenmesi olabilir (Şekil 2.31).



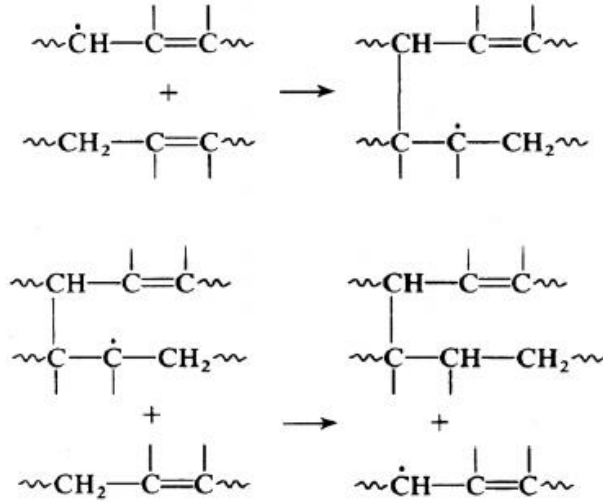
Şekil 2.31. Hidrojen atomunun soyutlanması ve peroksit radikalının çift bağa eklenmesi

İzopren kauçuk için, soyutlama yolu radikal eklemeye göre baskındır. İki polimerik serbest radikal daha sonra bir çapraz bağ vermek üzere birleşir (Şekil 2.32).



Şekil 2.32. Serbest radikallerin çapraz bağ oluşturmaları

Çapraz bağlar, çift bağlara polimerik serbest radikallerin eklenmesini içeren bir zincir reaksiyonu ile de oluşabilir (Şekil 2.33).



Şekil 2.33. Peroksit zincir reaksiyon adımları

Bu durumda çapraz bağlama, bir serbest radikal kaybı olmadan gerçekleşir, böylece işlem, radikal birleştirme ile sonlandırılana kadar tekrar edilebilir. Birleştirme, bir çapraz bağ oluşturmak için iki polimerik radikal arasında veya verimsiz bir işlemle olabilir: bir polimerik radikal, peroksitten türetilen bir radikal ile birleşebilir, bir polimerik radikal, bir vinil grubu ve yeni bir polimerik radikal vermek üzere ayrışır, polimer zincirinin kesilmesiyle sonuçlanır.

Çapraz bağlayıcı olarak dialkil peroksitler kullanıldığında, polimerik radikallerle birleşerek birkaç monomerik radikal kaybolur. Ayrıca, elastomer uygun şekilde seçilirse, kesilme reaksiyonu aşırı olmaz. Her mol peroksit için bir mol çapraz bağ oluşturulur; çapraz

bağlanma esas olarak iki polimerik radikalın bağlanmasıyla olmaktadır. Bir peroksit parçası, bir çapraz bağ oluşturmak üzere birleşen iki polimerik radikal vermek üzere kauçuk ile reaksiyona giren iki monomerik serbest radikal verir (Coran, 2005).

BR veya SBR durumunda, özellikle tüm antioksidan maddeler çıkarılırsa, verim 1,0'dan çok daha büyük olabilir. Bu durum sterik düşüncelerle açıklanabilir. Bütadien bazlı kauçuklarda çift bağlar oldukça erişilebilirdir. Çift bağlara radikal ekleme, diğer polimer çift bağlarına eklenmesi muhtemel olan yüksek oranda reaktif radikaller verebilir. Bir ekleme zinciri, izopren kauçuklarda engelleyici metil gruplarının varlığından dolayı bütadien kauçuğunda daha olası olabilir.

Nitril kauçuğun da 1,0'dan daha yüksek verimlerle vulkanize edilmesi beklenmesine ve nitril kauçuğundaki çift bağların oldukça erişilebilir olmasına rağmen, çapraz bağlama verimliliği 1,0'dan biraz daha azdır.

2.9.2.2. Doymuş Hidrokarbon Elastomerlerin Peroksit Vulkanizasyonu

Doymuş hidrokarbon polimerleri ayrıca organik peroksitlerin etkisiyle çapraz bağlanır, ancak verim dallanma ile azalır. Polietilen dikumil peroksit ile yaklaşık 1,0 verimle çapraz bağlanır, doymuş EPM yaklaşık 0,4 verim sağlarken bütül kauçuğu hiç sertleştirilemez. Polietilen için reaksiyon şeması, doymamış elastomerlerinkine benzer. Bununla dallanmış polimerler dallanmış kısımları ile diğer zincirlerdeki radikaller ile birleşebilmektedir (Coran, 2005).

2.10. Kauçukların İşlenmesi

2.10.1. Kapalı karıştırıcılar

Basit bir biçimde anlatmak gerekirse bir değirmenin merdaneleri bir tirbuşon etkisi oluşturmak için bükülürse (teknik literatürde “rotor” olarak anılmaktadır) ve daha sonra üzerindeki çelik çubuğa bağlı olacak şekilde değirmen ağzının üzerine bir çelik blok yerleştirilirse (teknik literatürde bu blok “çekiç” (ram) olarak anılmaktadır), buna tirbuşon etkisi denir. Çekiç, bileşenlerin kısıpaca eklenmesine izin vermek için yukarı hareket etmekte ve bileşik malzemelerini kısıpaca zorlamak için aşağı hareket etmektedir. Genel olarak kapalı

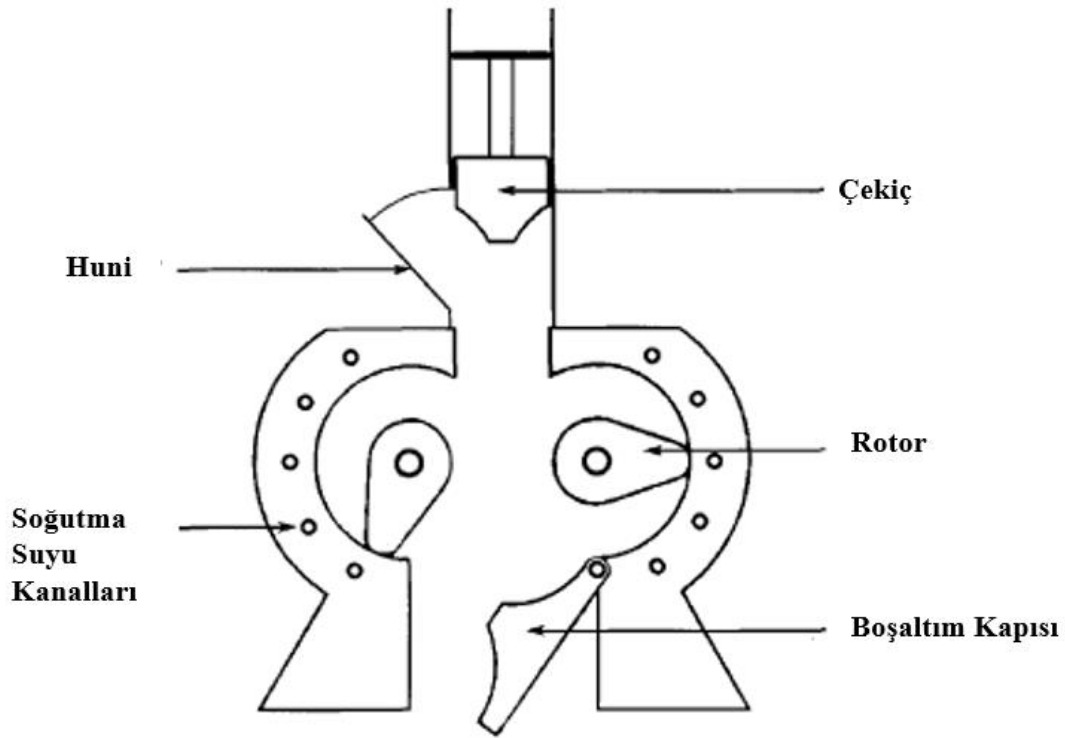
kariştırıcılar, malzemeleri yerleştirmek için üstte bir oluk ve altta (rotorların altında) bir kapı ile kariştırılan malzemenin dışarı çıkmasına izin veren ağır metal bir ceketle çevrilir. Basit şekilde kapalı kariştırıcıların kesit görünümü şekil 2.34'de verilmiştir.

Anlatımı basitleştirmek adına doymamış elastomer ve kükürt vulkanize sistemlerin kariştırılması aşağıda ele alınmıştır. Bununla birlikte kauçuk karişımlarının kariştırma prosesi elastomerlerin türüne, reçete ieriğıne, karişım reolojik özelliklerine ve istenen gerekliliklere göre değişebilmektedir.

Kariştırma adımları genel olarak ham elastomerin hazneye düşürülmesi ve çekicinin basınç altında aşağı doğru hareket etmesine izin verilmesiyle başlar; eki, her malzeme ilavesi için yukarı kaldırılır ve ardından, karişımı kariştırma odasında sıkıştırmak için alçaltılır. Kariştırma odasındaki rotorlar, tutarlı bir kütle elde etmesi için ham elastomeri iğnediğinde, antioksidanlar, çinko oksit ve stearik asit gibi az miktarda malzemeler eklenebilir.

Dolgu maddeleri daha sonra eklenir; büyük miktarlar aşamalı olarak eklenebilir ve dolgu maddesinin çoğu kariştırıldıktan sonra, formülasyondaki herhangi bir yağ eklenebilir. Yağ ilavesi çok uzun süre geciktirilirse, dolgu maddesi elastomer tarafından tamamen 'kapsüllenir' ve yağ ilavesi (zellikle büyük miktarlarda) kesme etkisinin kaybolmasına neden olarak, kariştırma odasında kayganlığa ve verimsiz bir kariştırmaya neden olabilir.

Kariştırma işlemi sırasında, elektrik akımı kullanım göstergesinden (amper), sıcaklık göstergesinden, zaman sayacından ve deneyimli operatörler için partinin emme sesinden ve mikseri çalıştıran elektrik motorunun sesinden geri bildirim alınır. Motordan gelen artan gücün sesi, bileşikler için beklenen bir sestir, çünkü sonunda kariştırmanın gerçekleştiğini gösterir. Genellikle, kariştırma işleminin tamamlanacağı ve yığının boşaltılacağı belirli bir sıcaklık seçilir. Partiyi kariştırmak için toplam süre bu sıcaklıkla ilişkili olmalıdır. Boşaltma sıcaklıkları, makinenin ısı transfer verimliliğine göre değiştiğinden, bu bölümde yalnızca gösterge niteliğindedir. st sıcaklık limitleri, örneğin bir plastikleştiricinin parlama noktasının aşılması gibi güvenlik ve yanık gibi bileşiğe zarar verme riski gibi faktörler tarafından belirlenir. Bazı kauçuk şirketleri, partiyi boşaltmak için bir gösterge olarak tüketilen toplam akım için bir değer kullanmaktadır.



Şekil 2.34. Kapalı karıştırıcı basit kesit görünümü

Daha büyük miktarlarda takviye dolgu maddesi içeren bileşikler, karıştırıldıkları zaman genellikle 150 °C'nin üzerindeki sıcaklıklara ulaşabilirler. Bu nedenle, genellikle kükürt olmadan ve kesinlikle herhangi bir hızlandırıcı olmadan (birinci aşama karışımı veya “masterbatch” olarak adlandırılır) karıştırıcıdan boşaltılırlar, aksi takdirde mikserde vulkanizasyon işlemi başlayabilir. Birinci aşama karışım daha sonra bu malzemelerin eklenmesi için mikserde geri gönderilmeden önce soğutulur ve partinin 100 °C'ye yakın bir son sıcaklıkta boşaltılmasına izin verilir.

Karıştırma sırasında üretilen ısı genellikle takviye edici dolgu maddeleri ile ilişkili olduğundan, bu ham maddeleri içermeyen bir bileşik (veya takviye edici olmayan bir dolgu maddesi içeren), takviye dolgu maddeleri içeren bir bileşikten çok daha düşük bir sıcaklıkta tam karıştırmaya (tam dağılma ve dağıtım) ulaşabilir. Bu sıcaklık, genellikle vulkanizasyonu başlatmak için gerekli olanın altında rahat bir şekilde olacaktır. Bu nedenle, tüm kür sistemini ilk aşamada, yani tek aşamalı bir karışım olarak ekleyerek deney yapmak uygun olabilir. Bu işlem, gerekli bileşik yanma (scorch) süresi ve daha sonraki işlemler için karışımın plastisitesi dikkate alınarak yapılmalıdır.

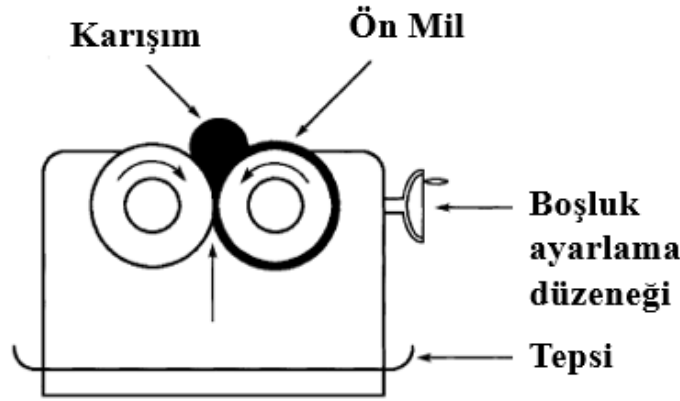
Çok yüksek dolgu içeriğine sahip bileşikler için, çekiç küçük partiküllü dolguların içinden bataklık gibi geçebilir. Bu gibi durumlarda yağın erken eklenmesi bir çözüm olabilir, amaç dolgu partiküllerini bağlamak, böylece tutarlılığını arttırmak ve kesmeyi teşvik etmektir.

Bazen, bazı ısıya duyarlı birinci kademe karışımlar için 150 °C'lik bir sıcaklık çok yüksek olabilir. Örnek olarak, başka herhangi bir bileşen eklenmeden ham elastomerinin bir miktar sertleşme aktivitesi gösterme potansiyeline sahip olduğundan, yaklaşık 107 °C'lik bir boşaltma sıcaklığının önerildiği, CR olabilir. Bu elastomer için, karıştırma odasının çinko oksit ile eser miktarda kontaminasyonundan da kaçınılmalıdır (CR için çapraz bağlayıcı görevi görür). Ayrıca, CR bileşiği karıştırma makinesinden millere boşaltıldığında karışımın millere olası yapışmasını önlemek için bazen soğuk merdaneler tercih edilmektedir.

Hem açık hem de kapalı karıştırma için, bileşenlerin oranları tam olarak yazılı formülasyonla aynı olmalıdır. Ayrıca, kapalı karıştırıcı, bir milden farklı olarak, sabit hacimli bir karıştırma odasına sahiptir ve bu nedenle, yalnızca belirli bir toplam bileşen miktarı doğrudur. Bu miktarın tahmini, başarılı karıştırma için çok önemlidir ve görüldüğü kadar kolay değildir. Formülasyonu yapan kişi, bileşenlerin özgül ağırlığına (veya daha doğrusu yoğunluğuna) ve karıştırma odasının hacmine dayalı olarak bir parti için bileşenlerin toplam teorik miktarını hesaplar. Bu miktar daha sonra, söz konusu parti ve karıştırma makinesi için ampirik bir sabit olan ve bir dizi faktöre bağlı olan bir doldurma faktörü ile çarpılır. Doldurma faktörünü belirleyen değişkenler, karıştırma odasındaki boşluklar, karışımın viskozitesi, dolgu maddelerinin takviye seviyesi, dolgu maddesi ve yağ miktarıdır. Doldurma faktörü her zaman sayısal olarak birden azdır. Daha yüksek seviyelerde takviye dolgu maddeleri ve yüksek viskoziteli ham elastomerler ile önemli ölçüde düşebilir. Bu çarpmanın sonucu, kullanılacak gerçek parti boyutu olarak seçilmektedir.

2.10.2. Açık karıştırıcılar

En temel bilgi olarak açık karıştırıcılar, birbirine doğru dönen yatay olarak yerleştirilmiş iki içi boş metal silindirden oluşur (Şekil 2.35). Silindirler arasındaki mesafe, tipik olarak 0,25 ile 2,0 cm arasında değişebilir.



Şekil 2.35. Açık karıştırıcı basit kesit görünüm

Karıştırmanın anahtarı, yeterli bir kesme eylemi sağlamak, kauçuk olmayan bileşenleri ham elastomere dağıtmak veya ham elastomeri her dolgu partikülünün mikroskobik boşluklarına zorlamak için yeterli viskoziteyi korumaktır. Tabi bu iki mekanizma da varsayılmıştır ve tipik bir karıştırma dizisi aşağıdaki gibi açıklanmaya çalışılmıştır.

Ham elastomer, mil boşluğu içine yerleştirilir ve ön ruloyu sarması sağlanır. NR durumunda, sinirini (elastikiyetini) azaltmak ve yüksek viskozitesini düşürmek için iki mil arasında birkaç kez geçmesi gerekir. Daha sonra rulo üzerinde pürüzsüz, daha plastik bir yüzey oluşturur. Normalde çoğu toz (hızlandırıcılar dışında ve bazen kükürt de olabilir) daha sonra eklenir. Önemli miktarda ısı üretilirse, çapraz bağlama maddeleri ve hızlandırıcı ilavesi, karıştırma işleminin son kısmına ertelenmelidir.

Bazı durumlarda, aşırı ısı üretildiğinde, kavrumayı (prevulkanizasyon) önlemek için hızlandırıcı eklenmeden önce bileşiğin millerden çıkarılması gerekebilir. Bu noktada karışım, nihai bileşiklerin hazırlanmasında bir hammadde olarak kullanılmak üzere, kauçuk ve bilinen oranlarda bir veya daha fazla malzemenin homojen bir karışımı olarak ASTM D 1566'da tanımlanan bir "masterbatch" olarak bilinir. Masterbatch soğumaya bırakılır ve ardından hızlandırıcının eklenmesi için millere geri gönderilir.

Karışım formülasyonu büyük miktarda dolgu maddesi gerektiriyorsa, dağılmaya yardımcı olmak için dolgu maddesiyle birlikte küçük miktarlarda işlem yardımcı maddeleri eklemek gerekli olabilir. Yağlar, dolgu maddelerinin çoğu karıştırıldıktan sonra normal olarak (dolgu maddeleri gibi) kademeli olarak dökülür.

Mil operatörünün sanatı ve becerisi, karıştırmada önemli bir rol oynar. Örneğin, CR bazlı bazı karışımların, "ekstra" soğutma gerektiren ve mile yapışma eğiliminde olduğunu bilmesi gerekir. Karışım tasarımcısı da bu tür bir durumda bu yapışmayı azaltmak için karışım formülasyonuna mumsu malzemeler ekleyerek üzerine düşeni yapar. Mil soğutması yeterliyse ve karışımın sıcaklığı (sürtünme ısısı) vulkanizasyonu başlatacak seviyenin çok altındaysa, çapraz bağlama maddesi ve hızlandırıcılar eklenebilir. Karıştırma işlemi sırasında mil operatörü, kauçuğu kesmek, çıkarmak ve diğer uçtaki boşluğa yerleştirmek için rulonun bir ucunda el bıçağı kullanır, böylece homojen bir karışım sağlanır. Hiçbir ayrı bileşen görünmüyorsa ve karıştırılan bileşik iyi bir şekilde karıştırılmışsa, tabakalar veya şeritler halinde çıkarılabilir, gerekirse soğutulabilir ve vulkanize bir ürüne doğru yolculuğuna hazır hale getirilebilir (Ciesielski, 1999).

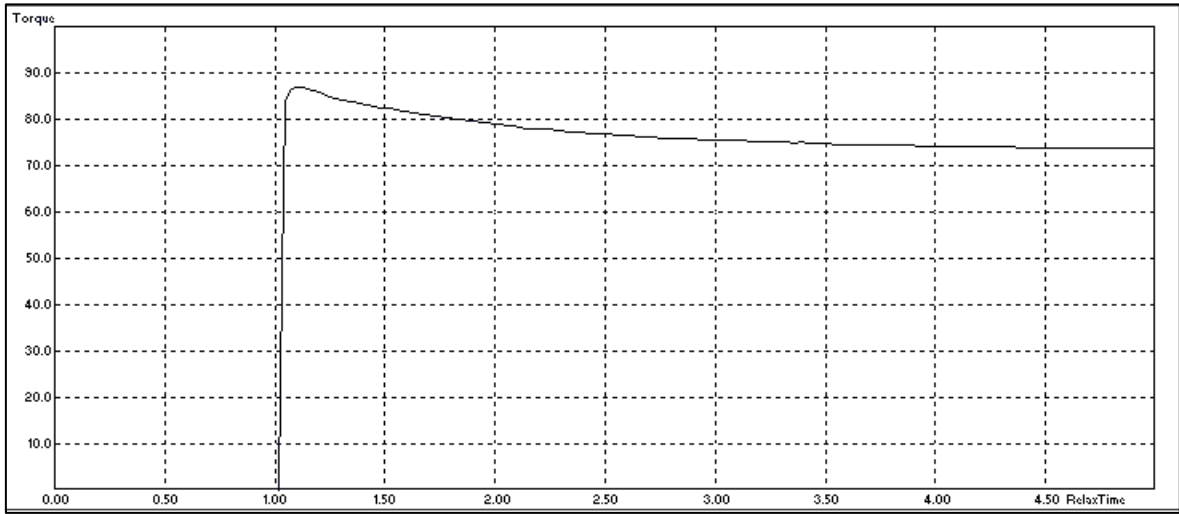
2.11. Kauçuk Karışımlarının Karakterizasyonu

2.11.1. Mooney viskozite

Kauçuk endüstrisinde, Mooney viskozitesi (MV), polimerlerin ve karışımların viskoz akış özelliklerini karakterize etmek için temel bir ölçü birimi olarak kullanılmaktadır. Kapalı silindirik hazneli ve tırtıklı rotorlu standart bir kesme diski viskozimetresi olan Mooney viskozimetresi kullanılarak ölçülmektedir. Fiziksel olarak, MV bir viskozite değildir, ancak rotorun belirli bir ölçüm süresi ve sıcaklığında malzemenin içinde 2 rpm'lik sabit bir hızda dönmesini sağlayan tork değeridir. Dönüşüm 1 MU (Mooney birimi) = 0,083 Nm torktur (Pesch ve Mao, 2020).

Mooney viskozimetresi ve test prosedürü, DIN ISO 289-1 ve ASTM D1646'da standardize edilmiştir. Temel parametreler, rotor boyutu (büyük rotor "L" veya küçük rotor "S"), rotor çalıştırılana kadar ön ısıtma süresi (dk), MV'nin ölçüldüğü ölçüm süresidir (rotor başlangıcından sonra dk) ve kalıpların sıcaklığıdır. Önce alt ve üst kalıplar ısıtılır. Ardından, malzemedan hazırlanmış iki disk (örn. 50 mm x 6 mm, kapalı kalıp boşluğunun tamamen dolmasını sağlamaya yetecek kadar) rotorun üstüne ve altına yerleştirilir. Testten sonra yapışkan malzemenin kolayca çıkarılmasını kolaylaştırmak için malzeme ve kalıplar arasına ısıya dayanıklı koruyucu bir film yerleştirilebilir. Kalıplar kapatılır ve ön ısıtma süresi başlar. Ön ısıtma periyodundan sonra rotor dönmeye başlar ve tanımlanmış ek bir dönüş

periyodu geçtikten sonra MV kaydedilir. Tipik bir Mooney eğrisi Şekil 2.36`da gösterilmiştir. Rotor başladıktan sonra, kalıplar arasındaki malzeme ısındığı ve polimer zincirleri dönüş yönünde hizalandığı için tork zamanla azalır. Temel parametreler test sonucu formatında yansıtılır; örneğin ML (1+4) 100 °C, 1 dakikalık ön ısıtma süresi, 4 dakikalık ölçüm süresi ve 100 °C kalıp sıcaklığı ile büyük rotorun kullanımını göstermektedir.



Şekil 2.36. Tipik Mooney eğrisi

Polimerler için MV molar kütle ve moleküler yapıya bağlıdır ve genellikle kauçuk polimerlerinin spesifikasyonu için kullanılmaktadır. Karışımlar için MV, dolgu maddelerinin (örneğin dolgu maddelerinin miktarları ve doğası, dolgu dispersiyonunun kalitesi, polimer-dolgu maddesi etkileşimi vb.) ve diğer kauçuk olmayan bileşenlerin etkilerini de içermektedir. 2 rpm'lik sabit dönüşün, malzemenin yalnızca tek bir kesme hızında (rotorun kenarında yaklaşık 1,6 saniye) karakterizasyonuna izin verdiğine dikkat edilmelidir. Mooney'den yüksek kesme hızlarında (çoğunlukla işleme ile ilgili), daha düşük kesme hızlarında (kauçuk polimerlerinin soğuk akışıyla ilgili) veya kesme hızı bağımlılığında (örneğin kesme incilmesi) viskozite hakkında hiçbir bilgi elde edilemez.

2.11.2. Kauçuk proses analizi (RPA)

RPA, daha karmaşık reolojik ve dinamik mekanik analizler gerçekleştirebilen gelişmiş bir hareketli kalıp reometresi olarak düşünülebilir. Başka bir deyişle, RPA, MDR tipi bikonik kalıba serbestçe sahip, sızdırmaz, rotorsuz, burulma kesme reometresidir, Bu

test yöntemlerinden bazıları ISO 13145, ASTM D6048 ve ASTM D6204'te standartlaştırılmıştır. Elbette sıradan bir MDR olarak da kullanılabilir. İlgili tipik parametre aralıkları şunlardır; frekans 0,002 ile 50 Hz, gerinim %0,07 ile 1255 (0,005 ile 90 °, tork sınırı 25 Nm) ve sıcaklık 40 ile 230 °C. Boşluğu uygun şekilde doldurmak için sadece küçük miktarlarda numune gereklidir.

RPA'nın polimer analizi için ana uygulamalarından biri LCB'nin karakterizasyonudur. EPDM ürünleri için özel önem taşıyan bir yöntem, tan delta ($\tan\delta$) testidir, burada kayıp açısındaki bir fark, δ , tanımlanan frekanslarda bir frekans taramasından hesaplanır. EPDM için standart test sıcaklığı 125 °C'dir. EPDM polimerleri için fark, pratik olarak MV'den ve yağ içeriğinden bağımsızdır ve LCB seviyesinin bir göstergesi olarak kullanılır ($\Delta\delta$ değeri ne kadar küçükse, LCB seviyesi o kadar yüksek olur).

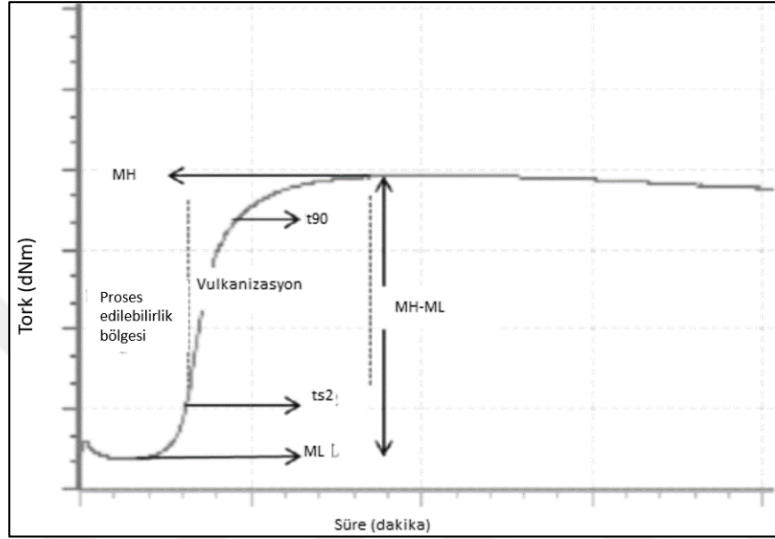
Frekans taramasına dayanan bir yöntem, van Gorp-Palmen grafiğinde (Gorp ve Palmen, 1998) ikincil minimumların değerlendirilmesidir, burada faz açısı deltası, karmaşık kesme modülü (G^*). Doğrusal olmayan reolojiye dayalı başka bir yöntem, büyük genlikli salınımlı kesme (LAOS) ölçümlerinde daha yüksek harmoniklerden LCB indeksinin hesaplanmasıdır. Mooney ölçümlerine gelince, RPA sıklıkla karışımlar için de kullanılır.

2.11.3. Reometre (vulkametre)

Kauçuk reçeteleri için en önemli parametreler olan ML, MH, t_{s2} , t_{90} değerleridir. Şekil 2.37'de, bu değerler örnek bir reometre grafiği üzerinde gösterilmiştir. ML değeri vulkanizasyon öncesi viskozite değeri ile endirekt olarak ilgilidir; MH değeri vulkanizasyon sonrası çapraz bağ miktarının bir göstergesi olup fiziksel özelliklerde sertlikle endirekt olarak ilgilidir; t_{s2} değeri geri dönüştürülemez çapraz bağlanmanın başladığı süreyi göstermektedir ki bu da proses güvenliği açısından önem arz etmektedir; t_{90} optimum çapraz bağlanma süresi olarak ifade edilmektedir, çapraz bağlanmanın %90'ının tamamlandığı süredir.

Tipik bir izotermal vulkanizasyon ölçümü aşağıdaki prosedüre göre yapılır: Kalıplar istenen vulkanizasyon sıcaklığına ısıtıldıktan sonra, boşluğa bir test parçası yerleştirilir ve kalıplar kapatılır. 1,67 Hz frekansında ve 0.5°'lik tipik bir gerinimde (genliğin %7'si) bir

salınımlı kesme ölçümü başlatılır. Ölçülen tork, test süresine karşı çizilir (Şekil 2.37). Bu eğriden minimum ve maksimum tork ile vulkanizasyon süreleri t (tork gelişiminin % x'ini elde etme süresi) çıkarılır. Tipik bir vulkametre eğrisi, numunedeki sıcaklığın artmasının bir sonucu olarak genellikle ilk olarak minimum gösterir, bu da vulkanizasyonun başlangıcından önce daha düşük viskoziteye neden olmaktadır.



Şekil 2.37. Örnek Reometre Grafiği

Eğri ya bir platoda sona erer (dolgu içermeyen bir kauçuk için plato modülü çapraz bağ yoğunluğu ile doğru orantılıdır) ya da çapraz bağların bozulmasından kaynaklanan ve “reversiyon” olarak adlandırılan bir maksimumdan geçtikten sonra azalan bir tork gösterir veya “yürüyen modül” olarak adlandırılan artmaya devam eder. Ölçümün süresi, bileşiğin beklenen vulkanizasyon özelliklerine bağlıdır. Vulkanizasyonun tamamlanmasını sağlamak için yeterince uzun süre ölçmek için özen gösterilmelidir. Genellikle t_{90} , optimum pres vulkanizasyon süresinin bir göstergesi olarak kullanılır. Bir “yürüyen modül” için sertleşme süresi, ölçümün tanımlanan süresi ile belirlenir. Bu, tipik olarak kürlenme süreleri t_x cihaz yazılımı tarafından otomatik olarak hesaplandığından dikkate alınmalıdır. Modern cihazlar ayrıca, numunenin kayıp kaymadığını kontrol etmek için S'' torkunun kayıp bileşeninin çizilmesine izin verir. Vulkanizasyon eğrilerinin değerlendirilmesi ayrıca, inkübasyon süresi, reaksiyon sabiti ve vulkanizasyon reaksiyonunun diğer karakteristik parametrelerinin hesaplanmasına da izin verir (Pesch ve Mao, 2020).

2.11.4. Sertlik

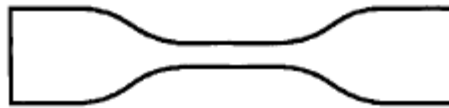
Bir durometre (Shore sertliği) veya bir IRHD (International Rubber Hardness Degree) ölçer ile ölçülen kauçuğun sertliği, kauçuğun uygulanan bir girintiye tepkisinden belirlenmektedir. Bu tepkiye yanıt karmaşıktır ve karışımın elastik modülüne, kauçuğun viskoelastik özelliklerine, test numunesinin kalınlığına, ölçüm cihazının geometrisine, uygulanan basınca, basıncın hızına, kaydedilen sertlik aralıklarına ve sıcaklığı bağlı olarak değişmektedir.

Sertlik ölçümünün standartlaştırılması amacıyla birçok standart yürürlükte kullanılmaktadır. Bunların başlıcaları: ISO 7619 - *Rubber, vulcanized or thermoplastic -- Determination of indentation hardness -- Part 1: Durometer method (Shore hardness)* ve ASTM D2240 - *Standard Test Method for Rubber Property – Durometer Hardness*.

Ölçülmek istenen birime bağlı olarak kullanılan aparat tipi de değişiklik göstermektedir. Burada en önemli parametreler kullanılacak iğnenin yüzey alanı, numune kalınlığı ve ölçüm süresidir. Örneğin tez kapsamında da kullanılan ISO 7619 Shore A ölçümü için 0,79 mm çapında iğnenin en az 6 mm kalınlığındaki vulkanizatın üstüne bastırılmasıyla 3 saniye sonraki ölçüm değeri baz alınmaktadır.

2.11.5. Çekme testi

Çekme testi, önce dambıl şeklindeki parçaların kalıpla kesildiği yaklaşık 2 mm kalınlığında düz bir kauçuk levhanın kalıplanmasıyla gerçekleştirilir (Şekil 2.38).



Şekil 2.38. Çekme testi için dambıl test numunesi görünümü

Test parçaları daha sonra bir çekme test makinesinde gerilir ve numuneleri germek için gereken kuvvet ölçülür. Gerilme değerleri (dambılın düz kısmının gerilmemiş kesit alanına bölünen kuvvet), kırılma noktasına kadar çeşitli uzama seviyelerinde kaydedilir. Burada numune kopmadan önceki gerilme değerleri numunenin modülünü verir. Modül, belirli bir uzamadaki gerilme değeri anlamına gelir. %100, %200 ve %300 uzamadaki modül

sayıları yaygın olarak ölçülür. Bunların yanı sıra kopma uzama değerleri de yine bu test yöntemi ile elde edilmektedir.

Çekme testinin de standartlaştırılması amacıyla yürürlükte en çok tercih edilen standartlar; ISO 37 – *Rubber, vulcanized or thermoplastic Determination of tensile stress-strain properties* ve ASTM D412 – *Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers – Tension*. Bu standartlar içerisinde de birçok yöntem bulunmakta ve test numunesinin şekli, boyutları ve test hızı gibi parametreler farklılık göstermektedir.

Çekme testinin önemli bir işlevi, karıştırma aşamasında bileşenlerin kauçuk bileşiği içinde ne kadar iyi dağıldığını belirlemektir. Örneğin, karbon siyahı zayıf bir şekilde dağılmışsa, vulkanizatın gerilme mukavemeti (kopmada) olması gerekenden daha düşük olacaktır. Yetersiz vulkanizasyon süresi veya sıcaklığın yanı sıra yetersiz vulkanizasyon nedeniyle düşük bir çapraz bağ durumunda da düşük bir çekme mukavemeti elde edilecektir.

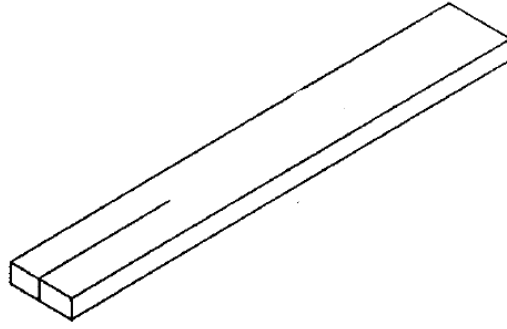
2.11.6. Yırtılma testi

Test, test parçasında önceden oluşturulmuş kesik veya çentiğin devamında veya tamamen test parçasının genişliği boyunca belirli bir test parçasını yırtmak için gereken kuvvetin ölçülmesinden oluşur.

Yırtma kuvveti, test parçası kopana kadar sabit bir hareket hızında kesintisiz olarak çalıştırılan bir çekme test makinesi vasıtasıyla uygulanır. Kullanılan yöntemle bağlı olarak, yırtılma mukavemetini hesaplamak için elde edilen maksimum veya medyan kuvvet kullanılır.

Sıklıkla tercih edilen yöntemler ise; ISO 34-1 - *Rubber vulcanized or thermoplastic – Determination of tear strength* ve ASTM D624 – *Standard Test Method for Tear Strength of Conventional Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers*.

Tez kapsamında kullanılan ISO 34-1 Pantolon tipi test numunesi Şekil 2.39`da verilmiştir.



Şekil 2.39. Pantolon tipi yırtılma test numune şekli

2.11.7. Aşınma testi

Genel olarak aşınma testi, kauçuk malzemelerin belirlenen yüzeyler ile sürtünmesi sonrası kaybettiği numune miktarının ölçülmesi için yapılmaktadır. Bu ölçüm hacme bağlı olabileceği gibi kütle kaybı ile de hesaplanabilmektedir.

Aşınma testleri karşılaştırmalı testler olduğu için referans bileşikler gereklidir. Referans bileşiklerin kalitesi, testlerin tekrarlanabilirliğini önemli ölçüde etkiler.

“ISO 4649 – *Lastikler - vulkanize veya termoplastik - Aşınma direncinin döner bir silindirik tambur yardımıyla tayini*” standardı bu test ile ilgili prosedürel bilgileri ve numune hazırlık süreçleri ilgili hazırlanmış bir standart olarak yürürlükte kullanılmaktadır. Burada belirtildiği üzere hazırlanan aşınma numuneleri dönen bir zımpara üzerinde belirli bir mesafe kat ettirilerek test sonucunda kaybedilen numune miktarı hesaplanır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Geleneksel EPDM kauçuğu, Keltan 5470, ve yenilenebilir kökenli EPDM kauçuğu, Keltan Eco 5470, Arlanxeo firmasından temin edilmiştir; etilen içeriği 70, viskozite 55, ENB içeriği 4,6. Karbon siyahları, N326-N550-N660, BIRLA Carbon firmasından, silika (yüzey alanı, 175 m²/g), kaolin (yüzey alanı, 8 m²/g), ve talk (yüzey alanı, 23,62 m²/g), dolguları sırasıyla Evonik Degussa GmbH, Imerys Minerals Ltd and Egemin Madencilik, firmalarından temin edilmiştir. Zinc dialkyldithiophosphate (ZBOP/S) ve 2-Merkaptobenzotiazol (MBT-80) Lanxess Rhein Chemie firmasından temin edilmiştir. Çinko oksit (çinko içeriği minimum, %99,7; özkütle 5,60 gr/cm³) Altın Mühür ticari adıyla Metal Oksit firmasından; stearik asit, MMFA-1801 ticari adıyla Musim-Mas firmasından; kükürt (minimum %99,5 saflıkta; özkütle 2,00 gr/cm³) Pina Kimya firmasından temin edilmiştir.

3.2. Karışımların Hazırlanması

Karışımlar laboratuvar ölçekli açık mil kullanılarak karıştırılmıştır. Hammaddelerin besleme sırası ve süreleri aşağıda verilmiştir;

1. Elastomer	7 dakika
2. Karbon Siyahı	10 dakika
3. Proses Kolaylaştırıcı	4 dakika
4. Antioksidant/Antiozonatlar	5 dakika
5. Hızlandırıcılar ve kükürt	5 dakika

Karışımlar reolojik testler ve test numuneleri hazırlanmadan önce laboratuvar koşullarında 23°C`de 24 saat bekletilmiştir.

3.3. Test Numunelerinin Hazırlanması

Test numuneleri, reolojik değerleri göz önüne alınarak 150°C`de 90 barda uygun kalıplar kullanılarak vulkanize edilmiştir. Vulkanizasyon süreleri aşağıdaki gibi belirlenmiştir;

- 2 mm plakalar için 30'
- Aşınma numuneleri için 45'
- Kalıcı deformasyon numuneleri için 60'

3.4. Test Metotları

Test Numuneleri aşağıdaki standartlara göre hazırlanmış ve test edilmiştir;

- | | |
|----------------------|------------------------|
| • MDR | ISO 6502 |
| • Viskozite | ISO 289-1 |
| • RPA | ASTM D6204, ASTM D5289 |
| • TGA | ASTM D6370 |
| • Çekme | ISO 37 (Tip 2) |
| • Sertlik | ISO 7619-1 (Tip A) |
| • Yırtılma | ISO 34-1 (Pantolon) |
| • Aşınma | ISO 4649 |
| • Kalıcı Deformasyon | ISO 815-1 (Tip A) |

Yaşlandırma testleri aşağıdaki standartlara göre yapılmıştır;

- | | |
|----------------------|---|
| • Isıl yaşlandırma | ISO 188 (100°C, 168 saat) |
| • Sıvıda yaşlandırma | ISO 1817 (EG/Su: 80°C, 168saat; Dizel: 23°C, 48 saat) |

RPA Gerinim tarama testlerinde frekans 0,5 Hz, Sıcaklık 100°C, 4 dakika ön ısıtma ve %0,7 ile %1000 arası gerinim seçilmiştir. Frekans tarama testlerinde ise %2,8 gerinim, 100°C sıcaklık, 4 dakika ön ısıtma uygulanmış ve 0,03 ile 50 Hz arası testler yapılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Petrol ve Yenilenebilir Kaynak Kökenli EPDM Elastomerlerinin Karşılaştırılması

Bu çalışma grubunda uzun yıllardır kullanılan, performans ve proses edilebilirliği bakımından birçok endüstri alanında kabul görmüş petrol bazlı EPDM polimerinin reolojik, mekanik ve yaşlanma performansı bio-kökenli EPDM polimeri ile kıyaslanmıştır. “REFERANS” karışım geleneksel petrol kökenli EPDM elastomeri kullanılarak, “ECO” karışımı ise bio-kökenli EPDM kauçuğu kullanılarak hazırlanmıştır.

4.1.1. Karışım reçeteleri

Bu çalışma grubunda hazırlanan karışım reçeteleri phr (per hundred rubber) cinsinden Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Petrol ve bio-kökenli EPDM karışımlarının reçeteleri

MALZEME	REFERANS	ECO
EPDM	100	-
EPDM-ECO	-	100
N550	80	80
Silika	40	40
Çinko Oksit	5	5
Stearik Asit	1	1
Plastikleştirici	80	80
Proses Kolaylaştırıcı	1,5	1,5
ZBOP	0,5	0,5
MBT	0,5	0,5
Kükürt	1,5	1,5

4.1.2. Reolojik sonuçlar

Petrol kökenli ve bio-kökenli EPDM karşılaştırması için yapılan karışımların reolojik test sonuçları Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Petrol ve bio-kökenli EPDM karışımlarının reolojik değerleri

REOLOJİK ÖZELLİKLER	REFERANS	ECO
ML (dNm)	2,56	2,57
MH (dNm)	9,10	7,86
MH-ML (dNm)	6,54	5,29
t _{s2} (dk)	1,57	2,06
t ₁₀ (dk)	0,69	0,68
t ₅₀ (dk)	2,42	2,49
t ₉₀ (dk)	7,78	7,73
CRI	16,09	17,63
Viskozite (MU)	73,23	68,60

Bu sonuçlardan hareketli iki farkı kaynaktan elde edilen EPDM elastomerinin reolojik sonuçları arasında fark olmadığı görülmektedir.

4.1.3. Fiziksel sonuçlar

Petrol kökenli ve bio-kökenli EPDM karşılaştırması için yapılan karışımların fiziksel test sonuçları Çizelge 4.3’te verilmiştir.

Sonuçlardan hareketle her iki elastomerin fiziksel özelliklerinde dramatik bir fark göze çarpmamaktadır. Bununla birlikte petrol kökenli EPDM elastomeri ile hazırlanan karışımın kopma dayanım değerinin, bio-kökenli EPDM ile hazırlanan karışımın kopma dayanımından %17 daha yüksek olduğu gözükmemektedir.

Çizelge 4.3. Petrol ve bio-kökenli EPDM karışımlarının fiziksel değerleri

FİZİKSEL ÖZELLİKLER	REFERANS	ECO
Yoğunluk (gr/cm³)	1,12	1,12
Kopma Dayanımı (MPa)	11,56	9,60
Kopmada Uzama (%)	646,00	638,00
%50 Modul (MPa)	1,47	1,47
%100 Modül (MPa)	2,25	2,35
%300 Modül (MPa)	6,66	6,57
Sertlik (Shore A)	65,00	65,00
Yırtılma Direnci (N/mm)	17,92	18,42

4.1.4. Yaşlandırma sonrası fiziksel özellikler

Petrol kökenli ve bio-kökenli EPDM karşılaştırması için yapılan karışımların yaşlandırma sonrası fiziksel özelliklerindeki değişimler Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Yaşlandırma sonrası fiziksel özellikler karşılaştırıldığında her iki EPDM arasında belirgin bir performans farkı görülmemiştir. Bundan dolayı tezin geri kalan çalışmalarında ECO kısaltması kullanılarak, etileni şeker kamışından elde edilmiş bio-kökenli EPDM elastomeri kullanılmıştır.

Çizelge 4.4. Petrol ve bio-kökenli EPDM karışımlarının yaşlandırma sonrası özelliklerinin değişimleri

ISIL YAŞLANDIRMA TESTLERİ	REFERANS	ECO
Kopma Dayanımı Değ. (%)	25,93	25,51
Kopmada Uzama Değ. (%)	-31,42	-35,89
Sertlik Değişimi (Shore A)	8,00	7,00
Yırtılma Direnci Değ. (%)	-36,27	-39,79
Kalıcı Deformasyon (%) 22h	97,00	97,00
Kalıcı Deformasyon (%) 70h	101,00	100,00
ETİLEN-GLİKOL/SU YAŞL. TESTLERİ	REFERANS	ECO
Kopma Dayanımı Değ. (%)	-13,56	-13,06
Kopmada Uzama Değ. (%)	-12,07	-16,77
Sertlik Değişimi (Shore A)	-2,00	-1,00
Hacim Değişimi (%)	3,33	3,39
Yırtılma Direnci Değ (%)	17,13	16,13
DİZEL YAŞLANDIRMA TESTLERİ	REFERANS	ECO
Kopma Dayanımı Değ. (%)	-84,75	-84,69
Kopmada Uzama Değ. (%)	-79,57	-84,64
Sertlik Değişimi (Shore A)	-50,00	-48,00
Hacim Değişimi (%)	207,93	211,95
Yırtılma Direnci Değ (%)	-96,88	-98,10

4.2. Karbon Siyahı Türü ve Miktarının Karışım Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi

4.2.1. Karışım reçeteleri

Bu çalışma grubunda kauçuk karışımlarında en sık tercih edilen dolgular arasında yer alan N326, N550 ve N660 karbon siyahlarıyla karışımlar hazırlanmış ve reolojik, fiziksel, mekaniksel ve ısıl özellikleri karşılaştırılmıştır. Hazırlanan karışım reçeteleri phr (per hundred rubber) cinsinden Çizelge 4.5'te verilmiştir.

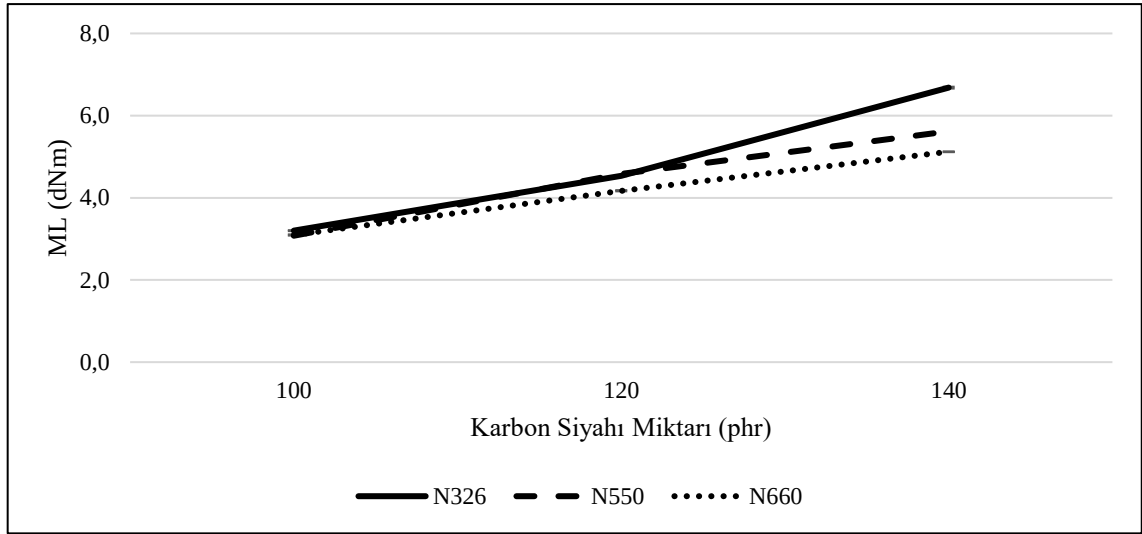
Çizelge 4.5. Karbon siyahı türü ve miktarının karışım özelliklerine etkisinin incelendiği karışım reçeteleri

MALZEME	ECO326 -100	ECO326 -120	ECO326 -140	ECO660 -100	ECO660 -120	ECO660 -140	ECO550 -100	ECO550 -120	ECO550 -140
EPDM-ECO	100	100	100	100	100	100	100	100	100
N326	100	120	140	-	-	-	-	-	-
N660	-	-	-	100	120	140	-	-	-
N550	-	-	-	-	-	-	100	120	140
Silika	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Çinko Oksit	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Stearik Asit	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Proses Kol.	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Plastikleştirici	80	80	80	80	80	80	80	80	80
ZBOP/S	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
MBT	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Kükürt	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

4.2.2. Reolojik sonuçlar

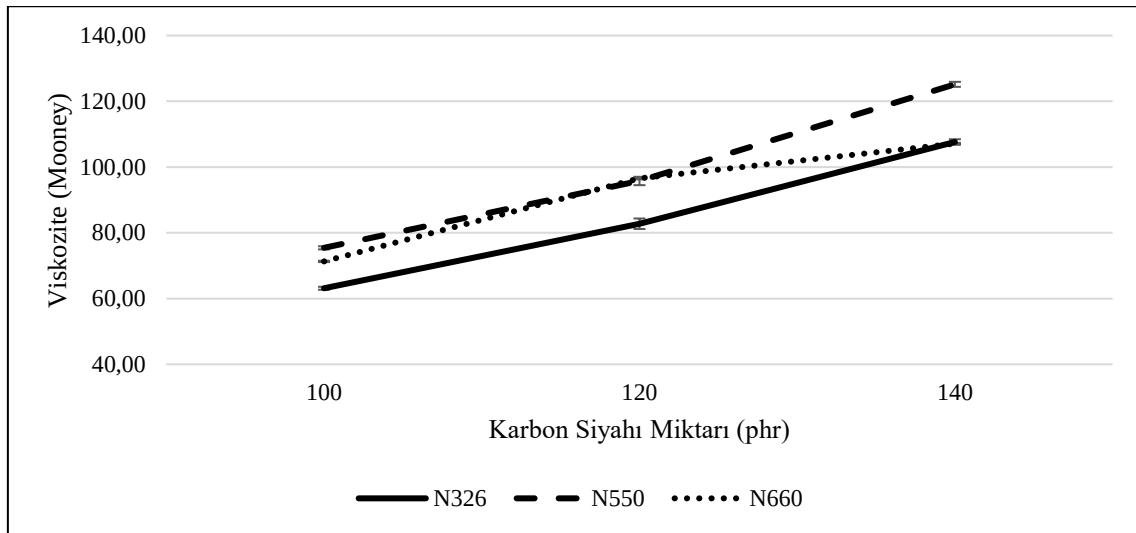
Şekil 4.1`de karbon siyahı türü ve miktarlarında yapılan değişimin ML üzerine etkisi gösterilmiştir. Karbon siyahının elastik olmayan yapısı nedeniyle karışım içerisindeki miktarı arttıkça, uygulanan kuvvete karşı direnç göstermekte ve buna bağlı olarak tork değeri artmaktadır. Aynı durum, viskozite sonuçlarında da göze çarpmaktadır (Şekil 4.2).

N326`nın 20 ve 40 phr artışı, referans değer olan 100 phr ile kıyaslandığında ML değerlerinde sırasıyla %42 ve %109 artışa sebep olurken, N550`nin 20 ve 40 phr artışı %49 ve %83 artışa sebep olmuştur. Yüzey alanı en düşük karbon siyahı olan N660`ta ise durum iki karbon siyahının sonuçlarına benzer olmakla birlikte oransal olarak daha düşüktür ve sırasıyla %35 ve %65 artışa sebep olmuştur. 20 phr ilave edilen N550`nin aynı orandaki ve yüzey alanı daha geçiş olan N326`dan daha yüksek ML değerleri vermesi N550 karbon siyahının yapı özelliğinden kaynaklı olarak polimer matris içerisinde daha fazla fiziksel bağ oluşturduğuna yorumlanabilir.



Şekil 4.1. Karbon siyahı türü ve miktarının ML üzerindeki etkisi

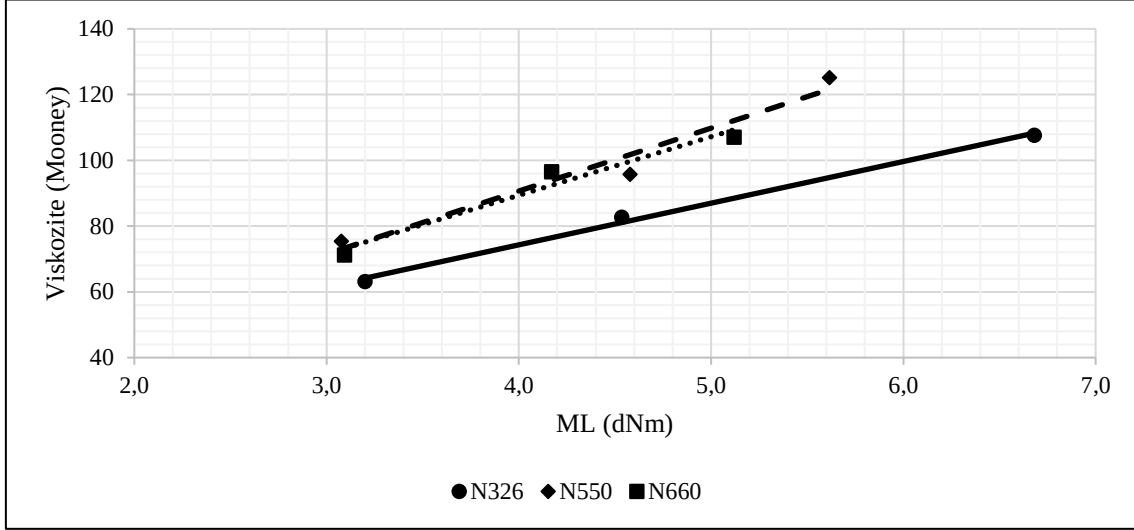
Bölüm 2.11.3'te ML değerinin viskozite değeri ile dolaylı bir ilişkisi olduğu belirtilmişti. Şekil 4.3'te de gösterildiği üzere bu etkileşim üç farklı karbon siyahı için de geçerlidir. Ancak karbon siyahı miktarı-ML ve karbon siyahı miktarı-viskozite arasındaki etkileşimin, karbon siyahının tanecik büyüklüğü ve yapısıyla da ilgili olduğundan, karbon siyahının türüne göre değiştiği görülmektedir.



Şekil 4.2. Karbon siyahı türü ve miktarının viskozite üzerindeki etkisi

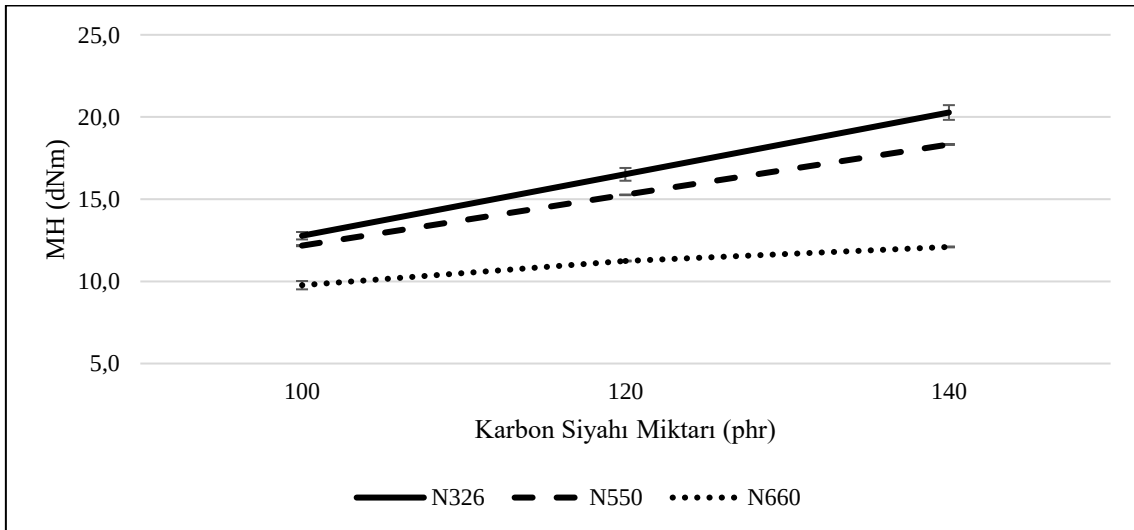
N326 miktarının ML değerini, N660'tan daha fazla arttırmasının sebebi olarak tanecik büyüklüğünün az olmasının bir diğer deyişle yüzey alanının fazla olması sebebiyle elastomer matrisle daha fazla etkileşime girdiği söylenebilir. ML ve viskozite etkileşiminin

her üç karbon siyahı için farklı olmasının sebebi karbon siyahının üzüm salkımına benzer yapısının karbon siyahının türüne göre farklılık göstermesi olarak yorumlanabilir.



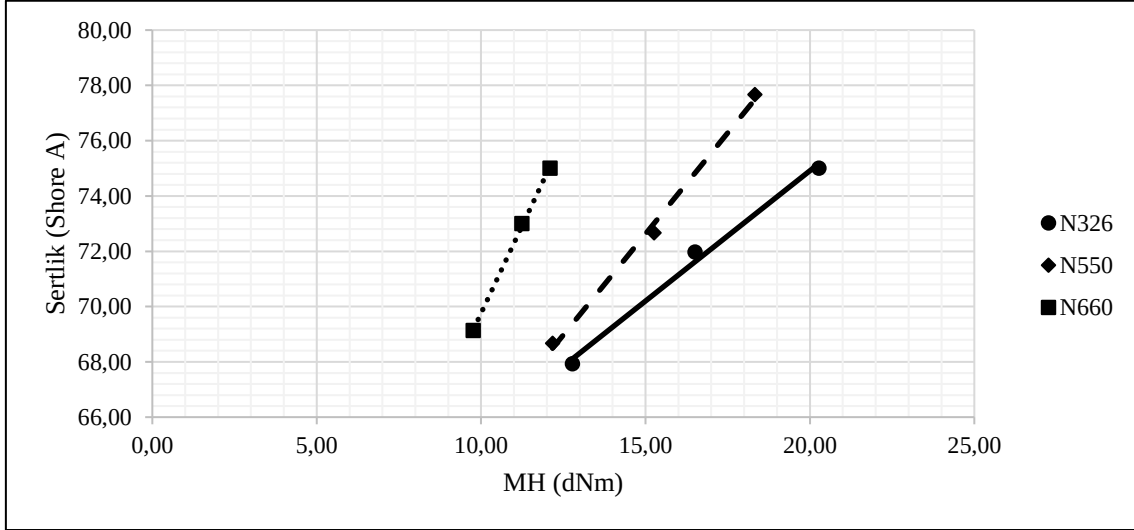
Şekil 4.3. Karbon siyahı türü ve miktarı ile viskozite-ML ilişkisi

Vulkanizasyon sonrası çapraz bağın artmasıyla ölçülen en yüksek tork değeri olarak bilinen MH değerlerinin karbon siyahı türü ve miktarıyla değişimi Şekil 4.4'te verilmiştir. ML değerlerinde görüldüğü gibi karbon siyahı miktarının artmasıyla MH değerinin de arttığı görülmektedir.



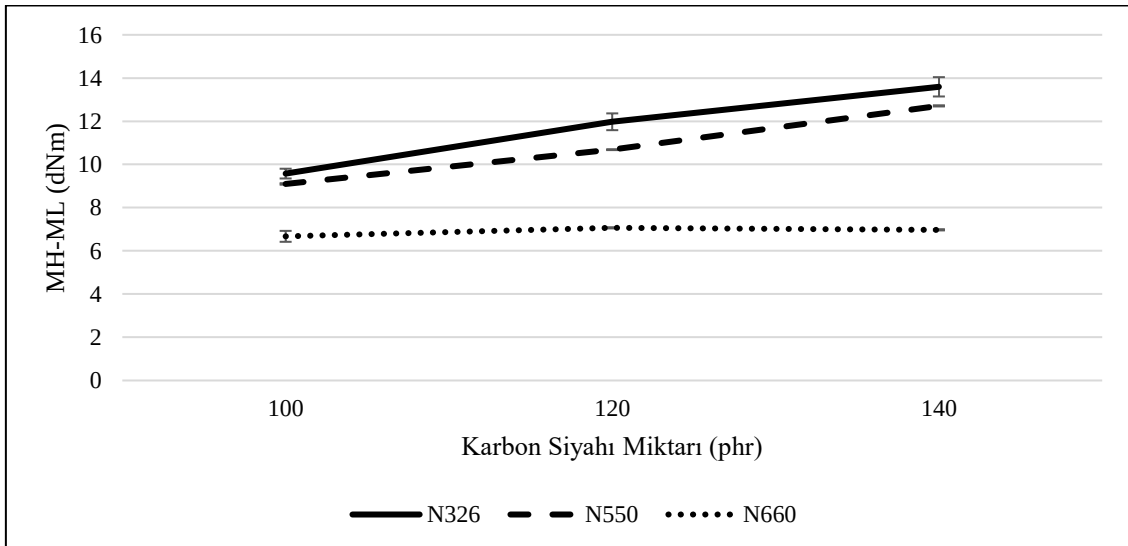
Şekil 4.4. Karbon siyahı türü ve miktarının MH üzerindeki etkisi

MH değeri ile sertlik değerinin endirekt ilişkisi olduğu yukarıda belirtilmişti. Bu ilişki Şekil 4.5'te gösterilmiştir. Söz konusu ilişki üç karbon siyahı için de geçerli olmakla birlikte oransal olarak karbon siyahı türüne göre farklılık göstermektedir.



Şekil 4.5. Karbon siyahı türü ve miktarı ile MH-Sertlik ilişkisi

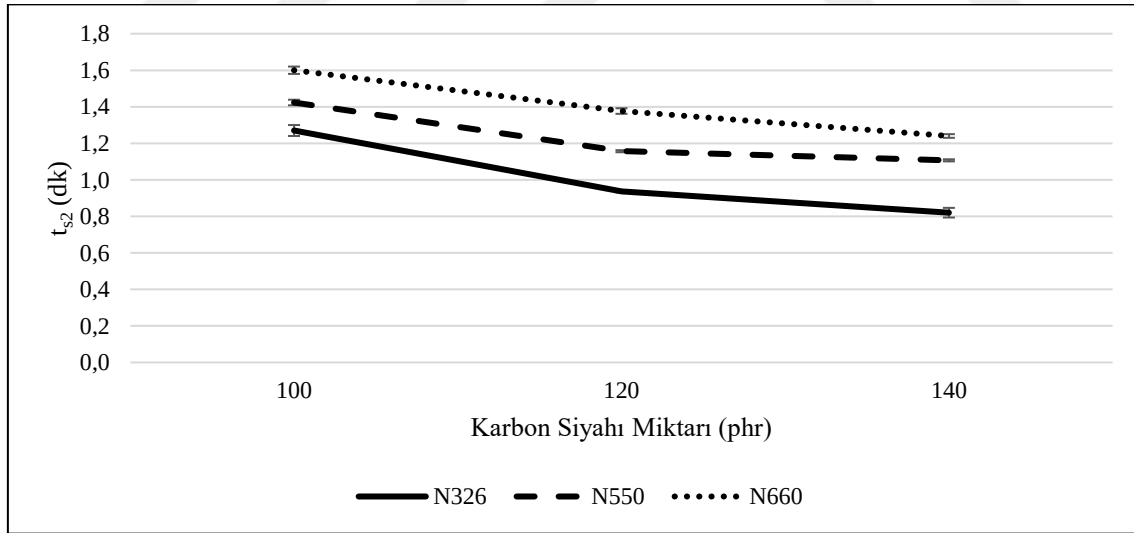
Vulkanizasyon öncesi (ML) ve vulkanizasyon sonrası (MH) tork değerlerinin farkı çapraz bağ yoğunluğu ile ilgili bilgiler vermektedir. Bu nedenle karbon siyahı miktarı ve türünün bu değer üzerindeki etkileri Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6. Karbon siyahı türü ve miktarının MH-ML (delta tork) üzerindeki etkisi

Şekilde de görüldüğü üzere N326'nın bu değeri daha fazla arttırdığı, N660'ın ise bu değeri belirgin bir şekilde değiştirmedeği gözlemlenmiştir. N326'nın bu davranışı, Li vd.ne göre (2008) vulkanizasyon sırasında polimer ile daha fazla bağ kurduğunun bir göstergesi olarak yorumlanmaktadır. Aynı durumun N550 için de geçerli olduğu görülmüştür.

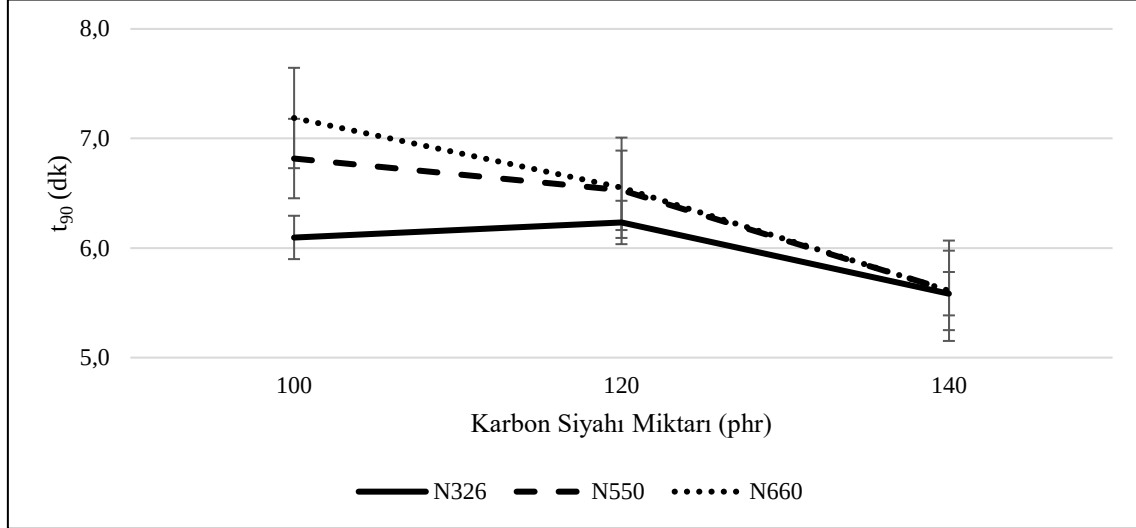
Özellikle ekstrüzyon, enjeksiyon gibi proseslerde önem arz eden, çapraz bağ oluşumunun başladığı süre olarak bilinen t_{s2} (scorch time) değerinin karbon siyahı türü ve miktarı ile değişimi Şekil 4.7'de verilmiştir. Artan karbon siyahı miktarı ile t_{s2} değerlerinde azalma meydana gelmiştir. Azalan t_{s2} değeri çapraz bağlanma reaksiyonunun daha erken başladığının bir göstergesidir. Burada dikkat edilmesi gereken, t_{s2} değerinin hem karbon siyahı miktarının artmasıyla hem de karbon siyahı yüzey alanının artmasıyla azalmakta olduğudur. Artan karbon siyahı yüzey alanı hem tanecik büyüklüğü hem de miktarın artması nedeniyle, karışımın reometre içerisinde maruz kaldığı kayma gerilmesiyle birlikte daha fazla ısı birikimine yol açmaktadır. Karışımın viskoz yapıya olan eğiliminden dolayı, sistem içerisinde de ısı oluşmaktadır. Sonuç olarak vulkanizasyon reaksiyonu daha kolay ve hızlı başlamaktadır bu da t_{s2} değerinde azalmaya neden olmaktadır (Roberts, 1988).



Şekil 4.7. Karbon siyahı türü ve miktarının t_{s2} değeri üzerindeki etkisi

Optimum çapraz bağlanma süresi olarak bilinen t_{90} değeri, çapraz bağlanma reaksiyonunun %90'ının tamamlandığı süredir. Karbon siyahı türü ve miktarının t_{90} değeri üzerine etkisi Şekil 4.8'de verilmiştir. Artan karbon siyahı miktarının ve yüzey alanının yukarıda sözü edilen ısı birikimini arttırması nedeniyle t_{90} değerlerinde azalmaya sebep

olduğu görülmektedir. 120 phr karbon ilavesinden sonra t_{90} değerlerinde karbon siyahının yüzey alanının farklı olmasının sonuçları etkilemediği görülmüştür.

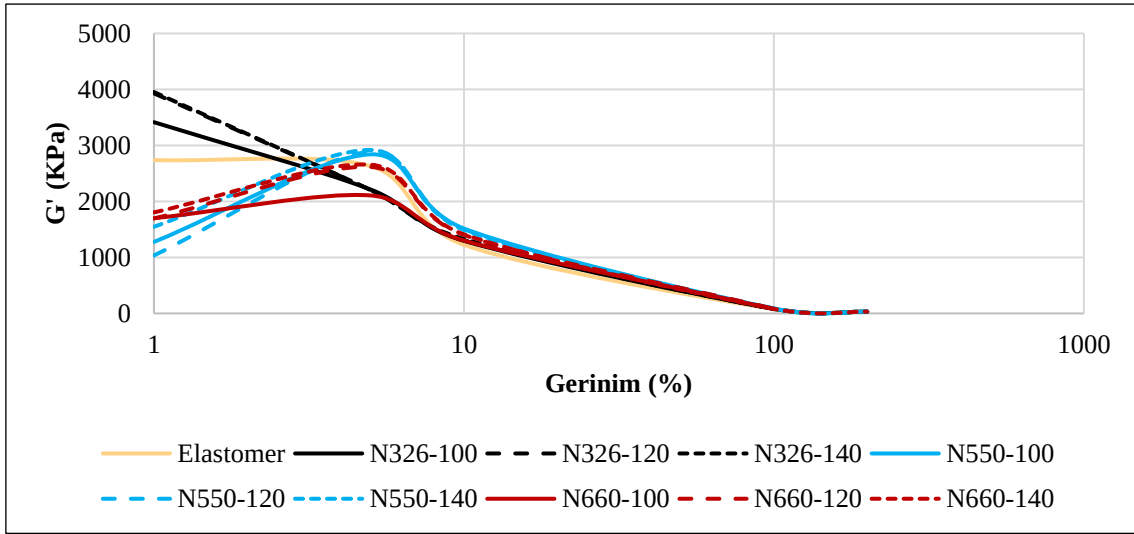


Şekil 4.8. Karbon siyahı türü ve miktarının t_{90} değeri üzerindeki etkisi

4.2.3. RPA analizi

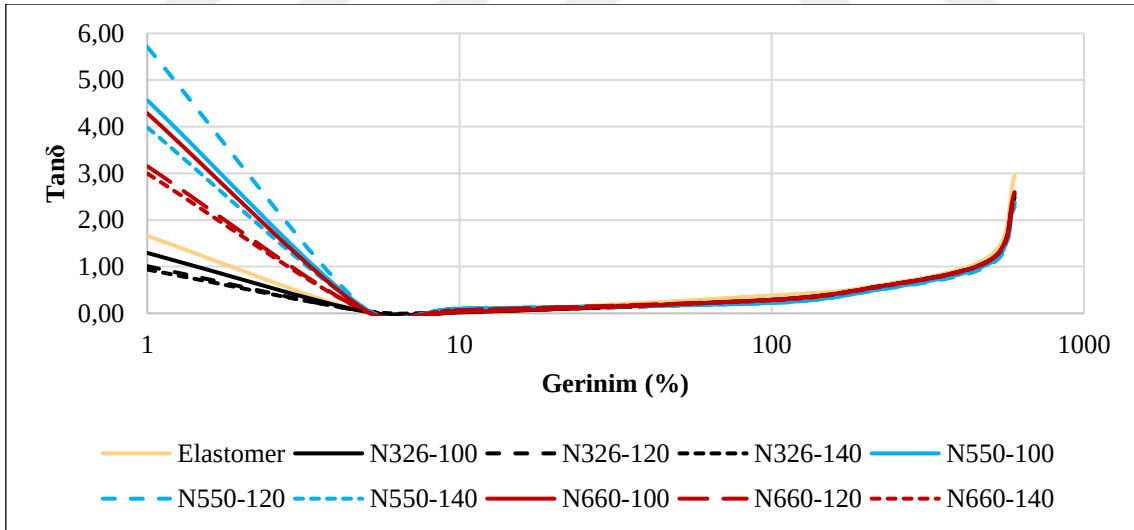
4.2.3.1. Gerinim tarama

Karbon siyahı türü ve miktarının farklı gerinimlerde kesme (shear) altında Depolama Modülü (G') ve $\tan\delta$ değerlerine etkisi Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da verilmiştir. $\tan\delta$ değeri Viskoz Modülün (G''), Depolama Modülü (G')'ne oranı ile elde edilmektedir. Özellikle polimer malzemelerdeki visko-elastik davranışların açıklanması için önemli bir parametre olarak karşımıza çıkmaktadır. Düşük gerinimlerde yüzey alanı yüksek karbon siyahı ilavesinin G' değerini arttırdığı görülmektedir. Beklenilenin aksine saf polimerin G' değeri, düşük yüzey alanına sahip karbon siyahı ilave edilmiş karışımlardan yüksek çıkmıştır. Bu durumun nedeninin, karışım esnasında uygulanan kesme etkisiyle polimer zincirlerinin kırılması olduğu düşünülmektedir. Bu etkiyle birlikte düşen G' değeri, yüksek yüzey alanına sahip karbon siyahı ilavesi ile yükseltilmesine karşın düşük yüzey alanına sahip karbon siyahının aynı derecede etki edememesinden dolayı saf polimerden düşük G' değeri vermektedir. Bu düşüncüyü saf polimere uygulanan aynı testte, polimer zincirlerinin kırılması nedeniyle G' değerinin düşmesi ve aynı gerinimlerde artan $\tan\delta$ değerleri (Şekil 4.10) de doğrulamaktadır.



Şekil 4.9. Karbon siyahı türü ve miktarının farklı gerinimlerde G' değeri üzerindeki etkisi

Düşük gerinimlerde, düşük yüzey alanına sahip karbon siyahı ilave edilmiş karışımların $\tan\delta$ değerinin saf polimerden yüksek olduğu, yüksek yüzey alanına sahip karbon siyahı ilave edilmiş karışımların $\tan\delta$ değerlerinin ise saf polimerin $\tan\delta$ değerinden düşük olduğu görülmektedir.



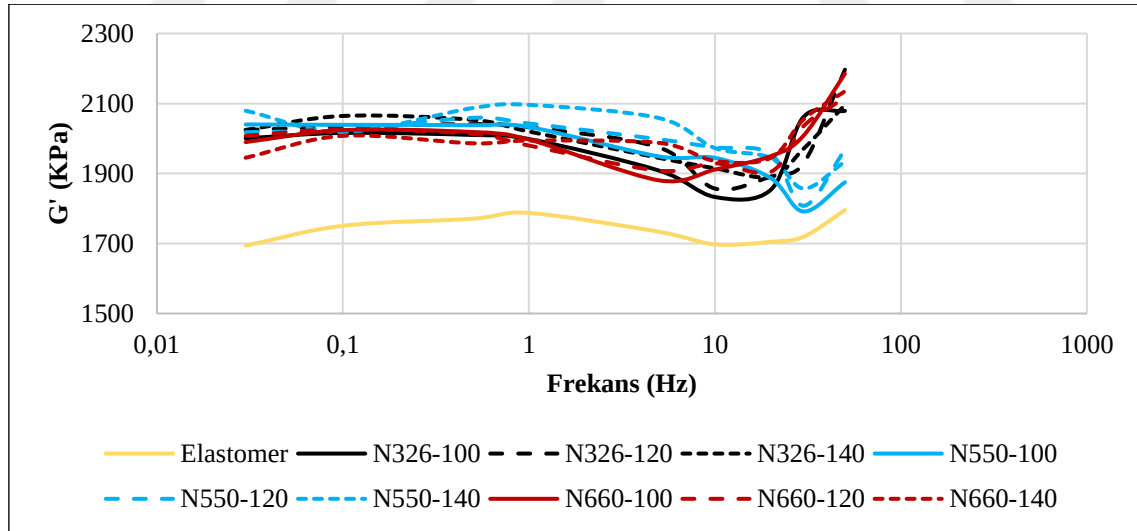
Şekil 4.10. Karbon siyahı türü ve miktarının farklı gerinimlerde $\tan\delta$ değeri üzerindeki etkisi

Artan gerinim değerlerinde tüm karışımların ve saf polimerin G' ve $\tan\delta$ değerlerinin birbiri üzerine çakışması, proses sırasında benzer davranış göstereceklerinin göstergesi olarak yorumlanabilir. N550 karbon siyahı genel olarak ekstruzyon karbon siyahı (FEF, fine extrusion furnace) olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Şekil 4.9'da da görüldüğü üzere düşük gerinimlerde N550 karbon siyahı, N660 ve N326'dan daha düşük G' değeri vermektedir. Bu

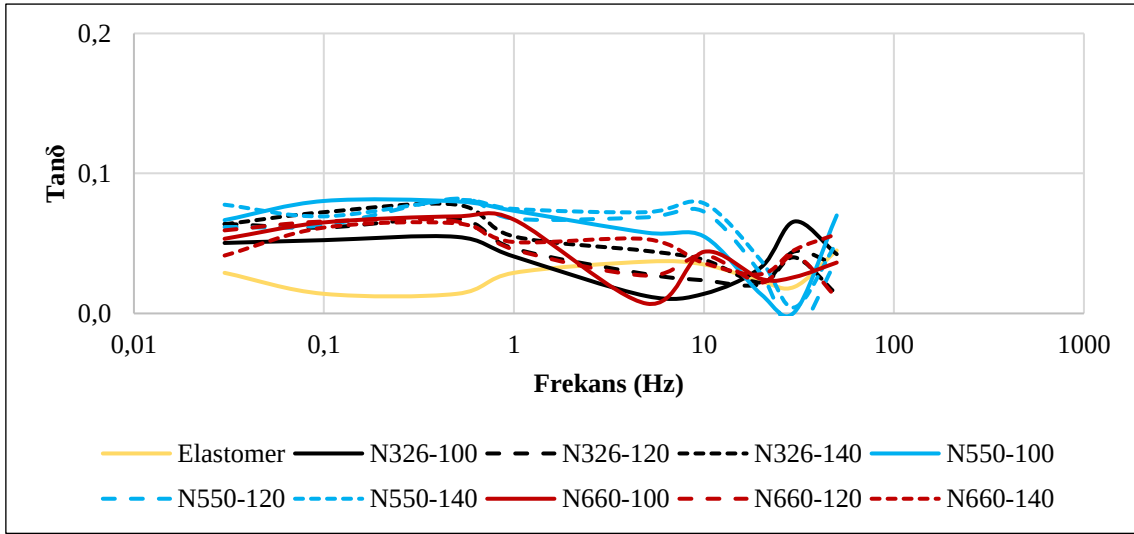
da düşük hızlardaki ekstruzyonun daha kolay olduğunu göstermektedir. G' değerlerinin %10 gerinimden sonra düşmesi ve aynı aralıkta $\tan\delta$ değerlerinin yükselmesi polimer zincirlerinin kırıldığına göstergesi olarak gösterilebilir. Çok yüksek gerinimlerde polimer zincirlerinin tamamına yakınının kırılmasıyla yapı tamamen viskoz bir davranış göstermekte ve $\tan\delta$ değeri yükselmektedir. Bu noktada G' değerleri sıfıra yaklaşmaktadır.

4.2.3.2. Frekans tarama

Karbon siyahı türü ve miktarının farklı frekanslarda G' ve $\tan\delta$ değerlerine etkisi Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de verilmiştir. Azalan zincir hareketliliği göz önüne alındığında yüksek frekans değerlerindeki davranışın düşük sıcaklıklardaki davranışına benzer olduğu bilinmektedir. Yüksek ve düşük frekanslarda, G' ve $\tan\delta$ değerlerinde dramatik bir değişim gözlenmemesi saf polimerin ve karışımların davranışının zamana bağlılığının zayıf olduğunu göstermektedir. Saf polimer ile kıyaslandığında, karbon siyahı ilavesinin G' değerlerini arttırdığı gözlemlenmiştir. Bununla birlikte karışımların davranışının değişmediğini söylemek mümkündür.



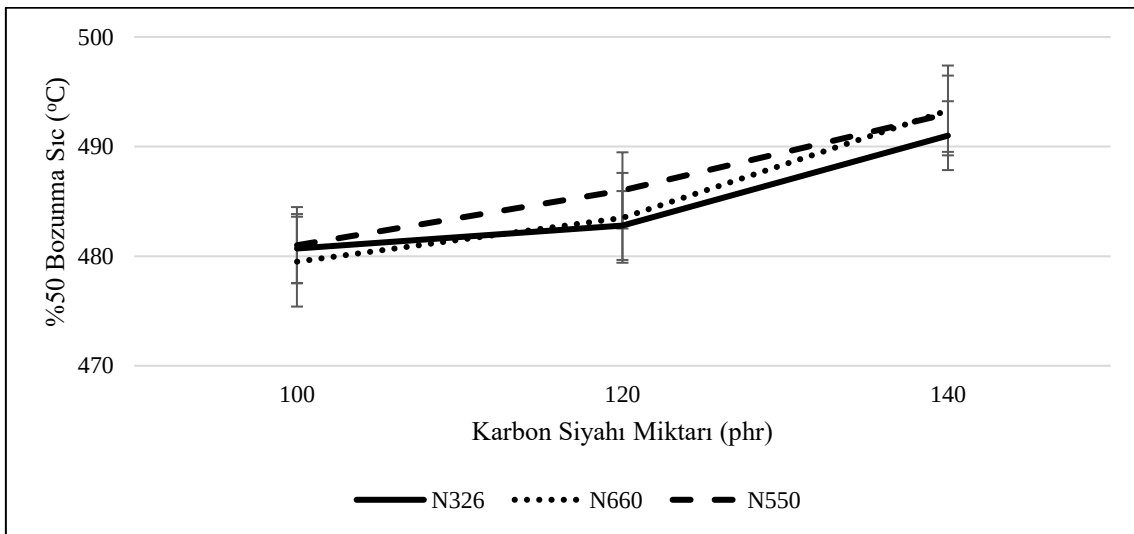
Şekil 4.11. Karbon siyahı türü ve miktarının farklı frekanslarda G' değeri üzerindeki etkisi



Şekil 4.12. Karbon siyahı türü ve miktarının farklı frekanslarda $\tan\delta$ değeri üzerindeki etkisi

4.2.4. TGA analizi

Termo-gravimetrik analiz (TGA), polimer malzeme bileşenlerinin belirlenmesi için sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Bu analiz sonucunda malzemenin bozunma davranışı ve bozunma başlama sıcaklıkları gibi son ürün özellikleri hakkında bilgi edinmek mümkündür. Bu çalışma kapsamında yapılan TGA analiz sonuçları Çizelge 4.6'da verilmiştir. Yapılan analizlerde karbon siyahı ilavesinin, beklenildiği üzere karışımların %50 bozunma sıcaklığını arttırdığı görülmüştür (Şekil 4.13).



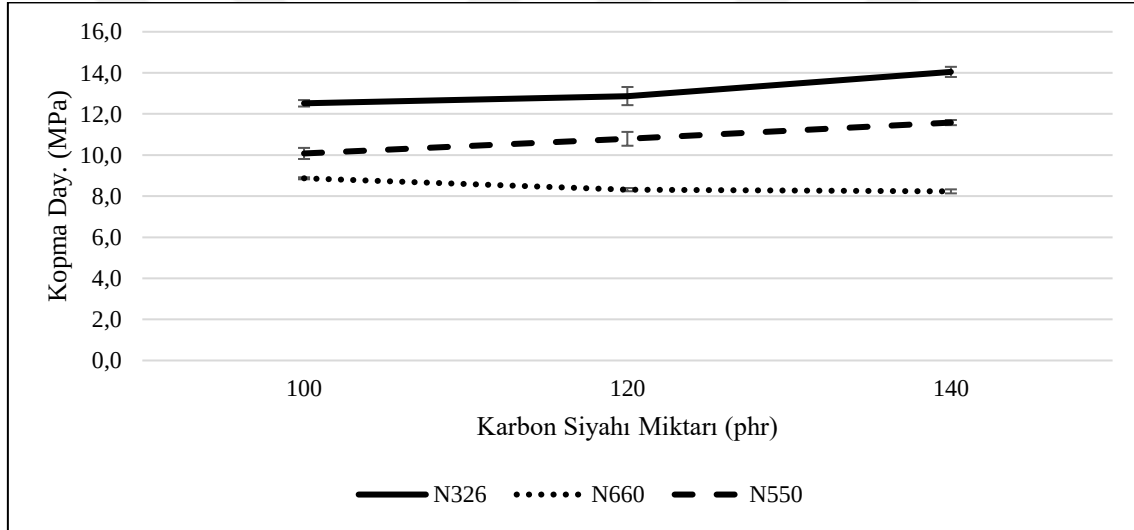
Şekil 4.13. Karbon siyahı türü ve miktarının karışımların %50 bozunma sıcaklığı üzerine etkisi

Çizelge 4.6. 2. Grup Karışımların TGA Analiz Sonuçları

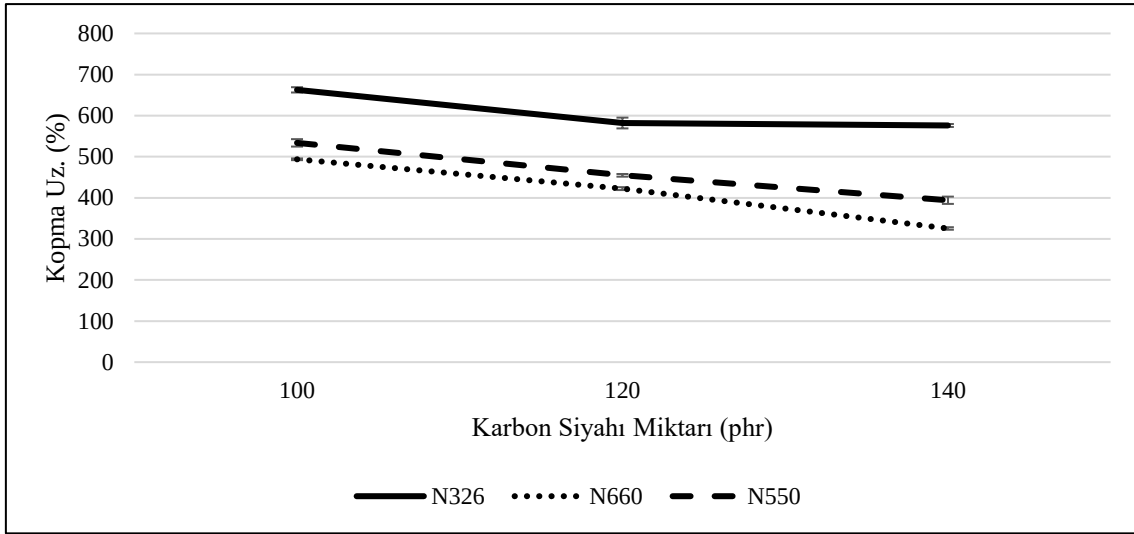
	N326-100	N326-120	N326-140	N660-100	N660-120	N660-140	N550-100	N550-120	N550-140
%50 Bozunma Sıc. (°C)	480,7	482,8	491	479,5	483,5	493,3	481,0	486,2	493,2

4.2.5. Fiziksel sonuçlar

Karbon siyahı türü ve miktarının kopma dayanımı, kopma uzama, sertlik, yırtılma, aşınma özelliklerine etkisi sırasıyla, Şekil 4.14, Şekil 4.15, Şekil 4.16, Şekil 4.17, Şekil 4.18`de verilmiştir.

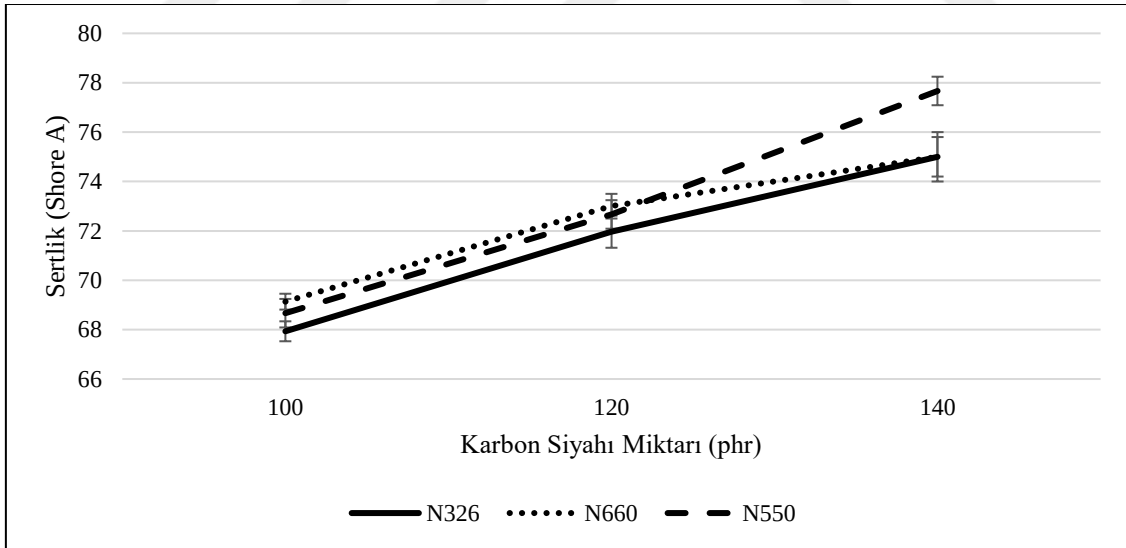
**Şekil 4.14.** Karbon siyahı türü ve miktarının kopma dayanımı değeri üzerindeki etkisi

Şekil 4.14`te görüldüğü üzere artan karbon siyahı yüzey alanının polimer-karbon siyahı etkileşimini arttırdığı buna paralel olarak dayanımı da arttırdığı görülmektedir. Bu sonuçları Şekil 4.6`daki MH-ML değerleri de desteklemektedir. Artan karbon siyahı yüzey alanının bir diğer etkisi uzama değerinin artmasıdır. Karbon siyahının elastik olmayan davranışının yanı sıra “yapı” olarak bilinen özelliğinin aynı zamanda polimer zincirleri arasında fiziksel bir bağ oluşturması sonucu uzama değerlerinde artma meydana gelmektedir. Ancak artan karbon siyahı miktarı karışımın viskoz davranışını azaltarak uzama değerlerinde azalmaya neden olmaktadır.



Şekil 4.15. Karbon siyahı türü ve miktarının kopma uzama değeri üzerindeki etkisi

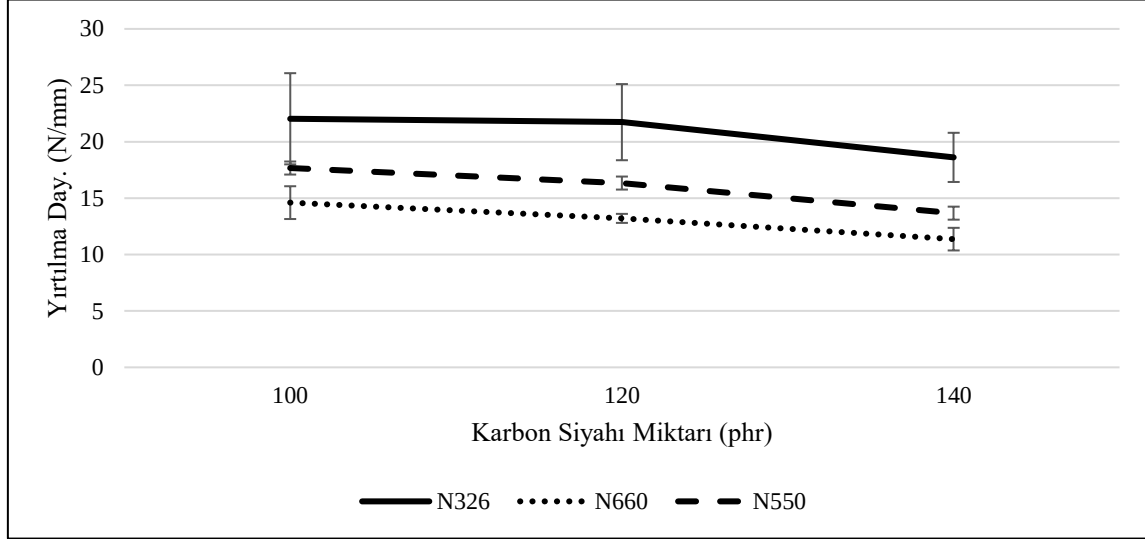
Artan karbon siyah miktarının sertlik değerini de arttırdığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.16). Artan karbon siyahı yüzey alanının yırtılma dayanım değerini arttırdığı ancak artan karbon siyahı miktarının yırtılma değerlerinde azalmaya sebep olduğu görülmüştür (Şekil 4.17).



Şekil 4.16. Karbon siyahı türü ve miktarının sertlik değeri üzerindeki etkisi

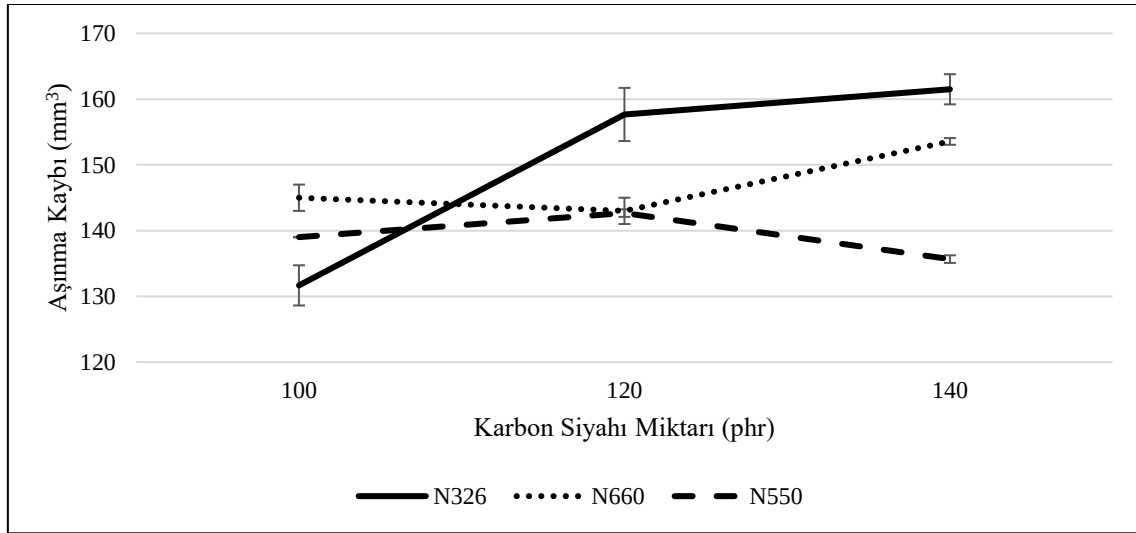
Bu durumun açıklaması olarak yine yüzey alanı fazla olan karbon siyahının polimer zincirleri arasında fiziksel bağı arttırmasıdır. Buna karşın miktarın artmasıyla birlikte yırtılma aşamasında, karbon siyahı taneciklerinin elastik olmayan doğası gereği yırtılma başlangıç noktalarının sayısının arttırması ve buna paralel olarak dayanım değerleri de

düşmektedir. Özellikle düşük yüzey alanına sahip karbon siyahında yırtılma dayanımındaki düşüş miktarın artmasıyla artmaktadır.



Şekil 4.17. Karbon siyahı türü ve miktarının yırtılma dayanımı değeri üzerindeki etkisi

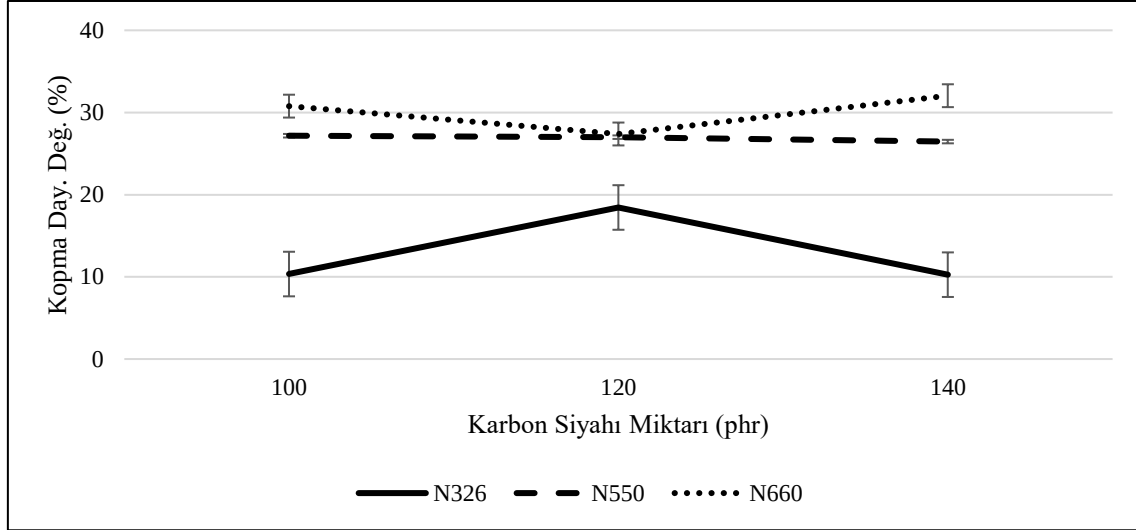
Şekil 4.18'de verildiği üzere artan karbon siyahı miktarının aşınma dayanımını da düşürdüğü gözlemlenmiştir.



Şekil 4.18. Karbon siyahı türü ve miktarının aşınma değeri üzerindeki etkisi

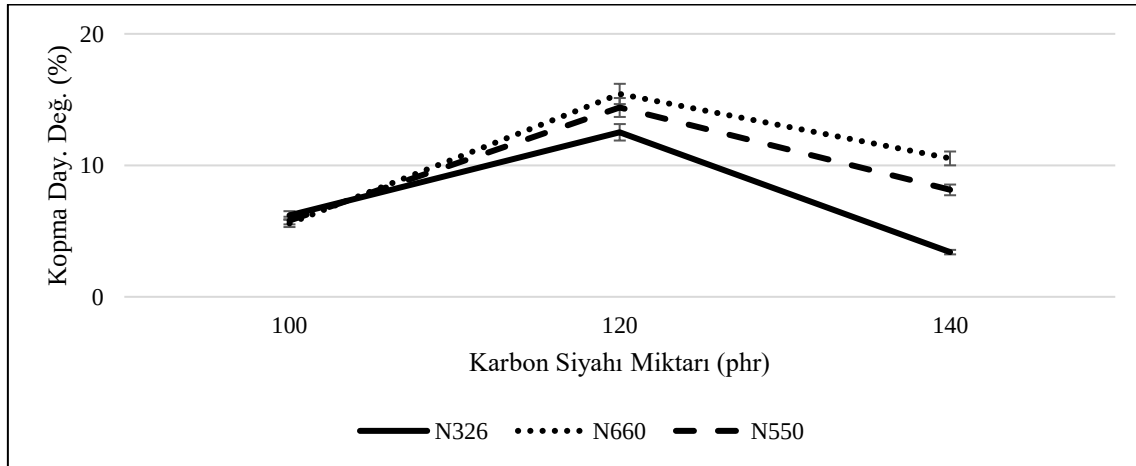
4.2.6. Yaşlandırma sonrası fiziksel özellikler

Yaşlandırma testleri ısıl, etilen-glikol/su (EG/Su) ve dizel ortamlarında olacak şekilde yapılmıştır. Karbon siyahı türü ve miktarının değişik koşullarda kopma dayanımı üzerine etkisi Şekil 4.19, Şekil 4.20 ve Şekil 4.21’de verilmiştir.



Şekil 4.19. Karbon siyahı türü ve miktarının ısıl yaşlandırmada kopma dayanımı değişimine etkisi

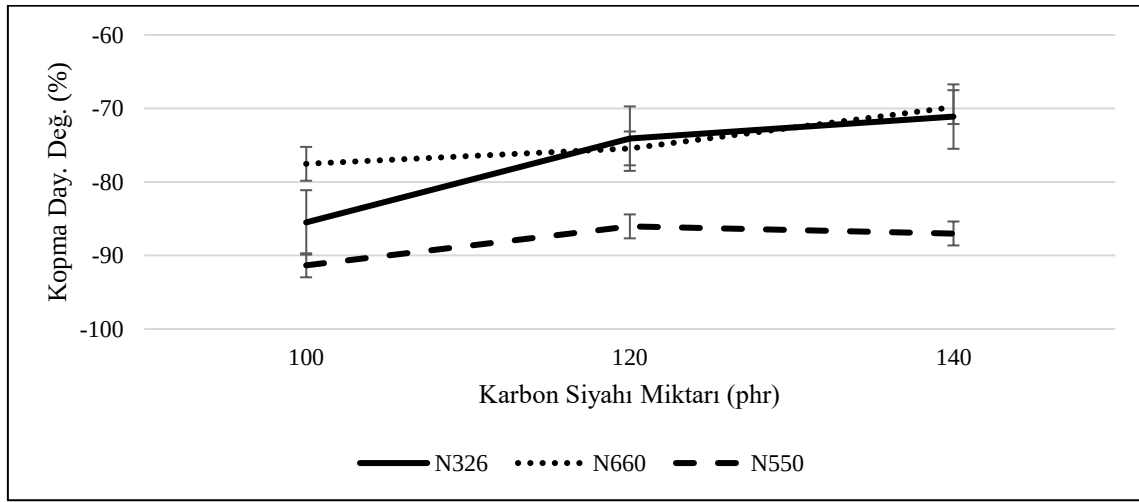
EPDM polimerinin ana zincir üzerinde çift bağ bulundurmaması sebebiyle ısıl, ozon ve UV dayanımı olduğu bilinmektedir; ayrıca EG bazlı soğutma sıvılarının agresif olmayan yapısı nedeniyle bu sıvılara karşı da dayanım göstermektedir.



Şekil 4.20. Karbon siyahı türü ve miktarının EG/Su yaşlandırmada kopma dayanımı değişimine etkisi

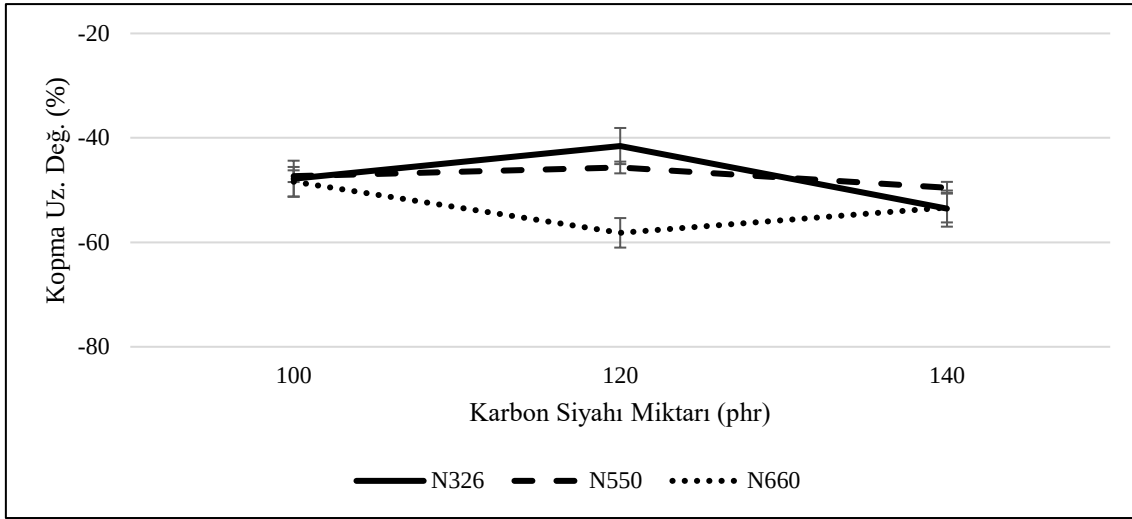
Bu nedenle ısı ve EG/Su yaşlandırmalarında polimer matris önem taşımaktadır. Maruz kalınan yaşlandırma etkisini polimer matris karşıladığından karbon siyahının etkisinin görülemediği düşünülmektedir.

Polimerin dizele dayanımı olmadığı göz önüne alındığında yani polimer matrisin yaşlandırma etkisini karşılayamadığı durumda ise artan karbon siyahı miktarının polimer zincirleri arasında oluşturduğu fiziksel bağlar sayesinde dayanım değişiminin düştüğü gözlemlenmiştir (Şekil 4.21). Aynı durum Şekil 4.22, Şekil 4.23, Şekil 4.24, Şekil 4.25,



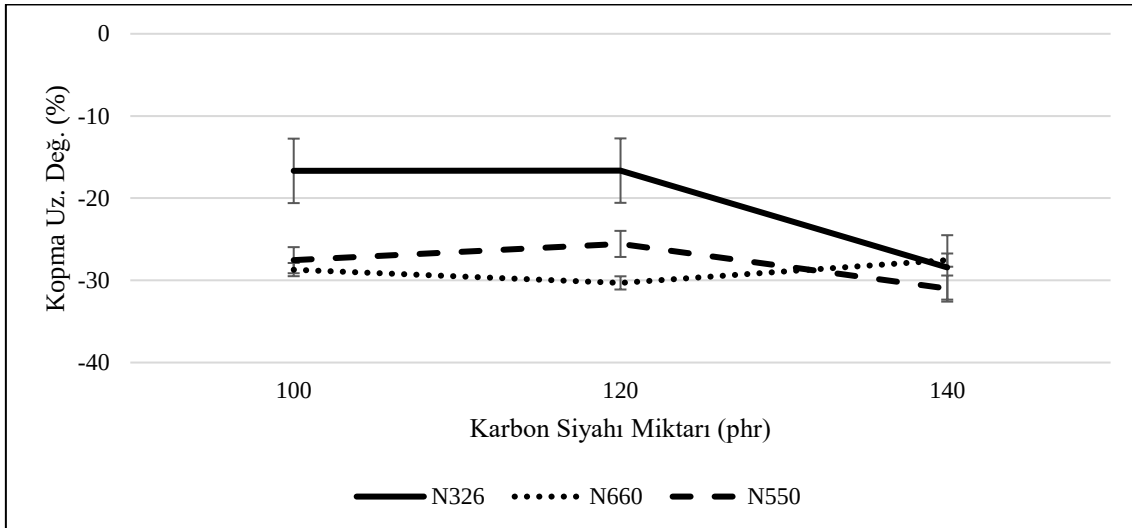
Şekil 4.21. Karbon siyahı türü ve miktarının dizel yaşlandırmada kopma dayanımı değişimine etkisi

Şekil 4.26, Şekil 4.27, Şekil 4.28, Şekil 4.29, Şekil 4.30, Şekil 4.31 ve Şekil 4.32`de verilen kopma uzama değişimi, sertlik değişimi, yırtılma dayanımı değişimi ve hacimsel şişme sonuçlarında da gözlemlenmiştir. Karbon siyahı etkisinin göz ardı edildiğinde dikkat çeken bir husus olarak tüm karışımların kopma dayanımı ve sertlik değerlerinde, ısı ve EG/Su yaşlandırmaları sonrası artış meydana gelmesidir. Bu durumun sebebi olarak maruz kalınan sıcaklığın matriste çapraz bağlanmamış uçları harekete geçirerek çapraz bağ oranını arttırdığı gösterilebilir. Aynı şekilde artan çapraz bağ yoğunluğu malzemenin viskoz yapısını azalttığından uzama ve yırtılma dayanımı değerlerinde düşüş meydana gelmektedir. Söz konusu agresif yapıda olan dizelde yapılan yaşlandırmalar olduğunda, dizelin sahip olduğu yüksek polarite, EPDM polimerleri ile olan dipol-dipol etkileşimlerini arttırarak polimerin içerisine nüfuz etmekte ve mekanik özellikleri düşürmektedir. Ayrıca hacim değişiminin de yüksek olması bu durumu doğrulamaktadır.



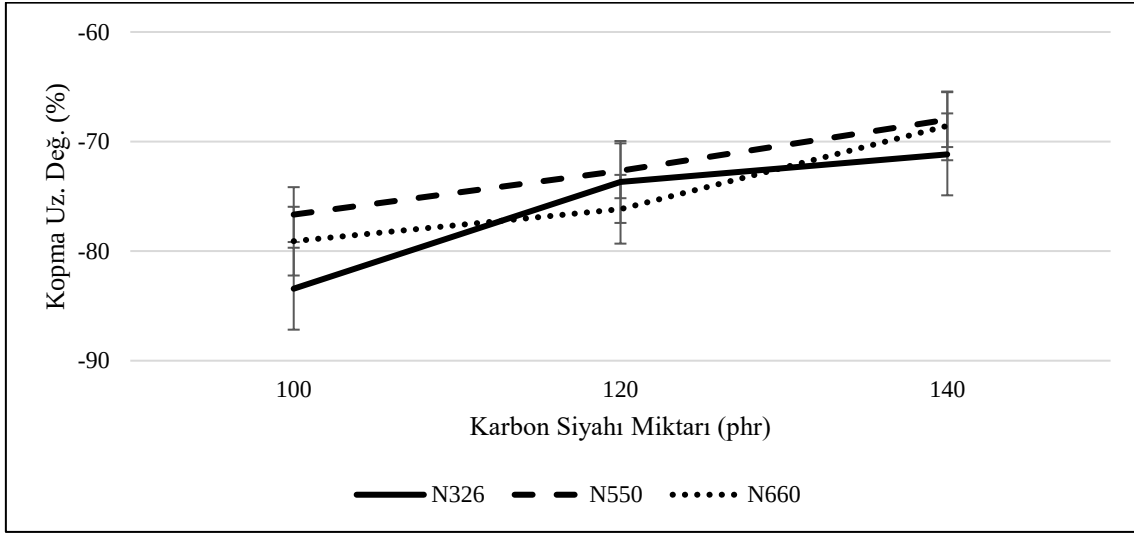
Şekil 4.22. Karbon siyahı türü ve miktarının ısıtma yaşılandırma sırasında kopma uzama değişimine etkisi

Şekil 4.22'de ısıtma yaşılandırma sonrası kopma uzama değerleri incelendiğinde N326'nın 20 phr artışı ile birlikte değişim %48'den %42'ye düşmüştür, ancak 40 phr artışı sonucunda bu değer %48'den %54'e yükselmiştir. Buna karşın N660 miktarındaki 20 phr artış önce dayanımı düşürmüştü, değişimi %48'den %58'e çıkarmış ancak bir 20 phr'lık daha artış sonucunda değişim %58'den %53'e düşmüştür yani miktar artışı tekrar dayanımı artırma eğilimine girmiştir. Bu da aslında N326'nın 20 phr'lık etkisinin N660 kullanılması durumunda daha yüksek phr'larda elde edilebileceğini göstermiştir.



Şekil 4.23. Karbon siyahı türü ve miktarının EG/Su yaşılandırma sırasında kopma uzama değişimine etkisi

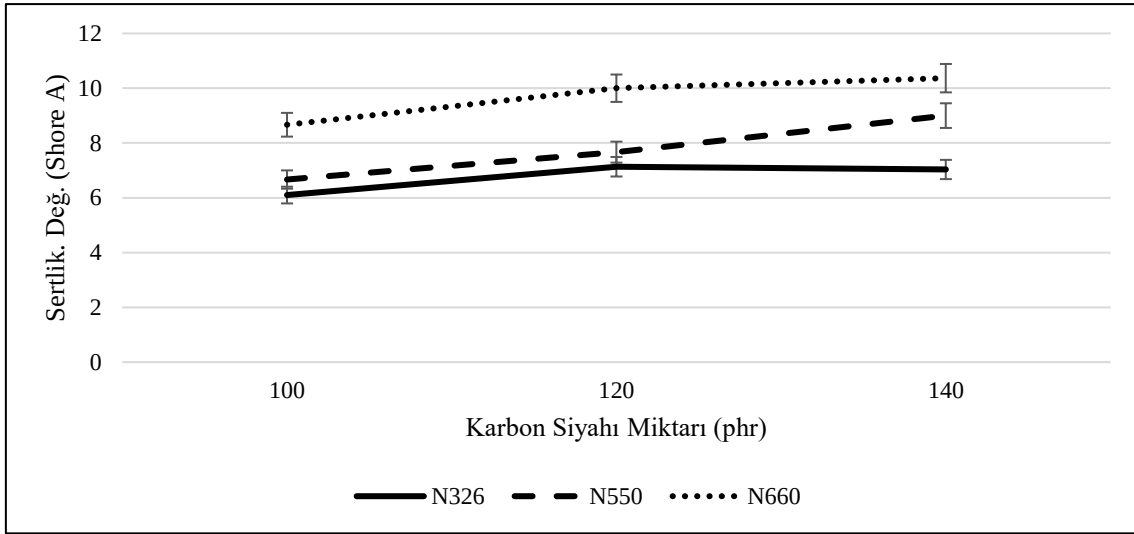
Şekil 4.23`de EG/Su yaşlandırma sonrası kopma uzama değerleri incelendiğinde N326`nın 20 phr artışı ile birlikte değişim gözlemlenmemiş ancak 40 phr artışı sonucunda bu değer %17`den %28`e yükselmiştir. Benzer durum N660 miktarındaki 20 phr artışta da görülmüş önce dayanım değişmemiş ancak 40 phr`lık artış sonucunda değişim bir miktar düşmüştür yani miktar artışı tekrar dayanımı artırma eğilimine girmiştir. N550`nin etkisi de N326`ya benzer şekilde olduğu görülmüş, 40 phr`lık artış sonucunda değişim %28`den %31`e yükselmiştir.



Şekil 4.24. Karbon siyahı türü ve miktarının dizel yaşlandırmada kopma uzama değişimine etkisi

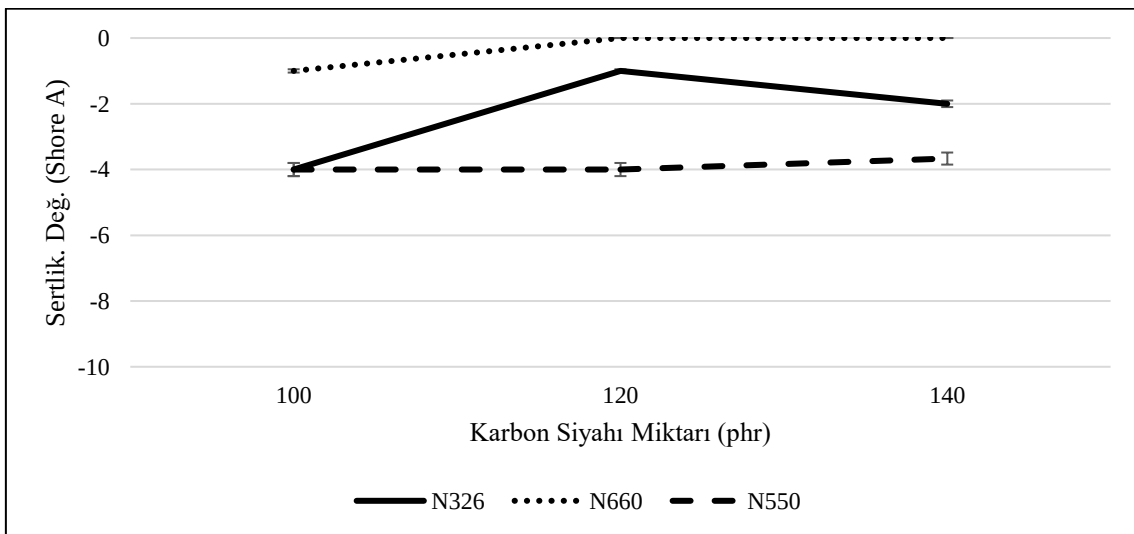
Dizel yaşlandırma sonucunda tüm karbon siyahları oluşturdukları fiziksel çapraz bağlar sayesinde polimer matrisin dayanımını artırma yönünde etki göstermiştir. N326`nın 20 ve 40 phr`lık artışları, 100 phr`da %83 olan uzama değişim değerini sırasıyla %74 ve %71`e düşürmüştür. N550 ilavesi de 100 phr`da %77 olan değişim değerini 20 ve 40 phr ilave ile sırasıyla, %73`e ve %68`e düşürmüştür. N660 ise aynı oranlarda kopma uzama değişim değerini %79`dan önce %76`ya sonra %69`a çekmiştir. Kopma uzama değerlerindeki değişim göz önüne alındığında üç karbon siyahının kıyaslaması neticesinde en iyi performansı N326 karbon siyahı göstermiştir. N550 ise N326 ve N660 karbon siyahları arasında bir performans sergilemiştir.

Şekil 4.25, Şekil 4.26 ve Şekil 4.27`de verilen sertlik değerlerindeki değişimler incelendiğinde ise yaşlanma ortamına bağlı olarak karbon siyahlarının sertlik değişimi üzerine etkisinin de farklılaştığı görülmektedir.



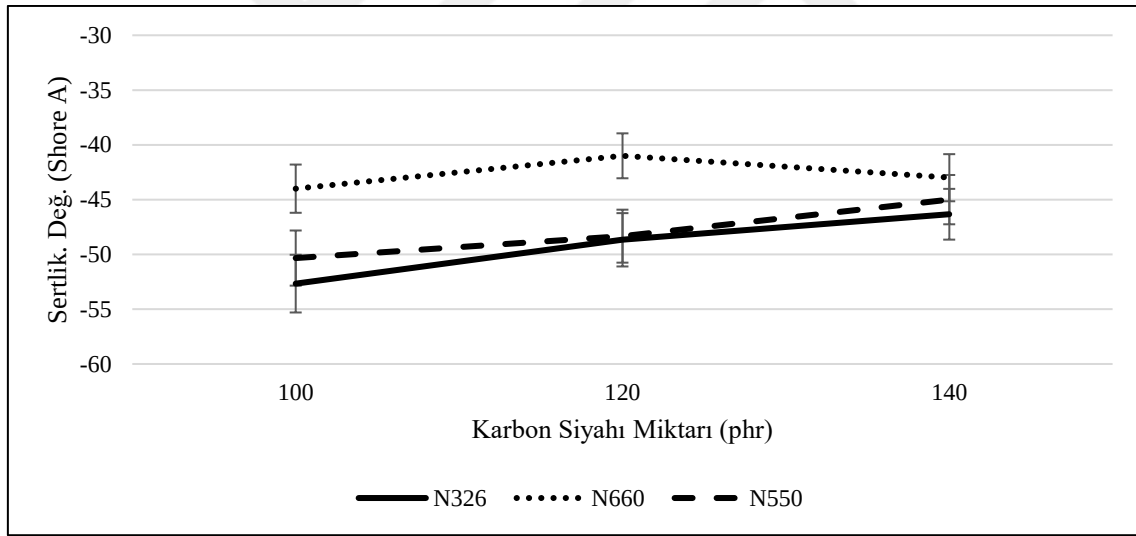
Şekil 4.25. Karbon siyahı türü ve miktarının ısıtılarda sertlik değişimine etkisi

Isıl yaşlandırmadaki durum aslında yaşlandırma sürecinde açık uçların vulkanizasyona uğramasıyla da ilgilidir. N660'ın N326 ve N550'ye göre daha düşük yüzey alanı sebebiyle matris etkileşimi daha az olduğundan yaşlanma sırasında da daha az etkileşim gösterip değişimin artmasına engel olamamıştır. En düşük değişim N326'da görülmüş ve artan miktarlarda da bu durum değişmemiştir. N550 ise yine bu iki karbon siyahı arasında bir etki göstermiştir, yine de meydana gelen 1-2 Shore A'lık bu değişimler dramatik değişimler değildir. Sonuç olarak karbon siyahı türü ve miktarı çalışılan oranlarda sertlik değişimine büyük ölçüde etki etmemiştir.



Şekil 4.26. Karbon siyahı türü ve miktarının EG/Su yaşlandırmada sertlik değişimine etkisi

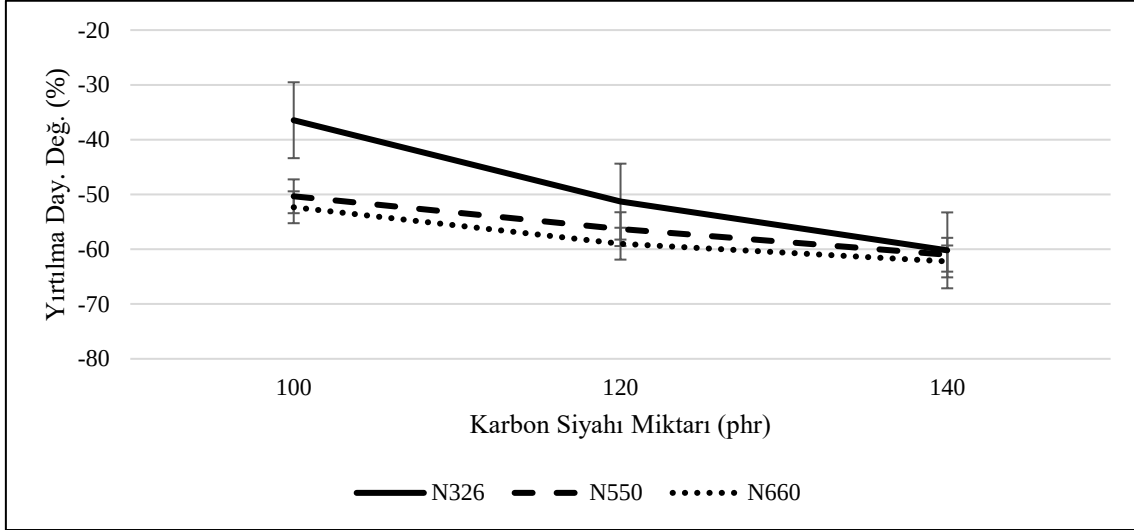
EG/Su yaşlandırmalarında ise ısı etki matris tarafından az hissedilmiş olsa da sertlik değerleri ısıl yaşlandırmanın aksine azalma göstermiştir. Dizel yaşlandırma ile kıyaslandığında bu azalma çok çok düşüktür. EPDM elastomer matrisin dizele dayanımı olmadığı göz önüne alındığında buradaki sertlik değişimlerinde karbon siyahı türü ve miktarının etkisi daha açık görülmüştür. Şaşırtıcı şekilde genel olarak en düşük sertlik değişimi tüm miktarlarda N660'da görülmüştür. Bununla birlikte miktarındaki artış bu değişimi ciddi miktarda değiştirmemiştir. N326'da ise 20 ve 40 phr'lık artışları sertlik değişimini 53 Shore A'dan sırasıyla 49 ve 46 Shore A seviyelerine düşürmüştür. N550 ise aynı miktarlarda 50 phr olan değişimi önce 48 sonra 45 Shore A'ya düşürmüştür. Bu da miktar artışı ile birlikte bu iki karbon siyahının yaşlanma özelliklerine etki ettiklerini göstermiştir. Yine de karbon siyahıyla bir miktar azaltılabilen sertlik değişimlerine en büyük etki polimer matrisin dayanımıdır. Matris ne kadar yaşlandırma ortamına dayanıklı ise sertlik değişimi de o denli az olmaktadır.



Şekil 4.27. Karbon siyahı türü ve miktarının dizel yaşlandırmada sertlik değişimine etkisi

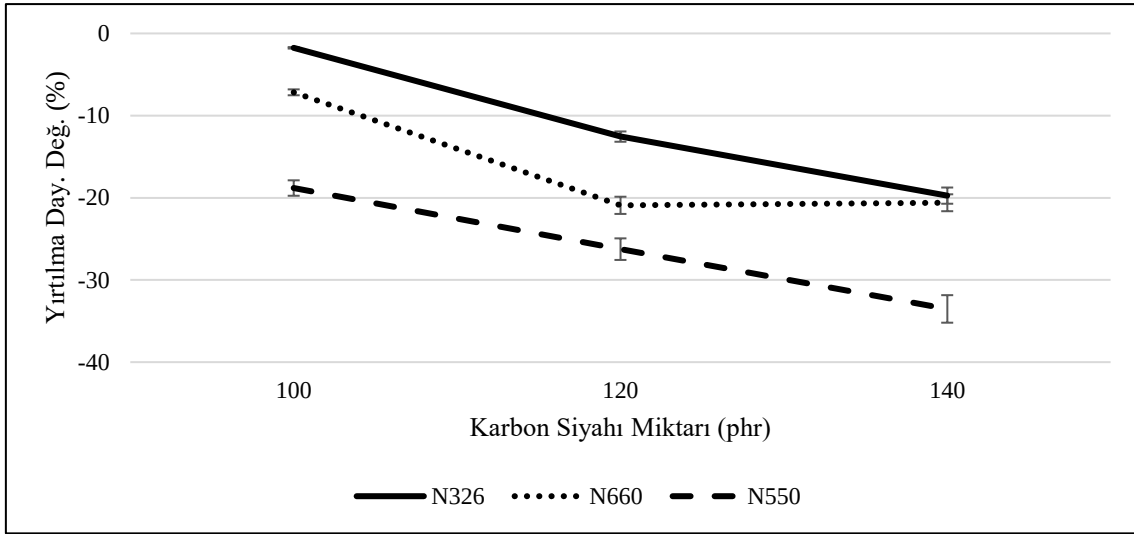
Isıl ve EG/Su yaşlandırmalarındaki yırtılma dayanımında meydana gelen değişimlerin incelendiği Şekil 4.28 ve Şekil 4.29'da görüleceği üzere, N326 karbon siyahı tüm miktarlarda en iyi yaşlandırma karşıtı performansı gösteren karbon siyahı olarak göze çarpmaktadır. Bununla birlikte ısıl yaşlandırmada ikinci sırayı N550 almakta, EG/Su yaşlandırmasında ise ikinci sırayı N660 almaktadır. Artan karbon siyahı miktarının bu iki ortamdaki yaşlandırmalar neticesinde yırtılma dayanımını da azalttığı görülmektedir. Söz konusu N326'nın ısıl yaşlandırma sonrasında 100 phr ilavesindeki %36 olan değişim, 20 ve

40 phr'lık sırasıyla %51 ve %60'a yükselmiştir. Benzer durumda 100 phr N550 ilavesinde %50 olan değişim %56 ve %61'e, N660'da ise %52 olan değişim %59 ve %62'ye yükselmiştir.



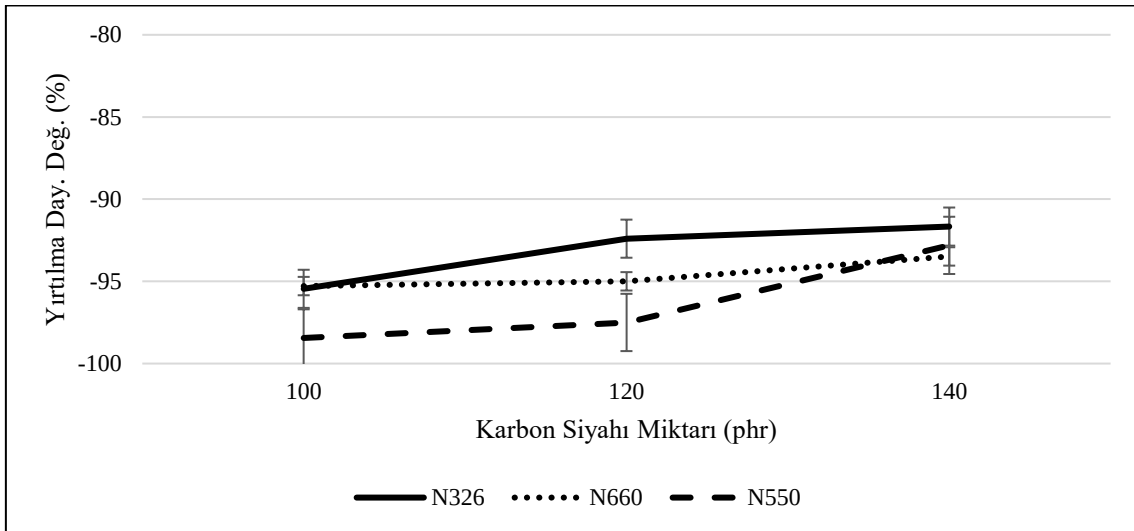
Şekil 4.28. Karbon siyahı türü ve miktarının ısıtılma dayanımı değişimine etkisi

Şekil 4.29'da verilen EG/Su yaşlandırmalarında da benzer bir durumda ortaya çıkmış ancak hem bu yaşlandırmadaki sıcaklığın daha düşük olması hem de EG/Su moleküllerinin matris arasına girmesiyle, düşen sertlik değerleri de bu durumu desteklemektedir, yırtılma dayanımındaki düşüş tüm karbon siyahı türleri ve miktarları için ısıtılma dayanımındaki kadar düşük olmamıştır. Söz konusu N326'nın EG/Su yaşlandırması sonrasında 100 phr ilavesindeki %2 olan değişim, 20 ve 40 phr'lık sırasıyla %13 ve %20'ye yükselmiştir. Aynı şartlarda 100 phr N550 ilavesinde %19 olan değişim %26 ve %33'e, N660'ta ise %7 olan değişim %20 ve %21'e yükselmiştir. Bu sonuçlardan hareketle EG/Su yaşlandırmalarında da ısıtılma dayanımındaki gibi EG/Su yaşlandırma sürecinde de yaşlanmaya karşı en iyi dayanım N326 ile sağlanmış olup ikinci sırayı ise N660 karbon siyahıyla hazırlanan vulkanizatlar almıştır. Bununla birlikte yaşlandırma sonrasındaki değerleri de göz önüne aldığımızda, yaşlandırma sonrasında en yüksek yırtılma dayanımına sahip vulkanizatlar N326 ile hazırlananlar olup ikinci sırayı N550 karbon siyahı ile hazırlanan vulkanizatlar almıştır.



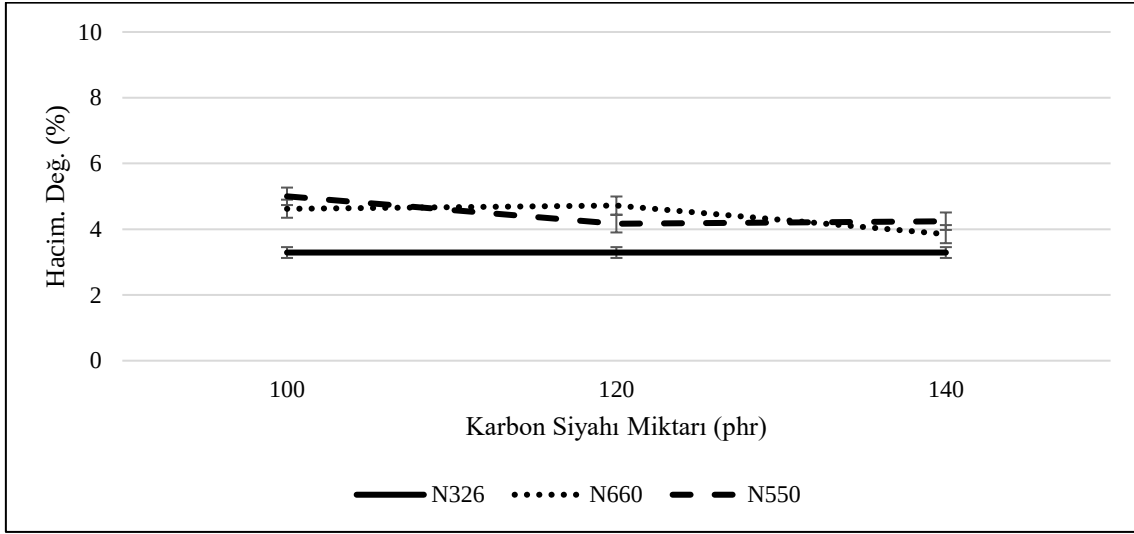
Şekil 4.29. Karbon siyahı türü ve miktarının EG/Su yaşlandırmada yırtılma dayanımı değişimine etkisi

Bir diğer yaşlandırma ortamı olan dizel yaşlandırması sonrasında üç karbon siyahıyla ile hazırlanan karışımlardaki yırtılma dayanım değişimleri %90'nın üzerinde olduğu görülmüştür. Bu sonuçlardan hareketle aslında yırtılma dayanım değerlerinin matris tarafından sağlandığı, dolguların ise bu yırtılma dayanımındaki değişimleri önemli ölçüde azaltamadığı görülmektedir. Şekil 4.30'da da bu durum açıkça görülmektedir. Tüm oranlarda yine de en az değişimin N326 ile hazırlanan karışımlarda elde edildiği, en fazla değişimin de N550 ile hazırlanan karışımlarda görülmektedir.



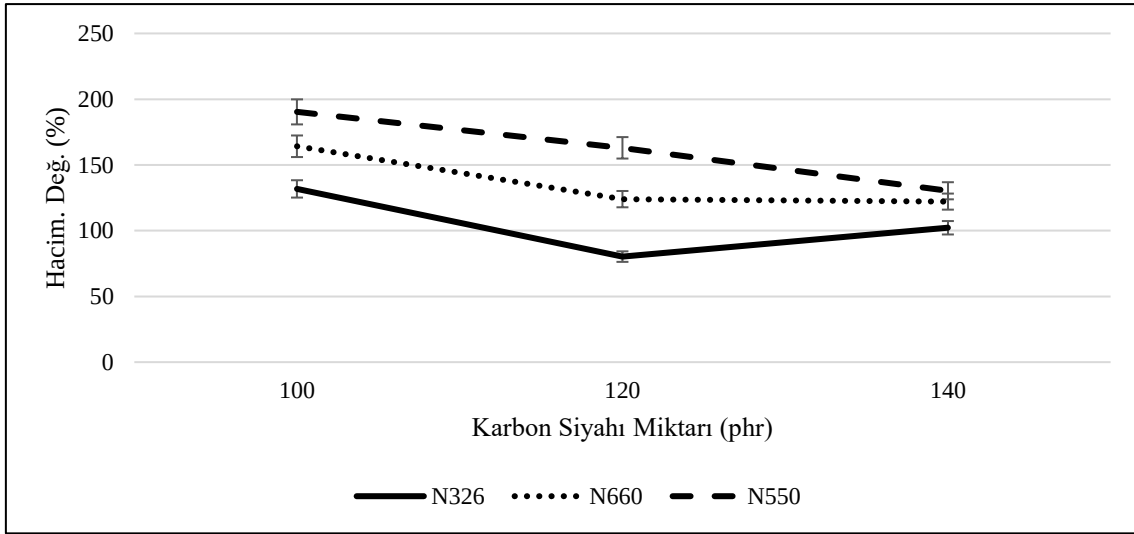
Şekil 4.30. Karbon siyahı türü ve miktarının dizel yaşlandırmada yırtılma dayanımı değişimine etkisi

Şekil 4.31 ve Şekil 4.32’de verilen hacimsel değişim sonuçlarına bakıldığında ise buraya kadarki sonuçlarla örtüşen değerler görülmektedir. Söz konusu N326’nın EG/Su yaşlandırması sonrasında 100 phr ilavesindeki %3 olan değişim, 20 ve 40 phr’lık artışlarında değişim göstermemiştir. Aynı şartlarda 100 phr N550 ilavesinde %5 olan değişim %4’e düşmüş, N660’ta da benzer davranış göstererek %5’ten %4’e düşmüştür. Bu sonuçlardan hareketle EG/Su yaşlandırmalarında hacim değişiminde %1’lik farkla en iyi performansı N326 karbon siyahıyla hazırlanan vulkanizatlar göstermiştir.



Şekil 4.31. Karbon siyahı türü ve miktarının EG/Su yaşlandırmada hacim değişimine etkisi

Dizel yaşlandırmalarda ise tablo tamamen farklı hale gelmiş ve karbon siyahının etkisi belirgin bir şekilde gözlenmektedir. N326’nın dizel yaşlandırması sonrasında 100 phr ilavesindeki %132 olan değişim, 20 ve 40 phr’lık sırasıyla önce %80’e düşmüş ancak daha sonrasında %102’ye yükselmiştir. Aynı şartlarda 100 phr N550 ilavesinde %190 olan değişim %163’e ve %130’a düşmüş, N660’ta ise %164 olan değişim önce %124’e düşmüş ancak miktarın artmasıyla belirgin bir düşüş göstermeyerek %122’ye düşmüştür. Bu sonuçlardan hareketle N326 ve N660 için optimum karbon siyahı ilavesinin 120 phr olduğu ve bu miktardan sonraki değerlerde belirgin bir düşüş gözlemlenmediği, ancak çalışılan oranlarda N550 için optimum miktarın 140 phr olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca üç karbon siyahı arasında 100 phr ilavelerinde gözlemlenen fark, miktarın 140 phr’a çıkmasıyla, diğer bir deyişle matrisin karbon siyahıyla doldurulmasıyla, azalmış ve birbirlerine yakın sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 4.32. Karbon siyahı türü ve miktarının dizel yaşlandırmada hacim değişimine etkisi

4.3. Beyaz Dolguların Türü ve Miktarının Karışım Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi

Bu çalışma grubunda çöktürülmüş silika, kaolin (hidratlı alüminyum silikat) ve talk dolgularının etkileri incelenmiştir. Karışımlarda kullanılan silikanın yüzey alanı $175 \text{ m}^2/\text{g}$, talkın yüzey alanı $23,62 \text{ m}^2/\text{g}$, kaolinin yüzey alanı ise $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dir.

4.3.1. Karışım reçeteleri

Bu çalışma grubunda hazırlanan karışım reçeteleri phr (per hundred rubber) cinsinden Çizelge 4.7. 'de verilmiştir.

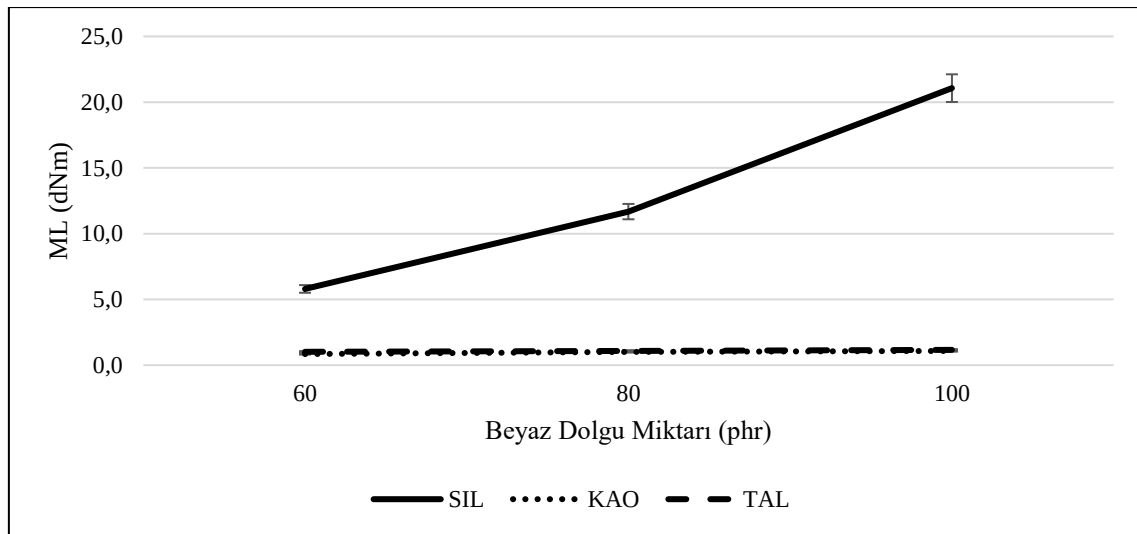
4.3.2. Reolojik sonuçlar

Şekil 4.33'de beyaz dolgu türü ve miktarlarında yapılan değişimin ML üzerine etkisi gösterilmiştir. Silika ile kıyaslandığında, kaolin ve talk içeren karışımların ML ve MH değerlerinde önemli ölçüde artış meydana gelmemiştir. ML değeri, vulkanizasyon öncesi dolgu-dolgu etkileşimlerini de gösteren bir parametre olarak alınabilir (Monolal ve Basu, 1994).

Çizelge 4.7. Beyaz dolgu türü ve miktarının karışım özelliklerine etkisinin incelendiği karışım reçeteleri

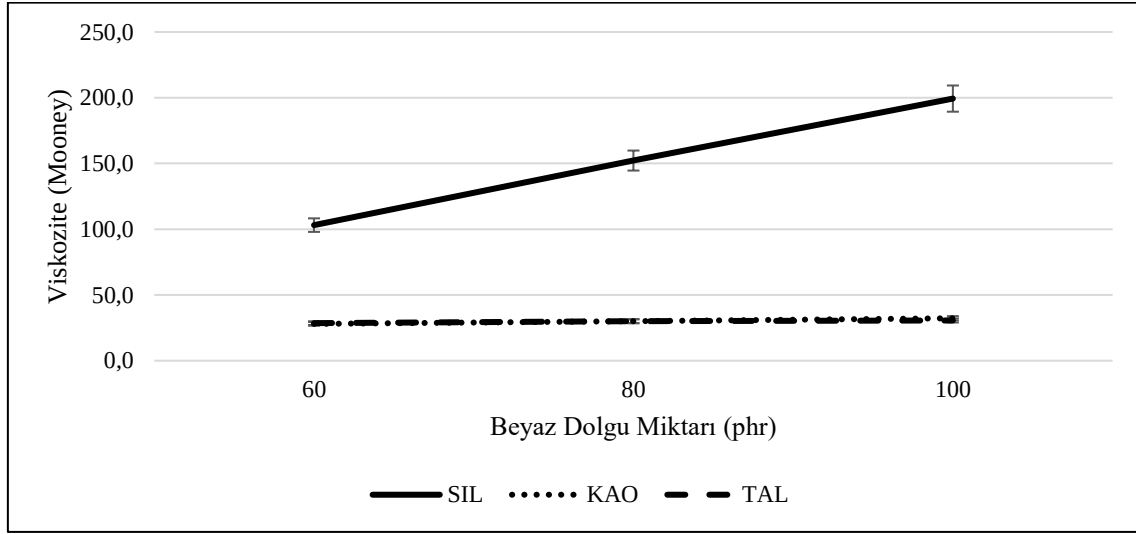
MALZEME	ECOSIL -60	ECOSIL -80	ECOSIL- 100	ECOKAO -60	ECOKAO -80	ECOKAO- 100	ECOTAL- 60	ECOTAL- 80	ECOTAL- 100
EPDM ECO	100	100	100	100	100	100	100	100	100
N550	80	80	80	80	80	80	80	80	80
Silika	60	80	100	-	-	-	-	-	-
Kaolin	-	-	-	60	80	100	-	-	-
Talk	-	-	-	-	-	-	60	80	100
Çinko Oksit	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Stearik Asit	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Proses kol.	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Plastikleştiric	80	80	80	80	80	80	80	80	80
ZBOP	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
MBT	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Kükürt	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

Silika içeren karışımların daha yüksek ML değeri vermesi, taneciklerinin birbirleri ile daha güçlü etkileşim kurduğunun ve yüzeydeki -OH gruplarının fazlalığını göstermektedir. Bununla birlikte tanecikleri arasında daha zayıf bağ olan kaolin ve talkın, düşük ML değeri vermesi ise yüzey alanının azlığı ve yüzeydeki -OH gruplarının yoğunluğunun çok düşük olması ile açıklanabilir.



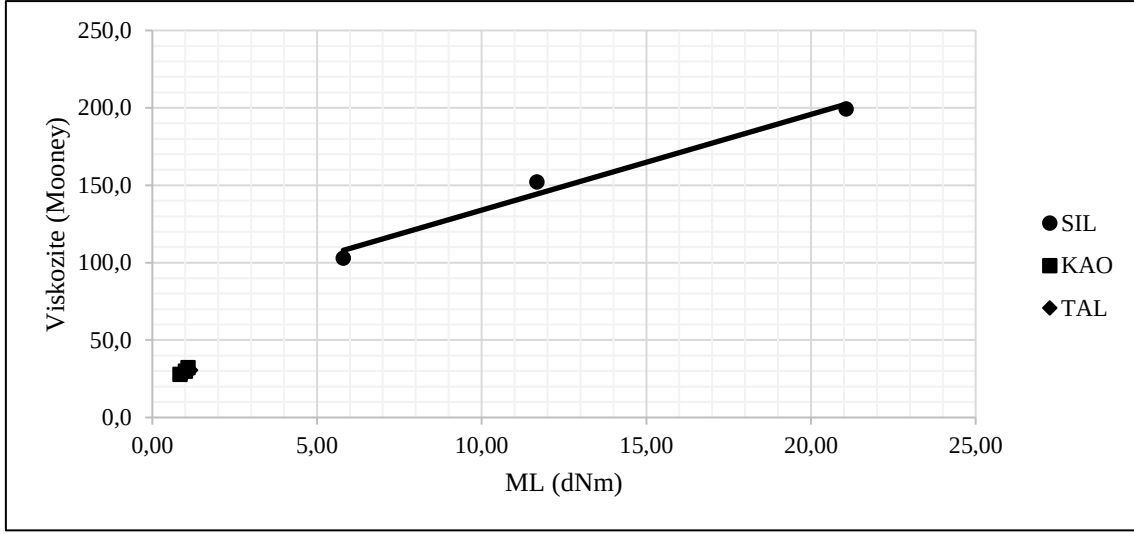
Şekil 4.33. Beyaz dolgu türü ve miktarının ML üzerindeki etkisi

Kaolin ve talkın bu özelliği sayesinde, özellikle EPDM karışımları gibi çok yüksek dolgu içeren ve yüksek viskoziteli karışımların prosesinde tercih edilmektedir. Ayrıca, kavrulma süresi (t_{s2}) aynı miktarda silika içeriğiyle kıyaslandığında, kaolin ve talk kullanımı ile dramatik bir şekilde uzamış; bu durum proses güvenliğinin ve işlenebilirliğin arttığını göstermiştir. Diğer bir değişle uzayan bu süre ile karıştırma, milledme, kalıplama ve enjeksiyonda kalıbı doldurma gibi aşamalar için üretim verimliliği geliştirilebilmektedir. Bu sonuçları viskozite değerleri de doğrulamaktadır (Şekil 4.34).



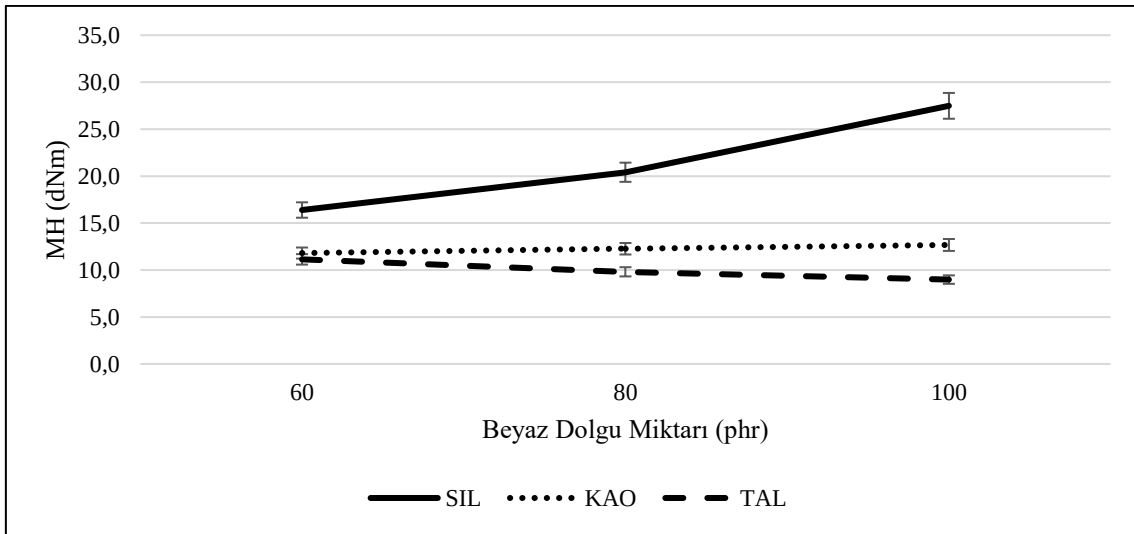
Şekil 4.34. Beyaz dolgu türü ve miktarının viskozite üzerindeki etkisi

Silika içeriğinin artışıyla birlikte viskozite değerlerinde de belirgin bir artış görülmüştür. Buna karşın kaolin ve talk içeriğinin artmasıyla birlikte viskozite ve ML değerlerinde meydana gelen değişiklik silika ile kıyaslandığında yok denecek kadar azdır. Şekil 4.35`de verilen kaolin ve talkın viskozite-ML ilişkisi tek başına incelendiğinde aralarındaki ilişki daha net gözükmemektedir.



Şekil 4.35. Beyaz dolgu türü ve miktarı ile viskozite-ML ilişkisi

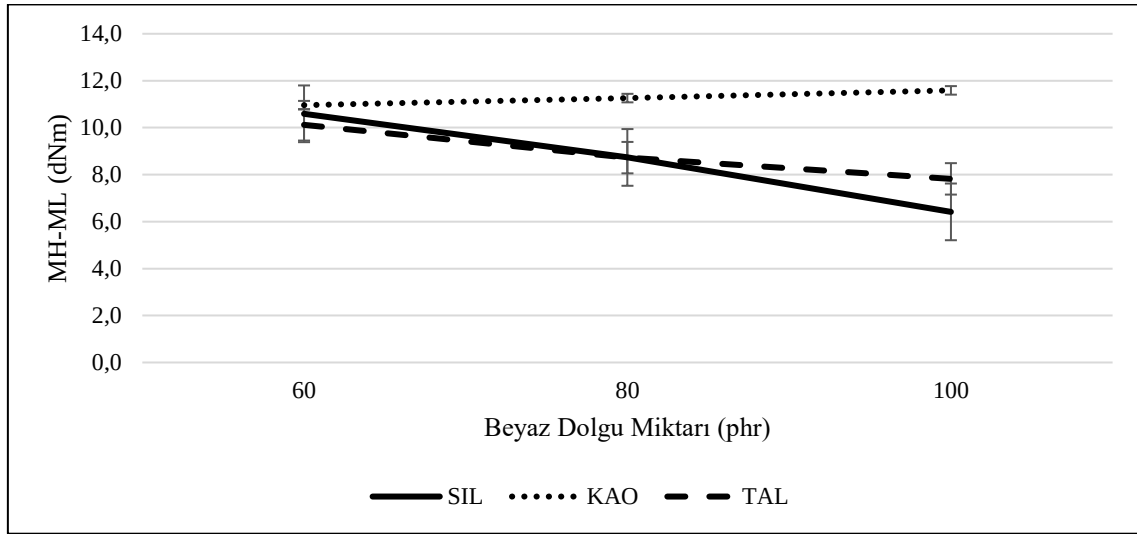
Şekil 4.36'da verilen, vulkanizasyon sonrası çapraz bağ yoğunluğu ile dolaylı bir ilişkisi olan, MH değerlerine bakıldığında ise silika miktarının artışı ile MH değerlerinin de belirgin bir şekilde arttığı göze çarpmaktadır. Kaolin ve talkın yapısı katmanlar halinde olduğundan bu yapı büyük polimer zincirlerine iki boyutlu olarak bağlanabilir. Ancak bu katmanlı yapının çapı da çok büyük kaldığından polimer matris ile çok zayıf bir bağlanma kuvveti vardır. Silikanın küresel yapısı taneciklerin polimer zincirleri ile üç boyutlu olarak daha güçlü etkileşime geçmesine olanak tanırken yüksek yüzey alanı da daha fazla bağ kurmasına yardımcı olmaktadır.



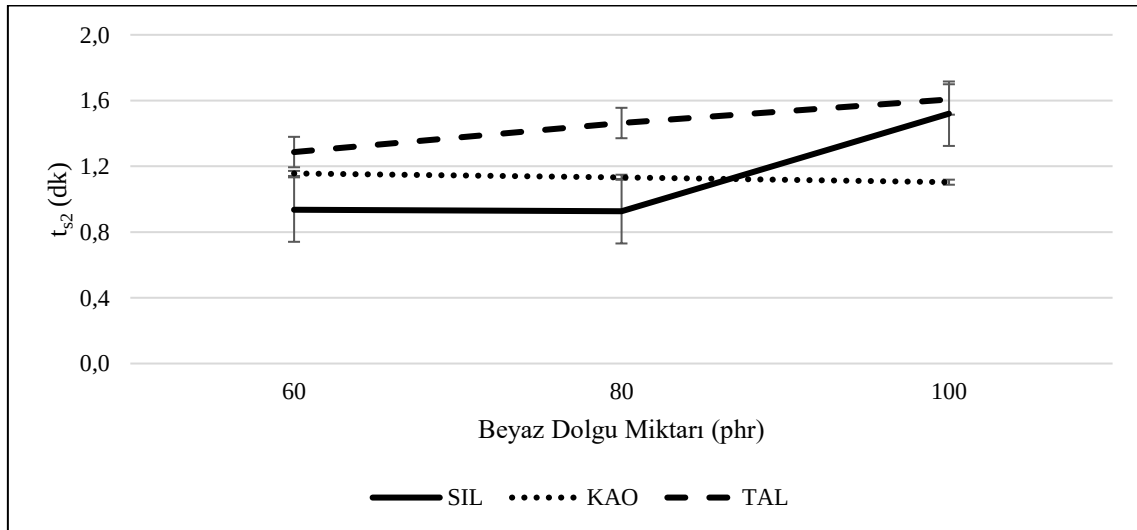
Şekil 4.36. Beyaz dolgu türü ve miktarının MH üzerine etkisi

MH-ML değerinin silika miktarı ile azalırken, kaolin ve talk miktarı ile belirgin bir şekilde değişmediği gözlemlenmiştir (Şekil 4.37). Bu sonuçtan hareketle silika yüzeyindeki -OH gruplarının vulkanizasyon sırasında katalizörleri adsorpladığı ve çapraz bağ miktarını düşürdüğü söylenebilir. Artan t_{s2} ve azalan t_{90} değerleri de bu durumu desteklemektedir.

Artan beyaz dolgu türünün vulkanizasyon süreci üzerine etkisi Şekil 4.38 ve Şekil 4.39'da verilmiştir.



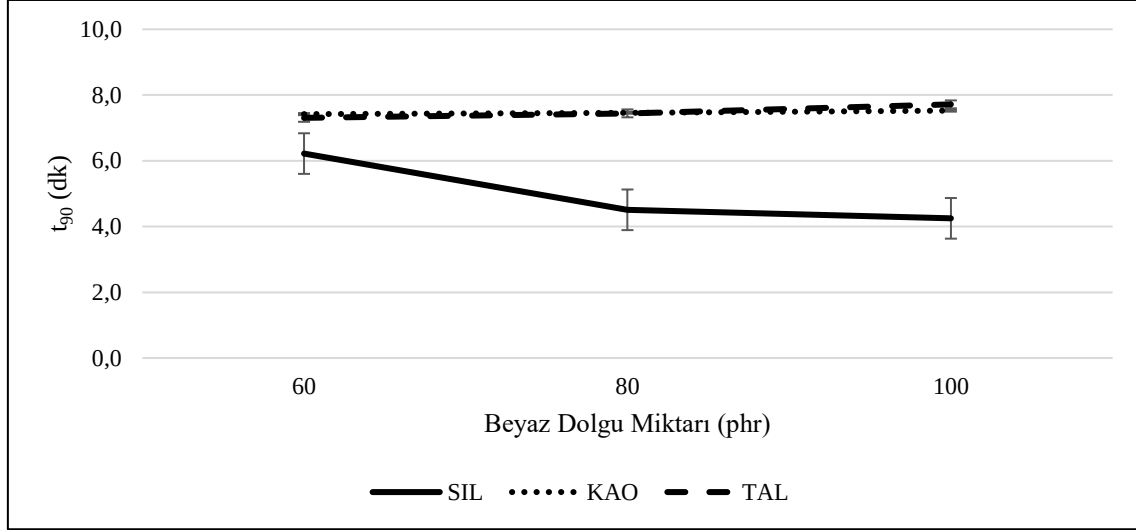
Şekil 4.37. Beyaz dolgu türü ve miktarının MH-ML üzerine etkisi



Şekil 4.38. Beyaz dolgu türü ve miktarının t_{s2} üzerine etkisi

Bu grafiklerde de görüleceği üzere kaolinin vulkanizasyonun başlama süresi üzerine etkisi bulunmazken talk ve silika bu sürecin başlamasını bir miktar geciktirmiştir.

Vulkanizasyonun tamamlanması sürecine ise kaolin ve talkın etkisi yok denecek kadar az iken silika miktarındaki artış ile vulkanizasyon süresinin de uzadığı görülmüştür. Yukarıda MH-ML değerlerinde de görüldüğü üzere silika yüzeyindeki -OH gruplarının vulkanizasyon katalizörlerini adsorplaması vulkanizasyon reaksiyonunu yavaşlatmıştır.

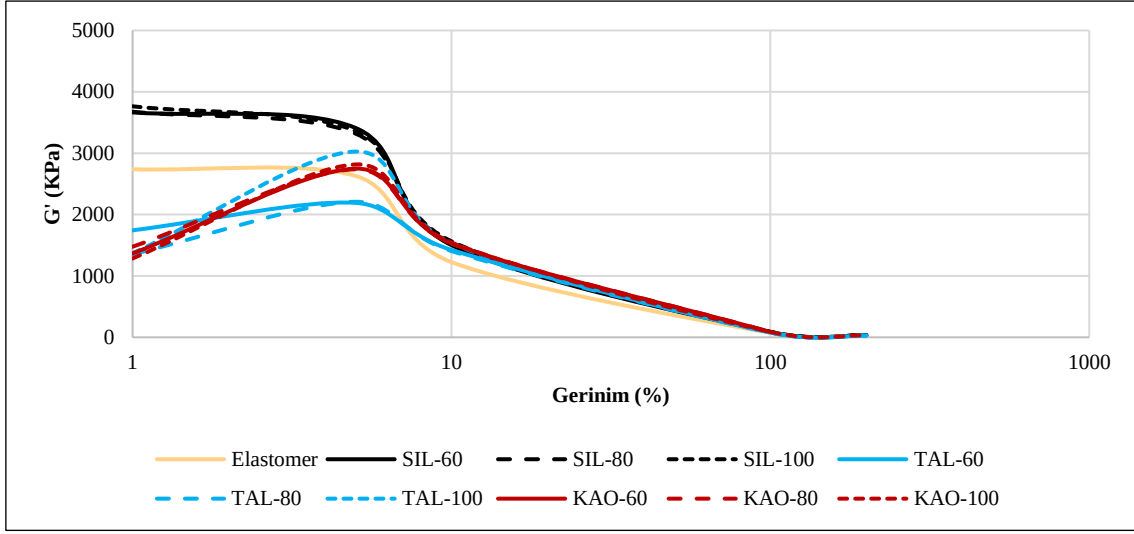


Şekil 4.39. Beyaz dolgu türü ve miktarının t_{90} üzerine etkisi

4.3.3. RPA analizi

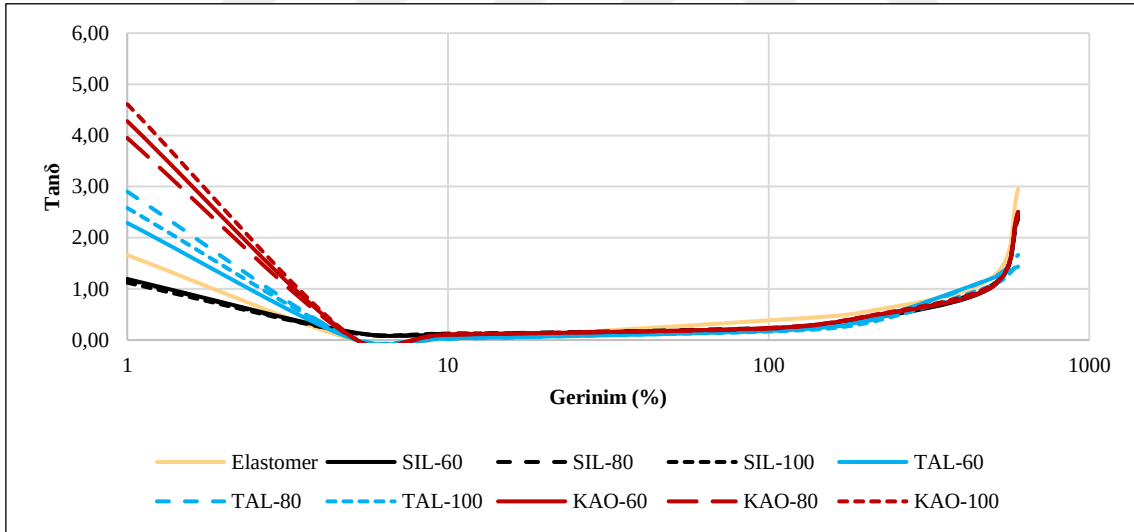
4.3.3.1. Gerinim tarama

Beyaz dolgu türü ve miktarının farklı gerinimlerde kesme altında Depolama Modül (G') ve $\tan\delta$ değerlerine etkisi Şekil 4.40 ve Şekil 4.41`de verilmiştir. Saf polimerde düşük gerinimlerde lineer visko-elastik bölge olduğu görülmüştür, bu bölgede malzemenin depolama modülü kesme geriniminden bağımsızdır. Bununla birlikte silika ilavesi ile depolama modülü artmasına karşın lineer visko-elastik bölge kaybolmamıştır. Kaolin ilavesi ile başlangıç depolama modülleri düşmüş ancak artan kesme gerinimi ile yükselmiştir, yüksek gerinimlerde ise dolgu-dolgu etkileşimlerinin zayıflamasıyla düşüşe geçmiştir. Ancak dolgu türünün kaolin veya talk ile değiştirilmesiyle birlikte, lineer visko-elastik bölge kaybolmuş ve düşük gerinimlerde silika içeren karışımlar ile kıyaslandığında daha düşük G' değerleri elde edilmiştir. Bu sonuçları karışımların viskozite ve ML değerleri de desteklemektedir. Artan gerinim miktarı ile G' değerlerinde artış meydana gelmiştir. Bu da talk ve kaolin yapılarının artan gerinimlerde zincir hareketliliklerini zorlaştırdığının göstergesi olarak yorumlanabilir.



Şekil 4.40. Beyaz dolgu türü ve miktarının farklı gerinimlerde G' değeri üzerindeki etkisi

Tan δ değerleri göz önüne alındığında, kayma geriniminin artmasına rağmen kaolin ve talkın hacimli ve katmanlı yapısı zincir hareketlerini kısıtladığından dolayı tan δ değerleri yükselmiştir. G' değerlerindeki artış da bu sonucu doğrulamaktadır.



Şekil 4.41. Beyaz dolgu türü ve miktarının farklı gerinimlerde tan δ değeri üzerindeki etkisi

Artan gerinim değerlerinde tüm karışımların ve saf polimerin G' ve tan δ değerlerinin birbiri üzerine çakışması, proses sırasında benzer davranış göstereceklerinin göstergesi olarak yorumlanabilir.

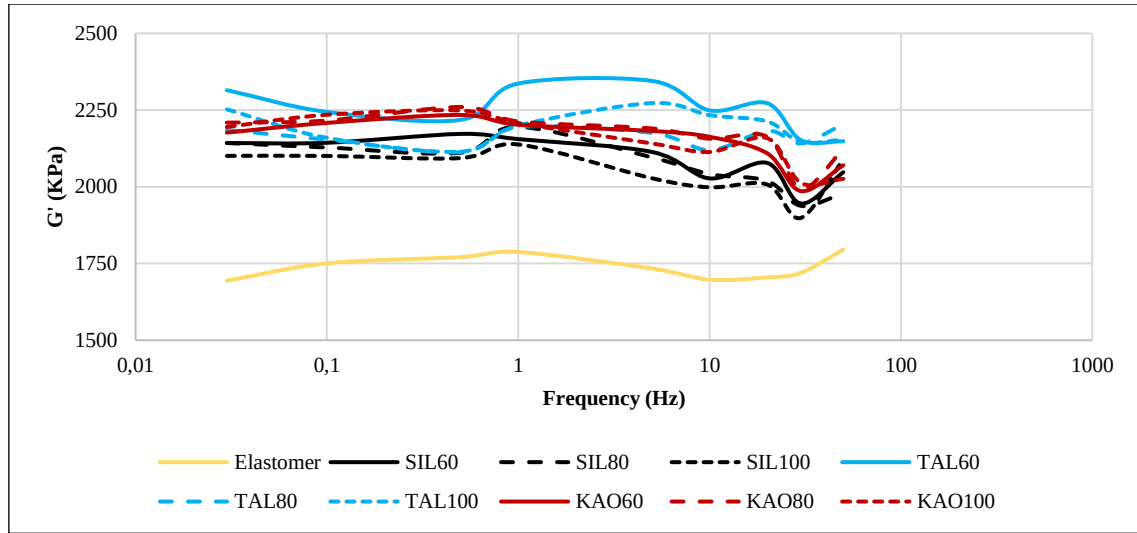
4.3.3.2. Frekans tarama

Beyaz dolgu türü ve miktarının farklı frekanslarda kesme altında Depolama Modül (G') ve $\tan\delta$ değerlerine etkisi Şekil 4.42 ve Şekil 4.43 Şekil 4.41`de verilmiştir.

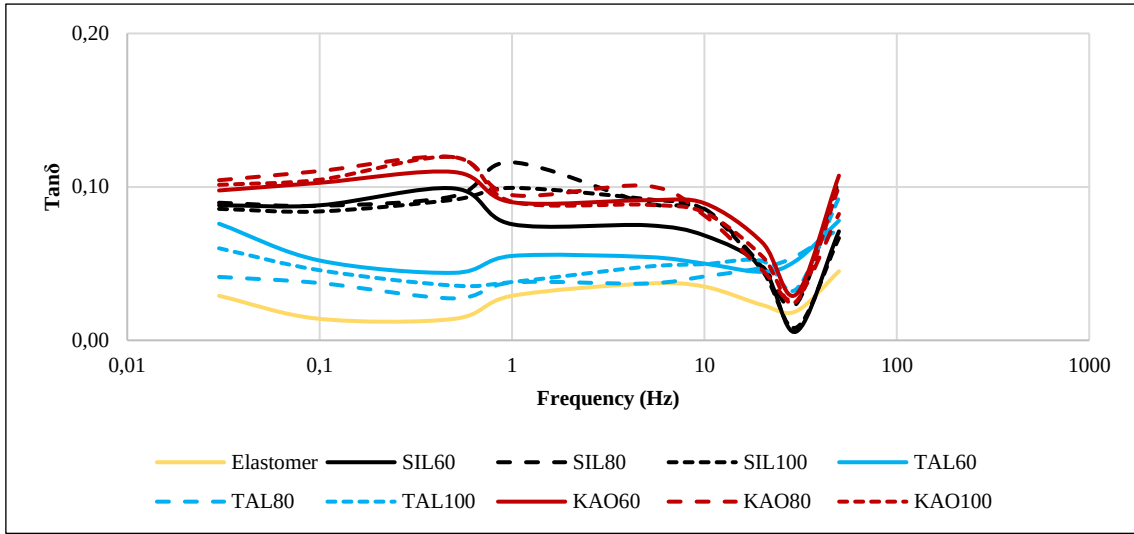
Azalan zincir hareketliliği göz önüne alındığında yüksek frekans değerlerindeki davranışın düşük sıcaklıklardaki davranışına benzer olduğu bilinmektedir.

Yüksek ve düşük frekanslarda, G' ve $\tan\delta$ değerlerinde dramatik bir değişim gözlenmemesi saf polimerin ve karışımların davranışının zamana bağlılığının zayıf olduğunu göstermektedir.

Saf polimer ile kıyaslandığında, dolguların ilavesinin G' değerlerini arttırdığı gözlemlenmiştir. Bu da beklenildiği üzere polimer zincirlerinin hareketliliğinin azaldığını göstermektedir. Bununla birlikte talk ilavesinin yüksek frekanslarda daha yüksek G' değeri göstermesi, silika ve kaolin ile kıyaslandığında düşük sıcaklıklarda yapının daha sert olacağının bir göstergesidir.



Şekil 4.42. Beyaz dolgu türü ve miktarının frekans tarama G' değeri üzerindeki etkisi



Şekil 4.43. Beyaz dolgu türü ve miktarının frekans tarama $\tan\delta$ değeri üzerindeki etkisi

4.3.4. TGA analizi

Beyaz dolguların etkisinin incelendiği bu çalışma grubunda TGA analiz sonuçları Çizelge 4.8’de verilmiştir. Silikanın içeriğinde -OH grupları nedeniyle TGA analizi sırasında 100°C’den itibaren sürekli olarak kütesinin azaldığı görülmüştür. Aynı durumun kaolin içeren karışımlarda da olduğu görülmüştür. Artan dolgu miktarı karışımların %50 bozunma sıcaklıklarını arttırmıştır.

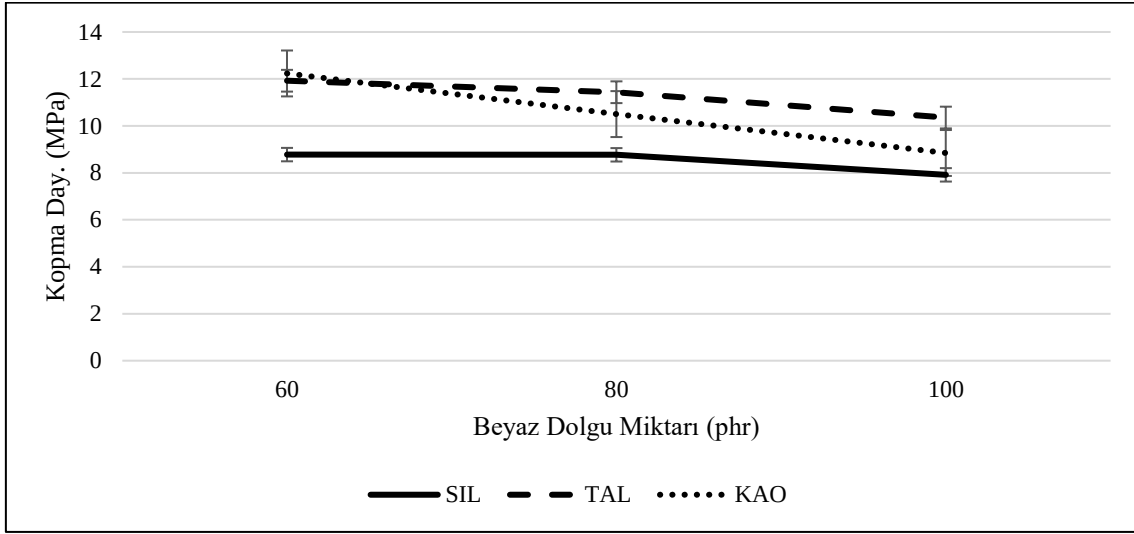
Çizelge 4.8. 3. Grup Karışımların TGA Analiz Sonuçları

	SIL- 60	SIL- 80	SIL- 100	KAO- 60	KAO- 80	KAO- 100	TAL- 60	TAL- 80	TAL- 100
%50 Bozunma Sıc (°C)	490	496	503	483	490	501	470	480	510

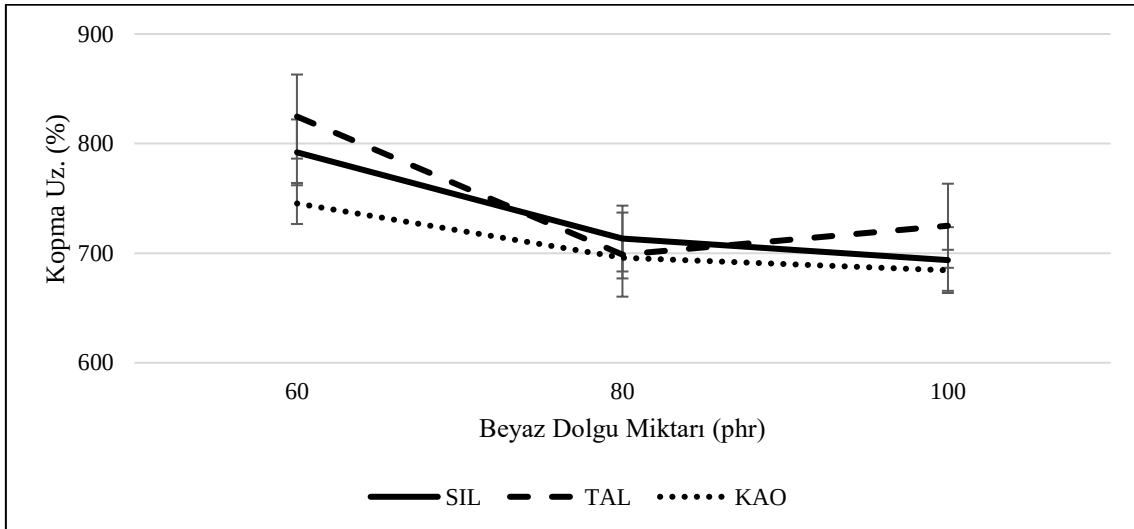
4.3.5. Fiziksel sonuçlar

Beyaz dolgu türü ve miktarının kopma dayanımı, kopma uzama, sertlik, yırtılma, aşınma özelliklerine etkisi sırasıyla, Şekil 4.44, Şekil 4.45, Şekil 4.46, Şekil 4.47 ve Şekil 4.48’de verilmiştir. Şekil 4.44’da görüldüğü üzere beyaz dolgu miktarının artmasıyla kopma dayanım değerleri düşmektedir. Karbon siyahının aksine beyaz dolgu miktarı ile dayanımın azalması, karbon siyahının yapısı sayesinde fiziksel çapraz bağ yaptığı sonucunu doğrulamaktadır. Dolguların aynı oranlarda gösterdiği etkilere bakıldığında talk içeren

karışımların dayanımlarının diğer iki dolgu türü ile kıyaslandığında daha yüksek olduğu görülmektedir. Diğer bir değişle yukarıda belirtildiği üzere silikanın yüzeyinde -OH grupları katalizörleri adsorplayarak çapraz bağ verimliliğini düşürmekte bu da zincirler arası bağların zayıflamasına neden olmaktadır. Bu sonuçlar uzama ve yırtılma dayanımındaki düşüşlerle desteklenmektedir (Şekil 4.45 ve Şekil 4.47). Dolgu miktarının artışı ile düşen dayanım değerlerinin bir diğer nedeni ise dolgu miktarının aşırı artması ile deagglomerasyon oluşumu ile açıklanmaktadır.

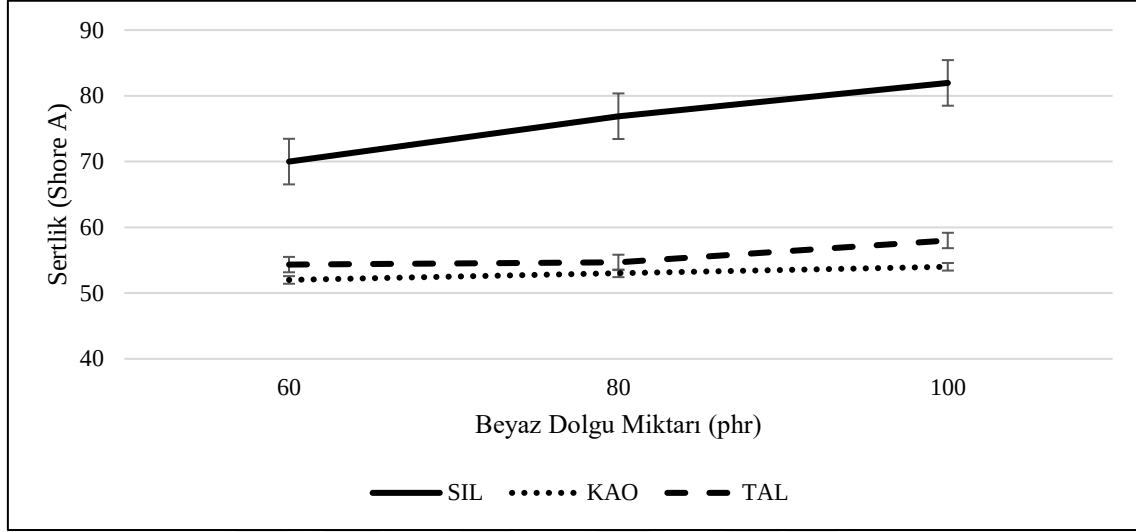


Şekil 4.44. Beyaz dolgu türü ve miktarının kopma dayanımı değeri üzerindeki etkisi



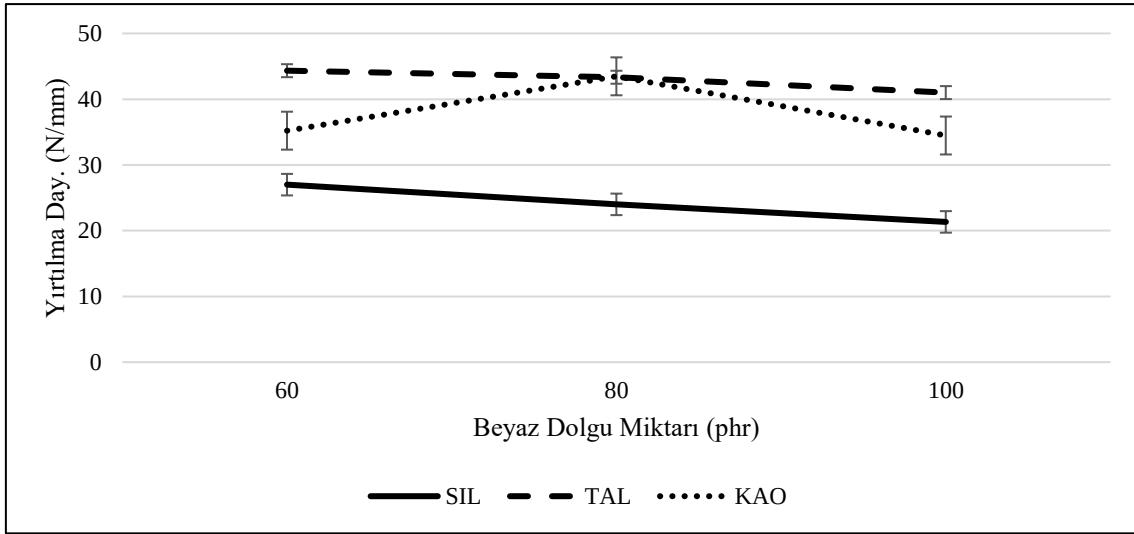
Şekil 4.45. Beyaz dolgu türü ve miktarının kopma uzama değeri üzerindeki etkisi

Beyaz dolguların mineral yapısı bir diğer deyişle elastik olmayan doğası nedeniyle sertlik değerlerini arttırmaktadırlar (Şekil 4.46). Silika ile kaolin ve talk kıyaslandığında ise silikanın polimer zincirleri arasına girerek yapıyı daha sert hale getirdiği görülmektedir.



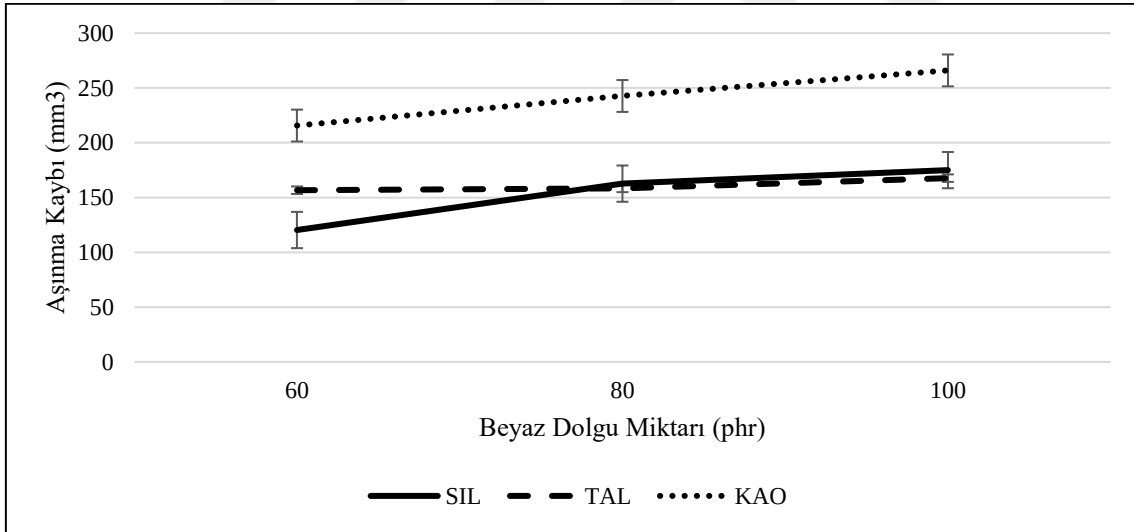
Şekil 4.46. Beyaz dolgu türü ve miktarının sertlik değeri üzerindeki etkisi

Yırtılma dayanımı sonuçlarına bakıldığında, tüm oranlarda en iyi performansın talk ilavesi ile elde edildiği görülmektedir. Buna karşın 60 phr ilavesinde 44 N/mm olan yırtılma dayanım değerleri miktarın 80 ve 100 phr'a çıkarılmasıyla sırasıyla 43 ve 41 N/mm değerlerine gerilemiştir. Benzer durum silika içeren karışımlarda da görülmektedir. 60 phr silika içeren numunelerde yırtılma dayanımları ortalama 27 N/mm olarak ölçülürken miktarın 80 ve 100 phr'a çıkartılmasına takiben bu değerler sırasıyla 24 ve 21 N/mm seviyelerine düşmüştür. Kaolinde ise farklı bir durum söz konusudur. 60 phr kaolin ilavesinde yırtılma dayanımı 35 N/mm ölçülürken miktarın 80 phr'a çıkarılmasıyla bu sayı 43 N/mm seviyesine yükselmiş ancak artan miktarla birlikte 34 N/mm seviyelerine tekrar gerilemiştir. Kaolin ve talk, silika ile aynı oranlarda kıyaslandığında ise daha önce de bahsedildiği üzere çapraz bağ yoğunluğunun düşük olduğu düşünülen silika içeren vulkanizatlarda yırtılma dayanımlarının da düşük olduğu görülmüştür. Bunun yanı sıra kaolin ve talk dolgularının zincir hareketliliğini azaltıp uygulanan kuvveti üzerlerine almalarından dolayı da yırtılma dayanımını silika içeren vulkanizatlarla kıyaslandığında arttırdıkları görülmektedir.



Şekil 4.47. Beyaz dolgu türü ve miktarının yırtılma dayanımı değeri üzerindeki etkisi

Beyaz dolgu miktarının artmasına paralel olarak, aşınma değerlerinin de yükseldiği görülmüştür. Talk içeren vulkanizatlardaki aşınma değerlerinde değişiklik olmaması talk dolgusunun aşınma değerleri üzerinde etkili olmadığını göstermektedir (Şekil 4.48).



Şekil 4.48. Beyaz dolgu türü ve miktarının aşınma kaybı değeri üzerindeki etkisi

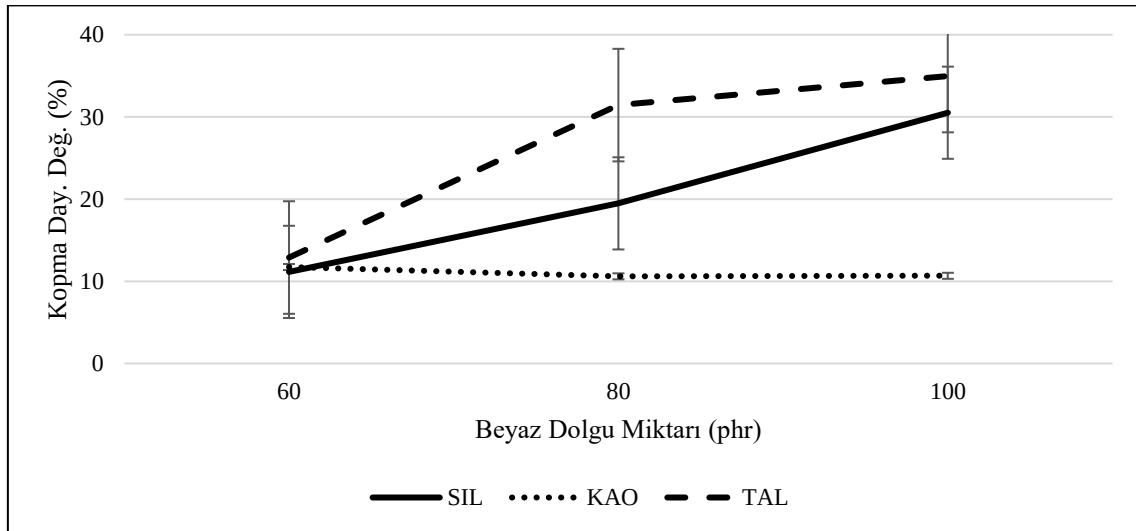
4.3.6. Yaşlandırma sonrası fiziksel özellikler

Yaşlandırma testleri önceki grup karışımlarda olduğu gibi ısı, etilen-glikol/su (EG/Su) ve dizel ortamlarında yapılmıştır. Beyaz dolgu türü ve miktarının değişik koşullarda fiziksel özelliklerdeki değişimlerinin etkileri Şekil 4.49, Şekil 4.50, Şekil 4.52, Şekil 4.54,

Şekil 4.55, Şekil 4.56, Şekil 4.57, Şekil 4.58, Şekil 4.59, Şekil 4.60, Şekil 4.61 ve Şekil 4.62`de verilmiştir.

Kopma dayanımında meydana gelen değişikliklere bakıldığında ısıtılma sonrasında silika içeren vulkanizatların silika miktarı arttıkça ısıtılma sonrası dayanımlarının arttığı görülmektedir. Bu durum silika içeren vulkanizatlarda ısıtılma sırasında çapraz bağ miktarının arttığının bir göstergesi olarak yorumlanabilir.

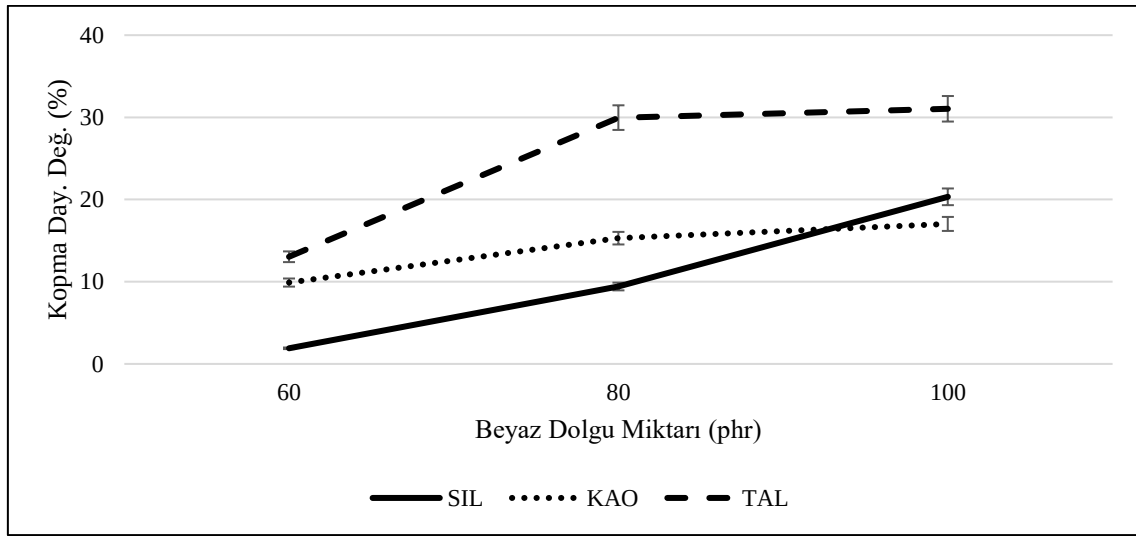
Şekil 4.49`da ısıtılma sonrası kopma dayanımını değerleri incelendiğinde silikanın 20 phr artışı ile birlikte değişim %11`den %19`a yükselmiştir, 40 phr artışı sonucunda bu değer %19`den %31`e yükselmiştir. Buna karşın kaolin miktarındaki artış ısıtılma sonrasındaki dayanımın değişimini değiştirmemiştir, bu durum kaolin miktarının ısıtılma sonrasındaki dayanım değişimine etki etmediğini göstermektedir. Talk ilavesinde ise 60 phr içeren vulkanizatların kopma dayanım değişimleri %13 olarak ölçülürken, 80 ve 100 phr içeren vulkanizatlarda bu değer sırasıyla %31,5 ve %35 olarak ölçülmüştür. Bu da talk dolgusunun 80 phr ilaveden sonra ısıtılma sonrasındaki değişime etkisinin azaldığını göstermektedir.



Şekil 4.49. Beyaz dolgu türü ve miktarının ısıtılma sonrasındaki kopma dayanımını değişimine etkisi

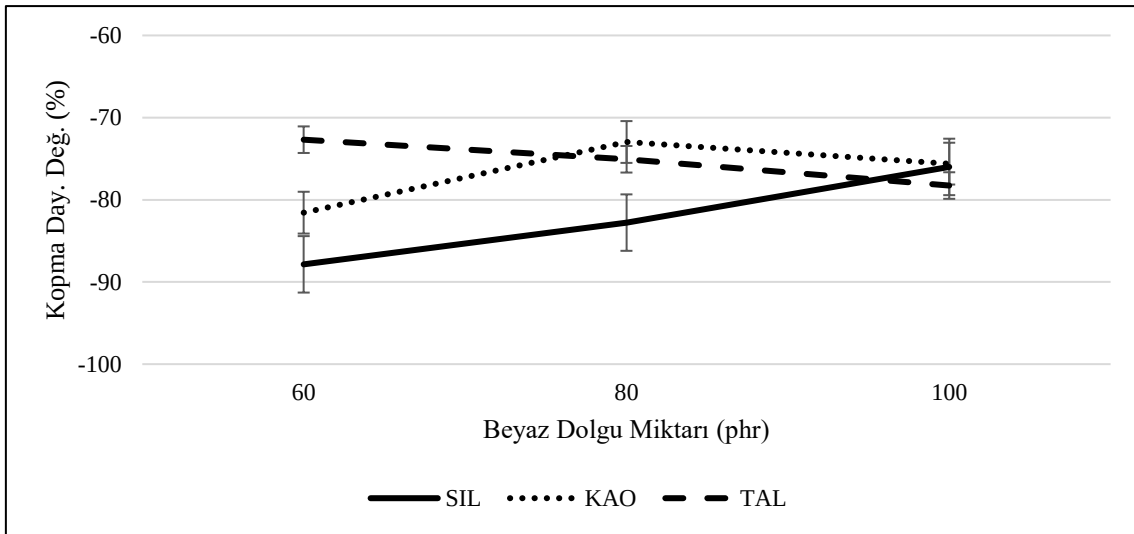
Şekil 4.50`de verilen EG/Su ısıtılma süreci sonundaki kopma dayanım değişimlerine bakıldığında 60 phr dolgu ilavesinde silika içeren vulkanizatlardaki değişim %2 olarak ölçülürken, kaolin ve talk içeren vulkanizatlarda bu değer sırasıyla %10 ve %13

olarak hesaplanmıştır. Dolgu ilavesinin 80 phr'a çıkarıldığı durumda ise silika içeren vulkanizatlardaki değişim %9'a, kaolin içeren vulkanizatlardaki değişim %15'e ve talk içeren vulkanizatlardaki değişim ise %30'a çıkmıştır. Bu noktada talk miktarının artmasının EG/Su yaşlandırmalarında dayanım değişimini arttırdığı sonucuna ulaşılmaktadır. Dolgu miktarının 100 phr seviyesine çıkarıldığında silika içeren vulkanizatlardaki değişim kaolin içeren vulkanizatlardaki değişimden daha yüksek seviye çıkmıştır. Kaolin içeren vulkanizatlarda %17 olan değişim silika içeren vulkanizatlarda %20 olarak hesaplanmıştır. 100 phr talk dolgusu içeren vulkanizatlarda ise bu değişim %31 olarak hesaplanmıştır.



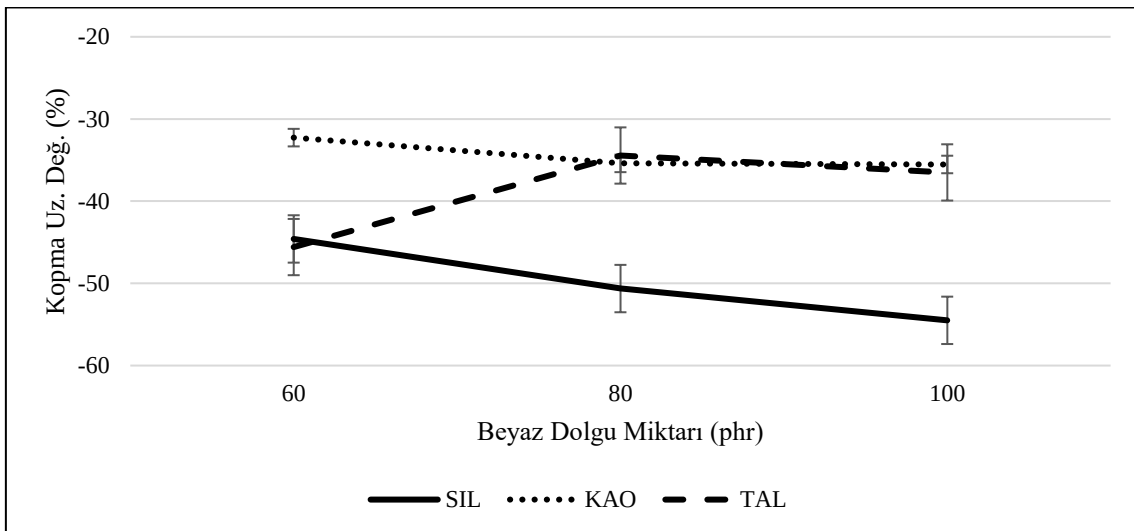
Şekil 4.50. Beyaz dolgu türü ve miktarının EG/Su yaşlandırmada kopma dayanımı değişimine etkisi

Şekil 4.51'de verilen dizel yaşlandırma süreci sonundaki kopma dayanımı değişimlerine bakıldığında silika miktarının artmasıyla değişim miktarının azaldığı görülmektedir. 60 phr silika içeren vulkanizatlarda kopma dayanımındaki değişim %88 olarak hesaplanırken, 80 ve 100 phr silika içeren vulkanizatlarda bu değerler sırasıyla %83 ve %76'ya düşmüştür. Buna karşın talk içeren vulkanizatlarda aynı miktarlardaki değişim miktarları ise %73, %75 ve %78 olarak ölçülmüştür. Bu durum talk dolgusunun dizel sıvısının adsorplanma miktarını arttırdığını göstermektedir. Kaolinde ise dolgu miktarı ile kopma dayanımındaki değişim arasında lineer bir ilişki görülmemiştir. 60 phr kaolin içeren numunelerde kopma dayanımındaki değişim %82 olarak hesaplanırken miktarın 80 ve 100 phr'a çıkarılmasıyla sırasıyla %73 ve %76 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.51. Beyaz dolgu türü ve miktarının dizel yaşlandırmada kopma dayanımı değişimine etkisi

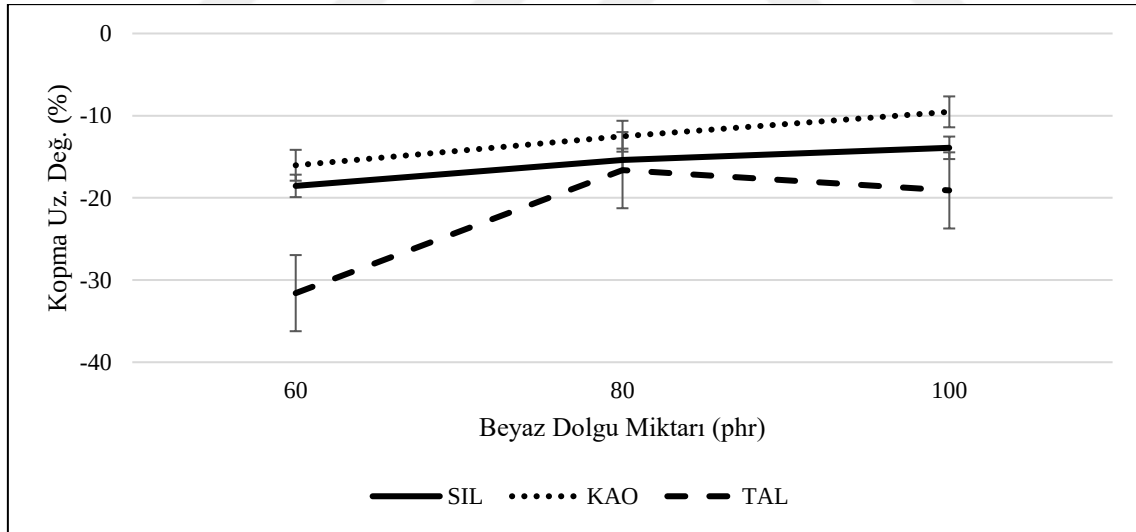
Şekil 4.52'de ısı yaşlandırma sonrası kopma uzama değerlerindeki değişimler incelendiğinde silikanın 20 phr artışı ile birlikte değişim %45'ten %51'e yükselmiştir, 40 phr artışı sonucunda bu değer %51'den %55'e yükselmiştir. Talk içeren vulkanizatlarda ise 60 phr talk içeren numunelerdeki uzama değerindeki düşüş oranı %46 olarak ölçülürken miktarın 80 ve 100 phr seviyelerine çıkarılmasıyla sırasıyla %34 ve %36 seviyelerine gerilemiştir. Bu da talkın ısı yaşlandırma sürecinde kopma uzama değerleri üzerindeki olumsuz yaşlandırma etkisini azalttığını göstermektedir.



Şekil 4.52. Beyaz dolgu türü ve miktarının ısı yaşlandırmada kopma uzama değişimine etkisi

En iyi sonucun elde edildiği 60 phr kaolin içeren numunelerdeki uzama değişim değerinin miktarın 80 ve 100 phr'a çıkarılmasıyla sırasıyla %32'den %35'e ve %36'ya yükseldiği görülmektedir. Bu da kaolinin uzama değişimindeki davranışının silika ile benzer ancak daha iyi olduğunu göstermektedir.

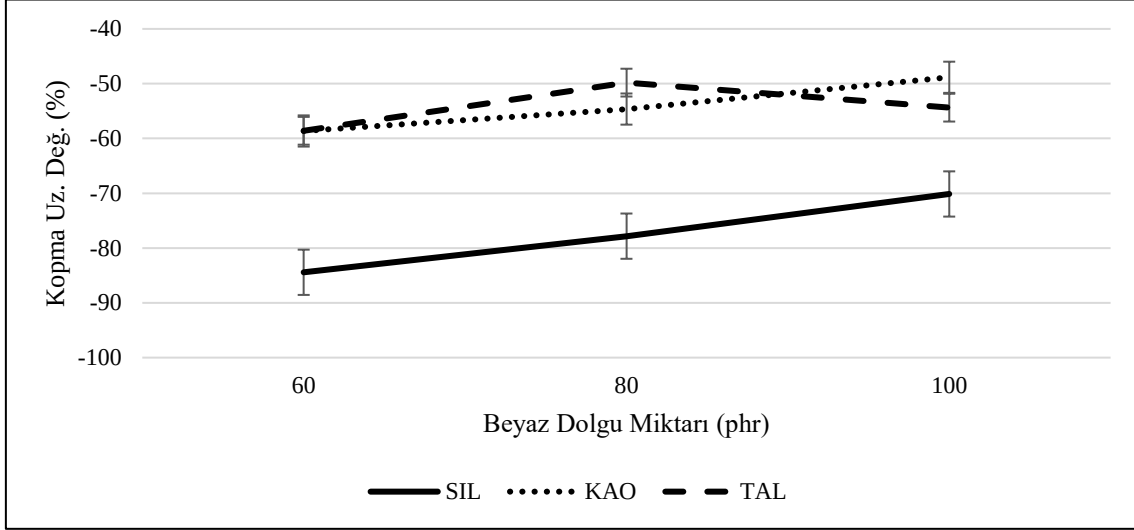
EG/Su yaşlandırma süreci sonrasındaki uzama değerlerindeki değişimlerin incelendiği veriler Şekil 4.53'de grafiğe dökülmüştür. 60 phr dolgu içeren vulkanizatlarda bu yaşlandırma süreci sonunda en iyi performansı %16 değişim ile kaolin içeren vulkanizatlar gösterirken onları %19 ile silika içeren vulkanizatlar takip etmiştir. Aynı miktarda talk içeren vulkanizatlarda ise 60 phr yükleme miktarında %31 olarak ölçülen değişim 80 ve 100 phr ilavelerinde sırasıyla %16 ve %19 olarak hesaplanmıştır. Aynı miktarlarda silika içeren vulkanizatların değişimleri %15 ve %14 olarak hesaplanırken, kaolin içeren vulkanizatlarda ise %13 ve %10 değerleri ölçülmüştür. Tüm bu değerler ve değişimler göz önüne alındığında en iyi sonuçların kaolin içeren numunelerde elde edildiği görülmüştür.



Şekil 4.53. Beyaz dolgu türü ve miktarının EG/Su yaşlandırmada kopma uzama değişimine etkisi

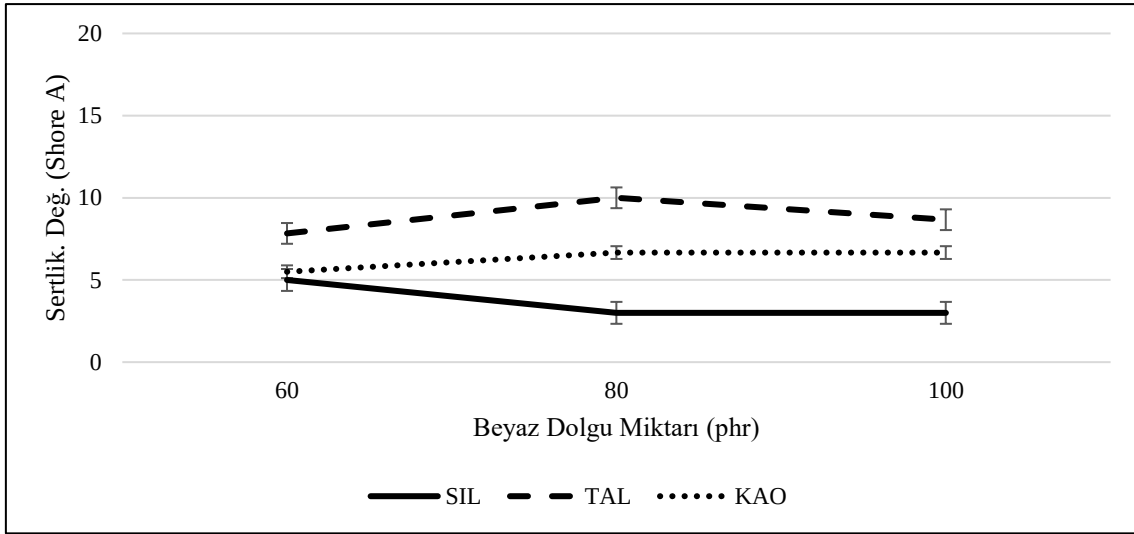
Dizel yaşlandırma süreci sonrasındaki uzama değerlerindeki değişimler Şekil 4.54'de verilmiştir. Değerler göz önüne alındığında kaolin ve talk dolgularının vulkanizatların dizel ortamındaki kopma uzama değişimlerini silikaya göre iyileştirdikleri görülmektedir. 60 phr dolgu ilavesinde silika içeren vulkanizatlardaki değişim %84 olarak, kaolin ve talk içeren vulkanizatlarda ise %59 olarak hesaplanmıştır. Kaolin ve talk

miktarının artan oranlarda bu değeri iyileştirmediği ancak silika ilavesinin değişimi azalttığı görülmüştür.



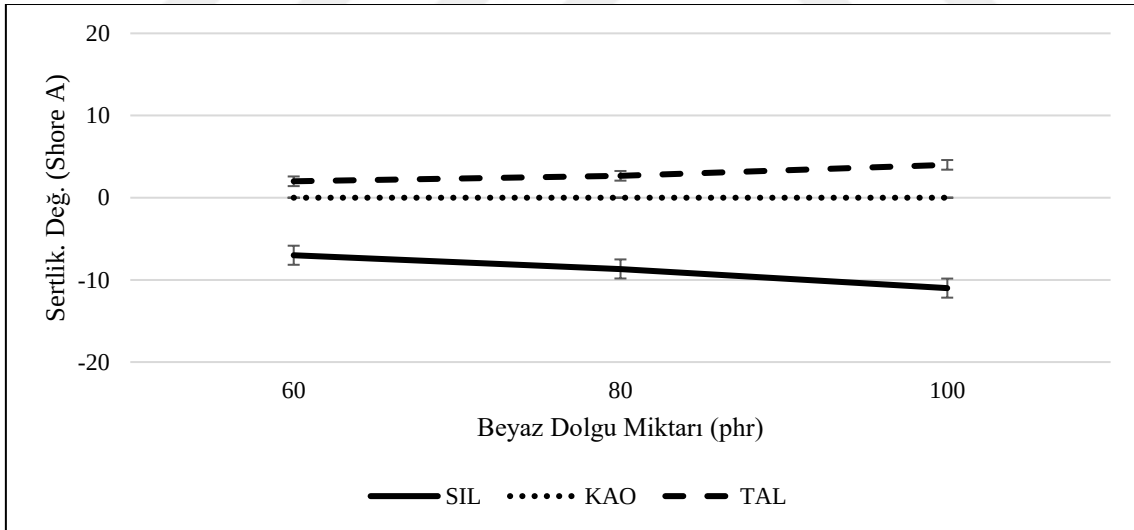
Şekil 4.54. Beyaz dolgu türü ve miktarının dizel yaşlandırmada kopma uzama değişimine etkisi

Sertlik ve kopma dayanımı değerleri dolaylı olarak çapraz bağ miktarı ve yoğunluğuyla ilgili olduğu bilinmektedir. Ancak bu iki değer arasında net bir ilişki kurmak oldukça zordur. Nitekim ısıtılma yaşlandırma sonuçlarında silika içeren vulkanizatlarda kopma dayanımlarında artış meydana gelirken Şekil 4.55`de verilen sertlik değişimi grafiğinde silika miktarının artmasıyla sertlik değerlerinin azaldığı görülmektedir. Buna karşın kaolin içeren vulkanizatların kopma dayanımlarında değişim gözlenmezken sertlik değerlerinde ufak bir artış söz konusudur. Talk içeren karışımlarda ise 60 ve 80 phr ilavelerine kadar kopma dayanım değişimine paralel sonuçlar görülürken miktarın artmasıyla bu ilişki bozulmuştur.



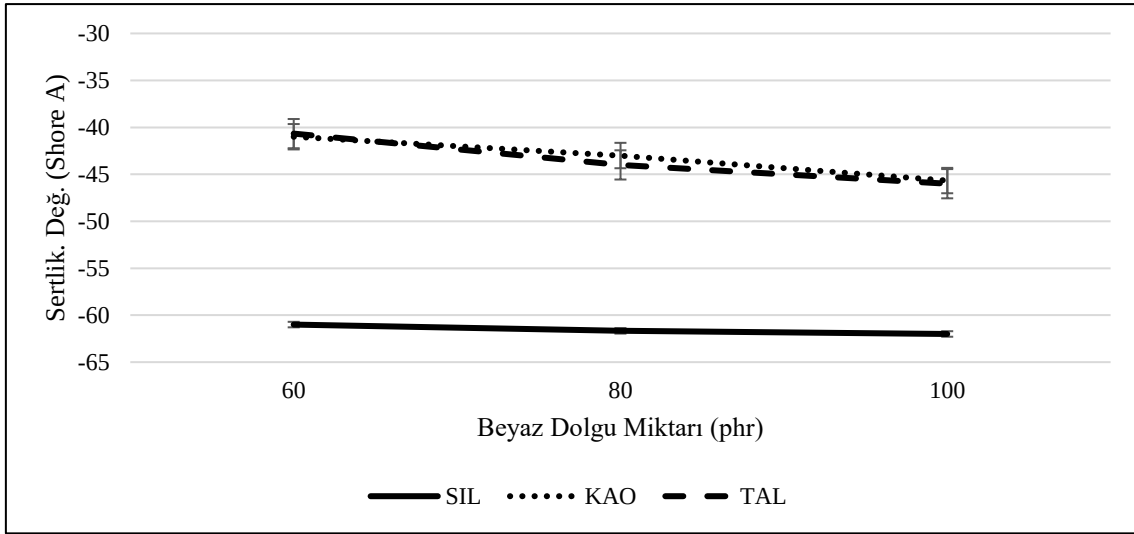
Şekil 4.55. Beyaz dolgu türü ve miktarının ısıtma sırasında sertlik değişimine etkisi

EG/Su yaşlandırma süreci sonundaki sertlik değerlerinin değişimleri Şekil 4.56`da verilmiştir. Silika içeren vulkanizatlarda sertlik değerlerindeki değişim negatif olarak ölçülürken kaolin içeren vulkanizatlarda değişim gözlenmemiştir. Talk içeren karışımlarda ise miktar artışıyla birlikte sertlik değişiminin 2 Shore A kadar arttığı görülmüştür.



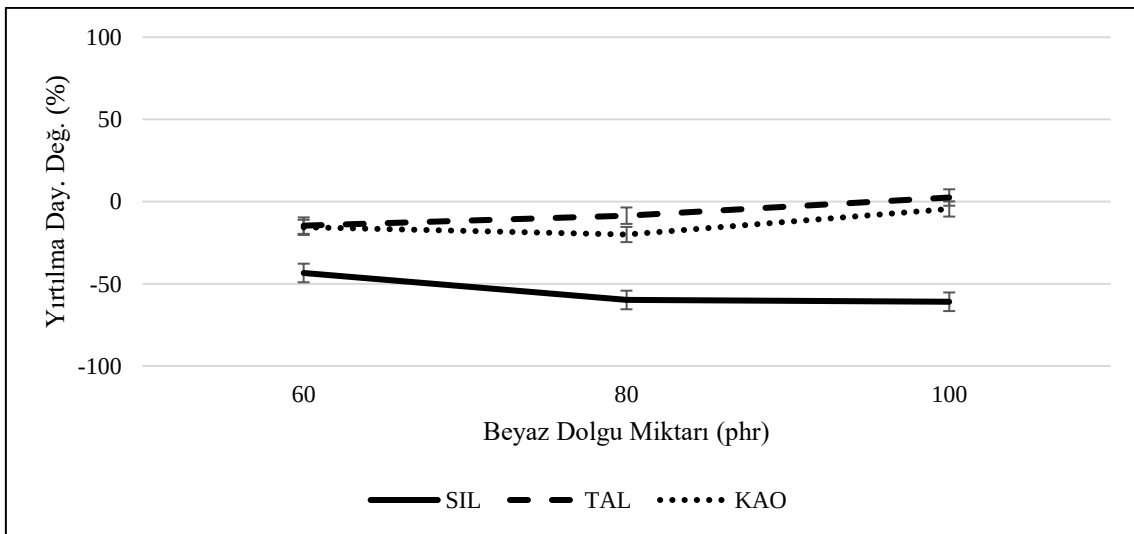
Şekil 4.56. Beyaz dolgu türü ve miktarının EG/Su yaşlandırma sırasında sertlik değişimine etkisi

Şekil 4.57`de dizel yaşlandırma sonundaki sertlik değişimleri verilmiştir. Silika içeren vulkanizatlarda yaklaşık 62 Shore A seviyelerinde görülen sertlik değişimi miktarın artmasıyla değişim göstermemiştir. Buna karşın kaolin ve talk içeren vulkanizatlarda bu değişim yaklaşık 40 Shore A seviyelerinde ölçülmüş ve dolgu miktarı artışıyla artmıştır.



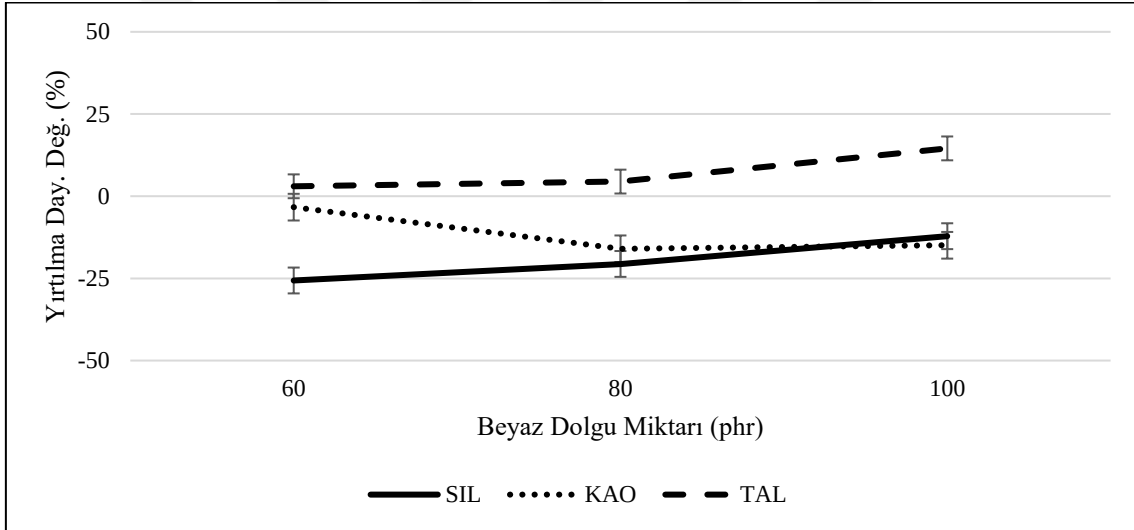
Şekil 4.57. Beyaz dolgu türü ve miktarının dizel yaşlandırmada sertlik değişimine etkisi

Isıl yaşlandırma sonrasındaki yırtılma dayanımında meydana gelen değişimler Şekil 4.58'de şematize edilmiştir. 60 phr talk içeren vulkanizatlarla bu değişim %14 olarak, aynı oranda kaolin içeren vulkanizatlarda ise %16 olarak hesaplanmıştır. Silika ise bu iki dolgudan uzak bir performans göstererek 60 phr ilave edildiğinde %43'lük bir değişime neden olmuştur. Miktar artışıyla birlikte talk ve kaolinin vulkanizatların yırtılma dayanımındaki düşüşü sıfıra yaklaştırdığı görülürken silika içeren vulkanizatlarda durumun tam tersi olduğu ve yırtılma dayanımındaki değişimin ısıtılma sonrasında arttığı görülmüş ve yırtılma dayanımında dramatik bir düşüş gözlemlenmiştir.



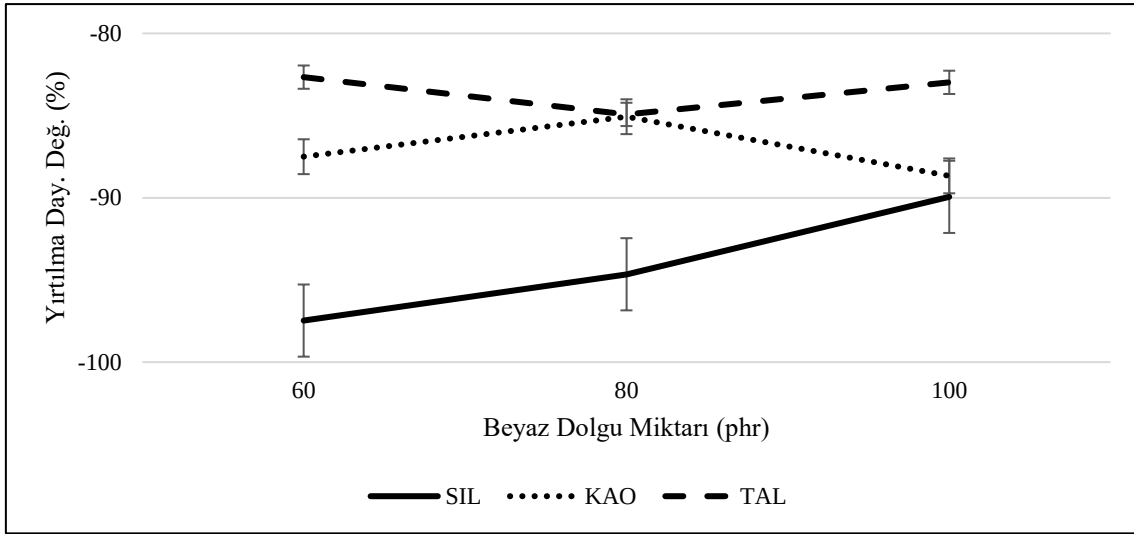
Şekil 4.58. Beyaz dolgu türü ve miktarının ısıtılma yaşlandırmada yırtılma değişimine etkisi

Diğer bir yaşlandırma ortamı olan EG/Su yaşlandırma süreci sonunda beyaz dolgu türü ve miktarının yırtılma dayanımına etkisi Şekil 4.59'da verilmiştir. 60 phr talk içeren numunelerde meydana gelen değişim %3 olarak ölçülürken, miktarın 80 ve 100 phr seviyelerine çıkartılmasıyla bu değer önce %4 daha sonrasındaki %15'e kadar yükselmiştir. 60 phr silika içeren vulkanizatlarda ise değişim negatif yönde %26 olarak görülürken miktarın artmasıyla bu oran 80 phr'da %21, 100 phr'da ise %12 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçtan hareketle ısı yaşlandırmadaki etkinin tam tersi görülmüş olup miktarın artmasıyla yırtılma dayanımındaki düşüş azalmıştır. Kaolin de ısı yaşlandırmada gösterdiği performansın tam tersi etki göstermiş ve miktarın artmasıyla birlikte yırtılma dayanımındaki değişimi de negatif yönde arttırmıştır. 60 phr kaolin içeren numunelerde değişim negatif yönde %3 olarak ölçülürken 80 ve 100 phr'da yaklaşık %15 olarak hesaplanmıştır.



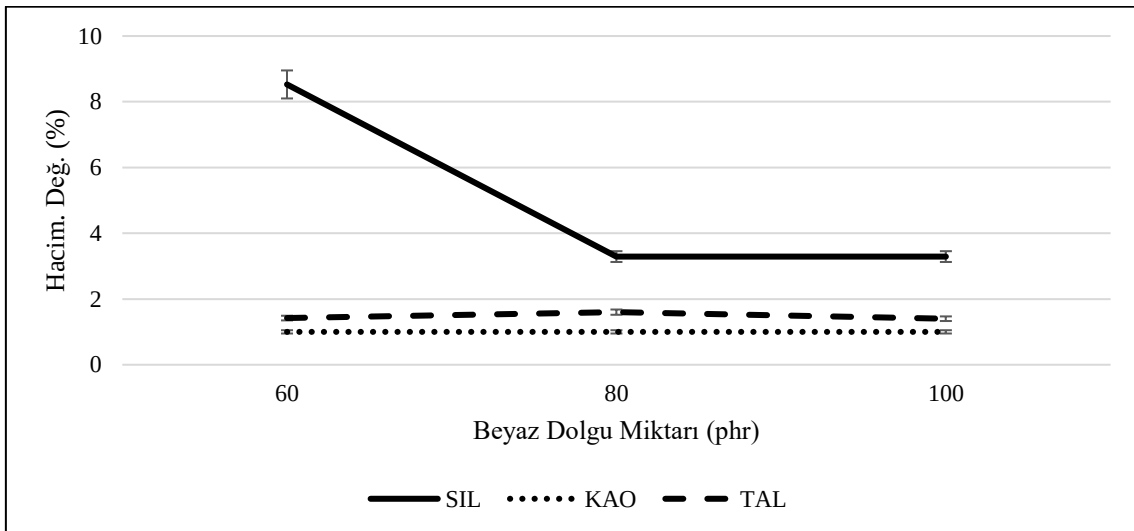
Şekil 4.59. Beyaz dolgu türü ve miktarının EG/Su yaşlandırmada yırtılma değişimine etkisi

EPDM matrisin dayanımının olmadığı dizel ortamdaki yaşlandırma sonuçlarındaki değişimler Şekil 4.60'da verilmiştir. Değerlerin dramatik bir düşüş gösterdiği bu ortamda dolgu malzemelerinin etkileri kıyaslandığında en iyi performans talk içeren vulkanizatlarla elde edilmiş ve miktar artışıyla birlikte bu değerlerde belirgin bir fark görülmemiştir. Silika içeren vulkanizatlar dizel ortamında da diğer ortamdaki ve yaşlandırma öncesi sonuçlarda da verildiği üzere en düşük performansı göstermiştir. Bununla birlikte silika miktarının artışıyla birlikte dizeldaki yırtılma dayanım değişiminin azaldığı da elde edilen bulgular arasındır. Kaolin içeren vulkanizatlar ise talk içeren vulkanizatlara benzer performans göstermiş ve miktar artışıyla birlikte kayda değer bir değişim göstermemiştir.



Şekil 4.60. Beyaz dolgu türü ve miktarının dizel yaşlandırmada yırtılma değişimine etkisi

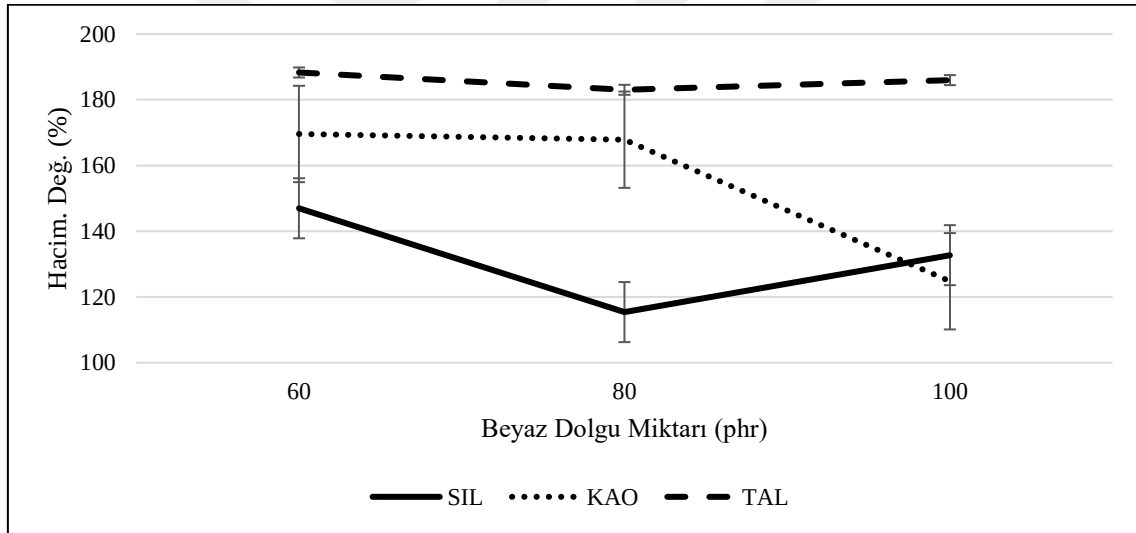
EG/Su ortamındaki yaşlandırma süreci sonrasında vulkanizatlardan ölçülen hacimsel değişimler sonuçları Şekil 4.61'de verilmiştir. EG/Su ve EPDM uyumu bu test sonuçlarında da ortaya çıkmıştır ve Şekil 4.62'de verilen dizel ortamındaki hacimsel değişimlere kıyasla oldukça düşük değerler hesaplanmıştır. Dolguların performansı kıyaslandığında 60 phr silika içeren vulkanizatlarda hacimsel değişim EG/Su ortamında %9 olarak hesaplanırken, aynı miktardaki talk ve kaolin için yaklaşık olarak %1 olarak hesaplanmıştır. Miktar artışıyla birlikte de kayda değer bir değişim görülmemiştir.



Şekil 4.61. Beyaz dolgu türü ve miktarının EG/Su yaşlandırmada hacim değişimine etkisi

Dizel ortamındaki hacimsel değişimlere bakıldığında ise tüm fiziksel özelliklerde kaolin ile birlikte benzer ve iyi sonuçlar veren talk yüklü vulkanizatların hacimsel

değişimleri kaolin içeren vulkanizatlardan 60 ve 80 phr'larda %20, 100 phr'da %60 daha fazla hesaplanmıştır. Talkın miktarının artışıyla dizel ortamındaki hacimsel değişim miktarı değişiklik göstermezken, kaolin miktarının 80 phr'dan 100 phr'a çıkarılmasıyla birlikte hacimsel değişim değeri de %168'den %125'e düşmüştür. Silika içeren vulkanizatlarda ise hacimsel şişme değerlerinin kaolin ve talk içeren vulkanizatlardan daha düşük olduğunu görülmüştür. Bu noktada silikanın kopma, yırtılma gibi matrisin gerinime uğradığı testlerde rijit yapısından dolayı kopmanın veya yırtılmanın başladığı noktalarını arttırmasından dolayı bu dayanımları düşürmesine karşın polimer zincirleri arasına üç boyutlu olarak tutunmasının etkisi söz konusudur. Nitekim gösterdiği yüksek ML ve MH değerlerinin yanında düşük MH-ML değeri de çapraz bağ miktarının az olmasına karşın bu karışımların fiziksel bir çapraz bağ içerdiğinden dolayı düşük şişme göstermesi de beklenen bir etki olarak değerlendirilmektedir.



Şekil 4.62. Beyaz dolgu türü ve miktarının dizel yaşlandırmada hacim değişimine etkisi

4.4. Vulkanizasyon Ajanlarının Karışım Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi

4.4.1. Karışım reçeteleri

Bu çalışma grubunda diğer gruplardan farklı olarak baz reçete içerisinde vulkanizasyon ajanları olarak yer alan çinko dialkil ditiofosfat (ZBOP), merkaptobenzotiazol (MBT) ve kükürt malzemelerinin karışımların reolojik, fiziksel, yaşlandırma özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. ZBOP, EPDM karışımları için tercih edilen nitrozamin içermeyen/oluşturmayan bir hızlandırıcı çeşididir. MBT, elastomerlerin

vulkanizasyonu için tercih edilen hızlandırıcı malzemedir. Kükürt ise vulkanizasyon sırasında polimer zincirlerindeki çift bağlara atak ederek çapraz bağların oluşması için kullanılan çapraz bağlayıcı ajandır.

Bu çalışma grubunda hazırlanan karışım reçeteleri phr (per hundred rubber) cinsinden Çizelge 4.9`da verilmiştir.

Çizelge 4.9. Vulkanizasyon ajanının türü ve miktarının karışım özelliklerine etkisinin incelendiği karışım reçeteleri

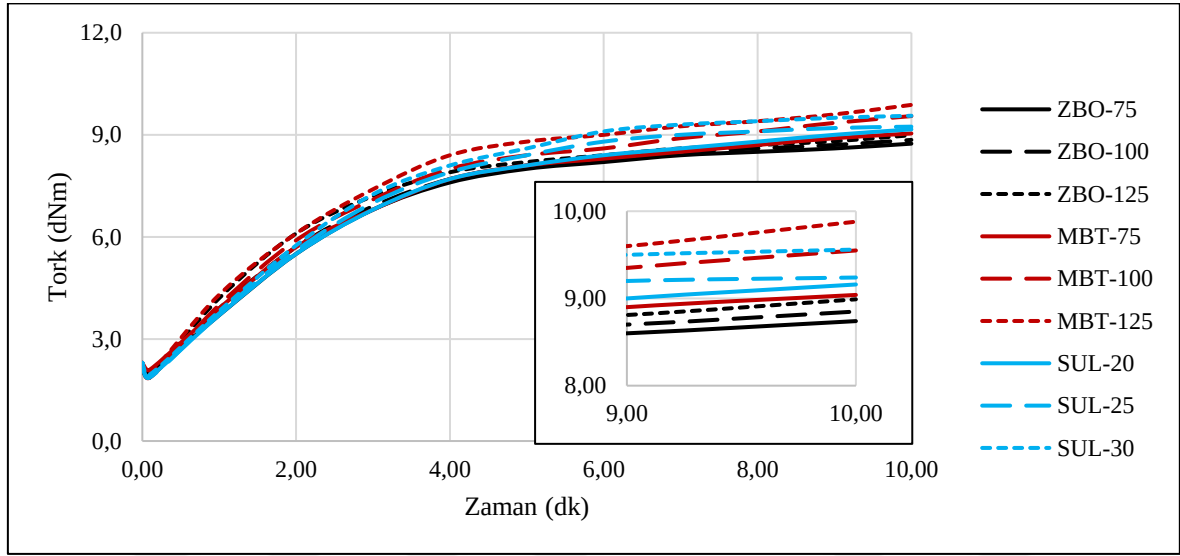
MALZEME	ECOZBO -75	ECOZBO -100	ECOZBO -125	ECOMBT -75	ECOMBT -100	ECOMBT -125	ECOS -20	ECOS -25	ECOS -30
EPDM ECO	100	100	100	100	100	100	100	100	100
N550	80	80	80	80	80	80	80	80	80
Silica	40	40	40	40	40	40	40	40	40
ZBOP/S	0,75	1	1,25	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
MBT	0,5	0,5	0,5	0,75	1	1,25	0,5	0,5	0,5
Kükürt	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	2	2,5	3
Proses Koly.	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Plastikleştire	80	80	80	80	80	80	80	80	80
Çinko Oksit	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Stearik Asit	1	1	1	1	1	1	1	1	1

4.4.2. Reolojik sonuçlar

Bu grupta yer alan kimyasalların çalışma prensibi gereği vulkanizasyon sonrası özelliklere etki etmelerinden dolayı vulkanizasyon öncesi parametreler olan ML ve viskozite değerlerinde beklenildiği üzere bir fark görülmemiştir. Bununla birlikte çalışılan oranlardaki vulkanizasyon ajanlarının vulkanizasyon karakteristiğini değiştirmedeği görülmüştür (Şekil 4.63).

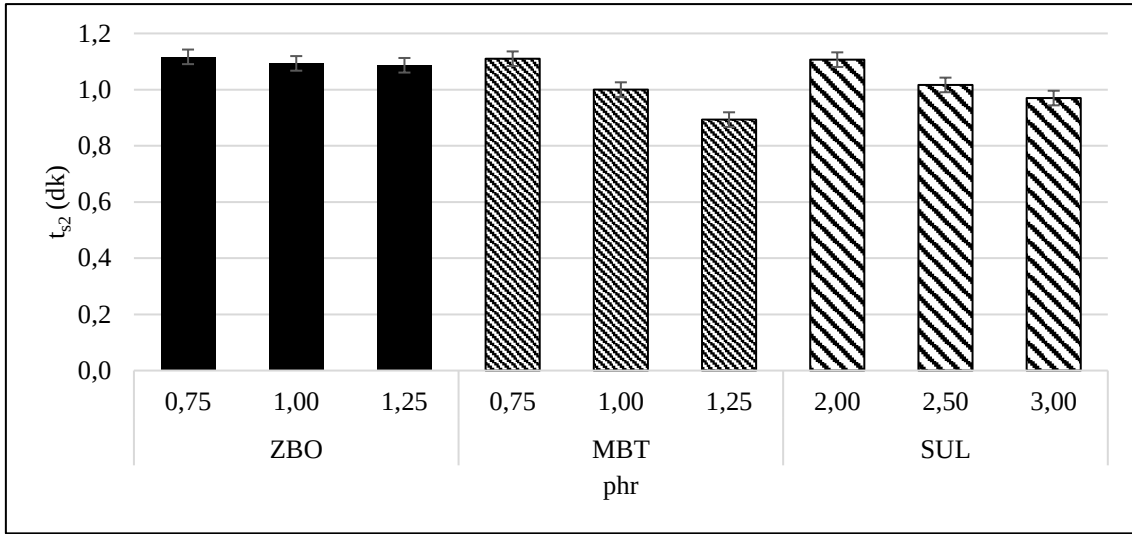
Öte yandan geri dönülmez çapraz bağlanmanın başladığı süre olarak kabul edilen t_{s2} , bir diğer deyişle tork değerinin 2 birim artması için gereken süre, değerlerinin, artan vulkanizasyon ajanlarının miktarı ile azaldığı yani çapraz bağlanmaya başlama süresinin kısaldığı görülmektedir (Şekil 4.64). Bu durum çapraz bağlanma reaksiyonunun başlaması

için gereken aktif uçların miktarının artması ile açıklanmaktadır. MBT ilavesinin çapraz bağlanma hızına etkisinin diğer vulkanizasyon ajanlarından daha fazla olduğu görülmüştür. MBT'nin t_{s2} değerini azaltması, enjeksiyon ya da ekstrüzyon gibi proseslerde işleme sırasında erken çapraz bağlanmaya neden olabilmektedir. Bununla birlikte çapraz bağ yoğunluğunu artırması nedeniyle yaşlandırma özelliklerine de olumlu yönde katkı sağlamaktadır.

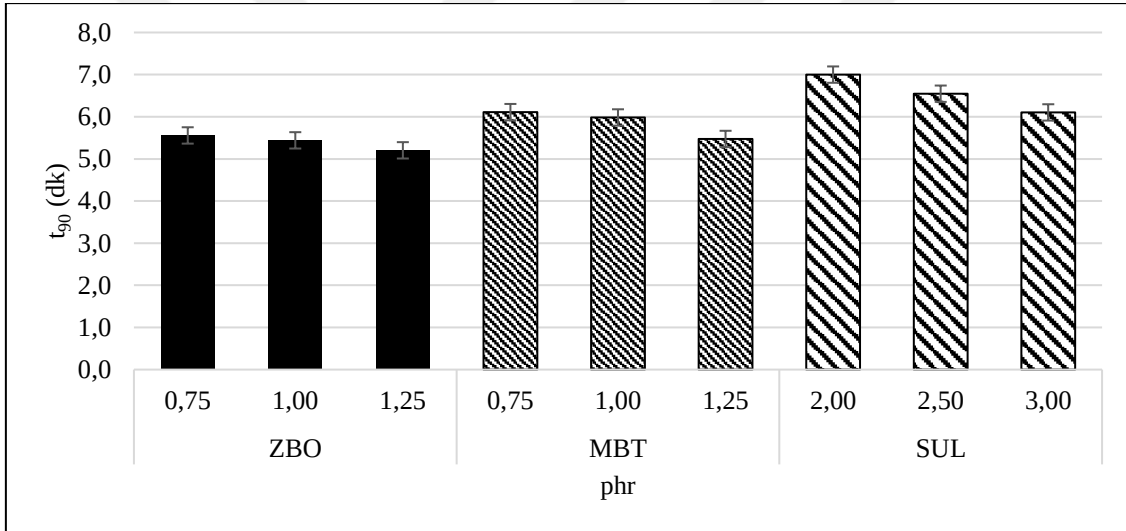


Şekil 4.63. Vulkanizasyon ajanı türü ve miktarının karışımların vulkanizasyon eğrisine etkisi

1,00 ve 1,25 phr MBT kullanılan plakalarda kusma (bloom) görülmüştür. Bu da MBT miktarının belirlenmesi için önemli bir kozmetik etkidir. ZBOP'nin ise MBT kadar etkili olmadığı görülmüştür. Optimum kür süresi olarak belirtilen, çapraz bağlanma reaksiyonunun %90'ının tamamlandığı süre olarak kabul edilen t_{90} değerlerinin ise yine vulkanizasyon ajanlarının miktarının artması ile azaldığı, çapraz bağlanma reaksiyonunun hızlandığı görülmüştür (Şekil 4.65).

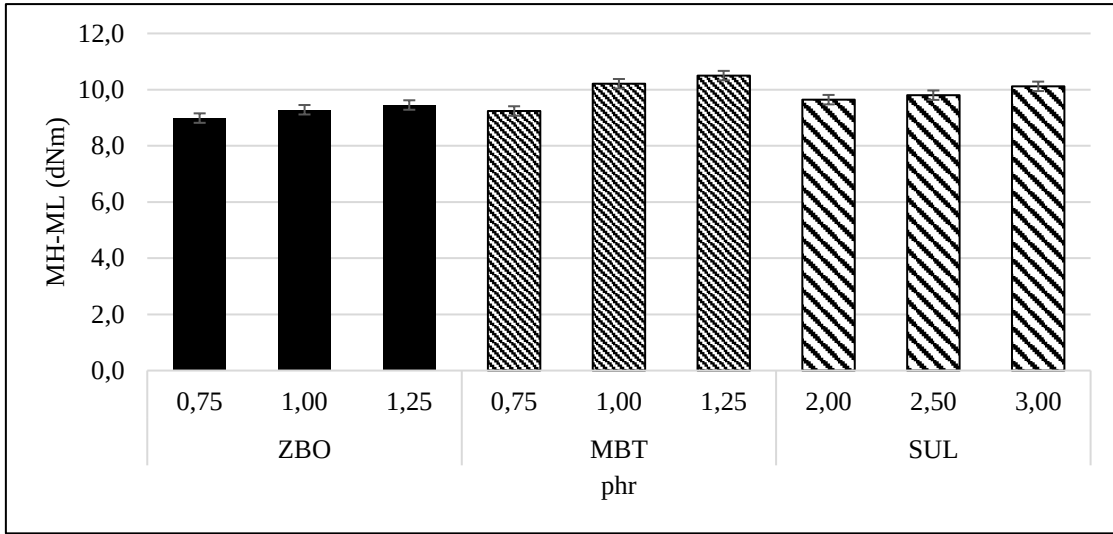


Şekil 4.64. Vulkanizasyon ajanı türü ve miktarının karışımların t_{s2} değeri üzerine etkisi



Şekil 4.65. Vulkanizasyon ajanı türü ve miktarının karışımların t_{90} değeri üzerine etkisi

t_{90} değerinin ZBOP içeren karışımlarda daha düşük olduğu, bu karışımlarda çapraz bağlanmanın %90'ına daha erken ulaşıldığı görülmüştür. MBT'nin etkinliğine karşın bu sonuç, şaşırtıcı olsa da MBT'nin çapraz bağ miktarının artırmasıyla reaksiyonda tamamlanacak açık uçların miktarını fazla olmasından dolayı bu sürenin MBT çalışılan karışımlarda ZBOP ile kıyaslandığında daha uzun olması beklenen bir durumdur. Bu sonucu Şekil 4.63'de verilen reometre grafiğindeki MH değerleri de doğrulamaktadır. Ayrıca Şekil 4.66'da verilen çapraz bağ miktarının bir ölçüsü olan MH-ML değerlerinin MBT içeren karışımların daha fazla olması da bu çıkarımı desteklemektedir.

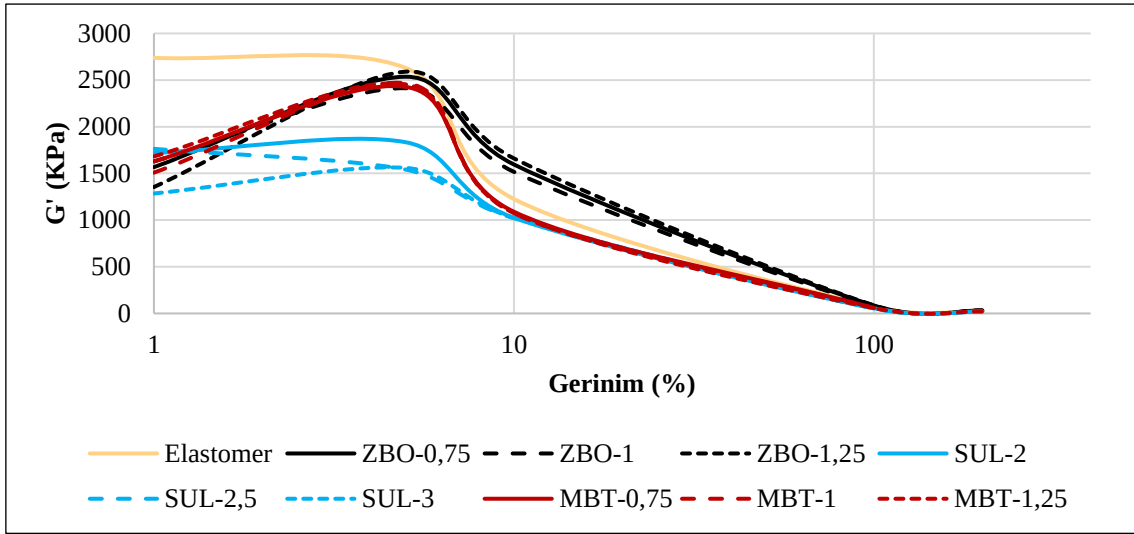


Şekil 4.66. Vulkanizasyon ajanı türü ve miktarının karışımların MH-ML değeri üzerine etkisi

4.4.3. RPA analizi

4.4.3.1. Gerinim Tarama

Bir önceki çalışma gruplarında olduğu gibi, gerinim tarama analizinde 40 phr silika ve 80 phr karbon siyahı ilavesinin, saf polimerdeki gibi, lineer elastik bölge göstermediği görülmüştür (Şekil 4.67). Silika ilavesinin 60 phr ve üzeri olduğu durumlarda ise lineer elastik bölgenin varlığı tespit edilmişti (bkz. Şekil 4.40). Bu çalışma grubunda beklenildiği üzere hızlandırıcı ilavesinin vulkanizasyon öncesi karışımların G' değerlerini etkilemediği görülmüştür. Bununla birlikte kükürt ilavesinin saf polimere kıyasla daha düşük değerlerde lineer elastik bölge gösterdiği görülmüştür. Bu bölgede karışımın depolama modülü kesme geriniminden bağımsız olduğu önceki bölümlerde bahsedilmiştir.

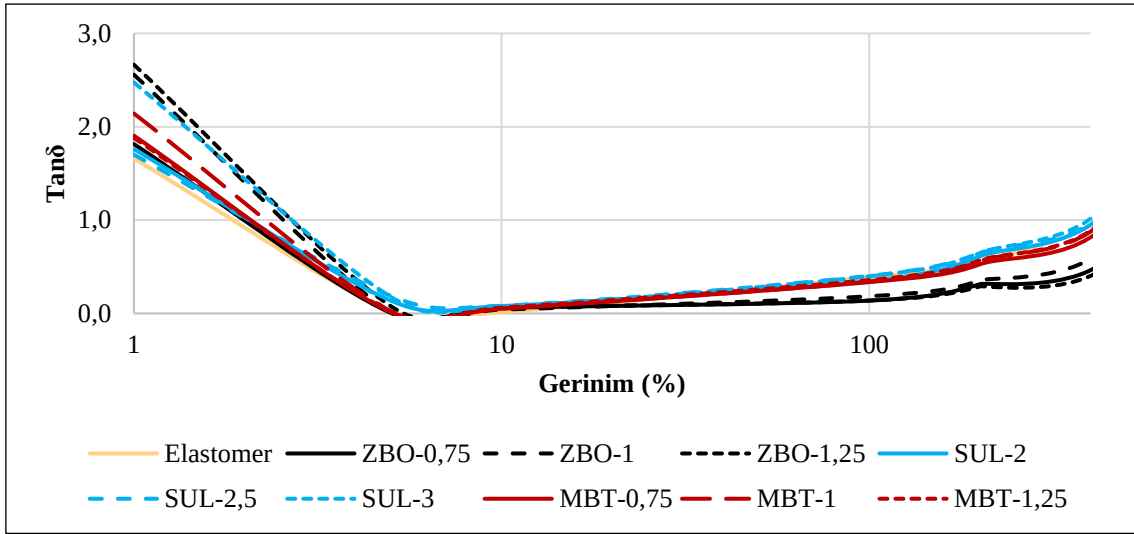


Şekil 4.67. Vulkanizasyon ajan türü ve miktarının gerinim tarama G' değeri üzerindeki etkisi

Daha önceki çalışma gruplarında 0,5 phr kükürt içeren karışımlarda bu bölgenin varlığı görülmemiştir. Artan kükürt miktarının polimer zincirlerinin birbiri üzerinden hareket etmesini kolaylaştığı sonucuna ulaşılabilir, ancak bu durumun daha detaylı incelenerek açıklanması gerekmektedir.

Şekil 4.68'de verilen grafikte görüleceği üzere karışımların $\tan\delta$ değerlerine bakıldığında hızlandırıcıların düşük gerinimlerde G' değerlerine etki etmemesine karşın yüksek gerinimlerde daha önceki çalışmalara kıyasla %600 gerinimlerde $\tan\delta$ değerlerinin daha fazla yükseldiği görülmüştür. Bu durum çapraz bağ oluşumunun başladığı gösterse de G' değerlerinde bunu destekleyecek veriler elde edilememiştir.

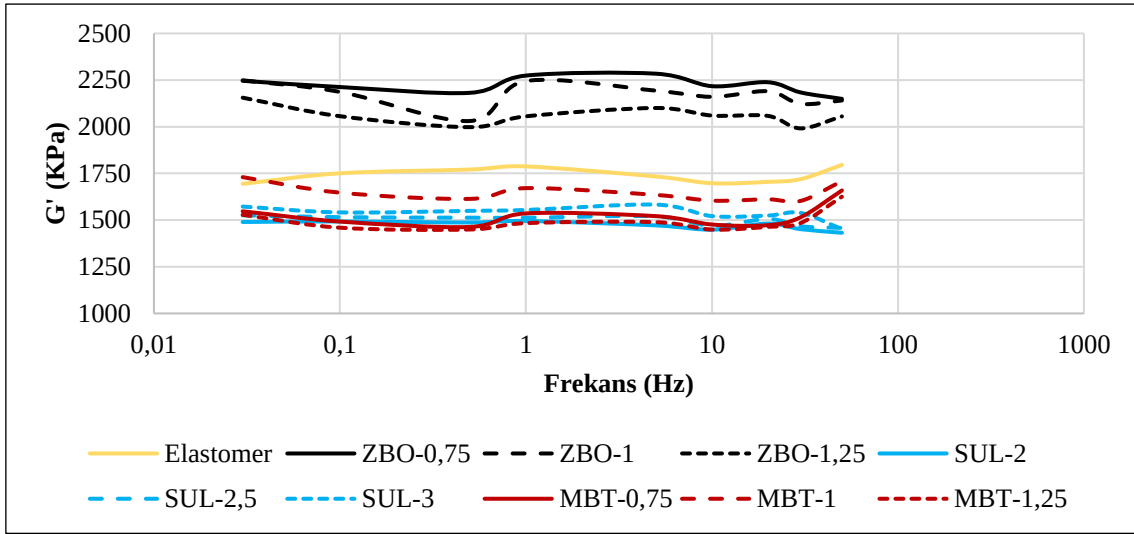
Sonuç olarak karışımın içeriğinde malzemelerin proses davranışına etkisinin incelendiği RPA cihazındaki gerinim tarama analizinde hızlandırıcıların proses sırasında aktifleşmediği ve proses güvenliğini etkilemediği görülmüştür.



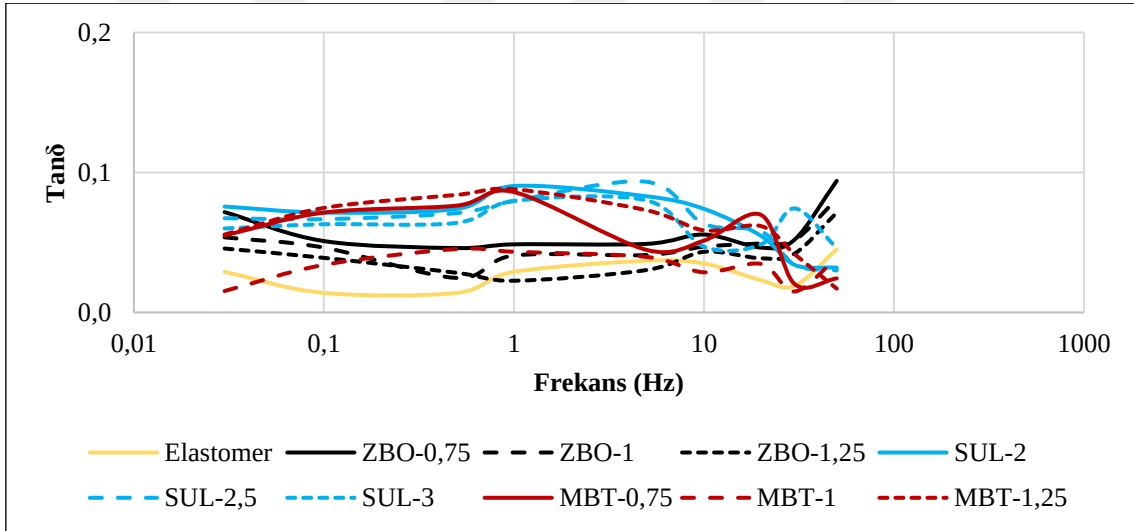
Şekil 4.68. Vulkanizasyon ajan türü ve miktarının gerinim tarama $\tan\delta$ değeri üzerindeki etkisi

4.4.3.2. Frekans Tarama

Yüksek frekanslardaki davranışın “zaman-sıcaklık süper pozisyonu” ilkesine göre karışımların düşük sıcaklıktaki davranışına ışık tuttuğu daha önceki bölümlerde bahsedilmişti. Buna göre Şekil 4.69 ve Şekil 4.70’de verilen grafikler göz önüne alındığında ZBOP miktarının arttırıldığı karışımların düşük sıcaklıklarda diğer MBT ve kükürt miktarının arttırıldığı karışımlara kıyasla G' değerlerinin daha yüksek olduğu yani daha sert bir yapıda olduğunu söylemek mümkündür. Bununla birlikte artan frekans değerlerinin G' ve $\tan\delta$ değerlerini değiştirmemesi bu malzemelerin miktarındaki artışın karışımların düşük sıcaklıktaki davranışını etkilemediği görülmüştür.



Şekil 4.69. Vulkanizasyon ajan türü ve miktarının frekans tarama G' değeri üzerindeki etkisi



Şekil 4.70. Vulkanizasyon ajan türü ve miktarının frekans tarama tanδ değeri üzerindeki etkisi

4.4.4. TGA analizi

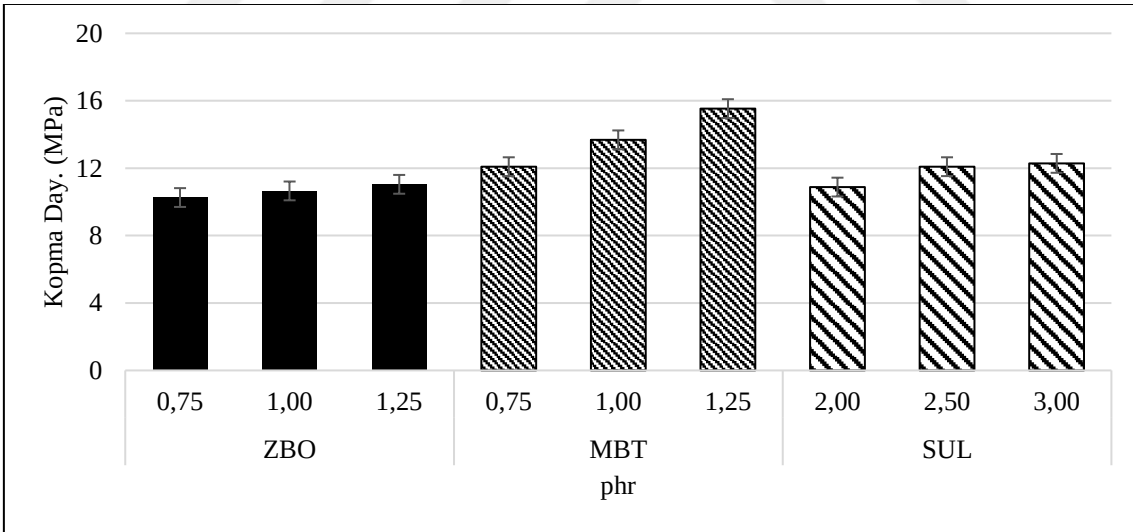
Vulkanizasyon ajanlarının karışımların termal dayanımlarına etkilerinin incelendiği TGA analiz sonuçlarında karışımların %50 bozunma sıcaklıkları Çizelge 4.10`da verilmiştir. Elde edilen bulgular neticesinde MBT ve kükürt miktarının karışımların %50 bozunma sıcaklıklarına etkisinin olmadığı ancak ZBOP çalışılan karışımlarda, %50 bozunma sıcaklıklarında artış meydana gelmiştir. Bu durumun sebebi olarak ZBOP`nin içerdiği silika ve çinko gösterilebilir.

Çizelge 4.10. 4. grup karışımların TGA analiz sonuçları

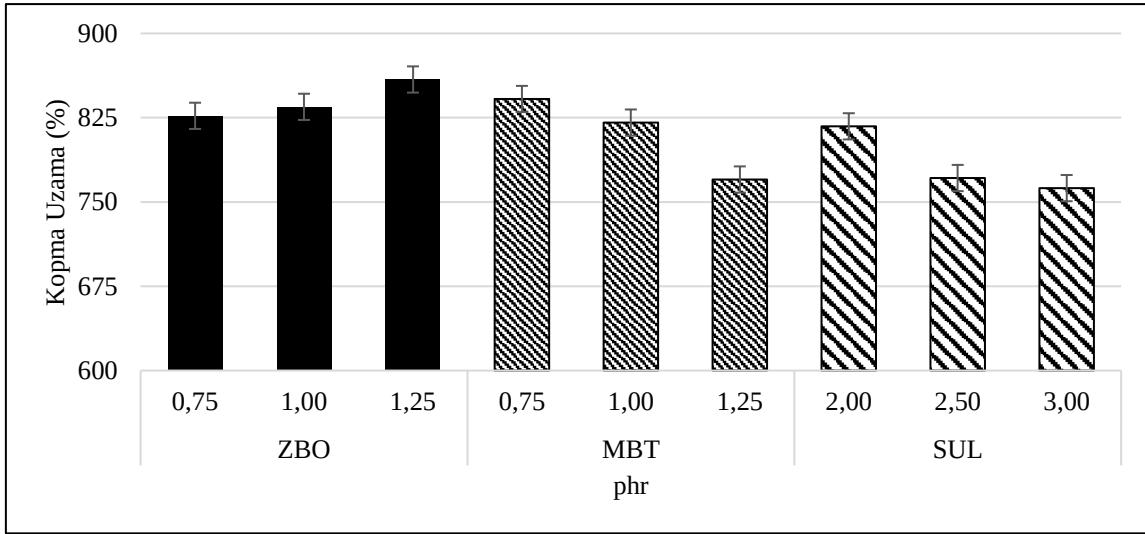
	ZBO- 0,75	ZBO- 1,00	ZBO- 1,25	MBT- 0,75	MBT- 1,00	MBT- 1,25	SUL- 2,00	SUL- 2,50	SUL- 3,00
%50 Bozunma Sic (°C)	482,10	484,70	485,20	473,20	475,10	474,70	474,60	475,20	474,40

4.4.5. Fiziksel sonuçlar

Bu çalışma grubundaki vulkanizatların kopma dayanımı, kopma uzama, sertlik, yırtılma dayanımı ve aşınma kaybı değerleri sırası ile Şekil 4.71, Şekil 4.72, Şekil 4.73, Şekil 4.74 ve Şekil 4.75`de verilmiştir. Şekil 4.66`de verilen MH-ML değerlerinin yorumlanması kısmında MBT içeren vulkanizatların daha fazla çapraz bağ oluşturduğu çıkarımı fiziksel sonuçlarla da desteklenmektedir. MBT miktarının artırıldığı vulkanizatların kopma dayanımı, sertlik ve yırtılma dayanımı değerleri çapraz bağ yoğunluğunun artması ile artarken kopma uzama değerleri de benzer şekilde azalma eğilimi göstermiştir. Ayrıca aşınma değerlerinde de bir miktar düşme gözlemlenmiştir.

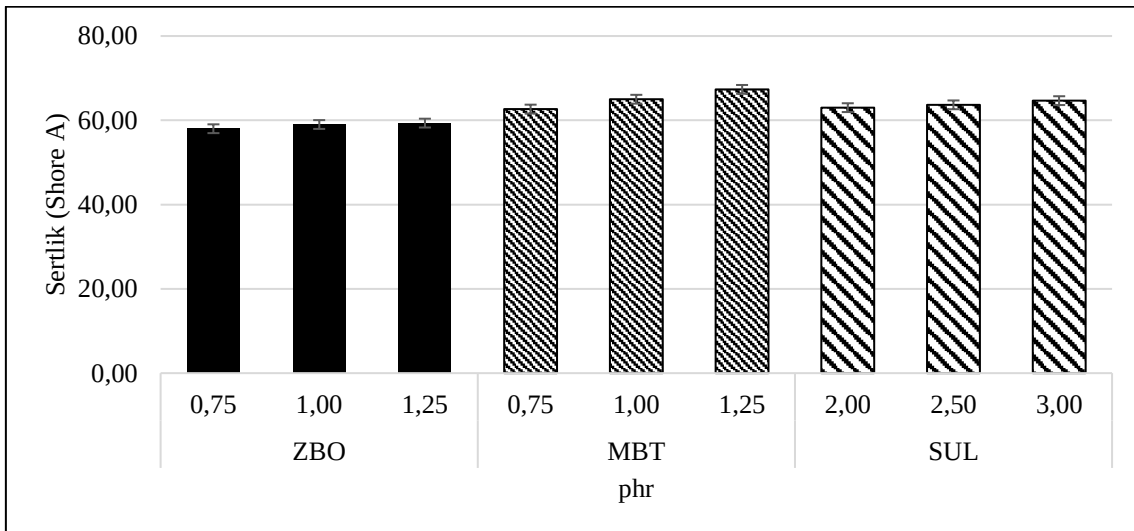
**Şekil 4.71.** Vulkanizasyon ajan türü ve miktarının kopma dayanımı değeri üzerindeki etkisi

Kükürt ve ZBOP miktarının çalışıldığı vulkanizatlarda ise MBT içeren vulkanizatlardaki sonuçlara paralel bulgular elde edilmiştir. Ek olarak ZBOP içeren vulkanizatlarda Şekil 4.71 ve Şekil 4.72`de gösterildiği üzere kopma dayanımı ile birlikte kopma uzama değerlerinde de artış gözlemlenmiştir.

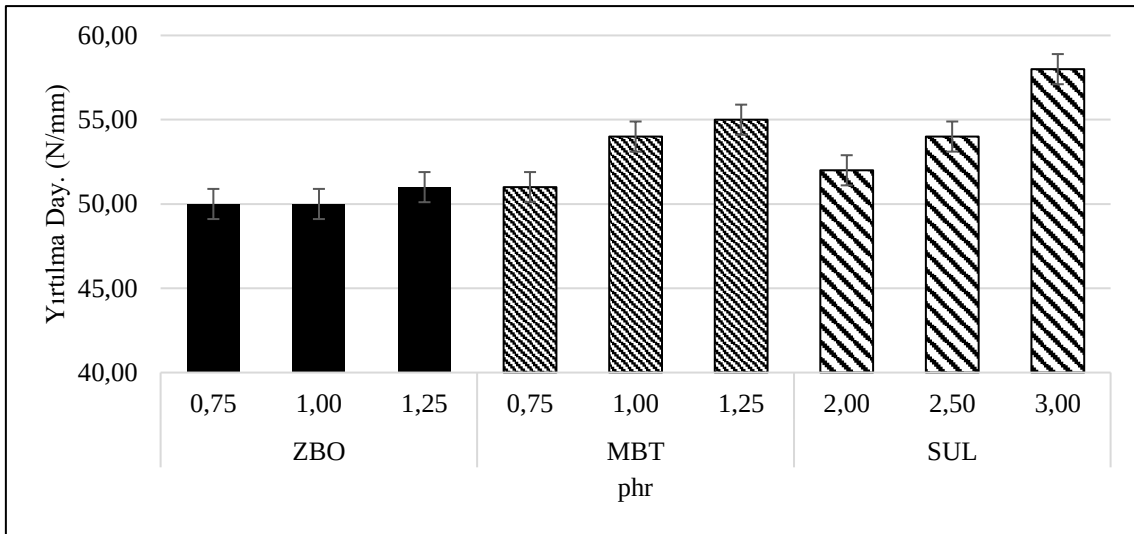


Şekil 4.72. Vulkanizasyon ajan türü ve miktarının kopma uzama değeri üzerindeki etkisi

Kopma dayanımı değerlerinde de görüldüğü üzere artan çapraz bağlayıcı ajanların çapraz bağ yoğunluğunu artırması nedeniyle vulkanizatların sertlik değerlerinde de bir miktar artış meydana gelmiştir (Şekil 4.73). Bununla birlikte artan çapraz bağ yoğunluğu yırtılma dayanımı değerlerini de önemli ölçüde arttırmıştır. Özellikle kükürt ilavesi ile yırtılma dayanımı oldukça yükselmiştir. MBT ilavesinin de yırtılma dayanım değerlerini yükselttiği görülmektedir. ZBOP ilavesi de yırtılma dayanımı bir miktar arttırmış ancak kükürt ve MBT ile kıyaslandığında daha düşük kalmaktadır (Şekil 4.74).

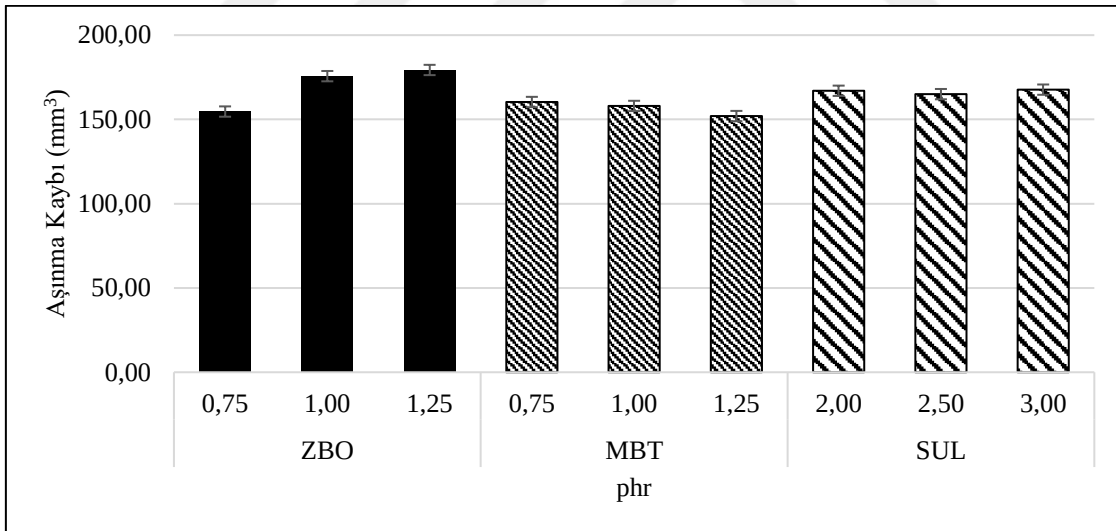


Şekil 4.73. Vulkanizasyon ajan türü ve miktarının sertlik değeri üzerindeki etkisi



Şekil 4.74. Vulkanizasyon ajan türü ve miktarının yırtılma dayanımı değeri üzerindeki etkisi

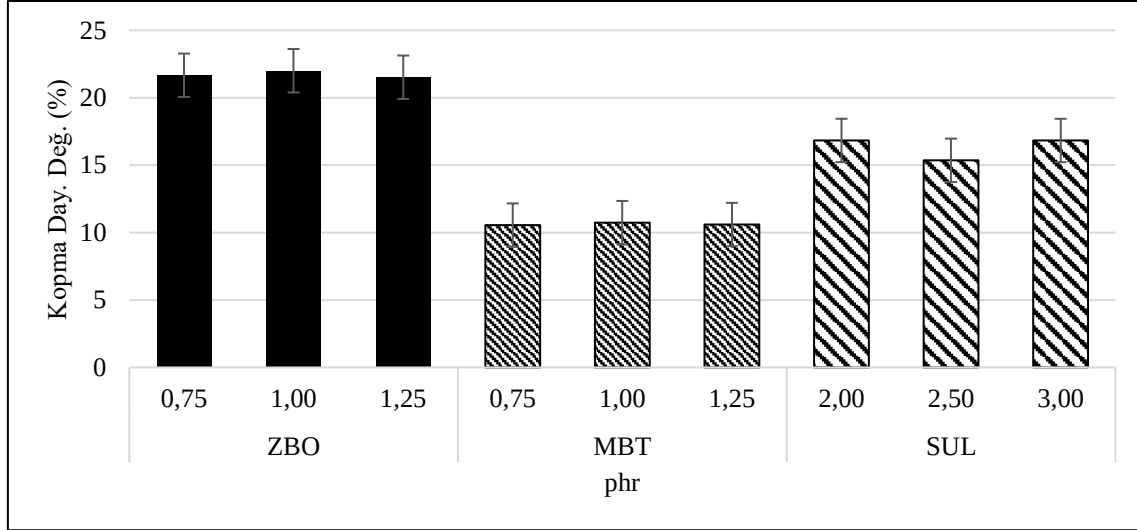
ZBOP miktarının çalışıldığı vulkanizatlar da ise diğer vulkanizatlarla kıyaslandığında Şekil 4.75’de verilen aşınma kaybı değerlerinin arttığı görülmektedir. Kükürt miktarının çalışıldığı vulkanizatlar da ise aşınma değerlerinde sistematik ve ciddi bir fark görülmemiştir.



Şekil 4.75. Vulkanizasyon ajan türü ve miktarının aşınma kaybı değeri üzerindeki etkisi

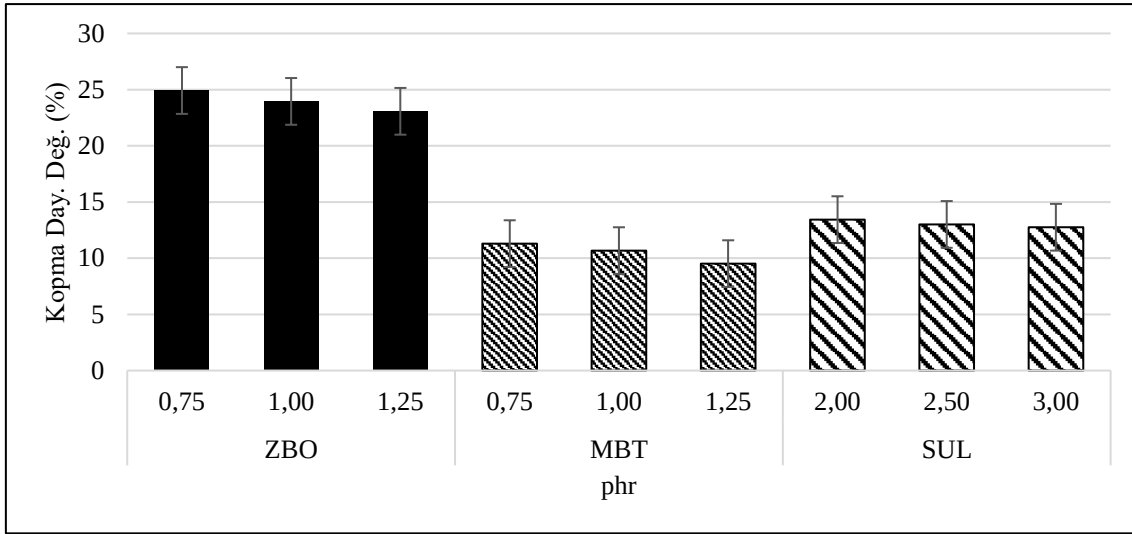
4.4.6. Yaşlandırma sonrası fiziksel özellikler

Yaşlandırma testleri önceki grup karışımlarda olduğu gibi ısı, etilen-glikol/su (EG/Su) ve dizel ortamlarında yapılmıştır. Vulkanizasyon ajan türü ve miktarının değişik koşullarda kopma dayanımı üzerine etkisi Şekil 4.76, Şekil 4.77 ve Şekil 4.78’de verilmiştir.



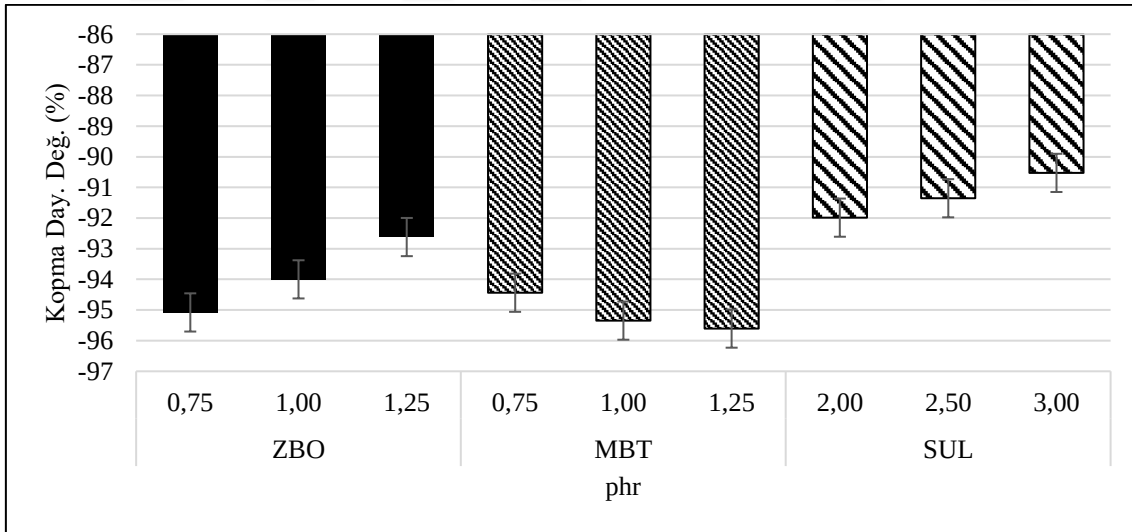
Şekil 4.76. Vulkanizasyon ajan türü ve miktarının ısı yaşlandırmada kopma dayanımı değişimine etkisi

Isıl yaşlandırma sonrası kopma dayanımındaki değişimlere bakıldığında MBT çalışılan vulkanizatlarda ısı ve EG/Su yaşlandırmaları sonrası değişimlerin azaldığı görülmüştür. Bunu takiben kükürt çalışılan vulkanizatlarda da bu ortamlardaki yaşlandırma sonrası değerlerin azaldığı elde edilen bulgular arasındadır. Yaşlandırma sonrası dayanım değişimlerinin azalmasında en az etki ZBOP çalışılan vulkanizatlarda görülmüştür. Buradan hareketle çalışılan oranlardaki hızlandırıcı türünün yaşlandırma sonrası mukavemet değişimine etkisi olduğu ancak çalışan miktarlardaki hızlandırıcıların bu değişim için hesaplanan oranların artmasına belirgin bir şekilde etki etmediği görülmüştür.



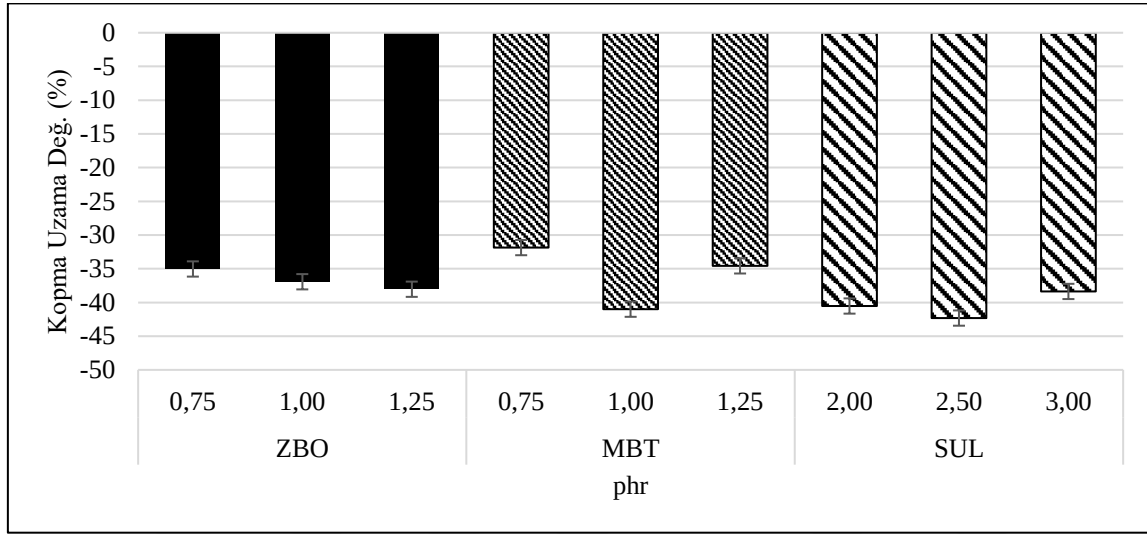
Şekil 4.77. Vulkanizasyon ajan türü ve miktarının EG/Su yaşlandırmada kopma dayanımı değişimine etkisi

Bir önceki çalışma gruplarında görüldüğü üzere bu grupta da ısı ve EG/Su yaşlandırma sonrası mukavemet değişimi pozitif yönde artarken dizel yaşlandırma sonra mukavemet değişimlerinin negatif yönde olduğu görülmüştür. Bu durumda polimer matrisin dizele dayanımı olmamasının etkisi daha önce de belirtilmiştir.



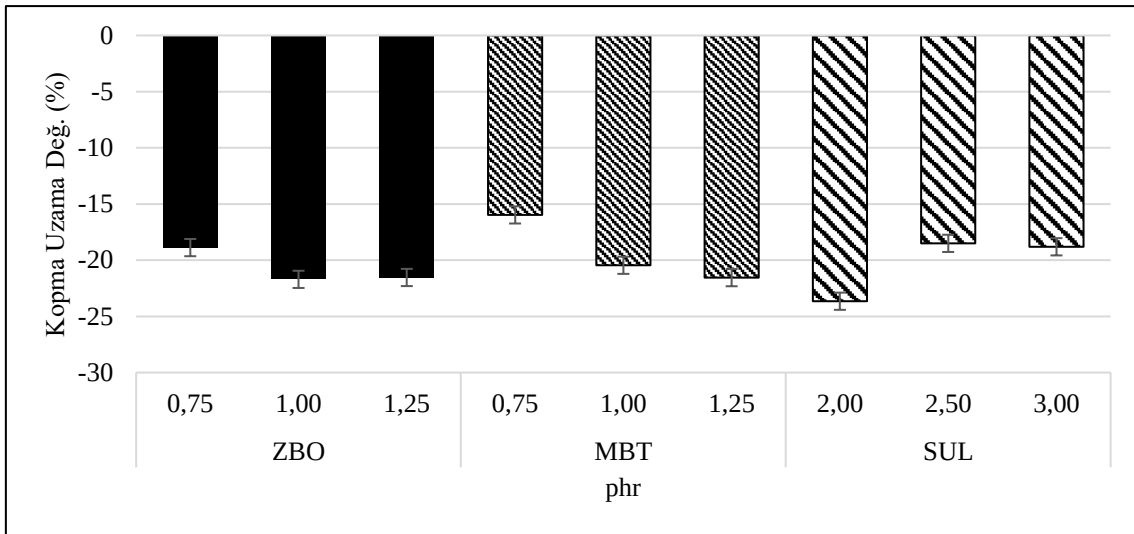
Şekil 4.78. Vulkanizasyon ajan türü ve miktarının dizel yaşlandırmada kopma mukavemeti değişimine etkisi

Şekil 4.79, Şekil 4.80 ve Şekil 4.81`de verilen ısı ve sıvılarda yapılan yaşlandırma sonrasındaki kopma uzama değerlerinin değişimleri incelendiğinde kopma mukavemeti değişimlerine benzer sonuçlar elde edilmiştir. Yaşlandırma sonrası uzama değişimlerine çalışılan hızlandırıcı türlerinin ve kükürtün belirlenen miktarlarda belirgin bir şekilde etki etmediği görülmüştür. Bununla MBT çalışılan vulkanizatlardaki uzama miktarlarındaki değişimin diğer vulkanizatlara oranla daha az olduğu gözlemlenmiştir.

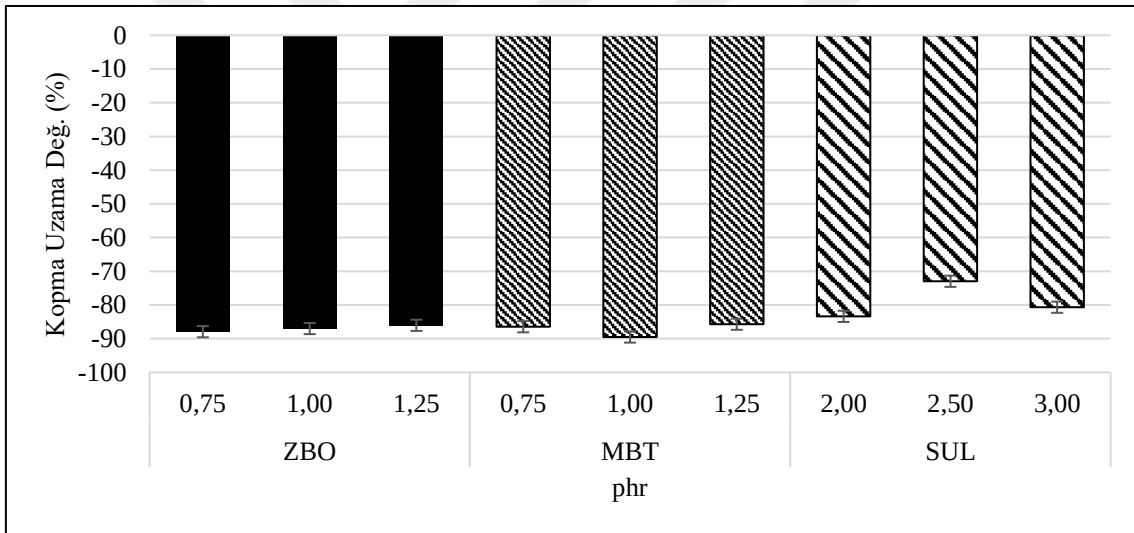


Şekil 4.79. Vulkanizasyon ajan türü ve miktarının ısı yaşlandırmada kopma uzama değişimine etkisi

Polimer matrisin yaşlandırma ortamına karşı dayanımının olmadığı dizel yaşlandırma sonrası uzama değişimlerinin ısı ve EG/Su yaşlandırmaları sonrasındaki değişimler ile kıyaslandığında daha fazla olduğu bu çalışma grubunda da gözlemlenmiştir. Isıl yaşlandırmalar ile EG/Su yaşlandırmalar kıyaslandığında ise kopma mukavemeti değişimlerinde görülmeyen bir durum, kopma uzama ve sertlik değişimlerinde görülmüştür. Tıpkı diğer grup karışımlarda olduğu gibi EG/Su yaşlandırmalarındaki uzama ve sertlik değişimleri ısı yaşlandırma sonrası değişimlerden daha düşüktür. Bu durum ısı yaşlandırma sırasında polimer zincirlerinin daha fazla etkiye maruz kaldığını, mukavemet, uzama ve sertlik değerlerinde değişimlere bakılarak vulkanizatlarda ısı yaşlandırma esnasında daha fazla çapraz bağ oluşturduğunu göstermektedir.



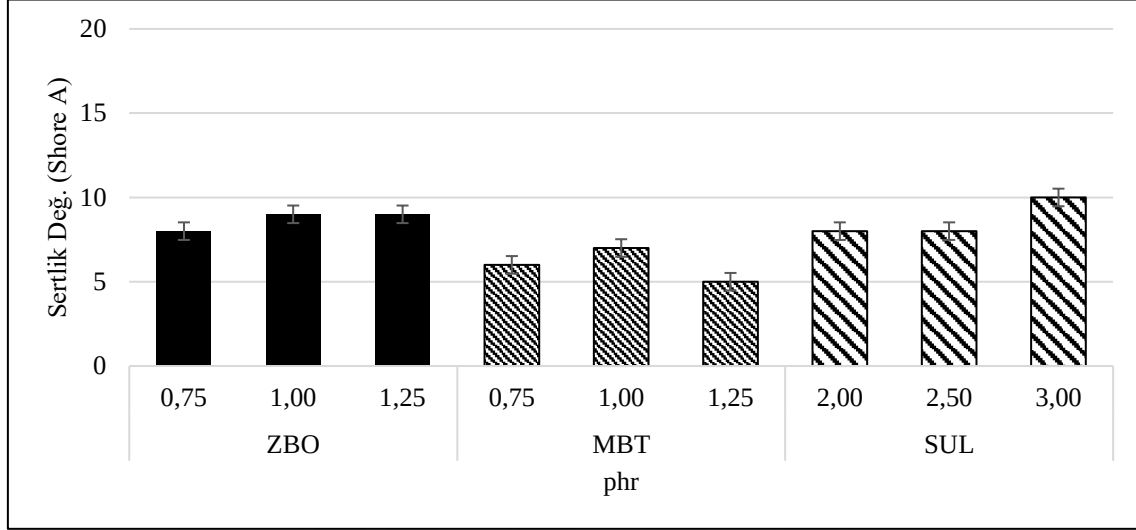
Şekil 4.80. Vulkanizasyon ajan türü ve miktarının EG/Su yaşlandırmada kopma uzama değişimine etkisi



Şekil 4.81. Vulkanizasyon ajan türü ve miktarının dizel yaşlandırmada kopma uzama değişimine etkisi

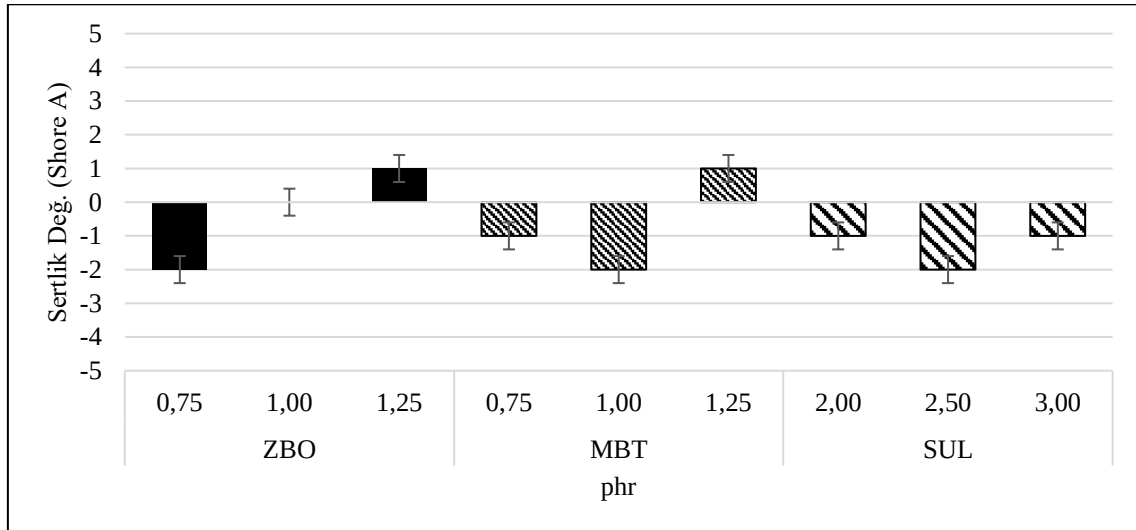
Isıl ve sıvılardaki yaşlandırma sonrası sertlik değişimlerinin verildiği Şekil 4.82, Şekil 4.83 ve Şekil 4.84 göz önüne alındığında vulkanizasyon ajan türü ve miktarının bu değerler üzerinde etkili olduğu ancak bu etkide polimer matrisin dayanımının da önemli olduğu görülmüştür. 0,75 phr ZBOP içeren vulkanizatlarda ısıl yaşlandırma sonrası sertlik değişim değeri 8 Shore A olarak ölçülürken 1,00 ve 1,25 phr ZBOP içeren vulkanizatlarda bu değişim 9 Shore A olarak ölçülmüştür. 0,75 phr MBT içeren vulkanizatlarda ise ısıl yaşlandırma sonrası sertlik değişimi 6 Shore A olarak ölçülürken, 1,00 phr MBT içeren vulkanizatlarda 7 Shore A, 1,25 phr içeren vulkanizatlarda ise 5 Shore A olarak ölçülmüştür. Kükürt ilavesinin de ısıl yaşlandırma sürecinde sertlik değişimini arttırdığı görülmektedir. 2

ve 2,5 phr kükürt içeren karışımlarda sertlik değerlerinin 8 Shore A arttığı, 3 phr kükürt içeren vulkanizatlarda ise 10 Shore A artış söz konusudur.



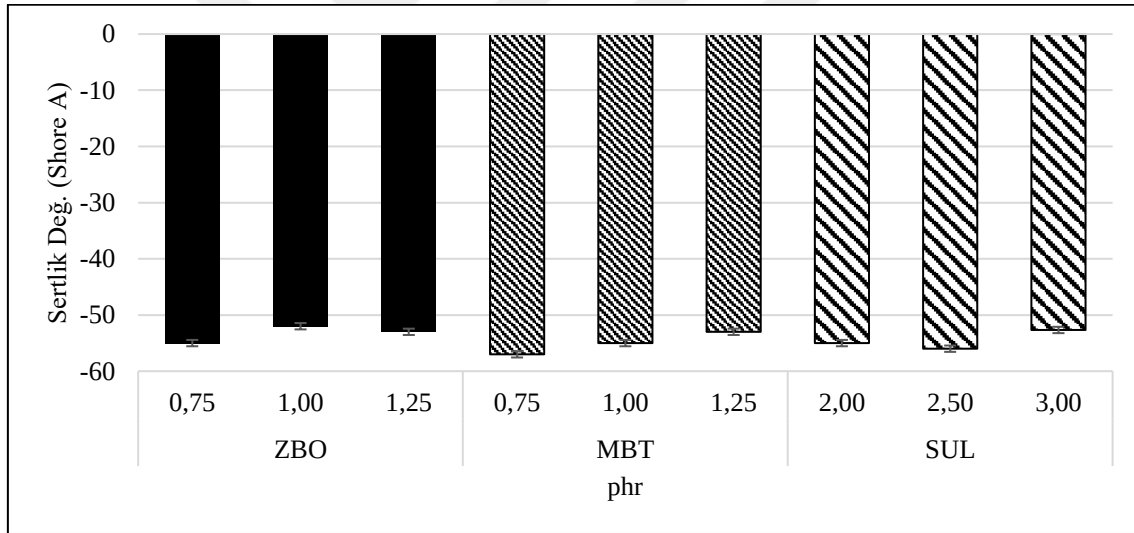
Şekil 4.82. Vulkanizasyon ajan türü ve miktarının ısıtılarda sertlik değişimine etkisi

EG/Su yaşlandırmaları sonrasında sertlik değişimlerinde kayda değer bir artış gözlenmemiştir. Bu da yukarıda belirtildiği üzere polimer matrisin yaşlandırma etkisine karşı gösterdiği direncin vulkanizasyon ajanlarının etkilerinden daha önemli olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.83. Vulkanizasyon ajan türü ve miktarının EG/Su yaşlandırmada sertlik değişimine etkisi

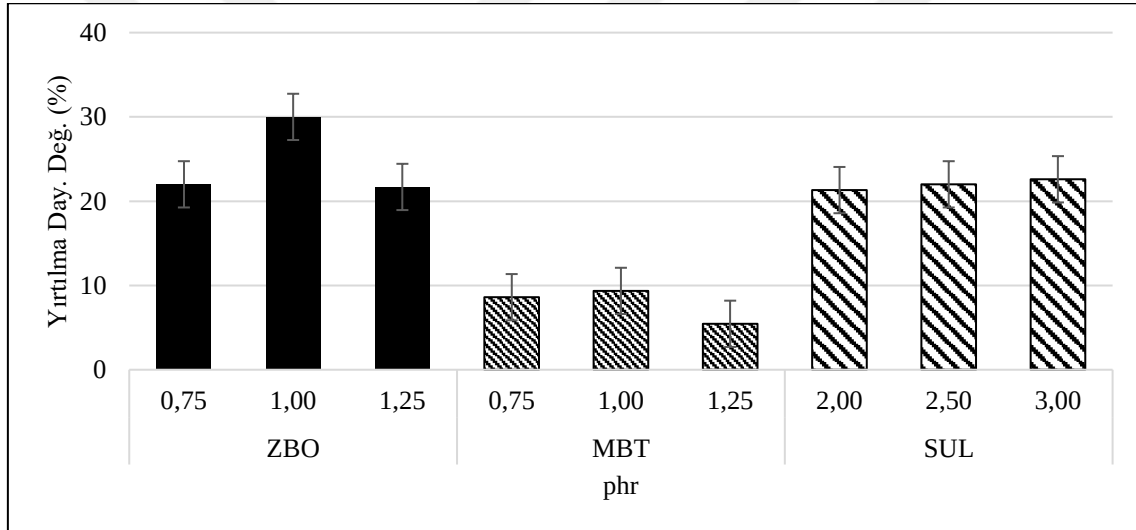
Dizel yaşlandırma süreci sonunda sertlik değişimlerinin gösterildiği Şekil 4.84`de de görüleceği üzere süreç sonunda meydana gelen değişimlerde vulkanizasyon ajanının ve miktarının dolayısıyla çapraz miktarının vulkanizatların dizel ortamdaki sertlik değişim davranışını değiştirdiği görülmektedir. 0,75 phr ZBOP içeren vulkanizatlarda sertlik değişimi 55 Shore A olarak ölçülürken, 1,00 ve 1,25 phr ZBOP içeren vulkanizatlarda bu değer sırasıyla 52 ve 53 Shore A olarak ölçülmüştür. MBT`nin 0,75, 1,00 ve 1,25 phr ilavelerinde sertlik değişimlerinin lineer bir azalma göstermekte ve sırasıyla 57, 55 ve 53 Shore A olarak ölçülmektedir. Kükürt ilavesiyle sertlik değerlerindeki değişimlere bakıldığında 2,0, 2,5 ve 3,0 phr kükürt ilavelerinde sertlik değişim değerlerinin sırasıyla 55, 56 ve 53 ölçüldüğü görülmektedir. Bu noktada vulkanizatların etkilerinin kendi içlerinde değişiklik göstermesine karşın çalışılan oranlarda dizel ortamdaki sertlik değerlerinde dramatik bir farklılık göstermemişlerdir.



Şekil 4.84. Vulkanizasyon ajan türü ve miktarının dizel yaşlandırmada sertlik değişimine etkisi

Şekil 4.85`de verilen ısıtılma sonrası yırtılma dayanım değerlerinde meydana gelen değişimler incelendiğinde MBT miktarının artmasıyla birlikte yırtılma dayanımlarında da değişimlerin azaldığı görülmektedir. Aynı miktarlarda ZBOP ve MBT içeren vulkanizatlar karşılaştırıldığında MBT`nin etkisi net olarak görülmektedir. 0,75 phr ZBOP içeren vulkanizatlarda yırtılma dayanım değişim %22 olarak hesaplanırken, 0,75 phr MBT içeren vulkanizatlarda bu oran %9 olarak ölçülmüştür. Başlangıç yırtılma dayanımlarında belirgin bir fark olmamasına karşın yaşlandırma sonrası MBT`nin daha etkili bir yaşlanma karşıtı ajan olduğu ortaya çıkmaktadır. 1,00 ve 1,25 phr ajan içeren

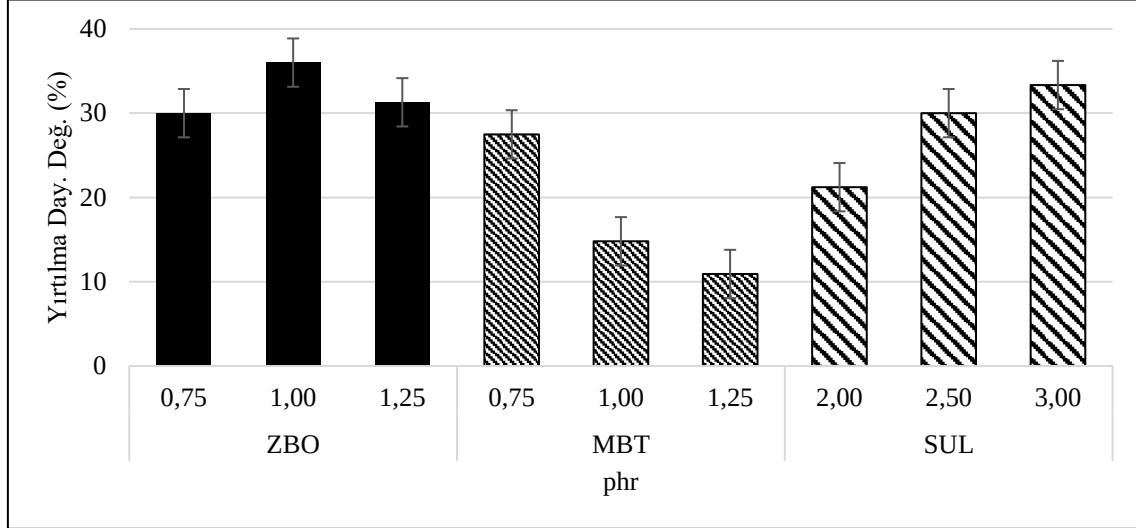
vulkanizatlarda da benzer durum söz konusudur. ZBOP içeren vulkanizatlarda değişimler sırasıyla %30 ve %22 olarak ölçülürken MBT içeren vulkanizatlarda bu oranlar %9 ve %5 olarak hesaplanmıştır. Miktar artışıyla birlikte önce artan daha sonrasında azalan bu değişimler açık uçların miktarının önce artması ve daha sonrasında miktarın daha da artmasıyla vulkanizasyon reaksiyonunun daha etkili olması ve matrisin daha yoğun bir çapraz bağa kavuşması sonucu yaşlanma dayanımının artmasıyla açıklanabilir. Kükürt ilavesinde ise daha farklı bir tablo ortaya çıkmaktadır. Kükürt miktarının artmasıyla yırtılma dayanım değerlerinin yükseldiği ve değişimin arttığı görülmektedir. Bu da polimer zincirlerinin ortamda kalan kükürtlerle ısıtılma sürecinde de çapraz bağlanmaya devam ettiğinin bir göstergesi olarak yorumlanmaktadır.



Şekil 4.85. Vulkanizasyon ajan türü ve miktarının ısıtılma dayanımı değişimine etkisi

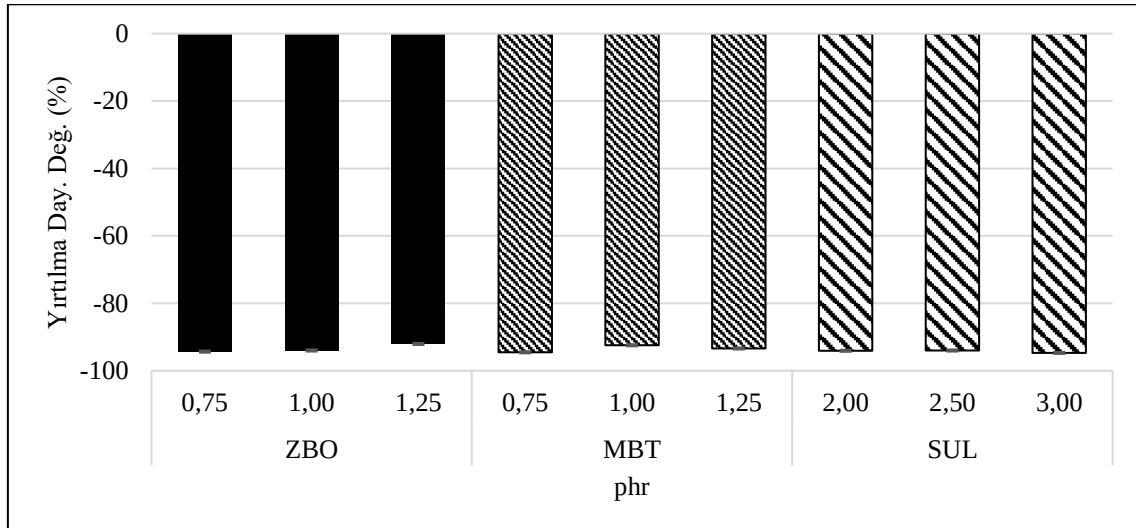
Şekil 4.86`da verilen EG/Su yaşlandırmaları sonrası yırtılma dayanımındaki değişimlere bakıldığında ise ZBOP`nin etkisinin ısıtılma dayanımlardaki gibi olduğu ancak EG/Su ortamında yırtılma dayanımındaki değişimin arttığı görülmektedir. 0,75 phr ZBOP ve MBT içeren vulkanizatlar karşılaştırıldığında değişimler sırasıyla %30 ve %27 olarak ölçülürken, 1,00 phr`da ZBOP içeren vulkanizatlarda %36 olarak ölçülen değişim aynı miktarda MBT içeren vulkanizatlarda %15 olarak ölçülmüştür ve MBT miktarının 1,25 seviyelerine çıkarılması neticesinde bu oran %11 seviyesine düşerken ZBOP içeren vulkanizatlarda ancak %31 seviyesine kadar düşmektedir. Kükürt ilavesinin değerlere etkisi ısıtılma sürecinde olduğu gibi ancak daha belirgin ve nispeten yüksek olarak ölçülmüştür.

Kükürt miktarının 2 phr'dan 2,5 ve 3 phr'a çıkarılmasıyla %21 olarak ölçülen değişim sırasıyla %30 ve %33 seviyelerinde çıkmıştır.



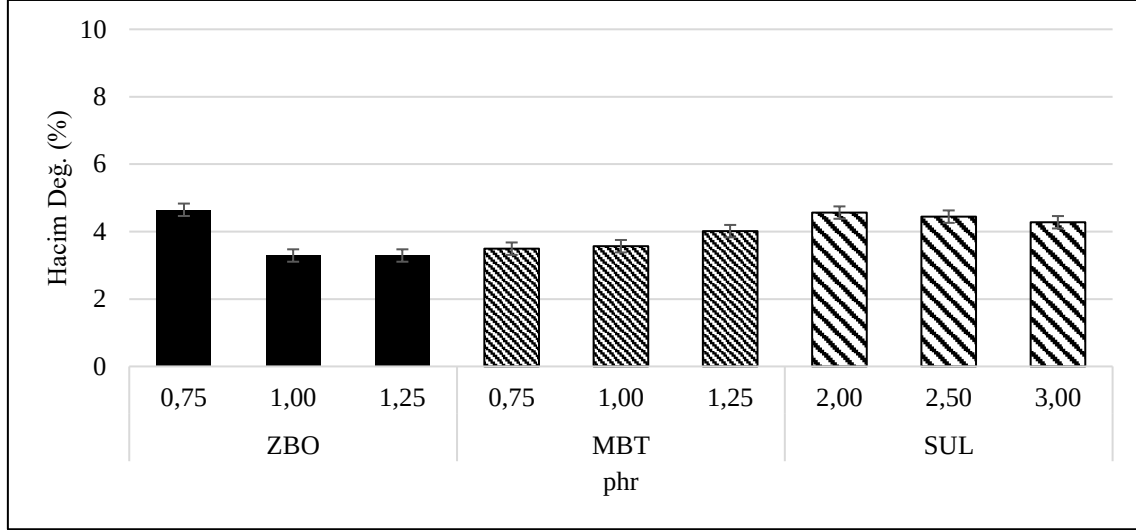
Şekil 4.86. Vulkanizasyon ajan türü ve miktarının EG/Su yaşlandırmada yırtılma dayanımı değişimine etkisi

Dizel yaşlandırma sonrası yırtılma dayanımındaki değişimler Şekil 4.87`de verilmiştir. Dramatik bir düşüşün görüldüğü yaşlandırma sonuçlarında vulkanizatların matrisin yırtılma dayanımına katkı sağlamadığı görülmüş ve %95 seviyelerinde değişimler ölçülmüştür.



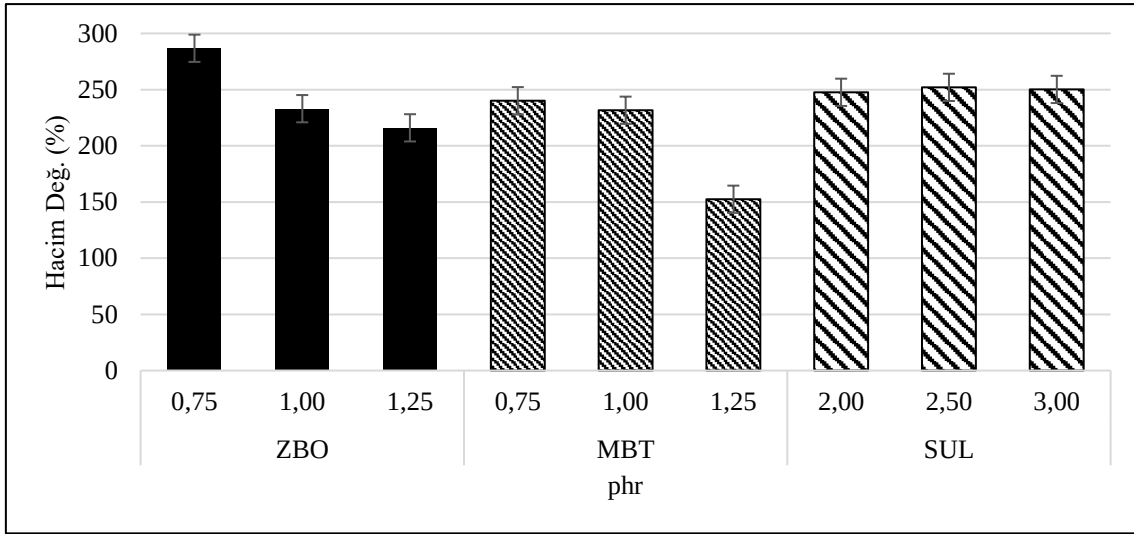
Şekil 4.87. Vulkanizasyon ajan türü ve miktarının dizel yaşlandırmada yırtılma dayanımı değişimine etkisi

Vulkanizatların EG/Su ve dizel yaşlandırma sonrası hacim değişim grafikleri sırasıyla Şekil 4.88 ve Şekil 4.89'da verilmiştir. Polimer matrisin yaşlandırma ortamına karşı dayanımı olduğu durumlarda hacim değişim değerlerinin %5'lerin altında olduğu görülmüştür.



Şekil 4.88. Vulkanizasyon ajan türü ve miktarının EG/Su yaşlandırmada hacim değişimine etkisi

Bununla birlikte polimer matrisin dayanımının oldukça düşük olduğu dizel yaşlandırma sonrası hacim değişimlerine bakıldığında ise ZBOP ve MBT hızlandırıcılarının artışının hacim değişiminin azalmasında önemli bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Kükürt miktarında değişimin ise dizel yaşlandırma sonrası hacim değişimlerine etki etmediği sonucuna ulaşılmıştır. Özellikle MBT miktarının 1,00 phr'dan 1,25 phr'a çıkarılmasıyla hacim değişimi %232'den %152'ye düşerek yaklaşık olarak %35'lik bir azalma göstermiştir. Benzer durum, ZBOP miktarının 0,75 phr'dan 1,00 phr'a çıkarıldığında da görülmüş ve hacim değişiminde yaklaşık olarak %20'lik bir azalma meydana gelmiştir.



Şekil 4.89. Vulkanizasyon ajan türü ve miktarının dizel yaşlandırmada hacim değişimine etkisi

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yenilenebilir kaynak kökenli EPDM elastomeri kullanılarak nitrozamin içermeyen/oluşturmayan kauçuk formülasyonlarının geliştirilmesi ve karakterizasyonu amacıyla ile hazırlanan bu tez kapsamında petrol kökenli ve yenilenebilir kaynak kökenli EPDM elastomerlerinin reolojik, fiziksel ve yaşlanma sonrası özellikleri karşılaştırılmış, N326, N550 ve N660 karbon siyahlarının, çöktürülmüş silika, kaolin ve talk dolgularının, ZBOP, MBT ve kükürt çapraz bağlayıcı ajanların miktarının yenilenebilir kaynak kökenli EPDM elastomer ile hazırlanmış karışımların reolojik, fiziksel ve yaşlandırma sonrası özelliklerine etkisi mercek altına alınmıştır. Reolojik testler kapsamında ML, MH, t_{s2} , t_{90} parametreleri MDR cihazı kullanılarak, viskozite parametresi viskozite cihazı kullanılarak, G' , $\tan\delta$ parametreleri farklı gerinim ve frekanslarda RPA cihazı kullanılarak analiz edilmiştir. Fiziksel testler kapsamında kopma dayanımı, kopma uzama, yırtılma dayanım parametreleri çekme cihazı kullanılarak, sertlik değerleri durometre cihazı kullanılarak, aşınma değerleri ise döner diskli aşınma tamburu kullanılarak ölçülmüştür. Yaşlandırma testleri kapsamında ısıtıl yaşlandırmalar etüv cihazı kullanılarak 100 °C`de 168 saat boyunca, etilen-glikol/su yaşlandırmaları 80 °C`de 168 saat boyunca, dizel sıvısındaki yaşlandırmalar ise 40 °C`de 48 saat boyunca yapılmıştır.

Reolojik, fiziksel ve yaşlandırma testlerinin sonuçlarına bakıldığında petrol kökenli EPDM kauçuğu ile yenilenebilir kaynaklardan elde edilen EPDM kauçuğu arasında fark gözlemlenmemiş ve benzer özelliklere sahip oldukları raporlanmıştır. Bu kapsamda petrol kökenli elastomerin yenilenebilir kaynak kökenli EPDM ile değiştirilmesi için reçetede müdahaleye gerek olmadığı görülmüştür.

İkinci grup karşılaştırma testlerinde farklı tanecik boyutuna dolayısıyla farklı yüzey alanlarına sahip N326, N550 ve N660 karbon siyahlarının reolojik özelliklere farklı şekillerde etki ettiği gözlemlenmiştir. Karbon siyahının reçete içerisindeki miktarı arttıkça, uygulanan kuvvete karşı direnç artmıştır. Bununla birlikte karbon siyahı miktarı ile ML arasındaki ilişkinin karbon siyahı türüne göre de değiştiği görülmüştür. N326 miktarının ML değerini, N660`dan daha fazla arttırması ve N550`nin bu ikisi arasında değer vermesinin sebebi, yüzey alanına bağlı olarak karbon siyahının elastomer matrisle etkileşiminin farklılaşması olduğundan bahsedilmiştir. ML ve viskozite ilişkisi de ortaya konmuş; ML ve

viskozite ilişkisinin üç karbon siyahı için de farklı olmasının sebebinin karbon siyahının yapı özelliği olduğu düşünülmüştür. Karbon siyahının elastik olmayan doğası nedeniyle MH değerlerinin karbon siyahı miktarı ile arttığı görülmüştür. Ayrıca MH-sertlik ilişkisi de burada ele alınmış ve artan MH değerlerinin sertliklerindeki artışla paralel olduğu bulgular arasında yerini almıştır. MH-ML değerleri incelediğinde, N326 ve N550'nin bu değeri daha fazla arttırdığı, N660'ın ise bu değeri belirgin bir şekilde değiştirmedeği gözlemlenmiştir. N326 ve N550'nin bu davranışı, vulkanizasyon sırasında polimer ile daha fazla bağ kurduklarının bir göstergesi olarak yorumlanmıştır. t_{s2} değeri hem karbon siyahı miktarının artmasıyla hem de karbon siyahı yüzey alanının artmasıyla azalmıştır. Aynı durum t_{90} değerlerinde de görülmüştür. 120 phr karbon ilavesinden sonra t_{90} değerlerinde karbon siyahının yüzey alanının farklı olmasının sonuçları etkilemediği görülmüştür. Düşük gerinimlerde yüzey alanı yüksek karbon siyahı ilavesi G' değerini arttırmıştır. Beklenilenin aksine saf polimerin G' değeri, düşük yüzey alanına sahip karbon siyahı ilave edilmiş karışımdan yüksek çıkmıştır. $\tan\delta$ değerlerinin düşük gerinimlerdeki değişimi incelendiğinde, düşük gerinimlerde, düşük yüzey alanına sahip karbon siyahı ilave edilmiş karışımların $\tan\delta$ değerinin saf polimerden yüksek olduğu, yüksek yüzey alanına sahip karbon siyahı ilave edilmiş karışımların $\tan\delta$ değerlerinin ise saf polimerin $\tan\delta$ değerinden düşük olduğu görülmüştür. Artan gerinim değerlerinde tüm karışımların ve saf polimerin G' ve $\tan\delta$ değerlerinin birbiri üzerine çakışmıştır, bu durum proses sırasında benzer davranış göstereceklerinin göstergesi olarak yorumlanmıştır. N550 karbon siyahı, N660 ve N326'dan daha düşük G' değeri vermiş, bu da düşük hızlardaki ekstrüzyonun daha kolay olduğunu göstermiştir. Artan karbon siyahı yüzey alanının polimer-karbon siyahı etkileşimini arttırdığı ve buna paralel olarak kopma dayanımının da arttığı görülmüştür. Karbon siyahı yüzey alanının artması kopma uzama değerini arttırmıştır. Bu durumun karbon siyahının polimer zincirleri arasında fiziksel bir bağ oluşturması sonucu olduğu düşünülmüştür. Ancak artan karbon siyahı miktarı karışımın viskoz davranışını azaltarak uzama değerlerinde azalmaya neden oluştur. Artan karbon siyahı miktarı karışımların sertlik değerlerini de arttırmıştır. Artan karbon siyahı yüzey alanının yırtılma dayanım değerini arttırdığı ancak artan miktarın yırtılma değerlerinde azalmaya neden olduğu görülmüştür. Artan karbon siyahı miktarı aşınma dayanımını da düşürmüştür. Tüm karışımların kopma dayanımı ve sertlik değerlerinde, ısı ve EG/Su yaşlandırmaları sonrası artış meydana gelmiştir. Bu durumun sebebi olarak maruz kalının sıcaklığın matriste çapraz bağlanmamış uçları harekete geçirerek çapraz bağ miktarını arttırdığından bahsedilmiştir. Aynı şekilde artan çapraz bağ

miktarı malzemenin viskoz yapısını azalttığından uzama ve yırtılma dayanımı değerlerinde düşüş meydana gelmiştir. Dizelde yapılan yaşlandırmalarda, dizelin sahip olduğu yüksek polarite, EPDM polimerleri ile olan dipol-dipol etkileşimlerini arttırarak polimerin içerisine nüfuz etmekte ve mekanik özellikleri düşürmektedir.

Üçüncü çalışma grubunda çöktürülmüş silika, kaolin ve talk dolgularının etkileri incelenmiştir. Silika ile kıyaslandığında, kaolin ve talk içeren karışımların ML ve MH değerlerinde önemli ölçüde artış meydana gelmemiştir. Silika içeren karışımların daha yüksek ML değeri vermesi, taneciklerinin birbirleri ile daha güçlü etkileşim kurduğunu göstermektedir. Bununla birlikte tanecikleri arasında daha zayıf bağ olan kaolin ve talkın, düşük ML değeri vermesi ise yüzey alanının azlığı ile açıklanmıştır. Ayrıca, kavrulma süresi (t_{s2}) aynı miktarda silika içeriğiyle kıyaslandığında, kaolin ve talk kullanımı ile dramatik bir şekilde uzamış; bu durum proses güvenliğinin ve işlenebilirliğin arttığını göstermiştir. Silika içeriğinin artışıyla birlikte viskozite değerlerinde de belirgin bir artış görülmüştür. Buna karşın kaolin ve talk içeriğinin artmasıyla birlikte viskozite ve ML değerlerinde meydana gelen değişiklik silika ile kıyaslandığında yok denecek kadar azdır. MH değerlerine bakıldığında ise silika miktarının artışı ile MH değerlerinin de belirgin bir şekilde arttığı göze çarpmaktadır. MH-ML değerinin silika miktarı ile azalırken, kaolin ve talk miktarı ile belirgin bir şekilde değişmediği gözlemlenmiştir. Bu sonuçtan hareketle silika yüzeyindeki -OH gruplarının vulkanizasyon sırasında katalizörleri adsorpladığı ve çapraz bağ miktarını düşürdüğü belirtilmiştir. Artan t_{s2} ve azalan t_{90} değerleri de bu durumu desteklemiştir. Kaolinin vulkanizasyonun başlama süresi üzerine etkisi bulunmazken talk ve silika bu sürecin başlamasını bir miktar geciktirmiştir. Vulkanizasyonun tamamlanması sürecine ise kaolin ve talkın etkisi yok denecek kadar az iken silika miktarındaki artış ile vulkanizasyon süresinin de uzadığı görülmüştür. Silika ilavesi ile depolama modülü artmasına karşın lineer visko-elastik bölge kaybolmamıştır. Kaolin ilavesi ile başlangıç depolama modülleri düşmüş ancak artan kesme gerinimi ile yükselmiştir, yüksek gerinimlerde ise dolgu-dolgu etkileşimlerinin zayıflamasıyla düşüşe geçmiştir. Dolgu türünün kaolin veya talk ile değiştirilmesiyle birlikte, lineer visko-elastik bölge kaybolmuş ve düşük gerinimlerde silika içeren karışımlar ile kıyaslandığında daha düşük G' değerleri elde edilmiştir. Artan gerinim miktarı ile G' değerlerinde artış meydana gelmiştir. Bu da talk ve kaolin yapılarının artan gerinimlerde zincir hareketliliklerini zorlaştırdığının göstergesi olarak yorumlanmıştır ve $\tan\delta$ değerleriyle bu yorum desteklenmiştir. Artan gerinim değerlerinde tüm karışımların ve

saf polimerin G' ve $\tan\delta$ değerlerinin birbiri üzerine çakışması, proses sırasında benzer davranış göstereceklerinin göstergesi olarak yorumlanmıştır. Yüksek ve düşük frekanslarda, G' ve $\tan\delta$ değerlerinde dramatik bir değişim gözlenmemesi saf polimerin ve karışımların davranışının zamana bağlılığının zayıf olduğunu göstermektedir. Saf polimer ile kıyaslandığında, dolguların ilavesinin G' değerlerini arttırdığı gözlemlenmiştir. Bu da beklenildiği üzere polimer zincirlerinin hareketliliğinin azaldığını göstermektedir. Bununla birlikte talk ilavesinin yüksek frekanslarda daha yüksek G' değeri göstermesi, silika ve kaolin ile kıyaslandığında düşük sıcaklıklarda yapının daha sert olacağının bir göstergesidir. Silikanın içeriğinde -OH grupları nedeniyle TGA analizi sırasında 100°C 'den itibaren sürekli olarak kütesinin azaldığı görülmüştür. Aynı durumun kaolin içeren karışımlarda da olduğu görülmüştür. Artan dolgu miktarı karışımların %50 bozunma sıcaklıklarını arttırmıştır. Beyaz dolgu miktarının artmasıyla kopma dayanım değerleri azalmıştır. Karbon siyahının aksine beyaz dolgu miktarı ile dayanımın azalması, karbon siyahının yapısı sayesinde fiziksel çapraz bağ yaptığı sonucunu doğrulamaktadır. Dolguların aynı oranlarda gösterdiği etkilere bakıldığında talk içeren karışımların dayanımlarının diğer iki dolgu türü ile kıyaslandığında daha yüksek olduğu görülmüştür. Dolgu miktarının artışı ile düşen dayanım değerlerinin bir diğer nedeni ise dolgu miktarının aşırı artması ile deagglomerasyon oluşumu ile açıklanmıştır. Beyaz dolguların mineral yapısı bir diğer deyişle elastik olmayan doğası nedeniyle sertlik değerlerini arttırmıştır. Kaolin ve talk, silika ile kıyaslandığında silikanın yapıyı daha sert hale getirdiği görülmektedir. Yırtılma dayanımı sonuçlarında, kaolinin miktarının optimum seviye olan 80 phr'a kadar artırılması yırtılma dayanımını yükseltirken, bu seviyeden sonra artırılması değerlerin azalmasına neden olmuştur. Kaolin ve talk ile silika aynı oranlarda kıyaslandığında ise silika içeren karışımlarda yırtılma dayanımlarının düşük olduğu görülmüştür. Bunun yanı sıra kaolin ve talk dolgularının zincir hareketliliğini azaltıp uygulanan kuvveti üzerlerine almalarından dolayı da yırtılma dayanımını silika içeren karışımlarla kıyaslandığında arttırdıkları görülmüştür. Beyaz dolgu miktarının artmasına paralel olarak, aşınma değerlerinin de yükseldiği görülmüştür. Yaşlandırma testlerinde kopma dayanımında meydana gelen değişikliklere bakıldığında ısıl yaşlandırma sonrasında silika içeren vulkanizatların silika miktarı arttıkça ısıl yaşlandırma sonrası dayanımlarının arttığı görülmüştür. Bu durum silika içeren vulkanizatlarda yaşlandırma sırasında çapraz bağ miktarının arttığının bir göstergesi olarak yorumlanmıştır. Buna karşın kaolin miktarındaki artış ısıl yaşlandırma sonrasındaki dayanımı değiştirmemiştir, bu durum kaolin miktarının ısıl yaşlandırmadaki dayanım değişimine etki

etmediğini göstermiştir. Talk miktarının artmasının EG/Su yaşlandırmalarında dayanım değişimini arttırdığı sonucuna ulaşılmıştır. Silika içeren vulkanizatlardaki değişim kaolin içeren vulkanizatlardaki değişimden daha yüksek seviye çıkmıştır. Dizel yaşlandırma süreci sonundaki kopma dayanımı değişimlerine bakıldığında silika miktarının artmasıyla değişim miktarının azaldığı görülmektedir. Talk içeren vulkanizatlarda talk dolgusunun dizel miktarının daha fazla adsorplanmasına neden olduğu görülmüştür. Kaolinde ise dolgu miktarı ile kopma dayanımındaki değişim arasında lineer bir ilişki görülmemiştir. Isıl yaşlandırma sonrası kopma uzama değerlerindeki değişimler incelendiğinde en iyi sonucun 60 phr kaolin içeren vulkanizatlarda elde edildiği görülmüştür. EG/Su yaşlandırma süreci sonrasındaki uzama değerlerindeki değişimlerin incelendiğinde en iyi sonuçların kaolin içeren numunelerde elde edildiği görülmüştür. Dizel yaşlandırma süreci sonrasındaki uzama değerlerindeki değişimler göz önüne alındığında kaolin ve talk dolgularının karışımların dizel ortamındaki kopma uzama değişimlerini silikaya göre iyileştirdikleri görülmektedir. Isıl yaşlandırma sonuçlarında silika içeren vulkanizatlarda kopma dayanımlarında artış meydana gelirken sertlik değişiminde silika miktarının artmasıyla sertlik değerlerinin azaldığı görülmektedir. Buna karşın kaolin içeren vulkanizatların kopma dayanımlarında değişim gözlenmezken sertlik değerlerinde ufak bir artış söz konusudur. Talk içeren vulkanizatlarda ise 60 ve 80 phr ilavelerine kadar sertlik değişiminde kopma dayanım değişimine paralel sonuçlar görülürken miktarın artmasıyla bu ilişki bozulmuştur. EG/Su yaşlandırma süreci sonundaki sertlik değerlerinin değişimlerinde silika içeren vulkanizatlarda sertlik değerlerindeki değişim negatif olarak ölçülürken kaolin içeren vulkanizatlarda değişim gözlenmemiştir. Talk içeren karışımlarda ise miktar artışıyla birlikte sertlik değişiminin 2 Shore A kadar arttığı görülmüştür. Dizel yaşlandırma sonundaki sertlik değişimlerinde silika içeren vulkanizatlarda görülen sertlik değişimi miktarın artmasıyla değişim göstermemiştir. Buna karşın kaolin ve talk içeren vulkanizatlarda dolgu miktarı artışıyla artmıştır. Isıl yaşlandırma sonrasındaki yırtılma dayanımında meydana gelen değişimlerde 60 phr talk içeren vulkanizatlarda değişim %14 olarak, aynı oranda kaolin içeren vulkanizatlarda ise %16 olarak hesaplanmıştır. Silika ise bu iki dolgudan uzak bir performans göstererek 60 phr ilave edildiğinde %43'lük bir değişime neden olmuştur. Miktar artışıyla birlikte talk ve kaolinin vulkanizatların yırtılma dayanımındaki düşüşü sıfıra yaklaştırdığı görülürken silika içeren vulkanizatlarda durumun tam tersi olduğu ve yırtılma dayanımındaki değişimin ısıllı yaşlandırma sonrasında arttığı görülmüş ve yırtılma dayanımında dramatik bir düşüş gözlemlenmiştir. EG/Su yaşlandırma süreci sonunda ısıllı

yaşlandırmadaki etkinin tam tersi görülmüş olup miktarın artmasıyla yırtılma dayanımındaki düşüş azalmıştır. Kaolin de ısıtma yaşlandırmada gösterdiği performansın tam tersi etki göstermiş ve miktarın artmasıyla birlikte yırtılma dayanımındaki değişimi de negatif yönde arttırmıştır. Dizel ortamındaki yaşlandırma sonuçlarındaki değişimler dramatik bir düşüş gösterdiği, bu ortamda dolgu malzemelerinin etkileri kıyaslandığında en iyi performans talk içeren vulkanizatlarla elde edilmiş ve miktar artışıyla birlikte bu değerlerde belirgin bir fark görülmemiştir. Silika miktarının artışıyla birlikte dizeldeki yırtılma dayanım değişiminin azaldığı da elde edilen bulgular arasındadır. Kaolin içeren karışımlar ise talk içeren karışımlara benzer performans göstermiş ve miktar artışıyla birlikte kayda değer bir değişim göstermemiştir. Dizel ortamındaki hacimsel değişimlere bakıldığında ise tüm fiziksel özelliklerde kaolin ile birlikte benzer ve iyi sonuçlar veren talk yüklü vulkanizatların hacimsel değişimleri kaolin içeren vulkanizatlardan daha fazla hesaplanmıştır. Talkın miktarının artışıyla dizel ortamındaki hacimsel değişim miktarı değişiklik göstermezken, kaolin miktarının artmasıyla birlikte hacimsel değişim değeri de düşmüştür. Silika içeren vulkanizatlarda ise hacimsel şişme değerlerinin kaolin ve talk içeren vulkanizatlardan daha düşük olduğunu görülmüştür.

Vulkanizasyon ajanlarının etkisinin incelendiği grupta yer alan kimyasalların çalışma prensibi gereği vulkanizasyon sonrası özelliklere etki etmelerinden dolayı vulkanizasyon öncesi parametreler olan ML ve viskozite değerlerinde beklenildiği üzere bir fark görülmemiştir. Bununla birlikte çalışılan oranlardaki vulkanizasyon ajanlarının vulkanizasyon karakteristiğini değiştirmediği görülmüştür. Öte yandan t_{s2} değerlerinin, artan vulkanizasyon ajanlarının miktarı ile azaldığı yani çapraz bağlanmaya başlama süresinin kısaldığı görülmüştür. MBT ilavesinin çapraz bağlanma hızına etkisinin diğer vulkanizasyon ajanlarından daha fazla olduğu görülmüştür. 1,00 ve 1,25 phr MBT kullanılan plakalarda kuma (blooming) görülmüştür. t_{90} değerlerinin ise yine vulkanizasyon ajanlarının miktarının artması ile azaldığı, çapraz bağlanma reaksiyonunun hızlandığı görülmüştür. t_{90} değerinin ZBOP içeren karışımlarda daha düşük olduğu, bu karışımlarda çapraz bağlanmanın %90'ına daha erken ulaşıldığı görülmüştür. MBT'nin etkinliğine karşın bu sonuç, şaşırtıcı olsa da MBT'nin çapraz bağ miktarının artırmasıyla reaksiyonda tamamlanacak açık uçların miktarını fazla olmasından dolayı bu sürenin MBT çalışılan karışımlarda ZBOP ile kıyaslandığında daha uzun olması beklenen bir durumdur. MH-ML değerlerinin MBT içeren karışımların daha fazla olması da bu çıkarımı desteklemektedir. Bu

çalışma grubunda beklenildiği üzere hızlandırıcı ilavesinin vulkanizasyon öncesi karışımların G' değerlerini etkilemediği görülmüştür. Bununla birlikte kükürt ilavesinin saf polimere kıyasla daha düşük değerlerde lineer elastik bölge gösterdiği görülmüştür. Karışımların $\tan\delta$ değerlerine bakıldığında hızlandırıcıların düşük gerinimlerde G' değerlerine etki etmemesine karşın yüksek gerinimlerde daha önceki çalışmalara kıyasla %600 gerinimlerde $\tan\delta$ değerlerinin daha fazla yükseldiği görülmüştür. Bu durum çapraz bağ oluşumunun başladığı gösterse de G' değerlerinde bunu destekleyecek veriler elde edilememiştir. Sonuç olarak karışımın içeriğinde malzemelerin proses davranışına etkisinin incelendiği RPA cihazındaki gerinim tarama analizinde hızlandırıcıların proses sırasında aktifleşmediği ve proses güvenliğini etkilemediği görülmüştür. ZBOP miktarının artırıldığı karışımların düşük sıcaklıklarda diğer MBT ve kükürt miktarının artırıldığı karışımlara kıyasla G' değerlerinin daha yüksek olduğu yani daha sert bir yapıda olduğunu söylemek mümkündür. Bununla birlikte artan frekans değerlerinin G' ve $\tan\delta$ değerlerini değiştirmemesi bu malzemelerin miktarındaki artışın karışımların düşük sıcaklıktaki davranışını etkilemediği görülmüştür. Vulkanizasyon ajanlarının karışımların termal dayanımlarına etkilerinin incelendiği TGA analiz sonuçlarında MBT ve kükürt miktarının karışımların %50 bozunma sıcaklıklarına etkisinin olmadığı ancak ZBOP çalışılan karışımlarda, %50 bozunma sıcaklıklarında artış meydana gelmiştir. Bu durumun sebebi olarak ZBOP'nin içerdiği silika ve çinko gösterilebilir. MBT miktarının artırıldığı karışımların kopma dayanımı, sertlik ve yırtılma dayanımı değerleri çapraz bağ yoğunluğunun artması ile artarken kopma uzama değerleri de benzer şekilde azalma eğilimi göstermiştir. Ayrıca aşınma değerlerinde de bir miktar düşme gözlemlenmiştir. ZBOP içeren karışımlarda kopma dayanımı ile birlikte kopma uzama değerlerinde de artış gözlemlenmiştir. Artan çapraz bağlayıcı ajanların çapraz bağ yoğunluğunu artırması nedeniyle vulkanizatların sertlik değerlerinde de bir miktar artış meydana gelmiştir. Bununla birlikte artan çapraz bağ yoğunluğu yırtılma dayanımı değerlerini de önemli ölçüde arttırmıştır. Özellikle kükürt ilavesi ile yırtılma dayanımı oldukça yükselmiştir. MBT ilavesinin de yırtılma dayanım değerlerini yükselttiği görülmektedir. ZBOP ilavesi de yırtılma dayanımı bir miktar arttırmış ancak kükürt ve MBT ile kıyaslandığında daha düşük kalmaktadır. ZBOP miktarının çalışıldığı vulkanizatlarla ise diğer vulkanizatlarla kıyaslandığında aşınma kaybı değerlerinin arttığı görülmektedir. Kükürt miktarının çalışıldığı vulkanizatlarla ise aşınma değerlerinde sistematik bir fark görülmemiştir. Isıl yaşlandırma sonrası kopma dayanımındaki değişimlere bakıldığında MBT çalışılan

vulkanizatlarda ısı ve EG/Su yaşlandırmaları sonrası değişimlerin azaldığı görülmüştür. Bunu takiben kükürt çalışılan vulkanizatlarda da bu ortamlardaki yaşlandırma sonrası değerlerin azaldığı elde edilen bulgular arasındadır. Yaşlandırma sonrası dayanım değişimlerinin azalmasında en az etki ZBOP çalışılan vulkanizatlarda görülmüştür. Isıl ve EG/Su yaşlandırma sonrası dayanım değişimi pozitif yönde artarken dizel yaşlandırma sonra dayanım değişimlerinin negatif yönde olduğu görülmüştür. Isı ve sıvılarda yapılan yaşlandırma sonrasındaki kopma uzama değerlerinin değişimleri incelendiğinde kopma dayanımı değişimlerine benzer sonuçlar elde edilmiştir. Yaşlandırma sonrası uzama değişimlerine çalışılan hızlandırıcı türlerinin ve kükürtün belirlenen miktarlarda belirgin bir şekilde etki etmediği görülmüştür. Bununla birlikte MBT çalışılan karışımlardaki uzama miktarlarındaki değişimin diğer karışımlara oranla daha az olduğu gözlemlenmiştir. Polimer matrisin yaşlandırma ortamına karşı dayanımının olmadığı dizel yaşlandırma sonrası uzama değişimlerinin ısı ve EG/Su yaşlandırmaları sonrasındaki değişimler ile kıyaslandığında daha fazla olduğu bu çalışma grubunda da gözlemlenmiştir. Isıl yaşlandırmalar ile EG/Su yaşlandırmalar kıyaslandığında ise kopma dayanımı değişimlerinde görülmeyen bir durum, kopma uzama ve sertlik değişimlerinde görülmüştür. Tıpkı diğer grup karışımlarda olduğu gibi EG/Su yaşlandırmalarındaki uzama ve sertlik değişimleri ısı yaşlandırma sonrası değişimlerden daha düşüktür. Bu durum ısı yaşlandırma sırasında polimer zincirlerinin daha fazla etkiye maruz kaldığını, mukavemet, uzama ve sertlik değerlerinde değişimlere bakılarak karışımlarında ısı yaşlandırma esnasında daha fazla çapraz bağ oluşturduğunu göstermektedir. Isıl ve sıvılardaki yaşlandırma sonrası sertlik değişimleri göz önüne alındığında vulkanizasyon ajan türü ve miktarının bu değerler üzerinde etkili olduğu ancak bu etkide polimer matrisin dayanımının da önemli olduğu görülmüştür. EG/Su yaşlandırmaları sonrasında sertlik değişimlerinde kayda değer bir artış gözlenmemiştir. Isıl yaşlandırma sonrası yırtılma dayanım değerlerinde meydana gelen değişimler incelendiğinde MBT miktarının artmasıyla birlikte yırtılma dayanımlarında da değişimlerin azaldığı görülmektedir. Aynı miktarlarda ZBOP ve MBT içeren karışımlar karşılaştırıldığında MBT'nin etkisi net olarak görülmüştür. Başlangıç yırtılma dayanımlarında belirgin bir fark olmamasına karşın yaşlandırma sonrası MBT'nin daha etkili bir yaşlanma karşıtı ajan olduğu ortaya çıkmaktadır. Kükürt miktarının artmasıyla yırtılma dayanımın değerlerinin yükseldiği ve değişimin arttığı görülmektedir. Bu da polimer zincirlerinin ortamda kalan kükürtlerle ısı yaşlandırma sürecinde de çapraz bağlanmaya devam ettiğinin bir göstergesi olarak yorumlanmıştır. EG/Su yaşlandırmaları

sonrası yırtılma dayanımındaki değişimlere bakıldığında ise ZBOP'nin etkisinin ısıl yaşlandırmalardaki gibi olduğu ancak EG/Su ortamında yırtılma dayanımındaki değişimin arttığı görülmektedir. MBT'nin ise ısıl yaşlandırmaya kıyasla EG/Su yaşlandırmalarında daha iyi yaşlanma karşıtı etki göstermiştir. Kükürt ilavesinin değerlere etkisi ısıl yaşlandırma olduğu gibi ancak daha belirgin ve nispeten yüksek olarak ölçülmüştür. Dizel yaşlandırma sonrası yırtılma dayanımındaki değişimlerde dramatik bir düşüş ile birlikte vulkanizasyon ajanlarının matrisin yırtılma dayanımına katkı sağlamadığı görülmüş ve %95 seviyelerinde değişimler ölçülmüştür. Polimer matrisin yaşlandırma ortamına karşı dayanımı olduğu EG/Su ortamında hacim değişim değerlerinin %5'lerin altında olduğu görülmüştür. Bununla birlikte polimer matrisin dayanımının oldukça düşük olduğu dizel yaşlandırma sonrası hacim değişimlerine bakıldığında ise ZBOP ve MBT hızlandırıcılarının artışının hacim değişiminin azalmasında önemli bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Kükürt miktarında değişimin ise dizel yaşlandırma sonrası hacim değişimlerine etki etmediği sonucuna ulaşılmıştır.

Tüm bu sonuçlar göz önüne alındığında elastomer özelliklerindeki değişimlerin ortam koşullarına bağlı olduğu gerçeği ve bu özelliklerin kullanılan dolgu ve vulkanizasyon ajanlarının türü ile miktarına da bağlılığı sonuçlarla birlikte ortaya konmuştur. Çalışma kapsamında kullanılan baz reçete göz önüne alındığında optimum reçetenin 100 phr N326 karbon siyahı, 80 phr kaolin ve 0,75 phr ZBOP, 0,75 phr MBT ve 2 phr kükürt içeriğinin olması tercih edilmiştir. Bu tür bir formülasyonun seçilmesi ile birlikte yaklaşık olarak %20 oranında yenilenebilir kaynak kullanımı ortaya çıkacaktır, ayrıca formülasyonun nitrozamin içermemesi de önemli bir avantajdır.

Özellikle mineral dolguların elastomer karışımların morfolojik ve reolojik özellikleri ile birlikte fiziksel ve yaşlanma özelliklerine etkisinin de daha detaylı incelenmesi gerekliliği göze çarpmaktadır. Mineral dolgular ile polimer matris arasında fiziksel bağların yanı sıra oluşması muhtemel kimyasal bağların mekanizmaları ve nedenleri de daha detaylı bir şekilde açıklanmalıdır. Kauçuk endüstrisinde sıklıkla maliyet düşürücü olarak kullanılan bu doğal kaynaklı mineral dolguların etkilerinin detaylandırılması ve anlaşılması da sürdürülebilirlik açısından oldukça önemlidir. Ayrıca kullanılan plastikleştirici malzemelerin de yine petrol kökenli türlerinin yerine yenilenebilir kaynaklardan elde edilenlerinin çalışılması ve özellikle yaşlandırma sonrası performanslarının incelenmesi kauçuk formülasyonlarının daha sürdürülebilir hale getirilmesi açısından oldukça önemlidir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abhitha, K., & Thomas, K. (2013). Safe vulcanization system for heat resistant natural rubber products for engineering applications. *American Journal of Engineering Research*, 3, 8-13.
- Alam, M. N., Mandal, S. K., & Debnath, S. C. (2012). Bis(N-benzyl piperazino) thiuram disulfide and dibenzothiazyl disulfide as synergistic safe accelerators in the vulcanization of natural rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 126, 1830-1836.
- Alam, N. M., Mandal, S. K., Roy, K., & Debnath, S. C. (2014). Synergism of novel thiuram disulfide and dibenzothiazyl disulfide in the vulcanization of natural rubber: curing, mechanical and aging resistance properties. *International journal of Industrial Chemistry*, 5, 8.
- Aseeva , R., & Zaikov, G. (1985). *Combustion of Polymer Materials*. New York: Hanser Publishers.
- Blanchard, R. (1973). Compounding Chlorinated Polyethylene Elastomers for High Temperature Service. *Technomic Publishing Co., Inc.*, 1-13.
- Buist, J. (1996). Proceedins of Institute of Materials . *International Rubber Conference* (s. 1). Manchester: IRC 96.
- Campbell, R. H., & Wise, R. W. (1964). Vulcanization. Part I. Fate of Curing System during the Sulfur Vulcanization of Natural Rubber Accelerated by Benzothiazole Derivatives. *Rubber Chemistry and Technology*, 37(3), 635-649.
- Campbell, R. H., & Wise, R. W. (1964). Vulcanization. Part II. Fate of Curing System during Sulfur Curing of Nr Accelerated by MBT Derivatives and Activated by Zinc Stearate. *Rubber Chemistry and Technology*, 37(3), 650-667.
- Caprino, J., & Macander, R. (1987). Silicone Rubber. M. Morton içinde, *Rubber Technology* (s. 376). New York: Van Nostrand Reinhold.
- Ciesielski, A. (1999). *An Introduction to Rubber Technlogy*. Shawburry: Rapra Technology Limited.
- Collins, A. (1973). The Discovery of Polychloroprene. *Rubber Chemistry and Technology*, 46(2), 48.
- Coran, A. (2005). Vulcanization. J. E. Mark, B. Erman, & F. R. Eirich içinde, *The Science and Technology of Rubber (3rd Edition)* (s. 335-336). San Diego: Elsevier Academic Press.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Coran, A. Y. (1978). Chapter 7. F. R. Eirich içinde, *Science and Technolgy of Rubber*. New York: Academic Press.
- Coran, A. Y. (2005). Vulcanization. J. E. Mark, B. Erman, & F. R. Eirich içinde, *The Science and Technology of Rubber* (s. 321). London: Elsevier Inc.
- Davis, W., Laakso, R., Hutchinson, L., & Watson, S. (1990). Peroxide-Cured Chlorinated Polyethylene Compounds Having Enhanced Resistance to Ozone-Induced Cracking. *137th Technical Meeting*. Las Vegas: American Chemical Society Rubber Division.
- de Vocht, F., Burstyn, I., Straif, K., Vermeulen, R., Jakobsson, K., Nichols, L., . . . Kromhout, H. (2007). Occupational exposure to NDMA and NMor in the European rubber industry. *Journal of Environmental Monitoring*, 9, 253-259.
- Debnath, S. C., & Basu, D. K. (1996). Studies on the effect of thiuram disulfide on NR vulcanization accelerated by thiazole-based accelerator systems. *Journal of Applied Polymer Science*, 60, 845-855.
- Dluzneski, P. R. (2001). Peroxide Vulcanization of Elastomers. *Rubber Chemistry and Technology*, 74(3), 451-492.
- Duerden, E. (1986). Thomas Hancock - an appreciation. *Plastics & Rubber International*, 11(3), 22-26.
- Duin, M. v., & Hough, P. (2020). Ethylene-propylene-diene rubber: Keltan EPDM. M. v. Duin içinde, *Handbook of synthetic rubber* (s. 239-244). Dormagen: ARLANXEO Deutschland GmbH.
- Famulok, T., & Roch, P. (1996). Proceedings of the Institute of Materials. *International Rubber Conference*. Manchester: IRC 96.
- Flory, P. J. (1953). *Principles of Polymer Chemistry*. New York: Cornell University Press.
- Fusco, J., & Hous, P. (1987). Butyl and Halobutyl Rubbers. M. Morton içinde, *Rubber Technology* (s. 289). New York: Van Nostrand Reinhold.
- Gurp, M. V., & Palmen, J. (1998). Time-Temperature Superposition for Polymeric Blends. *Rheology Bulletin*, 5(1), 5-8.
- Iavicoli, I., & Carelli, G. (2006). Evaluation of occupational exposure to N-nitrosamines in a rubber-manufacturing industry. *Journal of Occupational and Environmental Medicine*, 48, 195-198.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Jabob, M. K., Mathew, M. M., Abraham, E. K., & Varkey, J. K. (2016). Residual accelerator and cyto-toxicity studies of NR surgical gloves. *Rubber Science*, 29, 322-343.
- Klingender, R. C. (2007). *Handbook of Specialty Elastomers*. Boca Raton: CRC Press.
- Laakso, R. (2007). Compounding with Chlorinated Polyethylene. R. C. Klingender içinde, *Handbook of Specialty Elastomers*. Boca Raton: CRC Press.
- Lee, C. C., Russell, J. Q., & Minor, J. L. (1978). Oral toxicity of ferric dimethyl-dithiocarbamate (ferbam) and tetramethylthiuram disulfide (thiram) in rodents. *Journal of Toxicology and Environment Health, Part A*, 4, 93-106.
- Li, Z., Zhang, J., & Chen, S. (2008). Effects of carbon blacks with various structures on vulcanization and reinforcement of filled ethylenepropylene-diene rubber. *Express Polymer*, 2(10), 695-704.
- Loan, L. D. (1967). Mechanism of Peroxide Vulcanization of Elastomers. *Rubber Chemistry and Technology*, 40(1), 149-176.
- Luecken, J., & Sullican, A. (1981). Stability of Benzothiazole Sulfenamide Accelerators. *Elastomerics*, 8, 34-44.
- Morris, G. (1979). *Developments in Rubber Technology-1*. London: Applied Science Publishers Ltd.
- Musch, R., & Magg, H. (2008). Polychloroprene Rubber. R. C. Klingender içinde, *Handbook of Specialty Elastomers*. Boca Raton: CRC Press.
- Nagdi, K. (1993). *Rubber as an Engineering Material: Guidelines for Users*. Münih: Hanser Publishers.
- Nieuwland, J. (1925). Acetylene Reactions, Mostly Catalytic. *First National Symposium on Organic chemistry* (s. 29-31). New York: Rochester.
- Oury, B., Limasset, J. C., & protois, J. C. (1997). Assessment of exposure to carcinogenic N-nitrosamines in the rubber industry. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 70, 261-271.
- Pesch, T., & Mao, J. (2020). Rubber analysis and testing. M. v. Duin içinde, *Handbook of synthetic rubber* (s. 89-109). Dormagen: ARLANXEO Deutschland GmbH.
- Raksaksri, L., Chuayjuljit, S., Chaiwutthinan, P., & Boonmahitthisud , A. (2017). Use of TBzTD as noncarcinogenic accelerator for ENR/SiO₂ nanocomposites: cured

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

characteristics, mechanical properties, thermal behaviors, and oil resistance. *International Journal of Polymer Science*, 2017, 1-11.

Roberts, A. (1988). *Natural Rubber Science and Technology*. New York: Oxford University Press.

Rubber Business Group. (1993). *Manuel for the Rubber Industry*. Leverkusen: Bayer AG.

Sanchez, V. B. (2008). New Insights in Vulcanization Chemistry Using Microwaves as Heating Source. *Doktora Tezi*. Universitat Ramon Llull. IQS SE - Enginyeria Industrial.

Spiegelhalder, B. (1983). Carcinogens in the workroom air in the rubber industry. *Scandinavian Journal of Work Environment and Health*, 9(2), 15-26.

Stern, H. (1977). *History, in Rubber Technology and Manufacture*, Ed. C.M. Blow. London: Newnes-Butterworths.

Subramaniam, A. (1987). *Natural Rubber, in Rubber Technology*, Ed., M. Morton. New York: Van Nostrand Reinhold.

Sweet, G. (1979). Special Purpose Elastomers. A. Wheelan, & K. Lee içinde, *Rubber Technology-1* (s. 70). Barking: Applied Science Publishers.

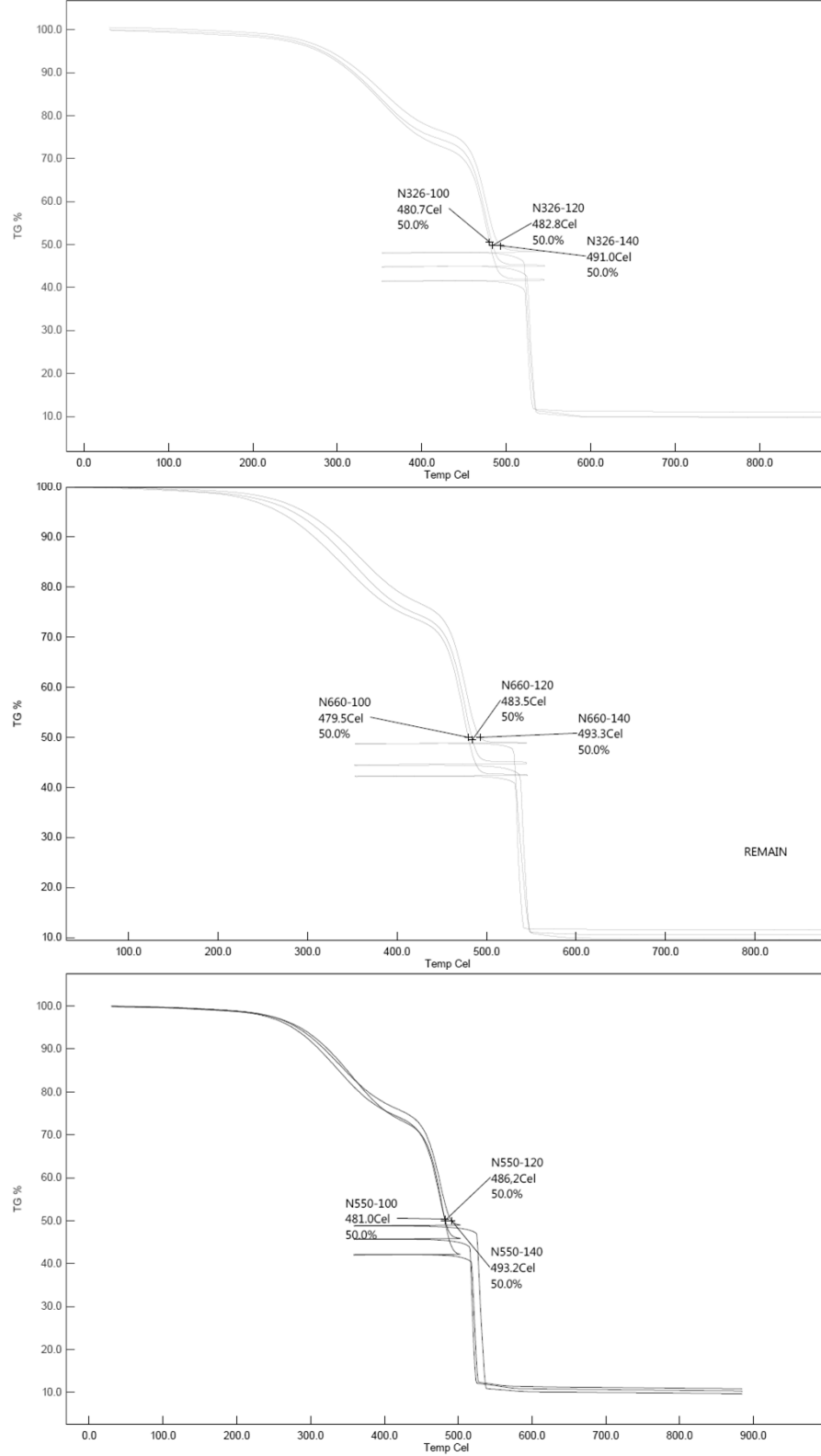
Virdi, R., Grover, B., & Ghuman, K. (2019). “Nitrosamine safe” thiuram disulphide. *Rubber Chemistry and Technology*, 92, 90-109.

White, J. (1995). *Rubber Processing: Technology, Materials and Principles*. Münih: Hanser Publishers.

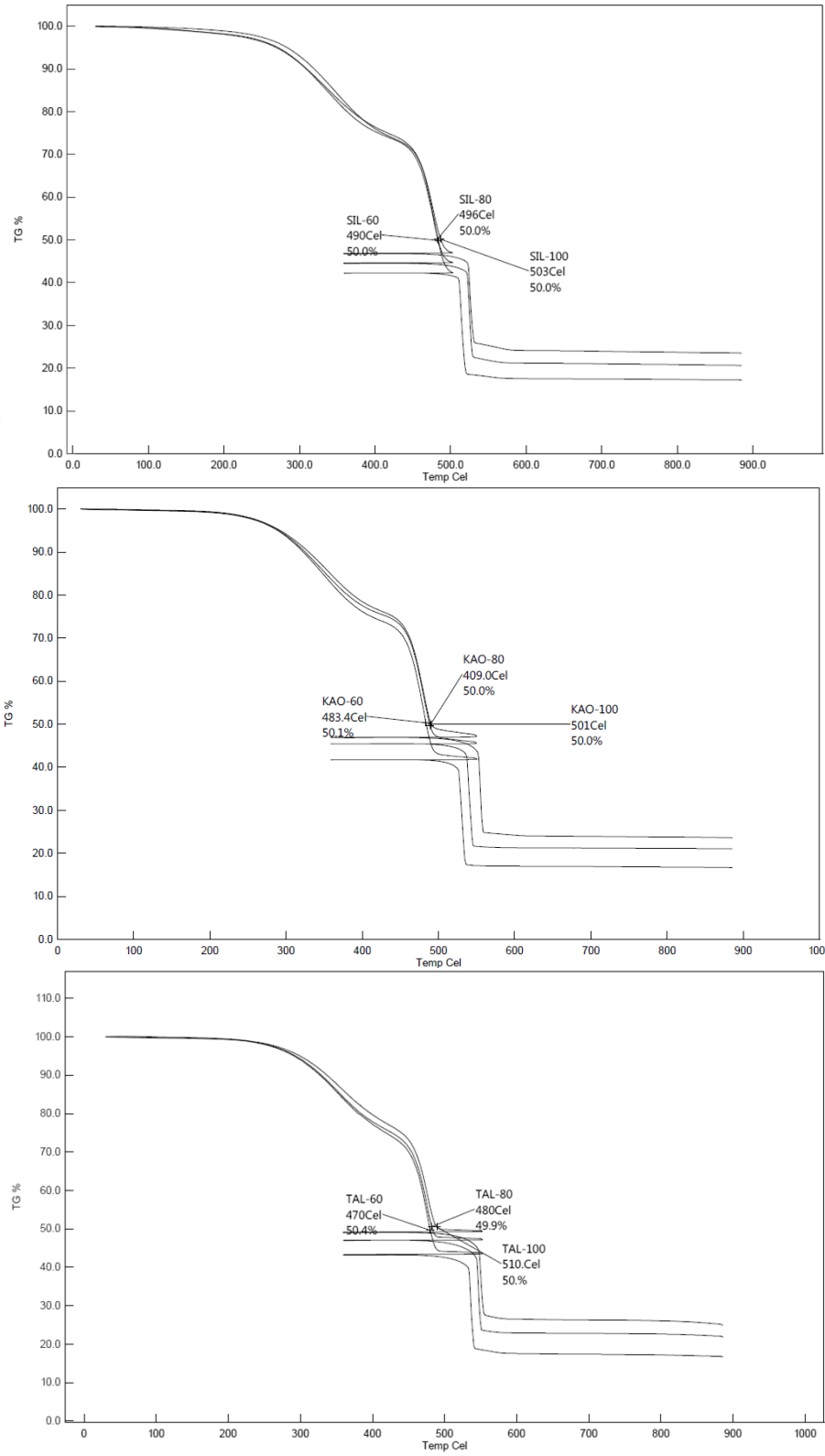
Wypych, G. (2010). *Handbook of Fillers*. Toronto: Chemtec Publishing.

EKLER

Ek.1. Karbon Siyahı Türü ve Miktarının Çalışıldığı Karışımların TGA Grafikleri



Ek.2. Beyaz Dolgu Türü ve Miktarının Çalışıldığı Karışımların TGA Grafikleri



Ek.3. Vulkanizasyon Ajanlarının Türü ve Miktarının Çalışıldığı Karışımların TGA Grafikleri

