

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YENİ NESİL AKRİLİK KAÜÇUKLAR İLE YÜKSEK
PERFORMANSLI KAÜÇUK HAMURU TASARIMI

DERYA KAYA

KOCAELİ 2025

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YENİ NESİL AKRİLİK KAÜÇUKLAR İLE YÜKSEK
PERFORMANSLI KAÜÇUK HAMURU TASARIMI

DERYA KAYA

Prof. Dr. Bağdagül KARAAĞAÇ

Danışman, Kocaeli Üniv.

.....

Prof. Dr. Mehmet KODAL

Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.

.....

Prof. Dr. Murat ŞEN

Jüri Üyesi, Hacettepe Üniv.

.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 09.01.2025

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ

Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez/proje çalışmada,

- Bu tezin/projenin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu,
- Çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı,
- Bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi,
- Bu çalışmanın Kocaeli Üniversitesi'nin abone olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun olduğunu,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Tezin/Projenin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez/proje çalışması olarak sunmadığımı,

beyan ederim.

☐ Bu tez/proje çalışmasının herhangi bir aşaması hiçbir kurum/kuruluş tarafından maddi/alt yapı desteği ile desteklenmemiştir.

☒ Bu tez/proje çalışması kapsamında üretilen veri ve bilgiler Kocaeli Üniversitesi BAP Birimi tarafından FYL-2023-3374 no'lu proje kapsamında maddi/alt yapı desteği alınarak gerçekleştirilmiştir.

Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

.....
(İmza)

Derya KAYA

YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI

Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/projemin tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda belirtilen koşullarla kullanıma açma izninin Kocaeli Üniversitesi'ne verdiğimi beyan ederim. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin/projemin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanımı bana ait olacaktır.

Tezin/projenin kendi özgün çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin/projenin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

Yükseköğretim kurulu tarafından yayınlanan **“Lisanüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge”** kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricinde YÖK Ulusal Tez Merkezi/ Kocaeli Üniversitesi Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

- ☐ Enstitü yönetim kurulu kararı ile tezimin/projemin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 2 yıl ertelenmiştir.
- ☐ Enstitü yönetim kurulu gerekçeli kararı ile tezimin/projemin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 6 ay ertelenmiştir.
- ☒ Tezim/projem ile ilgili gizlilik kararı verilmemiştir.

.....
(İmza)
Derya KAYA

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Geniş bir sıcaklık aralığında yüksek dayanım, kimyasal direnç ve uzun ömür gerektiren kauçuk esaslı malzemeler, çok sayıda uygulamada sızdırmazlık, yüzey koruma ve turbo şarj hortumları gibi çeşitli amaçlarla ihtiyaç duyulan malzeme grupları arasında önemli bir yer tutmaktadır. Bu malzemelerin statik ya da dinamik koşullarda çalışmalarına göre de ilave özellikler de beklenebilmektedir. Pratik uygulamalarda ve literatürde bu amaçlarla yüksek maliyetli floroelastomerler (FKM) kullanılmaktadır. Bu çalışmada, farklı vulkanizasyon sistemleriyle hazırlanan FKM kauçuk esaslı malzemelerin özellikleri incelenmiştir. Bununla birlikte, yüksek maliyeti ve floroelastomerlerin zararlı etkilerini azaltmak amacıyla çevre dostu ve yüksek performanslı özellikler sunan çalışma sıcaklıkları ve yağ dayanımları açısından da FKM'ye alternatif olarak ilk sırada gelen etilen akrilik kauçuk (AEM) ve literatürde sınırlı sayıda çalışmada değinilmiş olan yeni nesil DENKA ER kauçuklarıyla, yine farklı pişirici sistemler kullanılarak alternatif malzeme bileşimleri oluşturulmuş, özellikleri FKM ile karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca bana her türlü desteğiyle rehberlik eden, güler yüzü ve anlayışlı yaklaşımıyla akademik yolculuğuma ışık tutan, bilgi birikimi ve değerli katkılarıyla bana ilham kaynağı olan çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Bağdagül KARAAĞAÇ'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Çalışma disiplini ve kauçuğa olan sevgimi sizinle birlikte keşfettim.

Çalışmalarımnda her zaman yanımda olan, desteğini benden esirgemeyen sevgili Yüksek Kimya Mühendisi Tuba ÜNÜGÜL'e gönülden teşekkür ederim. Deneyisel çalışmalarımın gerçekleştirilmesinde büyük desteklerini gördüğüm Ünver Group Otomotiv A.Ş. ve DRC Kauçuk Sanayi ve Tic. A.Ş.'ye değerli katkıları için teşekkürlerimi sunarım.

Çalıştığım süre boyunca yüksek lisans çalışmalarımnda bana her türlü destek ve imkanı sağlayan sayın Ar-Ge müdürü Barış ÇİFTÇİ'ye ve ekip arkadaşlarım Emine Beyza ÇELİK ERES, Ezgi UĞUR ve Zehra DÖNMEZ'e teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan, desteklerini benden esirgemeyen ve başarılarımda en büyük pay sahibi olan annem Menşure KAYA'ya, babam Hüsamettin KAYA'ya ve kardeşim Mustafa KAYA'ya çok teşekkür ederim. Hayatıma girdiği süre boyunca desteğini hissettiğim, bana güvenen ve yanımda olan hayat arkadaşım Serdar YURUM'a da yürekten teşekkür ederim.

Tez çalışmasını, FYL-2023-3374 numaralı proje kapsamında destekleyen Kocaeli Üniversitesi BAP Birimi'ne katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Ocak – 2025

Derya KAYA

İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ.....	i
YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
TABLOLAR DİZİNİ.....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ÖZET	x
ABSTRACT	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİK BİLGİLER	3
2.1. Kauçuklar.....	3
2.2. Sentetik Kauçuklar.....	4
2.2.1. Floroelastomerler (FKM)	4
2.2.2. Etilen Akrilik Kauçuklar (AEM).....	7
2.2.3. DENKA ER	8
2.3. Dolgu Maddeleri	10
2.3.1. Aktif Dolgu Maddeleri	10
2.3.1.1. Karbon Karası	10
2.3.1.2. Silika	12
2.3.2. Yarı-aktif ve Aktif Olmayan Dolgu Maddeleri	13
2.4. Proses Kolaylaştırıcılar	13
2.5. Koruyucular	14
2.6. Vulkanizasyon Sistemi	15
2.6.1. Aktivatörler.....	17
2.6.2. Hızlandırıcılar.....	18
2.6.3. Vulkanizasyon Ajanları	18
2.6.3.1. Peroksit Vulkanizasyonu	19
2.6.3.2. Diamin Vulkanizasyonu	20
2.6.3.3. Bisfenol Vulkanizasyonu.....	21
2.7. Kullanılan Ekipmanlar ve Analiz Yöntemleri	22
2.7.1. Kapalı Karıştırıcı (Banbury).....	23
2.7.2. Çift Silindirli Açık Mil	24
2.7.3. Kauçuk Hamurunun Reolojik Analizi	25
2.7.4. Sıcak Presto Vulkanizasyon.....	26
2.7.5. Vulkanizasyon Sonrası Karakterizasyon Yöntemleri ve Ekipmanları	27
2.7.5.1. Yoğunluk Testi	27
2.7.5.2. Çekme Testi	28
2.7.5.3. Sertlik Ölçümü.....	29
2.7.5.4. Kalıcı Deformasyon Testi	30
2.7.5.5. Sıcaklık Taramalı Gerilim Gevşemesi (TSSR) Analizi.....	31
2.8. Literatür Özeti.....	33
2.8.1. Floroelastomerler İçin Pişirici Sistem Seçimi Üzerine Yapılan Çalışmalar	33

2.8.2. Akrilik Kauçuklar İçin Pişirici Sistem Seçimi Üzerine Yapılan Çalışmalar	34
3. MALZEME VE YÖNTEM	39
3.1. Malzemeler	39
3.2. Deneysel Yöntem.....	40
3.2.1. Kauçuk Hamurlarının Hazırlanması	40
3.2.2. Reolojik ve Mekanik Özelliklerin Analizi	43
3.2.3. Sıcaklık Taramalı Gerilim Gevşemesi (TSSR) Analizi.....	46
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	47
4.1. FKM Esaslı Malzemeler	47
4.1.1. FKM Hamurlarının Reolojik Özellikleri	47
4.1.2. FKM Vulkanizatlarının Fiziksel ve Mekanik Özellikleri.....	49
4.1.3. Sıcaklık Taramalı Gerilim-Gevşemesi Analizi	52
4.2. Akrilik Kauçuklar İle Hazırlanan Malzemeler	55
4.2.1. Akrilik Kauçuk Esaslı Hamurların Reolojik Özellikleri	56
4.2.2. Akrilik Kauçuk Vulkanizatlarının Fiziksel ve Mekanik Özellikleri	59
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	62
KAYNAKLAR.....	64
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER.....	70
ÖZGEÇMİŞ.....	71

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Floroelastomer monomerlerinin kimyasal yapısı	5
Şekil 2.2.	AEM'nin genel yapısı	7
Şekil 2.3.	DENKA ER'nin genel yapısı	8
Şekil 2.4.	Karbon karasının kimyasal yapısı	11
Şekil 2.5.	Silikanın kimyasal yapısı	12
Şekil 2.6.	Vulkanize edilmemiş ve vulkanize edilmiş kauçukta zincir yapısı.....	16
Şekil 2.7.	Çaprazbağ yoğunluğunun vulkanizat özelliklerine etkisi	17
Şekil 2.8.	Hızlandırıcıların işlevlerine göre sınıflandırılması.....	18
Şekil 2.9.	Cis-1,4-poliizoprenin peroksit vulkanizasyonu mekanizması	20
Şekil 2.10.	Diamin vulkanizasyon mekanizması – Şematik gösterim.....	21
Şekil 2.11.	Bisfenol-AF kimyasal yapısı	22
Şekil 2.12.	Banbury tipi kapalı karıştırıcı.....	23
Şekil 2.13.	Çift silindirli açık mil	25
Şekil 2.14.	Örnek reometre eğrisi.....	25
Şekil 2.15.	Hidrolik sıcak pres.....	27
Şekil 2.16.	Örnek gerilim-gerinim eğrileri	28
Şekil 2.17.	Çekme test cihazı şematik gösterimi	29
Şekil 2.18.	Sertlik ölçümü gösterimi	30
Şekil 2.19.	Kalıcı deformasyon test aparatının şematik gösterimi	30
Şekil 2.20.	TSSR-metre cihazı	31
Şekil 2.21.	İzotermal ve izotermal olmayan TSSR eğrileri.....	32
Şekil 2.22.	İzotermal olmayan TSSR eğrisinden malzeme karakteristik sıcaklık değerlerinin belirlenmesi	32
Şekil 3.1.	Laboratuvar tipi kapalı karıştırıcı (Banbury)	40
Şekil 3.2.	Çift silindirli açık mil	41
Şekil 3.3.	MDR cihazı	44
Şekil 3.4.	Hidrolik sıcak pres.....	44
Şekil 3.5.	Üniversal test cihazı	45
Şekil 3.6.	Zwick Roell durometre.....	45
Şekil 3.7.	TSSR-metre cihazı	46
Şekil 4.1.	FKM hamurlarının reometre eğrileri.....	48
Şekil 4.2.	FKM vulkanizatların sertlik değerleri	51
Şekil 4.3.	FKM vulkanizatların kalıcı deformasyon değerleri	52
Şekil 4.4.	FKM vulkanizatlarının ilave pışme sonrası mutlak izotermal durulma eğrileri	53
Şekil 4.5.	FKM vulkanizatlarının ilave pışme sonrası normalize edilmiş izotermal durulma eğrileri	53
Şekil 4.6.	FKM vulkanizatlarının ilave pışme sonrası mutlak izotermal olmayan durulma eğrileri.....	54
Şekil 4.7.	FKM vulkanizatlarının ilave pışme sonrası normalize edilmiş izotermal olmayan durulma eğrileri	55
Şekil 4.8.	AEM hamurlarının reometre eğrileri.....	57
Şekil 4.9.	Karbon karası içermeyen DENKA ER hamurlarının reometre eğrileri.....	58

Şekil 4.10.	Karbon karası içeren DENKA ER hamurlarının reometre eğrileri.....	58
Şekil 4.11.	Akrilik vulkanizatların sertlik değerleri	60
Şekil 4.12.	Akrilik vulkanizatların kalıcı deformasyon değerleri	60



TABLolar DİZİNİ

Tablo 2.1.	Floroelastomerleri oluşturan monomerlerin özellikleri.....	6
Tablo 2.2.	DENKA ER'nin kurlenme bölgesinin türüne göre özellikleri	9
Tablo 2.3.	DENKA ER'nin kurlenme bölgesinin türüne göre sınıflarının karakteristik özellikleri	9
Tablo 2.4.	Fırın tipi karbon siyahları ve özellikleri	11
Tablo 2.5.	Kauçuk hamuru temel bileşenleri.....	22
Tablo 3.1.	Kullanılan malzemeler	39
Tablo 3.2.	FKM hamur formülasyonları	41
Tablo 3.3.	AEM hamur formülasyonları	42
Tablo 3.4.	Karbon karası içermeyen DENKA ER hamur formülasyonları.....	43
Tablo 3.5.	Karbon karası içeren DENKA ER hamur formülasyonları.....	43
Tablo 4.1.	FKM vulkanizatların mekanik özellikleri	50
Tablo 4.2.	FKM vulkanizatlarının ilave pişme sonrası izotermal gerilim-gevşeme özellikleri	54
Tablo 4.3.	FKM vulkanizatlarının ilave pişme sonrası çaprazbağ yoğunlukları.....	55
Tablo 4.4.	Akrilik vulkanizatların mekanik özellikleri	59

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

λ	: Gerinim değeri
σ	: Gerilim (MPa)
ML	: Minimum tork değeri, (dNm)
MH	: Maksimum tork değeri, (dNm)
t_{90}	: Optimum vulkanizasyon süresi, (dk)
t_{S2}	: Ön vulkanizasyon (scorch) süresi, (dk)

Kısaltmalar

ACM	: Polyacrylic Elastomer (Poliakrilat Kauçuk)
AEM	: Ethylene Acrylic Elastomer (Etilen Akrilik Kauçuk)
BTPPCL	: Benziltrifenil-fosfonyum klorür
CRI	: Cure Rate Index (Pişme Hız Endeksi)
DBPH	: 2,5-dimetil-2,5-bis (tert-butilperoksi) hekzan
DTBPB	: Di(tert-butilperoksizopropil) benzen
FKM	: Floroelastomer (Florokarbon elastomer)
HFP	: Hekzafloropropilen
HF	: Hidrojen florür
MDR	: Moving Die Rheometer (Döner Kalıp Reometresi)
PMVE	: Perfloro (metil vinil) eter
TAIC	: Triallil izosiyanürat
TFE	: Tetrafloroetilen
TMQ	: 2,2,4-trimetil-1,2-dihidrokinolin
TSSR	: Temperature Scanning Stress-Relaxation (Sıcaklık Taramalı Gerilim Gevşemesi)
VDF/VF2	: Vinilden florür

YENİ NESİL AKRİLİK KAÜÇUKLAR İLE YÜKSEK PERFORMANSLI KAÜÇUK HAMURU TASARIMI

ÖZET

Floroelastomerler (FKM), savunma sanayi, reaktör kaplamaları ve turbo şarj hortumları gibi özel uygulamalarda tercih edilen, üstün özelliklerine rağmen yapısındaki güçlü flor bağları nedeniyle klasik vulkanizasyon yöntemleri ile çapraz bağlanamayan, kullanım alanındaki gereksinimlere göre çapraz bağlayıcı sistem tasarımı gerektiren bir hammaddedir. Uygulamada çoğunlukla esneklik özellikleri yetersiz kalmakta, üretim sistemlerinin tamamen izole olması gerektiği durumlarda endüstriyellesmesinde engellerle karşılaşmakta ve güncel çevresel düzenlemeler kapsamında kullanımları giderek kısıtlanmaktadır. Bu doğrultuda etilen akrilik kauçuk (AEM) ve diğer akrilik kauçuklardan farklı olarak yapısındaki vinil asetat gruplarının varlığıyla üstün özellikler sergileyen DENKA ER kauçuğun kullanım potansiyeli dikkat çekmektedir. Çok yakın zamanda piyasaya sürülen bu kauçuğun uygulama alanlarına yönelik ticari dokümanlara rastlanabilmekle birlikte, bu kauçukların sanayide ihtiyaç duyulan spesifik gereksinimleri karşılayabilirliği hakkında yapılan bilimsel çalışmalar oldukça sınırlıdır. Bu tez çalışmasında, FKM için farklı vulkanizasyon sistemlerinin malzemenin reolojik ve mekanik özellikleri açısından etkinliği değerlendirilmiş, çalışma sıcaklıkları ve kimyasal dayanımı açısından FKM'ye alternatif olarak göze çarpan akrilik kauçuklarla alternatif dolgu ve pişirici sistem kombinasyonları tasarlanarak sonuçlar FKM ile karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

Çalışılan FKM bileşimleri için en iyi mekanik özelliklerin peroksit vulkanizasyonu ile elde edildiği, peroksit tipleri kendi arasında karşılaştırıldığında DBPH'ın DTBPP'ye göre avantajlı olduğu görülmüştür. AEM hamurlarında sadece koajan katkılı peroksit sistemiyle pişme elde edilebilmiş, ayrıca ortam pH'ının reaksiyon üzerinde önemli bir etkisi olduğu görülmüştür. Karbon karası ve silika içeren ve diamin sistemiyle pişirilen DENKA ER hamurlarıyla, özellikle ilave pişme sonrası memnun edici fiziksel ve mekanik özellikler elde edilebilmiştir. Tüm sonuçlar birlikte incelendiğinde, doğru hamur bileşimiyle akrilik kauçuklar kullanılarak özellikle maliyet ve işlenebilirlik açısından FKM'nin cazip alternatiflerin geliştirilme potansiyelinin olduğu değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Akrilik Kauçuklar, DENKA ER, Floroelastomerler (FKM), Vulkanizasyon.

HIGH PERFORMANCE RUBBER COMPOUND DESIGN BY USING NEW-GENERATION ACRYLIC RUBBERS

ABSTRACT

Fluoroelastomers (FKM) are synthetic rubbers containing fluorine atoms in the main chain and/or side chains attached to carbon atoms and are preferred in special applications such as the defense industry, reactor coatings and turbo charger hoses. FKM rubber, which has many superior properties, is a raw material that cannot be cross-linked by classical vulcanization methods due to the strong fluorine bonds in its structure and requires cross-linking system design according to the requirements in the field of use. In practical applications and in literature, for this purpose, mechanical strength and flexibility properties are often insufficient in some applications, or obstacles are encountered during the industrialization phase when production systems must be completely isolated. Ethylene acrylic rubber (AEM) and vinyl acetate containing DENKA ER among new generation acrylic alternatives, whose usage areas have been gradually expanding in recent years due to their superior properties. It has the potential to replace fluorine-containing rubbers by offering environmentally friendly and high-performance properties. Although commercial documents can be found regarding the application areas of DENKA ER, which has been launched very recently, there are very limited studies in the literature that give an idea about the ability of these rubbers to meet the specific requirements needed in the industry. In this study, new generation acrylic rubber compounds, whose usage areas have been gradually expanding in recent years, were designed and developed as an alternative to heat-resistant rubbers such as FKM.

The best mechanical performance for FKM compositions could be obtained by using peroxide vulcanization. Besides, when the peroxide types were compared, DBPH was found to exhibit better vulcanization properties against DTBPB. AEM rubber compounds could be cured only by co-agent induced peroxide system, and the pH of reaction media was found to be an important parameter in order to achieve a sufficient cure extent. Carbon black and silica filled and diamine cured DENKA ER samples exhibited satisfactory physical and mechanical properties, particularly after post-cure. When the overall results are evaluated, it was concluded that acrylic rubbers, which were compounded with carefully selected additives, could be considered as good alternatives to FKM, especially in terms of material cost and processability along with the environmental issues.

Keywords: Acrylic Rubbers, DENKA ER, Fluoroelastomers (FKM), Vulcanization.

1. GİRİŞ

Endüstriyel olarak birçok alanda kullanılan kauçuk, günümüzün vazgeçilmez bir parçası haline gelmiştir. Kauçuk, doğal ve sentetik olmak üzere sınıflandırılmaktadır. Doğal kauçuk bazı tropik bitkilerin sütümsü lateks yapısından doğal olarak, sentetik kauçuk ise petrol ve alkolün bileşimlerinden yapay olarak elde edilmektedir. Kauçuk kullanım alanlarının genişlemesi sonrası kauçuğa olan ihtiyacı karşılamak için sentetik kauçuklar üretilmeye başlanmıştır.

Kauçuk sanayinde, geniş sıcaklık aralığında yüksek dayanım, kimyasal direnç ve uzun ömür gerektiren kauçuk esaslı malzemelere olan talebin her geçen gün artmasıyla birlikte, tüm bu özellikleri sağlayabilecek malzemelerin geleneksel kauçuklarla hazırlanamayacağı ve tüm platformların ihtiyaçlarını aynı anda karşılayabilen malzeme seçeneklerinin sınırlı olduğu daha da net ortaya çıkmaktadır. Pratik uygulamalarda ve literatürde bu amaçla çoğunlukla, mekanik dayanım ve esneklik özellikleri bazı uygulamalarda yetersiz kalan, ya da üretim sistemlerinin tamamen izole olması gerektiği durumlarda endüstriyelleşme aşamasında engellerle karşılaşılınan floroelastomerler (FKM) gibi oldukça yüksek maliyetli kauçukların kullanımına rastlanmaktadır. Söz konusu eksikliği giderebilecek poliakrilat (ACM), etilen akrilik (AEM) ve DENKA ER gibi, üstün özellikleri nedeniyle son yıllarda kullanım alanları giderek genişleyen akrilik kauçuklar, FKM gibi ısıya dayanıklı kauçuklara alternatif olarak değerlendirilmektedir.

Akrilik esaslı kauçukların geleneksel ve uzun zamandır kullanımı olan örnekleri arasında ACM ve AEM yer almaktadır. Akrilik kauçuklar, doymuş bir ana zincirin polar yan gruplarla kombinasyonuna sahip olması sayesinde ısıya, oksidasyona ve hidrolik yağlara karşı üstün direnç özellikleri sergilemektedirler. Vinil asetat varlığında sentezlenmiş yeni nesil bir akrilik kauçuk olan DENKA ER ise, AEM ve ACM'nin birbirlerine alternatif olarak kullanılabileceği uygulamalarda, her iki kauçuğun da eksikliklerinin giderilmesi amacıyla etilen, vinil asetat ve akrilik asit ester monomerleriyle geliştirilen bir hammaddedir. Bu özel akrilik kauçuk, AEM ve ACM'den farklı olarak yapısında bulunan vinil asetat ile ısı, yağ ve yanma direncinde birçok kauçuğa göre daha iyidir. Bu özellikleri nedeniyle akrilik kauçuklar otomotiv, elektronik ve endüstriyel uygulamalarda sızdırmazlık bileşenleri, conta malzemeleri ve kablo izolasyonu gibi uygulamalarda tercih edilmektedirler. Bununla birlikte akrilik kauçukların, diğer kauçuklarda olduğu gibi,

vulkanize edilmeleri (apraz bağlanma veya pişirme) kullanıldıkları alanlarda ihtiyaç duyulan özellikleri karşılayabilmelerini sağlamaktadır. Vulkanizasyon işlemi, elastomer zincirlerindeki reaktif gruplar ile uygun kürleme maddeleri arasında meydana gelen kimyasal reaksiyonlar sayesinde çapraz bağların oluşmasını sağlamaktadır.

Bu alışmada, FKM için farklı vulkanizasyon sistemlerinin malzemenin reolojik ve mekanik özellikleri açısından etkinliği değerlendirilmiştir. Çalışma sıcaklıkları ve yağ dayanımları açısından FKM'ye alternatif olarak ilk sırada gelen AEM ve literatürde sınırlı sayıda çalışmada değinilmiş olan yeni nesil DENKA ER kauçuklarıyla, yine farklı pişirici sistemler kullanarak hazırlanan malzemeler, FKM ile karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.



2. TEORİK BİLGİLER

Kauçuk endüstrisi, modern sanayinin temel taşlarından biri olup, otomotivden inşaata, tıptan elektronik sektörüne kadar geniş bir yelpazede kritik öneme sahiptir. Kauçuk, elastik özellikleri, dayanıklılığı ve kimyasal direnci sayesinde birçok uygulama için vazgeçilmez bir malzemedir. Bu endüstri hem doğal kauçuk üretimi hem de sentetik kauçukların formülasyonu ve işlenmesi yoluyla küresel ekonomik büyümede önemli bir rol oynamaktadır. Bu doğrultuda, nihai ürünün istenen özellikleri sağlanması, süreç koşullarının uygunluğu ve maliyet etkinliği için kauçuk hamuru bileşenlerinin doğru şekilde planlanması gerekmektedir. Kauçuk hamur reçetesi, istenen özelliklere sahip olması için vulkanizasyon sistemi, dolgu maddeleri, katkı maddeleri ve diğer bileşenlerin belirli miktarlarda eklenmesi ile elde edilmektedir. Kullanılan katkı maddeleri kauçuğun fonksiyonel özelliklerini değiştirdiği ve iyileştirdiği için önemli kabul edilmektedir. Dolgu maddeleri ve diğer bileşenler, kauçuk türüne ve istenen sonuçlara bağlı olarak seçilmektedir. Her kauçuk türü farklı özelliklere sahip olduğu için, kullanılan dolgu maddeleri ve diğer bileşenler de kauçuk türüne göre belirlenmektedir. Bu bileşenler belirli miktarlarda kauçuk hamuruna eklenmekte ve kontrollü bir şekilde üretim gerçekleştirilmektedir. Bu miktarı belirlemek için istenilen özelliklere uygun şekilde bir reçete hazırlanmaktadır. Vulkanizasyon sistemi ise, kauçuğa mekanik mukavemet, yüksek elastikiyet ve solventlere karşı direnç kazandırmak için kullanılmaktadır (Öztürk, 2008; Rodgers, 2015).

2.1. Kauçuklar

Kauçuk, *Havea Brasiliensis* ağacının gövdesinde bulunan sütümsü lateks yapısından ya da sentetik olarak petrol ürünlerine uygulanan işlemlerle elde edilmektedir. İlk kez 16. yüzyılda kullanılmaya başlanmış ve günlük yaşamda kullanımı ise 19. yüzyılda artış göstermiştir (Vahapoğlu, 2013). Kauçuklar, çapraz bağlı olmayan ancak çapraz bağlanabilme özelliğine sahip polimerler sınıfında yer almaktadırlar. 1839 yılından önce kauçuk malzemeler esnek ve yumuşak termoplastikler olarak bilinirken, bu tarihten sonra Charles Goodyear'ın vulkanizasyonu bulması ile elastomer olarak sınıflandırılmışlardır. Vulkanizasyon öncesi baskın olan plastik özellikleri, vulkanizasyon sonrası yerini elastik özelliklere bırakmaktadır. Elastomer sınıfındaki kauçuklar kuvvet etkisi altında esneyebilen ve kuvvet ortadan kalktığında neredeyse ilk boylarına geri dönebilen

malzemelerdir. Kauçuklar, yüksek sıcaklıklarda veya kuvvet etkisi ile yüksek viskoziteli sıvı davranışı sergilemekte ve şekillendirilebilmektedir (Yıldır, 1993; Babapour, 2013).

Kauçuk, gösterdiği fiziksel, kimyasal ve teknolojik özellikleri sayesinde günümüzde birçok alanda karşımıza çıkan vazgeçilmez bir malzeme haline gelmiştir. Sızdırmazlık özellikleri, ısıya dayanımı ve kolay monte edilmesinden dolayı birçok sanayi alanında hem son ürün hem de ara ürün olarak kullanılmaktadır. Bu kapsamda; araç lastikleri ve silecekleri, klima üniteleri, pencere contaları, çamaşır ve bulaşık makinesi fitilleri ve konveyör bantlar gibi yaygın kullanım alanlarına sahiptirler. Üretilen kauçuğun %60'tan fazlası başta araç lastiklerinde ve otomotiv sektöründe olmak üzere çok sayıda fonksiyonel parçanın üretiminde, kullanılmaktadır (Vahapoğlu, 2013; Dal, 2015).

2.2. Sentetik Kauçuklar

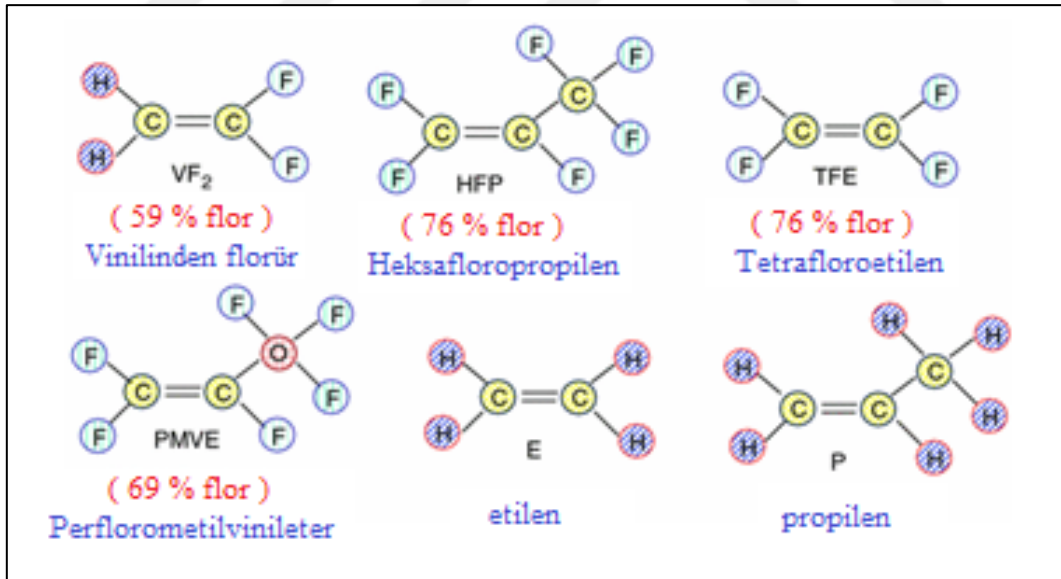
Kauçuk ağacının keşfinden sonra dönemin güçlü devletleri bu bitkiyi kendi coğrafyalarında yetiştirmek için girişimlerde bulunmuşlardır. Kauçuk sektörüne olan ilgi arttıkça doğal kauçuğun temini zorlaştığı ve başka ülkelere olan bağımlılık arttığından, buna çözüm olarak sentetik kauçuk üretimine başlanmıştır. Doğal kauçuğun, birçok mühendislik malzemesinde beklenen fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerin elde edilebilmesinde yetersiz kalması dolayısıyla, petrolden çok sayıda farklı özellikte sentetik kauçuk geliştirilmiştir. Dünyada yıllık 5 milyon ton kadar doğal kauçuk, 10 milyon ton ise sentetik kauçuk üretilmektedir. Günümüzde kullanılan birçok sentetik kauçuk ürünü savaş yıllarında üretilen kauçuk malzeme ihtiyacını karşılamak için bulunmuştur (Vahapoğlu, 2013).

2.2.1. Floroelastomerler (FKM)

Floroelastomerler (florokarbon kauçuklar), ana zincirinde veya yan zincirinde karbon atomlarına bağlı flor atomlarına sahip bir kauçuk türüdür. İlk üreticisi olan Dupont'un Viton markasıyla da bilinen FKM, emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilmektedir. Mükemmel fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip florokarbon kauçuk (vinilidenflorur-ko-hekzafloropropilen-ko-tetrafloro-etilen) nükleer santraller, otomotiv sanayi, ev makinaları, su pompaları, rüzgâr santralleri gibi endüstriyel alanlarda ağırlıklı olarak sızdırmazlık malzemesi olarak kullanılmaktadır. Yüksek flor içeriğine ve yüksek

moleküler ağırlığa sahip bileşikler genellikle çok kararlıdır. Çok dayanıklı bir kauçuk olarak bilinir, fakat oldukça yüksek fiyatlı olmasıyla da dikkat çekmektedir. Literatürde çok sayıda çalışmada, FKM'nin yüksek çekme dayanımı, yırtılma direnci, korozyon direnci ve solvent dayanımına sahip olduğu, yüksek sıcaklıklarda dahi mükemmel performans gösterdiği ortaya koyulmuştur (Banik ve diğ., 1999; Yeo ve diğ., 2013; He ve diğ., 2021).

Floroelastomerler, iki veya daha fazla farklı monomerin bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Şekil 2.1 ve Tablo 2.1'de floroelastomerlerin üretiminde kullanılan monomerlerin yapısı ve özellikleri gösterilmektedir. Elde edilen polimerler de içerdikleri monomerlerin yapılarına göre farklı özellikler göstermektedir. Eğer polimer zincirleri yeterince uzun olursa, bu zincirler düzenli bir yapı oluşturup kristallenebilirler. Ancak, eğer bir monomerin yapısında büyük yan gruplar bulunuyorsa, bu gruplar zincirlerin düzenli bir şekilde dizilmesini engeller ve böylece kristalleşme gerçekleşmez. Sonuç olarak, daha esnek ve amorf (düzensiz) bir yapı ortaya çıkmaktadır (Ameduri ve Sawada, 2017; Moore, 2006).



Şekil 2.1. Floroelastomer monomerlerinin kimyasal yapısı (Liu ve diğ., 2017)

Geleneksel floroelastomerler, genellikle vinil monomerlerinin serbest radikal polimerizasyonu yoluyla üretilir.

Tablo 2.1. Floroelastomerleri oluşturan monomerlerin özellikleri (Moore, 2006)

Monomer	Polimerlerinin camsı geçiş sıcaklığı (T_g)	Kristallenme	Flor İçeriği (%)
VDF/VF2	Düşük	Yüksek	59
HFP	Yüksek	Düşük	76
TFE	Yüksek	Yüksek	76
PMVE	Düşük	Düşük	69
E	Yüksek	Yüksek	-
P	Yüksek	Düşük	-

Floroelastomerlerin vulkanizasyonu, diğer polimerlerde de olduğu gibi polimer zincirleri arasındaki kimyasal bağların oluşturulması ve malzemenin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla yapılan bir işlemdir. Bu işlem, floroelastomerlerin elastikiyetini artırarak, yüksek sıcaklığa, aşındırıcı kimyasallara ve zorlu çevresel koşullara karşı daha dayanıklı malzemeler hale getirmektedir. Floroelastomerlerin vulkanizasyonunda diamin, Bisfenol-AF (Bisfenol-A fluorine) ve peroksit gibi farklı vulkanizasyon sistemleri kullanılabilir (Ameduri ve Sawada, 2017; Moore, 2006).

Diamin vulkanizasyon sisteminde, diamin bileşenleri kullanılır. Diaminler bileşiklerinin oluşturduğu çapraz bağlar, malzemenin elastikiyetini ve mekanik dayanımını önemli ölçüde artırır. Ayrıca, diamin vulkanizasyonu ile yüksek sıcaklık dayanımı oldukça iyi malzemeler elde edilebilir (Ameduri ve Sawada, 2017; Moore, 2006).

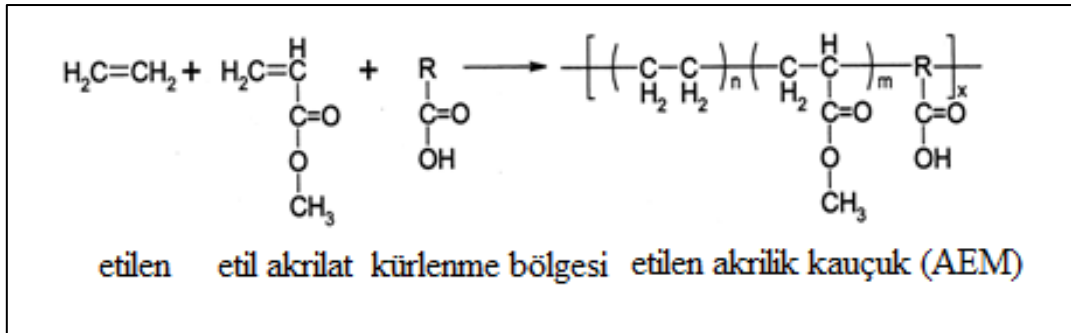
Bisfenol-AF vulkanizasyonu, özellikle floroelastomerler için geliştirilmiş bir vulkanizasyon sistemidir. Bisfenol-AF vulkanizasyonu, yüksek sıcaklık ve kimyasal direncin birlikte geliştirilmesi istenen uygulamalarda tercih edilir. Bisfenol-AF kullanımı, floroelastomerlerin yapısal bütünlüğünü artırmaktadır (Ameduri ve Sawada, 2017; Moore, 2006).

Peroksit vulkanizasyonu da floroelastomerlerde oldukça yaygın bir yöntemdir. Bu yöntemde, düşük sıcaklıkta daha hızlı ve daha kontrollü çapraz bağlanma gerçekleştirilebilmektedir. Peroksit vulkanizasyonu, floroelastomerlerin esnekliğini ve

kimyasal dayanıklılığını artırırken, aynı zamanda yüksek sıcaklık ve aşındırıcı koşullara karşı da dirençli olmalarını sağlar (Ameduri ve Sawada, 2017; Moore, 2006).

2.2.2. Etilen Akrilik Kauçuklar (AEM)

Etilen akrilik kauçuk, 1975 yılında Dupont firması tarafından geliştirilen, düşük ve yüksek sıcaklık dayanımı sergileyen, yağlara, soğutma sıvılarına ve asitlere karşı direnci yüksek sentetik bir kauçuktur. AEM, etilen ve akrilik monomerden elde edilmekte ve ticari adı VAMAC olarak bilinmektedir. Şekil 2.2’de AEM’nin genel yapısı gösterilmektedir. Etilen kısmı düşük sıcaklık dayanımını, akrilik kısmı ise yağ dayanımı geliştirmektedir. AEM iyi sıcaklık dayanımı, mineral yağlara mükemmel dayanım, üstün titreşim sönümleme, yırtılma ve aşınma dayanımı, çok iyi kalıcı deformasyon direnci, düşük gaz geçirgenliği, ozon, hava koşullarına ve suya karşı üstün özellikler sergilemektedir. Etilen akrilik elastomerler, FKM ve FVMQ gibi diğer yüksek sıcaklık elastomerlerine göre daha düşük maliyetli alternatifler olarak kabul edilmektedir. Ayrıca, hidrojene nitril kauçuk (HNBR) ve epiklorohidrin (ECO) elastomerler gibi daha pahalı alternatiflere göre gelişmiş yüksek sıcaklık direnci sağlamaktadır (Anderson ve diğ., 2017). Ek olarak; otomotiv, havacılık, kimyasal proses endüstrisinde, hortum, conta ve kablo alanlarında kullanılmakta ve basınç altında da çalışma sıvılarına direnç ve sızdırmazlık özelliğini korumasından dolayı motor ve şanzıman sızdırmazlık parçalarının üretiminde tercih edilmektedir (Dayıoğlu, 2018).



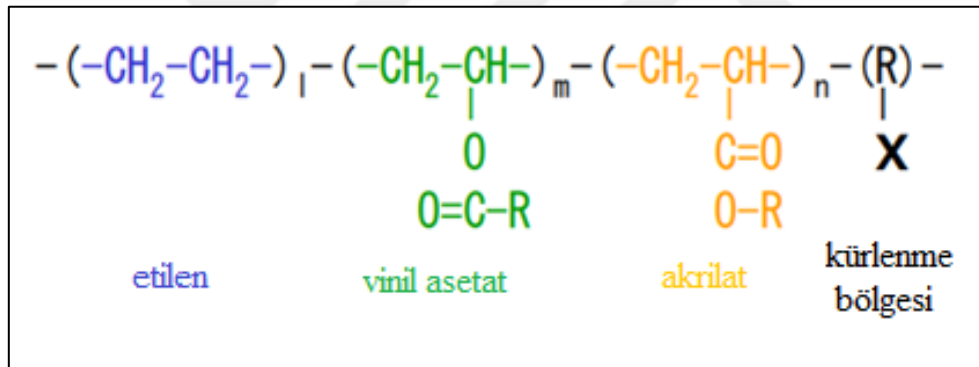
Şekil 2.2. AEM’nin genel yapısı (Tao, 2005)

Terpolimer yapısındaki AEM, metil akrilat ve kürleme bölgesi monomerinden oluşurken, kopolimer (dipolimer olarak tarif edilir) yapısında olduğunda etilen ve metil akrilattan oluşmaktadır. Terpolimer AEM diamin ile kürlenirken, dipolimer AEM peroksit vulkanizasyon sistemi ile kürlenmektedir. Amin ile kürlenen terpolimer AEM,

daha kararlı bir çaprazbağ yapısına sahip olduğundan ilave pişme (post-cure) sonrası kalıcı deformasyonu çok iyidir; peroksitle kürlenene AEM’de ise bu seviyede iyi bir kalıcı deformasyon elde edilemez. Peroksitli AEM dipolimeri, kür bölgesi monomeri içermediğinden, peroksit ile çapraz bağlandığında mekanik dayanımı daha kötü olmakta ve daha hızlı pişmektedir (Güler, 2021; Dayıoğlu, 2018; Hanhi, 2007).

2.2.3. DENKA ER

DENKA ER adıyla bilinen, Denki Kagaku Kogyo K.K. tarafından geliştirilen yeni nesil akrilik kauçuk grubu, AEM ve ACM’nin birbirlerine alternatif olarak kullanılabileceği uygulamalarda, her iki kauçuğun da eksikliklerinin giderilmesi amacıyla geliştirilen bir hammaddedir. DENKA ER; etilen, vinil asetat ve akrilik esterlerin birlikte polimerizasyonu ile üretilen özel bir kauçuktur (Zhonglin ve diğ., 2021). DENKA ER, ACM’de olduğu gibi ana zinciri doymuş bir karbon zincirinden, yan grubu ise pişirici monomerden oluşmaktadır (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. DENKA ER’nin genel yapısı (Zhonglin ve diğ., 2021)

DENKA ER, pişirici monomer olarak Tablo 2.2’de özellikleri verilen, yavaş kürlenene epoksi bazlı kürlenme bölgesinden veya daha hızlı kürlenebilen karboksil bazlı kürlenme bölgesinden oluşabilmektedir. DENKA ER, yüksek kürlenme hızına sahip ve kalıcı deformasyonun mükemmel olduğu karboksil kürlenme bölgesinden oluşan A serisi ile oldukça iyi özellikler sergilemektedir (Tablo 2.3). Sentezinde kullanılan monomerler sayesinde ACM’nin yüksek ısı dayanımının, AEM’nin mükemmel hidrokarbon direnci ile birlikte sağlanabilmesi mümkün olabilmektedir. Bu özel akrilik kauçuk, AEM ve ACM’den farklı olarak yapısında bulunan vinil asetat ile yanmaya karşı, akrilik kauçuklara göre daha yüksek direnç sergilemektedir. Bu özellikleri nedeniyle otomotiv

ve elektronik gibi endüstriyel uygulamalarda sızdırmazlık bileşenleri, conta malzemeleri ve kablo izolasyonu gibi uygulamalarda tercih edilmektedir (URL-1; URL-2).

Tablo 2.2. DENKA ER'nin kürlenme bölgesinin türüne göre özellikleri (Zhonglin ve diğ., 2021)

Özellik	Epoksi kürlenme bölgesi	Karboksil kürlenme bölgesi
Ön pişme süresi	Çok iyi	Orta-iyi
Pişme hızı	Yavaş	Hızlı
Kopma dayanımı	12-15 MPa	9-11 MPa
Isıl direnç	175°C	>180°C
Kalıcı deformasyon	Orta	İyi-Çok iyi
Kalıplama yöntemi ve kullanım alanları	Ekstrüzyon	Ekstrüzyon, Enjeksiyon
	Turbo şarj hortumu, ATF hortumu	Turbo şarj hortumu, ATF hortumu, Motor kapağı contası, O-halkaları

Tablo 2.3. DENKA ER'nin kürlenme bölgesinin türüne göre sınıflarının karakteristik özellikleri (Zhonglin ve diğ., 2021)

Sınıf	Kürlenme bölgesi	Karakteristik
ER 5300	Epoksi	İyi yağ direnci
ER 8401	Epoksi	Standart
ER A322	Karboksil	Isıl yaşlandırmadan sonra yüksek mukavemet
ER A403	Karboksil	A413'ten daha iyi soğuk direnci
ER A413	Karboksil	Standart
ER A413LM	Karboksil	A413'ün düşük Mooney viskozite tipi
ER A804	Karboksil	Soğuk direnci

2.3. Dolgu Maddeleri

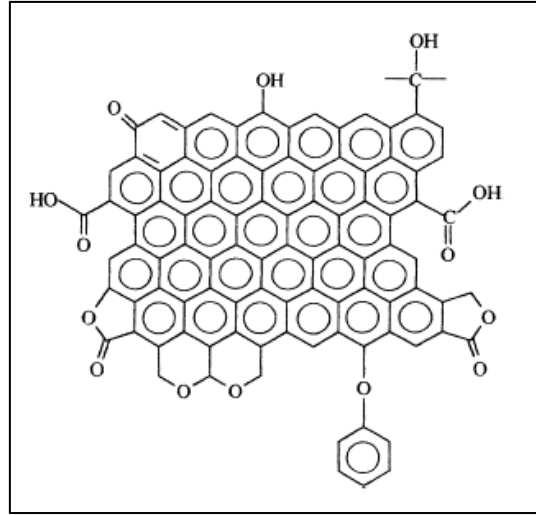
Dolgu maddeleri, kauçuğun takviye edilmesi, renklendirilmesi, fiyatının ucuzlatılması veya işlenebilirliğinin artırılması için kullanılan kuru toz halinde organik veya inorganik maddeler olarak tanımlanabilir. Kaynaklarına, işlevlerine, bileşimlerine ve morfolojilerine göre, aktif, yarı aktif ve aktif olmayan dolgu maddeleri olarak sınıflandırılmaktadır. Bu sınıflandırma yapılırken, yapısal özellikler, yüzey aktivitesi, yüzey alanı, tane boyutu ve özgül ağırlık gibi özellikler dikkate alınmaktadır. Dolgu maddeleri tane boyutuna göre, 10^3 - 10^4 nm arasındakiler aktif olmayan dolgular, 10^2 - 10^3 nm arasındakiler yarı aktif dolgular ve 10 - 10^2 nm arasındakiler aktif dolgular olarak sınıflandırılmaktadır (Rodgers, 2015; Erkek, 2007).

2.3.1. Aktif Dolgu Maddeleri

Aktif dolgu maddeleri; ürünün sertliğini artıran, çekme mukavemeti, aşınma direnci ve yırtılma direnci gibi özelliklerini iyileştiren dolgu maddeleridir. Silika ve karbon siyahı en çok kullanılan aktif dolgu maddeleri arasında yer almaktadır (Ünügöl, 2020; Kamal ve diğ., 2009). Karbon karası, silika gibi beyaz dolgu maddelerine göre kauçuğu daha fazla güçlendirmektedir. Kullanılan dolgu maddelerinden karbon karası kauçuk hamurunun özelliklerini iyileştirmek için, silika ise genellikle kauçuk hamurunun işleme özelliklerini iyileştirmek, aşınma dayanımını arttırmak ve formülasyonun maliyetini düşürmek için kullanılmaktadır (Semaan ve diğ., 2002).

2.3.1.1. Karbon Karası

1904 yılında, karbon karasının kauçuklarda aktif dolgu maddesi olarak kullanımı ilk kez Mote tarafından İngiltere’de keşfedilmiştir. Karbon karası kauçuk hamuruna katıldığında etkisi tane boyutu, tane boyutu dağılımı, yapı ve yüzey aktivitesi gibi özellikleriyle ilişkilidir. Karbon karası, hidrokarbonların kızgın metal plakalarda veya fırınlarda yüksek sıcaklıkta eksik yakılması ile elde edilmektedir (White, 2001; Leblanc, 2002). Kimyasal yapısı Şekil 2.4’teki gibidir (Erkek, 2007).



Şekil 2.4. Karbon karasının kimyasal yapısı (Erkek, 2007)

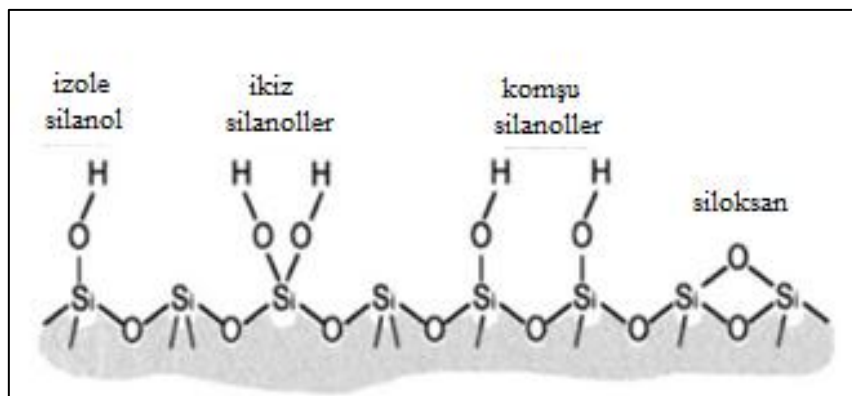
Karbon karasının yapısı oldukça karmaşıktır ve karbon karası tipine göre hamura kazandırılan özellikler de önemli ölçüde değişiklik gösterir (Tablo 2.4). SAF (Süper Aşınma Fırın Siyahı), ISAF (Orta Süper Aşınma Fırın Siyahı), HAF (Yüksek Aşınma Fırın Siyahı), HMF (Yüksek Modül Fırın Siyah) ve FEF (Hızlı Ekstrüzyon Fırın Siyahı) en çok kullanılan karbon karaları arasında yer almaktadır. Ürünün performansı için karbon karası seçimi oldukça önemlidir. Kullanılacak karbon karasının tanecik büyüklüğü ve dağılımı, dolgu maddelerinin kauçuğu güçlendirmesi açısından bilinmesi gereken en önemli özellikler arasındadır. Kauçuk hamurunun fiziksel özelliklerini artırmak için tane büyüklüğü küçük olan karbon siyahı kullanılmaktadır; bununla birlikte, kullanılan karbon siyahının tane büyüklüğü düştükçe karışımın işlenmesi de zorlaşmaktadır (Rodgers, 2015).

Tablo 2.4. Fırın tipi karbon siyahları ve özellikleri (Rodgers, 2015)

ASTM	Kod	Özellik	Tane büyüklüğü (nm)	Yüzey alanı (m ² /g)
N 110	SAF	Üstün aşınma fırın siyahı	11-19	125-155
N220	ISAF	Orta üstün aşınma fırın siyahı	20-25	110-140
N330	HAF	Yüksek aşınma fırın siyahı	26-30	70-90
N440	FF	İnce fırın siyahı	31-39	45-69
N550	FEF	Hızlı ekstrüzyon fırın siyahı	40-48	36-52

2.3.1.2. Silika

Silika, karbon siyahından sonra en çok kullanılan aktif dolgu maddesi olarak bilinir; SiO_2 yapısındadır (Şekil 2.5). Füme (fumed, dumanlanmış) silika, çöktürülmüş (precipitated) silika ve doğal mineral silika olarak üç farklı tipte bulunmaktadır. Öğütülmüş silika, doğrudan kumun öğütülmesiyle üretilmekte ve diğer silika tiplerine göre daha ucuz bir alternatif olarak kabul edilmektedir. Yüzey özellikleri ve dispersiyon kabiliyeti diğer tiplere göre daha düşük olduğu için kauçuk hamurlarında kullanımı uygun bulunmamaktadır. Çöktürülmüş silika, 10-40 nm tanecik boyutuna sahip bir silika türüdür. Beyaz dolgular arasında fiyatına göre en yüksek takviye edici özelliklere sahip olan silikadır. Ticari olarak satılan çöktürülmüş silika, genellikle %3-6 oranında su içermektedir. Su içeriği, dolgu dispersiyonunu etkileyebilmekte ve vulkanizasyon reaksiyonunun ilerleyişini değiştirebilmektedir. Doğru su içeriğine sahip çöktürülmüş silika, kauçuk hamurunda iyi performans göstermektedir. Çöktürülmüş silika, kauçuk endüstrisinde en yaygın kullanılan silika türüdür. Farklı tiplerde olmakla birlikte ticari olarak Aerosil, Ultrasil, Zeosil ve Hi-Sil gibi çeşitli markalarda silikalara ulaşılabilmektedir (Güler, 2021; White, 2001; Rodges, 2005). Dumanlanmış silika ise, %2'den az su içermekte ve 5-10 nm tanecik boyutu aralığında bulunmaktadır. Bu sebeple, geleneksel kauçuk hamuru uygulamalarında yaygın olarak kullanılmamaktadır. Ancak, silikon kauçuklarda, tıbbi uygulamalarda ve şeffaflığın önemli olduğu yerlerde şeffaflığı bozmadan kullanılabilirdiği için tercih edilebilmektedir. Her bir silika tipi, kauçuk hamuru üretiminde belirli uygulamalara göre silikanın fiyatı, dispersiyon özellikleri, takviye edici özellikleri ve özel gereksinimler gibi faktörler dikkate alınarak seçilmektedir (White, 2001; Rodges, 2015; Heaney ve diğ., 2018).



Şekil 2.5. Silikanın kimyasal yapısı (Leblanc, 2002)

Dolgu maddelerinin dağılımı ve arayüz etkileşimi, kauçuk hamur bileşimlerinin nihai performansını belirleyen önemli parametreler olarak bilinmektedir. Dağılım homojenliğini ve arayüz etkileşimlerini iyileştirmek amacıyla dolgu maddelerinin yüzeyine uygulanan çeşitli ön işlem yöntemleri, özellikle ön silanlama gibi teknikler yaygın olarak kullanılmaktadır. Ön silanlama işlemi ile silika yüzeyinin hidrofobik özelliklerinin artırılması, partiküllerin daha iyi dağılımının sağlanması ve polimerle güçlü bir bağın oluşturulması hedeflenmektedir. Bununla birlikte; ön silanlanmış (önceden işlenmiş) silika, bağlayıcı madde ekleme ihtiyacını ortadan kaldırma ve karıştırma sürecinde uçucu organik bileşiklerin emisyonlarını azaltma gibi önemli avantajlar sunmaktadır (Zhang ve diğ., 2018; Kim ve diğ., 2023).

2.3.2. Yarı-aktif ve Aktif Olmayan Dolgu Maddeleri

Yarı aktif dolgu maddeleri, ürünün özelliklerini kısmen iyileştirmektedir. Yarı aktif dolgular kullanılan ürünün çekme ve yırtılma mukavemetini artırırken, aşınma direncini genellikle azaltmaktadır. Aktif olmayan dolgu maddelerinin ise ilave edildikleri ürün üzerinde olumlu bir etkisi bulunmamaktadır ve sadece maliyeti düşürmek için kullanılmaktadırlar. En yaygın kullanılan aktif olmayan dolgu maddesi kalsiyum karbonattır (Rodgers, 2015).

2.4. Proses Kolaylaştırıcılar

Kauçuk hamurunda kullanılan yağlar, işleme yardımcısı görevi görmekte ve dolgu maddesi ilave edilmiş kauçuk hamurlarının viskozitesini azaltarak işlenebilirliklerini mümkün kılmaktadır. Proses yağlarının bir diğer görevi ise dolgu maddesini homojen bir şekilde dağıtarak kauçuk hamurunun kalitesini artırmaktır (Öter, 2011).

Yağların seçimi yapılırken belirli bir kauçuk hamuru için belirli parametrelere (yağın ürünün rengini bozma eğilimi, polimer içindeki çözünürlüğü ve bir üründe birbirine temas eden katmanları kirletme eğilimi gibi) dikkat edilmesi gerekmektedir (Kamal ve diğ., 2009). Yapısında mevcut ya da kauçuk matris ile arasında gelişen hidrojen bağları ve Van der Waals kuvvetleri yağın etkinliğini belirlemektedir. Ek olarak, yağın miktarı kauçukta kismaya neden olmayacak şekilde ayarlanması gerekmektedir. Kullanılan yağlar petrol türevi madeni yağlar, doğal yağlar ve sentetik yağlar olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır.

Petrol türevi madeni yağlar, ucuz olmaları nedeniyle en çok kullanılan yağ grupları arasında yer almaktadır. Doğal yağlar, bitkisel ve hayvansal olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Sentetik yağlar ise çok bulunmalarına rağmen pahalı olmaları nedeniyle daha az tercih edilmektedirler (Babapour, 2013).

Plastikleştiriciler, kauçuğun fiziksel ve mekanik özelliklerini ayarlamak için kullanılan, kauçuk hamuruna eklendikleri zaman zincirler arasındaki sürtünmeyi azaltan ve böylece işlenme sıcaklığını düşürerek bozunmayı engelleyen katkılardır. Plastikleştirici olarak kullanılan maddeler arasında esterler, düşük molekül ağırlıklı polietilen ve çam katranı içeren katkı maddeleri yer almaktadır. Esterler arasında en yaygın kullanılan plastikleştiriciler ftalat bileşikleridir. Dibütilftalat (DBP), dioktilftalat (DOP) ve polipropilen adipat (PPA) bunlara örnek olarak verilmektedir. DBP, yapışkan yapılı ve yumuşak hamurlar verirken, DOP daha az uçucudur ve yüksek molekül ağırlığı nedeniyle sert hamurlar vermektedir. PPA ise, iyi ısı direnci ve düşük uçuculuk özellikleri sebebiyle tercih edilmektedir (Rodgers, 2015). Bu katkılar, kauçuk hamurunun işlenebilirliğini iyileştirmekte ve son ürün özelliklerini geliştirmektedir. Seçimleri, hamurun kullanılacağı alandaki gereksinimlere, işleme sıcaklığına ve diğer bileşenlerle uyumluluğa bağlı olarak yapılmalıdır (Rodgers, 2005).

2.5. Koruyucular

Antioksidanlar, kauçuk esaslı malzemelerin yaşlanmasını önlemek veya yavaşlatmak için kullanılan katkı maddeleridir. Kauçuk malzemeler zamanla çeşitli bozucu faktörlere maruz kalmakta, kimyasal, fiziksel ve dinamik özelliklerinde bozulmalar olabilmektedir. Antioksidanlar, termo-oksidatif ve ozon kaynaklı bozulmayı önlemek veya yavaşlatmak için doğal ve sentetik olarak tasarlanmış koruyuculardır. Oksijenle reaksiyona girmekte ve serbest radikalleri sönmüleyerek oksidasyon süreçlerini engellemektedirler. Böylelikle, kauçuğun özelliklerini koruyarak yaşlanmasını geciktirmektedirler (Vahapoğlu, 2013; Dal, 2015). Antioksidanlar, genellikle renk veren ve renk vermeyen olarak iki sınıfta tanımlanmaktadır. Fosfitler, hidrokinonlar ve fenoller renk veren antioksidanlar sınıfına dahildir. Dihidrokinon ve difenilenaminler ise, renk vermeyen antioksidanlar sınıfına girmektedir. En yaygın kullanılan antioksidanlardan biri T2,2,4-trimetil-1,2-dihidrokinolindir ve TMQ olarak bilinmektedir. TMQ, renk vermeyen bir

antioksidandır ve kauçuk hamurlarında genellikle 0,5 phr'nin (100 birim kauçuk başına) üzerinde bir miktarda kullanıldığında etkili olmaktadır (Ünügöl, 2020).

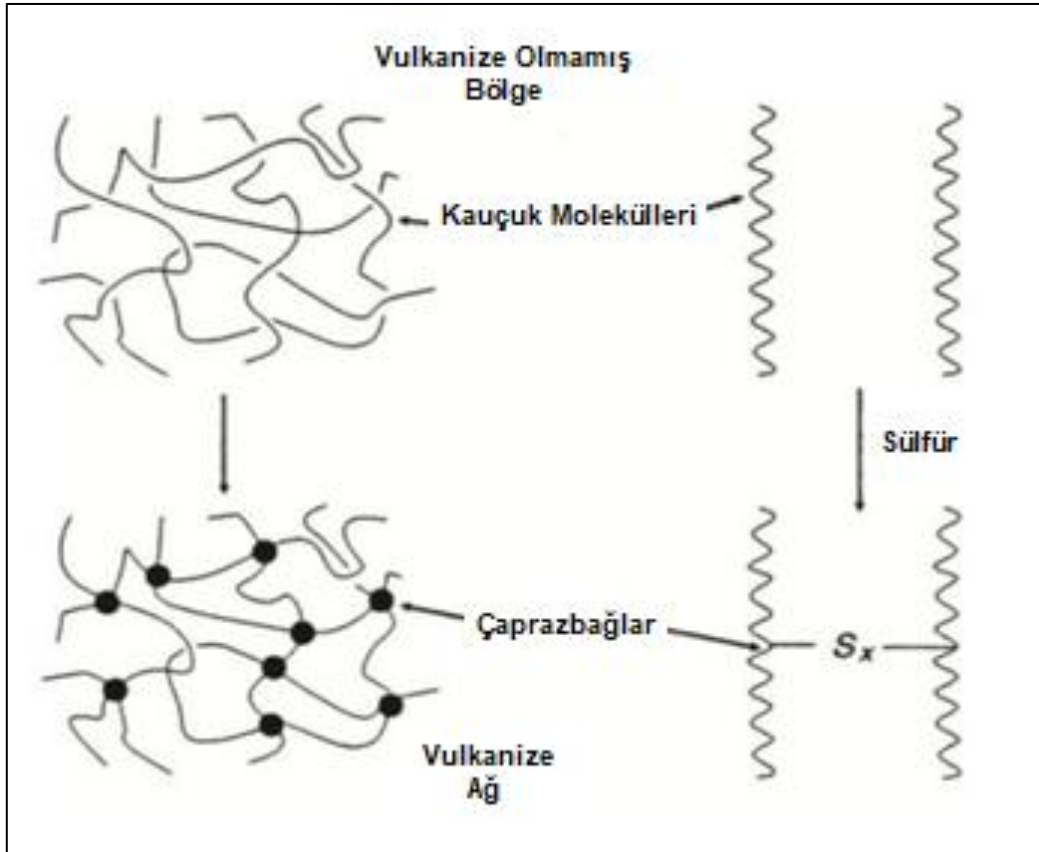
Antiozonantlar ve vakslar, antioksidanlar gibi, kauçuk esaslı malzemelerin yaşlanmasına karşı koruma sağlamaktadırlar. Çoğunlukla ozon kaynaklı bozunmaları geciktirmekte kullanılırlar. Kauçuk malzemeler deformasyon etkisinde kullanıldıklarında yüzeylerinde çatlaklar oluşabilir ve zamanla bu çatlaklar ilerleyerek malzemenin yapısını bozabilir. Antiozonantlar, ozonla reaksiyona girerek ozonun kauçuğa nüfuz etmesini önlemekte ve ozon saldırısının neden olduğu bu çatlaklara karşı koruma sağlamakta, malzemenin yapısal bütünlüğünü daha uzun süre muhafaza etmesini kolaylaştırmaktadırlar. En yaygın kullanılan kimyasal antiozonantlar, parafenilendiaminlerdir. Nikel ditiyokarbamatlar da antioksidan olarak kullanılabilir, ancak kullanımı spesifik durumlara bağlı olarak değişmektedir. Vakslar ise kauçukların ozon ile temasını fiziksel olarak engellemek yoluyla etki gösterirler. Vakslar, kauçukların statik koşullar altında ozon korumasını iyileştiren bir tamamlayıcı malzeme sınıfı olarak tanımlanabilirler. Sadece statik koşullarda yüzeyde ozona karşı ince bir tabaka oluşturarak ozon koruması sağlarken, dinamik koşullarda ise mutlaka kimyasal antiozonantlarla birlikte kullanılmalıdır. Vakslar, mikrokristalin ve parafin vakslar olarak ikiye ayrılır. Çoğunlukla bu iki tipin karışımı şeklinde kullanılarak kısa ve uzun dönem korumayı birlikte sağlayabilirler (White, 2001)

Özetle antioksidanlar ve diğer koruyucu katkı maddeleri, kauçuk malzemelerin yaşlanmasını geciktirerek kullanım ömürlerini uzatmakta ve servis sırasındaki performanslarını artırmaktadır. Seçimleri, kullanılacak kauçuk malzemenin kullanım alanları ve maruz kaldığı koşullar dikkate alınarak yapılmalıdır (Mark ve diğ., 2013).

2.6. Vulkanizasyon Sistemi

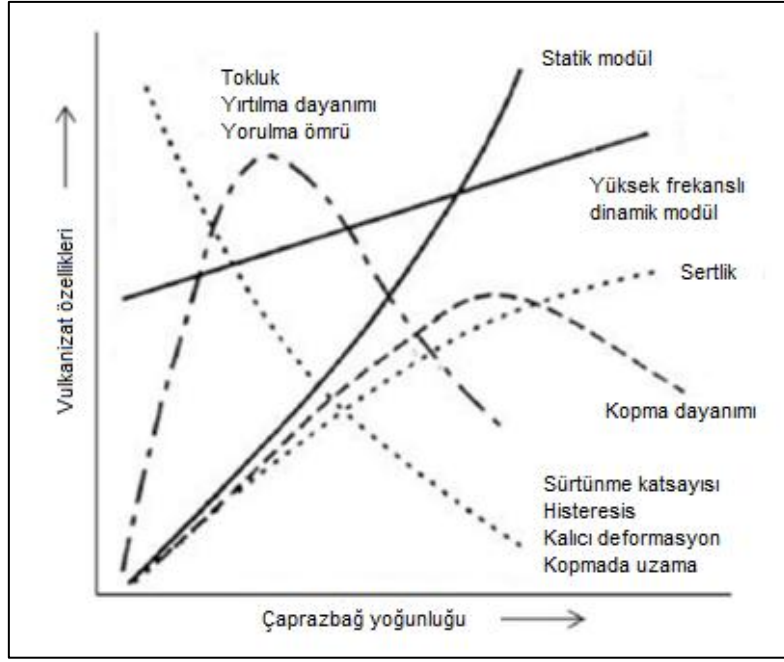
Vulkanizasyon işlemi ilk olarak 1839 yılında Amerikalı Charles Goodyear ve İngiliz Thomas Hancock tarafından birbirinden habersiz olarak aynı anda gerçekleştirilmiştir. Devrim niteliğinde kabul edilen bu keşif, kauçuğun kükürt ile ısıtıldığında ortaya çıkan ürünün ortam sıcaklığında bükülebilir ve yüksek sıcaklıkta yapışkan olmayan özelliklere sahip olan bir malzeme olarak kullanılabilirliğini ortaya koymuştur. Vulkanizasyon, kükürt veya diğer vulkanizasyon ajanlarının eklenmesiyle kauçuk hamurlarının daha

dayanıklı malzemeler haline getirilmesi işlemidir. Kauçuk zincirlerindeki fonksiyonel gruplar ve uygun kürleme ajanları arasındaki reaksiyonlarla çapraz bağların oluşmasına dayanmaktadır. 1820'de Vulkanizasyon sonucu oluşan ürün son derece elastik hale gelmektedir. Şekil 2.6, vulkanizasyonun sonucu olan çapraz bağlı zincir yapısını göstermektedir (Kruzelak ve diğ., 2016).



Şekil 2.6. Vulkanize edilmemiş ve vulkanize edilmiş kauçukta zincir yapısı (Dayıoğlu, 2018)

Vulkanizasyon sırasında çapraz bağların yoğunluğundaki değişimlere bağlı olarak, fiziksel ve mekanik özellikler farklı şekillerde etkilenmektedir. Çaprazbağ yoğunluğu ne kadar yüksek olursa, vulkanizatların yapısına girebilecek solvent hacmi o kadar düşük olmaktadır. Modül ve sertlik, çaprazbağın yoğunluğu ile doğru orantılı olarak değişmektedir. Uzama, düşük çaprazbağ yoğunluğunda artar. Şekil 2.7, vulkanizat özelliklerinin, çaprazbağ yoğunluğu ile nasıl değiştiğini özetlemektedir (Kruzelak ve diğ., 2016).



Şekil 2.7. Çaprazbağ yoğunluğunun vulkanizat özelliklerine etkisi (Kruzelak ve diğ., 2016)

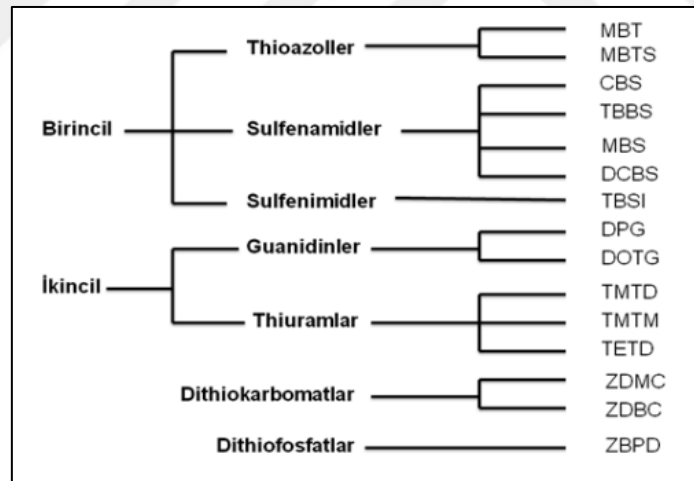
2.6.1. Aktivatörler

Kauçuk hamurunda organik ve inorganik aktivatörler kullanılmaktadır. Bu aktivatörler, hızlandırıcı ve vulkanizasyon ajanlarının etkinliğini artırmakta ve vulkanizasyon sürecini kontrol altına alarak kauçuğun daha kontrollü bir şekilde kürlenmesini sağlamaktadır. Aktivatörler genellikle metal oksitler veya metal tuzları gibi inorganik bileşiklerdir. Bunlar, kauçuğun hızlandırıcılar ve vulkanizasyon ajanları ile etkileşimini artırarak vulkanizasyon sürecini daha kararlı hale getirebilmekte ve kauçuk malzemenin mekanik özelliklerini iyileştirebilmektedir. Kauçuk hamurlarında kullanılan aktivatörlerin, hamur içindeki diğer bileşenlerle uyumlu olması ve vulkanizasyon sürecini optimize etmek için dikkatli bir şekilde seçilmesi gerekmektedir. Aktivatörlerin miktarı, kullanılan hızlandırıcı ve vulkanizasyon ajanlarının türüne ve bileşimin diğer faktörlerine bağlı olarak ayarlanmaktadır. Yapılan çalışmalarla çinko oksit ve stearik asit vulkanizasyon aktivatörü olarak en uygun çift olarak bulunmuştur ve kauçuk endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Ciesielski, 1999; Ebnessajjad, 2019). Birçok uygulamada 2 phr stearik asit ve 5 phr çinko oksit seviyeleri uygun kabul edilmektedir. Çinko oksit, kükürt vulkanizasyonunda, kükürdün bağlanacağı en uygun bölgeyi zincir üzerinde işaretlemek yoluyla çapraz bağlanmayı geliştirir; stearik asidin görevi ise kauçuk hamurundaki çinko

oksidin çözünürlüğünü arttırmaktır. Bunun yanında aktivatör olarak magnezyum oksit ve kurşun oksit de kullanılmaktadır; ancak kurşun oksit pahalı ve toksik bir madde olduğu için tercih edilmemektedir (Babapour, 2013; White, 2001).

2.6.2. Hızlandırıcılar

İlk olarak 1906 yılında Oenslager tarafından anilin ve türevleri vulkanizasyonda hızlandırıcı olarak kullanılmıştır. Daha sonra çeşitli hızlandırıcılar geliştirilmiştir. Hızlandırıcılar, kauçuk hamurundaki çapraz bağlanma miktarını ve reaksiyon hızını arttıran maddelerdir. Vulkanizasyon sisteminde kükürt tek başına kullanıldığında vulkanizasyon çok yavaş ilerlemekte ve aynı anda gerçekleşen parçalanma reaksiyonlarından dolayı net çaprazbağ miktarı oldukça düşük olmaktadır. Organik hızlandırıcılar, inorganik hızlandırıcılardan daha fazla tercih edilmektedir. Hızlandırıcılar işlevsel olarak sınıflandırıldığında birincil ve ikincil hızlandırıcılar olarak ikiye ayrılmaktadır. Şekil 2.8, hızlandırıcıların işlevlerine göre sınıflandırılmasını göstermektedir (Babapour, 2013; Kruzelak ve diğ., 2016).



Şekil 2.8. Hızlandırıcıların işlevlerine göre sınıflandırılması (Babapour, 2013)

2.6.3. Vulkanizasyon Ajanları

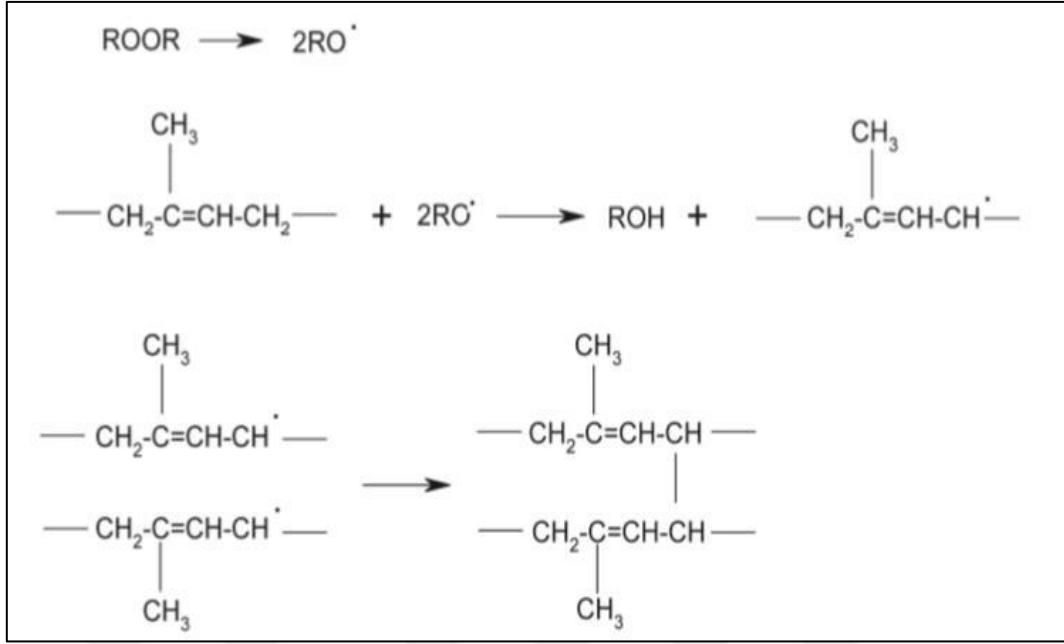
Kauçukların, kullanıldıkları alanlarda ihtiyaç duyulan performans gereksinimlerini karşılayabilmeleri için vulkanize edilmeleri (çapraz bağlanma, pişirme) gerekmektedir. Vulkanizasyon prosesiyle, kauçuk makromolekülleri arasında kovalent çapraz bağlar oluşturulmakta ve elde edilen üç boyutlu ağ yapı sayesinde, plastik yapıya sahip kauçuk hamuru elastik bir malzemeye dönüşmektedir (Ebnessajjad, 2019). Kauçuk hamuru

vulkanize edildikten sonra; çözücülerde çözünmeyen, ısıtıldığında sınırlı düzeyde yumuşayan, ısı ve ışık etkisinde bozulmalara karşı dayanımı endüstriyel olarak kullanılabilir bir malzeme haline gelmekte ve ham kauçuğa göre üstün özellikler sergilemektedir (Datta ve Ingham, 2001; Rodgers, 2015). Polimer zincirleri arasında çaprazbağ yapabilen maddeler, vulkanize edici ajanlar olarak adlandırılmaktadır. Kauçuk hamurlarının vulkanizasyonunda kükürt, peroksit, metal oksit, silan, diamin ve triazin/sabun gibi vulkanizasyon ajanları kullanılmaktadır (Kruzelak ve diğ., 2016).

Kauçukların kimyasal yapılarındaki farklılıklar nedeniyle, her kauçuk için uygun bir vulkanizasyon sistemi seçilmesi gerekmektedir. Ayrıca, aynı kauçuk hammadde için farklı özellikler elde edilebilecek ve farklı kullanım alanları oluşturulabilecek şekilde birden fazla vulkanizasyon sisteminin seçilmesi de mümkündür. Bu tez çalışması kapsamında, kullanılan kauçuklar için seçilen vulkanizasyon sistemleri aşağıda detaylandırılarak verilmiştir.

2.6.3.1. Peroksit Vulkanizasyonu

Organik peroksitlerle vulkanizasyon süreci ilk olarak 1905'te Ostromislensky tarafından tanımlanmıştır. Doymuş yapılı olup kükürt vulkanize edilemeyen kauçukların çapraz bağlanmasında genellikle peroksit vulkanizasyonu sistemi kullanılır. Bu sistemde, peroksitlerin ısıtılması sonucu ortaya çıkan serbest radikaller kauçuk zincirleri üzerindeki uygun noktalardan hidrojen atomu çekerek çapraz bağlanabilecek aktif merkezleri oluştururlar. Böylece karşılıklı kauçuk zincirleri arasında C-C çapraz bağları oluşturulabilir. Peroksit ile kürlenene vulkanizatlar iyi elektriksel iletkenlik, yüksek sıcaklık dayanımı, düşük kalıcı deformasyon ve iyi renk kararlılığı gibi özelliklere sahiptir. En yaygın kullanılan peroksit, dikumil peroksittir (DCP). Bunun dışında farklı oksijen içeriklerinde, farklı bozunma sıcaklığı ve hızına sahip çok sayıda peroksit tipi de mevcuttur. Şekil 2.9'da cis-1,4 poliizoprenin peroksit vulkanizasyonu mekanizması görülmektedir. Peroksitler oldukça reaktif ve yanıcı maddeler oldukları için kullanımları sırasında güvenlik önlemlerine uyulması hayati önemdedir (Kruzelak ve diğ., 2016).

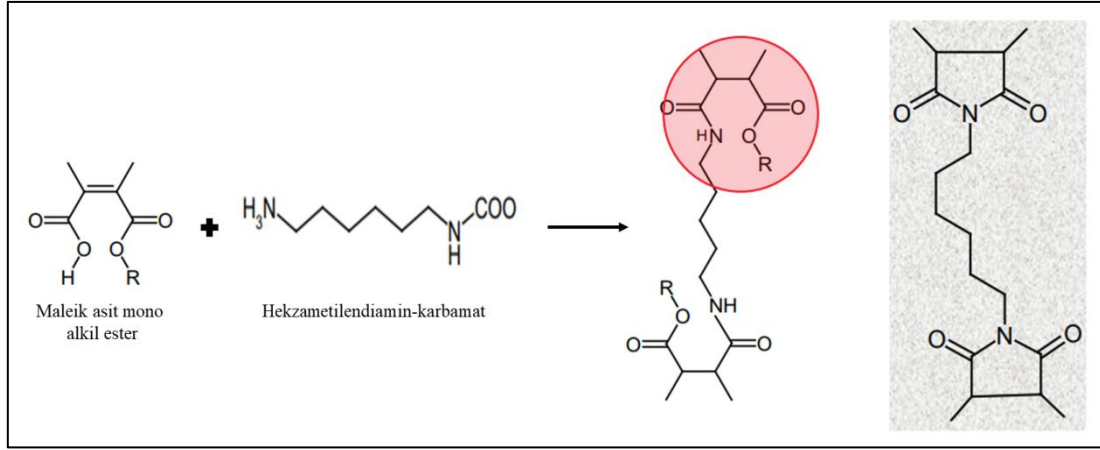


Şekil 2.9. Cis-1,4-poliizoprenin peroksit vulkanizasyonu mekanizması (Kruzelak ve diğ., 2016)

2.6.3.2. Diamin Vulkanizasyonu

Diamin vulkanizasyonunda birincil çapraz bağlama ajanı olarak bir diamin (birçok amine sahip organik bir bileşik) kullanılmaktadır. Diamin vulkanizasyonu tipik olarak iki adımda ilerlemektedir. İlk adımda, diamin bileşiği kauçuk hamuruna eklenmekte ve daha sonra ısıtılarak diaminin reaksiyona girmesi sağlanmaktadır. Bu reaksiyon sırasında diaminin amin grupları kauçuk zincirinde bulunan çift bağlarla (veya diğer reaktif gruplarla) reaksiyona girerek çaprazbağ oluşturmaktadır (Şekil 2.10). İkinci adım, vulkanizasyon sürecini tamamlamak için daha fazla ısıtma ile kalan diamin reaktif gruplarının tamamının tükenmesini sağlamak ve ilave çaprazbağ oluşturmaktır (post-cure işlemi).

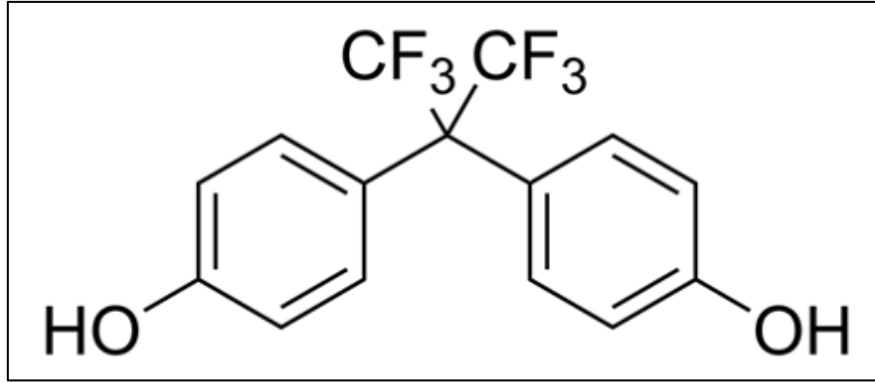
Yaygın olarak kullanılan diamin kürleme ajanlarına örnek olarak etilendiamin (EDA), hekzanetilendiamin (HMDA), 1,4-Diaminobütan (putrescin), 1,6-Diaminoheksan (heksametilentetramin veya HMTA) ve 1,2-Diaminobenzen (ortofenilendiamin veya OPDA) verilebilir. Diamin kürleme ajanının seçilmesi kullanılacak polimer veya reçine türüne ve üründen beklenen özelliklere göre değişmektedir (Şentürk Ünal ve Ersoy Meriboyu, 2018; Terzioğlu, 2021).



Şekil 2.10. Diamin vulkanizasyon mekanizması – Şematik gösterim

2.6.3.3. Bisfenol Vulkanizasyonu

Bisfenol vulkanizasyonu 1960'ların sonlarında geliştirilmiş ve 1970'lerin başlarında diamin vulkanizasyonunun yerini almaya başlamıştır. Hem Bisfenol vulkanizasyon sistemleri hem de amin vulkanizasyon sistemleri iyonik çapraz bağlama mekanizması üzerinden ilerler; bu nedenle çapraz bağlama süreçleri nispeten benzerdir. Bununla birlikte, organik diaminler oto-katalitiktir, oysa bisfenol sistemleri floroelastomerlerle çaprazbağ oluşturmak için hızlandırıcılar tarafından katalize edilmelidir. Bu sistemde, Bisfenol AF ve benziltrifenilfosfonyum klorür (BPP) en popüler vulkanizasyon maddeleridir. En çok kullanılanı, trifenilbenzil fosfonyum klorür (BTPPC) ile kombinasyon halinde Bisfenol-AF'dir. Bisfenol kürleme sisteminin sızdırmazlık elemanlarında mükemmel proses güvenliği, yüksek kürlenme hızı, kolay akma, kalıptan kolay ayrılma, mükemmel ısı dayanımı, özellikle yüksek sıcaklıklarda düşük kalıcı deformasyon gibi çok sayıda avantajı vardır. Bisfenol vulkanizasyonundan sonra floroelastomerlerin genel performansı, amin vulkanizasyon sistemine göre çok daha iyi olur; bu nedenle FKM'lerin %70'inden fazlası Bisfenol vulkanizasyon sistemi ile kürlenmektedir. Şekil 2.11'de Bisfenol-AF'nin kimyasal yapısı verilmiştir (Dayıoğlu, 2018; Yılmaz, 2019; Coran, 1994; Chen ve diğ., 2024). Bisfenolle kürlenen floroelastomerler 232 °C'de 3000 saatin üzerinde ve 260 °C'de 1000 saatin üzerinde kararlı çalışma sürelerine sahiptir. 275 °C'de, çaprazbağ kesilmeleri nedeniyle sadece kopma dayanımında hafif bir azalma ve kopma uzamasında da artış görülmektedir (Coran, 1994).



Şekil 2.11. Bisfenol-AF kimyasal yapısı

2.7. Kullanılan Ekipmanlar ve Analiz Yöntemleri

Kauçuk hamuru, istenen özelliklere sahip olması için vulkanizasyon sistemi, dolgu maddeleri, katkı maddeleri ve diğer bileşenlerin belirli oranlarda, kauçuk hazırlama ekipmanlarını kullanarak birleştirilmesi ile elde edilmektedir. Kullanılan katkı maddeleri kauçuğun fonksiyonel özelliklerini değiştirdiği ve iyileştirdiği için önemli kabul edilmektedir. Dolgu maddeleri ve diğer bileşenler, kauçuk türüne ve istenen sonuçlara bağlı olarak seçilmektedir. Her kauçuk türü farklı özelliklere sahip olduğu için, kullanılan dolgu maddeleri ve diğer bileşenler de kauçuk türüne göre değişiklik göstermektedir. Bu bileşenler kauçuk hamuruna belirli miktarlarda eklenmekte ve kontrollü bir şekilde karıştırılmaktadır. Gerekli miktarı belirlemek için istenilen özelliklere uygun olarak bir reçete hazırlanmaktadır (Tablo 2.5). Vulkanizasyon sistemini oluşturan katkıları (pişiriciler), kauçuk hamurunun kalıplanması sırasında yüksek mekanik dayanım ve yüksek elastikiyet kazandırmak için kullanılmaktadır (Öztürk, 2008; Rodgers, 2015).

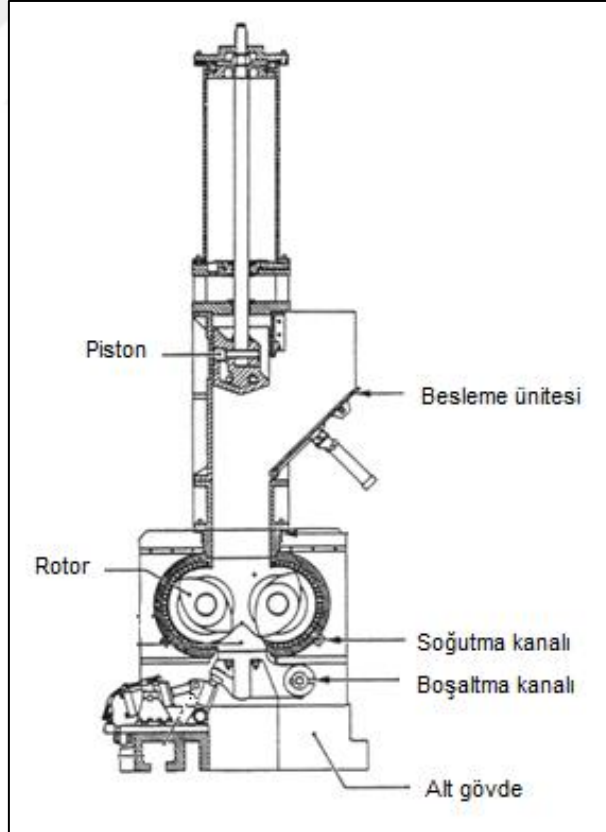
Tablo 2.5. Kauçuk hamuru temel bileşenleri (Öztürk, 2008)

Bileşen	Miktar (phr)	Kullanım amacı
Kauçuk	100	Ana matris
Dolgu maddesi	25-150	Güçlendirme
Geciktirici	1-6	Ön pişme güvenliğini artırma
Proses kolaylaştırıcı	1-4	Dolguyu dağıtabilme
Antioksidan	0-4	Termal kararlılığı iyileştirme
Plastikleştirici	0-20	İşlenebilirliği geliştirme
Pişiriciler	1-10	Kauçuğu çapraz bağlama

*phr: yüz birim kauçuk başına

2.7.1. Kapalı Karıştırıcı (Banbury)

Kapalı karıştırıcı (Banbury), 1916 yılında Fernley H. Banbury tarafından geliştirilen ve kauçuk endüstrisinde en yaygın olarak kullanılan ekipmandır. Banbury, içerisinde karıştırılacak malzemelerin yüksek enerjide mekanik kuvvetler etkisinde homojen bir şekilde karıştırılmasını sağlamaktadır. Karıştırma, dönen yoğurma rotorları ile kapalı bir hazne içinde gerçekleştirilmektedir. Banbury karıştırıcısının çalışma prensibi, rotorların yüksek hızda dönerek hamur bileşenlerini yoğurarak karıştırması esasına dayanmaktadır. Ana tip, 20. yüzyılın başlarında geliştirilen ve Şekil 2.12'de gösterilen Banbury mikseridir. Bu tasarım, birbirine geçmeyen teğetsel rotorlara sahiptir. Rotorların uçları birbirine değmez ve bu sayede farklı hızlarda çalışabilmektedir. Karıştırma işlemi, rotor uçları ve mikser duvarı arasındaki yüksek kesmeli sivrilen kısaç bölgelerinde bileşenlerin bir rotordan diğerine ve karıştırma odasının etrafına aktarılmasıyla gerçekleşmektedir. Banbury mikserlerinin çoğu iki kanatlı rotorlara sahiptir; ancak daha hızlı karıştırma için 1930'larda, dört kanatlı tasarımlar geliştirilmiştir (Groover, 2010).

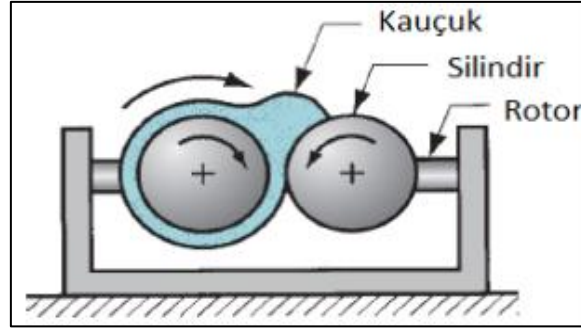


Şekil 2.12. Banbury tipi kapalı karıştırıcı (Grossman, 1997)

Kapalı karıştırıcılar, kauçuk hamuru bileşenlerini (kauçuk, dolgu maddeleri, katkı maddeleri vb.) homojen bir şekilde karıştırmak ve özelliklerini iyileştirmek için etkili bir cihaz olarak bilinmektedir. Kapalı karıştırıcının besleme hunisine kauçuk ve kimyasallar eklenmekte ve karıştırma bölgesine inmeleri için besleme hunisinden geçmektedir. Karıştırma bölgesi, rotorların bulunduğu bölümdür ve karıştırma işleminin kolay ve hızlı gerçekleşmesini sağlamak için kapalı karıştırıcının üst kısmında bir piston (ram) bulunmaktadır. Bu piston, hamur bileşenlerine basınç uygulayarak rotorlu karıştırma bölgesine inmelerini sağlamaktadır. Sürtünmenin etkisiyle birlikte rotorların dönmesi sırasında önemli miktarda ısı açığa çıkmaktadır. Bu ısı, soğutma kanallarında dolaştırılan soğutma suyu aracılığıyla uzaklaştırılmakta ve böylece hamurun sıcaklığının kontrol edilerek ön pişmesi engellenmektedir. Hamur, karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra boşaltma kanalından geçirilmekte ve genellikle Banbury çıkışında bulunan çift silindirli açık mil alınmaktadır. Bu adımda hamur, işlenebilir levha haline getirilmekte ve aynı zamanda ortam sıcaklığına soğutulması sağlanmaktadır. Bu süreç, kapalı karıştırıcının kauçuk ve hamur bileşenlerini homojen bir şekilde karıştırarak istenen özelliklere sahip bir karışım elde etmeyi sağlayan bir yöntemdir (Groover, 2010; Sapkota, 2011).

2.7.2. Çift Silindirli Açık Mil

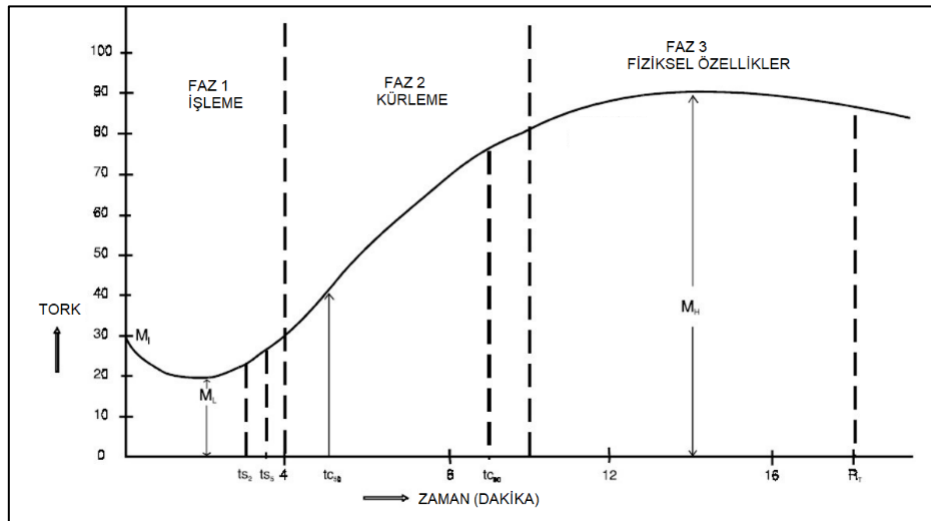
İki adet paralel silindirden oluşan ve kauçuk işleme makinesi olarak bilinen çift silindirli açık mil, Thomas Hancock tarafından geliştirilmiştir. Bu tür makineler genellikle güç iletimi veya dönme hareketi ile ilgili uygulamalarda kullanılmaktadır. İki silindir arasındaki mesafe ve bağlantı şekli, uygulamaya ve kullanım amacına bağlı olarak değişebilmektedir. Çift silindirli mil, presin üst ve alt kısımlarında yer alan silindirlerden oluşan bir mekanizmadır. Kauçuk hamuru bu silindirler arasına yerleştirilmekte ve ardından silindirler birbirine yaklaştırılarak hamurun karıştırılması ve şekil alması sağlanmaktadır (Şekil 2.13). Silindirlerin hareketi genellikle hidrolik veya pnömatik sistemler aracılığıyla kontrol edilmektedir. Çift silindirli mil, presleme sırasında uygulanan basıncı eşit şekilde dağıtarak homojen bir ürün elde edilmesine yardımcı olmakta ve kapalı karıştırıcıda hazırlanan hamurun levha haline getirilmesini sağlamaktadır (Groover, 2010; Sapkota, 2011).



Şekil 2.13. Çift silindirli açık mil (Groover, 2010)

2.7.3. Kauçuk Hamurunun Reolojik Analizi

Hareketli kalıp reometresi (moving die rheometer, MDR), kürlenme öncesinde, sırasında ve sonrasında kauçuk hamurlarının viskoelastik özelliklerini test etmek için kullanılan ve kürlenme davranışı hakkında bilgi sağlayan bir cihaz olarak bilinmektedir. Hamurun pişme davranışını ölçmek için MDR kullanımı, kauçuğun vulkanizasyon sürecini karakterize etmek için önemli bir yöntemdir. MDR’de hamurun, standart bir ısıtmalı kalıp ile birlikte istenilen sıcaklıkta, izotermal koşullarda, %7 deformasyon ve 1,67 Hz frekans ile hareket ettirilmesi sırasında bu hareketi sağlayabilmek için cihazın uyguladığı tork değişimini zamana karşı ölçmektedir. Şekil 2.14’te gösterilen MDR eğrisinde (reometre eğrisi), tipik olarak x eksenini zamanı ve y eksenini torku ifade etmektedir. Vulkanizasyon süreci boyunca tork değişimi izlenmekte ve bu değişim reometre eğrisiyle görüntülenmektedir. Vulkanizasyon sürecinin farklı aşamaları, tork değişimi eğrisinde belirgin şekilde görülebilmektedir (Lopes ve diğ., 2022; Brown, 2006).



Şekil 2.14. Örnek reometre eğrisi (Jappor, 2016)

Kauçuk hamurunun işlenebilirliği, çapraz bağlanma öncesi viskozitesi ve minimum tork değeri (ML) arasında bir ilişki vardır. ML, kauçuk hamurunun test sıcaklığında çapraz bağlanma başlamadan önceki viskozitesini ve işlenebilirliğini temsil etmektedir. Çapraz bağlanma başladığında tork değerinde artış görülmektedir. Hamurun çapraz bağlanmaya başlamasıyla ilişkili olan bir diğer parametre, ön pişme süresi (t_{s2} , scorch time) olarak adlandırılmaktadır. Hamurun karıştırılması sırasında istenmeyen çapraz bağların oluşma eğilimini ve hazırlanan hamurun güvenli bir şekilde depolanabilme özelliği ön pişme süresi ile ilişkilidir ve ML noktası geçildikten sonra tork değerinde 2 Mooney birimi (MU) artış için geçen süreyi ifade etmektedir. Pişme hızını ifade etmek için t_{30} , t_{60} , t_{90} gibi büyüklükler de kullanılmaktadır. Örneğin t_{90} , hamurun %90 oranında piştiği süreyi temsil etmektedir. Hamurun tamamen piştiği ilk anda verilen tork değeri ise maksimum tork değeri (MH) olarak adlandırılmakta ve MH değeri, hamurun çapraz bağlanma miktarıyla ve test koşullarında elde edilen vulkanizatın fiziksel ve mekanik özellikleriyle ilişkilidir.

Pişme genliği (Cure extent, CE), maksimum tork değeri ile minimum tork değeri arasındaki farktan hesaplanmaktadır (Eşitlik 2.1). Ayrıca, reometre eğrisinden elde edilebilen bir diğer parametre de pişme hız indeksi (Cure rate index, CRI) olarak adlandırılmaktadır (Eşitlik 2.2). CRI, kauçuk hamurunun geniş bir aralıkta pişme hızını ve işlenebilirliğini daha doğru bir şekilde değerlendirilmesini sağlamaktadır. CRI değeri arttıkça, pişme hızı da doğru orantılı olarak artmaktadır (Ciesielski, 2019; Brown, 2006; Mark ve diğ., 2005).

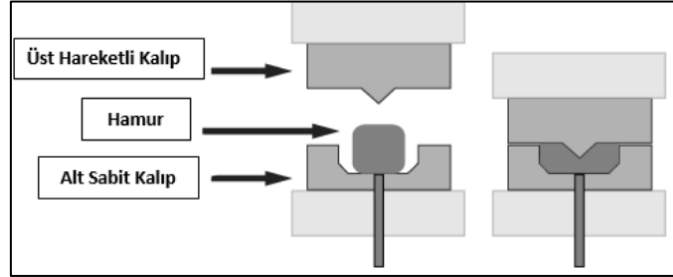
$$CE = MH - ML \quad (2.1)$$

$$CRI = \frac{100}{t_{90} - t_{s2}} \quad (2.2)$$

2.7.4. Sıcak Preste Vulkanizasyon

Vulkanizasyon, kauçukların belirli bir sıcaklık ve basınç altında geri dönüşsüz olarak uğradığı reaksiyona verilen isimdir; kauçuk hamurunun elastik ve dayanıklı bir malzeme haline dönüşmesini sağlamaktadır. Vulkanizasyonun gerçekleştirilmesi için genellikle hidrolik sıcak pres kullanılmaktadır. Hidrolik sıcak pres, alt ve üst iki metal plakadan oluşan bir cihazdır (Şekil 2.15). Kauçuk hamuru, vulkanizasyon sıcaklığına ulaşan sıcak

presin iki plakası arasına yerleştirilmektedir. Basınç altında gerçekleşen vulkanizasyon süreci, kauçuk zincirleri arasında çapraz bağların oluşmasını sağlarken, kalıplanan hamurun kalıcı şekil almasını da sağlarız (Dayıoğlu, 2018; Ciesielski, 2019).



Şekil 2.15. Hidrolik sıcak pres (Dayıoğlu, 2018)

2.7.5. Vulkanizasyon Sonrası Karakterizasyon Yöntemleri ve Ekipmanları

2.7.5.1. Yoğunluk Testi

Arşimet prensibi, bir cismin sıvıya daldırıldığında üzerine etki eden kaldırma kuvvetinin, cismin sıvıya yerleştiği hacme eşit olduğunu belirtmektedir. Bu prensip kullanılarak, bir vulkanizatın yoğunluğu, havadaki ve sudaki ağırlıkların ölçülmesiyle belirlenebilmektedir.

Havadaki ağırlık, vulkanizatın serbest düşüşteki ağırlığıdır. Bir numunenin havadaki ağırlığı, doğrudan bir tartı üzerinde ölçülerek elde edilmektedir. Bu değer, Eşitlik (2.3)'te gösterilmektedir.

$$W_{\text{hava}} = m_{\text{hava}} g = V_b \rho_b g \quad (2.3)$$

W_{hava} havadaki ağırlığı, m_{hava} numunenin kütlesini, g yerçekimi ivmesini, V_b numunenin batan hacmini ve ρ_b numunenin yoğunluğunu ifade etmektedir.

Sudaki ağırlık ise numunenin sıvıya daldırıldığında üzerine etki eden kaldırma kuvveti olarak nitelendirilmektedir. Numune suya batırıldığında, suyun cisme uyguladığı kaldırma kuvveti tartı üzerindeki bir azalmayla ölçülür. Bu değer, Eşitlik (2.4) olarak ifade edilir;

$$W_{\text{su}} = m_{\text{hava}} g - F_k = V_b \rho_b g - V_b \rho_{\text{su}} g \quad (2.4)$$

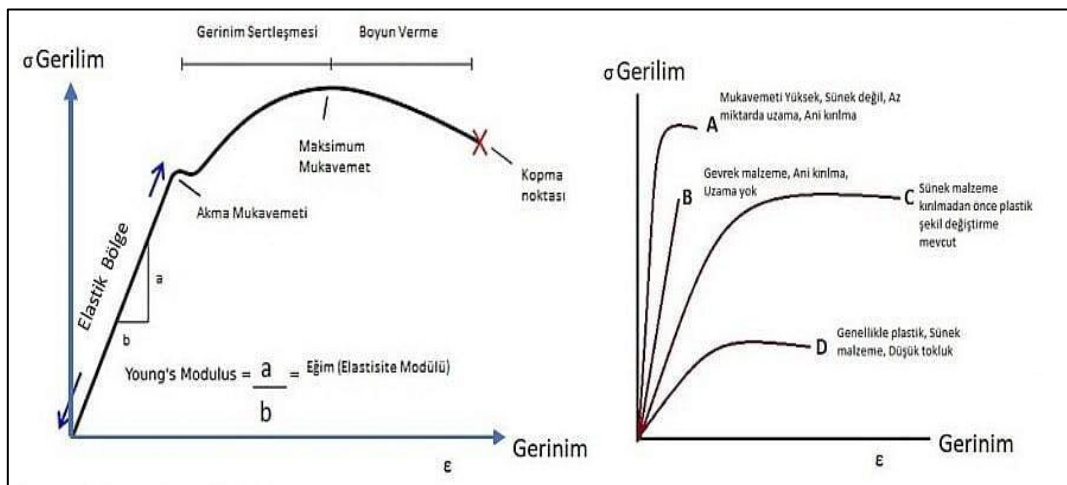
W_{su} sudaki ağırlığı ve ρ_{su} numunenin sudaki ölçüm yapılan sıcaklıktaki yoğunluğunu ifade etmektedir.

Numune yoğunluğu ise Arşimet prensibi kullanılarak ISO 2781 standardına göre elde edilmektedir. Suyun yoğunluğu bilindiğinde, numune yoğunluğu Eşitlik (2.5)'deki gibi hesaplanmaktadır.

$$\rho_b = \rho_{su} \frac{W_{hava}}{W_{hava} - W_{su}} \quad (2.5)$$

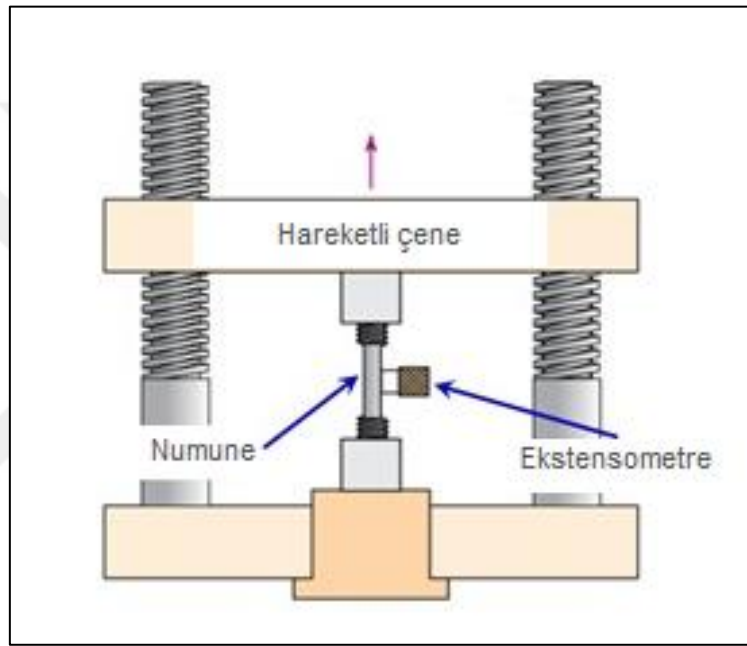
2.7.5.2. Çekme Testi

Çekme testi, bir malzemenin değişken yük altında nasıl davrandığını ve kopmadaki uzamasını ölçmek için kullanılan bir yöntem olarak bilinmektedir. Kopmada uzama, bir malzemenin çekme kuvvetine karşı ne kadar uzayabildiğini ifade etmektedir. Bu özellik, malzemenin esneklik ve gerilme direnci hakkında bilgi vermektedir. Çekme testi, malzemenin gerilim-gerinim eğrisini oluşturmak için uygulanmakta ve bu eğri, malzemenin elastik ve plastik deformasyon davranışını göstermektedir. Çekme dayanımı ise bir malzemenin çekme kuvvetine karşı ne kadar direnç gösterdiğini ölçerek, malzemenin sertlik ve rijitlik özellikleri hakkında bilgi vermektedir. Çekme testi, polimer malzemelerin performansını ve kullanım sınırlarını belirlemek için önemli bir test olarak kabul edilmektedir (Ciesielski, 2019; Nielsen ve Landel, 1994). Şekil 2.16'da çekme test sonuçlarına ait örnek gerilim-gerinim eğrileri gösterilmektedir.



Şekil 2.16. Örnek gerilim-gerinim eğrileri (Setyawan ve diğ., 2022)

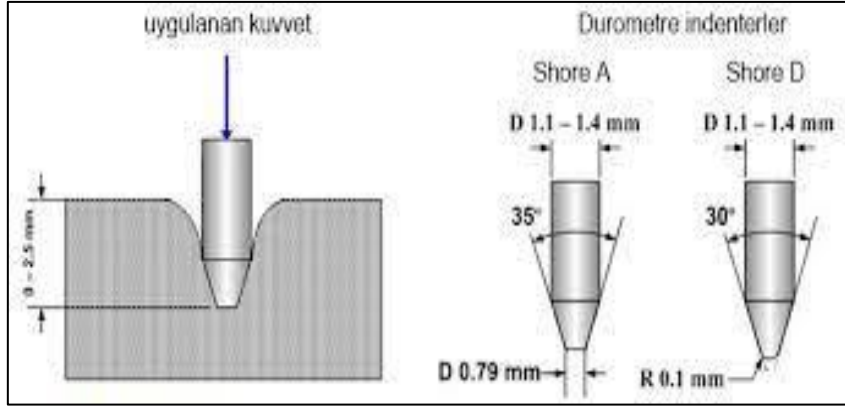
Kauçuk malzemeler için çekme testi standartlara uygun olarak papyon şeklinde kesilen örnekler hazırlanarak gerçekleştirilmektedir. Şekil 2.17’de temel olarak ekstansometre, hareketli ve sabit üst ve alt çenelerden oluşan çekme test cihazının şematik gösterimi verilmiştir. Örnek, çeneler arasına yerleştirilmekte ve sıkıca tutturulmaktadır. Cihaz, örneği sabit bir deformasyon hızında çekmeye başlamaktadır. Bu sırada cihaz, uygulanan yükü (gerilimi) ve örneğin uzamasını (gerinimi) kaydetmektedir. Örneklerin doğru hazırlanması ve testin doğru bir şekilde gerçekleştirilmesi, güvenilir sonuçlar elde etmek için önemlidir (Ciesielski, 2019; Nielsen ve Landel, 1994).



Şekil 2.17. Çekme test cihazı şematik gösterimi

2.7.5.3. Sertlik Ölçümü

Sertlik ölçümü, polimerlerin mekanik özelliklerini ve performansını değerlendirmek için yapılmaktadır. Polimerlerin sertliği genellikle Rockwell, Durometre, Bacrol, Shore ve Küre Basma sertliği yöntemleri ile ölçülmektedir. Polimerlerin, elastomerlerin ve kauçukların sertlik testlerinde yaygın olarak Shore sertlik ölçme yöntemi kullanılmaktadır. Shore sertlik ölçme metodu, polimer malzemenin sert koni ucunun yük altında malzemeye girmesine karşı direncini ölçmektedir (Şekil 2.18). Bu yöntem, lastik gibi yumuşak polimerler için Shore-A, diğer polimerler için ise Shore-D ölçüm skalası şeklinde kullanılmaktadır. Sertlik değeri, koni ucunun malzemeye nüfuz etme direncini ifade etmektedir (Dick, 2003; Smith, 1993).



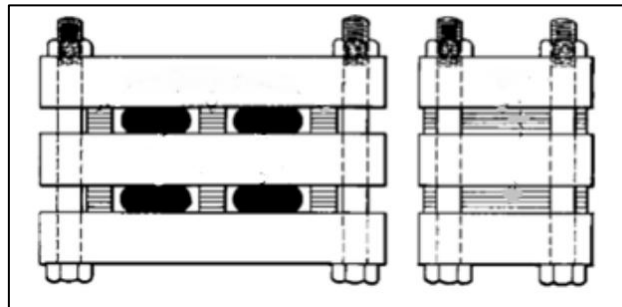
Şekil 2.18. Sertlik ölçümü gösterimi (Dick, 2003)

2.7.5.4. Kalıcı Deformasyon Testi

Baskı altında kalıcı deformasyon testi, kauçuk malzemelerin uzun süreli yük altında kalma durumunda uğrayabileceği deformasyon değerini belirlemek için kullanılan yaygın bir test yöntemidir. Test için seçilen numunenin öncelikle kalınlığı ölçülmektedir. Daha sonra numune, belirlenmiş bir deformasyon değerine getirilmek üzere bir kalıba yerleştirilmektedir. Test süresi sonunda numune çıkarılmakta ve belirli süre dinlendirildikten sonra kalınlığı tekrar ölçülmektedir. Test öncesinde ve sonrasında ölçülen numune kalınlıkları arasındaki fark Eşitlik (2.6)'ya göre hesaplanarak kalıcı deformasyon değeri elde edilmektedir. Bu değer, numunenin test süresince uğradığı geri dönüşümsüz deformasyonu göstermektedir.

$$\text{Kalıcı deformasyon (\%)} = \frac{t_0 - t_r}{t_0 - t_s} \times 100 \quad (2.6)$$

Burada, t_0 numunenin ilk kalınlığı (mm), t_s sıkıştırılmış numune kalınlığı (mm), t_r sıkıştırma sonrasında ölçülen numune kalınlığı (mm) ifade etmektedir. Şekil 2.19'da kalıcı deformasyon test aparatının gösterimi verilmektedir (Dick, 2003; Smith, 1993).



Şekil 2.19. Kalıcı deformasyon test aparatının şematik gösterimi (Dick, 2003)

2.7.5.5. Sıcaklık Taramalı Gerilim Gevşemesi (TSSR) Analizi

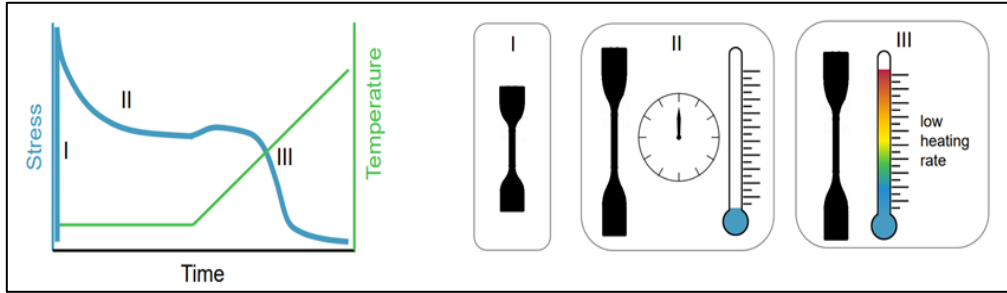
Sıcaklık taramalı gerilim gevşemesi (TSSR), termoplastik elastomerlerin (TPE) ve elastomerlerin özellikleri hakkında faydalı bilgiler veren izotermal ve izotermal olmayan gerilim ölçüm testleri için tasarlanmıştır. İzotermal olmayan gerilim ölçümleri, elastomerik numunenin üzerine belirli bir ısı profilinin uygulandığı durumda termomekanik özelliklerini belirlemek için geliştirilen, görece yeni bir yöntemdir. Numune sabit ısıtma hızında tek eksenle gerdirilmekte, cihaz oluşan gerdirme kuvvetini ölçmektedir. TSSR testi, malzemelerin veya bileşenlerin sıcaklık değişimlerine ve termal şoklara dayanıklılığını değerlendirmek için oldukça faydalı bir araç olarak değerlendirilebilir. Tüm gevşeme mekanizmaları ve dolayısıyla gevşeme süresi sabitleri büyük ölçüde sıcaklığa bağlıdır. TSSR testinde bu ilişkiden yola çıkılarak ölçüm yapılır (Fremuth ve Vennemann, 2012; Vennemann, 2012; Norbert, 2012). Şekil 2.20’de TSSR test cihazı gösterilmektedir.



Şekil 2.20. TSSR-metre cihazı (Fremuth ve Vennemann, 2012)

Test prosedürü, numunenin başlangıç sıcaklığı $T_0 = 23\text{ °C}$ 'de kontrol edilen elektrikli ısıtmalı test odasına yerleştirilmesiyle başlamaktadır. Termal genleşmenin etkisini en aza indirmek için $\varepsilon=50\%$ başlangıç gerinimi uygulandıktan sonra izotermal gevşeme periyodu başlarken sıcaklık $\pm 0.1\text{ °C}$ içinde 23 °C 'de sabit kalmaktadır. Daha sonra numune sabit ve ayarlanabilir bir ısıtma hızında (örn. $\beta=2\text{ K/dk}$) önceden belirlenmiş

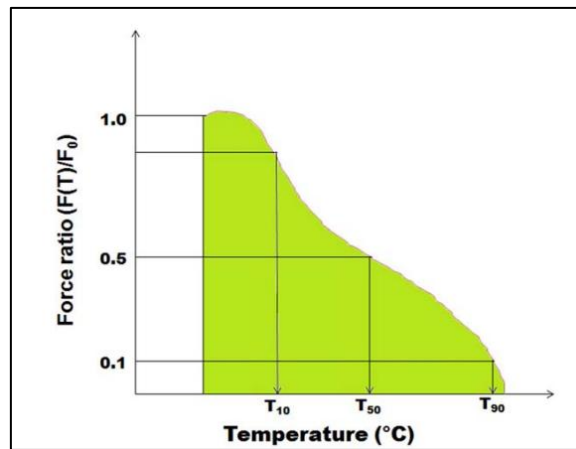
sıcaklığa (en çok 300°C'ye kadar) ısıtılmakta ve her iki test aşamasında da cihaz kuvveti, dolayısıyla da gerilimi kaydetmektedir (Fremuth ve Vennemann, 2012; Vennemann, 2012). Şekil 2.21'de izotermal ve izotermal olmayan TSSR eğrileri şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.21. İzotermal ve izotermal olmayan TSSR eğrileri

Elde edilen kuvvet–sıcaklık eğrisinden malzemenin karakteristik sıcaklık değerleri ya da servis sıcaklıkları olarak tanımlanan T_{10} , T_{50} , T_{90} sıcaklıkları, TSSR indeksi (RI) gibi belirli karakteristik büyüklükler hesaplanabilmektedir (Eşitlik 2.7). T_x sıcaklığı, F/F_0 kuvvet oranının F_0 başlangıç kuvvetine göre %x azaldığı sıcaklığı temsil etmektedir. TSSR indeksi olarak da tanımlanan RI, malzemenin kauçuk benzeri davranışının bir ölçüsüdür. Şekil 2.22'de izotermal olmayan koşullarda malzemenin karakteristik sıcaklık değerlerinin belirlenmesinde elde edilen TSSR eğrisi şematik olarak gösterilmektedir.

$$RI = \frac{\int_{T_0}^{T_{90}} \frac{F}{F_0} dT}{T_{90} - T_0} \quad (2.7)$$



Şekil 2.22. İzotermal olmayan TSSR eğrisinden malzeme karakteristik sıcaklık değerlerinin belirlenmesi (Fremuth ve Vennemann, 2012)

2.8. Literatür Özeti

Bu tez çalışmasında, farklı vulkanizasyon sistemleriyle hazırlanan FKM hamurları, AEM hamurları, çalışma sıcaklığı ve yağ dayanımı açısından FKM'ye yakın bir alternatif olarak değerlendirilen AEM hamurları ve literatürde sınırlı sayıda çalışmada değinilmiş olan yeni nesil DENKA ER kauçuklarıyla hazırlanan hamurlar incelenmiştir. Her üç kauçuk tipi için de farklı pişirici sistemlerin etkinlikleri değerlendirilmiş, DENKA ER hamurlarında kullanılan dolgu tipinin değişmesiyle özelliklerdeki değişim araştırılmıştır. Bu bölümde, tez çalışmasında konu alınan kauçukların, özellikle vulkanizasyon sistemlerinin değerlendirildiği literatür derlenmiştir.

2.8.1. Floroelastomerler İçin Pişirici Sistem Seçimi Üzerine Yapılan Çalışmalar

Kader ve Bhowmick (2002), poliakrilat kauçuk ile floroelastomer karışımlarının mekanik özelliklerini ve şişme davranışlarını incelemişlerdir. Farklı oranlarda (100/0, 70/30, 50/50, 30/70, 0/100) hazırladıkları ACM/FKM hamurları için en iyi mekanik özelliklerin 50/50 oranında elde edildiği bulmuşlardır. Ayrıca, bu hamurların vulkanizasyonunda Bisfenol-AF, peroksit ve diamin gibi farklı pişirici sistemler kullanılmış ve en iyi şişme davranışının diamin ile sağlandığı görülmüştür. Farklı tanecik boyutlarına sahip karbon karası ve silika ilavesinin etkisi incelendiğinde ise, N220 tipi karbon karasının en iyi takviye edici olduğu belirlenmiştir.

Theodore ve diğerleri (1996), VF2/HFP tipi FKM ile Bisfenol-AF vulkanizasyonunda benziltripenil-fosfonyum klorür (BTPPCL) hızlandırıcısının etkisini araştırmışlardır. Çalışmada, Floroelastomer A (VF2/HFP) ve Floroelastomer B (VF2) kullanılarak üç farklı sistem denenmiştir. A-144 (Floroelastomer A, BTPPCL, Bisfenol-AF) içeren sistemde çapraz bağlayıcı bulunurken, A-148E (Floroelastomer A, BTPPCL) ve A-158 (Floroelastomer B, BTPPCL) sistemlerinde çapraz bağlayıcı yer almamaktadır. 177°C'de pişirilen örneklerde Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) spektrumunda doymamış bağ yapıları gözlenmiştir. Ayrıca, A-144 ve A-148E sistemlerinin reolojik özellikleri karşılaştırıldığında, A-148E sisteminin daha düşük tork değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir.

Lakshminarayanan ve diğerleri (2012) yaptıkları çalışmada, %69,5 flor içeren FKM'nin peroksit ile vulkanizasyonunda, nanokilin karbon karasına göre daha düşük pişme hızlarına rağmen daha yüksek pişme seviyesi vererek mekanik özellikler üzerinde olumlu etkiler gösterdiğini bulmuşlardır. FKM/Kil karışımı, diğer hamurlara kıyasla daha yüksek sertlik, yırtılma dayanımı, kopmada uzama ve çekme dayanımı vermiştir. Ayrıca, karbon karasının nanokilin aynı takviye seviyesine ulaşabilmesi için daha yüksek oranlarda kullanılması gerektiği ortaya konmuştur.

Wang ve Su (2022) yaptıkları çalışmada, peroksit vulkanizasyon sistemini kullanarak trietil izosiyanürat (TAIC) ve trimetalizosiyanürat (TMAIC) olmak üzere iki farklı koajan tipiyle hazırladıkları FKM hamurlarının vulkanizasyon davranışını ve ısıtılma sonrası performansını değerlendirmişlerdir. TAIC, aynı sıcaklıkta TMAIC'den daha iyi çapraz bağlanma verimi sergilemiştir. TMAIC'in, TAIC ile karşılaştırıldığında aynı miktarda çaprazbağ oluşturmak için daha yüksek peroksit konsantrasyonu gerektirdiği ve aynı peroksit oranında ise yetersiz mekanik özellikler verdiği tespit edilmiştir.

2.8.2. Akrilik Kauçuklar İçin Pişirici Sistem Seçimi Üzerine Yapılan Çalışmalar

Chowdhury ve diğerleri (1994a) yaptıkları çalışmada, poliakrilat kauçuğun kurşun oksit (PbO) ve metilen kaynağı (MDA) varlığında sikloheksil benzotiazil sülfenamid (CBS) ve etilen tiyüre (ETU) pişirici sistemi kullanımı durumunda dolgu maddelerinin etkilerini ve takviye mekanizmasını incelemişlerdir. CBS'nin, PbO varlığında, MDA'nın ise ETU varlığında poliakrilat kauçuk için iyi bir koajan görevi gördüğünü bildirmişlerdir. Dolgu sistemlerinin PbO-CBS ve MDA-ETU pişirici sistemindeki optimum seviyelerini tespit etmek için çeşitli oranlarda karbon karası (0-10-20-30-40-50-60 phr), çöktürülmüş silika (0-10-20-30-40 phr) ve kalsiyum karbonat (0-10-20-30-40 phr) ilavesi ile çalışmışlardır. Silikanın yüzey silanol gruplarından kaynaklı, MDA-ETU pişirici sisteminde diğer pişirici sistemlerden daha iyi takviye özelliği sergilediği, karbon karasının ise PbO-CBS pişirici sistemi için polimer molekülleri ile yoğun etkileşimine bağlı olarak daha iyi bir takviye sağladığı gözlenmiştir. ETU, CBS, MDA ve PbO içeren vulkanizatın fiziksel özellikleri incelendiğinde, silika içeren hamur, tek başına kalsiyum karbonat içeren hamurdan daha yüksek modül, sertlik ve uzama vermiş, karbon karası içeren hamurdan

toplamda daha iyi özellikler sergilemiştir. Hava ile yaşlandırma testlerinde tüm dolgu sistemleri için modülün iyileştiği ve kopmadaki uzamanın azaldığı bildirilmiştir.

Chowdhury ve diğerleri (1994b) aynı yıl yaptıkları başka bir çalışmada, poliakrilat kauçuğun çeşitli metal oksitler (PbO, PbO₂ ve CdO) için amonyum benzoat ile vulkanizasyon mekanizmasını incelemişlerdir. PbO ve CdO'in, amonyum benzoat ile birlikte kullanıldığında PbO₂'ten daha aktif oldukları ve sabit PbO seviyesinde amonyum benzoatın artmasıyla hem pişme hızının hem de çaprazbağ yoğunluğunun arttığı bildirilmiştir. Optimum pişme düzeyi 2 phr PbO ve 2 phr amonyum benzoat ile sağlanmıştır. Karbon siyahının takviye edici etkisini incelemek için, 4 phr PbO ve 1 phr amonyum benzoat seviyesinde karbon siyahı miktarının artmasıyla daha yüksek takviye elde edilmiştir. Sabit amonyum benzoat seviyesinde, PbO miktarındaki artışa bağlı olarak vulkanizatların hem yaşlanma öncesi hem de sonrasında sertlik, modül ve kopma dayanımı değerleri artmış, kopmada uzamaları ise azalmıştır.

Mahaling ve diğerleri (2007) yaptıkları çalışmada, etilen akrilik kauçuğun pişirici sistem (diamin ve peroksit) ve silika tipinin (modifiye edilmemiş ve yüzeyi ZnO ile modifiye edilmiş silika) dinamik, ısı, mekanik ve solvent dayanımı özelliklerini incelemişlerdir. Diamin varlığında pişme düzeyinin daha yüksek olduğunu ve buna bağlı olarak da üstün mekanik özellikler elde edildiğini bildirmişlerdir. Yüzeyi modifiye edilmiş silika ilavesinin çapraz bağlanmayı iyileştirmesinden kaynaklı yüksek mekanik özellik ve dinamik modül ile termal dayanımda iyileşme sağladığını bildirmişlerdir.

Celestino ve diğerleri (2009) yaptıkları çalışmada, kükürt ve peroksit vulkanizasyonu sistemi kullanarak hazırladıkları ACM/akrilonitril bütadien kauçuk (NBR) esaslı hamurların reolojik, dinamik, mekanik ve yağda şişme özelliklerini incelemişlerdir. Peroksit ile bismelaimid pişirici sistem kullanılarak hazırlanan hamurların kükürt pişirici sistemi kullanılarak hazırlanan hamurlara göre daha yavaş vulkanize olduğu, ancak daha yüksek pişme düzeyi verdikleri görülmüştür. Buna ek olarak, peroksit ve bismelaimid pişirici sisteminin kullanılması ile mekanik özelliklerde ve solvent dayanımında artış olduğunu bildirmişlerdir.

Kammerer (2013) yaptığı çalışmada, otomotiv endüstrisindeki contalara yönelik yüksek viskoziteli AEM kauçukların sınıflarını değerlendirmiştir. Yüksek viskoziteli Vamac

Ultra AEM sınıfı, standart AEM sınıfları ile karşılaştırıldığında kopma dayanımı, sıcakta yırtılma dayanımı ve kopma uzaması için daha iyi değerler vermiştir. Diaminle vulkanize edilmiş Vamac G, Vamac Ultra IP ve 60-80 Shore A sertliğe sahip poliakrilatlar (HT-ACM) ile karşılaştırıldığında, sıcak havada ve yağda yaşlanmada HT-ACM, 500 saat sonra sızdırmazlık kuvvetini tamamen kaybederken, Vamac karışımlarının 1000 saat sonra bile yüksek sızdırmazlık sağladığını belirtmiştir. Dolgu seviyesine bağlı olarak, Vamac G için yaklaşık %10 ve Ultra IP için %15-20'lik bir geri dönüş kuvveti ölçülmüştür. Standart ACM, 1000 saat sonra orijinal kopma uzamasının %50'sinden fazlasını kaybetmiştir. Vamac G, yaklaşık 3900 saat (23 hafta) sonra bu seviyeye düşmüş, HT-ACM ve Vamac Ultra IP ise aynı dayanımı 4900 saat (yaklaşık 29 hafta) sürdürmüştür.

Kelley (2013) yaptığı çalışmada, istenilen özellikleri elde etmek için gelişmiş ısıl dayanımı olan HT-ACM sınıfından poliakrilatları harmanlayarak sabun/kükürt (S-S) ve 2, 4, 6-trimerkaptotriazin (TMT) pişirme sistemi ile vulkanize etmiştir. TMT sistemi daha iyi kalıcı deformasyon vermekle birlikte, S-S sistemi ile elde edilen uzun dönem yaşlanma dayanımı daha iyi bulunmuştur. Uzun süreli yaşlanma sonrasında, S-S ve TMT kürlleme sistemlerinin kalıcı deformasyon seviyelerinin çok yakın olduğu görülmüştür. Her iki vulkanizasyon sistemi ile de, 175°C'de 504 saat bekleme sonrası %80, 150°C'de 1008 saat bekleme sonrası ise %70 kalıcı deformasyon ölçülmüştür.

Anderson ve diğerleri (2017) yaptıkları çalışmada, etilen akrilik kauçuk için düşük sıcaklık performansından ödün vermeden yüksek sıcaklık dayanımını iyileştirmeyi amaçlayan yeni nesil plastikleştiricileri incelemişlerdir. Kullanılan plastikleştiricilerin (RX-14434, RX-14565, RX-14562, RX-14600, RX14601, RX-14603) fiziksel, mekanik ve ısıl yaşlandırma testleri ile RX-14562, RX-14600 ve RX-14601 sınıflarının, yaşlanma sonrası diğerlerinden daha iyi performans sunduğunu bildirmişlerdir. Yaşlanmadan önce ve sonra sertlik değerlerinde anlamlı bir değişiklik meydana gelmemiştir.

Gao ve diğerleri (2021) yaptıkları çalışmada, etilen akrilik kauçuğun diamin vulkanizasyonunda farklı oranlarda ZnO ilavesinin (0-2-4-6-8 phr) mekanik özellikler ve çaprazbağ yoğunluğu üzerindeki etkisini incelemişlerdir. ZnO ilave edilmemiş vulkanizatlarda kopma dayanımı ve kopmada uzama değerleri sırası ile 1,92 MPa ve %276 iken, ZnO ilavesiyle bu değerlerin 9,29 MPa ve %606 olarak ölçüldüğünü ve ZnO

miktarı 4 phr'ın üzerine çıktığında mekanik özelliklerde düşüş olduğunu bildirmişlerdir. Buna ek olarak, 4 phr ZnO ilavesi ile en yüksek çaprazbağ yoğunluğunu değerine ulaştıklarını ve bu durumun Zn^{+2} ile diamin arasında koordinasyon bağlarının oluşmasından kaynaklandığını ifade etmişlerdir.

Saha ve diğerleri (2020), ACM'nin mekanik ve termal özelliklerinin iyileştirilmesinde yaygın olarak kullanılan asit/epoksi/klor tipi komonomer yerine floroakrilat kürleme bölgesi monomeri (cure-site monomer) ile yeni bir poliakrilat elastomer tipi sentezlemişlerdir. Matris olarak asit bazlı ACM (ACM-V) ve floroakrilat kürleme bölgesi ile kürlenen ACM (ACM-FV) için, karbon karası ilavesi durumunu da değerlendirerek çeşitli hamurlar hazırlamışlardır. ACM-FV, elastomerik zincirler arasında daha fazla sayıda çaprazbağ oluşturabildiği için hem karbon karası içeren, hem de içermeyen ACM-V'ye kıyasla üstün termal ve mekanik özellikler sergilemiştir.

Nakano ve diğerleri (2020), otomobil sektöründe daha yüksek ısı direnci gerektiren uygulamalar için yeni nesil DENKA ERX-219 kauçuğunun özelliklerini incelemişlerdir. ERX-219, kopma dayanımı, kopmada uzama ve sertlik değerleri birbirine yakın olduğundan akrilik kauçuk ile ortak bir reçete bileşiminde hazırlanmıştır. Geleneksel akrilik kauçuğa göre özellikle ısı yaşlandırma sonrası uzama açısından üstün ısı direncine sahipken, yağ direnci akrilik kauçuklar arasında en düşük yağ direncine sahip olan AEM ile aynı seviyede ölçülmüştür. Kullanım için sıcaklık üst limiti 200°C'dir. 200°C veya daha yüksek sıcaklık aralığında kullanılabilen FKM ile karşılaştırıldığında ise, yorulma direncinin daha iyi olduğu görülmüş, kopmada uzama değeri FKM'de %167 iken DENKA ER'de %332 olarak ölçülmüştür. Bununla birlikte, yüksek sıcaklıkta IRM 903'te şişme seviyesi FKM'yi yakalayamamıştır.

Zhonglin ve diğerleri (2021) yaptıkları çalışmada, son yıllarda gündeme gelen zorlu koşullarda kullanılabilen, özel niteliklere ve özel kullanım alanlarına sahip bazı yüksek performanslı kauçukları incelemişlerdir. DENKA ER'yi geliştirmedeki temel motivasyon, otomotiv turboşarj hortumu uygulamalarında DuPont'un AEM tiplerinin yerine kullanılabilmesi olmuştur. DENKA ER'nin ilk olarak epoksi tipi ER ANX serisi ve ardından ısıya daha dayanıklı karboksil tipi ER A413 geliştirilmiştir. A322 serisi, A413 ile karşılaştırıldığında daha yüksek kopma ve yırtılma dayanımına, daha iyi ısı direnci ve dinamik yorulma direncine sahiptir. Bu nedenlerle, turboşarj hortumlarının

bazı kısımlarında FKM/VMQ yerine alternatif olarak A322 serisi HT-ER kullanılması öngörülmüştür.

Literatürde FKM hamurları için farklı pişirici sistemlerin kullanıldığı çalışmalara rastlanmaktadır. Bununla birlikte, çalışmaların genellikle karbon karası kullanılan hamurlar ile gerçekleştirildiği ve hiçbirinde sıcaklık taramalı gerilim-durulma davranışlarının incelenmediği görülmektedir. Bu tez çalışmasında, sadece silika ile hazırlanan FKM hamurlarının reolojik, fiziksel ve mekanik özellikleri ile birlikte gerilim gevşemesi davranışları da incelenmiştir. Pişirici sistem etkinliği açısından ACM üzerinde çok sayıda çalışmaya rastlanmasına rağmen, AEM kullanılarak yapılan çalışmalar göreceli olarak sınırlı kalmaktadır. Ayrıca, çok yakın zamandan beri ticari olarak ulaşılabilen ve avantajlı özelliklerinden dolayı kullanım alanı giderek artan DENKA ER kauçuğu üzerine, uygulama örneklerine yönelik ticari dokümanlar dışında bilimsel bir yayına rastlanmamıştır. Bu tez çalışmasında, DENKA ER hamurlarında karbon karası varlığını da değerlendirilecek şekilde farklı vulkanizasyon sistemleri çalışılmış, bu kauçukların ihtiyaç duyulan spesifik gereksinimleri karşılayabilirliğini değerlendirebilecek veriler oluşturulmuştur.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Malzemeler

Çalışmada kullanılan malzemeler ve tedarikçileri Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1. Kullanılan malzemeler

Malzeme	Tedarikçi/Üretici
AEM (Dupont VMX2122)	Dupont, ABD
DENKA ER (A322)	Denka Corporation, Japonya
FKM (FR4201P)	FreChem, Çin
Ön silanlanmış silika (VP Coupsil 6508)	Evonik Industries, Almanya
Dumanlanmış silika (Aerosil 200)	Evonik Industries, Almanya
Çöktürülmüş silika (Ultrasil 360)	Evonik Industries, Almanya
Karbon karası (N772)	Orion, Almanya
Dibütoksietoksietil adipat (TP-95)	Hallstar Industries, ABD
Trioktil trimellitat (TOTM, Tris (2-Ethylhexyl) Trimellitate)	Hallstar Industries, ABD
Aflux 18 (Birincil yağ amini)	Brenntag, Almanya
Carnauba Vaks ($C_{22}H_{28}N_4O_5$)	Smart Kimya, Türkiye
Wingstay L (2,2'-Metilen bis(4-metil-6-tert-bütilfenol))	RubberChem, Türkiye
Vanox ZMTI (Çinko bis(N,N-dimetil ditiokarbamat))	Brenntag, Almanya
Stearik asit ($C_{18}H_{36}O_2$)	RubberChem, Türkiye
Kalsiyum hidroksit ($Ca(OH)_2$)	Uludağ Kireç, Türkiye
Magnezyum oksit (MgO)	Akrochem, Tayvan
Tri allil izosiyanürat (TAIC)	Nouryon, Hollanda
Di-orto-tolilguanidin (DOTG)	Akrochem, Tayvan
4,4'-Ditiyo dimorfolin (DTDM)	Akrochem, Tayvan
Rhenogran XLA-60 (Pirimido[1,2-a]azepin1)	Lanxess, Almanya
Hegzametilen diamin karbamat (HMDC, Diak 1)	Lanxess, Almanya
Perkadox 14-40 (DTBPB, di(t-butilperoksi) izopropil benzen)	Nouryon, Hollanda
Luperox 101-45 (DBPH, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoksi) hegzan)	AkzoNobel, Hollanda
Benziltrifenilfosfonyum klorür (BTPPCL)	AkzoNobel, Hollanda
HVA-2 (N,N'-m-fenilendimaleimid)	RubberChem, Türkiye
Zisnet-F (2,4,6-Trimerkapto-s-triazin, Tritiyosiyanürik asit)	Arısan Kimya, Türkiye

3.2. Deneysel Yöntem

Tez çalışmasında incelenen kauçuk hamur bileşimleri floroelastomer hamurları ve akrilik kauçuk esaslı hamurlar olarak iki ana başlık altında değerlendirilmiştir. Öncelikle FKM hamurları için farklı pişirici sistemler ile çalışılmış, elde edilen malzemelerin reolojik, fiziksel, mekanik ve sıcaklık taramalı gerilim-gevşeme özellikleri incelenmiştir. Daha sonra FKM'ye alternatif olarak kullanılabileceği değerlendirilen etilen akrilik kauçuk ve yeni nesil bir karma akrilik kauçuk olan DENKA ER esaslı hamurlar tasarlanmış, vulkanizasyon sistemlerinin ve dolgu tiplerinin etkileri araştırılmıştır.

3.2.1. Kauçuk Hamurlarının Hazırlanması

Kauçuk hamurları, 300 ml hacimli laboratuvar tipi bir kapalı karıştırıcı (Banbury) kullanılarak hazırlanmıştır. Hamurlar kapalı karıştırıcıda 60 rpm rotor hızında 2 dakika mastike edilip, ardından dolgu maddesi ve plastikleştiriciler eklenerek 1 dakika, diğer katkıları eklenip 30 saniye daha ve son olarak pişirici sistem eklenerek 1 dakika daha karıştırılmıştır. Hazırlanan tüm hamurlar, çift silindirli açık milde homojenleştirilerek levha haline getirilmiştir. Şekil 3.1 ve Şekil 3.2'de sırasıyla hamur hazırlama işlemlerinde kullanılan kapalı karıştırıcı ve açık mil gösterilmektedir.

Çalışılan FKM hamur reçeteleri Tablo 3.2'de, AEM reçeteleri Tablo 3.3'te, karbon karası içermeyen DENKA ER reçeteleri Tablo 3.4'te ve karbon karası ilave edilmiş olan DENKA ER reçeteleri de Tablo 3.5'te verilmiştir.



Şekil 3.1. Laboratuvar tipi kapalı karıştırıcı (Banbury)



Şekil 3.2. Çift silindirli açık mil

Tablo 3.2. FKM hamur formülasyonları

Malzeme	A1	A2	D1	D2	P1	P2	DA1	DA2
	Miktar (phr)							
FKM	100	100	100	100	100	100	100	100
Silika	20	20	20	20	20	20	20	20
Carnauba Vaks	2	2	2	2	2	2	2	2
MgO	3	6	-	-	-	-	6	6
Ca(OH)₂	3	9	-	-	-	-	9	9
Perkadox 14-40	-	-	-	-	2,5	2,5	-	-
DBPH	-	-	2,5	2,5	-	-	-	-
Bisfenol-AF	2	2	-	-	-	-	-	-
BTPPCL	0,5	0,5	-	-	-	-	-	-
TAIC	-	-	1	-	1	-	-	-
HMDC (Diak 1)	-	-	-	-	-	-	1,5	2,5

FKM hamurları A, D, P ve DA kodlarıyla verilmek üzere dört grupta değerlendirilmiştir. A grubu hamurlar Bisfenol-AF sistemi ile, D grubu hamurlar 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoksi) hegzan ile, P grubu hamurlar di(tert-butilperoksizopropil) benzen (DTBPB) ile, DA grubu hamurlar ise diamin sistemiyle pişirilmiştir. Bisfenol-AF sistemi ile hazırlanan FKM hamurlarında iki farklı asit alıcı kombinasyonunda çalışılmış, böylece

farklı reaksiyon hızları elde edilmesi hedeflenmiştir. Peroksit pişirme sistemi uygulanan D hamurlarında DBPH, P hamurlarında DTBPB kullanılmış, her ikisi de tek başına ve koajan ilavesi durumunda değerlendirilmiştir. DA hamurlarında tek bir asit alıcı kombinasyonunda fakat iki farklı diamin oranında çalışılmıştır.

Tablo 3.3. AEM hamur formülasyonları

Malzeme	A1-1	A1-2	A1-3	A1-4
AEM (Dupont VMX2122)	100	100	100	100
VP Coupsil 6508	30	30	-	-
Aerosil 200	-	-	10	10
Aflux 18	2	2	2	2
Stearik asit	1,5	1,5	1,5	1,5
TP-95	-	-	-	-
Wingstay L	2	2	-	-
Vanox ZMTI	-	-	2	2
TAIC	-	1,5	-	1,5
DOTG	4	-	4	-
DPG	-	-	-	-
HMDC (Diak 1)	1,5	-	1,5	-
Perkadox 14-40	-	4,5	-	4,5

AEM hamurlarında iki farklı seviyede (30 phr ve 10 phr) ön silanlanmış silika kullanılmıştır. Her iki silika oranı için de hem peroksit, hem de diamin pişirme sistemi uygulanmıştır. Düşük oranda silika kullanılan hamurlarda ısıl dayanımı geliştirmek için kullanılan antioksidanda da değişikliğe gidilmiştir. Peroksit vulkanizasyonu koajan varlığında gerçekleştirilmiştir.

DENKA ER hamurları dolgu maddesi olarak sadece silika kullanılan ve silikayla birlikte karbon karasının da kullanıldığı iki grup halinde hazırlanmıştır. ER kodlu hamurlardan ilk 6 tanesi karbon karası içermemektedir. Bu gruptaki hamurlar için diamin ve peroksit sistemleriyle birlikte ikisinin de yer aldığı ve kombine pişirici sistemler çalışılmıştır.

Karbon karası içeren DENKA ER hamurlarında kullanılan dolgu miktarları sabit tutulmuştur. Bu hamurun peroksitle pişirilmesi tercih edilmemiş, diamin, triazin ve maleimid vulkanizasyonu yöntemleri değerlendirilmiştir.

Tablo 3.4. Karbon karası içermeyen DENKA ER hamur formülasyonları

Malzeme	ER-1	ER-2	ER-3	ER-4	ER-5	ER-6
	Miktar (phr)					
ER (A322)	100	100	100	100	100	100
Aerosil 200	10	-	-	-	-	-
Ultrasil 360	-	10	10	10	10	10
Aflux 18	-	1	1	1	1	1
TP-95	5	5	5	5	5	-
TOTM	-	-	-	-	-	5
MgO	-	5	5	5	5	2
DOTG	2	0,8	2	2	-	-
HVA-2	-	-	-	-	1	-
HMDC (Diak 1)	0,6	-	0,6	-	-	1
Perkadox 14-40	-	-	-	5	5	2

Tablo 3.5. Karbon karası içeren DENKA ER hamur formülasyonları

Malzeme	ER-7	ER-8	ER-9	ER-10
	Miktar (phr)			
ER (A322)	100	100	100	100
Karbon karası (N772)	40	40	40	40
Ultrasil 360	10	10	10	10
TP-95	10	10	10	10
Aflux 18	2	2	2	2
DTDM	-	-	0,5	0,5
HVA-2	-	3	3	-
XLA-60	0,5	-	-	-
HMDC (Diak 1)	0,6	-	-	-
Zisnet F	-	-	-	0,8

3.2.2. Reolojik ve Mekanik Özelliklerin Analizi

Reolojik özelliklerin belirlenmesi ve optimum pişme sürelerinin tespiti amacıyla ölçümler ASTM D2084 standardına uygun olarak ve 180°C’de gerçekleştirilmiştir. Reometre verilerinden ML, MH, t_{52} , t_{90} , pişme genliği ve pişme hız indisi gibi önemli reolojik parametreler elde edilmiştir. Şekil 3.3’te, testlerde kullanılan Alpha marka Pioneer 2000 model MDR cihazının görüntüsü verilmiştir. Hamur formülasyonlarının her

biri için üç ayrı numune test edilerek, elde edilen reolojik değerlerin ortalamaları raporlanmıştır.



Şekil 3.3. MDR cihazı

Yoğunluk ölçümleri, MDR cihazından elde edilen vulkanizat örnekleri üzerinde, ISO 1183-1 standardına uygun olarak yapılmıştır. Bu ölçümde, örneklerin su içindeki ve havadaki ağırlıkları belirlenmiş, ardından Arşimet prensibi kullanılarak yoğunluk değerleri g/cm^3 cinsinden hesaplanmıştır.

Kauçuk hamurları, 180°C 'de ve her biri için reometre eğrilerinden elde edilen pişme süresi boyunca, 150 bar basınçta çalışan hidrolik sıcak pres (Şekil 3.4) kullanılarak vulkanize edilmiştir. Vulkanizasyon işlemi, 2 mm ve 6 mm kalınlığındaki levha kalıplarda gerçekleştirilmiştir. Daha sonra 200°C 'de 4 saat ilave pişme (post-cure) uygulanmıştır. İlave pişme işlemi, özellikle FKM gibi geç vulkanize olan kauçuklarda yaygın olarak uygulanan, son üründe çapraz bağlanma reaksiyonlarının tamamlanmasıyla mekanik ve kalıcı deformasyon özelliklerinin iyileştirilmesinde etkili olan bir işlemdir. Elde edilen vulkanizatlar üzerinde yapılacak testler için standartlara uygun örnekler, levhalardan kesme bıçakları yardımıyla çıkarılmıştır.



Şekil 3.4. Hidrolik sıcak pres

Vulkanize örneklerin çekme testi, ASTM D412 standardına uygun olarak, 500 mm/dakika çekme hızında her hamur formülasyonu için 5 kez tekrarlanarak yapılmıştır. Şekil 3.5'te, testlerde kullanılan Instron 3345 model universal test cihazı gösterilmiştir. Bu testler sırasında kopma dayanımı, kopmada uzama ve belirli uzama değerlerindeki gerilme modülü gibi önemli parametreler ölçülmüş ve ortalama değerler raporlanmıştır.



Şekil 3.5. Universal test cihazı

Sertlik ölçümleri, ASTM D2240 standardına uygun olarak, 6 mm kalınlığındaki silindirik numunelerden alınan örnekler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Ölçüm süreci, her bir vulkanizat için beş ayrı örnekten alınan ve her örneğin üç farklı noktasında yapılan testlerle elde edilen verilerin Shore A cinsinden ortalama değerleriyle raporlanmıştır. Elde edilen sertlik değerleri, ölçüm iğnesinin örnekle temas ettikten sonraki 15 saniye içindeki sonuçları yansıtmaktadır. Ölçümler, Zwick Roell durometre cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.6).

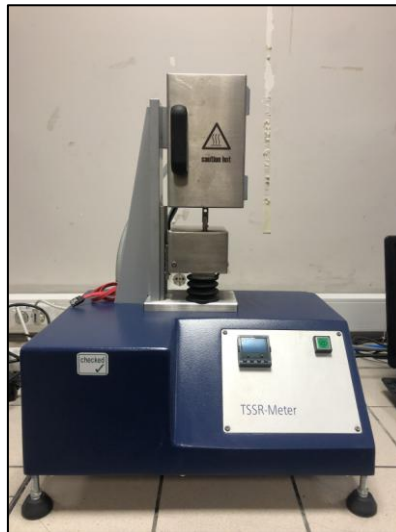


Şekil 3.6. Zwick Roell durometre

Kalıcı deformasyon testi, ASTM D395 standardına uygun olarak, 16 mm çapında ve 6 mm kalınlığındaki silindirik numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Bu süreçte, örneklerin başlangıç ve test sonrasındaki kalınlıkları, geniş seramik yüzeyli bir komparatör kullanılarak ölçülmüştür. Testler, tüm hamurlar için 160°C’de 1 hafta süreyle uygulanmıştır. Test tamamlandıktan sonra, kalıcı deformasyon cihazından çıkarılan örneklerin kalınlıkları, oda sıcaklığında 30 dakika süreyle bekletildikten sonra yeniden ölçülmüştür. Her bir hamur ve her test koşulu için 5 farklı örnek üzerinde testler gerçekleştirilmiş olup, elde edilen verilerden ortalama değerler hesaplanmıştır.

3.2.3. Sıcaklık Taramalı Gerilim Gevşemesi (TSSR) Analizi

Vulkanizatların sıcaklık taramalı gerilim gevşemesi davranışları hem izotermal hem de izotermal olmayan koşullar altında, ASTM G154-05 standardına göre incelenmiştir. Bu inceleme, şekil 3.7’de gösterilen Brabender marka TSSR-metre cihazı kullanılarak yapılmıştır. İlk olarak, ölçüm yapılacak vulkanizat, elektrik yardımıyla ısıtılan test kabinine yerleştirilmiş ve örneğe başlangıç gerinimi (%50) uygulanmıştır. Ardından, ikinci adımda, 30°C’de %50 gerilme altında iki saat süresince izotermal gevşeme işlemi gerçekleştirilmiştir. nc adımda ise, belirli bir ısıtma hızıyla (2°C/dakika) maksimum 300°C’ye kadar ısıtma yapılarak sıcaklık taraması uygulanmıştır. Her iki test aşamasında da cihaz, kuvvette meydana gelen değişiklikleri kaydetmiştir. Elde edilen spektral veriler kullanılarak, vulkanizatların çaprazbağ yoğunlukları ve karakteristik sıcaklıkları belirlenmiştir.



şekil 3.7. TSSR-metre cihazı

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, FKM ve akrilik kauçukların farklı pişirici sistemler varlığında vulkanizasyonları ve elde edilen malzemelerin özellikleri incelenmiştir. Değerlendirilen akrilik kauçuklar arasında AEM ile birlikte, son yıllarda kullanım alanları giderek genişleyen yeni nesil bir karma akrilik kauçuk olan DENKA ER kauçuğu yer almaktadır. Formülasyon tasarımında pişirici sistem üzerinde odaklanılmış, bunun yanında spesifik malzeme isterleri de göz önünde bulundurularak beyaz ve siyah dolguların ayrı ayrı değerlendirildiği bileşimler de çalışılmıştır.

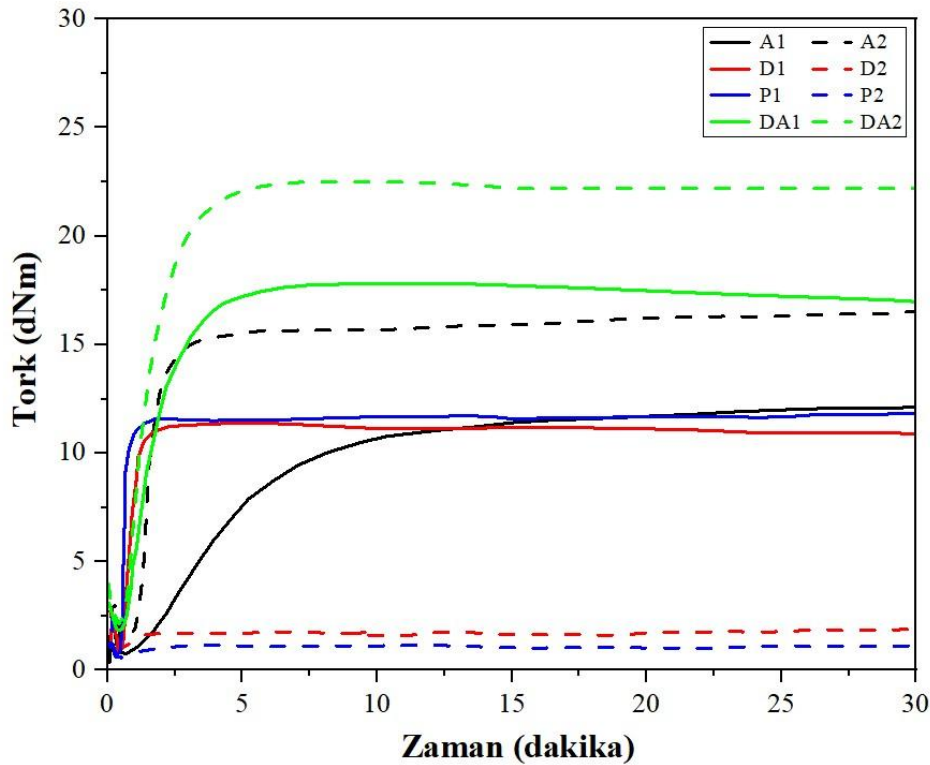
FKM esaslı hamurlara vulkanizasyon öncesinde reolojik, vulkanizasyondan sonra ise fiziksel ve mekanik testlerle birlikte izotermal ve izotermal olmayan gerilim-gevşeme testleri uygulanmıştır. Vulkanizasyon sonrası özellikler ilave pişme (post-cure) öncesinde ve sonrasında ölçülerek karşılaştırılmıştır. Akrilik kauçuk esaslı hamurların da reolojik, fiziksel ve mekanik özellikleri ölçülmüştür.

4.1. FKM Esaslı Malzemeler

4.1.1. FKM Hamurlarının Reolojik Özellikleri

Hamurların 180°C’de çekilen reometre eğrileri Şekil 4.1’de verilmiştir. A grubu hamurlar Bisfenol-AF sistemi ile, D grubu hamurlar 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoksi) hegzan ile, P grubu hamurlar di(tert-butilperoksizopropil) benzen (DTBPP) ile, DA grubu hamurlar ise diammin sistemiyle pişirilmiştir. Şekil 4.1 incelediğinde, Bisfenol-AF sistemi ile hazırlanan FKM hamurlarında (A1, A2) asit alıcı kombinasyonunun eşit MgO/Ca(OH)₂ miktarından, Ca(OH)₂ fazlası yönünde değiştirilmesi ve toplam asit alıcı miktarının artırılması durumunda, pişme hızı ve pişme genliğinin önemli düzeyde arttığı görülmektedir. Asit alıcılar ortam pH’ını yükselttiği için FKM ana zincirinden flor çekilmesini hızlandırmış, çapraz bağlanabilecek aktif bölge derişimini ve böylece çaprazbağ yoğunluğunu arttırmıştır. Literatürdeki benzer çalışmalar incelendiğinde yaygın kullanımı olan MgO ve Ca(OH)₂ asit alıcıların tek başına ve birlikte kombinasyon olarak farklı oranlarda kullanımlarında MgO miktarının artmasıyla pişme hızının düştüğü ve Ca(OH)₂ varlığında ise pişme hızının artma eğiliminde olduğu gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra, metal oksitlerin kürlleme sistemini aktive etmenin yanı sıra kürlleme

işlemi sırasında oluşan hidrojen florürü nötralize etmek için asit alıcısı olarak hareket ettiği tespit edilmiştir (Upasani, 2021). Benzer sonuçlar Lee ve diğerleri (2003) tarafından da elde edilmiştir. Pişirici olarak DBPH kullanılması durumunda (D1 hamuru) vulkanizasyonun DTBPB ile gerçekleştirilmesi durumuna (P1 hamuru) göre daha hızlı gerçekleştiği görülmektedir. Bu durum, bozunma pik sıcaklıkları çok yakın olan bu peroksitlerden DBPH'in parçalanma hızının, yapısında aromatik bileşenler içeren DTBPB'ninkinden daha yüksek olmasına bağlanmıştır. Reaksiyonun daha hızlı gerçekleşmesine rağmen pişme genliğinde bir avantaj yakalanamaması, DBPH'in oksijen içeriğinin, dolayısıyla da oluşturduğu peroksi radikali konsantrasyonunun DTBPB'den daha düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Koajan kullanılmadan hazırlanan D2 ve P2 hamurlarında pişme gerçekleşmemiştir. Bunun sebebinin, seçilen vulkanizasyon sıcaklığında, FKM zincirlerinde aynı anda gerçekleşen çapraz bağlanma ve zincir kesilmesi reaksiyonlarının, seçilen vulkanizasyon sıcaklığı için birbirine yakın hızda ve sıklıkta gerçekleşmesi olduğu düşünülmektedir. Literatürde yapılan benzer bir çalışmada TAIC'in FKM hamur bileşiminde ana zincirler arasında çapraz bağlanmanın başlatılmasını tetiklediğinden bahsedilmektedir (Simon ve diğ., 2023).



Şekil 4.1. FKM hamurlarının reometre eğrileri

Bu çalışmada FKM hamuru 250 °C’de 3 gün boyunca yaşlanma işlemine tabi tutulduğunda yapısında bulunan TAIC miktarının azalmasına bağlı olarak yapıda zincir kesilmesi olayının arttığı bildirilmiştir. Zincir kesilmesi, bir polimerin (kauçuk, plastik veya benzeri) moleküllerinin kimyasal veya fiziksel etkenlerle kırılması ve bu nedenle polimer zincirlerinin daha küçük parçalara bölünmesi anlamına gelmektedir. Diamin ile pişirilen DA hamurlarında, pişirici miktarının 1,5 phr’dan 2,5 phr’a çıkarılması durumunda hem pişme genliğinin hem de pişme hızının arttığı, pişme genliğindeki artışın daha belirgin olduğu görülmüştür.

4.1.2. FKM Vulkanizatlarının Fiziksel ve Mekanik Özellikleri

Vulkanizatların kopma dayanımı, kopmada uzama ve %50 uzamadaki gerilme modülü değerleri, ilave pişme öncesi ve sonrası için ayrı ayrı olmak üzere Tablo 4.1’de verilmiştir. İncelenen bileşimlerde, peroksit vulkanizasyonu ile pişirilen hamurların mekanik dayanımlarının diğerlerinden daha iyi olduğu görülmektedir. Peroksit tipleri kendi aralarında değerlendirildiğinde, daha hızlı bozunma sergileyen DBPH ile elde edilen mekanik özelliklerin DTBPB ile elde edilen özelliklerden daha iyi olduğu söylenebilir. Ayrıca, D1 hamurunda ilave pişme öncesi ve sonrası mekanik özellikler birbirine çok yakinken DTBPB kullanımında fark edilebilir bir iyileşme olmuştur. Bu durumun, benzer şekilde DTBPB’nin DBPH’a göre daha yavaş bozunması nedeniyle ilk pişmenin tamamlanması sonrasında da bozunmanın hala devam ediyor olması ile ilişkilendirilebileceği değerlendirilmiştir. FKM’nin peroksitle pişirilmesi durumunda diğer pişirici sistemlere kıyasla mekanik özelliklerinin daha zayıf olması genel kabul olmasına rağmen, literatürdeki benzer çalışmalar incelendiğinde, hamur bileşiminin organize edilmesiyle peroksit vulkanizasyonu ile daha iyi mekanik özelliklerin elde edilebildiği çalışmalara da rastlanmaktadır (Chen ve diğ., 2024; Guo ve diğ., 2012) Bisfenol-AF ve diamin pişirici sistemi kullanılarak hazırlanan, potansiyel uygulamalarda renk ve sertlik isterleri de gözetilerek düşük oranda ve takviye edici etkisi düşük dolgu maddesi ile hazırlanmasına da bağlı olarak, A ve DA hamurlarında elde edilen mekanik özelliklerin genel olarak düşük seviyede olduğu görülmektedir. Bisfenol-AF sisteminde ilave pişme ile bu özelliklerde önemli bir değişim olmazken, diamin sistemiyle hazırlanan vulkanizatlarda, özellikle düşük oranda pişirici kullanıldığında ilave pişme sonrası mekanik dayanımda artış göze çarpmaktadır. Bu artışın, düşük pişirici oranında daha

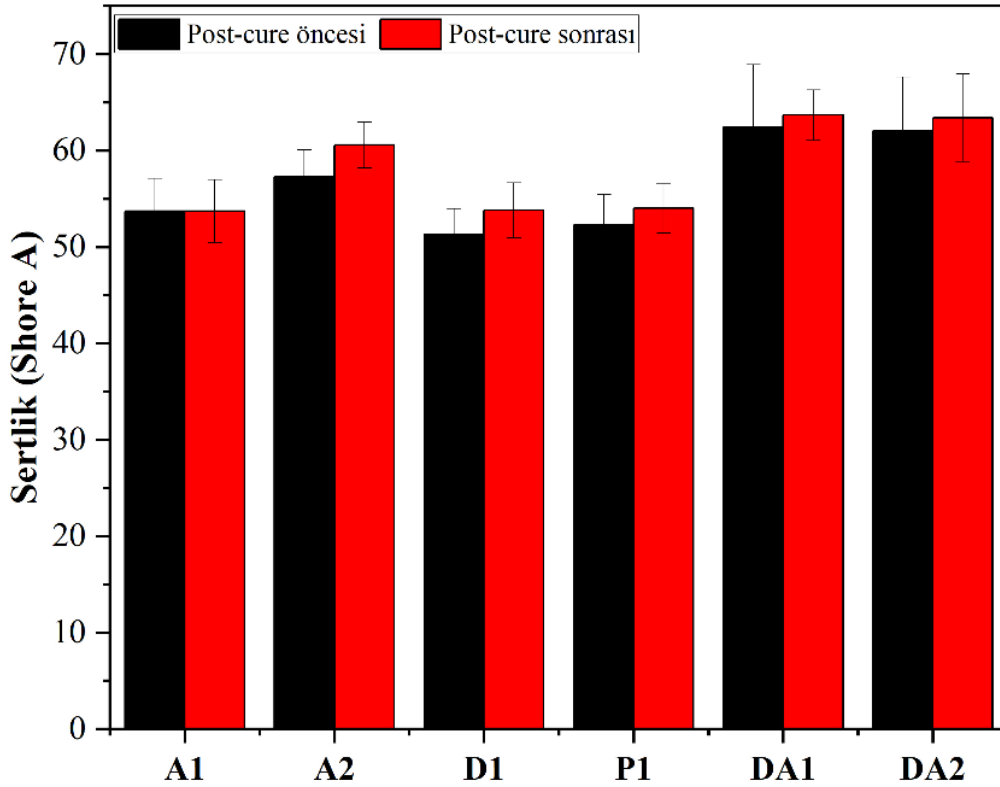
yüksek olması, bu oran için pişme hızının daha düşük olması nedeniyle ilk vulkanizasyon sırasında reaksiyonun tamamlanamamış olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Diamin sistemiyle elde edilen malzemelerin kopma uzamalarının diğer tüm sistemlere kıyasla daha düşük olduğu, malzeme seçiminde bu grubun yüksek rijitliğinin de göz önünde bulundurulması gerektiği anlaşılmaktadır.

Tablo 4.1. FKM vulkanizatların mekanik özellikleri

	A1	A2	D1	P1	DA1	DA2
İlave pişme öncesi						
Kopma dayanımı (MPa)	2,6 ± 0,3	3,1 ± 0,2	4,5 ± 0,5	2,8 ± 0,3	2,0 ± 0,2	3,1 ± 0,2
Kopmada uzama (%)	363,1 ±	358,6 ±	1052,0 ±	682,3 ±	65,1 ±	65,0 ±
	58,4	22,0	72,6	63,2	8,0	8,4
%50 modül (MPa)	0,7 ± 0,0	0,9 ± 0,0	0,6 ± 0,1	0,7 ± 0,1	1,6 ± 0,1	2,8 ± 0,4
İlave pişme sonrası						
Kopma dayanımı (MPa)	2,5 ± 0,3	2,8 ± 0,4	4,6 ± 0,5	4,1 ± 0,4	4,4 ± 0,5	3,6 ± 0,4
Kopmada uzama (%)	301,9 ±	268,5 ±	907,9 ±	772,4 ±	158,8 ±	87,8 ±
	29,9	49,8	84,3	63,9	27,1	5,1
%50 modül (MPa)	0,7 ± 0,1	0,9 ± 0,0	0,6 ± 0,1	0,6 ± 0,1	1,6 ± 0,1	2,2 ± 0,1

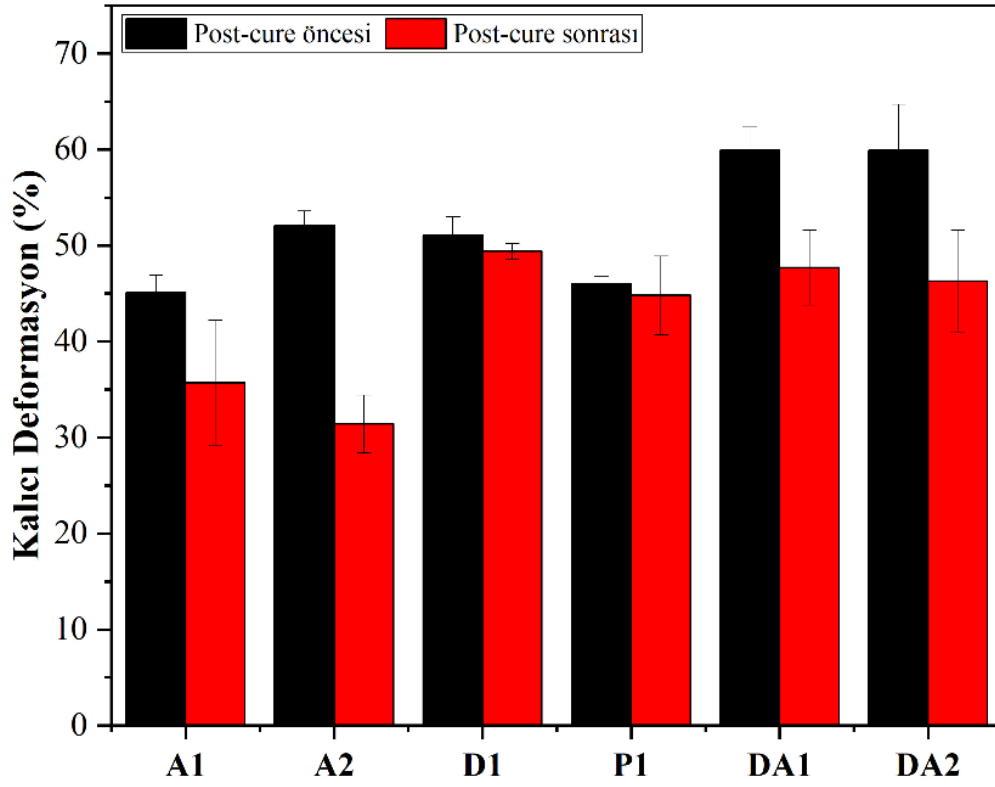
Vulkanizatların sertlik değerleri Şekil 4.2’de ve kalıcı deformasyon değerleri Şekil 4.3’te verilmiştir. Vulkanizatların sertlik değerleri temel olarak kauçuğun cinsine, dolgu maddesi miktarına ve çaprazbağ yoğunluğuna bağlıdır. Yüksek çaprazbağ yoğunluğu, çoğu durumda vulkanizatların nispeten yüksek bir sertliğe sahip olmasına neden olmaktadır. Yapılan testler sonucunda diamin katkılı kauçukların sertlik değerlerinin diğer sistemlerle hazırlanan vulkanizatlara kıyasla daha yüksek olduğu, peroksit pişirme sistemi ile hazırlanan örneklerin ise kabul edilebilir sertlik seviyelerine sahip olduğu görülmektedir. Bu örneklerin çekme testinde daha yüksek gerilme modülü değerleri vermesi de bu bulgu ile örtüşmektedir. Sertlik değerleri açısından ikinci sırada olanlar, Bisfenol-AF sistemi ile vulkanize edilmiş olan A grubu hamurlardır. Bu gruptaki

hamurların bileşiminde yer alan asit alıcıların aynı zamanda inorganik dolgu yapısında olmaları nedeniyle malzeme sertliğini bir miktar arttırmaları beklenen bir sonuç olarak değerlendirilmiştir. Örneklerin tamamında, ilave pişme sonrasında sertlik değerlerinde 2-3 Shore A seviyesinde bir artış olmuştur. Bu durumun da genel eğilim ile uyumlu olduğu bilinmektedir.



Şekil 4.2. FKM vulkanizatların sertlik değerleri

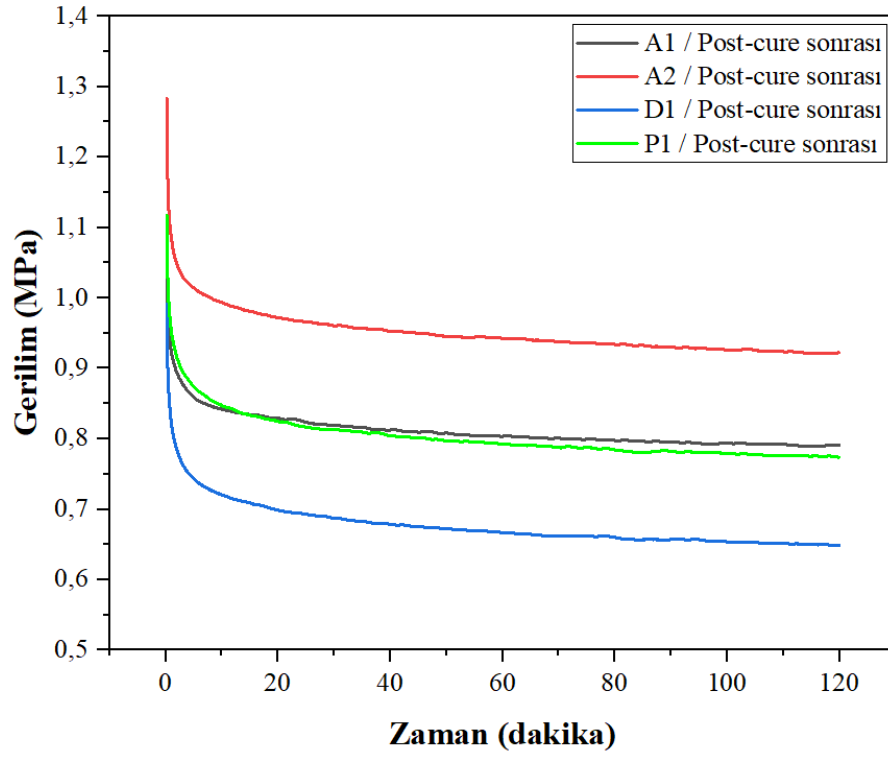
Kalıcı deformasyon değerleri incelendiğinde, Bisfenol-AF ve peroksit sistemleri için ilave pişme öncesinde alınan sonuçların yakın seviyelerde olduğu, diamin ile pişirilen örneklerde ise daha yüksek kalıcı deformasyon gerçekleştiği görülmektedir. Bu durum, diamin ile pişirilen örneklerin oldukça yüksek elastikiyette olmasına rağmen, çaprazbağların yapısındaki farklılığa bağlı ve 160°C’de 1 hafta gibi zorlu bir koşulda gerçekleştirilen kalıcı deformasyon testi sırasında beklenen bir sonuç olduğu düşünülmektedir (Ameduri ve Sawada, 2016; Moore 2006). Peroksit vulkanizasyonunda ilave pişme ile kalıcı deformasyon seviyesindeki düşüş, iki peroksit tipi için de yakın seviyelerdedir. Bununla birlikte, deneysel değişkenlik sınırları dikkate alındığında, mekanik test sonuçlarıyla uyumlu olacak şekilde, DTBPP ile hazırlanan P1 örneğinde, DBPH ile hazırlanan D1 örneğine göre bu düşüşün daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır.



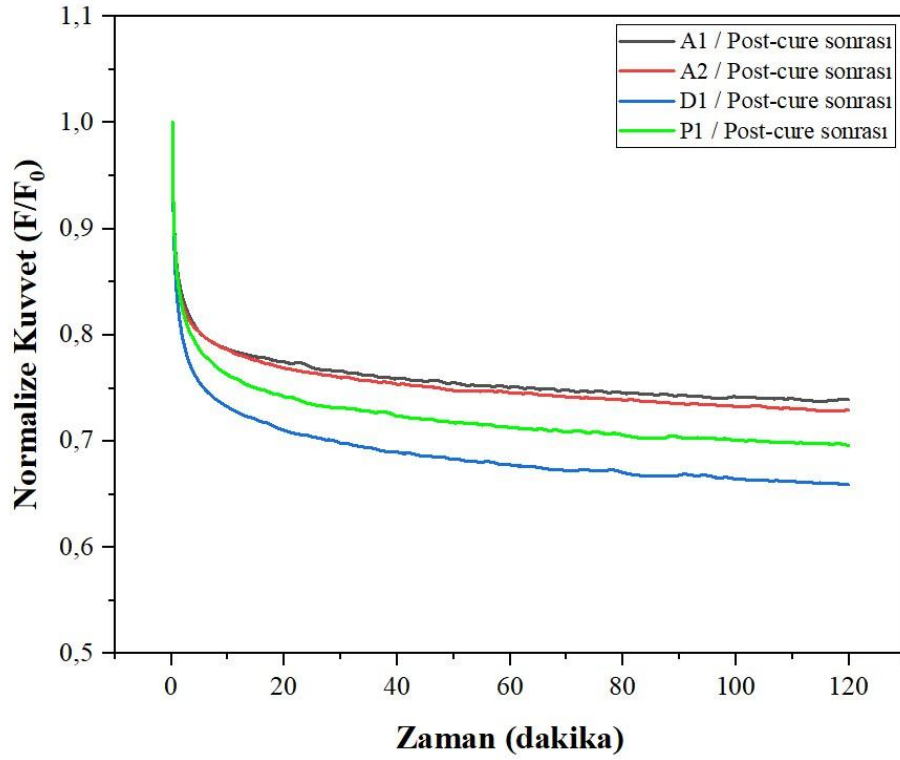
Şekil 4.3. FKM vulkanizatların kalıcı deformasyon değerleri

4.1.3. Sıcaklık Taramalı Gerilim-Gevşemesi Analizi

Vulkanizatların ısınma sırasındaki gerilim durulması davranışlarını ve karakteristik sıcaklıklarını değerlendirmek üzere TSSR-metre cihazı ile ölçüm yapılmıştır. Vulkanizatların ilave pişme öncesi ve ilave pişme sonrası mekanik özellikleri dikkate alınarak TSSR analizinin ilave pişmeye maruz bırakılmış örnekler üzerinden yapılmasına karar verilmiştir. FKM vulkanizatlarının mutlak izotermal durulma eğrileri ve normalize edilmiş izotermal durulma eğrileri sırasıyla Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'te gösterilmiştir. Eğrilerden okunan önemli veriler ise Tablo 4.2'de verilmiştir. İzotermal olmayan koşullar için aynı veriler ise Şekil 4.6, Şekil 4.7 ve Tablo 4.3'te yer almaktadır. Diamin ile vulkanize edilen örneklerin yüksek modülleri nedeniyle %50 gerilim altında test süresince tutulabilmeleri mümkün olmamış, dolayısıyla bu örneklere ait ölçümler raporlanmamıştır. Koajan kullanmadan peroksit sistemiyle hazırlanan D2 ve P2 hamurlarında da pişme gerçekleşmediği için TSSR testleri gerçekleştirilememiştir.



Şekil 4.4. FKM vulkanizatlarının ilave pişme sonrası mutlak izotermal durulma eğrileri

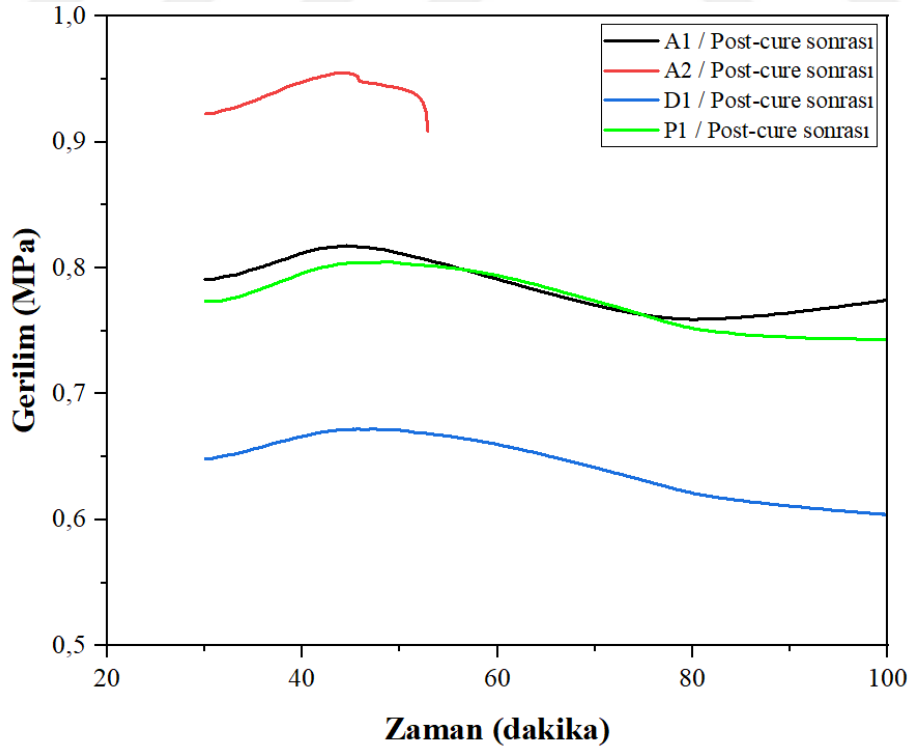


Şekil 4.5. FKM vulkanizatlarının ilave pişme sonrası normalize edilmiş izotermal durulma eğrileri

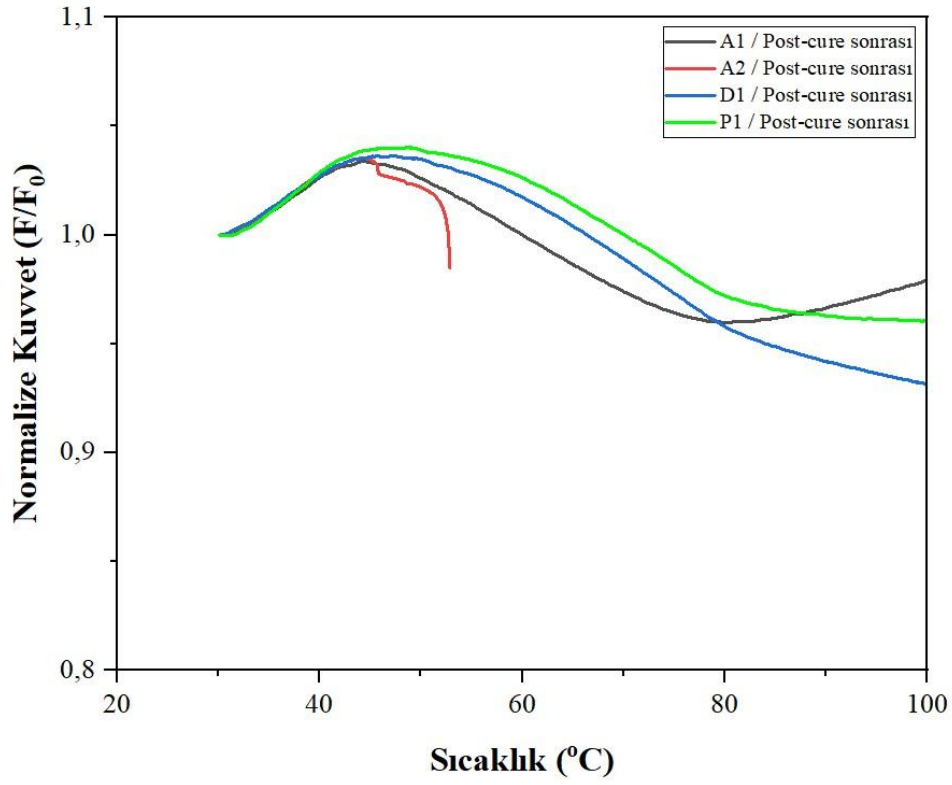
Tablo 4.2. FKM vulkanizatlarının ilave pişme sonrası izotermal gerilim-gevşeme özellikleri

Hamur Kodu	σ_s (MPa)	σ_o (MPa)	Durulma oranı (%)
A1	1,1	0,8	29,2
A2	1,3	0,9	28,6
D1	1,0	0,7	33,7
P1	1,1	0,8	30,6

Çaprazbağ yoğunluğu ile ilişkili bir büyüklük olan σ_o , kauçuk vulkanizatların boyunu %50 uzatmak için uygulanması gereken kuvvet olarak tanımlanmaktadır. Çaprazbağ yoğunluğu arttıkça vulkanizatın aynı oranda gerilebilmesi için gereken kuvvetin de artması kauçuk zincirlerinin birbirine yaklaşması şeklinde açıklanmaktadır. Durulma oranlarının ise çaprazbağ yoğunluğu ile ters yönlü olarak değişeceği bilinmektedir. Aynı bileşimler için TSSR analizinden ölçülen çaprazbağ yoğunluğu değerlerinin (Tablo 4.4) durulma oranları ve başlangıç modülü değerleriyle uyumlu olduğu görülmektedir. A2 örneğinde çaprazbağ yoğunluğu diğerlerinden belirgin şekilde yüksek olduğu için ısıtma sırasında 200 °C'den önce kopmuştur.



Şekil 4.6. FKM vulkanizatlarının ilave pişme sonrası mutlak izotermal olmayan durulma eğrileri



Şekil 4.7. FKM vulkanizatlarının ilave pişme sonrası normalize edilmiş izotermal olmayan durulma eğrileri

Tablo 4.3. FKM vulkanizatlarının ilave pişme sonrası çaprazbağ yoğunlukları

Hamur Kodu	CLD (mol/m ³)
A1	254,1
A2	308,8
D1	211,9
P1	297,4

4.2. Akrilik Kauçuklar İle Hazırlanan Malzemeler

Akrilik kauçuklar ile hazırlanan kauçuk hamurları üç grup halinde değerlendirilmiştir. A kodu ile belirtilen birinci grup hamurlar AEM ile hazırlanmıştır. A1 ve A2 hamurlarında 30 phr, A3 ve A4 hamurlarında 10 phr ön silanlanmış silika kullanılmıştır. Her iki silika oranında da hem diamin, hem de peroksit pişirme sistemi uygulanmıştır.

İkinci grupta, DENKA ER ile hazırlanan ve karbon siyahı içermeyen hamurlar incelenmiştir. Bu grupta da dolgu maddesi (silika) ve asit alıcı (MgO) kullanımı nedeniyle hamurun pH seviyesinin etkisi, diamin ve peroksit vulkanizasyonu sistemleri, pişirici bileşimlerinde ikişer farklı seviyede çalışılarak değerlendirilmiştir.

Üçüncü grupta ise DENKA ER hamurları, geleneksel uygulamalara daha yakın olarak karbon karası içerecek şekilde tasarlanmıştır. 4 farklı hamur bileşimi incelenmiş, bu hamurlarda diamin vulkanizasyonu, maleimid vulkanizasyonu ve triazin vulkanizasyonu yöntemleri değerlendirilmiştir.

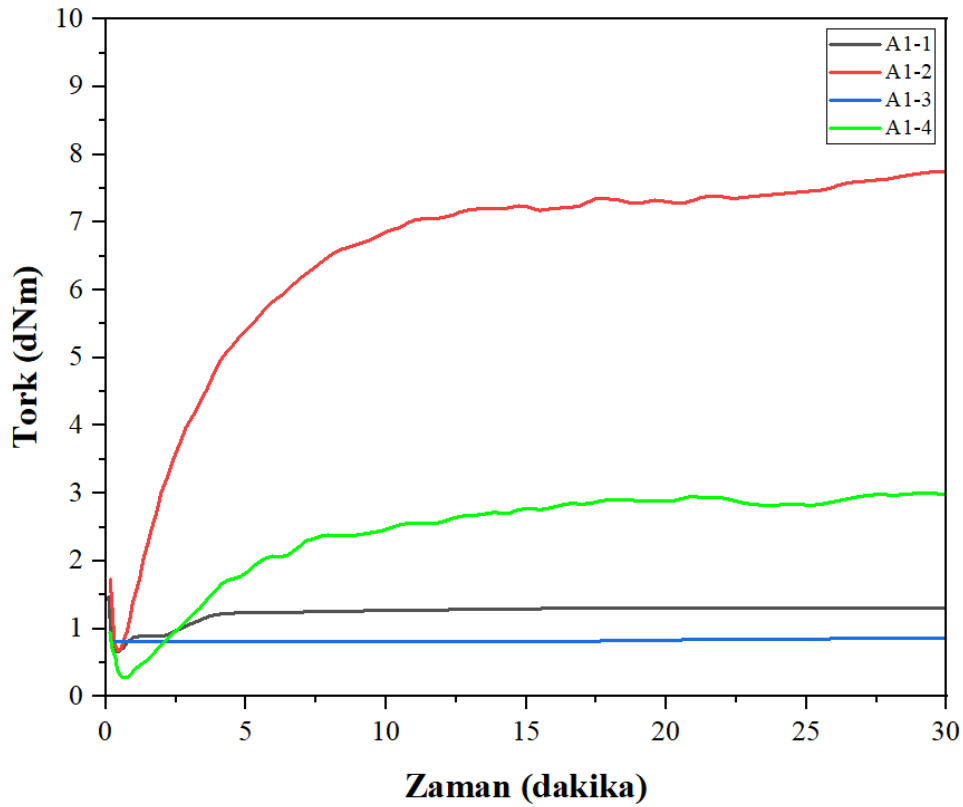
4.2.1. Akrilik Kauçuk Esaslı Hamurların Reolojik Özellikleri

Farklı gruplardaki hamurların reometre eğrileri sırasıyla Şekil 4.8, 4.9 ve 4.10'da verilmiştir. Birinci grup hamurlardan sadece A1-2'de kabul edilebilir seviyede pişme gerçekleşmiştir. Peroksitle pişirilen A1-4 hamurunda da pişmenin gerçekleştiği, fakat kullanılan silikanın pH değerinin düşük olması nedeniyle polimerin vulkanizasyon ile aynı anda kısmi hidrolize de uğradığı, elde edilen net tork değerinden, bu örneğin kabul edilebilir mekanik özelliklerde bir malzeme olarak kullanılabilecek seviyede olmadığı anlaşılmaktadır. Düşük pH seviyesinde çalışılması, akrilik kauçuklarda ısı direnci ve peroksit ile kürlenme hızını düşürme yönünde etki göstermektedir. Aynı zamanda, akrilik monomerlerin moleküllerinde bulunan ester gruplarının hidrolizini önlemek amacıyla reaksiyon ortamının pH>7 olması gerekmektedir. Bu sebeple, hamur bileşimlerinde kullanılan dolgu maddelerinin asidik yapıda olmamasına dikkat edilmeli, asidik karakterli diğer katkı maddelerinin de kullanımından kaçınılmalıdır (Tao, 2005; Dinsmore, 1951). Çalışılan diamin bileşimlerinde ise vulkanizasyonun gerçekleşmediği görülmektedir.

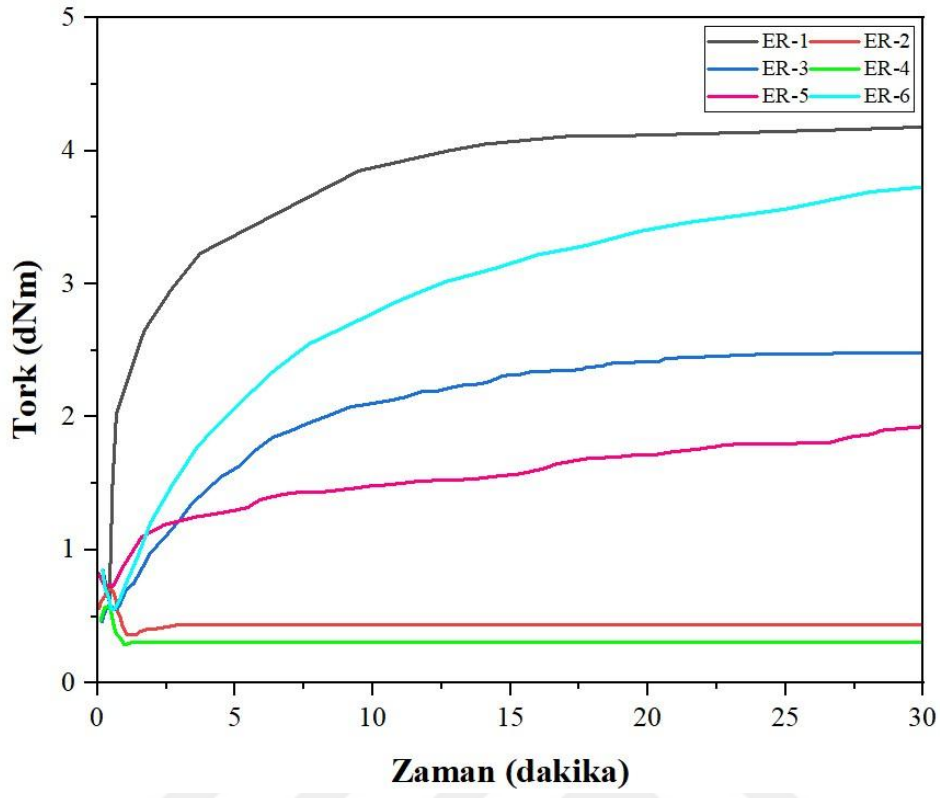
Sadece silika içeren DENKA ER hamurları incelendiğinde, ER-1, ER-3 ve ER-6 hamurlarında pişmenin elde edilebildiği, tork artışının sırasıyla ER-1>ER-6>ER-3 şeklinde olduğu görülmektedir. ER-1 ve ER-3 kodlu hamurlarda diamin pişirici sistemi, ER-6'da ise peroksit ve diamin kombinasyonu kullanılmıştır. ER-1 ve ER-3 arasındaki fark kullanılan silika tipidir. Ayrıca ER-1 kodlu hamurun hazırlanması sırasında karşılaşılan yapışma problemlerinin önüne geçmek için sonraki hamurların tamamında, malzeme özellikleri üzerinde etkisi olması beklenmeyen yapışma önleyici katkı (Aflux 18), 1 phr olarak ilave edilmiştir. A 322 kodlu DENKA ER kauçuğunun, bileşimde

diamin kullanılmadığı durumda pişirilemediği görülmüştür. Tek başına peroksitle uygun pişmenin gözlenememesine rağmen diamin ve peroksit içeren formülasyonda (ER-6), ortam pH'nın yükselmesini sağlayan asit alıcı kombinasyonunun kullanımının da katkısıyla eşleniği olan ER-3 hamurundan daha yüksek tork artışı elde edilebilmiştir. ER-1 ve ER-3 hamurları kendi arasında değerlendirildiğinde, Aerosil 200 kullanımı ile elde edilen tork artışının belirgin şekilde daha yüksek olduğu, bunun nedeninin dumanlanmış bir silika tipi olan Aerosil 200'ün yüksek yüzey alanı olduğu değerlendirilmiştir.

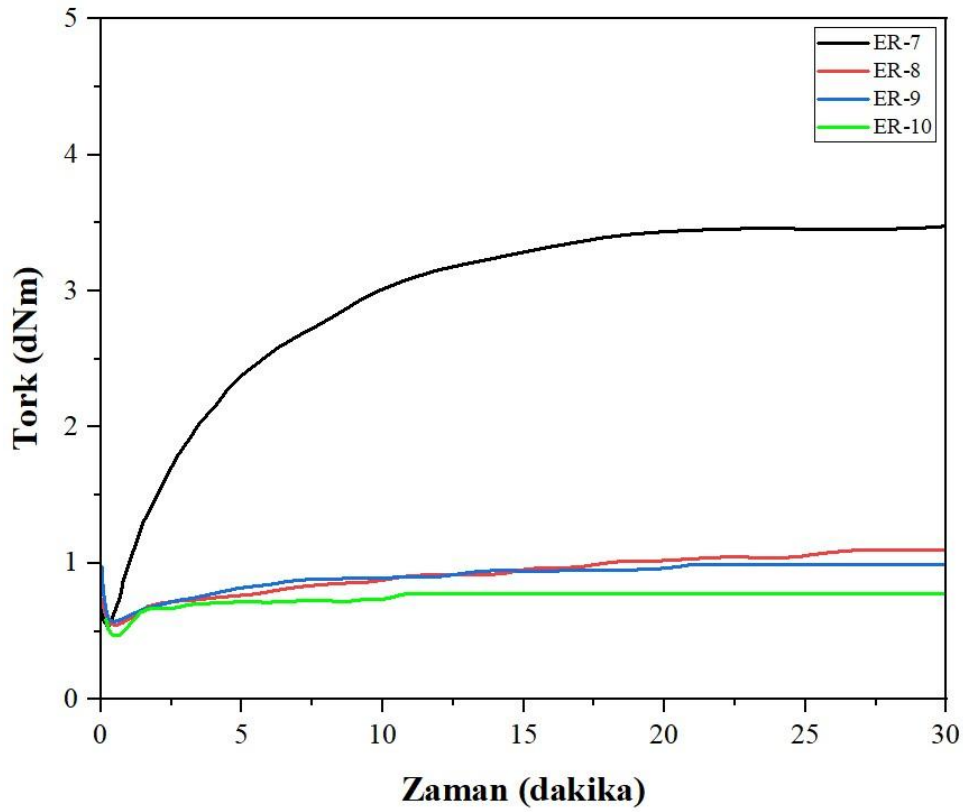
Silika ve karbon karasının birlikte kullanıldığı üçüncü grup hamurlarda silika olarak önceki gruptan farklı, karbon karasının kullanıldığı endüstriyel uygulamalarda tercih edilen çöktürülmüş silika tercih edilmiştir. Peroksit pişirme sistemi çalışılmamış, diamin, triazin ve maleimid vulkanizasyonu değerlendirilmiştir. Bu hamurların tamamında pişme gerçekleşse de elde edilen tork artışının yeterli olarak değerlendirilebileceği tek hamur bileşimi, diami vulkanizasyonu uygulanan ER-7 olmuştur.



Şekil 4.8. AEM hamurlarının reometre eğrileri



Şekil 4.9. Karbon karası içermeyen DENKA ER hamurlarının reometre eğrileri



Şekil 4.10. Karbon karası içeren DENKA ER hamurlarının reometre eğrileri

4.2.2. Akrilik Kauçuk Vulkanizatlarının Fiziksel ve Mekanik Özellikleri

Bölüm 4.2.1’de verilen reolojik özelliklerin değerlendirilmesi sonucu akrilik kauçuk esaslı hamurların her grubundan seçilen bir adet bileşimin fiziksel ve mekanik özelliklerinin ölçülmesine karar verilmiştir. Bu bölümde değerlendirilen hamur kodları A1-2, ER-1 ve ER-7’dir.

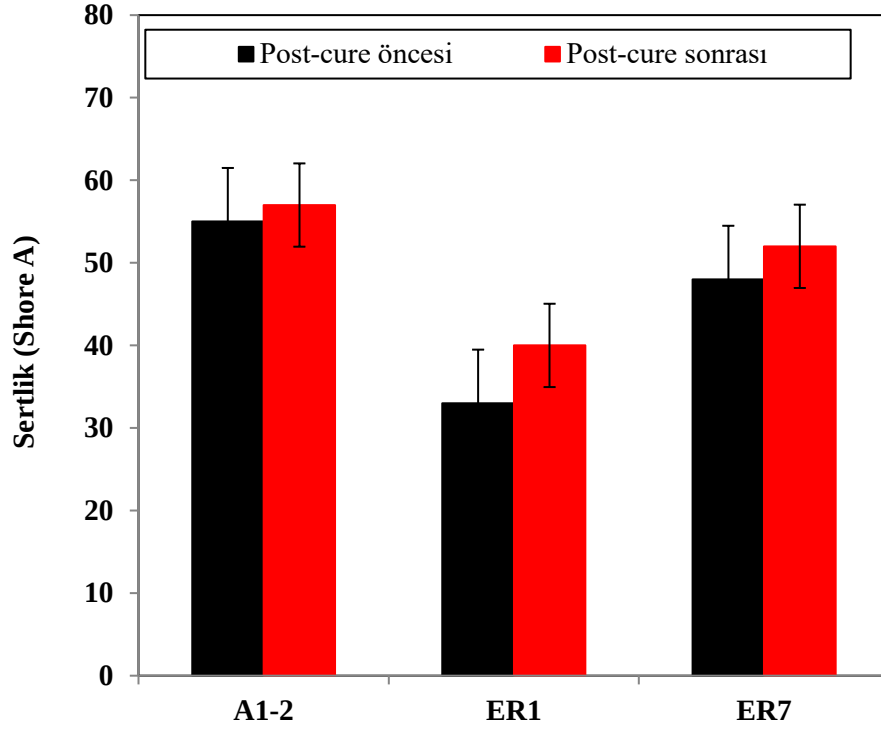
Vulkanizatların kopma dayanımı, kopmada uzama ve %50 uzamadaki gerilme modülü değerleri, ilave pişme öncesi ve sonrası için ayrı ayrı olmak üzere Tablo 4.4’te verilmiştir.

Tablo 4.4. Akrilik vulkanizatların mekanik özellikleri

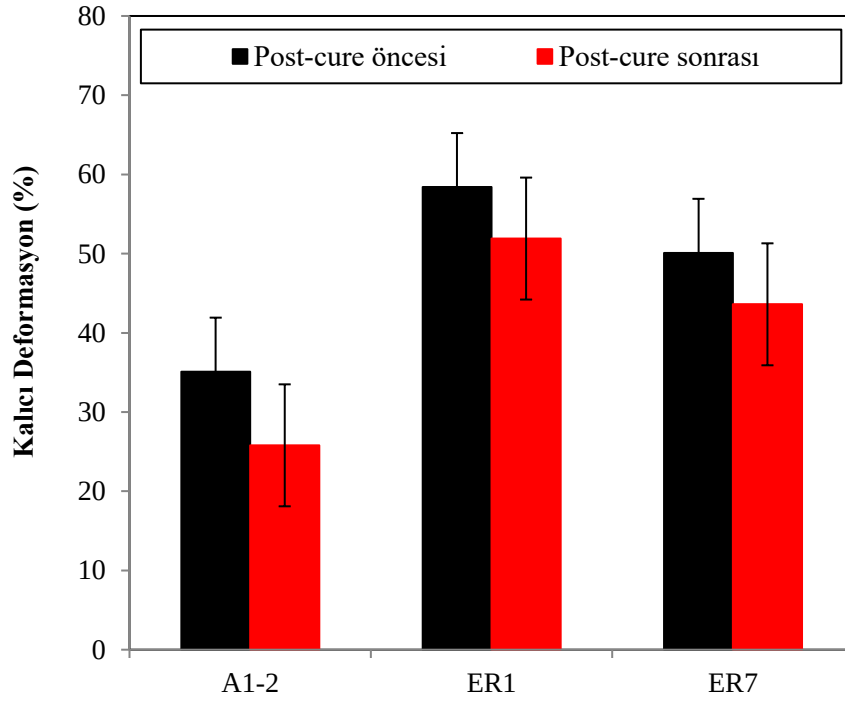
	A1-2	ER1	ER7
İlave pişme öncesi			
Kopma dayanımı (MPa)	12,1 ± 0,1	1,5 ± 0,1	5,8 ± 0,1
Kopmada uzama (%)	1228,7 ± 11,1	215,0 ± 4,5	576,3 ± 16,3
%50 modül (MPa)	1,0 ± 0,1	0,3 ± 0,0	0,4 ± 0,0
İlave pişme sonrası			
Kopma dayanımı (MPa)	10,0 ± 0,1	1,8 ± 0,1	6,3 ± 0,1
Kopmada uzama (%)	1273,3 ± 60,9	198,5 ± 15,3	504,4 ± 17,1
%50 modül (MPa)	1,3 ± 0,5	0,2 ± 0,0	0,5 ± 0,0

İncelenen kauçuk tipleri ve formülasyon yapılarının farklı olması nedeniyle, ölçülen reolojik özellikler ile fiziksel ve mekanik özellikler arasında doğrusal bir korelasyon olması beklenmemektedir. Burada da A1-2 ve ER-1 hamurlarının MH değerleri neredeyse aynı olmasına rağmen mekanik özelliklerinin oldukça farklı olduğu görülmektedir. AEM esaslı A1-2 hamuru en yüksek kopma dayanımı ve kopma uzaması değerini vermekte, ER-7 hamuru ise özellikle ilave pişme sonrası dayanım artışıyla ümit vaat eden bir bileşim olarak göze çarpmaktadır.

Şekil 4.11’de vulkanizatların sertlik değerleri verilmiştir. Elde edilen sonuçlar, mekanik test sonucu elde edilen gerilme modülü değerleriyle uyumlu bulunmuştur. Beklendiği şekilde, karbon karası kullanımı durumunda DENKA ER kauçuğu ile daha yüksek sertlikte bir malzeme elde edilmiş, tüm bileşimler için ilave pişme ile sertlikteki artışın benzer seviyelerde olduğu görülmüştür.



Şekil 4.11. Akrilik vulkanizatların sertlik değerleri



Şekil 4.12. Akrilik vulkanizatların kalıcı deformasyon değerleri

Çalışılan akrilik kauçuk esaslı hamurların ilave pişme öncesi ve sonrası, 160°C’de 1 hafta bekletilerek ölçülen kalıcı deformasyon düzeyleri Şekil 4.12’de verilmiştir. Tüm bileşimler için ilave pişme sonrası kalıcı deformasyonun iyileştiği görülmüş, peroksitle pişirilen AEM hamurunda %25, sadece silika içeren ve diamin ile vulkanize edilen DENKA ER hamurunda %11, hem karbon karası hem de silika içeren ve yine diamin sistemiyle vulkanize edilen DENKA ER hamurunda ise %13 daha düşük kalıcı deformasyon değeri ölçülmüştür. İlave pişme öncesi kalıcı deformasyonları karşılaştırıldığında, A1-2 hamurunun baskı altında şekil değişikliğine karşı en yüksek direnç gösteren hamur olduğu, eşdeğer pişirme sistemleriyle hazırlanmış olmasına rağmen, DENKA ER hamurlarında karbon karası varlığında deformasyonun daha düşük olduğu görülmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, farklı vulkanizasyon sistemleriyle hazırlanan FKM hamurları, çalışma sıcaklığı ve yağ dayanımı açısından FKM'ye yakın bir alternatif olarak değerlendirilen AEM hamurları ve literatürde sınırlı sayıda çalışmada değinilmiş olan yeni nesil DENKA ER kauçuk hamur bileşimleri çalışılmıştır. Her üç kauçuk tipi için de farklı pişirici sistemlerin etkinlikleri değerlendirilmiş, DENKA ER hamurlarında kullanılan dolgu tipinin değişmesiyle özelliklerdeki değişim araştırılmış ve bu kauçukların ihtiyaç duyulan spesifik gereksinimleri karşılayabilirliğini değerlendirebilecek veriler oluşturulmuştur. Tüm hamurlar için reolojik, fiziksel ve mekanik özellikler incelenmiş, FKM için seçilen vulkanizasyon sistemlerinin, vulkanizatların sıcaklık taramalı gerilim-gevşeme davranışlarına etkisi aydınlatılmaya çalışılmıştır.

FKM vulkanizasyonunda Bisfenol-AF, peroksit ve diamin sistemleriyle çalışılmıştır. Koajan kullanılmayan peroksit sistemlerinde vulkanizasyon gerçekleşmemiş, en yüksek pişme genliği diamin sistemiyle elde edilmiş, reaksiyon hızı ise DBPH ve koajan kullanılan peroksit sisteminde en yüksek ölçülmüştür. Bisfenol-AF sistemiyle vulkanizasyonda kullanılan asit alıcıların miktar ve oranlarının reaksiyonun ilerleyişinde önemli rolü olduğu görülmüştür. Vulkanizatların tamamında ilave pişme ile fiziksel ve mekanik özelliklerin geliştiği görülmüştür. Çalışılan FKM bileşimleri için en iyi mekanik özelliklerin peroksit ile pişirilen örneklerde elde edildiği, peroksit tipleri kendi arasında karşılaştırıldığında DBPH'nin DTBPB'ye göre mekanik özellikler açısından avantajlı olduğu sonucuna varılmıştır. Diamin sistemiyle hazırlanan hamurların peroksit sistemiyle hazırlananlarla benzer kopma dayanımı değerlerini vermesiyle birlikte, oldukça yüksek çaprazbağ yoğunlukları nedeniyle düşük uzama sergilediklerinin ve kalıcı deformasyon seviyelerinin diğer pişirme sistemlerine kıyasla yüksek olduğunun tasarımında dikkate alınması gerektiği değerlendirilmiştir. FKM vulkanizatları üzerinden gerçekleştirilen TSSR analizi, reolojik ve mekanik test sonuçlarıyla uyumlu bilgiler vermiştir.

Akrilik kauçuklar ile hazırlanan kauçuk hamurları, AEM esaslı olanlar, dolgu maddesi olarak sadece silika kullanılan DENKA ER hamurları ve silika ve karbon karasının birlikte kullanıldığı DENKA ER hamurları olmak üzere üç grup halinde değerlendirilmiştir. AEM hamurlarında koajan katkılı peroksit pişirme sistemi ve diamin pişirme sistemi uygulanmıştır. Bu grupta sadece peroksit ile pişme gerçekleşmiş,

kullanılan silikanın düşük pH seviyesinde olması durumunda peroksitle de kabul edilebilir seviyede pişirme sağlanamamıştır. DENKA ER hamurlarında en yüksek tork artışı, her iki dolgu kategorisinde de diamin vulkanizasyonu ile elde edilmiştir. Fiziksel ve mekanik testler, bu üç gruptan en uygun bulunarak seçilen birer hamur (A1-2, ER-1 ve ER-7) için gerçekleştirilmiştir. Akrilik kauçuk esaslı örnekler arasında en yüksek kopma dayanımını A1-2 (AEM) hamuru vermiştir. Karbon karası ve silika birlikte kullanılarak ve diamin sistemiyle pişirilen DENKA ER hamurlarından ER-7 bileşiminin ise özellikle ilave pişme sonrası mekanik dayanım artışı ve yüksek sıcaklıkta uzun süreli kalıcı deformasyon oranındaki düşüş dikkate alınarak, çalışılan yeni nesil akrilik kauçuk malzemeler arasında performansı en iyi bulunan bileşim olduğu sonucuna varılmıştır.

Akrilik kauçuk esaslı malzemeler FKM'den hazırlanan malzemelerle kıyaslandığında hem pişirici sistemin hem de hamur bileşiminde kullanılan dolguların pişirici sistem ile uyumlu olarak seçilmesiyle akrilik kauçuklar kullanılarak özellikle maliyet, işlenebilirlik ve mekanik özellikler açısından cazip FKM malzeme alternatiflerinin geliştirilme potansiyelinin olduğu değerlendirilmiştir. Öte yandan, DENKA ER kauçuğunun mevcut özelliklerinin yanı sıra geliştirilecek formülasyonlar ile gerek yüksek sıcaklık dayanımının gerekse de spesifik yağ ve yakıtlara karşı dayanım hedeflerine yönelik çalışmalarla, bu kauçuğun uygulama alanlarının genişletilmesinin mümkün olabileceği, yenilikçi ve sürdürülebilir uygulamalar açısından önemli potansiyel taşıdığı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Ameduri, B., Sawada, H. (2017). *Fluorinated Polymers Volume 2: Applications* (2nd ed.). Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
- Anderson, E., Andjelkovic, D., Neuenfeldt, S., O'Rourke, S., Shah, U. (2017). Development of New Generation of Ester Plasticizers for High Temperature Ethylene Acrylic Elastomers. *The Fall 192nd Technical Meeting of Rubber Division*, ACS Cleveland, OH, October 10-12.
- Babapour, A. (2013). Doğal Kauçuk/Bütadien Kauçuk Esaslı Silecek Lastiği Malzemelerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 346083.
- Banik, I., Bhowmick, A. K., Raghavan, S. V., Majali, A. B., Tikku, V. K. (1999). Thermal Degradation Studies of Electron Beam Cured Terpolymeric Fluorocarbon Rubber. *Polymer Degradation and Stability*, 63(3), 413-421.
- Brown, R. (2006). *Physical Testing of Rubber*. Springer Science & Business Media, USA, 4.
- Celestino, M. L., De Oliveira, M., Sirqueira, A. S., & Soares, B. G. (2009). Acrylic Rubber/Nitrile Rubber Blends: The Effect of Curatives on The Mechanical, Morphological, and Dynamic Mechanical Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 113(2), 721-729.
- Chen, Y., Wu, Y., Li, J., Peng, X., Wang, S., Wang, J., Jin, H. (2024). Fluororubber Composites: Preparation Methods, Vulcanization Mechanisms, and The Associated Properties. *Composites Part C: Open Access*, 100461.
- Chowdhury, P., Chakravorti, M. C., Das, C. K. (1994a). The Role of Metal Oxides in Ammonium Benzoate Curing of Polyacrylic Rubber Both in Presence and Absence of Fillers. *International Journal of Polymeric Materials*, 23(3-4), 177-188.
- Chowdhury, P., Chakravorti, M. C., Das, C. K. (1994b). The Effect of Fillers on Sulphenamide and Thiourea Cure of Polyacrylic Rubber in The Presence of Metal Oxide, *Journal of Polymer Engineering*, 13(4), 315-332.
- Ciesielski A. (1999). *An Introduction to Rubber Technology* (1st). Rapra Technology Ltd, UK.
- Coran, A. Y. (1994). Vulcanization. *In Science and technology of rubber*, Academic Press, 339-385.
- Dal, Ş. M. (2015). Kauçuk, Türleri, Özellikleri, Üretim Potansiyelleri, Kullanım Alanları, Atık Kauçuk Geri Kazanımı ve İşlenme Sistemlerinin Araştırması. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin., 335565.

- Datta, R. N., Ingham, F. A. A. (2001). *Rubber Additives—Compounding Ingredients*. Rubber Technologist's Handbook, 167-208.
- Dayıoğlu, A. K. (2018). Vulkanizasyon parametrelerinin doğal kauçukların çapraz bağ yoğunluğu ve malzeme ömrü üzerindeki etkisinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Bursa Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 515891.
- Dick J.S. (2003). *Basic Rubber Testing Selecting Methods a Rubber Test Program* (1st). ASTM International, USA.
- Dinsmore, R. P. (1951). *Rubber Chemistry*. Industrial & Engineering Chemistry, 43(4), 795-803.
- Ebnesajjad, S. (2019). *Handbook of Adhesives and Surface Preparation: Technology. Applications and Manufacturing*, William Andrew.
- Erkek, S. (2007). Karbon Siyahı/ Yağ ve Karbon Siyahı / Dolgu Maddesi Oranının Farklı Vulkanizasyon Sistemlerinde EPDM, NBR ve SBR Elastomerlerinin Fiziko Mekaniksel Özellikleri Üzerine Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 178503.
- Fremuth, K., Vennemann, N. (2012). Determination of Crosslink Density of TPVs and Conventional Elastomers by Means of Rapid TSSR-Meter Tests. Faculty of Engineering and Computer Science University of Applied Sciences Osnabrück, Germany.
- Gao, T., Na, B., Choi, H., Chung, K. (2021). Effect of zinc oxide induced metal-ligand crosslink on the mechanical properties in the ethylene acrylic elastomer (AEM). *Materials Letters*, 214, 154-157.
- Groover, M., McDonald, M., MArchione, R., Melhorn A. (2010). *Fundamentals of Modern Manufacturing-Material* (4th). Processes, and Systems, John Wiley&Sons, USA, 315–324.
- Grossman, R. F. (Ed.). (1997). *The mixing of rubber*. Springer Science & Business Media.
- Guo, J., Zeng, X., Li, H., & Luo, Q. (2012). Effect of Curatives and Fillers on Vulcanization, Mechanical, Heat Aging, and Dynamic Properties of Silicone Rubber and Fluororubber Blends. *Journal of Elastomers & Plastics*, 44(2), 145-164.
- Güler, E. (2021). Otomotivde Kullanılan AEM (Etilen Akrilik Monomer) Kauçuk Hava Hortumlarının Ekstrüzyon ve Otoklav Parametrelerinin Optimizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 513710.
- Hanhi, K., Poikelispää, M., ve Tirilä, H.M. (2007). *Elastomeric Materials*. Tampere: Tampere University of Technology.

- Heaney, P.J., Prewitt, C.T., Gibbs, G.V. (2018). *Silica: Physical Behavior, Geochemistry, and Materials Applications*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 29.
- He, Q., Xu, Z., Li, A., Wang, J., Zhang, J., Zhang, Y. (2021). Study on Hydrophobic Properties of Fluoro Rubber Prepared by Template Method Under High-Temperature Conditions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 612, 125837.
- Jappor, H. R. (2016). Effect of Temperature on Rheological Properties of SBR Compounds Reinforced by Some Industrial Scraps as a Filler. *Int. J. Chem. Sci*, 14, 1285-1295.
- Kamal, M. M., Clarke, J., Ahmad, A. (2009). Comparison of Properties of Natural Rubber Compounds with Various Fillers. *J Rubber Res*, 12, 27–44.
- Kelley, J. R. (2013). Compounding of Polyacrylate Elastomers. *Rubber & Plastics News*, 14-20.
- Kruzelak, J., Sykora, R., Hudec, I. (2016). Sulphur and Peroxide Vulcanisation of Rubber Compounds – Overview. *Chemical papers*, 70(12), 1533-1555.
- Karaağaç, B., Deniz, V. (2013). Interphase Modification and Compatibilization of Rubber Based Blends. *Advances in Elastomers I: Blends and Interpenetrating Networks*, 263-281.
- Kammerer, K. (2013). High Viscosity AEM Rubbers for Increased Demands on Seals in The Automotive Industry. *International Polymer Science and Technology*, 40(8), 1-8.
- Kader, M.A., Bhowmick, A.K. (2002). Acrylic Rubber–Fluorocarbon Rubber Miscible Blends: Effect of Curatives and Fillers on Cure, Mechanical, Aging, And Swelling Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 89, 1442-1452.
- Kim, S., Dierkes, W. K., Blume, A., Talma, A., Van Ommen, J. R., Courtois, N., ... & Schoeffel, J. (2023). Plasma Polymerization of Precipitated Silica for Tire Application. *Molecules*, 28(18), 6646.
- Lakshminarayanan, S., Gelves, G.A., Sundaraj, U. (2012). Vulcanization Behavior and Mechanical Properties of Organoclay Fluoroelastomer Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 124, 5056-5063.
- Leblanc, J. L. (2002). Rubber–Filler Interactions and Rheological Properties in Filled Compounds. *Progress in polymer science*, 27(4), 627-687.
- Lee, C., Choi, K., ve Choi, H., (2003). Effect of Magnesium Oxide on Physical and Chemical Properties of FKM Elastomer. *Elastomers and composites*, 38(1), 57-64.

- Liu, S. E., Zhou, W. L., Yan, Q. L., Qi, X. F., An, T., Perez-Maqueda, L. A., & Zhao, F. Q. (2017). New Findings on Thermal Degradation Properties of Fluoropolymers: Combined Kinetic Analysis for a Completely Overlapped Reaction. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 128, 675-685.
- Lopes, H., Silva, S. P., Carvalho, J. P., Machado, J. (2022). A New Modelling Approach for Predicting Process Evolution of Cork-Rubber Composites Slabs Vulcanization. *Scientific Reports*, 12(1), 8002.
- Mahaling, R. N., Kumar, S., Rath, T., Das, C. K. (2007). Effects of rubber—filler interaction on the developments of physical, mechanical, and interfacial properties of Vamac—Silica nano-composites. *Journal of Elastomers & Plastics*, 39(3), 253-268.
- Mark, J. E., Erman, B., Roland, M. (2013). *The Science and Technology of Rubber*, Elsevier, USA, 3.
- Moore, A.L. (2006). *Fluoroelastomers Handbook* (Ed.). Norwich: William Andrew Publishing.
- Nakano, T., Kambe, Y., Miyauchi, T. (2020). Development of New Heat Resistant Acrylic Rubber (Denka ER® ERX-219). *Materials and Technology From the Tokai Branch General Introduction Lecture*, 93(8), 269-272.
- Nielsen L. E., Landel R. F. (1994). *Mechanical Properties of Polymers and Composites*. Marcel Dekker, New York.
- Öter, M., Karaagaç, B., Deniz, V. (2011). Substitution of Aromatic Processing Oils in Rubber Compounds. *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 64, 48–51.
- Öztürk, E. (2008). Farklı Kauçuk Karışımlarının Vulkanizasyonuna Hızlandırıcıların Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 216240.
- Rodgers, B. (2015). *Rubber compounding: chemistry and applications*. CRC press.
- Rodgers B., Waddell W. (2005). *The Science of Rubber Compounding*. Elsevier Inc., 4.
- Saha, T., Bhowmick, A. K., Oda, T., Miyauchi, T., & Fujii, N. (2020). Influence of Fluoroacrylate Cure Site Monomer on The Thermal and Mechanical Properties of The Polyacrylic Ester Elastomer. *Rubber Chemistry and Technology*, 93(2), 395-413.
- Sapkota, J. (2011). Influence of Clay Modification on Curing Kinetics of Natural Rubber Nanocomposites. Master's thesis.

- Semaan, Mars E., Quarles, C.A., Nikiel, L. (2002). Carbon Black and Silica as Reinforcers of Rubber Polymers: Doppler Broadening Spectroscopy Results. *Polymer Degradation and Stability*, 259-266.
- Setyawan, D., Sulisetyono, A., Aryawan, W. D. (2022). Effect of additional grip on tensile strength of non-ferrous materials for ship. *Journal of Applied Engineering Science*, 20(4), 1175-1183.
- Simon, A., Pepin, J., Berthier, D., M  o, S. (2023). Degradation Mechanism of FKM During Thermo-Oxidative Aging from Mechanical and Network Structure Correlations. *Polymer Degradation and Stability*, 208, 110271.
- Smith, L.P. (1993). *The Language of Rubber*, Butterworth Heinemann. London.
-   ent  rk   nal, G., Ersoy Meri  boyu, A. (2018). Development of an Intermediate Layer for Multilayer Hoses Used in Turbo Lines of Motor Vehicles, *Journal of Applied Polymer Science*, 135(30), 46525.
- Tao, Z., Viriyabanthorn, N., Ghumman, B., Barry, C., Mead, J. (2005). Heat Resistant Elastomers. *Rubber chemistry and technology*, 78(3), 489-515.
- Terzio  lu, O. (2011). Turboşarj Hortumları için Yüksek Sıcaklık ve Ortam   artlarına Mukavim FKM Kauçuk Esaslı Kompozit Malzemeler Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Bursa, 695487.
- Theodore, A.N., Zinbo, M., Carter, R.O. (1996). Characterization of Fluoroelastomer Networks: II. SEC, FTIR, and ODR Analysis. *Journal of Applied Polymer Science*, 61, 2065-2073.
- Upasani, T. Formulating FKM with varying levels of metal oxides.
- URL-1: http://www.geneks.com/assets/tds/denka/er/DENKA_ERpamphlet_v10.pdf, (Erişim Tarihi: 20 Mayıs 2023).
- URL-2: <https://www.rubbernews.com/assets/PDF/RN1128471026.PDF>, (Erişim Tarihi: 20 Mayıs 2023).
-   n  g  l, T. (2020). Kloropren ve Klorlanmış Polietilenin Reaktif Silanlar Eşliğinde Vulkanizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Üniversitesi, Kocaeli, 650966.
- Vahapoğlu, V. (2013). Kauçuk türü malzemeler: sınıflandırma. *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 4(1), 25-34.
- Vennemann, N. (2012). Characterization of Thermoplastic Elastomers by Means of Temperature Scanning Stress Relaxation Measurements. *Thermoplastic Elastomers*, 347-370.

- Wang, C., Su, Z. (2022). Vulcanization behavior and thermal performance of peroxide-curable fluoroelastomer. *Journal of Applied Polymer Science*, 139(39).
- White, JR. (2001). Rubber Technologist's Handbook. Rapra Technology Ltd, UK.
- Yeo, Y. G., Park, H. H., Lee, C. S. (2013). A study on the characteristics of a rubber blend of fluorocarbon rubber and hydrogenated nitrile rubber. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(5), 1540-1548.
- Yıldır, S. (1993). Poliestер Bazlı Elyafın Kauçuk Harmanına Karıştırılarak Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi.
- Yılmaz, E. (2019). Fluorokarbon Elastomer Esaslı Karışımlarının Güç Aktarım Sistemlerinde Kullanımının İncelenmesi. Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İstanbul, 578911.
- Zhang, C., Tang, Z., Guo, B., Zhang, L. (2018). Significantly improved rubber-silica interface via subtly controlling surface chemistry of silica. *Composites Science and Technology*, 156, 70-77.
- Zhonglin, X., Xiao, M., Shuhua, W. (2021). Expansion of high-performance special elastomers-Hydrogenated nitrile rubber, acrylic elastomers and ethylene-vinyl acetate elastomers. *China Rubber Industry*, 68 (10), 789-799.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

- Kaya, D.**, Güzel, B., Canlı, O., Yüce, B., Kalaycıoğlu, M. H., Yılmaz, B. G., (2022). Investigation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Sediments of the Golden Horn Estuary (Halic), Istanbul, Türkiye: Pollution Characterization, Source Appointment, Environmental and Human Risk Assessments. *5th International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem 2022)*, Ankara, Türkiye, November 23-25.
- Kaya, D.**, Karaağaç B., Çiftci, B., (2024). Yeni Nesil Akrilik Kauçukların Geleneksel Kauçuklara Göre Özelliklerinin Değerlendirilmesi. *Uluslararası Katılımlı IX. Polimer Bilimi ve Teknolojisi Kongresi*, Ankara, Türkiye, 16-18 Eylül 2024.
- Kaya, D.**, Ünügöl, T., Karaağaç B., (2023). Farklı Pişirici Sistemlerle Çapraz Bağlanan Floroelastomerlerin (FKM) Gerilim-Gevşeme Özellikleri. *6. Uluslararası Avrasya Biyolojik ve Kimyasal Bilimler Konferansı (EurasianBioChem 2023)*, Ankara, Türkiye, 11-13 Ekim 2023.
- Yüce, B., Güzel, B., Canlı, O., Murat Hocaoğlu, S., **Kaya, D.**, Aşçı, B., (2023). A Scientific Research on the Presence of Bisphenol A (BPA) And Di-(2-Ethylhexyl) Phthalate (DEHP) Released From Different Plastic Containers Into Citrus Oils. *12th Aegean Analytical Chemistry Days (AACD2023)*, İstanbul, Türkiye, October 19-22.

ÖZGEÇMİŞ

İlk, orta ve lise öğrenimini İstanbul’da tamamlayan Derya KAYA, 2016 yılında Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nde üniversite eğitimine başladı. Lisans eğitiminden 2021 yılında mezun oldu ve 2022 yılında başladığı Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda yüksek lisans öğrenimine halen devam etmektedir. 2022-2023 yılları arasında TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi’nde Ulusal proje bursiyeri olarak çalışmalarını gerçekleştirmiş ve 2023-2024 yılları arasında da Ünver Group Otomotiv A.Ş.’de Malzeme Geliştirme Mühendisi olarak çalışmıştır. Ayrıca, yüksek lisans çalışmalarına devam ederken Tübitak 1505 Üniversite-Sanayi İşbirliği Destek Programı kapsamında proje bursiyeri olarak görev almaktadır.

