



**T.C.  
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EPDM KAUÇUK FORMÜLASYONLARINDA YAĞ/YAĞ  
ASİTLERİNİN KULLANILMASI**

**ALİ YAZGAN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
DİSİPLİNLERARASI KOMPOZİT MALZEME TEKNOLOJİLERİ  
ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN  
DOÇ. DR. ABDÜLKADİR ALLI**

**DÜZCE, 2019**

**T.C.**  
**DÜZCE ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EPDM KAÜÇUK FORMÜLASYONLARINDA YAĞ/YAĞ**  
**ASİTLERİNİN KULLANILMASI**

Ali Yazgan tarafından hazırlanan tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Disiplinlerarası Kompozit Malzeme Teknolojileri Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Tez Danışmanı**

Doç. Dr. Abdulkadir ALLI  
Düzce Üniversitesi

**Jüri Üyeleri**

Doç. Dr. Abdulkadir ALLI  
Düzce Üniversitesi

Doç. Dr. Ersin ORHAN  
Düzce Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Atakan TOPRAK  
Zonguldak Bülent Ecevit

Tez Savunma Tarihi: 08/08/2019

## BEYAN

Yüksek lisans tezim tamamen kendi çalışmam olduğu, tezin tüm aşamalarının palanlama,yazımı dahil tüm aşamalarında etik dışı davranışta bulunmadığım, tez içerisindeki tüm bilgilerin etik ve akademik kurallar içinde elde ettiğimi, elde edilemeyen tüm bilgi, yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, tez yazımında ve çalışmalarında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını beyan ederim.

08 Ağustos 2019

Ali YAZGAN



## TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım da her zaman yanımda olan desteğini esirgemeyen çok değerli hocam Doç.Dr. Abdulkadir ALLI'ya en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Yüksek lisans tez çalışmalarım da Standard Profil Ar-Ge bölümünden özellikle belirtmek istediğim Yusuf GÜNER'e, Özkan ENGİN'e teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans çalışmalarım da desteğini esirgemeyen değerli yöneticim Dr.Ali Erkin KUTLU'ya teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında benden manevi desteğini esirgemeyen sevgili eşim Ayşegül YAZGAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

**08 Ağustos 2019**

**Ali YAZGAN**

# İÇİNDEKİLER

|                                                                                                                   | <u>Sayfa No</u> |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| ŞEKİL LİSTESİ.....                                                                                                | vii             |
| ÇİZELGE LİSTESİ.....                                                                                              | ix              |
| KISALTMALAR.....                                                                                                  | x               |
| SİMGELER .....                                                                                                    | xi              |
| ÖZET .....                                                                                                        | xii             |
| ABSTRACT .....                                                                                                    | xiii            |
| 1. GİRİŞ.....                                                                                                     | 1               |
| 1.1. ELASTOMERLER.....                                                                                            | 3               |
| 1.1.1. Kauçuk Çeşitleri.....                                                                                      | 4               |
| 1.1.2. EPM ve EPDM Kauçuk.....                                                                                    | 8               |
| 1.2. KARBON SİYAHİ.....                                                                                           | 12              |
| 1.2.1. Karbon Siyahı Üretimleri.....                                                                              | 13              |
| 1.3. PROSES YAĞLARINA GENEL BAKIŞ .....                                                                           | 16              |
| 1.4. ENDÜSTRİYEL YAĞLAR .....                                                                                     | 17              |
| 1.4.1. Sentetik Yağlar .....                                                                                      | 18              |
| 1.4.2. Mineral Yağ .....                                                                                          | 19              |
| 1.5. BİTKİSEL YAĞLAR.....                                                                                         | 26              |
| 1.5.1. Bitkisel Yağların Tanımı .....                                                                             | 26              |
| 1.5.2. Çeşitli Bitkisel Yağlar .....                                                                              | 29              |
| 1.6. YAĞLARIN OTOKSİDASYONU .....                                                                                 | 33              |
| 1.7. PEROKSİT SAYISI TAYİNİ .....                                                                                 | 34              |
| 2. BİTKİSEL YAĞLARIN ELASTOMERLERDE KULLANIMI                                                                     | 35              |
| 3. MATERYAL VE YÖNTEM .....                                                                                       | 39              |
| 3.1. MATERYAL .....                                                                                               | 40              |
| 3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....                                                                          | 40              |
| 3.1.2. Kullanılan Cihazlar .....                                                                                  | 40              |
| 3.2. YÖNTEM .....                                                                                                 | 44              |
| 3.2.1. Bitkisel Yağların Otoksidasyon İçin Hazırlanması.....                                                      | 44              |
| 3.2.2. Oto-Oksidasyon İçin Hazırlanan Bitkisel Yağların Saflaştırılması ve Jel-<br>Sıvı Ayrımının Yapılması ..... | 46              |
| 3.2.3. Bitkisel Yağların Jel Kısımının Ayrıştırılması .....                                                       | 47              |
| 3.2.4. Bitkisel Yağların Peroksit Tayini .....                                                                    | 48              |
| 3.2.5. Karışım Hazırlama.....                                                                                     | 48              |
| 4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....                                                                                      | 54              |

|                                                                                   |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.1. BİTKİSEL YAĞLARIN OTOKSİDASYONU SONUCU PEROKSİT ORANLARININ İNCELENMESİ..... | 54 |
| 4.2. KARIŞIM HAZIRLAMA .....                                                      | 55 |
| 4.2.1. Laboratuvar Tipi Mikserde Karışım Hazırlama .....                          | 55 |
| 4.3. TEST SONUÇLARI .....                                                         | 56 |
| 4.3.1. Pişmemiş Hamur Testleri.....                                               | 56 |
| 4.3.2. Plaka ve Disklere Uygulanan Testler .....                                  | 63 |
| 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....                                                      | 74 |
| 6. KAYNAKLAR.....                                                                 | 75 |
| ÖZGEÇMİŞ.....                                                                     | 80 |



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa No

|                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1.1. C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> doğal kauçuk monomerinin şematik gösterimi [11]. | 4  |
| Şekil 1.2. Ekleme polimerizasyon reaksiyonunun şematik ifadesi.                           | 7  |
| Şekil 1.3. Yoğuşma polimer reaksiyonunun şematik ifadesi.                                 | 7  |
| Şekil 1.4. Etilen propilenin kopolimerizasyonu.                                           | 9  |
| Şekil 1.5. EPDM (Dien Monomer = Etilen nor bornen (ENB)'in kimyasal formülü [17].         | 9  |
| Şekil 1.6. Termal siyah üretim proses şeması [20].                                        | 14 |
| Şekil 1.7. Gaz siyahı üretim prosesi şeması [20].                                         | 14 |
| Şekil 1.8. Lamba siyahı üretim prosesi şeması [20].                                       | 15 |
| Şekil 1.9. Kanal siyahı üretim prosesi şeması [20].                                       | 16 |
| Şekil 1.10. Endüstriyel yağ.                                                              | 17 |
| Şekil 1.11. Sentetik ve mineral yağ moleküler yapısı [25].                                | 17 |
| Şekil 1.12. Mineral yağların kimyasal yapısı.                                             | 20 |
| Şekil 1.13. Parafinik yağın kimyasal gösterimi.                                           | 22 |
| Şekil 1.14. Parafinik yağın kimyasal yapısı.                                              | 22 |
| Şekil 1.15. Naftanik yağın kimyasal yapısı.                                               | 23 |
| Şekil 1.16. Naftanik yağın kimyasal gösterimi.                                            | 23 |
| Şekil 1.17. Aromatik yapıdaki mineral yağların yapısı.                                    | 24 |
| Şekil 1.18. Yağ asitleri kimyasal gösterimi.                                              | 26 |
| Şekil 1.19. Doymuş yağ asidi zincirleri.                                                  | 27 |
| Şekil 1.20. Doymamış yağ asidi zinciri.                                                   | 27 |
| Şekil 1.21. Bitkisel yağların yağ asitlerinin kimyasal gösterimi [35].                    | 28 |
| Şekil 3.1. Heidolph mr hei.                                                               | 40 |
| Şekil 3.2. Buchi rotavapor R-300 evaporasyon.                                             | 41 |
| Şekil 3.3. Bareiss dijital sertlik cihazı.                                                | 41 |
| Şekil 3.4. Toledo ME204TE.                                                                | 41 |
| Şekil 3.5. TGA Q500.                                                                      | 42 |
| Şekil 3.6. Alpha MDR 2000.                                                                | 42 |
| Şekil 3.7. Kompresyon presi.                                                              | 43 |
| Şekil 3.8. ZwickRoell 2010.                                                               | 43 |
| Şekil 3.9. Kalıcı deformasyon test aleti.                                                 | 43 |
| Şekil 3.10. Carter 1,5 lab mikseri.                                                       | 44 |
| Şekil 3.11. Nüve etüv.                                                                    | 44 |
| Şekil 3.12. Otoksidasyon olmuş bitkisel yağ.                                              | 45 |
| Şekil 3.13. Otoksidasyon olmuş yağların saflaştırılması-a.                                | 46 |
| Şekil 3.14. Otoksidasyon olmuş yağların saflaştırılması-b.                                | 47 |
| Şekil 3.15. Otoksidasyon sonucu oluşan partikül-sıvı ayrımının gösterimi.                 | 47 |
| Şekil 3.16. Hazırlanan test plakalarının gösterimi.                                       | 50 |
| Şekil 3.17. Vulkanizasyon eğrisi.                                                         | 52 |
| Şekil 4.1. Yağ numuneleri peroksit değerleri.                                             | 55 |
| Şekil 4.2. Yağ numunelerinin viskozite değerleri.                                         | 56 |
| Şekil 4.3. Yağ numunelerinin viskozite değerleri.                                         | 57 |
| Şekil 4.4. Yağ numuneleri scorch değerleri.                                               | 58 |
| Şekil 4.5. Yağ numuneleri scorch değerleri.                                               | 59 |
| Şekil 4.6. Yağ numunelerinin t <sub>90</sub> değerleri.                                   | 60 |
| Şekil 4.7. Yağ numuneleri M <sub>H</sub> , M <sub>L</sub> değerleri.                      | 60 |

|                                                                                             |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 4.8. Yağ numuneleri $ts_2$ , $t_{50}$ , $t_{90}$ değerleri.....                       | 61 |
| Şekil 4.9. Yağ numuneleri $t_{90}$ değerleri. ....                                          | 62 |
| Şekil 4.10. Yağ numuneleri $M_H$ - $M_L$ değerleri. ....                                    | 62 |
| Şekil 4.11. Yağ numuneleri $ts_2$ , $t_{50}$ , $t_{90}$ değerleri.....                      | 63 |
| Şekil 4.12. Yağ numuneleri yoğunluk değerleri. ....                                         | 64 |
| Şekil 4.13. Yağ numuneleri yoğunluk değerleri. ....                                         | 64 |
| Şekil 4.14. Yağ numuneleri kalıcı deformasyon değerleri. ....                               | 65 |
| Şekil 4.15. Yağ numuneleri kalıcı deformasyon değerleri. ....                               | 66 |
| Şekil 4.16. Yağ numuneleri yaşlanma öncesi kopma mukavemeti değerleri. ....                 | 67 |
| Şekil 4.17. Yağ numuneleri yaşlanma sonrası kopma mukavemeti değerleri. ....                | 68 |
| Şekil 4.18. Yağ numuneleri yaşlanma öncesi kopma uzaması değerleri. ....                    | 69 |
| Şekil 4.19. Otoksidasyon olmuş yağların kopma mukavemeti değişiminin gösterimi-<br>Y.S..... | 69 |
| Şekil 4.20. Otoksidasyon olmamış yağların yırtılma değişiminin gösterimi.....               | 70 |
| Şekil 4.21. Yağ numuneleri yırtılma değerleri. ....                                         | 71 |
| Şekil 4.22. Yağ numuneleri sertlik değerleri. ....                                          | 72 |
| Şekil 4.23. Yağ numuneleri sertlik değerleri. ....                                          | 73 |
| Şekil 4.24. Parafinik yağ ile bitkisel yağların TGA sonuçlarının karşılaştırılması. ....    | 73 |

## ÇİZELGE LİSTESİ

|                                                                                          | <u>Sayfa No</u> |
|------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| Çizelge 1.1. Ayçiçek yağının yağ asidi bileşimi [37].                                    | 29              |
| Çizelge 1.2. Mısırzüğü yağı yağ asitleri bileşimi [39],[40].                             | 31              |
| Çizelge 1.3. Ham fındık yağı içerisindeki asit özellikleri [48].                         | 33              |
| Çizelge 3.1. Bitkisel yağların yağ asitleri bileşimi.                                    | 45              |
| Çizelge 4.1. Otoksidasyon sonucu yağların peroksit değerleri.                            | 54              |
| Çizelge 4.2. Otoksidasyon olmamış yağların viskozite değişimlerinin gösterimi.           | 56              |
| Çizelge 4.3. Otoksidasyon olmuş yağların viskozite değişimlerinin gösterimi.             | 57              |
| Çizelge 4.4. Otoksidasyon olmamış yağların mooney scorch değişimlerinin gösterimi.       | 57              |
| Çizelge 4.5. Otoksidasyon olmuş yağların mooney scorch değişimlerinin gösterimi.         | 58              |
| Çizelge 4.6. Otoksidasyon olmamış yağların rheometre test sonuçları.                     | 59              |
| Çizelge 4.7. Otoksidasyon olmuş yağların rheometre test sonuçları.                       | 61              |
| Çizelge 4.8. Otoksidasyon olmamış yağların yoğunluk değişimlerini gösterimi.             | 63              |
| Çizelge 4.9. Otoksidasyon olmuş yağların yoğunluk değişimlerini gösterimi.               | 64              |
| Çizelge 4.10. Otoksidasyon olmamış yağların kalıcı deformasyon değişimlerinin gösterimi. | 65              |
| Çizelge 4.11. Otoksidasyon olmuş yağların kalıcı deformasyon değişimlerinin gösterimi.   | 66              |
| Çizelge 4.12. Otoksidasyon olmamış yağların kopma mukavemeti değişiminin gösterimi-Y.Ö.  | 67              |
| Çizelge 4.13. Otoksidasyon olmamış yağların kopma mukavemeti değişiminin gösterimi-Y.S.  | 67              |
| Çizelge 4.14. Otoksidasyon olmuş yağların kopma mukavemeti değişiminin gösterimi-Y.Ö.    | 68              |
| Çizelge 4.15. Otoksidasyon olmuş yağların kopma mukavemeti değişiminin gösterimi-Y.S.    | 69              |
| Çizelge 4.16. Otoksidasyon olmamış yağların yırtılma değişiminin gösterimi.              | 70              |
| Çizelge 4.17. Otoksidasyon olmuş yağların yırtılma değişiminin gösterimi.                | 70              |
| Çizelge 4.18. Otoksidasyon olmamış yağların sertlik değişiminin gösterimi.               | 71              |
| Çizelge 4.19. Otoksidasyon olmuş yağların sertlik değişiminin gösterimi.                 | 72              |

## KISALTMALAR

|        |                                  |
|--------|----------------------------------|
| AO     | Aromatik Yağ                     |
| BR     | Bütadien Kauçuk                  |
| Ca     | Aromatik Karbon                  |
| Cp     | Parafinik Karbon                 |
| Cn     | Naftenik Karbon                  |
| CTAB   | Setiltrimetilamonyum Bromit      |
| DCPD   | Disiklopentadien                 |
| DOP    | Dioktil Fitalat                  |
| ENB    | Etilen Nor Borneol               |
| EPDM   | Etilen Propilen Dien Monomer     |
| EPM    | Etilen Propilen Monomer          |
| ERSO   | Epoksitlenmiş Kauçuk Tohumu Yağı |
| GPC    | Jelpermeasyon Kromatografisi     |
| HG     | Hegza Dien                       |
| IR     | İzopren Kauçuk                   |
| MACO   | Hint Yağı                        |
| NO     | Naftanik Yağ                     |
| NR     | Doğal Kauçuk                     |
| OEM    | Orjinal Ekipman Üreticisi        |
| PAG    | Poliglikoller                    |
| PAO    | Palyalfaolefinler                |
| PDMS   | Polidimetilsiloksan              |
| PETDER | Petrol Sanayi Derneği            |
| PMO    | Hurma Yağı                       |
| PO     | Parafinik Yağ                    |
| PVC    | Poli Vinil Klörür                |
| RSO    | Kauçuk Tohumu Yağı               |
| SBR    | Stiren Bütadien Kauçuk           |
| TGA    | Termogravimetrik Analiz          |
| TSO    | Transgenik Soya Fasulyesi        |
| TPE    | Termo Plastik Elastomer          |
| UV     | Ultraviyole                      |

## SİMGELER

|                   |                   |
|-------------------|-------------------|
| BuNa              | Bütadien Sodyum   |
| C                 | Karbon            |
| CHCl <sub>3</sub> | Kloroform         |
| Cm <sup>3</sup>   | Santi Metre Küp   |
| Cu                | Bakır             |
| Dk                | Dakika            |
| Fe                | Demir             |
| G                 | Gram              |
| H                 | Hidrojen          |
| Kg                | Kilo gram         |
| Mg                | Mili gram         |
| ml                | Mili litre        |
| Mpa               | Megapaskal        |
| Mw                | Molekül Ağırlığı  |
| N                 | Nitril            |
| N                 | Normalite         |
| Na                | Sodyum            |
| Nm                | Nanometre         |
| O                 | Oksijen           |
| S                 | Stiren            |
| Si                | Silisyum          |
| Phr               | Yüz Birim Kauçuk  |
| VI                | Viskozite İndeksi |
| %                 | Yüzde             |

## ÖZET

### EPDM KAÜÇUK FORMÜLASYONLARINDA YAĞ/YAĞ ASİTLERİNİN

#### KULLANILMASI

ALİ YAZGAN

Düzce Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Disiplinlerarası Kompozit Malzeme Teknolojileri Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Abdulkadir ALLI

Ağustos 2019, 79 sayfa

Elastomerlerde karışımı kolaylaştırması, viskoziteyi düşürmesi ve yüksek oranda kullanımı ile maliyet avantajı sağlayan madeni yağlar, parafinik, naftenik ve aromatik yağlara, parafinik karbon (Cp), naftenik karbon (Cn) ve aromatik karbonu (Ca) içeren karbon yapı dağılımlarına dayanarak kabaca sınıflandırılabilir. Son yıllarda biyo yakıt ile başlayan bu süreçte diğer petrol kökenli malzeme, hammadde kullanımlarına alternatif olarak çözümler üretilmektedir. Bunlardan en başta gelen çevreci çözüm olarak endüstride kullanılan mineral esash yağlara alternatif arayışlarıdır. Bu çalışmada; EPDM (Etilen Propilen Dien Monomer) bazlı kauçuk karışımlarında kullanılan petrol kökenli (bazlı) parafinik yağlara alternatif olarak yenilenebilir kaynaklı 4 farklı bitkisel yağ ve bu bitkisel yağların 15, 45, 90 gün otoksidasyon yapılmış numuneler özel olarak hazırlandı, EPDM formülasyonunda kullanıldı. Otoksidasyon yapılan yağların peroksit değerleri ölçülerek, elde edilen kauçuk numuneleri ile yapılan disk ve plakalar üzerinden Rheometre, Kopma mukavemeti, Kopma uzaması, Kalıcı deformasyon, Çapraz bağ yoğunluğu, Mooney scorch, Sertlik, Mooney viskozite, Yoğunluk testleri yapıldı, ayrıca TGA (Termo Gravimetrik Analiz) sonuçları da incelendi. Yapılan testlerin sonuçlarının incelenmesi ile, Bitkisel yağların Otoksidasyonu ile serbest radikal oluşumu sürekli artış göstermiştir. Hamur plakaları ve diskler ile yapılan testlerde, Viskoziteyi arttırdığı, Scorch'u genel olarak arttırdığı, Rheometre sonuçlarında  $M_h$  değerinin artış göstermediği, plaka ve diskler ile yapılan test sonuçları parafinik yağa göre uygun sonuçlar elde edilememiştir.

**Anahtar sözcükler:** Bitkisel yağlar, EPDM, Mineral yağ, Oto-oksidasyon.

## ABSTRACT

### THE USE OF OIL / FAT ACIDS IN EPDM RUBBER FORMULATIONS

ALİ YAZGAN

Düzce University

Graduate School of Natural and Applied Sciences,  
Interdisciplinary Composite Materials Technologies

Master's Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Abdulkadir ALLI

August 2019, 79 pages

Mineral oils, which are used in elastomers for mixing process, reduce the viscosity, and cost effective as a high volume ingredients, can be classified as paraffinic, naphthenic and aromatic oils by means of paraffinic carbon (Cp), naphthenic carbon (Cn), and aromatic carbon (Ca) included carbon structures. Alternative solutions are being produced like other petroleum-based raw materials, which has started as a bio based fuel process. One of the biggest is the research of alternatives for an environmentalist solution, instead of mineral-based oils, which has been used in industry. In this study, it was used in the specially prepared EPDM (Etilen Propilen Dien Monomer) formulation of edible sunflower oil and flax seed oil as an alternative to petroleum based paraffinic oils used in EPDM based rubber mixtures. Mooney scorch, Mooney viscosity, Rheometer, density, permanent deformation, hardness, tensile strength, elongation at break and crosslink density tests were performed on disc and plates of compound mixtures made from renewable oils, and also TGA (Termo Grovemtrik Analiz) results were examined. When the results are compared with paraffinic and vegetable oils, it is observed that compound viscosity is increased, scorch time is reduced therefore, curing is started than expected. In rheometer results no difference is observed, there could not be observed any positive results in terms of mechanical tests due to paraffinic test results.

**Keywords:** Auto-oxidation, EPDM, Mineral oil, Vegetable oil.

## 1. GİRİŞ

Otomotiv endüstrisi, OEM (Orjinal Ekipman Üreticisi)'lerin teknik dökümanlarını belirlediği ve bu dökümanlara uygun olarak hazırlanan orjinal yada eşdeğer parça-modül aksam ve sistemleri üreten tedarikçilerin oluşturduğu ve bu parçaların montaj işleminin yapıldığı, değişen tüketici talepleriyle artan küresel bir endüstridir. Dünyanın en büyük endüstrilerinden biri olan Otomotiv endüstrisi; değişen talepler, teknoloji ve iş modelleri nedeniyle hızlı bir değişim yaşıyor. Dünya üretim miktarlarına bakıldığında 2018 yılı itibarıyla 97 milyondan fazla araç üretim miktarına ulaşmıştır ve bu sayının 2020 yılında 100 milyon araç üretim miktarına yaklaşacağı tahmin edilmektedir [1].

Farklı yapı, malzeme ve teknoloji ile üretilen bir motorlu taşıtı, bir araya getiren tüm parçaların ortalama 5.000 adetten oluştuğu bilinmektedir. Üretilen tüm parçalar genellikle tedarikçilerden yani yan sanayiden temin edildiği ve bu parçalar ana sanayi tarafından montaj yolu ile birleştirilerek taşıt aracını oluşturmaktadır. İlgili tüm parçaların üretiminde hafif metaller, demir ve çelik, plastiklerden, kauçuk parçalardan, boya ve benzeri kimyasal maddeler ile cam malzemeler kullanılmaktadır. Toplam parçaların 2017 yılı ile 2010 yılı kıyaslamasında toplam malzeme ağırlığı bakımından kullanılan plastik miktarında %27 oranında, kauçuk miktarında ise %31 oranında artış gösterdiği görülmektedir [2]. Ayrıca otomotiv endüstrisinde tüketim miktarına bağlı olarak PETDER (Petrol Sanayi Derneği) raporunda 2017 yılı madeni yağ tüketiminde taşıt yağları 243.000 ton, endüstriyel yağlar 190.000 ton , deniz yağları 22.000 ton ve gresler 22.000 ton olarak kaydedildi [3].

Otomotiv sanayinde petrol kökenli malzemelerin yüksek oranda kullanımı ve öngörülen yıllar sonrasında da bu kullanımın artış göstermesinden dolayı, 21. yüzyıl, OEM'lerin çevreye duyarlı yenilikçi çözümler gerçekleştirme yarışı içerisinde yer almaktadır. Geçmişte inovasyon ağırlıklı olarak müşterilerin beklentilerini aşma niyeti veya daha basit ve daha az maliyetli süreçler oluşturma sürecini; Bugün birçok kuruluşun çevresel ve sosyal taleplere cevap vermesi gerektiği anlayışı getirmiştir. Bu sorunlar öncelikli olarak petrol kaynaklı malzemelerin kullanımı ve atmosferik kirlilik (ve bunun insan sağlığı, küresel ısınma ve ozon tabakasının tükenmesi üzerindeki sonuçları), tatlı su kıtlığı, hammadde ve arazi mevcudiyeti gibi sorunlardır. Tüm bu çevresel etkiler, son kullanıcıların satın aldıkları ürünlerin çevre dostu olmaları talepleri

ile yakıt tüketiminin minimum seviyede olduğu, emisyon değerlerinin en az olduğu veya sıfıra yakın olduğu, geri dönüşümü mümkün olan malzemeler kullanımı veya hammaddelere alternatif olarak yenilenebilir kaynak kullanımına geçilmesi ve çevre dostu malzemeler kullanılan otomobiller üretme yarışı içine girmiştir.

Bu çalışma ile bir motorlu taşıt parçalarından olan sızdırmazlık profillerinde petrol kökenli mineral yağlara, alternatif olarak yenilenebilir kaynak kullanımının araştırılması ve yapılan çalışmaların neticesinde uygulanabilirliği üzerine yapılmıştır. Odak yenilenebilir ve biyo bazlı yağlar, özellikle bitkisel ve bitkisel yağlar üzerinedir.

Sızdırmazlık profilleri ses/hava yalıtımı, ısı, toz ve yağmur suyu yalıtımları, cam ve araç kasası titreşimini engelleme, cam kaydırma, kapı kapanma kuvvetleri gibi birçok son kullanıcıyı etkileyen kalite gerekliliklerini bünyesinde bulundurmaktadır. Araç kullanıcılarının konfor şartlarının oluşmasında bu sızdırmazlık profillerinin kalitesi ve ömrü sektörde rekabet unsurudur.

Sızdırmazlık profillerinin üretiminde yüksek kullanım oranına göre temel girdiler sentetik kauçuklar, karbon siyahı, mineral yağ oluşturmaktadır. Kullanılan malzemelerin %90'ını oluşturan karbon siyahı, mineral yağ, sentetik kauçuğun ithal edilmesi ve bu malzemelerin ülkemizde üretimlerinin olmaması da sektörün genel problemleri arasında yer almaktadır.

Sızdırmazlık profili, OEM lerin belirlemiş olduğu teknik şartnamelere uygun olarak hazırlanmış, görsel ve fonksiyonel özelliklere sahip olarak, reçeteye (formülasyon) uygun kauçuk (polimer) ve hammaddelerin bütünlüğü ile sağlanmış üründür. EPDM Kauçuk formülasyonu oranlarında, temel alınan hammadde polimerdir (kauçuk). Ağırlıkça 100 birim kabul edildiği bir esasa dayanır. Diğer bileşenler ise karbon siyahı, mineral yağlar, mineral dolgular, çeşitli akseleratörler ve proses kolaylaştırıcılarıdır.

Mineral yağlar, kauçuk bileşiklerinde düşük sıcaklık performansı, camsı geçiş sıcaklığı ve sertlik gibi lastiklerin özelliklerini değiştirmek için katkı maddesi olarak kullanılır. Kauçuklara yağ eklenmesi ayrıca kauçuk karışımının viskozitesini azaltarak ve dolayısıyla kauçuğu karıştırmak için gereken enerjiyi azaltarak sızdırmazlık profili imalatında yardımcı olur.

Proje ile, sızdırmazlık profilleri üretiminde kullanılan oransal olarak yüksek kullanıma sahip petrol kökenli parafinik yağın yerine, yenilenebilir kaynak olan bitkisel kökenli yağlardan fındık yağı, ayçiçek yağı, mısır özü yağı ve keten tohumu yağı ve bu yağların

15, 45 ve 90 gün otoksidasyon olmuş yağları ile belirlenen formülasyonda kullanılacaktır. Elde edilen numune parçalar ile mineral yağların bitkisel yağlarla değiştirildiği zaman fonksiyonel ve görsel özelliklerindeki değişimler gözlemlenecektir. Deney modellemesi yapılırken, oksidasyonu etkileyen temel parametre yağ asidi kompozisyonu baz alınmıştır. Yağ asidi kompozisyonundaki farklılıkların etkisini gözlemlmek amacıyla, farklı doymuşluk oranına sahip dört çeşit yağ kullanılmıştır.

### 1.1. ELASTOMERLER

Elastomerler, elastikiyet özelliğine sahip bir polimerdir. Başka bir deyişle, baskı altında deforme olan ve bu baskıdan çıkarıldığında orjinal şekline geri dönen bir polimerdir. Onların deformasyon hızı, deforme olmuş kauçuğun yapısına ve molar kütesine ve deformasyonun dış koşullarına bağlıdır. Elastik ve / veya hiper elastik deformasyon olarak adlandırılan bu özellikler, doğada entropiktir ve kauçuk makromoleküllerinin, polimer zincirinin atomları arasında kimyasal bağların deformasyonu olmadan deforme kuvvetlerinin etkisi altında daha organize bir durum oluşturma kabiliyetinden kaynaklanır. Terim anlamı "elastik polimer" kelimelerinin darılmasıdır. Çoğu kauçuk olan birçok elastomer çeşitleri vardır. Bu nedenle elastomer terimi genellikle kauçuk terimiyle değişimli olarak kullanılır. Isıtıldığında eriyen diğer elastomerler termoplastik olarak sınıflandırılır [4].

Kauçuklar (hem doğal hem de sentetik) lastiklerin, tüplerin, hortumların, kayışların, paspasların, eldivenlerin, oyuncak balonların, lastik bantların, kalem silgilerinin ve yapıştırıcıların üretiminde yaygın olarak kullanılır [5]. Elastomerler termosetler olabilir (bir çeşit vulkanizasyon gerektiren çapraz bağlama) veya termoplastik, termoplastik elastomer veya TPE (Termo Plastik Elastomer) olarak adlandırılır. Termoplastik elastomerler, enjeksiyon kalıplama gibi üretim işlemlerinde kullanılır. Termoplastik poliüretanlar, köpük oturma, contalar, contalar ve halı altlığı üretimi dahil çeşitli uygulamalar için kullanılır [6],[7].

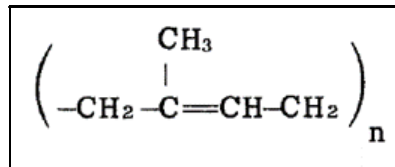
Halen, piyasada farklı kriterlere göre daha fazla gruba bölünebilen birçok lastik türü bulunmaktadır (örneğin doymuş, doymamış, doğal ve sentetik, polar ve polar olmayan, kristalleşen ve kristalleşmeyen, vb.).

### 1.1.1. Kauçuk Çeşitleri

#### 1.1.1.1. Doğal Kauçuk

Kauçuk, doğada bulunan kauçuk ağacının bünyesindeki sıvının çeşitli kimyasallarla reaksiyona girmesi sonucu oluşturulmaktadır. Kauçuk maddesi, günümüzde birçok sektörde ücari amaç için kullanılmaktadır ve Hevea bitkisinin kabuğundaki lateks adı verilen süt beyazı sıvının %30-40 kısmından üretilmektedir [8]. Kolomb'dan yüzyıllar önce Güney Amerika Kızılderelileri tarafından bilinmesine rağmen, Avrupalılar yaklaşık 300 yıl boyunca "cahutchu" yu pratik olarak kullanamadılar. Hevea'nın Wickham'ın Güney Amerika'dan Doğu'ya devri ve Ridley tarafından üstün dokunuş yöntemlerinin geliştirilmesi, doğal kauçuk (NR) endüstrisinin evcilleştirilmesine ve çıktısına büyük katkıda bulundu. Güneydoğu Asya'dan gelen ekim kauçuğu, böylece 1. Dünya Savaşı'na kadar bol miktarda sağladı. Sentetik kauçuk endüstrisindeki rekabet, ucuz yağ (1973'e kadar) ve son 40 yılda hızla büyüyen dünya pazarları nedeniyle NR'nin pazardaki teknoekonomik payını aşındırdı [9].

Doğal kauçuk ticari olarak Hevea brasiliensis'in lateksinden üretilir. Bitki Güney Amerika'ya, özellikle de Amazon Vadisine özgüdür. Güney Amerika Leaf Blight'a olan duyarlılığı nedeniyle, Güney Amerika'daki ticari üretim sınırlıdır. Tropikal bölgelerde, özellikle yıllık yağışın olmadığı Güneydoğu Asya'da, altı milyon hektardan fazla tarım yapılmaktadır. 200 cm'den daha az ve düzgün dağılmış ve sıcaklıklarda genellikle 25-35 °C arasındadır. Hevea, yaklaşık 300 m rakımın altında en iyi şekilde büyür ve çoğu toprak tipine ve orta derecede engebeli araziye makul derecede toleranslıdır. Lateksten üretilen kauçuk, hidrokarbonun yanında az miktarda protein, karbonhidrat, reçineli maddeler, mineral tuzlar ve yağ asitleri içerir [10]. Bu diğer bileşenler kısmen doğal hızlandırıcılar ve antioksidanlar olarak işlev görür. Kimyasal olarak, doğal kauçuk ampirik ile cis-1,4-poliizoprenformül ( $C_5H_8$ )<sub>n</sub> dir. Yapısal formülü ise,



Şekil 1.1.  $C_5H_8$  doğal kauçuk monomerinin şematik gösterimi [11].

Kauçuğun ampirik formülü ise 1826 yılında Faraday tarafından  $C_5H_8$  olarak bulunmuştur. Karbon (C) ve Hidrojen (H) atomlarıyla oluşan kauçuk monomerinin yapısı ve bağlanma şekilleri aşağıdaki gibi gösterilmektedir. Doğal kauçuğun molekül yapısı %99,9 cis 1-4 poliisoprendir. NR'nin makromolekülleri uzun, düzenli, esnek ve pratik olarak doğrusaldır, dolayısıyla çok iyi elastik özelliklere ( $T_g \sim -70^\circ C$ ) sahiptir ve zaten deformasyon kuvvetlerinin etkisi altında kendiliğinden kristalleşir (maksimum kristalleşme hızı yaklaşık  $-25^\circ C$ 'dedir) %80'den fazla nispi uzama. Aynı zamanda mükemmel mukavemet özelliklerine sahiptir ve onları vulkanizatlar şeklinde de tutar. Aktif dolgu maddeleriyle doldurulmuş NR vulkanizatların gerilme mukavemeti de 30 MPa'dan fazla olabilir. Moleküler ağırlığı  $M_w$  en sık 104 - 107 arasında değişmektedir ve polimolekülerite  $M_w / M_n$  yaklaşık 2,5 ila 10 arasındadır. Her polimer zincirinde yaklaşık 3000 ila 5000 arasında izopren kauçuğu vardır [12]. Vulkanize olmamış durumdayken, yüksek deformasyon oranları altında, zaten %800 - 1000'e kadar uzatılmıştır.

NR yüksek oranda doymamış kauçuklara aittir, çünkü her birinin yapısal birimi bir çift halka içerir. Kauçuğun kendisinin kimyasal modifikasyonu için olduğu gibi vulkanizasyon için de kullanılırlar. Genel olarak, NR lastikler kükürt sistemleri vasıtasıyla vulkanize edilir, ancak başka vulkanize edici maddeler de kullanılabilir (fenol formaldehit reçineler, üretanlar, peroksit ve diğerleri). Ozon ve oksijen NR fonksiyon grupları ile çok kolay reaksiyona girerek yaşlanma direnci çok düşüktür.

NR, yüksek derecede kristallenme göstermektedir, bu kristallenmenin fiziksel özelliklere olumlu olduğu kadar olumsuz da etkileri bulunmaktadır. Doğal kauçuğun yapısal özelliğinden dolayı belirtilen iyi ve kötü yönleri aşağıdaki gibi sıralanabilmektedir.

#### Olumlu Özellikler

- Yüksek elastikiyet (esneklik)
- Dinamik özelliklerİ üst seviyede
- Yırtılma mukavemet değeri yüksek
- Kalıcı deformasyon özellikleri düşük

#### Olumsuz Özellikler

- Ozona ve oksijene dayanımının düşük olması

- Yüksek hava geçirgenliği
- Saklama koşullarında sertleşme göstermesi
- Proses şartlarında yüksek ısı oluşturmaları

NR'nin yapısındaki çift bağlar yüksek hareketlilik, düşük dönüşüm dayanımı ve yüksek reaktivite kazandırmaktadır. Ayrıca kauçuk, yapı özelliğinden dolayı polar sıvılara dayanıklı olmakla birlikte hidrokarbonlara yani petrol türevlerine karşı dayanıksızdır. Doğal ürün olmasından dolayı fiyat dalgalanmalarıyla da karşı karşıya kalınmaktadır.

#### 1.1.1.2. *Sentetik Kauçuk ve Türleri*

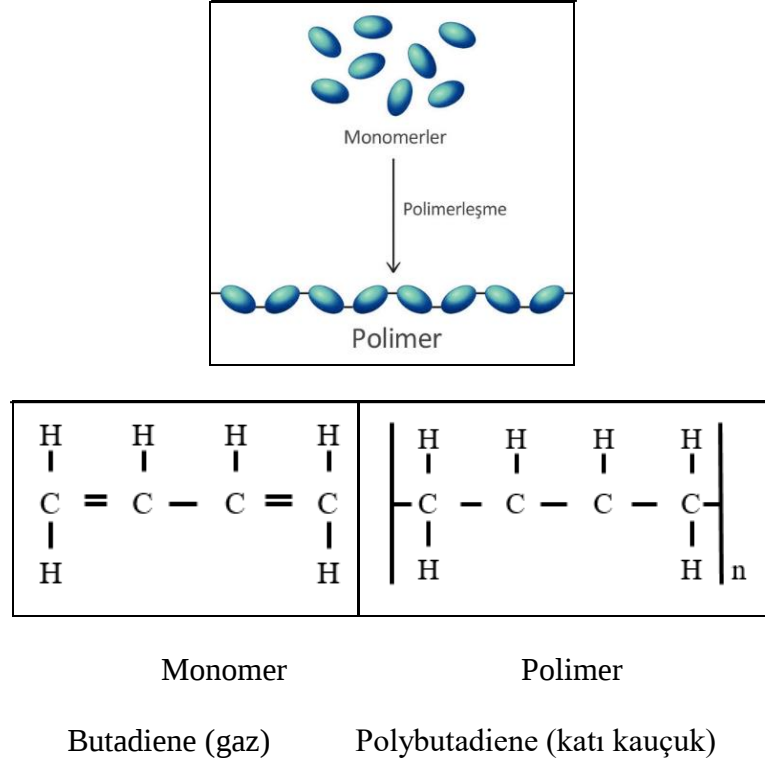
Bilimde özellikle kimya dalında gerçekleştirilen ilerlemeler sonucunda doğal kauçuğun hammaddesine sahip olmayan ülkeler, doğal kauçuğun yerine geçecek ve onun olumsuz taraflarını içermeyen ürünler araştırmaya başlamışlardır. Özellikle XIX. yüzyıl sonlarından itibaren Avrupalı bilim adamları doğal malzemeye ihtiyaç duymadan kauçuk üretmek için çalışmalar yapmışlardır. Kauçuğun hammaddesi olan lateks sıvısını inceleyerek çeşitli kimyasal maddelerle aynı sonuçları elde etmeye çalışmışlardır.

Bu araştırmalar sonucunda I. Dünya Savaşı'nda ortaya çıkan ihtiyaçtan dolayı Almanlar, taşkömürünün hidrojenlendirilmesinden elde edilen "BuNa" maddesini üretmişlerdir. Bütadiyenden türeyen ilk elverişli kükürtleme elastomerleri olan BuNa maddesinde bileşen olarak sodyum (Na) kullanılmıştır. Sonra ise S (Stiren) ve N (Nitril) elastomerlerinin bulunmasıyla BuNa-S ve BuNa-N olarak adlandırılan sentetik kauçuk üretimi gerçekleştirilmiştir [13].

Daha sonra Amerikalılar petrolden sentetik kauçuğu elde etmiştir. II. Dünya Savaşı'nda dünya ülkelerinin kauçuk hammaddesinden yoksun kalması sonucu, tabii ürünlere yakın nitelik ve fiyatta yeni maddelerin üretimi hızla artmıştır. Son yıllarda ise teknolojinin gelişmesiyle sentetik kauçuk üretimi üzerine çok çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Bunun sonucunda özellikle 1950'den sonra hızlanan sentetik kauçuk üretimi, miktar olarak tabii kauçuk oranını geçmiştir. Bilim adamları, bu yüzyılın başından beri yapılan çalışmalar neticesinde birbirinden çok farklı tipte monomerden sentetik polimer üretme konusunda uzmanlaşmışlardır.

Bir polimer molekülü teşkil edebilmek için, çok sayıda ayrı ayrı ufak moleküllerin birleşebileceği bir metot bulmak gerekmektedir. Bu prosese "polimerleşme" adı verilmektedir. Polimerizasyon işlemi genel olarak iki kimyasal reaksiyon şeklinde

sınıflandırılmaktadır. Bu reaksiyonlardan birincisine ekleme veya katılma polimerleri (addition polymerization) denilmektedir. Monomer moleküllerinin orjinal konumlarındaki atom sayılarında hiçbir azalma olmadan yan yana gelerek eklenmeleri yoluyla gerçekleşmektedir. Katılma polimerlerinde zincir reaksiyonlarıyla monomerler doğrudan doğruya polimer moleküllerine girmektedirler.



Şekil 1.2. Ekleme polimerizasyon reaksiyonunun şematik ifadesi.

Polimerleşmenin diğer bir türüne ise kondensasyon polimerleri (condensation polymerization) denilmektedir. Bu tür polimerizasyonlarda, iki ya da daha fazla fonksiyonlu grupları bulunan moleküller kondensasyon reaksiyonlarıyla bağlanarak makro moleküller oluşturmaktadır. Bu reaksiyon türünde monomerlerden zincir şeklinde polimerler oluşurken yan ürünler meydana gelmektedir. Fakat kondensasyon polimerlerinde yeni yan ürünler oluşma aşamasında atom sayısında azalma görülmektedir. Bu tepkimede polimer molekülleri kendini oluşturan monomer moleküllerinin yoğunlaşmış versiyonu olarak kabul edilmektedir [14].



Şekil 1.3. Yoğuşma polimer reaksiyonunun şematik ifadesi.

Petrol türevlerinden elde edilen sentetik kauçuk üretimi genellikle petrokimyanın bir dalı olarak kabul edilmektedir. Sentetik kauçuğun, bünyesindeki kimyasal bileşenlere göre birçok çeşidi bulunmaktadır. Özellikle kimya bilimindeki ilerlemeler ve yapılan araştırma ile incelemeler sonucunda özellikleri giderek iyileşen sentetik kauçuk türleri ortaya çıkmaktadır. Fakat genel olarak içindeki kimyasal maddeler açısından belirli ve kullanımı yaygın olan sentetik kauçuk cinsleri vardır. Bu sentetik kauçuk çeşitleri endüstride ihtiyaç duyulan isteklere göre ortaya çıkmaktadır. İstenen özelliklere sahip kimyasal yapıların birleşimiyle oluşan suni kauçuklar üretilmektedir. Ayrıca sentetik kauçukların bazılarının ticari isimler aldığı saptanmıştır.

- Stiren Bütadien Kauçuklar (SBR)
- Bütadien Kauçuklar
- İsoopren Kauçuklar
- Bütil Kauçuklar
- EPM ve EPDM Kauçuklar
- Nitril Kauçuklar (NBR)
- Kloropren Kauçuklar (Neopren)
- Akrilik Kauçuklar
- Polisülfid Kauçuklar (Tiokol)
- Silikon Kauçuklar
- Poliüretan Kauçuklar
- Floroelastomerler

### **1.1.2. EPM ve EPDM Kauçuk**

EPDM, otomotiv profilleri, bina ve inşaat, sızdırmazlık gibi çeşitli teknik ürünlerin uygulamalarında kullanılan mükemmel ısı, ozon, yaşlanma, hava koşullarına ve kimyasal dayanıma sahiptir ve fitting sistemleri ve hatta termoplastik malzemeler için değiştirici olarak kullanılmaktadır [15]. Günümüzde üretilen etilen ve propilen (EPM) kopolimerleri ve etilen, propilen ve bir dien terpolimerleri (EPDM), Natta ve iş arkadaşlarının erken çalışmalarına dayanan kauçuklardır. EPM ve EPDM için genel bir formül,  $m = \sim 1500$  ( $\sim 60$  mol%),  $n = \sim 975$  ( $\sim 39$  mol%),  $o = \sim 25$  EPDM ( $\sim 1$  mol%) ve 0 olarak verilebilir. EPM için ortalama bir amorf molekül ve komonomerler tercihen moleküler zincir boyunca istatistiksel olarak dağıtılır.



yüksek ekstrüzyon özelliklerine ve yüksek gerilme mukavemeti değerlerine sahiptir. Zor karıştırma, kristallığın artmasıyla dispersiyonun zorlaşması ve düşük sıcaklıklardaki performans düşüklükleri dezavantajlarıdır [18].

EPDM kauçuk en çok kullanılan sentetik kauçuklardan biridir ve otomotiv sektörü, spor sektörü, cam kanalları, contalar, hatlar, hortumlar, kordonlar ve bariyerler gibi birçok uygulamada kullanılır. EPDM kauçuğu en hızlı büyüyen elastomerdur ve otomotiv endüstrisinde kapılar, pencereler, cam önü ve bagaj sızdırmazlık uygulamalarında birçok görünür ve görünmez otomotiv uygulaması için sızdırmazlık profilleri imal edilmiştir.

#### 1.1.2.2. EPDM Kauçukların Genel Özellikleri

EPDM kauçuğu olarak daha yaygın olarak bilinen Etilen Propilen Diene Monomer, kauçuk yıkayıcıların imalatında yaygın olarak kullanılan sentetik bir kauçuktur. EPDM kauçuğu, ozon ve UV (Ultra viole) ışınlarına karşı son derece dirençlidir ve mükemmel genel ayrışma özellikleri gösterir. Bu özellikler, belirli dereceler için  $-40^{\circ}\text{C}$  ile  $+130^{\circ}\text{C}$  arasındaki sıcaklık aralığı ile birlikte EPDM kauçuk rondelalarını otomotiv ve dış mekan uygulamalarında kullanım için ideal kılar. EPDM kauçuğunun diğer faydalı özellikleri bitkisel bazlı hidrolik yağlara ve su bazlı kimyasallara karşı önemli bir dirençtir [18].

#### 1.1.2.3. EPDM Kauçukların Moleküler Ağırlığı

Elastomerlerin molekül ağırlığı genellikle Mooney viskozitesi ile ifade edilir. EPDM'in Mooney viskozitesi  $125^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta ölçülür. Bu sıcaklığın seçilmesindeki birinci sebep düşük sıcaklıklarda yüksek etilen oranının kristallenmeye neden olabileceğidir. Olası kristallenme durumunda doğru molekül ağırlığı ölçülemez. Mooney viskozitesi çok farklı olabilir; 20 düşük, 100 yüksek viskoziteli olduğunu belirtir ve birebir molekül ağırlığı ile orantılıdır.

Yüksek molekül ağırlığının bazı avantajları vardır: Yüksek kristalinite, yüksek pişme zamanı, yüksek oranda mineral ve yağ yükleme, kolay granüle edilebilme ve yüksek ekstrüzyon özellikleri ve yüksek gerilme mukavemeti değerleri sayılabilir. Dezavantajları: İşleme zorluğu, dispersiyonun zor ve az oluşudur [18].

#### 1.1.2.4. EPDM Kauçuklarının Molekül Ağırlığı Dağılımı

Molekül ağırlığı dağılımı polimer uygulamaları için çok önemli bir özelliktir. Molekül ağırlığı dağılımı Jel Permeasyon Kromatografisi ( GPC ) ile  $135^{\circ}\text{C}$ 'deki sıcaklıkta tespit

edilir. Bu değer ağırlıkça molekül ağırlığının sayıca molekül ağırlığına oranı  $M_w/M_n$  olarak ifade edilir. Bu oran genellikle 2 ve 5 arasındadır. Geniş molekül ağırlığıdağılımına sahip polimerler E/P oranı yüksek olan polimerler içindir. Geniş molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerler mükemmel işlenme ve yüksek derecede pişme özelliklerine sahiptirler. Ancak geniş dağılımlı polimerler yüksek dolgu ve yağyükleme oranlarına izin vermezler, az ve yavaş kür edilirler. Dar dağılımlı polimerler geniş dağılımlı polimerlere göre daha hızlı ve çok kür olabilme, yüksek dolgu-yağoranlarını ihtiva etme özelliklerine sahiptir [18].

#### 1.1.2.5. EPDM Kauçukların Dien Tipleri

EPDM üretiminde adı geçen 3 termonomer türü vardır:

1. Etilendien Norbornen (ENB)
2. 1,4 Hekzadien (1.4 HD)
3. Disiklopentadien (DCPD)

3 Termonomer tipinin vulkanizasyon omurgaları farklıdır ve farklı özellikler gösterirler.

##### Etilendien Norbornen (ENB)

ENB en çok kullanılan EPDM türüdür. Sülfür vulkanizasyon sistemlerinde mükemmel aktiviteyi sağlamak için kopolimerizasyon boyunca çift bağ oluşturulmasının uzun zaman almasından dolayı pahalı bir termonomer türüdür. Bu aktivite ENB’li EPDM’in ENB’siz EPDM’e göre dien’li elastomerler ile birlikte kür edilebilme eğiliminikazandırır. Termonomerin nadir görülen bir yapı özelliği de dallanmış ve lineer olarak sentezlenebilmesidir. Dallanmış yapı bu tür polimerler için önemli bir jeolojik özelliktir. ENB hızlı vulkanizasyon ve yüksek çapraz bağlanma yoğunluğu gösterir. ENB yapısında her 1000 C atomuna karşılık 4-16 arası çift bağ bulundurur ve en çok tercih edilen EPDM türüdür.

##### 1,4 Hekzadien ( 1.4 HD )

1.4 HD ENB’li polimere göre daha yavaş kür oranıgösterir. Fakat ENB’den daha yüksek değerlere sahiptir.Bu özelliklerden en belirgin olanı mükemmel ısı karakteristiğidir ve bu EPM polimerine yakın değerdedir. 1.4 HD polimeri çapraz bağlanma ve zincir sonlanma reaksiyonlarında çok iyi dönüşüm gösterir. 1.4 HD’li normal (lineer) EPDM mükemmel proses karakteristiğine sahiptir. 1.4 HD’de her 1000 C atomuna karşılık 4-8 arası çift bağ bulundurur.

## Disiklopentadien (DCPD)

DCPD'nin avantajı düşük fiyat ve kimyasal yapısının ENB'ye benzerliğidir. DCPD en yavaş kür hızına sahiptir. Yapısındaki doymamış çifte bağ sayısı az olduğu için ozon direncinin çok iyi olmasını sağlar. Yapısında her 1000 C atomuna karşılık 3-6 çift bağ ihtiva eder.

### 1.1.2.6. *Dien Seviyesi*

Kullanımda olan EPDM polimerinin üç farklı dien seviyesi vardır: Düşük dien seviyesi EPDM polimerinin yapısında bulunan ağırlıkça % dien miktarını belirtir ve bu sınıf için % dien miktarı 2-5 aralığındadır. Orta dien seviyesi 6-10 aralığındadır. Yüksek dien seviyesi 16-20 aralığındadır. EPDM yapısında oluşturulacak çapraz bağları meydana getiren doymamış çifte bağlar dien grubunda bulunduğu için kompozisyonun kür oranını ve karakteristiğini dien grubu belirler [18].

## 1.2. KARBON SİYAHİ

Çin ve Mısır'daki eski medeniyetler, bitkisel yağlar veya katran oluşturmak için kurumları reçinelerle karıştırarak, renkler ve mürekkepler oluştururlar [19]. Karbon siyahı , seçkin takviye dolgu maddesidir. Kauçukta kullanılmak üzere 30'dan fazla karbon siyahı sınıfı üretilmiştir; bunlar kauçuk bileşiğine geniş bir özellik yelpazesi verir. Karbon karası, agrega adı verilen kolloidal boyutlardaki (<1 µm) katı karbon varlıklarından oluşur. Her agrega, rastgele düzenlenmiş kümelenmiş (asiniform) bir morfolojisinde bir araya getirilmiş birçok parçacıktan oluşur. Spesifik yüzey alanı, parçacık boyutu (çap) ile ters orantılıdır, agregat parçacıkların sayısı ve düzeni tarihsel nedenlerle olarak adlandırılan karbon hacmi için etkili hacminin büyük hacimli ya da oranını belirler. Yüzey alanı bir gazın (azot) veya bir yüzey aktif maddenin (CTAB) sulu çözeltide adsorpsiyonu ile ölçülür; iyot adsorpsiyonu uygun, daha az doğru olsa da, bir ölçüm yöntemidir. Yapı, bir sıvının (dibütil ftalat) adsorpsiyonu yoluyla, alınan karbon siyahı veya bir ezme ve eleme işleminden sonra ölçülür. Karbon karasının yüzeyi biraz kusurlu grafitik tabakalardan oluşur; Bunlar, ağırlıklı olarak fenolik olan karbon atomlarının hidrojen atomlarına veya oksijen gruplarına bağlanabileceği maruz kalan kenarları olan zonalanmış bir düzenlemede organize olmuş gibi görünmektedir. Oksijen grupları tarafından kapsanan yüzeyin fraksiyonu çoğu kauçuk dereceli karbon

karasında düşüktür ve bir dereceden diğerine çok az değişiklik gösterir, bu nedenle yüzey kimyasının etkisi genellikle küçüktür.

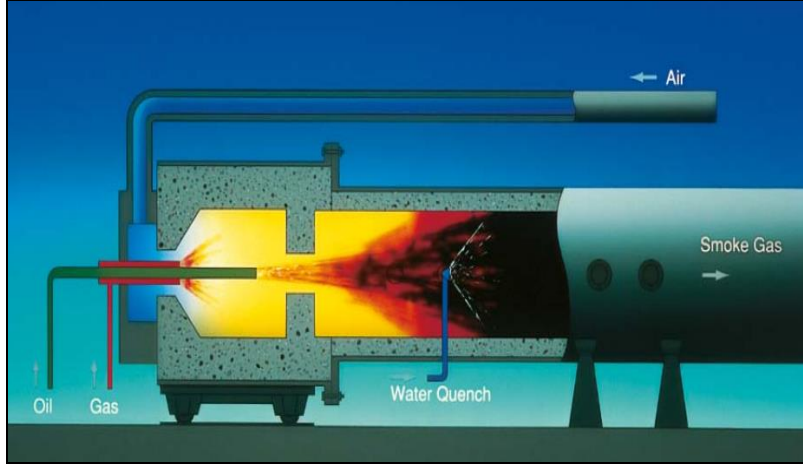
Karbon karası, 1320 ila 1540°C (2400 ila 2800°F) sıcaklıklarda sınırlı bir yanma havası beslemesi ile yağ veya gaz gibi bir hidrokarbon yakıtın reaksiyonuyla üretilir. Yanmamış karbon, çapı 10 ila 500 nanometre (nm) olan oldukça ince siyah kabarık bir parçacık olarak toplanır. Karbon karasının temel kullanımları kauçuk bileşiklerinde (özellikle lastiklerde) takviye edici bir madde ve baskı mürekkeplerinde, yüzey kaplamalarında, kağıtlarda ve plastiklerde siyah bir pigment olarak kullanılmaktadır. ABD'de şu anda karbon siyahı, petrol ocağı işlemi ve ısıl işlem üretimi olmak üzere iki işlem de üretilmektedir. Petrol ocağı işlemi, üretimin yaklaşık yüzde 90'ını ve ısıl yüzde 10'unu oluşturuyor. Diğer ikisi, lamba siyahı üretimi için lamba işlemi ve asetilen siyahı üretmek için asetilenin çatlaması, her biri ABD'deki 1 tesiste kullanılır. Bununla birlikte, bunlar, bu ülkedeki toplam üretimin yüzde 1'inden azını oluşturan küçük hacimli özel siyah operasyonlarıdır.

### **1.2.1. Karbon Siyahı Üretimleri**

Karbon siyahları; fırın siyahları, kanal siyahları ve termal siyahlar olarak isimlendirilen üretim sisteminin ürünleridir.

#### **1.2.1.1. Termal Siyah Prosesi**

Doğal gazın havasız yerde yakılmasıyla elde edilmektedir. Isıl işlem, doğal gazın termal olarak karbon parçacıkları, hidrojen ve diğer organik maddelerin bir karışımı halinde parçalandığı (çatladığı) döngüsel bir işlemdir. Normal çalışmada iki fırın kullanılır. Birincisi doğal gazı çatlatır ve karbonu siyah ve hidrojen yapar. Birinci reaktörden çıkan atık gaz su spreleriyle yaklaşık 125°C'ye (250°F) soğutulur ve siyah bir kumaş filtre içinde toplanır. Filtrelenen gaz (yüzde 90 hidrojen, yüzde 6 metan ve yüzde 4 daha yüksek hidrokarbonlar), ikinci bir reaktörü ısıtmak için yakıt olarak kullanılır. İlk reaktör, doğal gaz beslemesini kırmak için fazla soğuduğunda, reaktörlerin pozisyonları ters çevrilir ve ikinci reaktör, ilk ısıtıldığında gazı kırmak için kullanılır [20].

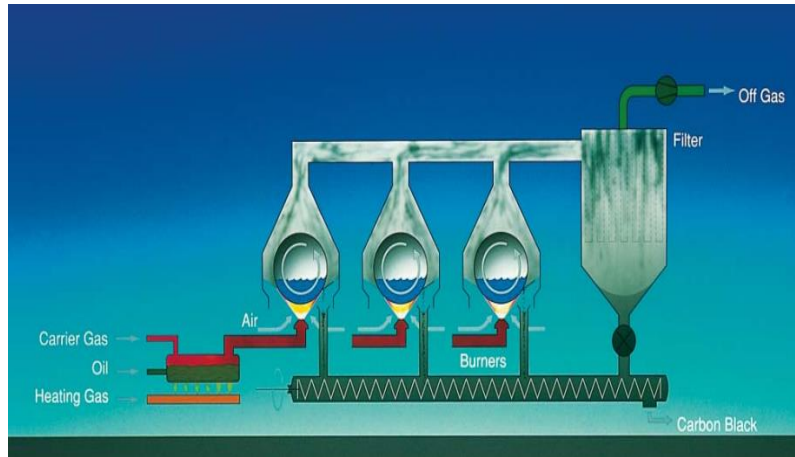


Şekil 1.6. Termal siyah üretim proses şeması [20].

#### 1.2.1.2. Gaz Siyahı Prosesi

Degussa'nın 1930'ların ortalarında geliştirdiği Gazsiyahı yöntemi, ABD'de hammadde olarak doğal gaza dayalı olarak geliştirilen kanal siyahı süreci ile yakından ilgilidir. Bu kaynak Avrupa'da çok daha az olduğu için, kömür katranı distilatlarını hammadde olarak kullanmak için Degussa Gazsiyahı yöntemi geliştirilmiştir.

Gaz siyahı işlemi, hammadde olarak doğal gaz yerine yağ kullanır. Yağ bir buharlaştırıcıda ısıtılır ve ortaya çıkan buharlar, hidrojen bakımından zengin bir gaz ile çok sayıda brülöre sahip olan bir gaz tüpüne taşınır. Tek tek alevler, su soğutmalı bir tamburun yüzeyine çarpar. Üretilen karbon siyahının bir kısmı, geri kalanı filtre sistemine girerken silindir üzerinde biriktirilir. Bununla birlikte, bu kısıtlamaya rağmen, Gaz Siyahı yöntemi, 10 ila 30 nm arasında değişen birincil parçacık boyutlarına sahip karbon siyahı üretimine izin verir.



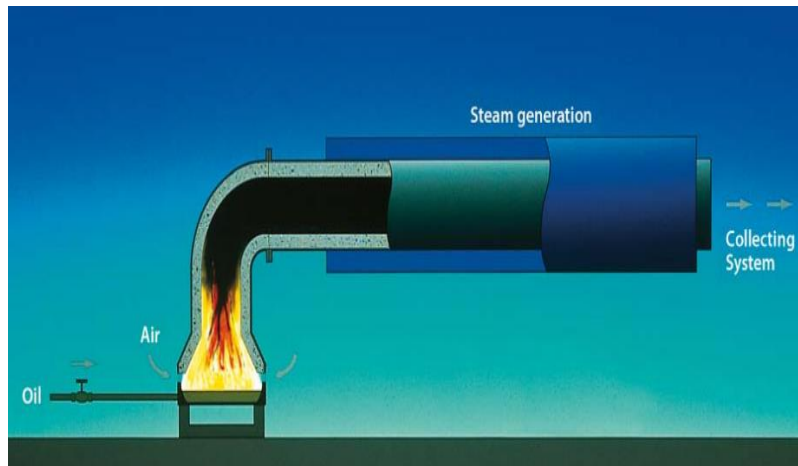
Şekil 1.7. Gaz siyahı üretim proses şeması [20].

#### 1.2.1.3. Asetilen Siyahı Prosesi

Daha yüksek sıcaklıklarda, asetilen'in ekzotermik ayrışması, Asetilen Siyah işleminin temelini oluşturan karbon ve hidrojen verir. Reaktör sıcaklıklarının ekzotermik reaksiyon nedeniyle yükselmesini önlemek için genellikle asetilene hidrokarbonlar eklenir. Reaksiyon karışımı soğuduğunda, karbon siyahı hidrojenden ayrılır. Asetilen Siyahının ortanca birincil partikül ebadı, bazı Fırın Siyahları ile aynı aralıkta olmasına rağmen (30 ila 40 nm), yapı, küresel formdan göze görülür şekilde ayrılmaktadır.

#### 1.2.1.4. Lamba Siyahı Prosesi

Lamba siyahı işlemi, en eski karbon siyahı üretim sürecidir. Siyah Lamba aparatı, refrakter tuğlalarla kaplı bir yangına dayanıklı kapak ile üst üste gelen sıvı besleme stoğunu tutan dökme demir bir tavadan oluşur. Tava ve davlumbaz arasındaki hava boşluğu ve sistemde mevcut olan vakum, hava beslemesinin düzenlenmesine yardımcı olur ve böylece üreticinin karbon siyahı'nın nihai özelliklerini ayarlamasını sağlar. Davlumbazdan yayılan ısı, ham maddenin buharlaşmasına ve kısmen yanmasına neden olsa da, çoğu karbon siyahına dönüştürülür (Şekil 1.8). Bu karbon siyahları, yaklaşık 60 ila 200 nm arasında değişen geniş bir birincil parçacık büyüklüğü dağılımı ile karakterize edilir ve özel uygulamalarda yaygın olarak kullanılır.

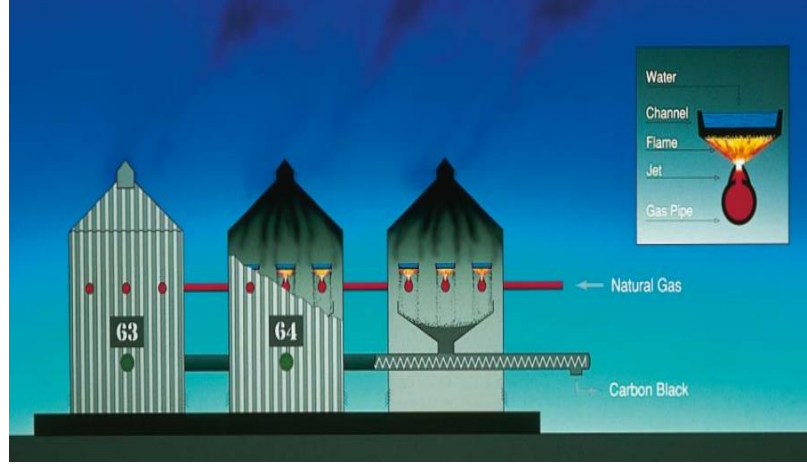


Şekil 1.8. Lamba siyahı üretim prosesi şeması [20].

#### 1.2.1.5. Kanal Siyahı Prosesi

ABD'de geçen yüzyılın ortasında geliştirilen bu karbon siyahı üretim süreci, doğal gazın eksik yanmasına dayanmaktadır. Degussa Gaz Siyahı işlemine benzer şekilde, doğal gaz su soğutmalı kanallar üzerinde çok sayıda küçük brülörden kaynaklanır (Şekil 1.9). Bununla birlikte, 1950'lerden bu yana, Kanal Siyahı yöntemi kauçuk endüstrisinde

sürekli olarak zemin kaybetti. 1970'lerde yaşanan petrol krizinin ardından süreç ABD'de sonlandırıldı.



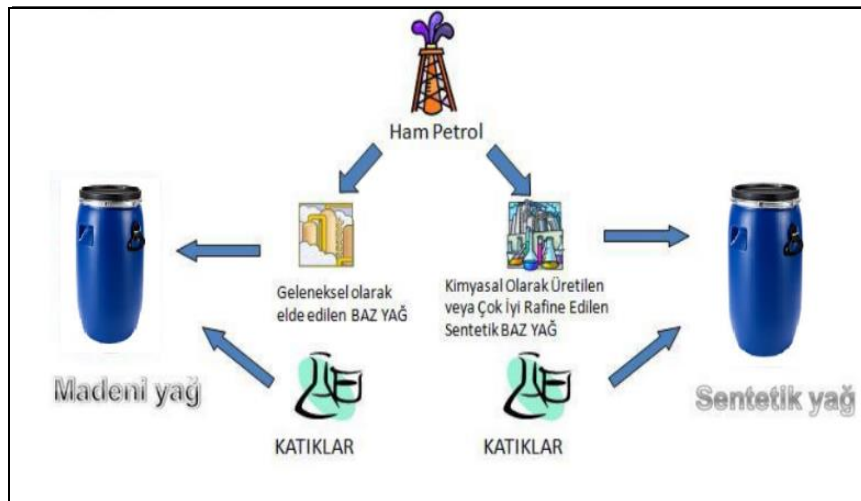
Şekil 1.9. Kanal siyahı üretim prosesi şeması [20].

### 1.3. PROSES YAĞLARINA GENEL BAKIŞ

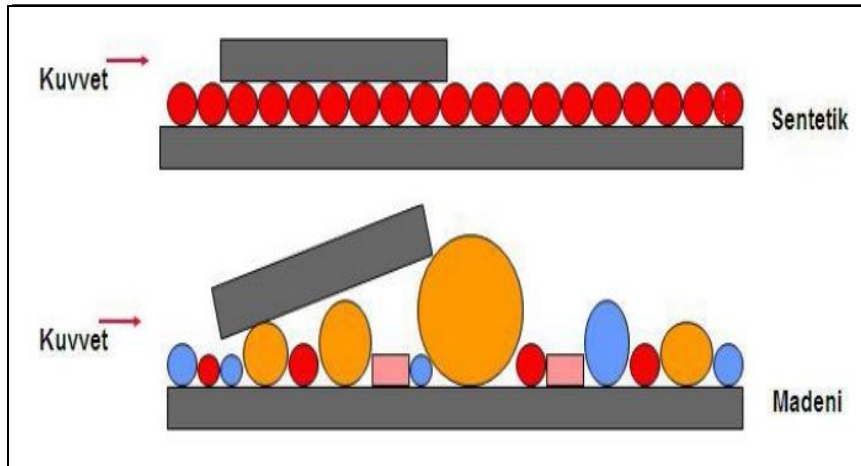
Proses işleme yardımcıları, işlenebilirliklerini geliştirmek ve malzeme özelliklerini değiştirmek için elastomerlere ve plastiklere eklenen kimyasallardır. İşleme yardımcıları, işlevlerine ve içeriklerine bağlı olarak başka isimlerle çağrılır, örneğin: yumuşatıcı, kimyasal kauçuğun sertliğini azaltabilir ve malzemenin işlenebilirliğini artırabilir; bir plastikleştirici, düşük sıcaklıkta kauçuğun esnekliğini artıran bir kimyasaldır; ve kauçuktaki dolgu yükünü arttırmak için bir genişletici kullanılır [21]. Plastikleştiriciler, plastikleştirici hareketine göre iki gruba ayrılır; birincil ve ikincil plastikleştiriciler. Birincil plastikleştiriciler kauçukta çözünür ve zincir parçalarının hareketliliğini artırabilir. İkincil plastikleştiriciler kauçuğun içinde zorlukla çözünür ve kauçuğun moleküler zincirleri arasında bir kayganlaştırıcı olarak işlev görür [22]. İkincil plastikleştiriciler, birincil plastikleştiricilerin kauçuk sistemindeki plastikleştirme verimini artırabilir [23]. Akış ve işlenebilirlikte bir iyileşme sağlayan plastikleştiriciler, genellikle işlem yağları olarak bilinir [22]. Proses yağları kauçuğa uyumlu olmalıdır. Kauçuk bileşiklerde en yaygın kullanılan işlem yağları, ham petrolden yapılan mineral yağlardır. Bunun nedeni çok yönlü, etkili, kalite açısından sıkı kontrol edilen, ucuz ve kullanımı kolay olmasıdır [24].

#### 1.4. ENDÜSTRİYEL YAĞLAR

Çeşitli ürünlerin üretiminde veya hareketli makine parçalarının yağlanması için kullanılan yağlar “endüstriyel yağlar” olarak nitelendirilebilir. Bu yağlar mineral, madeni, sentetik ve yarısentetik olarak gruplandırılabilir. Mineral yağlar, doğadaki rezervlerden çıkarılan ham petrolün işlenmesiyle elde edilen yağ ürünlerinin genel ifadesidir. Mineral yağların özel işlemlerden geçirilmesiyle "mineral baz yağlar" elde edilir. Bu yağlar ilaç, kozmetik ürünleri, sabun ve insektisit gibi maddelerin üretiminde kullanılmasının yanı sıra makine parçalarının yağlanmasında da kullanılmaktadır [25].



Şekil 1.10. Endüstriyel yağ.



Şekil 1.11. Sentetik ve mineral yağ moleküler yapısı [25].

#### 1.4.1. Sentetik Yağlar

Sentetik yağ ilk olarak 1929 yılında geliştirilmiştir. Teknoloji ve kaynaklara erişim sayesinde, jetleri, yüksek performanslı araçları ve günlük tüketici araçlarını barındırmak üzere rafine edilmiştir. Müttefik Kuvvetler, İkinci Dünya Savaşı sırasında Almanya'ya petrol kıtlığı getirdiğinde, örneğin, Nazi Almanya, insan yapımı petrolün askeri güçlerini yakmasını sağladı. 1970'lerin Amerikan Enerji Krizi sırasında, daha iyi sentetik yağlar yaratarak yakıt ekonomisini iyileştirmek için muazzam bir çaba vardı. Sentetik yağlara olan ihtiyaç da teknolojik değişikliklerden kaynaklanmaktadır. Ses bariyerini kıran jetlerden endüstriyel tesislere kadar yüksek performanslı araçlar ve makineler aşırı şartlar ve sıcaklıklarda çalışmalıdır. Yüksek derecede rafine motor yağı daha iyi sıcaklık direnci sağlar.

Sentetik yağların sağladığı avantajlar en düşük ya da çok yüksek sıcaklıklarda dikkate değerdir. İyi oksidasyon kararlılığı ve düşük sürtünme katsayısı daha yüksek sıcaklıklarda çalışmayı sağlar. Daha iyi viskozite indeksi ve daha düşük akma noktaları, daha düşük sıcaklıklarda çalışmaya izin verir. Sentetik yağların en büyük dezavantajı, mineral bazlı yağlardan iki ila üç kat daha yüksek (veya daha fazla) olabilen ilk maliyettir. Bununla birlikte, başlangıçtaki daha yüksek maliyet genellikle, petrol bazlı yağlayıcılardan üç kat daha uzun olabilen, ürünün ömrü boyunca geri kazanılmaktadır. Sentetik kayganlaştırıcılar kullanılırken dikkat edilmesi gereken faktörler arasında contalar, boyalar ve diğer yağlarla uyumluluk; ve test ve standart gerekliliklere uygunluktur. Sentetik yağların birbirlerinden mineral yağlardan farklı olduklarına dikkat etmek önemlidir. Performansları ve belirli bir duruma uygulanabilirliği, sentetik baz yağın ve katkı paketinin kalitesine bağlıdır. Farklı tipte sentetik yağların birbirleriyle uyumlu olması gerekmemektedir.

##### 1.4.1.1. Sentetik Yağların Sınıflandırılması

###### Polyalfaolefinler (PAO)

Polyalphaoleins en popüler sentetik yağlayıcıdır. PAO'nun kimyasal yapısı ve özellikleri, mineral yağlarınkilerle aynıdır. Polyalfaoleinler (sentetik hidrokarbonlar), hidrokarbon moleküllerinin (alfaoleinler) polimerizasyonu ile üretilir. Proses etilen gazının metalik bir katalizör varlığında reaksiyonunda meydana gelir.

## Poliglikoller (PAG)

Poliglikoller, etilen ve propilen oksidasyonu ile üretilir. Daha sonra oksitler poliglikol oluşumuyla sonuçlanan polimerize edilir. Poliglikoller suda çözünürdür. Poliglikoller çok düşük sürtünme katsayısı ile karakterize edilir. Ayrıca EP (aşırı basınç) katkı maddeleri olmadan yüksek basınçlara dayanabilirler.

## Ester yağları

Ester yağları asitlerin ve alkollerin suyla reaksiyonu ile üretilir. Ester yağları çok yüksek sıcaklık ve düşük sıcaklık dayanımı ile karakterize edilir.

## Silikonlar

Silikonlar, molekülleri Si=O kısımları içeren tekrarlanan kimyasal birimlerden (monomerler) yapılmış bir omurga yapısını temsil eden bir inorganik polimer grubudur. Her bir Si=O grubuna iki organik grup bağlanır: örn. metil + metil ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), metil + fenil (CH<sub>3</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), fenil + fenil ((C<sub>1-6</sub>, H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>). En popüler silikon polidimetilsiloksandır (PDMS). Bu monomer, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> SiO. PDMS silikon ve metilchlorürden üretilir. Silikonların diğer örnekleri, polimetilfenilsiloksan ve polidifenilsiloksandır. Silikonların viskozitesi, polimer moleküllerinin uzunluğuna ve çapraz bağlanma derecelerinin derecesine bağlıdır. Kısa çapraz bağlı olmayan moleküller, sıvı silikon yapar. Uzun çapraz bağlı moleküller elastomer silikon ile sonuçlanır. Silikon yağlayıcılar (yağlar ve gresler) geniş sıcaklık aralığı ile karakterize edilir: -100°F ile + 570°F (-73°C ila 300°C). Sentetik yağların hammaddesi olan sentetik baz yağ, ileri teknoloji ile yoğun işlemlerden geçerek üretildiği için maliyeti yüksektir. Bu nedenle sentetik yağlar mineral yağlara göre daha pahalıdır [26].

### 1.4.2. Mineral Yağ

Ham petrolün distilasyonu sonucunda elde edilen bazı ürünler yeniden, madeni yağ elde edebilecek şekilde rafinasyona tabii tutulurlar. Elde edilen yağlar başlıca ince, orta ve ağır yağlardır [27]. Petrol ham petrollerinden arıtılmış mineral yağlar, 15 veya daha fazla karbon sayısına ve 300 - 600°C (IARC aralığında) kaynama noktalarına sahip düz ve dallı zincirli parafinik, naftenik (sikloparafinik) ve değişken hidrokarbon karışımlarıdır [28]. Bir mineral yağın hidrokarbon bileşimi ve fiziksel özellikleri, hem orijinal ham yağın bileşimine hem de rafine etme sırasında kullanılan işlemlere (örneğin, çözücü çıkarma, hidro-muamele) bağlıdır [29].

Tüm yağ çeşitlerini direkt olarak ham petrolden elde etmek imkansızdır. Ham petrolün rafinasyonu ile elde edilen baz yağlar daha sonra istenilen özellikleri sağlamak üzere birbirleri ile ve gerektiğinde katkı maddeleri ile çeşitli oranlarda karıştırılarak kullanılırlar [27].

#### 1.4.2.1. Mineral Yağların Sınıflandırılması

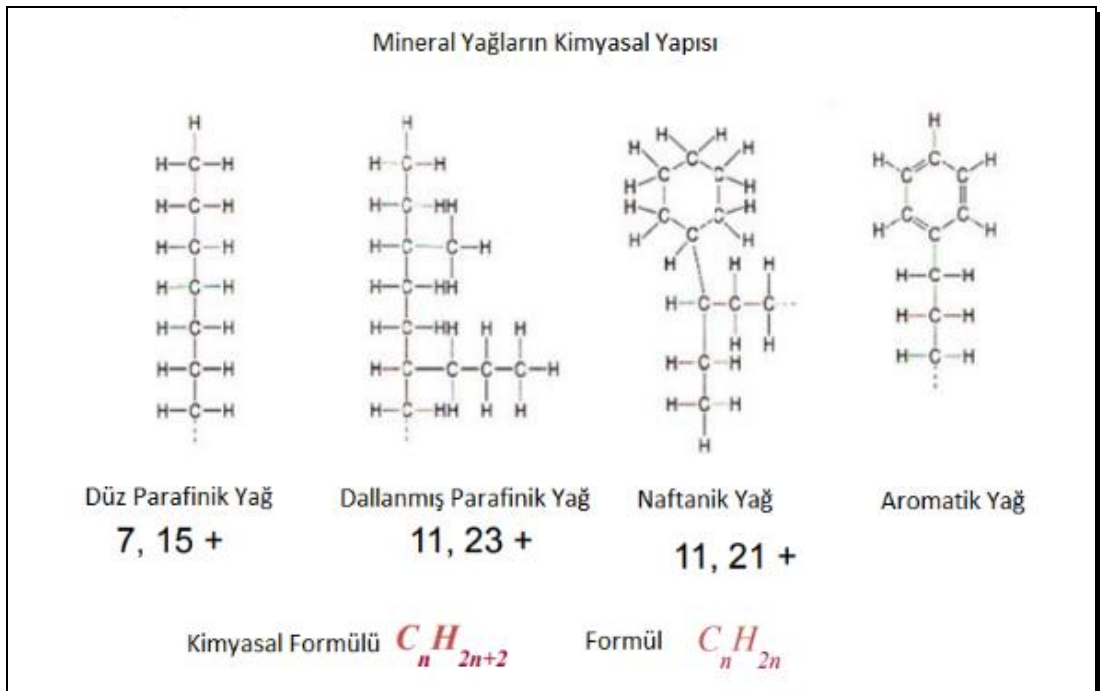
Mineral baz yağlar, (TS 13369) kimyasal yapıları bakımından üç büyük gruba ayrılırlar:

1. Alifatikler: a) Parafinik b) Naftenik
2. Aromatikler
3. Alifatik ve Aromatikler

Yağların endüstri standartlarından geçmelerinde baz yağ seçimi son derece önemlidir. Kimyasal bakımdan oldukça farklı özelliklere sahip bu baz yağlardan üretilen madeni yağlar farklı özellikler göstermektedir. Bu nedenle madeni yağlarda standart ve performansın gerektirdiği baz yağlar ve sentetikler kullanılmalıdır (TS 13369).

#### Alifatik Yapıda Olan Madeni Yağlar

Alifatik yapıda olan madeni yağlar, uzun karbon ve atom zincirlerinden yapılmışlardır. Bu zincirler bazen bir halkada teşkil edebilirler. Alifatik yapıda olan madeni yağlar, yapısına göre :



Şekil 1.12. Mineral yağların kimyasal yapısı.

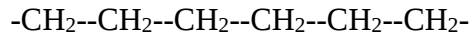
### Parafinik

Parafinik yağ (PO), esas olarak doymuş hidrokarbonlar ve sadece birkaç aromatik bileşik içeren bir yağ karışımıdır. Yüksek doymuş hidrokarbon içeriğinin bir sonucu olarak, PO'lar polar değildir ve polar olmayan ve aromatik olmayan kauçuklarla çalışır. PO'lar Aromatik yağ (AO)'lardan veya Natanik yağ (NO)'lardan çok sayıda kauçukta daha az etkili plastikleştirici olsa da, PO'lar oksidasyon ve yaşlanmaya karşı daha dirençlidir, aynı zamanda AO'lardan daha az tehlikeli ve toksiktir [30].

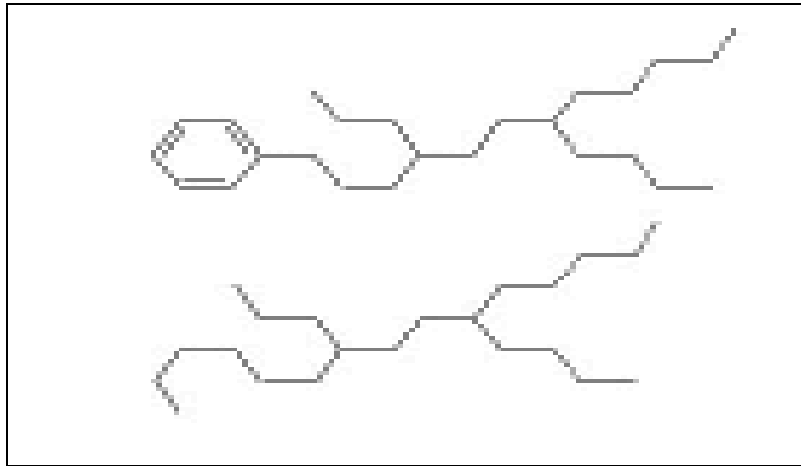
Oksidasyona karşı iyi doğal direnç. Ancak oksidasyonda asitler oluşturur.

- Yandığında sert karbonlu bir tortu bırakır.
- İyi termal stabilite
- Düşük uçuculuk
- Yüksek viskozite indeksi (VI = 90-115)
- Yüksek parlama noktası
- Naftenik veya aromatikten yüksek dökülme noktası

Parafinik yapıda madeni yağların yapısı şöyledir :



Şekil 1.13. Parafinik yağın kimyasal gösterimi.



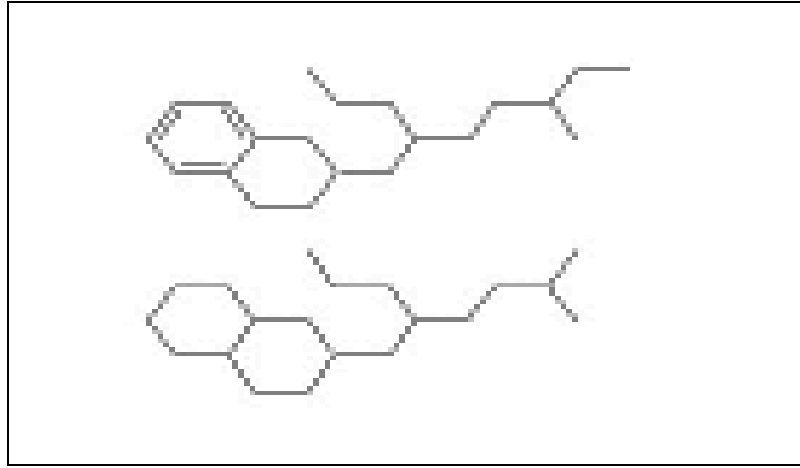
Şekil 1.14. Parafinik yağın kimyasal yapısı.

### Naftenik

Naftenik yağlar (NO) doymuş siklik alkanlar içerir ve polarite ve doyma miktarı açısından parafinik ve aromatik yağlar arasında ara üründür. Naftenik yağlar, PO'ların

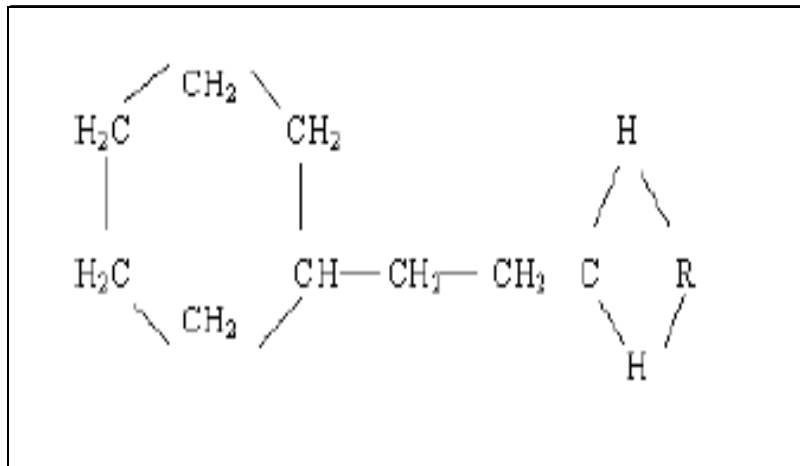
ve AO'ların, AO'ların iyi plastikleştirici etkisi gibi plastikleştirici olarak, daha az toksik, tehlikeli ve lekelenme ve yaşlanmaya eğilimli olmaları gibi özellikler sunar [30].

- Oksidasyona daha az dirençli
- Parafinikten daha düşük parlama noktaları
- Parafinikten daha düşük akma noktası olduğundan düşük sıcaklık uygulamaları için iyidir.
- Yanmış yumuşak birikintiler oluştuğunda, bu nedenle aşındırıcı aşınma düşüktür.
- Yükseltgenme istenmeyen çamur tipi birikintilere yol açar.



Şekil 1.15. Naftenik yağın kimyasal yapısı.

Naftenik yapıda olanlarda ise CH grupları bir zincir yerine bir halka teşkil eder:



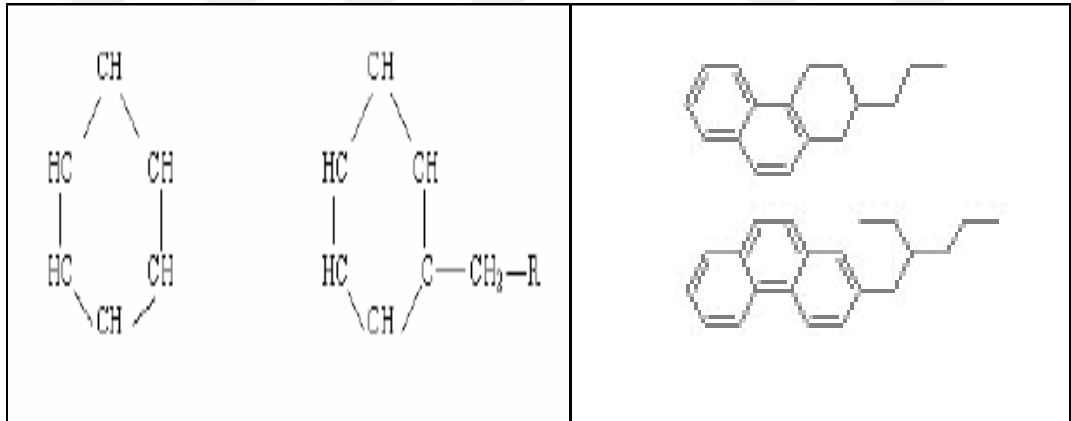
Şekil 1.16. Naftenik yağın kimyasal gösterimi.

Kaba formülü bakımından her ne kadar aromatik halkaya benzerse de fonksiyonu bakımından alifatiktir.

### *Aromatik Yapıda Olan Mineral Yağlar*

Aromatik yağlar diğer mineral yağlara göre en polar olanlardır ve en az miktarda doymuş hidrokarbon içerirler. Distilat aromatik özütler gibi yüksek aromatik yağlar, kauçuk endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yüksek oranda aromatik yağlar yüksek miktarda aromatik yapılar içerir ve bazı polisiklik aromatik hidrokarbonlar kanserojen olarak sınıflandırılır. Bu nedenle, aromatik yağlar, hafif özüt solvatları veya arıtılmış damıtık aromatik özütler gibi çevre dostu plastikleştirici maddeler verecek şekilde kapsamlı bir şekilde düzenlenmiştir. Bu yağlar azaltılmış miktarda kanserojen polisiklik aromatik hidrokarbona sahip olacak şekilde modifiye edilmiştir ve ticari olarak temin edilebilen seçenekler vardır [31],[32]. Aromatik yağlar iyi işlenebilirlik sağladıkları ve SBR, NR ve BR gibi kauçuklarla uyumlu oldukları için etkili plastikleştiricilerdir. Öte yandan, AO'lar lekeler neden olur, kötü bir kokuya sahiptir ve PO'lar gibi oksidasyona dayanıklı değildir.

Bu yapıya sahip olan madeni yağların esasını bir benzen halkası teşkil eder. Aromatik sınıfın, alifatik sınıfına nazaran üstünlüğü birçok maddelerin türetilmesinde önemli rol oynamasıdır. Alifatik hidrokarbonlardan yalnız alifatik bileşikler yapılmasına rağmen, aromatik hidrokarbonlardan bir çok sınıf türeyebilir.



Şekil 1.17. Aromatik yapıdaki mineral yağların yapısı.

### *Aromatik Ve Alifatik Yapıda Olan Madeni Yağlar*

Bu tip madeni yağlar, hem doymuş hem de doymamış hidrokarbon molekülleri ihtiva ederler. Madeni yağların özellikleri hidrokarbonların yapılarına göre de şu şekilde özetlenebilir.

- Yüksek vizkozite indeksi
- Yüksek oksidasyon stabilitesi

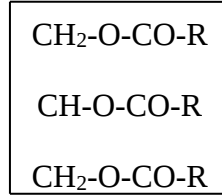
- c) Yüksek akma noktası
- 2) Dallanmış parafin zinciri
  - a) Yüksek vizkozite indeksi
  - b) Yüksek oksidasyon stabilitesi
  - c) Molekül uzunluğuna bağlı-düşük akma noktası
- 3) Naftenik halka kısa parafin zinciri
  - a) Düşük vizkozite indeksi
  - b) Yüksek oksidasyon stabilitesi
  - c) Düşük akma noktası
  - d) Soğukta pseudo plastik hale gelme
- 4) Naftenik halka kısa parafin zinciri
  - a) Yüksek vizkozite indeksi
  - b) Yüksek oksidasyon stabilitesi
  - c) Molekül uzunluğuna bağlı-düşük akma noktası
- 5) Aromatik Halka Kısa Parafin Zinciri
  - a) Düşük vizkozite indeksi
  - b) Yüksek termal stabilite
  - c) Düşük oksidasyon stabilitesi
  - d) Molekül uzunluğuna bağlı-düşük akma noktası
- 6) Aromatik Halka Uzun Parafin Zinciri
  - a) Düşük vizkozite indeksi
  - b) Aromatik halka oranı nispeti azaldıkça-yüksek oksidasyon stabilitesi
  - c) Molekül uzunluğuna bağlı-düşük akma noktası

## 1.5. BİTKİSEL YAĞLAR

### 1.5.1. Bitkisel Yağların Tanımı

Bitkisel yağlar, zeytin, ayçiçeği, mısır, pamuk, soya, kanola ve aspir gibi yağlı bitki tohumlarından elde edilen yağların genel adıdır.

Bu bitkisel yağlar insanlar tarafından binlerce yıldır kullanılmaktadır. Bitkisel yağların çoğu trigliserit bazlı gliserol esterleri ve üç yağ asidi zinciridir, yağlar yağ asidi dağılımlarına göre sınıflandırılabilir. Yağ asidi zincirlerinin birincil bileşimi, palmitik asit, stearik asit, oleik asit, linoleik asit ve linolenik asit dahil olmak üzere Şekil 1.19'da gösterilmiştir. Yağın nispi doymamışlık seviyesi, yağ asidi terkibinden belirlenebilir ve dağılım, yağlı tohum kaynağına ve işleme yöntemlerine göre değişir [33]. Bitkisel yağlar, yiyecekler gibi çok çeşitli uygulamalara sahiptir [34]. Karboksilik asitler bir trihidroksi alkol olan gliserol (gliserin)  $\text{CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{OH}$  ile ester oluşturur. Bu esterler iç yağı, zeytinyağı, pamuk yağı, susam yağı, bezir yağı, tereyağı, margarinler gibi doğal veya yapay ürünlerdir. Bu nedenle monokarboksilik asitlere “yağ asitleri” de denir. Yağlar,



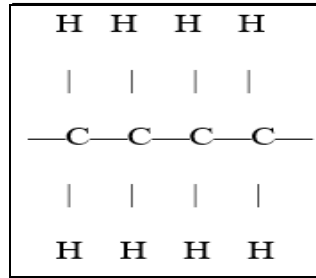
Şekil 1.18. Yağ asitleri kimyasal gösterimi.

genel formülüne sahip bileşikler olduğundan gliserid olarak da adlandırılırlar. Yağ molekülündeki üç açıl birbirinden farklı, fakat özdeş moleküllerden ibaret olabildiği gibi, moleküldeki üç açıl birbirinin aynı, fakat yağ özdeş olmayan moleküllerin bir karışımı olabilir.

Açilleri (karboksilli asitlerden ( $\text{RCOOH}$ ), OH grubunun çıkartılması ile geride kalan yapının adı açıldır) aynı olan gliseridlere “basit gliseridler” farklı olanlara “karma gliseridler” denir. Yağlar genellikle karma gliserid moleküllerinden oluşurlar. Yağlarda açilleri halinde bulunan asitler, yüksek moleküllü karboksilik asitlerdir. Bu asitlerden bir kısmı alkanlardan türeyen doymuş asitler, bir kısmı ise alkenlerden türeyen doymamış asitlerdir.

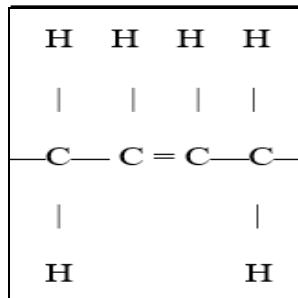
Yağ asitleri genel olarak çift karbon sayılı, cis konfigürasyonunda, dallanmış ve düz zincirli monokarboksilik asitlerdir. Hidrokarbon zincirindeki bağlara göre doymuş veya doymamış yağ asitleri olarak ayrılırlar.

Karbon-karbon (-C-C-) bağları tek bağdan oluşan yağ asitleri doymuş yağ asitleri olarak isimlendirilir. Genel formülleri R-COOH'dır. Burada R hidrokarbon zincirini gösterir. Bitkisel yağlarda doymuş yağ asitlerinden stearik ( $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{16}\text{-COOH}$ ) ve palmitik ( $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{14}\text{-COOH}$ ) bulunur. Doymuş yağ asitlerinin erime ve kaynama noktaları zincir uzunluğu arttıkça artar.



Şekil 1.19. Doymuş yağ asidi zincirleri.

Doymamış yağ asitleri molekülde bir veya daha çok sayıda çift bağ ile gösterilirler. Zincir formunda dallanmamış mono karboksilli asitlerin içinde alken asitleri grubuna dâhildirler. Doymamış bağların sayısı bir veya daha fazla olabilir ve doymamış yağ asitleri doymuş hale getirilebilir. Doymamış yağ asitleri kolaylıkla okside olabilir. Özellikle çift bağ sayısının artması oksidasyonu kolaylaştırmaktadır.



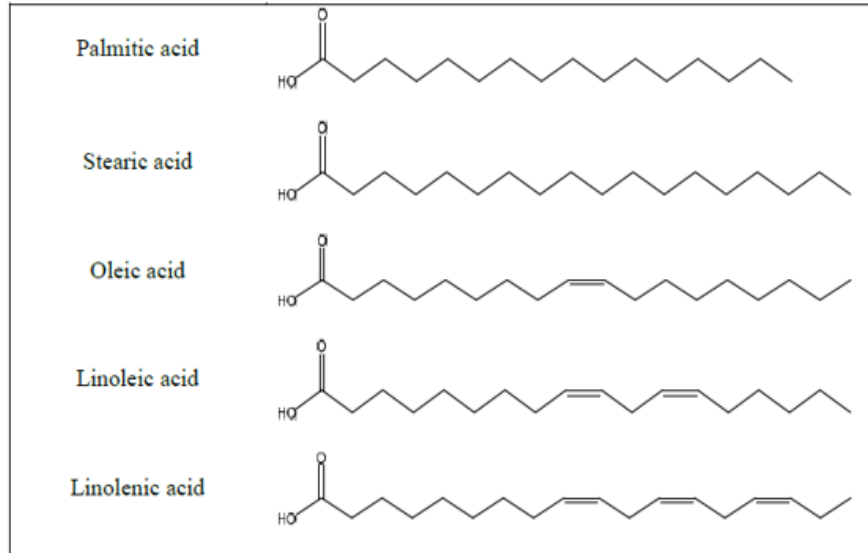
Şekil 1.20. Doymamış yağ asidi zinciri.

Yağ asitleri bir çift bağ içerdikleri zaman tekli doymamış veya monoenoik olarak isimlendirilir. Birden fazla çift bağ içeren yağ asitlerine çoklu doymamış veya polienoik ismi verilir. En önemli doymuş asitler, butirik asit (tereyağında), laurik asit (defnede), palmitik asit (hurma yağında), stearik asit (iç yağında) ve arahidik asit (yer fıstığında) bulunmaktadır. Doymamış asitlerden en önemlileri zeytinyağında bulunan

oleik asit ile mısır yağı, pamuk yağı, yer fıstığı, soya fasulyesi yağı ve bezir yağında bulunan linolenik asitlerdir.

Yağ asitlerindeki karbon sayısı 2-34 arasında değişmektedir. Yağ asidi molekülünde karbon sayısı 6'dan az ise "kısa", 6-10 arasında ise "orta" ve 12 ve daha fazla ise "uzun zincir" yağ asidi olarak tekrar bir alt gruplama oluşturulabilir.

Yağlar çoğunlukla, dahil olmak üzere çeşitli bitkilerin tohumlarından elde edilir. soya fasulyesi yağı, ayçiçeği yağı, zeytin yağı, yerfıstığı yağı, mısır yağı, hurma yağı, kolza yağı vb. Bu bitkisel yağlar insanlar tarafından binlerce yıldır kullanılmaktadır. Bitkisel yağların çoğu trigliserit bazlı gliserol esterleri ve üç yağ asidi zinciridir, yağlar yağ asidi dağılımlarına göre sınıflandırılabilir. Yağ asidi zincirlerinin birincil bileşimi, palmitik asit, stearik asit, oleik asit, linoleik asit ve linolenik asit dahil olmak üzere Şekil 1.21'de gösterilmiştir. Yağın nispi doymamışlık seviyesi, yağ asidi kompozisyonundan belirlenebilir ve dağılım, yağlı tohum kaynağı ve işleme yöntemlerine göre değişir. Bitkisel yağlar, yiyecekler gibi çok çeşitli uygulamalara sahiptir.



Şekil 1.21. Bitkisel yağların yağ asitlerinin kimyasal gösterimi [35].

Yağ asitlerinin hem fiziksel hem de fizyolojik özellikleri karbon zincirinin uzunluğuna ve moleküldeki çift bağların sayısına (yağ asidinin doymamışlık derecesine) bağlıdır. Karbon sayısı düşük olan (10'a kadar) yağ asitleri oda sıcaklığında sıvı ve uçucudur. Daha fazla sayıda karbona sahip olanlar (12 veya daha büyük zincirli doymuş yağ asitleri) vücut sıcaklığında katıdır. Küçük moleüllü doymuş asitlerden ve doymamış

asitlerden türeyenler ise sıvı haldedir. Erime noktaları molekül ağırlığının artması ile artar.

Bilinen bütün doymamış yağ asitleri oda sıcaklığında sıvıdır. Çift bağ sayısı arttıkça daha düşük derecelerde de sıvı kalabilirler. Doymamış yağ asitleri taşıdıkları çift bağlar sayesinde yüksek reaksiyon yeteneğine sahiptir [35].

### 1.5.2. Çeşitli Bitkisel Yağlar

#### 1.5.2.1. Ayçiçeği Yağı

Ayçiçeği, büyük yarı kurak bölgelerde sulanmadan yetişebilme kabiliyetinden dolayı dünyanın en yaygın ekili yağ bitkilerinden biri olduğu için önemli bir yenilebilir bitkisel yağ kaynağıdır. Ticari hibritlerde, oleik asit değerleri, alanın iklim koşullarına ve özellikle büyüyen tohumların sıcaklığına bağlı olarak %10 ila %50 arasında değişmiştir. Oleik ve linoleik asitler arasında güçlü bir negatif korelasyon olduğu bildirilmiştir.

Yağ kalitesi, yağ asidi bileşimi ve tokoferol, sterol, karotenoid ve diğer bileşiklerin seviyeleri ile belirlenir. Ayçiçeği, yağ kalitesinin genetik değişimi söz konusu olduğunda en umut verici mahsullerden biri olarak kabul edilir. Standart ayçiçeği yağı ağırlıklı olarak linoleik asit (C-18:2) ve oleik asitten (C-18:1) oluşur. Bu iki asit, ayçiçeği yağının toplam yağ asidi içeriğinin yaklaşık %90'ını oluşturur. Kalan %8-10, palmitik ve stearik asitlerden (sırasıyla C-16:0 ve C-18:0) oluşur. Geleneksel ayçiçeği yağı ayrıca başka yağ asitleri de içerir, ancak bunlar genellikle sadece izlerde bulunur (C-14:0, C-16:1, C-14:1, C-20:0, C-22:0) [36].

Ayçiçeği yağının yağ asidi bileşimi Çizelge 1.1'de verilmiştir [37].

Çizelge 1.1. Ayçiçek yağının yağ asidi bileşimi [37].

| Yağ Asitleri      | % Ağırlık |
|-------------------|-----------|
| C16:0, Palmitik   | 5,7-6,9   |
| C18:0, Stearik    | 3,0-6,3   |
| C18:1, Oleik      | 14,0-34,4 |
| C18:2, Linoleik   | 55,5-73,2 |
| C18:3, Linolenik  | <0,1      |
| C20:0, Araşidik   | 0,2-0,3   |
| C20:1, Gadoleik   | 0,1-0,2   |
| C22:0, Beharik    | 0,6-0,9   |
| C22:1, Erusik     | 0,0-0,15  |
| C24:0, Lignoserik | 0,2-0,3   |

Ayçiçeği türleri ve yetiştiği bölgeler, tohumun genel bileşimini ve özellikle yağ asidi bileşimini etkilemektedir. Ayçiçek yağı; %0,025-0,031 hidrokarbonlar, %0,542-0,584 steroller, %0,008-0,044 vakslar olmak üzere sabunlaşmayan maddeleri içermektedir. Toplam tokoferol içeriği ise yaklaşık 640 mg/kg yağ olup, tokoferollerin %96'sını  $\alpha$ -tokoferol oluşturmaktadır. Tokoferol içerikleri, yetiştirme koşulları ve tohumların olgunluk derecelerine bağlı olarak farklılıklar gösterir. Rafinasyon sırasında %10-33'lük bir kayıp olmaktadır. Ayçiçek yağının fosfolipid içeriği %0,5-1 arasında değişir. Süreç sırasından, yağla beraber yaklaşık olarak yarısı ekstrakte edilmektedir [36].

Çizelge 1.1'de görüldüğü gibi, ayçiçek yağı %15 doymuş, %85 doymamış yağ asidi içermekte, doymamış yağ asitlerinin %14-43'ünü oleik asit, %44-75'ini linoleik, en fazla %0,7'sini de linolenik asit oluşturmaktadır.

Yağların önemli fiziksel özelliklerinden biri viskozitedir. Viskozite kısaca bir akışkanın iç direnci nedeniyle akışa karşı koyması olarak tanımlanabilir. Genel olarak düşük molekül ağırlıklı yağ asitlerini içeren yağların viskozitesi, doymamışlık derecesi aynı olan yüksek molekül ağırlıklı yağ asitlerin içeren yağlardan daha düşüktür. Diğer yandan, yüksek sıcaklığa uzun süre maruz kalan yağlarda polimerize ürünlerin oluşması, yağın viskozitesini arttırmaktadır. Bir yağın doymamışlık derecesinin artması da viskoziteyi düşürmektedir.

#### 1.5.2.2. *Mısırözü yağı*

Mısırözü yağı, Graminae familyasından Zea mays mısır tanelerinin rüşeyminden elde edilen bitkisel bir yağdır. Mısır tohumundan ezicilerle ve çözücü ekstaksiyonu ile elde edilen mısırözü yağı, sağlığa faydalı, doymuş yağ oranı düşük, linoleik asit içeriği yüksek, neredeyse linolenik asit içeriği olmayan, yüksek oksidatif stabiliteye sahip bir yağ olarak tanımlanmaktadır [38].

Mısırözü yağındaki yağ asitlerinin büyük bir kısmı doymamış yapıdadır. Mısırözü yağı, %56 çoklu doymamış yağ, %31 tekli doymamış yağ ve %13 (doymuş yağ içermektedir. Bu nedenle de kandaki kolesterolün düşmesini sağlar. Mısır yağı, doymuş yağların yerine yüksek miktarda çoklu doymamış yağ asidi barındırır. Mısırözü yağının başlıca yağ asitleri, palmitik (16:0), stearik (18:0), oleik (18:1) ve linoleik (18:2) asittir [38]. Mısırözü yağında en yüksek oranda bulunan yağ asidi ise linoleik asittir.

Çizelge 1.2. Mısırozü yağı yağ asitleri bileşimi [39],[40].

| Yağ Asidi               | Bileşim (%) |
|-------------------------|-------------|
| Palmitoleik asit (16:1) | 0,0-0,5     |
| Palmitik asit (16:0)    | 8,0-19,0    |
| Stearik asit (18:0)     | 0,5-4,0     |
| Oleik asit (18:0)       | 19,0-50,0   |
| Linoleik asit (18:2)    | 34,0-62,0   |
| Linolenik asit (18:3)   | 0,1-2,0     |
| Araşidonik asit (20:0)  | 0,0-1,0     |
| Gadoleik asit (20:1)    | 0,0-0,5     |

Mısırozü yağı, %19-50 arasında değişen oleik asit, %34-62 arasında değişen linoleik asit içeriği ile oleik-linoleik grubu yağlar arasında yer almaktadır. Başlıca doymuş yağ asidi ise yaklaşık %10 ile palmitik asittir. Mısırozü yağının trigliserid yapısının önemli kısmını ise 40, 42, 44, 46 ve 48 karbonlu trigliseridler oluşturmaktadır. Ham mısırozü yağı diğer bitkisel kaynaklı yağlarla karşılaştırıldığında önemli miktarda fosfatidleri (%1-3), steroller (en az %1) ve serbest yağ asitlerini (en az %1,5) içermektedir. Bu sebeple doymamış yağ asitleri ve trigliserit içeriği yüksek olmasına karşın mısırozü yağı, oldukça iyi bir oksidatif stabilite göstermektedir. Oksidatif stabilitesi yüksek olan mısırozü yağının sabunlaşmayan maddeleri arasında yer alan önemli diğer bir bileşen ise tokoferollerdir (%0,1) [41].

#### 1.5.2.3. Keten Tohumu Yağı

Keten tohumu, medeniyetin başlangıcından beri ekili olan en eski ürünlerden biridir. Keten tohumu Latince adı *Linum usitatissimum*, yani “çok faydalı” anlamına gelir. Keten ilk olarak Amerika Birleşik Devletleri'nde sömürgeciler tarafından, öncelikle giysiler için elyaf üretmek üzere tanıtıldı. Keten tohumu bitkisinin her parçası doğrudan veya işlemden sonra ticari olarak kullanılır. Kök, yüksek mukavemet ve dayanıklılığa sahip iyi kalitede lifler verir. Keten, 1990'lara kadar temel olarak kumaş (keten) ve kağıtların imalatı için kullanılırken, keten tohumu yağı ve alt ürünleri hayvan yemi formülasyonunda kullanılır. Keten tohumu ve keten tohumu terimlerinin kullanımında küçük bir fark vardır. Keten tohumu, insanlar tarafından gıda olarak tüketildiği zaman keteni tarif ederken keten tohumu, endüstride ve yem amaçlı kullanıldığında keteni tarif

etmek için kullanılır. Keten tohumu,  $\omega$ -3 yağ asidi, yani  $\alpha$ -linolenik asitin (ALA) en zengin bitki kaynağıdır. Keten tohumu yağı, doymuş yağ asitlerinde düşük (%9), tekli doymamış yağ asitlerinde (%18) orta derecede ve çoklu doymamış yağ asidi (%73) açısından zengindir. Keten tohumu yağı içindeki tüm lipidlerden,  $\alpha$ -linolenik asit, %39,00 ila 60,42 arasında değişen ana yağ asididir, ardından mükemmel bir  $\omega$ -6:  $\omega$ -3 yağ asidi sağlayan oleik, linoleik, palmitik ve stearik asitlerdir. Yaklaşık oranı 0,3: 1 dir. Keten tohumu yağı, tokoferoller ve beta-karoten gibi antioksidanlarda doğal olarak yüksek olmasına rağmen, geleneksel keten tohumu yağı, özütlenip saflaştırıldıktan sonra kolayca oksitlenir [43].

Yağ asidi bileşimi farklı keten tohumu türleri ve çeşitlerine göre değişir. Keten tohumu yağının çoğunluğu (%75) kotiledonlarda bulunur, kalan yağın (%22) çekirdeği ve endospermde bulunur. Yağ esas olarak tipik olarak linolenik (%52), linoleik (%17), oleik (%20), palmitik (%6) ve stearik (%4) asitleri ( Yeşil, %20) içeren bir yağ asidi profiline sahip triasilgliseritler şeklindedir [42].

Omega 6 olan linoleik asit toplam yağ asitleri içerisinde %16'lık kısmı oluşturan keten tohumu,  $\alpha$  linolenik asittin %57 ile en fazla bulunduğu tohumdur [44].

#### 1.5.2.4. Fındık Yağı

Fındık (*Corylus avellana* L.) ağacının meyvelerinden elde edilen ve özellikle Türkiye'nin Karadeniz kıyılarında yetiştirilen, bu nedenle daha çok Karadeniz kültüründe önemli yeri olan ve bileşiminde yüksek oranda oleik asit bulunduran yemeklik bir yağdır. Sağlık üzerine yaptığı olumlu etkiler nedeniyle son yıllarda giderek artan bir ilgi görmektedir. Fındık Tanıtım Gurubu verileri fındığın 6 yüzyıldan bu yana Türkiye'den diğer ülkelere ihraç edildiğini bildirmektedir. Dünya'nın fındık üretimi için gerekli uygun hava koşullarına sahip birkaç ülkesinden biri olan Türkiye, toplam Dünya üretiminin %75'ini, ihracatın ise %70-75'ini gerçekleştirmektedir [45]. Fındık yağının yağ asidi bileşimi, fındıkların yetiştirildikleri coğrafi bölgeye, yetiştirme şartlarına, gübre kullanımına, hasat zamanına, sezona, sıcaklığa ve muhafaza koşullarına göre değişmektedir. Yağ asitlerinin %92,2'sini doymamış yağ asitleri oluşturmaktadır. Fındık yağındaki yüksek orandaki tekli doymamış yağ asitleri, özellikle de oleik asit insan sağlığı için önemli etkiye sahiptir. Diğer yağlarla kıyaslandığında en yüksek miktardaki oleik asit fındık yağında bulunmaktadır [46].

Fındık yağının temel yağ asitlerini, oleik (%78,54-83,47), linoleik (%7,55-13,19), palmitik (%4,80-5,53) ve stearik (%2,15-3,05) yağ asitleri oluşturmaktadır [47]. Bunların yanında daha düşük oranlarda ise, miristik, palmitoleik, heptadekanoik, heptadesenoik, linolenik, araşidik ve eikosenoik asitler bulunmaktadır [48]. Ham fındık yağının kimyasal formülü yaklaşık olarak,  $C_{57}H_{103}O_6$  olarak yazılabilir.

Çizelge 1.3. Ham fındık yağı içerisindeki asit özellikleri [48].

| Yağ Asitleri  | Kütlesel Oran (%) | Kapalı formül      | Karbon ve Çift bağ sayısı | Molekül ağırlığı | Mol sayıları (Küt./Mol.ağ) |
|---------------|-------------------|--------------------|---------------------------|------------------|----------------------------|
| Palmitik Asit | 5,55              | $C_{15}H_{31}COOH$ | 16 / 0                    | 256,42           | 0,0216                     |
| Stearik Asit  | 2,66              | $C_{17}H_{35}COOH$ | 18 / 0                    | 284,47           | 0,0093                     |
| Oleik Asit    | 80,79             | $C_{17}H_{33}COOH$ | 18 / 1                    | 282,48           | 0,2860                     |
| Linoleik Asit | 10,21             | $C_{17}H_{31}COOH$ | 18 / 2                    | 280,44           | 0,0364                     |

## 1.6. YAĞLARIN OTOKSİDASYONU

Lipit oksidasyonu , yağsızlık ve bozulma ile sonuçlanan ve serbest radikallerle yayılmış zincir reaksiyonları ile ilerleyen bir işlemdir. Serbest radikaller reaksiyonu ile üretilmektedir. doymamış yağlı asitler , moleküler oksijen ve diğer izleriyle oksidanlar olarak, metal iyonları ( $Fe^{3+}$   $Cu^{2+}$  özellikle geçerlidir) ve  $H_2O_2$  , ve UV ışığı ile gerçekleşmektedir. Reaksiyon hızı, fotooksidasyona göre görece olarak daha yavaştır.

Lipitler, enzimatik ve enzimatik olmayan reaksiyonlarla oksitlenebilir. Bununla birlikte, otoksidasyon sürekli bir serbest radikal zincir reaksiyonudur ve etteki en önemli lipit oksidasyon mekanizmasıdır. “Serbest radikal” in tanımını, eşleşmemiş elektronlu bir atom veya moleküldür; bu nedenle çok dengesiz ve reaktifler [49].

Bu mekanizmanın üç temel aşaması; Buna üçlü oksijen oksidasyonu denir: başlangıç serbest alkil radikallerinin oluşumudur; yayılma, serbest alkil radikallerinin ve peroksi radikallerinin zincir reaksiyonu; ve sonlandırma, radikal olmayan ürünlerin oluşumudur.

Birinci aşama: Yağların oksijenle reaksiyona girmesiyle hidroperoksitlerin oluşumu aşamasıdır. Birincil oksidasyon ürünleri olan hidroperoksitler, açıl karbonlardaki hidrojenin ayrılmasıyla oluşmaktadır. Oleik asit, linoleik asit ve linolenik asit içeren yağlarda açıl karbon sayısına bağlı olarak farklı kimyasal yapıda konjuge hidroperoksitler oluşmaktadır. Linolenik asitte daha fazla açıl karbon olması sebebiyle, otooksidasyon oleik asite göre 250 kat hızlı gerçekleşmekte ve daha fazla miktarda peroksit oluşumu gözlenmektedir. Bu aşamayı da üç basamakta incelemek mümkündür.

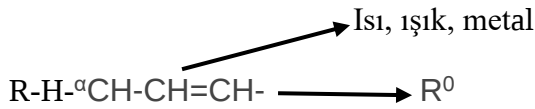
a) Ortamda oluşan yeterli enerjinin etkisiyle doymamış yağ asidi zincirindeki karbon atomlarının birinden bir hidrojen atomunun kopması (ayrılması) suretiyle aktif bir kök (radikal) oluşması.

b) Ortamda bulunan serbest oksijen moleküllerinden birinin bu aktif köke bağlanması suretiyle peroksit oluşması; peroksitin bir başka doymamış yağ asidi kökünden hidrojen kopararak yeni bir aktif kök oluşturması.

c) Çok reaktif bir yapı olan peroksitin; bir hidrojen atomu bağlayarak hidroperoksit oluşturması ya da bir başka peroksit yapısında olan ya da olmayan aktif bir yağ asidi kökü ile tepkimeye girerek serbest kök içermeyen ve nisbeten stabil yapıda bileşikler oluşturması

Başlangıç:

Allil hidrojen atomu ayrılır



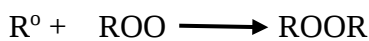
Aktif radikal ortamdaki peroksitle birleşerek peroksit oluşturur.

Çoğalma:



Peroksit aynı yağ asidi zincirindeki ya da başka bir yağ asidi zincirindeki labil H atomunu kendine bağlayarak ya da başka bir aktif radikalle birleşerek stabil forma geçmeye çalışır. Peroksitin bir hidrojen atomuyla reaksiyona girmesiyle yeni bir aktif radikal oluşur. Böylece reaksiyon bir kez başladıktan sonra otokatalitik olarak devam eder. Peroksit molekülünün başka bir peroksitle, aktif radikalle ya da birleşmesi oksidasyonu sonlandırır. Bazı durumlarda oluşan aktif radikal peroksit oluşturmadan başka bir aktif radikalle birleşir ve stabilite kazanır.

Sonlanma:



İkinci Aşama: Gerek hidroperoksit bileşikleri gerekse peroksit içeren ve içermeyen dimerler ve oligomerler; tam anlamıyla stabil bileşikler olmadıklarından, birbirleriyle ve oksitlenmemiş diğer doymamış yağ asitleriyle reaksiyona girerek bir yandan büyük moleküllü polimerler ve kondense bileşikler ve siklik yapıda epidioksi bileşikler oluşturlarken diğer yandan da küçük moleküllü aldehit, keton, asit, alkol, hidrokarbon vb. bileşiklere parçalanırlar. Yemeklik yağların tat ve kokularının değişmesine, dolayısıyla bozulmasına, neden olan bu son ürünlerdir [50].

### **1.7. PEROKSİT SAYISI TAYİNİ**

Yağlarda bulunan aktif oksijen miktarının ölçüsüdür. 1 kg yağda bulunan peroksit oksijenin mili eşdeğer gram/kilogram olarak miktarına peroksit sayısı denir. Peroksit sayısı yağın havanın oksijeni, güneş ışığı ve ısının etkisiyle miktarı artan bir parametredir [51].

## 2. BİTKİSEL YAĞLARIN ELASTOMERLERDE KULLANIMI

Biyo bazlı yağlar, kauçuk veya plastik matristeki plastikleştirici olarak kullanılabilir. Geleneksel petrol plastikleştiricisine kıyasla, biyo-bazlı yağlar daha çevre dostu ve yenilenebilirdir. Araştırmacılar farklı polimer sistemlerinde çeşitli biyo-bazlı yağları incelediler.

Flanigan ve arkadaşları. [52], silika bazlı, 80/20 SBR/NR formülasyonlarının karışımları içinde yer alan hurma, keten tohumu, kaju fıstığı kabuğu sıvısı ve soya yağı dahil olmak üzere çeşitli biyo-bazlı yağları ve bunların yanı sıra alternatif bir biyo-türevi kauçuk, guayule. Çalışma biyo bazlı yağ içeren ürünün, geleneksel petrol yağları ile karşılaştırıldığında benzer mekanik özellikler sergilediğini göstermiştir. Ayrıca alternatif biyo-türetilmiş kauçuk ürünü, standart doğal kauçuk ile benzer özelliklere sahipti.

Wang ve arkadaşları. [53], EPDM'nin özelliklerini çeşitli miktarlarda transgenik soya fasulyesi yağı (TSO) ve parafin yağı (PO) ile karşılaştırmıştır. Sonuçlar, TSO'nun sertleştirme ajanı ile reaksiyona girdiğini ve plastikleştirme etkisinin PO'dan daha yüksek olduğunu gösterdi. Plastikleştiricinin miktarı 15 phr'ın altındayken, TSO-plastikleştirilmiş EPDM vulkanizat daha yüksek gerilme ve yırtılma mukavemetine, kopmada uzamaya, özütlemeye direncine ve termal stabiliteye, ancak PO-plastikleştirilmiş EPDM vulkanizatına kıyasla daha düşük Shore A sertliğine sahipti. Plastikleştirici miktarı 15 phr'nin üzerindeyken, TSO-plastikleştirilmiş EPDM'nin mekanik özellikleri düştü.

Kundu ve diğ. [54],[55],[56] bitkisel yağın karbon karası ile kauçuk arasındaki bağlanma etkisini inceledi. Karbon karası önce bitkisel yağ veya parafinik yağ ile ön işleme tabi tutuldu, sonra kauçuk ile karıştırıldı ve karşılaştırıldı. Bitkisel yağla muamele edilmiş dolgu kauçuğun fiziksel ve mekanik özellikleri muamele edilen parafinik yağla kıyasla geliştirilmiştir bitkisel yağ miktarı 3 phr altında olduğunda örnek. Karbon karası üzerindeki yağın tek tabakaları mikropplastikleştirme etkisine sahipti ve bir birleştirme maddesi olarak çalışabilir, bu nedenle karbon karası ve kauçuk arasındaki etkileşimi arttırabilir.

Dasgupta ve diğ. doğal olarak oluşan çeşitli işlem yağlarının ve geleneksel petrol işleme

yağlarının çeşitli fiziko-kimyasal özelliklerini karşılaştırmıştır. Doğal olarak oluşan ve petrol işleme yağları, doğal kauçuk bazlı bir kamyon lastiği sırt formülü ile birleştirildi. Mooney viskozitesi, reoloji özellikleri ve dolgu maddesi dispersiyonunu içeren işleme özellikleri karşılaştırıldı. Sonuçlar, doğal olarak oluşan bu yağların daha çevre dostu olduğunu ve geleneksel petrol yağlarının en iyi alternatif işleme yağları olabileceğini göstermiştir. Dasgupta ve diğ. aynı zamanda, neem yağı ve farklı lastik formülasyonlarında kurulanj yağı da dahil olmak üzere doğal olarak oluşan yağları incelemiştir [57], sonuçlar doğal olarak oluşan yağların daha iyi dolgu maddesi dağılımı sağlayabileceğini göstermiştir. Geleneksel aromatik yağlara kıyasla kullanım ömrü.

Nandan ve diğ. [58],[59], SBR ve NR sistemlerinde kauçuk tohumu yağları ve hindistancevizi yağları gibi biyo-bazlı yağları inceledi. Biyo bazlı yağlara sahip kauçuk daha iyi mekanik özellikler göstermiştir. Aromatik yağlı kauçuğa kıyasla çekme ve aşınma gibi. Araştırma, petrol yağlarını bu biyo bazlı yağlarla değiştirme imkanı gösterdi. Petrović ve ark. 48, NR/SBR kompozisyonlarında plastikleştirici olarak kullanılan farklı molekül ağırlıklarına sahip polimerize soya fasulyesi yağlarını inceledi. Araştırma, NR/SBR bileşimlerinde plastikleştirici olarak kullanılan farklı molekül ağırlıklarına sahip polimerize edilmiş soya fasulyesi yağlarına odaklanmıştır. Elastomerler, naftenik yağ, saf soya fasulyesi yağı ve farklı molekül ağırlıklarına sahip polimerize soya fasulyesi yağları ile genişletildi, ardından özellikler karşılaştırıldı. Polimerleştirilmiş soya fasulyesi yağı uzatılmış kauçuğunun, naftenik işlem yağı uzatılmış kauçuğuna kıyasla mekanik ve dinamik özelliklerde minimal farklar verdiği bulunmuştur.

Joseph ve arkadaşları. [60], kauçuk bileşiklerinde epoksitlenmiş kauçuk tohumu yağını inceledi. Akrilonitril bütadien kauçuğu (NBR), kauçuk tohumu yağı (RSO), çeşitli seviyelerde epoksitlenmiş RSO (ERSO) ve dioktil fitalat (DOP) ile yumuşatıcı olarak birleştirildi, özellikleri karşılaştırıldı. Sonuçlar, NBR'deki ERSO'nun daha iyi aşınma direnci verdiğini, gerilme mukavemeti ve yırtılma mukavemetinin plastikleştirici olarak DOP içeren vulkanizatlarla karşılaştırılabilir olduğunu göstermiştir. ERSO, NBR için daha az sızıntı yapabilir ve düşük uçucu plastikleştirici olarak kullanılabilir.

Biyo bazlı plastikleştiriciler kauçuk üreticileri tarafından da incelenmiştir, soya yağı gibi biyo-bazlı plastikleştiriciler üzerindeki patentlerin sayısı gösterilmiştir. ABD patenti 8034859'da bir kauçuk, bir petrol yağı ve bir biyo-bazlı yağın (soya yağı) bir yağ harmanını ve bir dolgu maddesinden oluşan bir 16 kauçuk bileşimi talep edildi; petrol

yağı [61]. Soya yağı hidroksil işlevsiz, hidroksil işlevli veya her ikisinin kombinasyonları olabilir. Çoğu örnek kabul edilebilir özellikler sergilemiştir.

Recker ve arkadaşları. [62], taşıt hava ile şişirilmiş lastikler, emniyet kemerleri, kayışlar ve hortumlar için bir lastik karışımı talep etti. Kauçuk karışımı, bir kauçuk, bir dolgu maddesi ve bir yumuşatıcı içermekte olup, yumuşatıcı, 76/769/EEC Direktifine göre polisiklik aromatik içermez ve yumuşatıcı için karbon kaynağı, fosil olmayan kaynaklardan gelir. Örnekler, aromatik işleme yağının çevre dostu biyo-bazlı işlem yağları ile değiştirilmesinin kauçuk karışımlarının özelliklerini etkilemediğini göstermiştir.

Wilson [63], petrol bazlı olmayan yağlara sahip bir kauçuk bileşimi talep etti. Petrol bazlı olmayan yağ, geleneksel işlem yağlarının yerini alabilir ve genel olarak ve özellikle ayakkabı uygulamalarında kauçuk bileşimlerinde kullanılabilir. Kalıplanabilir kauçuk bileşimi, doğal kauçuk, sentetik kauçuk, bir kürleme ajanı, bir silika dolgu maddesi ve 5 phr veya daha az bir seviyede mevcut olan petrol dışı bir yağdan oluşan bir kauçuk reçinesi içermiştir. Örnekler, bitkisel yağların, silis dolgulu kauçuk bileşimlerinde geleneksel petrol işleme yağlarının yerini alabileceğini göstermiştir.

Thompson ve Saintigny [63], bütadien kauçuğu ve stiren-bütadien kauçuğunu içeren bir lastik sırtı bileşimi talep etmiştir. Kauçuk bileşimi ayrıca yüksek bir Tg plastikleştirici reçine ve bir bitkisel yağ içermiştir. Test sonucu, çeşitli ayçiçeği yağı olan lastik kauçuğunun yuvarlanma direncinde önemli bir artış olduğunu ve kontrol örneğine kıyasla daha iyi ıslak, kuru ve kar kavrama özellikleri. ABD patenti 733569254'te, bir lastik sırtı oluşturmak için kullanılabilen çapraz bağlanabilir veya çapraz bağlanmış bir kauçuk bileşimi talep edildi. Bir veya daha fazla dien elastomerine ve plastikleştirici. Plastikleştirici, petrol yağları ve ayçiçeği yağı gibi doğal yağlardan oluşuyordu. Doğal yağlar içeren numune, kontrol numunesine kıyasla kuru veya nemli zeminde daha iyi bir tutuşa sahipti.

Soya yağı gibi bitkisel yağlar diğer biyo-malzemelerle karıştırılabilir ve kauçukta çevre dostu bir plastikleştirici olarak kullanılabilir. Herberger ve ark. bir lastik bileşenini ve bir nişasta / plastikleştirici ağırlık oranı 0,5/1 olan bir kauçuk bileşimi (100 phr), 3 ila 20 phr soya yağı, 3 ila 20 phr nişasta / plastikleştirici kompozitini içeren lastikleri talep etmişlerdir. 5/1'e, oranında birleştirme maddeleri ve dolgu maddeleri karışımı oluşturmuştur. Örnek, soya fasulyesi yağı ve nişasta / plastikleştirici kompozitin

kombinasyonunu içermektedir. Bitkisel yağdan türetilmiş plastikleştirici, PVC (Poli vinil klorür) gibi termoplastiklerde de kullanılabilir.

Benecke ve ark. [64], ağırlıkça 100 kısım PVC reçine ve ağırlıkça 10 ila 230 kısım plastikleştirici içeren plastikleştirilmiş bir vinil klorür (PVC) bileşimi talep etti. Plastikleştirici plastikleştirici, bir bitkisel yağdan türetilmiş bir yağ asidi ürününü içermiştir ve doymamış yağ asitleri esas olarak bir monool veya bir polyol ile tamamen esterleştirilmiştir ve sonra tamamen epoksitleştirilmiştir. Bağlı içeren kontrol numunesine kıyasla benzer bir fiziksel özellik sergilediğini gösterdi.

Önceki çalışmalar, biyo-bazlı plastikleştiriciler içeren polimer matrislerinin, petrol plastikleştiricileri içeren polimer matrislere kıyasla benzer mekanik özellikler verebileceğini göstermiştir. Bununla birlikte, çoğu araştırma, virgin bitkisel yağları herhangi bir değişiklik yapmadan doğrudan kullanmıştır ve kauçuk ürünlerdeki bitkisel yağların içeriği genellikle 20 phr'den düşüktür. Ayrıca, norbornylized uygulaması hakkında bir rapor yoktu. kauçuktaki soya fasulyesi yağı. Sertleşme esnasında yağlar ve küratörler arasındaki reaksiyon kauçuk sistematik olarak çalışılmadı. Önceki çalışmalarda kopma uzaması gibi lastik lastiklerinin özelliklerinde bazı iyileşmeler olduğu iddia edilse de. Hem gerilme dayanımı hem de kopma uzamasında büyük bir artış bildirilmemiştir. Bu nedenle, geleneksel petrol yumuşatıcılarının yerini almak için SBR matrisinde norborilleşmiş soya yağı kullanımının incelenmesi gereklidir. Çalışma, lastik kauçuğunda kullanım amacı ile gelecekte kullanılmak üzere modifiye edilmiş soya fasulyesi yağının daha iyi anlaşılmasını sağlayacaktır.

Wang ve diğ. EPDM'nin özelliklerini çeşitli miktarlarda transgenik soya fasulyesi yağı (TSO) ve parafin yağı (PO) ile karşılaştırdı. Sonuçlar, TSO'nun PO'dan daha yüksek plastikleştirme etkisine sahip olduğunu göstermiştir. Plastikleştirici miktarı 15 phr'nin üzerindeyken, TSO-plastikleştirilmiş EPDM'nin mekanik özellikleri düşmüştür [65].

I N Indrajati ve I R Dewi, doğal kauçuk (NR), etilen propilen dien monomer (EPDM) ve nitril bütadien kauçuk (NBR) üzerindeki yumuşatıcı olarak hint yağı (MACO) kullanımı ile reolojik, sertleşme ve şişme özelliklerini incelemiştir. Kauçukların her birine 5 phr olarak plastikleştirici eklenmiştir. Sonuçlar, MACO ile plastikleştirilmiş kauçuğun (NR/EPDM/NBR), geleneksel plastikleştiricilere benzer akış karakteristiği verdiğini gösterdi. MACO, daha yüksek  $t_{90}$  ile teyit edilen yavaş sertleşme sergiledi, fakat yanma güvenliği aynı büyüklükte idi. MAH yüklemesi akış özelliklerini ve kür

oranını azaltma eğilimindeyken, kavurma süresi ( $ts_2$ ) bağımsızdı [66].

Zhao Wang ve arkadaşları; Etilen propilen dien monomer (EPDM) kauçuğu için yeşil/yenilenebilir bir plastikleştirici olarak hurma yağını (PMO), yaygın olarak kullanılan petrol bazlı parafin yağı (PO) yerine kullanarak incelenmiştir. Sonuçlar, PMO'nun EPDM kauçuğunun işlenmesi ve mekanik özellikleri üzerindeki performansının/etkisinin PO'nunkine benzer/karşılaştırılabilir olduğunu, PMO'nun daha düşük maliyetle yenilenebilir olduğunu göstermiştir. Bu nedenle, PMO, EPDM kauçuğu için PO'nun yerini alabilecek düşük maliyetli bir yeşil plastikleştirici olacaktır [67].

### 3. MATERİYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. MATERİYAL

##### 3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

- Bitkisel yağ (Fındık Yağı, Ayçiçek Yağı, Keten Tohumu Yağı, Mısır Özü Yağı)  
Kloroform  $\text{CHCl}_3$
- EPDM ((Mooney Viscosity (ML1+4,125°C) 81,ENB Content 8,9 (Wt.%) Ethylene Content (Wt.%) 58)
- Karbon Siyahı (İyot Adsorpsiyon Numarası, gl / kg 43+-6, Yağ Emme No. [OAN]  $\text{cm}^3 / 100\text{g}$  121)
- Parafinik Yağ (Parlama Noktası 246-300 C, Viskozite İndeksi 90-110 VI)
- Beyaz Dolgu
- Kükürt ve Hızlandırıcılar (MLPC Firmasından temin edilmiştir)
- Aktif Çinko Oksit ve Stearik Asit
- Asetik Asit
- Doymuş Potasyum İyodür
- %1 lik Nişasta Çözeltisi
- 0,01 N Sodyum Tiyosülfat Çözeltisi

##### 3.1.2. Kullanılan Cihazlar

- HEIDOLPH MR HEI markalı olup; Bitkisel yağların saflaştırma işleminde kloroform çözücüsü ile karışım oluşturmada kullanıldı.



Şekil 3.1. Heidolph mr hei.

- Buchi Rotavapor R-300 Evaporasyon Sistemi; Kloroform çözücünün Bitkisel yağlardan ayırma işlemi için kullanıldı.



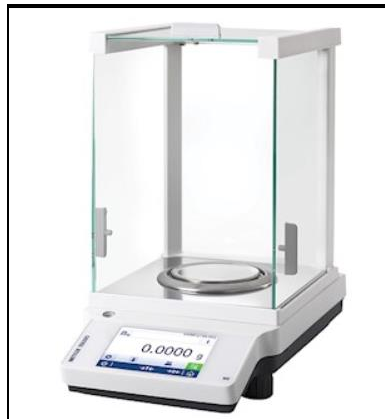
Şekil 3.2. Buchi rotavapor R-300 evaporasyon.

- Bareiss dijital sertlik ölçümü test cihazı- Test plakaların sertlik ölçümünde kullanılmıştır.



Şekil 3.3. Bareiss dijital sertlik cihazı.

- Mettler Toledo ME204TE-Yoğunluk ölçmede kullanılmıştır.



Şekil 3.4. Toledo ME204TE.

- TGA Q500- Mineral yağın ve Bitkisel yağların, Malzemelerin kütlesinin sıcaklığa bağlı olarak analizinin yapılması için kullanılmıştır.



Şekil 3.5. TGA Q500.

- Alpha MDR 2000 cihazı; Rheometre testleri ile yapılmıştır.



Şekil 3.6. Alpha MDR 2000.

- Pres-Test plakaları oluşturulması işleminde kullanılmıştır.



şekil 3.7. Kompresyon presi.

- ZwickRoell 2010; Kopma mukaveti ve kopma uzaması testlerinde kullanılmıştır.



şekil 3.8. ZwickRoell 2010.

- Kalıcı deformasyon; zel retim aparat kullanılmıştır.



şekil 3.9. Kalıcı deformasyon test aleti.

- Carter 1,5 lab mikseri-Kauçuk hamuru karışım hazırlama işleminde kullanılmıştır.



Şekil 3.10. Carter 1,5 lab mikseri.

- Etüv Nüve marka olup, kalıcı deformasyon testlerinde kullanılmıştır.



Şekil 3.11. Nüve etüv.

## 3.2. YÖNTEM

### 3.2.1. Bitkisel Yağların Otoksidasyon İçin Hazırlanması

Çalışmada kullanılan rafine yağları marketlerden temin edilmiştir. Deney modellemesi yapılırken, oksidasyonu etkileyen temel parametre olan; yağ asidi kompozisyonu ele alınmıştır. Yağ asidi kompozisyonundaki farklılıkların etkisini gözlemlemek amacıyla, farklı doymuşluk oranına sahip içersinde bulunan tüm bileşenlerinden ayrılmış 4 çeşit yağ kullanılmıştır; Mısır özü yağı , ayçiçek yağı , fındık yağı ve keten tohumu yağı .

Çizelge 3.1. Bitkisel yağların yağ asitleri bileşimi.

| Yağ           | Yağ asitleri (%)      |                    |                       |                        |
|---------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|------------------------|
|               | Palmitik asit (C16:0) | Oleik asit (C18:1) | Linoleik asit (C18:2) | Linolenik asit (C18:3) |
| Fındık Yağı   | 5                     | 78                 | 11                    |                        |
| Mısırözü Yağı | 10                    | 34                 | 48                    | 1                      |
| Ayçiçek Yağı  | 6                     | 46                 | 40                    |                        |
| Keten Yağı    | 6                     | 40                 | 12                    | 34                     |

Doygunluk derecesi, oksidasyon oranını belirlemek için en önemli faktörlerden biridir. Dolayısıyla, daha fazla sayıda çift bağa sahip yağlar (Çizelge 3.2’de) oksidasyona karşı daha hassastır [68].

Çizelge 3.2. Yağ asitlerinin oksidasyon oranları.

| Yağ asitleri (%) | Asit kodu | Oksidasyon oranı |
|------------------|-----------|------------------|
| Palmitik asit    | C16:0     | 1                |
| Oleik asit       | C18:1     | 100              |
| Linoleik asit    | C18:2     | 1200             |
| Linolenik asit   | C18:3     | 2500             |

Rafine edilmiş bitkisel yağlar 800 ml beher kullanılarak ölçümleri yapıldı. Hassas terazi ile ağırlık ölçümleri yapılmıştır. Her bir yağ numunesi 800 ml olacak şekilde, 2 cm\*30 cm\*45 cm ölçülerinde hazırlanmış cam kaplara aktarıldı. Numune bitkisel yağlar, çalışmanın temel noktası olan otoksidasyon işleminin gerçekleşmesi için ışıık, sıcaklık ve oksijen varlığı olan ortama bırakılmıştır. Numuneler 15, 45, 90 gün süreli otoksidasyona maruz bırakılmıştır.



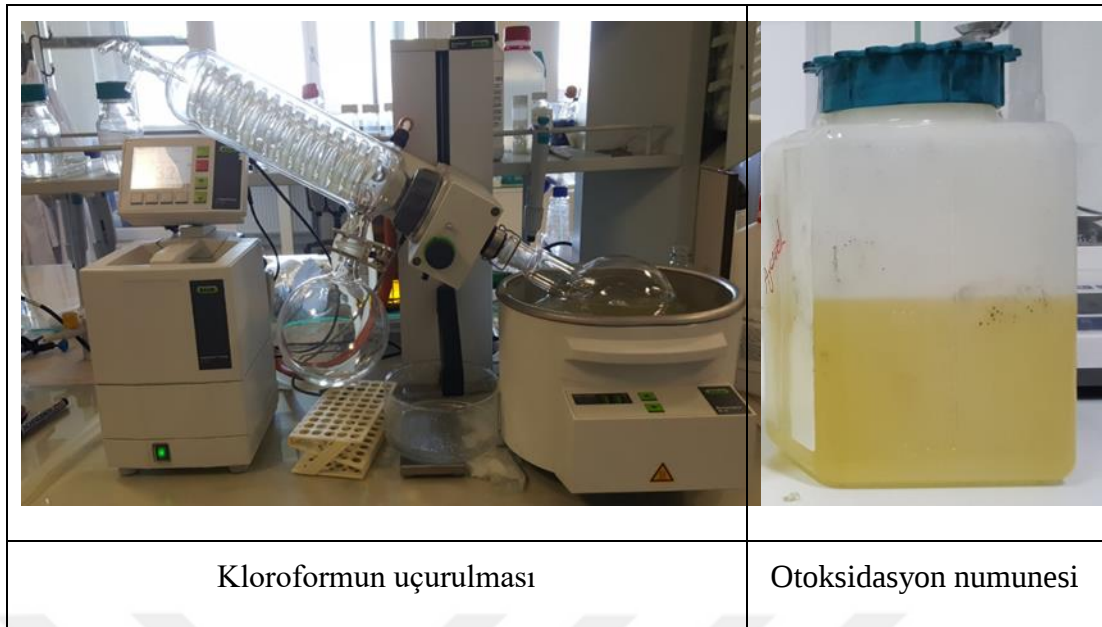
Şekil 3.12. Otoksidasyon olmuş bitkisel yağ.

### 3.2.2. Oto-Oksidasyon İçin Hazırlanan Bitkisel Yağların Saflaştırılması ve Jel-Sıvı Ayrımının Yapılması

Otoksidasyona maruz bırakılan yağ numunelerinin muhafaza edildiği cam kaplar açık halde bekletildiğinden dolayı saflaştırma işlemi yapıldı. Saflaştırma işlemi için çözücü olarak kloroform kullanıldı. Numuneler 800 ml beherlere kloroform ile karışım oluşturuldu. Saflaştırma için yağ içerisinde bulunan yabancı maddeler süzgeç kağıdı kullanılarak temizlendi. Kloroform + bitkisel yağ karışımından kloroformun ayırıştırma işlemi yapıldı. Burada öncelikle evaporasyon ile kloroformun 35°C de yoğunlaştırılarak karışımdan ayırıştırılması yapıldı. Yapılan çalışma neticesinde kloroformun tamamının yağdan alınamadığı görüldü. Daha sonra numune temiz kullanılmamış cam kaplara aktarıldı. Numuneler kapalı ortamda ve yüzeyi açık olacak şekilde kloroformun yağdan ucması için ort. 24 saat bekletilmiştir. Belirtilen sürenin tamamlanması ile numune tekrar kontrol edilmiştir yapılan ölçüm ve kloroformun keskin kokusunun olmadığı görüldü. Elde edilen otokside olmuş yağ numuneleri kapalı kutulara aktarıldı, karanlık ortamda bırakıldı.



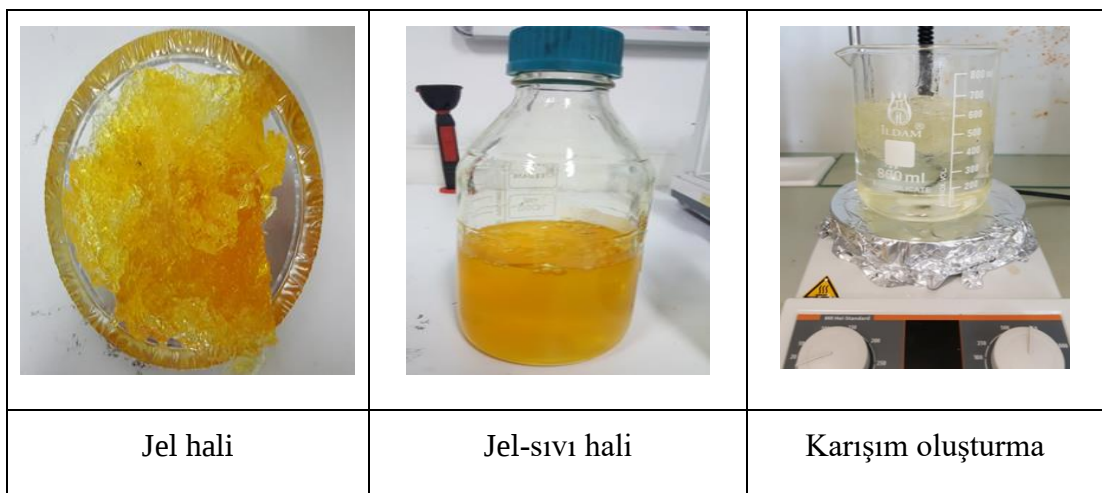
Şekil 3.13. Otoksidasyon olmuş yağların saflaştırılması-a.



Şekil 3.14. Otoksidasyon olmuş yağların saflaştırılması-b.

### 3.2.3. Bitkisel Yağların Jel Kısımının Ayırıştırılması

Bitkisel yağların 15, 45, 90 gün otoksidasyonu ile oluşan jel (katı partikül) kısmı ile sıvı kısmının ayırıştırılması yapıldı. Bu ayırımın yapılmasının nedeni kauçuk formülasyonunda ayrı olarak ve oransal miktarlarda numuneler kullanılmasıdır. Öncelikle uygun çözücü olan kloroform ile karışım oluşturuldu. Karışımın homojen olması için manyetik karıştırıcı kullanıldı. Karışımlar süzgeç kağıdı kullanılarak hem yabancı maddelerden hemde çözünmeyen partiküllerin ayırma işlemi yapılmıştır. Bu işlem jel ve sıvı kısım için ayrı ayrı yapılmıştır. Kauçuk formülasyonunda jel, jel+sıvı ve sıvı kısımlar farklı örnekleme yapılarak test sonuçları değerlendirilmiştir.



Şekil 3.15. Otoksidasyon sonucu oluşan partikül-sıvı ayırımının gösterimi.

### 3.2.4. Bitkisel Yağların Peroksit Tayini

250 ml erlene 2 gr bitkisel yağ numuneleri tartıldı. Üzerine 10 ml kloroform konularak erlen iyice çalkalandı ve yağın kloroformda çözünmesi sağlandı. Daha sonra oluşan karışım içerisine reaksiyonun gerçekleşmesi için 15 ml asetik asit eklendi ve erlen hızlıca çalkalandı. Elde edilen çözeltiye 1 ml taze doymuş potasyum iyodur çözeltisi ilave edildi ve elde edilen çözelti bekletilmeden karanlık bir ortama alındı. Karanlık ortamda 5 dk bekletilen çözeltiye süre sonunda reaksiyonu durdurmak için bekletilmeden 75 ml saf su eklendi. Elde edilen çözeltiye indikatör olarak 1/1 lik nişasta çözeltisi damlatıldı. Çözelti rengi siyaha döndü. Çözelti, rengi beyaz olana kadar 0,01 N sodyum tiyosülfat ile titre edildi. İşlem bittikten sonra 1/2 peroksit tayini deneyi ile peroksit miktarları bulundu.

Otoksidasyon sonunda elde edilen polimerik yağ asit peroksitleri, %2 den daha az çapraz bağ yoğunluğuna sahip viskoz sıvılardır.

### 3.2.5. Karışım Hazırlama

Kauçuk hamurlarının hazırlanmasında ilk basamak karıştırma işlemidir. Karıştırmanın gayesi, kauçuk karışımına ilâve edilen bütün katkı maddelerinin homojen bir kitle haline sokulmasıdır. İlâve edilen bütün bileşenlerin en az değişiklikle kauçuk karışımını oluşturması gerekir.

Çizelge 3.3. EPDM Kauçuk formülasyonu.

| EKTRUZYON HAMURU                  | Seri | AL01 | AL02 | AL03 | AL04 | AL05 | AL06 | AL07 | AL08 | AL09 | AL10 | AL11 | AL12 | AL13 | AL14 | AL15 | AL16 |
|-----------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| EPDM                              | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  |
| Karbon Siyahı+Beyaz Dolgu         | 191  | 191  | 191  | 191  | 191  | 191  | 191  | 191  | 191  | 191  | 191  | 191  | 191  | 191  | 191  | 191  | 191  |
| Parafinik Proses Yağı             | 34,5 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Fındık Yağı                       |      | 34,5 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Fındık 15 gün                     |      |      | 34,5 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Fındık 45 gün                     |      |      |      | 34,5 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Fındık 90 gün                     |      |      |      |      | 34,5 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Mısır Yağı                        |      |      |      |      |      | 34,5 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Mısır 15 gün                      |      |      |      |      |      |      | 34,5 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Mısır 45 gün                      |      |      |      |      |      |      |      | 34,5 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Mısır 90 gün                      |      |      |      |      |      |      |      |      | 34,5 |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Ayçiçek Yağı                      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 34,5 |      |      |      |      |      |      |      |
| Ayçiçek 15 gün                    |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 34,5 |      |      |      |      |      |      |
| Ayçiçek 45 gün                    |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 34,5 |      |      |      |      |      |
| Ayçiçek 90 gün                    |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 34,5 |      |      |      |      |
| Keten Yağı                        |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 34,5 |      |      |      |
| Keten 15 gün                      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 34,5 |      |      |
| Keten 45 gün                      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 34,5 |      |
| Keten 90 gün                      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 34,5 |
| Kimyasallar (ZnO+Stereak asit vb) | 13,5 | 13,5 | 13,5 | 13,5 | 13,5 | 13,5 | 13,5 | 13,5 | 13,5 | 13,5 | 13,5 | 13,5 | 13,5 | 13,5 | 13,5 | 13,5 | 13,5 |
| Kükürt ve Akseleratör             | 7    | 7    | 7    | 7    | 7    | 7    | 7    | 7    | 7    | 7    | 7    | 7    | 7    | 7    | 7    | 7    | 7    |
|                                   | 346  | 346  | 346  | 346  | 346  | 346  | 346  | 346  | 346  | 346  | 346  | 346  | 346  | 346  | 346  | 346  | 346  |

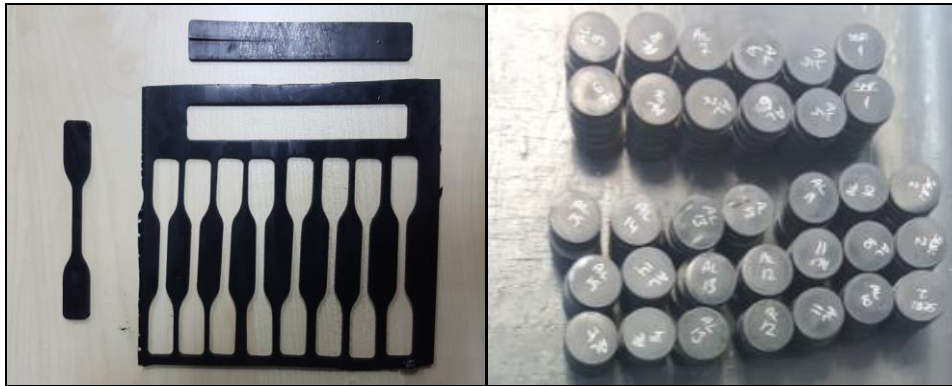
#### 3.2.5.1. EPDM Kauçuk Karışımı Hazırlanması

Uygulamanın birinci aşamasında EPDM kauçuk hamurunda ilk dört karışımın hazırlanması için rafine edilmiş bitkisel yağlar kullanılmıştır. Daha sonraki ikinci aşamada ise otoksidasyona maruz bırakılan bitkisel yağlar ile aynı formüllerle karışımların hazırlanması tekrarlanmıştır.

Her bir karışım, Çizelge 3.2’de belirtilen karışım formülleri esas alınarak laboratuvar açık milinde hazırlanmıştır. İlk olarak formül içerisinde bulunan değişken olmayan hammaddeler hassas terazide ölçümler yapılmıştır. Referans hamur formülasyonunda parafinik yağ kullanılarak hamur karışımı oluşturuldu. Daha sonra bitkisel yağlar ve oto-oksidasyon olmuş yağların formüle uygun olarak ölçümlerde karışımlar hazırlanmıştır. Karışımlar 1,5 lt lik laboratuvar mikserinde karışımın hamur haline gelmesi sağlandı. Kauçuk hamuru karışımları laboratuvar banburisinde hazırlanıp, laboratuvar milinde hamur plakaları yapılmıştır. Plaka halindeki hamurların vulkanizasyon işlemi için proses parametrelerine uygun olarak bir hidrolik preste pişirilmiştir. Test yapılacak numuneler plaka ve disk şeklinde hazırlanmıştır.

#### 3.2.5.2. Test Plakalarının Hazırlanması

Kompresyon makinesinde 2 mm kalınlığında 220 mm x 220 mm boyutunda metal kalıba alınarak 160°C sıcaklıkta, 150 bar basınçta, 1200 saniye süre ile plakalar hazırlandı. Hazırlanan karışımdan pres makinesinde 6 mm kalınlığında 30 mm çapında olan kalıba alınarak belirtilen sıcaklık, basınç ve sürede vulkanizasyonu yapılmıştır.



Şekil 3.16. Hazırlanan test plakalarının gösterimi.

### 3.2.5.3. Kauçuk hamurlarına uygulanan testler

#### *Money Viskozite Test*

ASTM D1646 normuna göre 100°C (1+4) mooney testi yapılmıştır. Standartta belirtilmiş olan miktarlar (30 +/- 0,3 gr) üzerinden numuneler kesilerek testler gerçekleştirilir ve test sonuçları mooney cinsinden verilir. Bu testte numune cihaza yerleştirildikten sonra 1 dakika boyunca veri alınmadan ön ısıtma gerçekleştirilir ve sonraki 4 dakikalık süre boyunca ölçümler kaydedilir.

Ölçüme ilk başlandığı andaki vizkozite değeri ve 4. dakikanın sonundaki vizkozite değeri kaydedilir.

Init: 1 dakikalık ön ısıtma süresinden hemen sonra okunan vizkozite değeridir.

M<sub>L</sub>: Minimum viskozite değeridir.

M<sub>H</sub>: 4 dakika boyunca vizkozite değeri değişkenlik göstermektedir. Bu vizkoizite değerlerinin ortalama değeri olarak alınır.

#### *Mooney Scorch Testi*

ASTM D1646 standardına uygun olarak 121°C de 20 dk. süre ile yapılmıştır. Standartta belirtilmiş olan miktarlar (30 +/- 0,3 gr) üzerinden numuneler kesilerek testler gerçekleştirilir. Mooney Scorch değeri malzemenin pişme kinetiği ile ilgili aşağıdaki bilgileri verir.

MM : Test süresince vizkozitenin en düşük olduğu değerdir. Mooney viskozitedir.

t<sub>5</sub> : tork farkının minin değerinin %5 fazlasına ulaşmak için geçen süre (dk).

t<sub>35</sub> : tork farkının minin değerinin %35 fazlasına ulaşmak için geçen süre (dk).

R<sub>h</sub> :Pişme oranı olarak bilinir. MM / t<sub>35</sub> – t<sub>5</sub> bağıntısıyla ifade edilir. Birimi MU/dk dır.

tR<sub>h</sub> : Test süresini

#### *Rheometre Testi*

ASTM D5289 / ISO 6502 standartına uygun olarak yapılmıştır.

Kauçuk karışımların pişme ve akış özellikleri rheometre cihazı kullanılarak belirlenmektedir. Belirli bir sıcaklık, salınım gerilimi ve salınım frekansında zamana karşı tork değişimi kayıt edilerek malzemenin pişme eğrisi çıkarılır.

Eğri üzerinde kritik noktalar cihazın yazılımı yardımıyla belirlenerek aşağıda belirtilen özellikler saptanabilmektedir.

M<sub>L</sub>: Testin gerçekleştirildiği noktadaki en düşük vizkozite değeridir.

$M_H$ : Pişmenin %100 olduğu noktadaki tork değeridir. Bu noktanın zaman eksenindeki iz düşümü pişmenin tamamlandığı süredir.

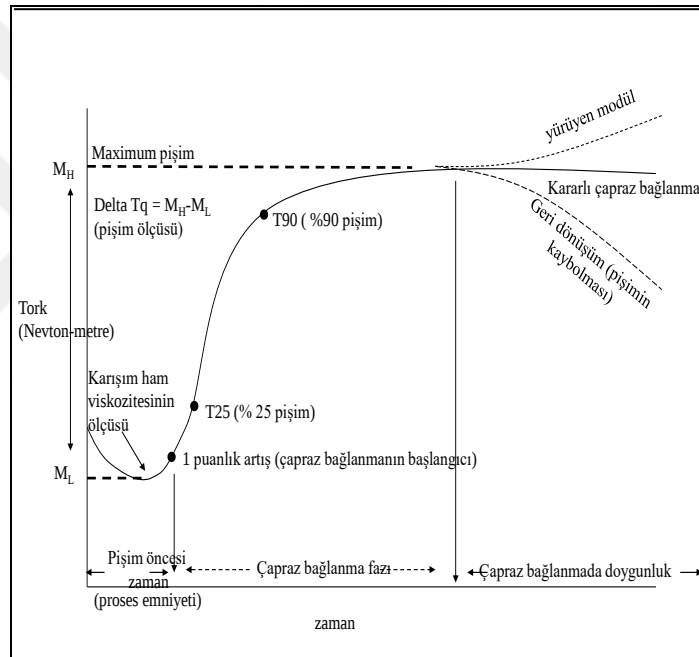
$t_{s2}$ : Malzeme çapraz bağlanmaya başlayana kadar geçen süre olarak tanımlanır.

$t_5$  :  $M_H$ 'a ulaşmak için geçen sürenin %5'idir.

$t_{35}$  :  $M_H$ 'a ulaşmak için geçen sürenin %35'idir.

$t_{50}$  :  $M_H$ 'a ulaşmak için geçen sürenin %50'sidir.

$t_{90}$  :  $M_H$ 'a ulaşmak için geçen sürenin %90'ıdır. Bu süre uygun pişme süresi olarak tanımlanmıştır. Malzeme %90 oranında pişmesi, kalıptan çıkarıldıktan sonra ortam sıcaklığına ulaşana kadar bir miktar daha pişmeye devam edeceği %100 pişme derecesine ulaşacağı kabulüne dayanır.



Şekil 3.17. Vulkanizasyon eğrisi.

#### 3.2.5.4. Plaka ve Disklere Uygulanan Testler

##### Yoğunluk Testi

Ölçümler DIN 53 479 veya TS 2827 standardına göre yapılmıştır. Yaklaşık 2,5 gr ağırlığında numunelerin serbest ve su içerisindeki ağırlıklarından yola çıkılarak yoğunluk değerleri hesaplanmıştır.

##### Kalıcı Deformasyon Testi

Kalıcı deformasyon özelliği belli bir gerilim, sıcaklık ve süre sonunda oluşan şekildeki kalıcı değişiminin ilk boya oranıdır. DIN 53 517 veya TS 4595 standardına göre

yapılmıştır. Numune boyutları 29,0 +/- 0,5 mm apında ve 12,5 +/- 0,5 mm olarak belirlenmiştir. 3 adet numunenin ölçüleri kayıt edilir. Numuneler kalıcı deformasyon test aparatına yerleştirilir ve %25 oranında sıkıştırılarak 100°C etüvde 22 saat bekletilir. Test sonucunda numuneler test aparatından çıkarılır oda sıcaklığına gelmesi için yarım saat bekletilir. Yarım saat sonra kalınlıklar tekrar ölçülerek kayıt edilir ve 3 adet numunenin ölçüm sonuçlarının ortalaması alınmıştır.

#### *Çekme-Kopma Testi*

DIN 53 504 veya TS 1967 standardına uygun olarak çekme deneyi yapılmıştır. Elastomer malzemelerin çekme kuvveti, belirli bir % uzamada çekme gerilmesi, ve kopma uzamasını ölçmek etmek için uygulanan bir deneydir.

Burada;

$\sigma$  max: Çekme dayanımı (kg/cm<sup>2</sup>)

F max: Uygulanan en yüksek kuvvet (Kg)

Ao: Başlangıç kesitidir (cm<sup>2</sup>).

Kopma uzaması, kopma anında malzemenin boyunun testin başlangıcındaki boyuna oranıdır.

#### *Sertlik Test*

Sertlik testi TS ISO 48 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Sertlik testinde kauua belirli bir geometrisi ile temas edecek yüzeyin kuvvet ve kauuk içerisinde ilerlediği mesafe ölçülmektedir. Shore A ve (international rubber hardness degree) IRHD birimleri kullanılmıştır.

#### *TGA/DTA Analizler*

Termogravimetrik analiz 30 -120°C arasında kütle değişiminin sıcaklık ile ilişkisi incelenmiştir.

Isıtma hızı: 20°C/dk

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

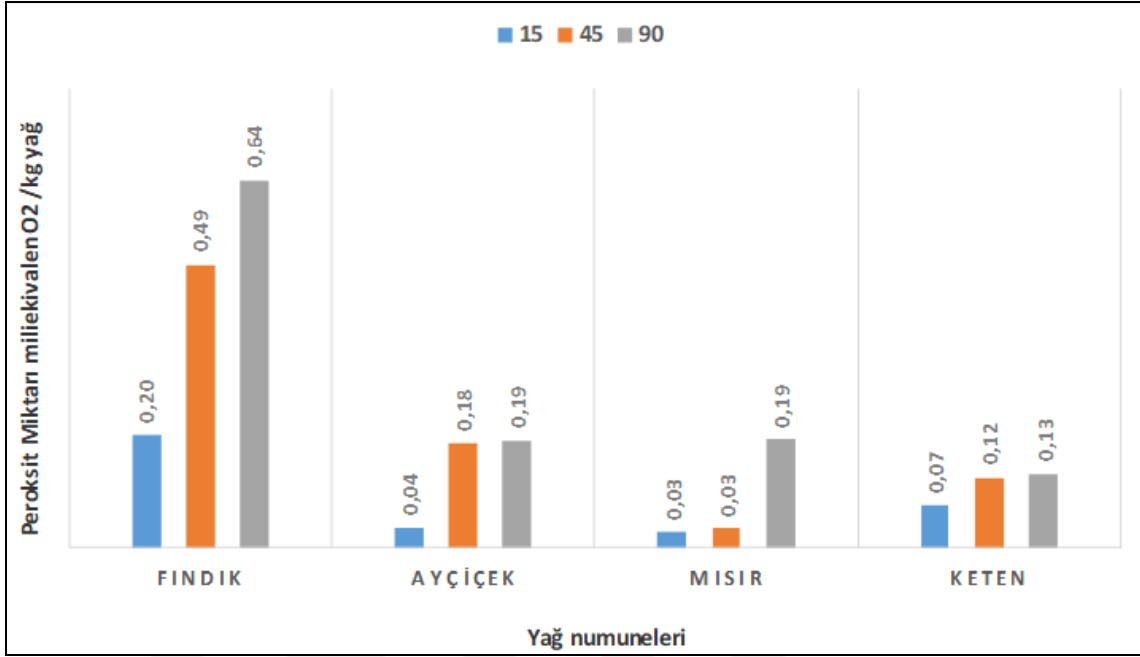
Bu çalışmada; Rafine edilmiş bitkisel yağların, otoksidasyon olmuş bitkisel yağların formülasyonda belirtilen oranlar ile EPDM hamur karışımlarında petrol bazlı yağların yerine kullanılarak fiziko-mekaniksel özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Vulkanizasyon olmamış hamur üzerine rheometre, mooney scorch ve mooney viskozite testleri yapılmıştır. Vulkanizasyon olmuş disk ve plakalara yoğunluk, kalıcı deformasyon, sertlik, çekme-kopma ve çapraz bağ yoğunluk testleri yapılmıştır. Ayrıca otoksidasyon olmuş yağların peroksit oranları da incelenmiştir. TGA yöntemi ile örneklerin sıcaklığa karşı kararlılıkları incelenmiştir.

### 4.1. BİTKİSEL YAĞLARIN OTOKSİDASYONU SONUCU PEROKSİT ORANLARININ İNCELENMESİ

Yağ numunelerinin 15, 45 ve 90 günlük otoksidasyonunda fındık yağının peroksit miktarının diğer yağlara göre daha fazla artış gösterdiği ölçülmüştür. Ayçiçek ve Mısırözü yağının 90 gün sonundaki peroksit miktarları yakın değerdedir.

Çizelge 4.1. Otoksidasyon sonucu yağların peroksit değerleri.

| Yağlar            | Fındık Yağı |        |        | Mısırözü Yağı |        |        | Ayçiçek Yağı |        |        | Keten Yağı |        |        |
|-------------------|-------------|--------|--------|---------------|--------|--------|--------------|--------|--------|------------|--------|--------|
| Otoksidasyon Günü | 15 gün      | 45 gün | 90 gün | 15 gün        | 45 gün | 90 gün | 15 gün       | 45 gün | 90 gün | 15 gün     | 45 gün | 90 gün |
| Peroksit Değeri   | 0,20        | 0,49   | 0,64   | 0,02          | 0,03   | 0,19   | 0,04         | 0,18   | 0,19   | 0,07       | 0,12   | 0,13   |



Şekil 4.1. Yağ numuneleri peroksit değerleri.

## 4.2. KARIŞIM HAZIRLAMA

Kauçuk karışımı, bitmiş üründen istenilen özelliklerin sağlanabilmesi için uygun kauçuk (polimer) ve hammaddeler ile katkı maddelerinin seçilebilmesi ve birbirleriyle karıştırılması işlemidir.

### 4.2.1. Laboratuvar Tipi Mikserde Karışım Hazırlama

EPDM kauçuk karışımı hazırlamak için, ilk olarak kauçuk ikinci olarak dolgu maddeleri olan karbon siyahı ve bitkisel yağ daha sonra aktivatör kimyasalları ve en son olarak akseleratör kimyasalları reçetede belirtilen miktarlarda karışımları homojen olmak üzere silindir karıştırıcıya alınmıştır. Silindir karıştırıcıda 30 dk. boyunca karışımı sağlanmıştır. Karışımda parafinik yağ yerine kullanılan bitkisel yağ karışımın tamamen homojen yani pürüzsüz bir görüntü sağlanamadığı görülmüştür. Parafinik yağ kullanıldığında homojen bir karışım oluşmakta iken bitkisel yağda homojen olmayan pürüzlü bir karışım oluşmuştur.

### 4.3. TEST SONUÇLARI

#### 4.3.1. Pişmemiş Hamur Testleri

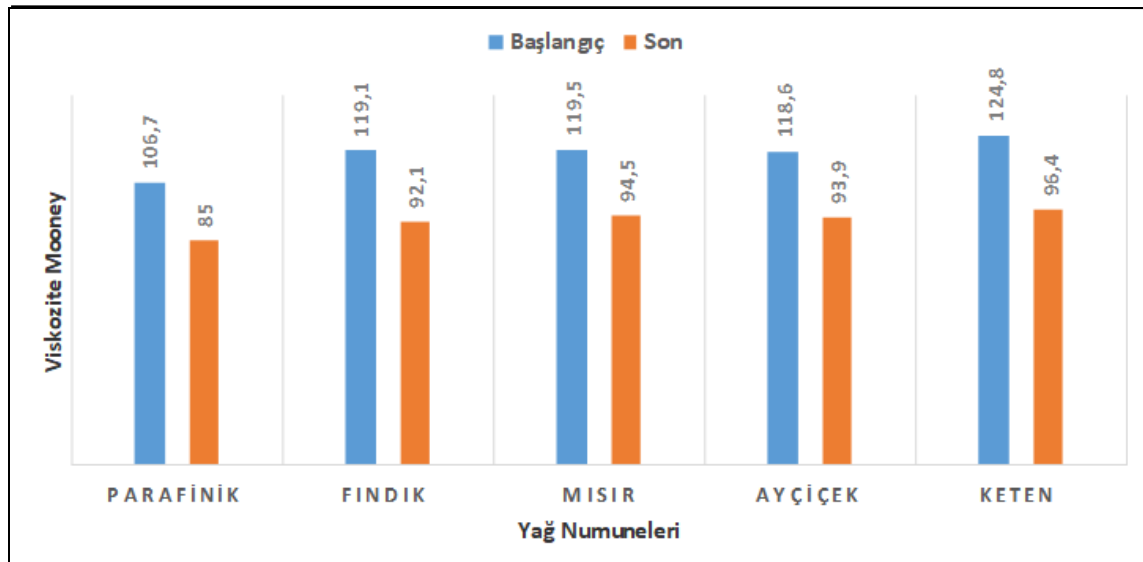
##### 4.3.1.1. Mooney Viskozite Test Sonuçları

Numune yağların money viskozite test sonuçlarına etken olacak durumlar karışım içerisindeki dolgu hammaddeleri ve oranları belirler, Genellikle viskozitesi düşük kauçuk hamurlar sert olarak değerlendirilir, viskozitesi yüksek olan hamurlar ise yumuşak olarak değerlendirilir. EPDM karışımlarında referans yağ ile numune yağların ve peroksitli karışımlarının mooney viskozite değerleri çizelge 4.2 ve 4.3'te verilmiştir.

Otoksidasyon olmamış rafine yağların EPDM kauçuk hamurunda kullanılması ile viskozite değişimleri çizelge 4-2'de belirtilmiştir. Parafinik yağ yerine kullanılan bitkisel yağlar kauçuk hamurunun viskozitesini artırdığı görülmüştür. Rafine yağlardan keten yağı diğerlerine göre viskoziteyi en çok artıran yağ olmuştur.

Çizelge 4.2. Otoksidasyon olmamış yağların viskozite değişimlerinin gösterimi.

| Mooney ML(1+4) at 100°C | Parafinik Yağ | Fındık Yağı | Mısırozü Yağı | Ayçiçek Yağı | Keten Yağı |
|-------------------------|---------------|-------------|---------------|--------------|------------|
| Initial Vis.            | 106,7         | 119,1       | 119,5         | 118,6        | 124,8      |
| Final Vis.              | 85            | 92,1        | 94,5          | 93,9         | 96,4       |



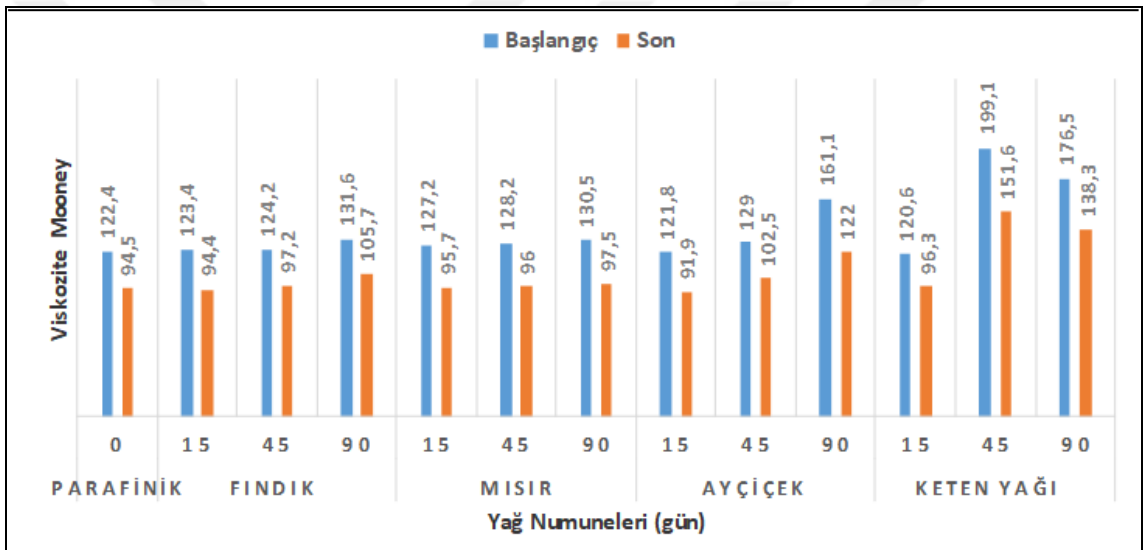
Şekil 4.2. Yağ numunelerinin viskozite değerleri.

Otoksidasyon olmuş yağların EPDM kauçuk hamurunda kullanılması ile viskozitelerinde belirgin artış olduğu görüldü. Numune yağlar arasında 15 gün otoksidasyon da mısırozü yağının viskoziteyi artırdığı, 90 gün otoksidasyon sonucunda

en çok artışın keten yağında olduğu görüldü. Keten yağının 15, 45 gün sonunda otoksidasyon ile viskozitede artış gösterirken 90 gün sonunda viskozitede azalma meydana geldiği görüldü. Fındık yağı, Mısırozü yağı ve Ayçiçek yağının otoksidasyon sonucunda viskoziteyi düzenli olarak artırdığı görülmüştür.

Çizelge 4.3. Otoksidasyon olmuş yağların vizkozite değişimlerinin gösterimi.

| Mooney ML(1+4) at 100°C | Parafinik Yağ | Fındık Yağı |        |        | Mısırozü Yağı |        |        | Ayçiçek Yağı |        |        | Keten Yağı |        |        |
|-------------------------|---------------|-------------|--------|--------|---------------|--------|--------|--------------|--------|--------|------------|--------|--------|
| Otoksidasyon zamanı     | Referans      | 15 Gün      | 45 Gün | 90 Gün | 15 Gün        | 45 Gün | 90 Gün | 15 Gün       | 45 Gün | 90 Gün | 15 Gün     | 45 Gün | 90 Gün |
| Initial Vis.            | 122,4         | 123,4       | 124,2  | 131,6  | 127,2         | 128,2  | 130,5  | 121,8        | 129    | 161,1  | 120,6      | 199,1  | 176,5  |
| Final Vis.              | 94,5          | 94,4        | 97,2   | 105,7  | 95,7          | 96     | 97,5   | 91,9         | 102,5  | 122    | 96,3       | 151,6  | 138,3  |



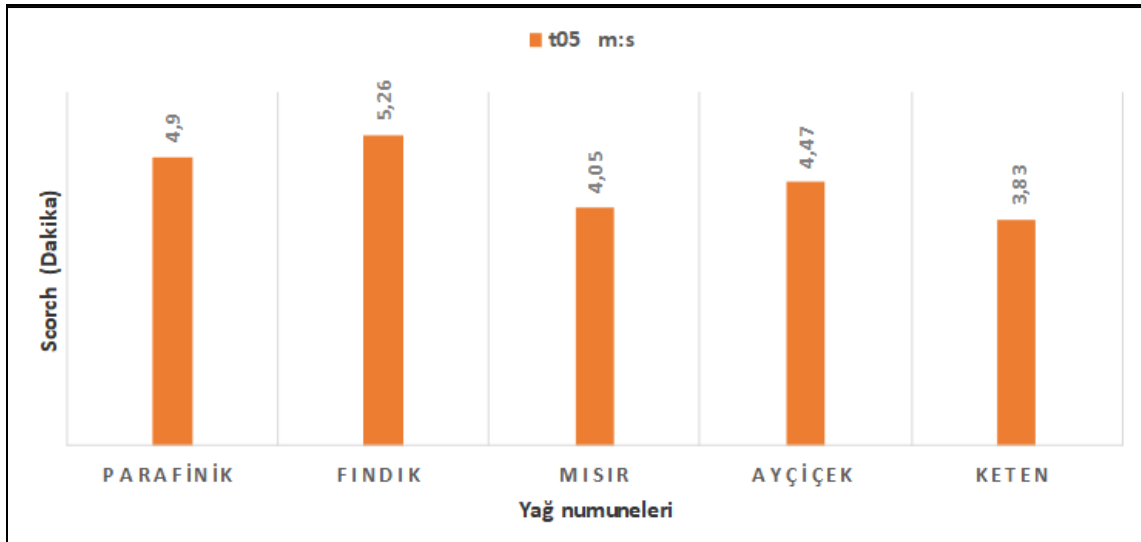
Şekil 4.3. Yağ numunelerinin viskozite değerleri.

#### 4.3.1.2. Mooney Scorch Testi

Mooney scorch testinde numune yağların değişkenliği ele alınmıştır. Rafine bitkisel yağların mooney scorch değerleri fındık yağının scorch zamanını artırdığı yani geç pişmeye neden olduğu, diğer yağların ise scorch zamanını daralttığı yani erken pişmeye başladığı görülmüştür.

Çizelge 4.4. Otoksidasyon olmamış yağların mooney scorch değişimlerinin gösterimi.

| Mooney Scorch (1+20) at 121°C | Parafinik Yağ | Fındık Yağı | Mısırozü Yağı | Ayçiçek Yağı | Keten Yağı |
|-------------------------------|---------------|-------------|---------------|--------------|------------|
| Mm                            | 69            | 78          | 81            | 79           | 83         |
| t05 m:s                       | 4,9           | 5,26        | 4,05          | 4,47         | 3,83       |

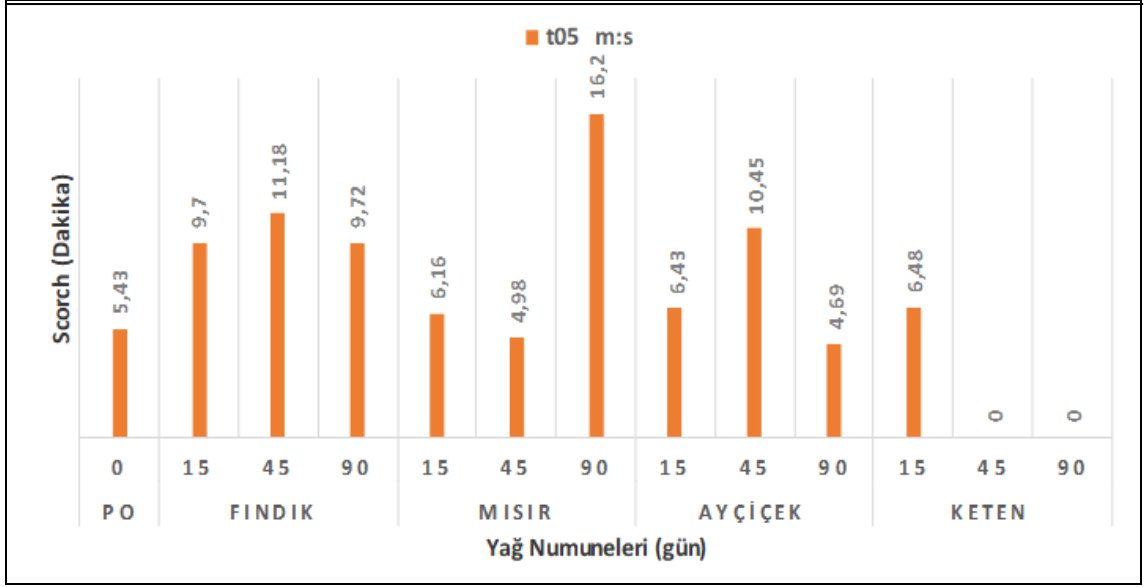


Şekil 4.4. Yağ numuneleri scorch değerleri.

Otoksidasyon yapılan numunelerin scorch zamanları incelendiğinde belirgin olarak farklılık göstermiştir. Numunelerden Fındık yağı ile ayçiçek yağının benzer sonuçlar gösterdiği, 15 ve 45 gün otoksidasyon olmuş yağların scorch zamanını artırdığı, 90 gün otoksidasyon olmuş numneler ise scorch zamanını daralttığı görüldü. Mısırozü yağı 15 gün otoksidasyon olmuş yağ numunesinin scorch zamanını artırdığı, 45 gün otoksidasyon olmuş yağın ise scorch zamanını daralttığı, 90 gün otoksidasyon olmuş yağ ise scorch zamanını tekrar artırdığı görüldü. Keten yağında sadece 15 gün otoksidasyon olmuş yağ numunesi ile sonuçlar alınabilmıştır ve scorch'un bir miktar arttığı görüldü.

Çizelge 4.5. Otoksidason olmuş yağların mooney scorch değişimlerinin gösterimi.

| Mooney Scorch (1+20) at 121°C | Parafinik Yağ | Fındık Yağı |           |           | Mısırozü Yağı |           |           | Ayçiçek Yağı |           |           | Keten Yağı |           |           |
|-------------------------------|---------------|-------------|-----------|-----------|---------------|-----------|-----------|--------------|-----------|-----------|------------|-----------|-----------|
| Otoksidasyon zamanı           | Referans      | 15<br>Gün   | 45<br>Gün | 90<br>Gün | 15<br>Gün     | 45<br>Gün | 90<br>Gün | 15<br>Gün    | 45<br>Gün | 90<br>Gün | 15<br>Gün  | 45<br>Gün | 90<br>Gün |
| Mm                            | 79            | 75          | 76        | 83        | 79            | 60        | 74        | 76           | 80        | 106       | 80         | 135       | 126       |
| t05 m:s                       | 5,43          | 9,7         | 11,2      | 9,72      | 6,16          | 4,98      | 16,2      | 6,43         | 10,5      | 4,69      | 6,48       | o         | 0         |



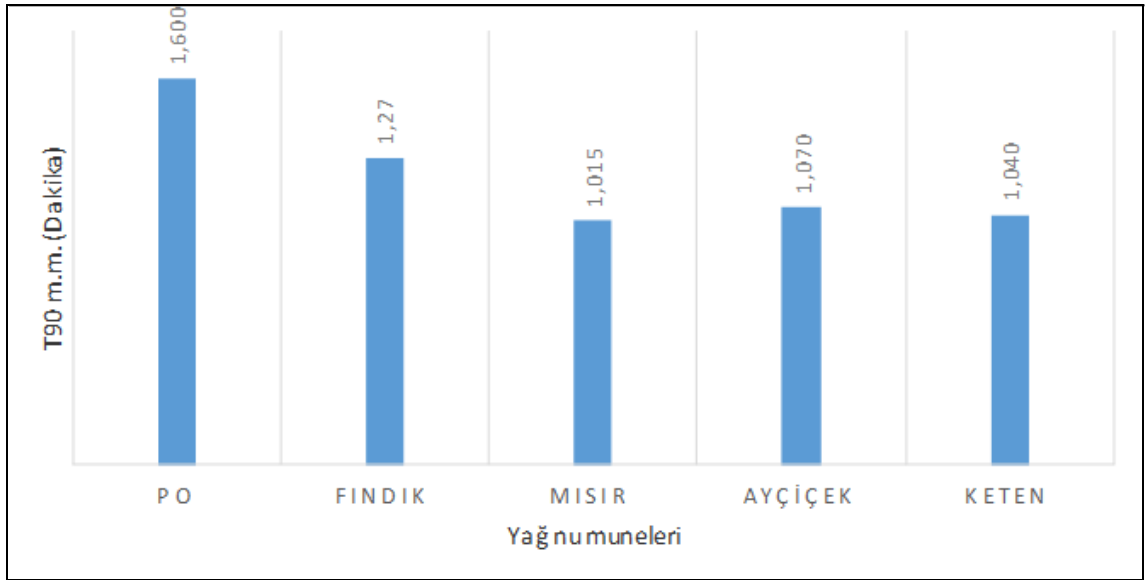
Şekil 4.5. Yağ numuneleri scorch değerleri.

#### 4.3.1.3. Rheometre Testi

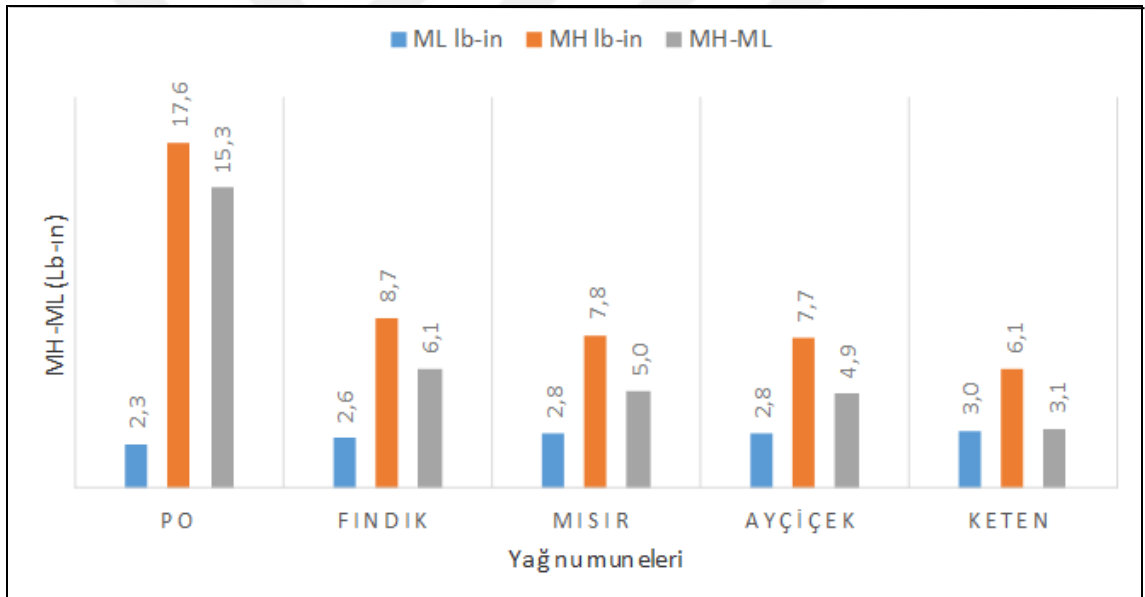
Referans numune olan parafinik yağa göre %90 vulkanize olması için geçen süre (yani  $t_{90}$  değeri) maksimum 1,6 dakika olmalıdır. Çizelge 4.6 ve 4.7’de toplu halde görülen reometre testleri sonuçlarına bakıldığında numunelerimiz için bulunan değerler referans numunenin değerine göre daha düşüktür. Sadece  $t_{90}$  değeri 1,27 dakika ile standarda en yakın sonuç findık yağı olarak görülmüştür.

Çizelge 4.6. Otoksidasyon olmamış yağların rheometre test sonuçları.

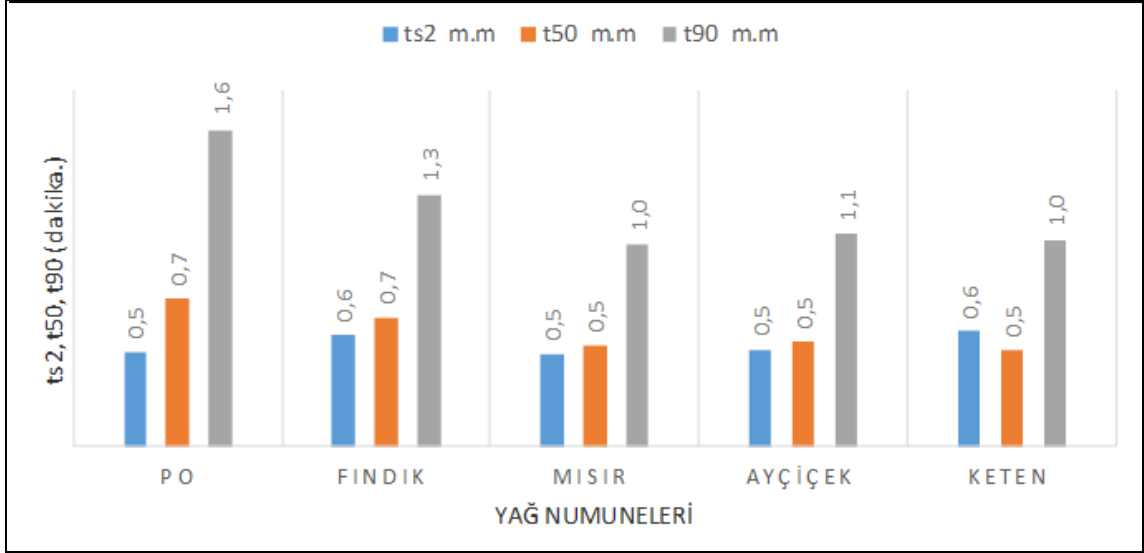
| MDR 2.5min 0.5° at 180°C | Parafinik Yağ | Fındık Yağı | Mısır Yağı | Ayçiçek Yağı | Keten Yağı |
|--------------------------|---------------|-------------|------------|--------------|------------|
| ML lb-in                 | 2,300         | 2,565       | 2,815      | 2,770        | 2,995      |
| MH lb-in                 | 17,630        | 8,69        | 7,835      | 7,655        | 6,085      |
| ts1 m.m                  | 0,410         | 0,475       | 0,395      | 0,410        | 0,410      |
| ts2 m.m                  | 0,480         | 0,56        | 0,470      | 0,490        | 0,580      |
| t10 m.m                  | 0,450         | 0,415       | 0,345      | 0,360        | 0,325      |
| t50 m.m                  | 0,745         | 0,65        | 0,510      | 0,530        | 0,485      |
| t90 m.m                  | 1,600         | 1,27        | 1,015      | 1,070        | 1,040      |
| Rh                       | 22,075        | 11,16       | 11,230     | 10,595       | 7,025      |
| tRh                      | 0,740         | 0,68        | 0,555      | 0,565        | 0,520      |
| MH-ML                    | 15,330        | 6,125       | 5,020      | 4,885        | 3,090      |



Şekil 4.6. Yağ numunelerinin T<sub>90</sub> değerleri.



Şekil 4.7. Yağ numuneleri M<sub>H</sub>, M<sub>L</sub> değerleri.

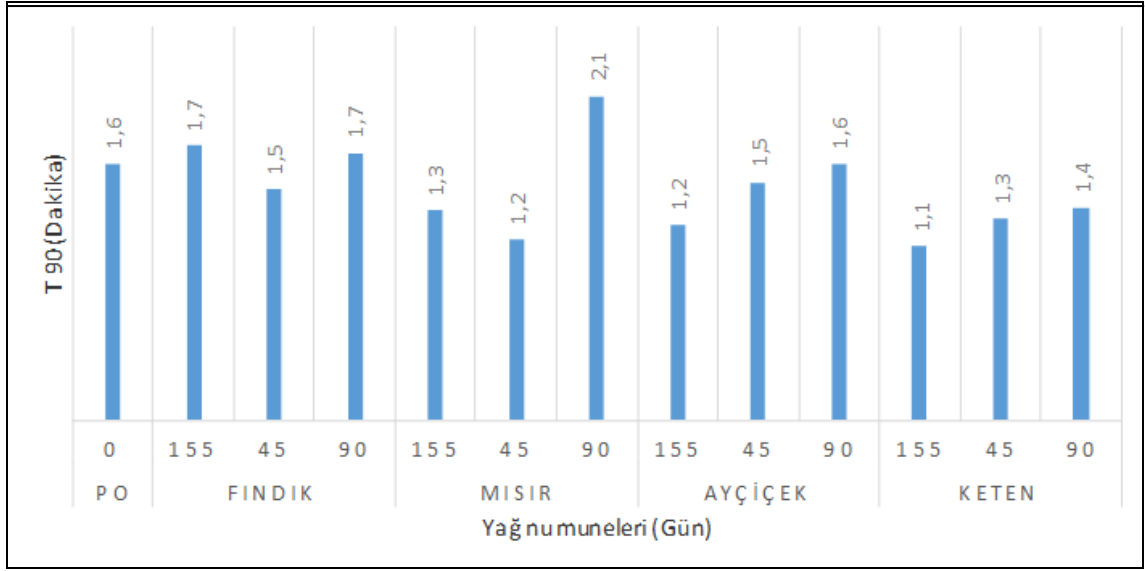


Şekil 4.8. Yağ numuneleri ts<sub>2</sub>, t<sub>50</sub>, t<sub>90</sub> değerleri.

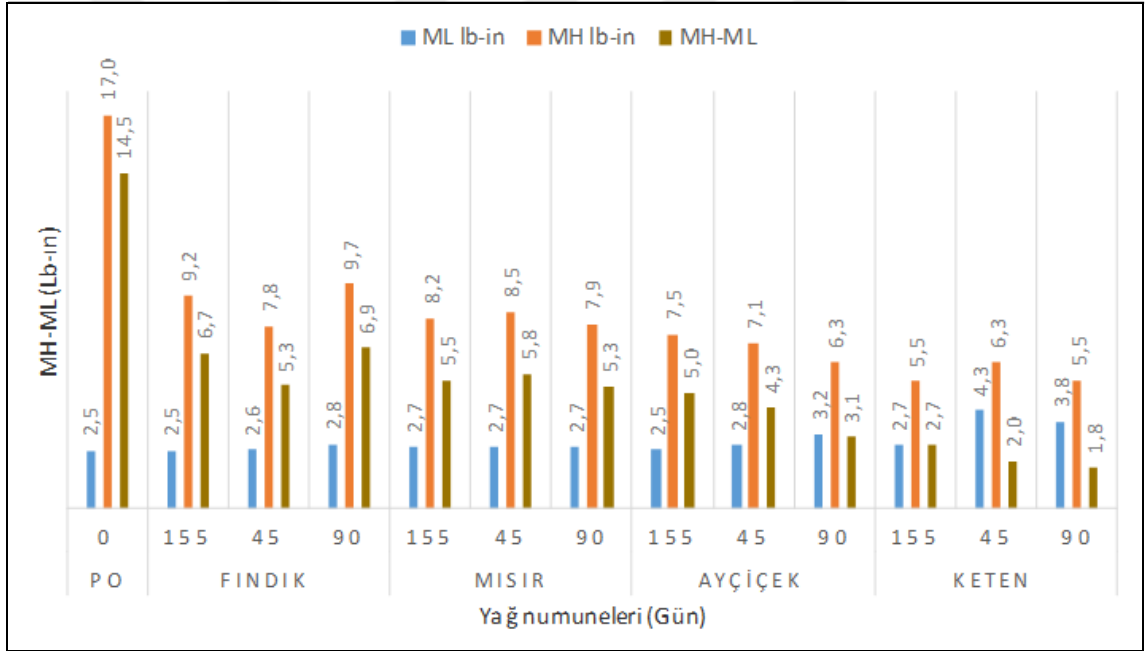
Referans numune olan parafinik yağa göre %90 vulkanize olması için geçen süre (yani t<sub>90</sub> değeri) maksimum 1,64 dakika olmalıdır. Çizelge 4.7’de rheometre testleri sonuçlarına bakıldığında numunelerimiz için bulunan değerler referans numunenin değerine göre daha düşüktür. Sadece t<sub>90</sub> değerine en yakın sonucu 90 gün otokside olmuş ayçiçek yağı 1,64 dk. ile aynı değeri vermiştir. Ayrıca fındık yağının 15 ve 90 gün otoksidasyon olmuş numune yağa göre 1,75 dk-1,70 dk ile standarda en yakın sonuçlardan biride otokside olmuş fındık yağı olarak görülmüştür.

Çizelge 4.7. Otoksidasyon olmuş yağların rheometre test sonuçları.

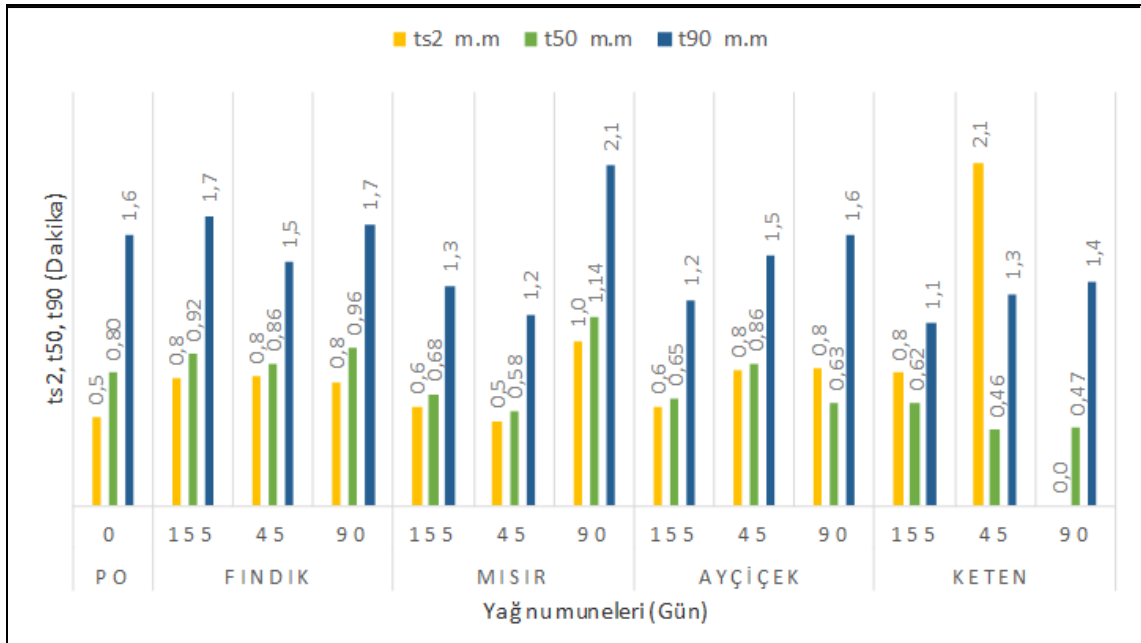
| MDR 2.5min 0.5° at 180°C | Parafinik Yağ | Fındık Yağı |        |        | Mısırozü Yağı |        |        | Ayçiçek Yağı |        |        | Keten Yağı |        |        |
|--------------------------|---------------|-------------|--------|--------|---------------|--------|--------|--------------|--------|--------|------------|--------|--------|
| Otoksidasyon zamanı      | Referans      | 15 Gün      | 45 Gün | 90 Gün | 15 Gün        | 45 Gün | 90 Gün | 15 Gün       | 45 Gün | 90 Gün | 15 Gün     | 45 Gün | 90 Gün |
| ML lb-in                 | 2,50          | 2,51        | 2,56   | 2,77   | 2,67          | 2,69   | 2,67   | 2,52         | 2,75   | 3,20   | 2,74       | 4,26   | 3,76   |
| MH lb-in                 | 16,98         | 9,18        | 7,85   | 9,67   | 8,21          | 8,50   | 7,93   | 7,52         | 7,10   | 6,29   | 5,48       | 6,29   | 5,54   |
| ts1 m.m                  | 0,45          | 0,66        | 0,67   | 0,63   | 0,52          | 0,44   | 0,82   | 0,50         | 0,64   | 0,47   | 0,55       | 0,45   | 0,53   |
| ts2 m.m                  | 0,53          | 0,77        | 0,78   | 0,75   | 0,60          | 0,51   | 1,00   | 0,60         | 0,82   | 0,83   | 0,80       | 2,07   | 0,00   |
| t10 m.m                  | 0,49          | 0,61        | 0,60   | 0,58   | 0,46          | 0,39   | 0,73   | 0,44         | 0,52   | 0,33   | 0,42       | 0,26   | 0,25   |
| t50 m.m                  | 0,80          | 0,92        | 0,86   | 0,96   | 0,68          | 0,58   | 1,14   | 0,65         | 0,86   | 0,63   | 0,62       | 0,46   | 0,47   |
| t90 m.m                  | 1,64          | 1,75        | 1,47   | 1,70   | 1,33          | 1,16   | 2,06   | 1,25         | 1,52   | 1,64   | 1,11       | 1,28   | 1,36   |
| Rh                       | 19,90         | 9,50        | 8,47   | 7,64   | 10,17         | 11,61  | 5,63   | 9,41         | 5,46   | 4,65   | 5,21       | 6,59   | 4,09   |
| tRh                      | 0,80          | 0,88        | 0,87   | 0,82   | 0,69          | 0,61   | 0,98   | 0,67         | 0,80   | 0,52   | 0,64       | 0,29   | 0,30   |
| MH-ML                    | 14,48         | 6,68        | 5,29   | 6,91   | 5,55          | 5,81   | 5,26   | 5,00         | 4,35   | 3,10   | 2,74       | 2,04   | 1,79   |



Şekil 4.9. Yağ numuneleri  $t_{90}$  değerleri.



Şekil 4.10. Yağ numuneleri  $M_H-M_L$  değerleri.



Şekil 4.11. Yağ numuneleri ts2, t50, t90 değerleri.

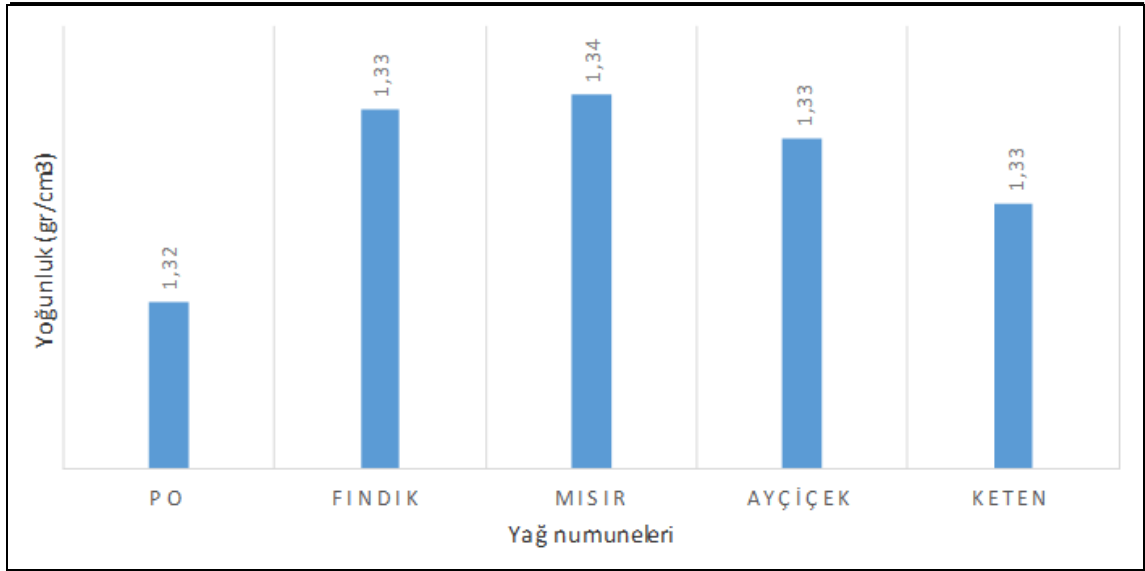
#### 4.3.2. Plaka ve Disklere Uygulanan Testler

##### 4.3.2.1. Yoğunluk Testi

Referans numunesi parafinik yağ ile yapılan vulkanize hamur numunesi için yoğunluk değeri  $1,32 \text{ g/cm}^3$  tür. Rafine edilmiş yağlar ile hazırlanan hamur numunelerinin hepsinde bulunan yoğunluk değerleri Çizelge 4.8’de görüldüğü gibi parafinik yağ numunesinin üzerinde fakat oldukça yakındır.

Çizelge 4.8. Otoksidasyon olmamış yağların yoğunluk değişimlerini gösterimi.

| Yoğunluk           | Parafinik Yağ | Fındık Yağı | Mısırozü Yağı | Ayçiçek Yağı | Keten Yağı |
|--------------------|---------------|-------------|---------------|--------------|------------|
| gr/cm <sup>3</sup> | 1,32          | 1,33        | 1,34          | 1,33         | 1,33       |

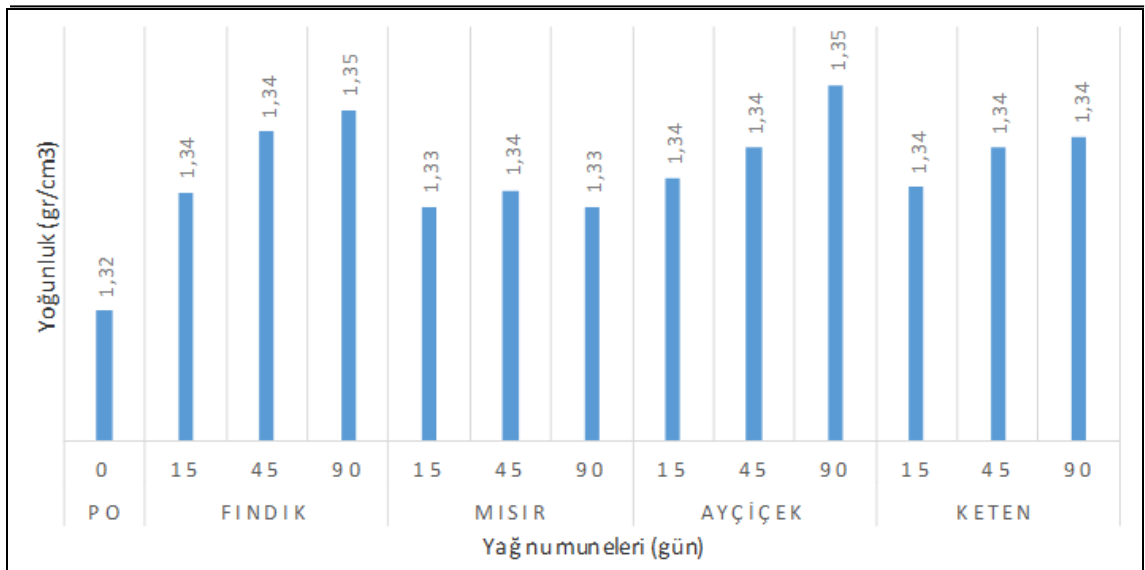


Şekil 4.12. Yağ numuneleri yoğunluk değerleri.

Otoksidasyon olmuş numune yağlar ile yapılan vulkanize hamur numunelerinin parafinik yağa göre bir miktar daha arttığı görülmüştür. Fakat yoğunluk ölçümleri referans yağa yakın değerlerde olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.9. Otoksidasyon olmuş yağların yoğunluk değişimlerini gösterimi.

| Yoğunluk            | Parafinik Yağ | Fındık Yağı |        |        | Mısırözü Yağı |        |        | Ayçiçek Yağı |        |        | Keten Yağı |        |        |
|---------------------|---------------|-------------|--------|--------|---------------|--------|--------|--------------|--------|--------|------------|--------|--------|
| Otoksidasyon zamanı | Referans      | 15 Gün      | 45 Gün | 90 Gün | 15 Gün        | 45 Gün | 90 Gün | 15 Gün       | 45 Gün | 90 Gün | 15 Gün     | 45 Gün | 90 Gün |
| Gr/cm3              | 1,32          | 1,34        | 1,34   | 1,35   | 1,33          | 1,34   | 1,33   | 1,34         | 1,34   | 1,35   | 1,34       | 1,34   | 1,34   |



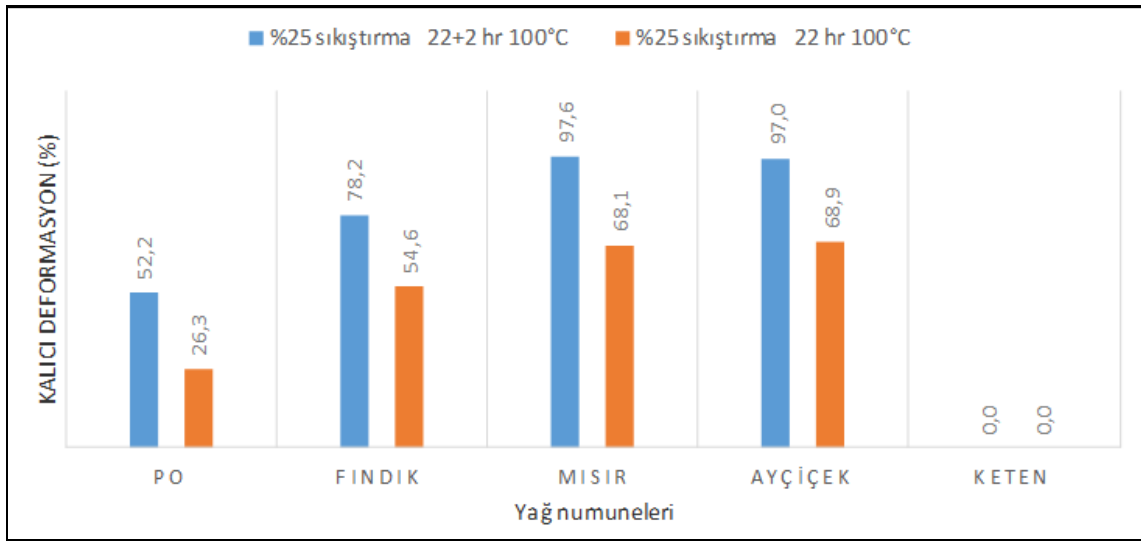
Şekil 4.13. Yağ numuneleri yoğunluk değerleri.

#### 4.3.2.2. Kalıcı Deformasyon Testi

Numune yağlar ile yapılan vulkanize hamurların, parafinik yağa göre Kalıcı deformasyon testlerin sonuçları çizelge 4.10'da verilmiştir. Bitkisel yağların kalıcı deformasyon sonuçları %78 ile %97 değerleri arasındadır. Ayrıca keten yağı ile yapılan vulkanize hamurlar kalıcı deformasyon ölçümünde kullanılamamıştır.

Çizelge 4.10. Otoksidasyon olmamış yağların kalıcı deformasyon değişimlerinin gösterimi.

| Kalıcı Deformasyon           | Parafinik Yağ | Fındık Yağı | Mısırozü Yağı | Ayçiçek Yağı | Keten Yağı |
|------------------------------|---------------|-------------|---------------|--------------|------------|
| %25 sıkıştırma 22+2 hr 100°C | 52,223        | 78,15927911 | 97,562        | 96,951       | 0,000      |
| %25 sıkıştırma 22 hr 100°C   | 26,336        | 54,60843674 | 68,072        | 68,890       | 0,000      |

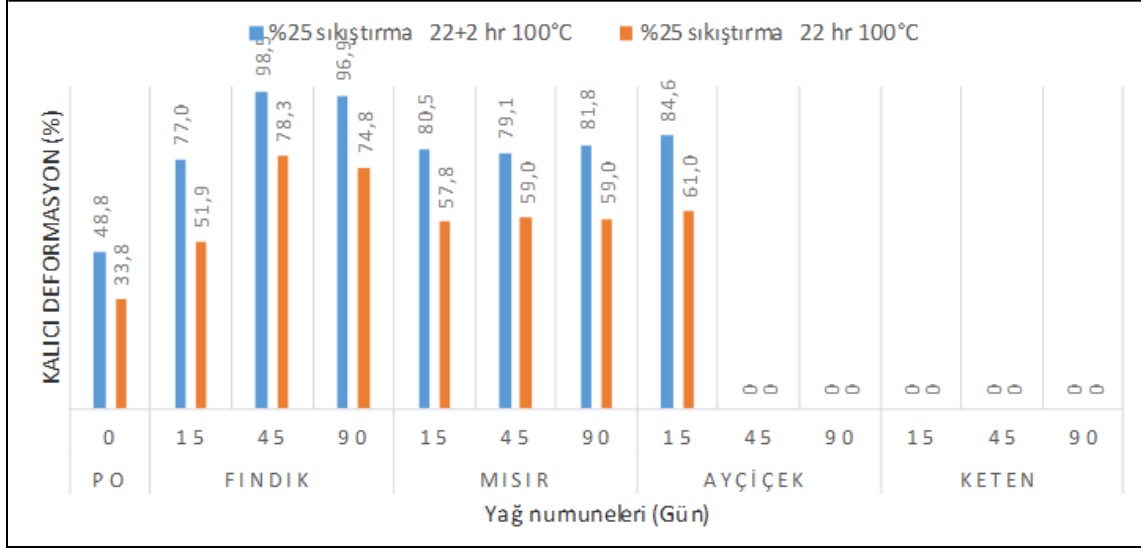


Şekil 4-14. Yağ numuneleri kalıcı deformasyon değerleri.

Otoksidasyon olmuş numune yağlar ile yapılan vulkanize hamurların, parafinik yağa göre Kalıcı deformasyon testlerin sonuçları Çizelge 4.11'de verilmiştir. Referans numuneye göre sonuçlar 77 ile 99 arasında ölçümler alınmıştır. Otoksidasyon ile yapılan vulkanize hamurlardan ayçiçek yağının 45 ve 90 gün otoksidasyon numuneleri ile keten yağının tüm numuneleri ile kalıcı deformasyon testinde kullanılamamıştır.

Çizelge 4.11. Otoksidasyon olmuş yağların kalıcı deformasyon değişimlerinin gösterimi.

| Kalıcı Deformasyon            | Parafinik Yağ | Fındık Yağı |           |           | Mısırozü Yağı |           |           | Ayçiçek Yağı |           |           | Keten Yağı |           |           |
|-------------------------------|---------------|-------------|-----------|-----------|---------------|-----------|-----------|--------------|-----------|-----------|------------|-----------|-----------|
| Otoksidasyon zamanı           | Referans      | 15<br>Gün   | 45<br>Gün | 90<br>Gün | 15<br>Gün     | 45<br>Gün | 90<br>Gün | 15<br>Gün    | 45<br>Gün | 90<br>Gün | 15<br>Gün  | 45<br>Gün | 90<br>Gün |
| % 25 sıkıştırma 22+2 hr 100°C | 48,75         | 77,03       | 98,49     | 96,89     | 80,48         | 79,11     | 81,84     | 84,59        | 0         | 0         | 0          | 0         | 0         |
| % 25 sıkıştırma 22 hr 100°C   | 33,75         | 51,95       | 78,27     | 74,82     | 57,81         | 59,04     | 59,02     | 60,98        | 0         | 0         | 0          | 0         | 0         |



Şekil 4.15. Yağ numuneleri kalıcı deformasyon değerleri.

#### 4.3.2.3. Çekme-Kopma Testi

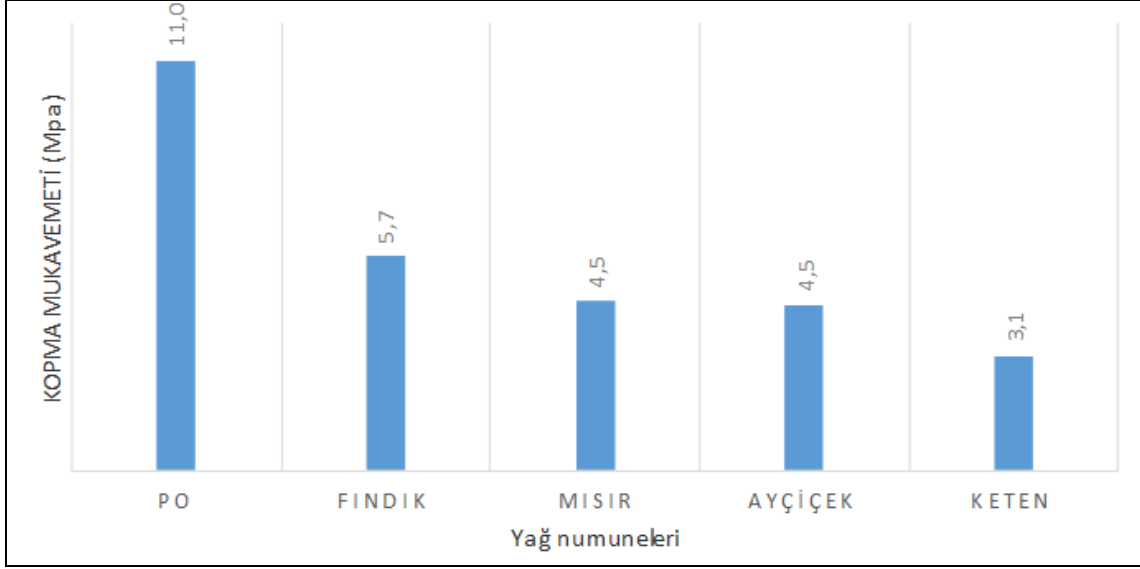
Çekme gerilmesi - uzama özelliklerinin tayini testi sonuçlarında grafikler incelenmiş ve parafinik yağ numunesine göre karşılaştırılmıştır. Bu sonuçlar Çizelge 4.12, 4.13, 4.14, 4.15'te verilmektedir.

#### Kopma Uzaması Yaşlanma Öncesi

Numunelerimiz için bulunan Çekme gerilmesi-Uzama test sonuçlarının referans değerden oldukça düşük ve genel olarak 3-6 N/mm<sup>2</sup> arasında olduğu bulunmuştur.

Çizelge 4.12. Otoksidasyon olmamış yağların kopma mukavemeti değişiminin gösterimi-Y.Ö.

| Kopma Uzaması Y.Ö.                | Parafinik Yağ | Fındık Yağı | Mısırözü Yağı | Ayçiçek Yağı | Keten Yağı |
|-----------------------------------|---------------|-------------|---------------|--------------|------------|
| Kopma Muk. MPa (Tensile Strength) | 11,005        | 5,7376      | 4,545         | 4,453        | 3,059      |
| Uzama % (Elongation)              | 239,898       | 395,85      | 466,450       | 478,018      | 471,580    |
| 20 % Modül Mpa                    | 2,050         | 1,486       | 1,606         | 1,644        | 1,558      |
| 50 % Modül Mpa                    | 3,598         | 2,264       | 2,212         | 2,174        | 1,910      |
| 100% modül MPa                    | 5,895         | 3,232       | 2,930         | 2,836        | 2,268      |



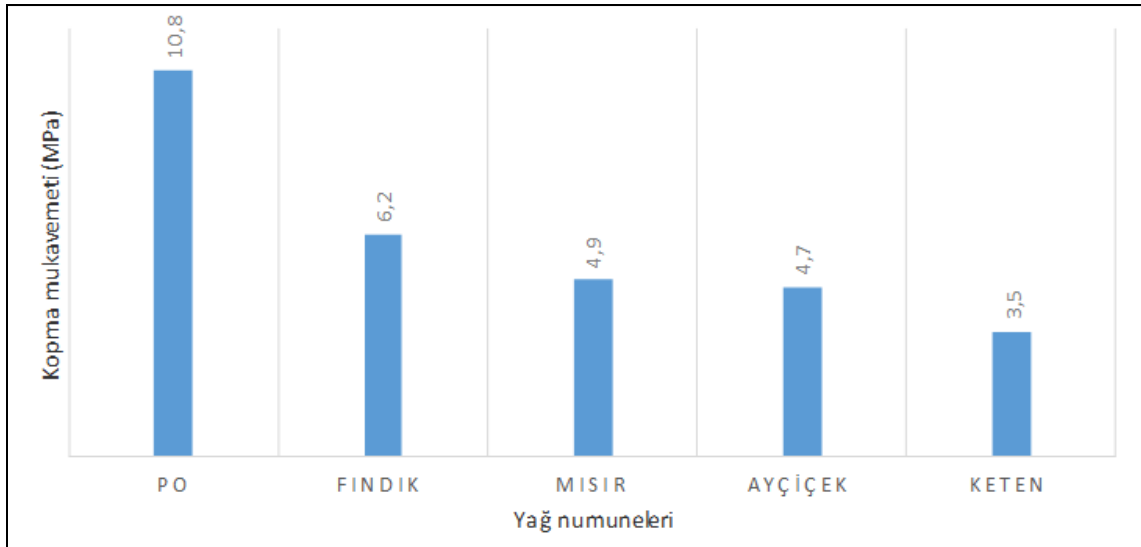
Şekil 4.16. Yağ numuneleri yaşlanma öncesi kopma mukavemeti değerleri.

#### Kopma Uzaması 96 H 90°C Yaşlanma Sonrası

96 H 90°C da etüv de bekletildikten sonra numunelerimiz için bulunan Çekme gerilmesi-Uzama test sonuçlarının referans değerinin azaldığı fakat numune yağlarda bu değer yaklaşık 0,5 MpA arttığı görüldü.

Çizelge 4.13. Otoksidasyon olmamış yağların kopma mukavemeti değişiminin gösterimi-Y.S.

| Kopma Uzaması 96H 90°C Y.S.       | Parafinik Yağ | Fındık Yağı | Mısırözü Yağı | Ayçiçek Yağı | Keten Yağı |
|-----------------------------------|---------------|-------------|---------------|--------------|------------|
| Kopma Muk. MPa (Tensile Strength) | 10,844        | 6,2216      | 4,946         | 4,749        | 3,506      |
| Uzama % (Elongation)              | 193,936       | 382,46      | 444,642       | 437,570      | 332,338    |
| 20 % Modül Mpa                    | 2,508         | 1,606       | 1,824         | 2,038        | 2,500      |
| 50 % Modül Mpa                    | 4,308         | 2,43        | 2,538         | 2,608        | 2,792      |
| 100% modül MPa                    | 6,892         | 3,456       | 3,334         | 3,266        | 3,030      |



Şekil 4.17. Yağ numuneleri yaşlanma sonrası kopma mukavemeti değerleri.

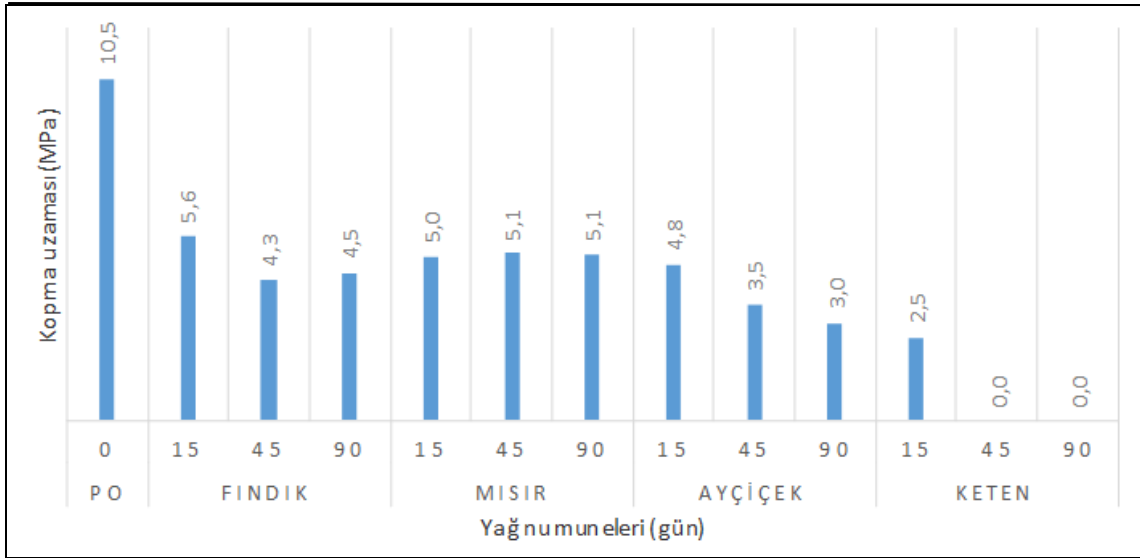
#### Kopma Uzaması Yaşlanma Öncesi

Otoksidasyon olmuş numune yağların Çekme gerilmesi - Uzama özelliklerinin tayini testi sonuçlarında grafikler incelenmiş ve parafinik yağ numunesine göre karşılaştırılmıştır.

Numunelerimiz için bulunan Çekme gerilmesi-Uzama test sonuçlarının referans değerden oldukça düşük ve genel olarak 2-6 N/mm<sup>2</sup> arasında olduğu bulunmuştur. Numune yağlardan keten yağının 45 ve 90 gün otokside olmuş numuneler ile yapılan test parçaları ile bu ölçümler yapılamamıştır.

Çizelge 4.14. Otoksidasyon olmuş yağların kopma mukavemeti değişiminin gösterimi-Y.Ö.

| Kopma Uzaması Y.Ö.                | Parafinik Yağ | Fındık Yağı |        |        | Mısırozü Yağı |        |        | Ayçiçek Yağı |        |        | Keten Yağı |        |        |
|-----------------------------------|---------------|-------------|--------|--------|---------------|--------|--------|--------------|--------|--------|------------|--------|--------|
| Otoksidasyon zamanı               | Referans      | 15 Gün      | 45 Gün | 90 Gün | 15 Gün        | 45 Gün | 90 Gün | 15 Gün       | 45 Gün | 90 Gün | 15 Gün     | 45 Gün | 90 Gün |
| Kopma Muk. MPa (Tensile Strength) | 10,47         | 5,64        | 4,32   | 4,52   | 5,01          | 5,10   | 5,09   | 4,76         | 3,52   | 2,97   | 2,52       | 0,00   | 0,00   |
| Uzama % (Elongation)              | 202,97        | 416,65      | 523,02 | 449,26 | 436,46        | 446,05 | 453,10 | 446,87       | 434,75 | 368,32 | 352,55     | 0,00   | 0,00   |
| 20 % Modül Mpa                    | 2,23          | 1,56        | 1,75   | 2,18   | 1,48          | 1,49   | 1,61   | 1,42         | 1,88   | 2,14   | 1,43       | 0,00   | 0,00   |
| 50 % Modül Mpa                    | 3,97          | 2,31        | 2,28   | 2,76   | 2,18          | 2,19   | 2,27   | 1,98         | 2,31   | 2,40   | 1,84       | 0,00   | 0,00   |
| 100% modül MPa                    | 6,40          | 3,22        | 2,83   | 3,31   | 2,98          | 3,00   | 3,02   | 2,69         | 2,72   | 2,63   | 2,17       | 0,00   | 0,00   |



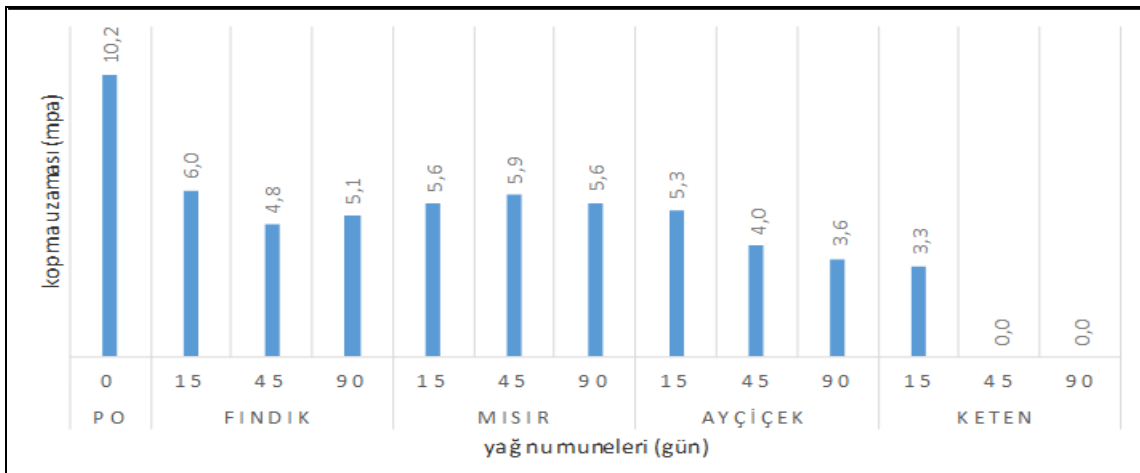
Şekil 4.18. Yağ numuneleri yaşlanma öncesi kopma uzaması değerleri.

#### Kopma Uzaması 96 H 90°C Yaşlanma Sonrası

96 H 90°C da etüv de bekletildikten sonra numunelerimiz için bulunan Çekme gerilmesi-Uzama test sonuçlarının referans değer bir miktar azaldığı fakat numune yağlarda bu değer yaklaşık 0,5 MpA arttığı görüldü.

Çizelge 4.15. Otoksidasyon olmuş yağların kopma mukavemeti değişiminin gösterimi-Y.S.

| Kopma Uzaması 96 H 90°C Y.S.      | Parafinik Yağ | Fındık Yağı |        |        | Mısırozü Yağı |        |        | Ayçiçek Yağı |        |        | Keten Yağı |        |        |
|-----------------------------------|---------------|-------------|--------|--------|---------------|--------|--------|--------------|--------|--------|------------|--------|--------|
| Otoksidasyon zamanı               | Referans      | 15 Gün      | 45 Gün | 90 Gün | 15 Gün        | 45 Gün | 90 Gün | 15 Gün       | 45 Gün | 90 Gün | 15 Gün     | 45 Gün | 90 Gün |
| Kopma Muk. MPa (Tensile Strength) | 10,23         | 6,03        | 4,79   | 5,13   | 5,58          | 5,88   | 5,59   | 5,34         | 4,02   | 3,55   | 3,28       | 0,00   | 0,00   |
| Uzama % (Elongation)              | 185,19        | 391,39      | 475,97 | 406,59 | 397,19        | 371,05 | 392,77 | 411,62       | 412,23 | 298,01 | 357,87     | 0,00   | 0,00   |



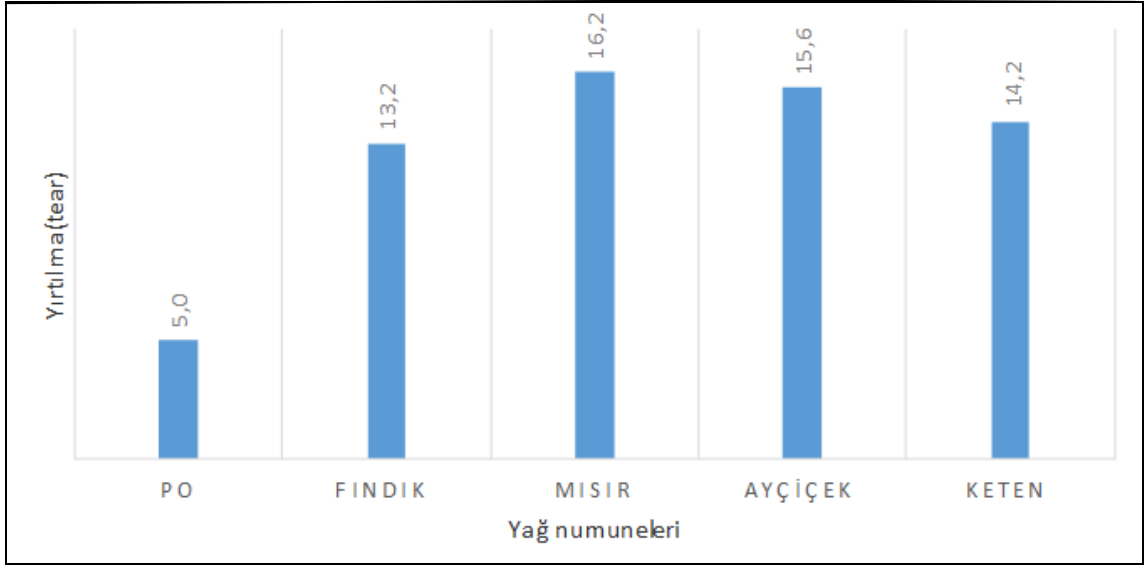
Şekil 4.19. Otoksidasyon olmuş yağların kopma mukavemeti değişiminin gösterimi-Y.S

#### 4.3.2.4. Yırtılma Testi

Otoksidasyon olmamış yağların test sonuçları Çizelge 4.16’da belirtilmiştir. Yırtılma değerleri referans numuneye göre iki katından daha fazla artış gösterdiği görülmüştür.

Çizelge 4.16. Otoksidasyon olmamış yağların yırtılma değişiminin gösterimi.

| Yırtılma        | Parafinik Yağ | Fındık Yağı | Mısırözü Yağı | Ayçiçek Yağı | Keten Yağı |
|-----------------|---------------|-------------|---------------|--------------|------------|
| TA 164 Pantolon | 5,01          | 13,25       | 16,20         | 15,56        | 14,18      |

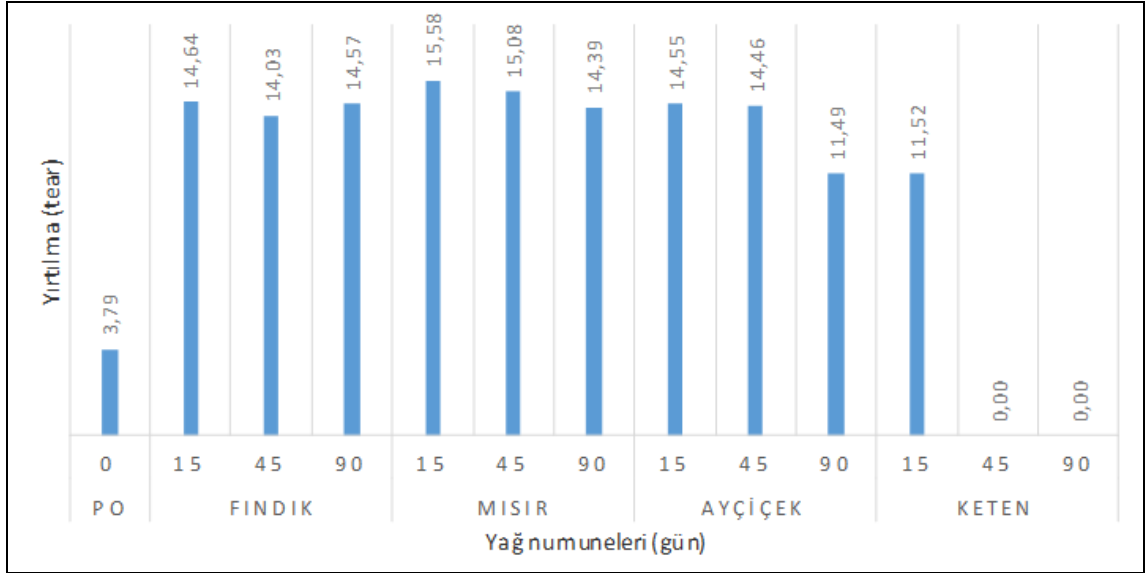


Şekil 4.20. Otoksidasyon olmamış yağların yırtılma değişiminin gösterimi.

Otoksidasyon olmuş yağların test sonuçları Çizelge 4.17’de belirtilmiştir. Referans numune yağa göre yaklaşık 4 kat artış gösterdiği görülmüştür.

Çizelge 4.17. Otoksidasyon olmuş yağların yırtılma değişiminin gösterimi.

| Yırtılma          | Parafinik Yağ | Fındık Yağı |        |        | Mısırözü Yağı |        |        | Ayçiçek Yağı |        |        | Keten Yağı |        |        |
|-------------------|---------------|-------------|--------|--------|---------------|--------|--------|--------------|--------|--------|------------|--------|--------|
| Otoksidasyon günü | Referans      | 15 Gün      | 45 Gün | 90 Gün | 15 Gün        | 45 Gün | 90 Gün | 15 Gün       | 45 Gün | 90 Gün | 15 Gün     | 45 Gün | 90 Gün |
| TA 164 Pantolon   | 3,79          | 14,64       | 14,03  | 14,57  | 15,58         | 15,08  | 14,39  | 14,55        | 14,46  | 11,49  | 11,52      | 0,00   | 0,00   |



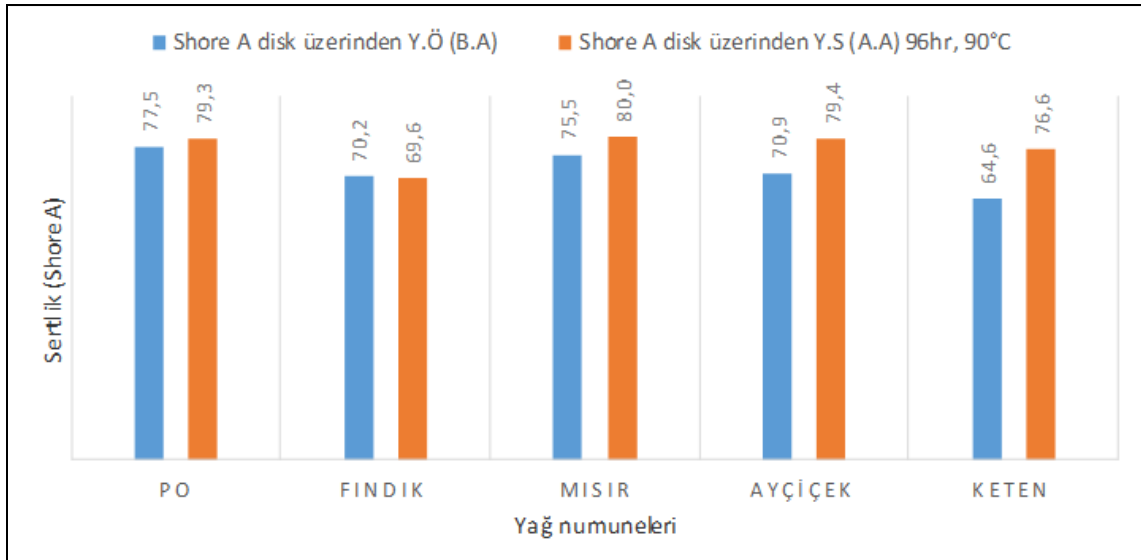
Şekil 4.21. Yağ numuneleri yırtılma değerleri.

#### 4.3.2.5. Sertlik Testi

EPDM kauçuk karışımların sertliklerinin tayini parafinik yağ numunesi referans alınarak yaşlanma öncesi ve yaşlanma sonrası ölçümler bitkisel yağlar ile karşılaştırmalı olarak yapılmıştır. Parafinik yağ ve bitkisel yağlarla yapılan EPDM kauçuk karışımların sonuçları Çizelge 4.18’de verilmiştir. Yaşlanma öncesi sertlik ölçümleri; Parafinik yağ kullanılarak yapılan karışımın sertliği 77,47 shA, bitkisel yağ ile yapılan karışımın sonuçları 64 - 76 shA olduğu görülmüştür. Yaşlanma sonrası yapılan sertlik ölçümleri; parafinik yağa göre daha benzerlik göstermiştir. Özellikle ayçiçek yağı bu değere en yakındır.

Çizelge 4.18. Otoksidasyon olmamış yağların sertlik değişiminin gösterimi.

| Sertlik (Hardness)                          | Parafinik Yağ | Fındık Yağı | Mısırozü Yağı | Ayçiçek Yağı | Keten Yağı |
|---------------------------------------------|---------------|-------------|---------------|--------------|------------|
| Shore A disk üzerinden Y.Ö (B.A)            | 77,47         | 70,23       | 75,50         | 70,93        | 64,63      |
| Shore A disk üzerinden Y.S (A.A) 96hr, 90°C | 79,33         | 69,60       | 80,00         | 79,37        | 76,60      |



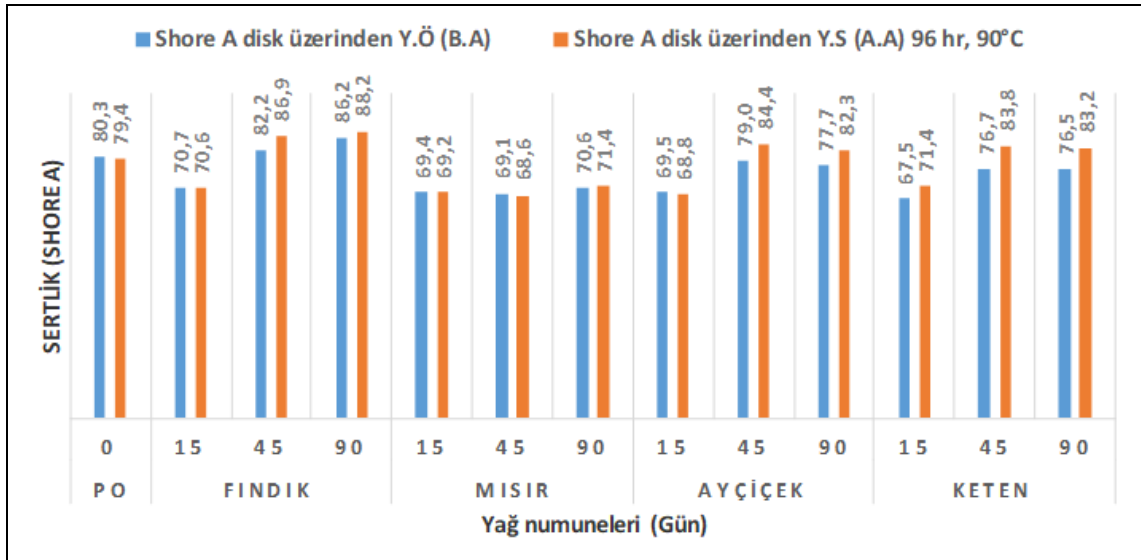
Şekil 4.22. Yağ numuneleri sertlik değerleri.

Numune yağların otoksidasyon ile yapılan sertlik testleri yaşlanma öncesi ve yaşlanma sonrası ölçümler çizelgede gösterilmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde yaşlanma öncesi parafinik yağ sonucu 80,3 tür. Numune yağlardan en yakın sonucu 45 gün otoksidasyon olmuş fındık yağı 82,2 ve 45 gün otoksidasyon olmuş ayçiçek yağı 79 ile yakın değer ölçülmüştür.

Yaşlanma sonrası ölçümlerde referans yağ 79,4 ölçülmüştür. Numune yağların en yakın sonucu 90 gün otoksidasyon olmuş ayçiçek yağı 82,3 değeridir.

Çizelge 4.19. Otoksidasyon olmuş yağların sertlik değişiminin gösterimi.

| Sertlik (Hardness)                         | Parafinik Yağ | Fındık Yağı |        |        | Mısırozü Yağı |        |        | Ayçiçek Yağı |        |        | Keten Yağı |        |        |
|--------------------------------------------|---------------|-------------|--------|--------|---------------|--------|--------|--------------|--------|--------|------------|--------|--------|
| Otoksidasyon zamanı                        | Referans      | 15 Gün      | 45 Gün | 90 Gün | 15 Gün        | 45 Gün | 90 Gün | 15 Gün       | 45 Gün | 90 Gün | 15 Gün     | 45 Gün | 90 Gün |
| Shore A disk üzerinden Y.Ö (B.A)           | 80,3          | 70,7        | 82,2   | 86,2   | 69,4          | 69,1   | 70,6   | 69,5         | 79,0   | 77,7   | 67,5       | 76,7   | 76,5   |
| Shore A disk üzerinden Y.S (A.A) 96 hr, 90 | 79,4          | 70,6        | 86,9   | 88,2   | 69,2          | 68,6   | 71,4   | 68,8         | 84,4   | 82,3   | 71,4       | 83,8   | 83,2   |

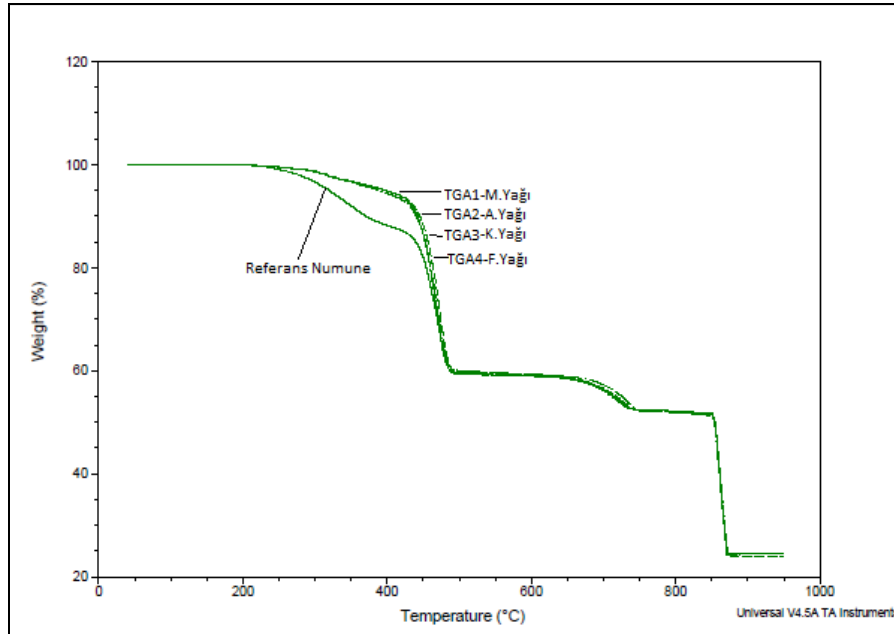


Şekil 4.23. Yağ numuneleri sertlik değerleri.

#### 4.3.2.6. TGA/DTA Analizler

Rafine yağ kullanılarak EPDM kauçuk hamuru hazırlanarak, numunelerin referans numuneye göre (Fındık yağı-Mısırözü Yağı-Ayçiçek Yağı-Keten Yağı)TGA analizleri yapılarak termal kararlılıkları incelenmiştir. TGA analiz sonuçları ekte sunulmuştur.

Bitkisel yağların TGA sonuçları yakın benzerlik gösterirken, referans numuneye göre daha fazla olduğu görülmüştür.



Şekil 4.24. Parafinik yağ ile bitkisel yağların TGA sonuçlarının karşılaştırılması.

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada temel olarak doğal kaynaklardan elde edilen yağlardan Fındık yağı, Ayçiçek yağı, Mısır yağı, Keten yağı ile bu yağların otoksidasyon sonucu peroksitlenmiş halinin, araç sızdırmazlık profillerinde kullanılan EPDM kauçuk karışımlarında parafinik yağ yerine kullanımı incelenmiştir. Litaratur araştırmaları sonucunda EPDM kauçuk formülasyonunda kullanımları sınırlı kaldığı görüldü. Çalışma sonuçları litaratüre katkı sağlamıştır.

EPDM kauçuk karışımında kullanılan değişkenler Fındık yağı, Ayçiçek yağı, Mısır yağı ve Keten yağıdır. Diğer girdiler sabit tutularak karışım oluşturuldu. Hamur plaka ve vulkanize olmuş diskler üzerinden Mooney viskozite, Mooney scorch, Rheometre, Yoğunluk, Kalıcı deformasyon, Çekme-Kopma testi, Yırtılma, Sertlik ve TGA testleri yapılmıştır. Test sonuçları karşılaştırması referans yağ olan parafinik yağa göre değerlendirildi.

- Kullanılan bitkisel yağların 15, 45 ve 90 gün sonundaki otoksidasyonu ile peroksit oranları düzenli olarak artış göstermiştir.
- Hamur plakası üzerinden yapılan test sonuçlarına göre, viskoziteyi artırdığı, scorch zamanını artırdığı görüldü.
- Plaka ve disk üzerinden yapılan test sonuçlarına göre, yoğunluk değeri referans yağ ile benzerlik göstermiştir. Reometre sonuçları ile Mh değerinde referans yağa göre 16 numune yağlar (9 ila 5) değerlerindedir. Çapraz bağlanmanın parafinik yağa göre çok altında gerçekleştiği ve kalıcı deformasyon, çekme, yırtılma ve sertlik sonuçlarına olumsuz etki sağladığı görüldü. Ayrıca kopma-uzama özelliğinin endüstriyel olarak kullanımının uygun olduğu görüldü.
- TGA sonuçlarında bitkisel yağların 400°C'nin üzerinde uçuculuğu olduğu görüldü. Kompresyon presi ile yapılan pişmede operasyon sıcaklığını 150°C de tutulmuştur.

Sonuçlar incelendiğinde, parafinik yağ ile bitkisel yağların test sonuçları arasında uygun olmayacak seviyede gerçekleştiği görülmektedir.

## 6. KAYNAKLAR

- [1] Siyaset, Ekonomi ve Toplum Araştırmaları Vakfı. (2019, 02 Temmuz). *Küresel otomotiv sektörünün değişimi ve yerli otomobil projesinin geleceği rapor küresel otomotiv sektörünün değişimi ve yerli otomobil projesinin geleceği*. Siyaset, Ekonomi ve Toplum Araştırmaları Vakfı. Erişim: [https://setav.org/assets/uploads/2019/02/R127\\_Otomotiv.pdf](https://setav.org/assets/uploads/2019/02/R127_Otomotiv.pdf).
- [2] PAGEV -Türk Plastik Sanayicileri Araştırma Geliştirme ve Eğitim Vakfı. (2019, 02 Temmuz). *PAGEV Otomotiv plastikleri sektör izleme raporu*. PAGEV. Erişim: <https://www.pagev.org/upload/files/Hammadde%20Yeni%20Tebli%C4%9F%20Bilg.%203/T%C3%BCrkiye%20Otomotiv%20Plastikleri%20Sekt%C3%B6r%20%C4%B0zleme%20Raporu%202017.pdf>.
- [3] PETDER-Petrol Sanayi Deneği. (2019, 02 Temmuz). *PETDER Sektör raporu 2017*. PETDER. Erişim: <http://www.petder.org.tr/Uploads/Document/c7f1909e-7c4d-4009-a6cc-e201287f7d7.pdf?v=636709747071199016>.
- [4] G. Budinski, Kenneth. and K. Michael Budinski, “Engineering materials,” in *Properties and Selection*, 7. baskı, New Jersey, ABD: John Wiley & Sons, 2014, ss. 98-108.
- [5] *Terminology relating to rubber*, ASTM International TM-D 1566, 1993.
- [6] V. Vahapoğlu, “Kauçuk Türü Malzemeler: Sınıflandırma,” *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, c. 4, sayı 1, ss. 25-34, 2013.
- [7] H. Ö. Savran, *Elastomer Teknolojisi I*, 1. baskı, İstanbul, Türkiye: Kauçuk Derneği Yayınları, 2001, ss. 20-25.
- [8] Anonim, *Elastomers and Rubbers*, New Jersey, ABD: Machine Design, 1989, c. 61, ss. 294-327.
- [9] E. Paul, and Hurley, “Pure and applied chemistry,” in *History of Natural Rubber*, Malaysian Rubber Bureau Washington, USA: Taylor & Francis, 2006, ss. 1279-1285.
- [10] B. Haumann, *Corn Research Looks At Changing Oil Content*, London, United Kingdom: CRC Press, 1996, ss. 576-583.
- [11] D. Lisk, K.R. Steidley, and W.E. Neff, *Commercial Spreads Formulation, Structure And Properties*, London, United Kingdom: CRC Press, 2009, ss. 284.
- [12] L. R. Strecker, *Corn oil, in Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, New York, USA: John Wiley & Sons, 1996, ss. 128-131.
- [13] C. E. Schildknecht, “Synthetic rubber,” in *Book Reviews*, New York, USA: John Wiley & Sons Inc., 1965, ss. 597-598.
- [14] H. Yaşar, “Önemli ve yaygın kullanılan plastikler,” *Plastikler Dünyası*, 2. baskı, Ankara, Türkiye: Basımevi Özkan Matbaacılık Ltd. Şti., 2001, ss. 97-157.

- [15] W. Kim, A. Argento, C. Flanigan, and D. F. Mielewski, "Using bio-based plasticizers, alternative rubber," in *Rubber & Plastic News*, New York, USA: John Wiley & Sons Inc., 2013, ss. 15-19.
- [16] H. Savran, "Etilen propilen kauçuklar," *Elastomer Teknolojisi-1*, İstanbul, Türkiye: Acar Matbaacılık, 2001, ss.136.
- [17] N. Tokita, and R. Scott, "Rheological properties and molecular structure of elastomers," in *EPM, EPDM*, New Jersey, ABD: Academic Press, 1968, ss. 124-130.
- [18] C. Gwomei, "Effects of Carbon Fiber Treatment on Interfacial Properties of Advanced Thermoplastic Composites," *Polymer Journal*, c. 29, ss. 705-707, 1997.
- [19] Orion Engineered Carbons. (2019, 02 Temmuz). *What is carbon black*. Erişim: <https://www.thecarycompany.com/media/pdf/specs/orion-what-is-carbon-black.pdf>.
- [20] R. W. Serth and T. W. Hughes, *Carbon Black Manufacture*, New Jersey, U.S.: Environmental Protection Agency, 1977, ss. 4-6.
- [21] B. Rodgers, W. H. Waddell, S. Solis and W. Klingensmith, Kirk-Othmer Enc., *Rubber Chemistry and Technology*, New Jersey, USA: American Chemical Society Rubber Division, 2004, ss. 805.
- [22] H. W. Engels, H. J. Weidenhaupt, M. Pieroth, W. Hofmann, K.H. Menting, T. Mergenhausen, R. Schmoll and S. Uhrandt, "Ullman's encyclopedia of industrial chemistry, rubber," in *Chemicals and Additives*, Heidelberg, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011, ss. 9-50.
- [23] D. F. Cadogan and C. J. Howick, *Ullmann's Encyclopedia Of Industrial Chemistry*, Heidelberg, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2000, ss. 30-70.
- [24] G. Morris, *Developments in Rubber Technology-1*, London, UK: A Whelan and K.S. Lee Applied Science Publishers Ltd., 1979, ss. 206-230.
- [25] J. F. Nash, S. G. Gettings, W. Diembeck, M. Chudowski, and A. L. Kraus, "A toxicological review of topical exposure to white mineral oils, food and chemical toxicology," *Pergamon*, c. 34, ss. 213-225, 1996.
- [26] TMMOB Kimya Mühendisleri Odası. (2019, 02 Temmuz). *Madeni Yağlar*, Erişim: [http://www.kmo.org.tr/genel/bizden\\_detay.php?kod=1256&tipi=2&sube=0](http://www.kmo.org.tr/genel/bizden_detay.php?kod=1256&tipi=2&sube=0).
- [27] TMMOB Kimya Mühendisleri Odası. (2019, 02 Haziran). *Madeni yağlar hakkında bilgi notları*. Erişim: [http://www.kmo.org.tr/resimler/ekler/7f0d795528ae7c7\\_ek.pdf?tipi=4&turu=R&sube=0](http://www.kmo.org.tr/resimler/ekler/7f0d795528ae7c7_ek.pdf?tipi=4&turu=R&sube=0).
- [28] International Agency for Research on Cancer. (2019, 02 Temmuz). *Polynuclear aromatic hydrocarbons, part 2, carbon blacks, mineral oils (lubricant base oils and derived products) and some nitroarenes*. Erişim: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/6590450>.

- [29] CONCAWE, “*Lubricating Oil Basestocks Product Dossier*,” ConcaWE Substance Identification Group, Urbana, US, Report No. 97/108, 1997.
- [30] R. Simpson, *Rubber Basics*, Shawbury, UK: Rapra Technology Limited, 2002, ss. 213.
- [31] L. R. Strecker, *Corn Oil*, In *Bailey’s Industrial Oil And Fat Products*, New York, US: Hui, Y.H., Ed., John Wiley & Sons, 1996, ss. 128-131.
- [32] R. A. Moreau, *Vegetable Oils in Food Technology*, Blackwell Publishing, London, United Kingdom: CRC Press, 2002, ss. 278-296.
- [33] C. Flanigan, L. Beye, D. Klekamp and D. Rohwder, *Using Bio-Based Plasticizers, Alternative Rubber*. Ohio, ABD: Rubber & Plastic News, 2013, ss. 15-19.
- [34] C. K. Williams and M. A. Hillmyer, “Polymers from renewable resources: a perspective for a special issue of polymer reviews,” *Polymer Reviews*, c. 48, ss. 1-10, 2008.
- [35] Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü. (2019, 02 Temmuz). *Bitkisel atık yağların yönetimi*. Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü. Erişim: [http://www.cygm.gov.tr/cygm/files/yayinlar/kitap/bitkisel\\_atik\\_yaglarin\\_yonetimi\\_kitapci.pdf](http://www.cygm.gov.tr/cygm/files/yayinlar/kitap/bitkisel_atik_yaglarin_yonetimi_kitapci.pdf).
- [36] G. Kurt, “Ayçiçek yağının doğrudan alternatif yakıt olarak değerlendirilmesi,” Yüksek lisans tezi, Kimya Mühendisliği, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 1998.
- [37] D. K. Solunkhe and J. K. Chavan, *World Oil Seeds: Chemistry, Technology, And Utilization*, New York, USA: Van Nostrand Reinhold, 1992, ss. 50-80.
- [38] R. A. Moreau, *Vegetable Oils In Food Technology-Composition, Properties And Uses*, London, United Kingdom: Oxford, 2002, ss. 278-296.
- [39] G. Lisk, K. R. Steidley and Neff, “Commercial spreads formulation, structure and properties,” 35th Annual Meeting and Scientific Sessions, Nice, France, 2015.
- [40] L. R. Strecker, *Corn Oil*, In *Bailey’s Industrial Oil And Fat Products*, New Jersey, ABD: John Wiley & Sons, 1996, ss. 128-131.
- [41] B. Haumann, *Corn Research Looks At Changing Oil Content*, London, United Kingdom: CRC Press, 1996, ss. 576-583.
- [42] K. Başer, “Fonksiyonel gıdalar ve nutrasötikler,” 14. Bitkisel İlaç Hammaddeleri Toplantısı, Eskişehir, 2004.
- [43] O. Kurt, H. Doğan ve A. Demir, “Samsun ekolojik koşullarına uygun kışlık keten çeşitlerinin belirlenmesi üzerinde bir araştırma,” *O.M.Ü. Ziraat Fakültesi Dergisi*, c. 21, ss. 1-5, 2006.
- [44] A. E. Bilek ve S. Turhan, “Enhancement of the nutritional status of beef patties by adding flaxseed flour,” *Meat Science*, c. 82, ss. 472-477, 2009.
- [45] G. Topçuoğlu, “Uluslararası piyasada fındığın türkiye ekonomisine katkısı ve sorunları,” Yüksek lisans tezi, Tarım Ekonomisi Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ, Türkiye, 2008.

- [46] C. Alasalvar, F. Shahidi, T. Ohshima, U. Wanasundara, H. C. Yurttaş, C. M. Lyanapathirana, and F. B. Rodrigues, "Turkish tombul hazelnut (*corylus avellana* L.) 2. Lipid characteristics and oxidative stability," *Journal Of Agricultural And Food Chemistry*, c. 51, ss. 3797-3805, 2003.
- [47] J. C. Bada, M. Leon-Camacho, M. Prieto, and L. Alonso, "Characterization of oils of hazelnuts from Asturias, Spain," *Eur. J. Lipid Sci. Technol*, c. 106, ss. 294-300, 2004.
- [48] J. S. Bonvehí and F. V. Coll, "Detecting vegetable oil adulteration in hazelnut paste (*Corylus avellana* L.)," *International Journal of Food Science and Technology*, c. 44, ss. 456-466, 2009.
- [49] A. Kamal-Eldin, M. Mäkinen and A. M. Lampi, "The Challenging contribution of hydroperoxides to the lipid oxidation mechanism," in A. Kamal-Eldin (Eds.), *Lipid Oxidation Pathways*, Urbana, ABD: AOCS Publishing, 2003, ss. 1-15.
- [50] Kimyaevi. (2019, 01 Temmuz). Oksidasyon. Kimyaevi. Erişim: <http://www.kimyaevi.org/TR/Genel/BelgeGoster.aspx?F6E10F8892433CFF8007620E7D5602E8BFE1A1EBF9849693>.
- [51] Erciyes Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü. (2019, 01 Temmuz). Yağlarda peroksit sayısı (ps) tayini. Erişim: <https://gida.erciyes.edu.tr/upload/S91CBL7yaglarda-peroksit-sayisi-tayini.pdf>.
- [52] C. Flanigan, L. Beyer, D. Klekamp, D. Rohweder, and D. Haakenson, *Using Bio-Based Plasticizers, Alternative Rubber*, New York, ABD: Rubber & Plastic News, 2013, ss. 15-19.
- [53] Z. Wang, Y. Han, X. Zhang, Z. Huang, and L. Zhang, "Plasticization effect of transgenic soybean oil. I. on ethylene propylene diene monomer (EPDM), as substitute for paraffin oil," *Journal of Applied Polymer Science*, c. 130, ss. 4457-4463, 2013.
- [54] P. P. Kundu, "Improvement of filler-rubber interaction by the coupling action of vegetable oil in carbon black reinforced rubber," *Journal of Applied Polymer Science*, c. 75, ss. 735-739, 2000.
- [55] P. P. Kundu, and T. Kukreja, "Surface modification of carbon by vegetable oil—its effect on the rheometric, hardness, abrasion, rebound resilience, tensile, tear, and adhesion properties," *Journal of Applied Polymer Science*, c. 84, ss. 256-260, 2002.
- [56] T. Kukreja, R. Chauhan, S. Choe, and P. Kundu, "Effect of the doses and nature of vegetable oil on carbon black/rubber interactions: Studies on castor oil and other vegetable oils," *Journal of Applied Polymer Science*, c. 87, ss. 1574-1578, 2003.
- [57] S. Dasgupta, S. L. Agrawal, S. Bandyopadhyay, R. Mukhopadhyay, R. K. Malkani, and S. C. Ameta, "Eco-friendly processing oils: A new to achieve the improved mileage in tyre tread," *Polymer Testing*, c. 28, ss. 251-263, 2009.
- [58] V. Nandanan, R. Joseph, and K. George, "Rubber seed oil: A purpose additive in NR and SBR compounds," *Journal of Applied Polymer Science*, c. 4, ss. 487-492, 1999.

- [59] P. Raju, V. Nandan, and K. K. Sunil, "A Study on the Use of Coconut as Plasticiser in Natural Rubber Compounds," *Journal of Rubber Research*, c. 10, ss. 1, 2007.
- [60] R. Joseph, R. Alex, V. Vinod, C. Premalatha, and B. Kuriakose, "Studies on epoxidized rubber seed oil as plasticizer for acrylonitrile butadiene rubber," *Journal of Applied Polymer Science*, c. 89, ss. 668-673, 2003.
- [61] C. M. Flanigan, C. Perry, "Rubber compositions containing an oil blend of a petroleum oil and a biobased oil and methods of making the same," U.S. Patent 8 034 859 B2, Eylül 10, 2011.
- [62] C. Recker, T. Reese, J. Schoning, "Rubber mixture comprising environmentally friendly softeners," U.S. Patent 8 236 875 B2, Temmuz 15, 2012.
- [63] W. M. Thompson, X. Saintigny, "Tire tread for high performance tires," U.S. Patent 2013/0096248 A1, Haziran 10, 2013.
- [64] H. P. Benecke, B. R. Vijayendran, J. D. Elhard, "Plasticizers derived from vegetable oils," U.S. Patent 6797753, Kasım 12, 2004.
- [65] Z. Wang, Y. Han, X. Zhang, Z. Huang, and L. Zhang, "Plasticization effect of transgenic soybean oil. I. On ethylene propylene diene monomer (EPDM), as substitute for paraffin oil," *J. Appl. Polym. Sci.*, c. 6, ss. 4457-4463, 2013.
- [66] I. Indrajati, and R. Dewi, "Performance of maleated castor oil based plasticizer on rubber: rheology and curing characteristic studies," *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, Yogyakarta, Endonezya, ss. 223, 2017.
- [67] Z. Wang, Y. Peng, L. Zhang, Y. Zhao, R. Vyzhimov, T. Tan, and H. Fong, "Investigation of palm oil as green plasticizer on the processing and mechanical properties of ethylene propylene diene monomer rubber," *Laboratory of Beijing City for Preparation and Processing of Novel Polymer Materials, Beijing University of Chemical Technology*, Beijing, Çin, ss. 20-25.
- [68] K. Schaich, "Lipid Oxidation in Specialty Oils," in *F. Shahidi (Eds.), Nutraceuical and Specialty Lipids and their Co-Products*, Florida, United States: CRC Press, 2006, ss. 402- 426.

# ÖZGEÇMİŞ

## KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ali Yazgan  
Doğum Tarihi ve Yeri : 30.11.1982 Zonguldak  
Yabancı Dili : İngilizce  
E-posta : yazzgan@hotmail.com

## ÖĞRENİM DURUMU

| Derece    | Alan                 | Okul/Üniversite     | Mezuniyet Yılı |
|-----------|----------------------|---------------------|----------------|
| Y. Lisans | Kompozit Malzemeleri | Düzce Üniversitesi  | 2019           |
| Lisans    | Kimya Mühendisliği   | Selçuk Üniversitesi | 2007           |
| Lise      | Fen Bilimleri        | Kilimli Lisesi      | 1999           |

## YAYINLAR

A. Yazgan, Y. Güner, Ö. Engin, A.E. Kutlu ve A. Allı, “Bitkisel yağların epdm kauçuk formülasyonunda petrol bazlı yağların yerine kullanılması,” Mas International Conference On Mathematics-Engineering-Natural&Medical Sciences-Iv, Antalya, 2019.

A. Yazgan, Y. Güner, Ö. Engin, A.E. Kutlu ve A. Allı, “The use of autooxidised flaxseed oil in epdm compound mixtures instead of conventional petroleum based oils,” PPS-35 35th International Conference of The Polymer Processing Society, İzmir, 2019.

A. Yazgan, Y. Güner, Ö. Engin, A.E. Kutlu ve A. Allı, “Ayçiçek ve keten tohumu yağının epdm kauçuk formülasyonunda parafinik yağ yerine kullanılması,” MAS 6th International European Congress on Mathematics-Engineering, Natural & Medical Sciences, Kiev, Ukrayna, 2019, ss. 12-14.