

T.C.
EGE ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

**OZON DAYANIMINA SAHİP PVC (POLİVİNİL
KLORÜR) / NBR (AKRİLONTİRİL BÜTADİEN)
KAUÇUK KARIŞIMLARININ MEKANİK
ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

İrem SEÇKİN İŞCAN

Danışman : Doç. Dr. Hüseyin Ata KARAVANA

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı
Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Yüksek Lisans Programı

İzmir
2021

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Ozon Dayanımına Sahip PVC (Polivinil klorür) /NBR (Akrilonitril bütadien) Kauçuk Karışımlarının Mekanik Özelliklerinin Geliştirilmesi” başlıklı bu tezin kendi çalışmam olduğunu, sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi, tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını, bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı, bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

17 / 09 / 2021

İrem SEÇKİN İŞCAN

ÖZET**OZON DAYANIMINA SAHİP PVC (POLİVİNİL KLORÜR) /
NBR (AKRİLONİTRİL BÜTADİEN) KAÜÇUK KARIŞIMLARININ
MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

SEÇKİN İŞCAN, İrem

Yüksek Lisans Tezi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Hüseyin Ata KARAVANA

Eylül 2021, 140 sayfa

Ozon dayanımına sahip PVC (Polivinil klorür)/NBR (Akrilonitril bütadien) kauçuk karışımlarının mekanik özelliklerinin geliştirilmesi bu çalışmanın esas hedefini oluşturmaktadır. Aynı zamanda ticari olarak kullanılan Paracril OZO 728M60 masterbatch ile üretilen karışıma eşdeğer, belirli oranda yerli sermaye ile üretilen PVC/NBR karışımı ile üretim sağlanarak farklı sanayi kollarındaki ihtiyacı karşılamak, yeni pazar oluşumunu sağlamak ve ülkemiz katma değerine katkı sağlamak çalışmanın bir diğer hedefini oluşturmaktadır.

Farklı oranlarda NBR kauçuğu ile yerli tedarikçiden temin edilen PVC karışımının ve sabit oranlarda diğer katkı maddelerinin kullanılarak hazırlandığı altı farklı kauçuk hamur formülasyonları üretimi için intermesh rotor tipine sahip banbury karışım tekniği kullanılmıştır. Banbury karışımı ile elde edilmiş kauçuk karışımlarının reolojik, mekanik ve termal özellikleri bazı testler yardımı ile belirlenmiştir. Bazı mekanik testlerin sonuçları SAE J30 R6 (2012) (Otomotiv Mühendisleri Topluluğu) standardına göre değerlendirilmiştir.

Sonuç olarak; farklı oranlarda NBR/PVC kullanılarak hazırlanan karışım çalışmasının reolojik, mekanik ve termal özellikleri karşılaştırıldığında en başarılı karışımın 60/40 NBR/PVC oranına sahip olan karışım olduğu tespit edilmiştir. 60/40 NBR/PVC oranına sahip karışımın çoğu özelliğinin ticari masterbatch ile hazırlanan karışım ile uyum gösterdiğine ve ikame ürün olarak kullanılabileceği çıkarımına varılmıştır.

Anahtar sözcükler: NBR, PVC, ozon dayanımı, kauçuk karışımı, mekanik özellikler



ABSTRACT**DEVELOPMENT OF MECHANICAL PROPERTIES OF OZONE
RESISTANT PVC(POLYVINYLCHLORIDE)/NBR
(ACRYLONITRILE BUTADIENE) RUBBER BLENDS**

SEÇKİN İŞCAN, İrem

MSc in Material Science and Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Hüseyin Ata KARAVANA

September 2021, 140 pages

The main objective of this study is to improve the mechanical properties of ozone resistant PVC (Polivinil chloride)/NBR (Acrylonitrile butadiene) rubber mixtures. At the same time, another goal of this study is to meet the needs in different industrial branches, to create a new market and to contribute to the added value of our country by providing production with a PVC/NBR mixtures produced with certain amount of domestic capital, equivalent to the mixture produced with commercially used Paracril OZO 728M60 masterbatch rubber.

Banbury mixing technique which has intermesh rotor type was used for the production of six different rubber mixture formulations prepared by using different blend compositions of NBR rubber, PVC mixture which obtained from domestic supplier and other additives which have constant compositions in blends. Rheological, mechanical and thermal properties of rubber mixtures which produced with banbury mixer, were determined with the help of some tests. The results of some mechanical tests have been evaluated according to the SAE J30 R6 (2012) (Society of Automotive Engineers) standard.

In conclusion, it was determined that the most successful blend was the mixture which has 60/40 NBR/PVC ratio when NBR/PVC mixtures which have different blend compositions compared according to the rheological, mechanical and thermal properties. It was concluded that most properties of the mixture which has 60/40 NBR/PVC ratio are compatible with the mixture prepared with commercial masterbatch and can be used as a substitute product.

Key words: NBR, PVC, ozone resistant, rubber compound, mechanical properties

ÖNSÖZ

Ozon dayanımına sahip PVC (Polivinil klorür) / NBR (Akrilonitril bütadien) kauçuk karışımlarının geliştirilmesi, PVC/NBR karışım oranlarının mekanik özelliklere etkisinin gözlemlenmesi ve karışımın yerleştirilmesi amacı ile gerçekleştirilmiştir. Farklı oranlarda yerli toz PVC kullanılarak hazırlanan PVC/NBR kauçuk karışımları ile ticari olarak kullanılan yabancı menşeli hazır PVC/NBR ön-karışumlu kauçuk karışımlarına eşdeğer ürün eldesi çalışmanın önemli amaçlarındandır.

Bu çalışmada Erenli Kauçuk Plastik Sanayi Ticaret Anonim Şirketi'ndeki yöneticim sayın Dr. Gökçe BAKİLER'in kauçuk sektöründekiengin bilgi ve tecrübesi, tez konusunun belirlenmesinden sonuçların değerlendirilmesi aşamasına kadar çalışmanın amacına yönelik gerçekleştirilebilmesinde önemli rol oynamıştır. Yüksek lisans danışman hocam sayın Doç. Dr. Hüseyin Ata KARAVANA'nın çalışmada değerli katkıları ve destekleri bulunmaktadır.

Çalışma süresince büyük bir çaba harcanarak, yoğun bir çalışma temposuyla doğru ve güvenilir veriler elde edilmesi sağlanmıştır.

İZMİR

İrem SEÇKİN İŞCAN

17/09/2021



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	vii
ABSTRACT	ix
İÇİNDEKİLER	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xvii
TABLolar DİZİNİ.....	xxi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xxiv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. Polimerler.....	4
2.1.1. Katılma Polimerizasyonu	4
2.1.2. Kondenzasyon Polimerizasyonu	6
2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması.....	6
2.2.1. Termoplastikler	7
2.2.2. Elastomerler.....	10
2.3. Kauçuk Karışımları	16
2.3.1. Akrilonitril Bütadien Kauçuk (NBR)	18
2.3.2. Dolgu Maddeleri.....	22

2.3.3. Yumuşatıcılar (Plastikleştiriciler)	26
2.3.4. Proses Kolaylaştırıcılar	32
2.3.5. Yaşlanmayı Önleyiciler	34
2.3.6. Pişiriciler (Vulkanizasyon ajanları)	35
2.3.7. Hızlandırıcılar (Akselaratörler)	36
2.3.8. Aktivatörler	39
2.3.9. Diğer Kimyasallar	40
2.4. Vulkanizasyon	41
2.4.1. Kükürt İle Vulkanizasyon	45
2.5. Kauçuk Mamul Üretim Teknolojisi	46
2.5.1. Karışım Ekipmanları ve Süreci	47
2.5.2. Şekillendirme Operasyonları	49
2.5.3. Vulkanizasyon Teknikleri	51
2.6. Literatür Özeti	56
3. GEREÇ VE YÖNTEM	71
3.1. Gereç	71
3.1.1. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Malzemeler	71
3.1.2. Çalışmada Kullanılan Cihazlar	73
3.2. Yöntem	80

3.2.1. Kauçuk Karışım Formülasyonlarının Oluşturulması	80
3.2.2. Kauçuk Karışımlarının Üretimi.....	82
3.2.3. Yarı Mamul Testleri	83
3.2.4. Test Plakalarının Ve Disklerin Hazırlanması.....	85
3.2.5. Bitmiş Ürün Testleri.....	86
4. BULGULAR	99
4.1. Karışımlara Uygulanan Yarı Mamul Testlerine Ait Bulgular	99
4.1.1. Karışımların Reometre Testlerine Ait Bulgular	99
4.2. Karışımlara Uygulanan Bitmiş Ürün Testlerine Ait Bulgular	100
4.2.1. Karışımlara Uygulanan Yoğunluk Testlerine Ait Bulgular	100
4.2.2. Karışımlara Uygulanan Sertlik Testine Ait Bulgular	101
4.2.3. Karışımlara Uygulanan Çekme Dayanımı Ve Kopma Anındaki Uzama Testlerine Ait Bulgular.....	104
4.2.4. Karışımların Yaşlandırılmalar Sonrası Hacim Değişimi Ölçümlerine Ait Bulgular.....	108
4.2.5. Karışımlara Uygulanan Yırtılma Dayanımı Testlerine Ait Bulgular .	109
4.2.6. Karışımlara Uygulanan Kalıcı Deformasyon Testlerine Ait Bulgular	110
4.2.7. Karışımlara Uygulanan Aşınma Testlerine Ait Bulgular	111
4.2.8. Karışımlara Uygulanan Ozon Dayanımı Testlerine Ait Bulgular	113
4.2.9. Karışımlara Uygulanan Termogravitmetrik Testlere Ait Bulgular	114

5. GENEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	120
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	133
TEŞEKKÜR.....	139
ÖZGEÇMİŞ	140



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Polietilen sentezi (Nagdi, 1993)	5
2.2. Polivinil klorür sentezi (Çengel, 2003).....	5
2.3. Polibütadien sentezi (Nagdi, 1993).....	6
2.4. Polimerlerin fiziksel özelliklerine göre sınıflandırılması (Savran, 2002)	7
2.5. Lineer ve dallanmış molekül zincirleri (Savran, 2002) Hata! Yer işareti tanımlanmamış.	
2.6. Doğal kauçuğun Hevea brasiliensis ağacından eldesi (Thawisak, 2021).....	11
2.7. Vulkanizasyon öncesi ve sonrası kauçuk özellikleri (Savran, 2001)	14
2.8. a) Çapraz bağlanmamış polimer gerilme şekli, b) Çapraz bağlanmış polimer gerilme şekli (Kısacık, 2006).....	15
2.9. Çapraz bağlanmamış ve çapraz bağlanmış yapı (Savran, 2001)	15
2.10. Bütadien ve akrilonitril monomerlerinin polimerizasyonu (Savran, 2002)..	19
2.11. Karbon siyahının yapısı (Boşnak, 2010)	25
2.12. Fiziksel yumuşatıcı tipleri (Savran,2001).....	29
2.13. Kükürt vulkanizasyonu (Rodgers, 2004).....	36
2.14. Ağ oluşumu (Boşnak, 2010).....	41
2.15. Doymamış özelliği yüksek kauçuklarda kükürt vulkanizasyonu (Nagdi, 1993).....	42

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil

Sayfa

2.16.Farklı çapraz bağlanma şekilleri; 1; Mono sülfür, 2; Di sülfür, 3; Poli sülfür, 4; $x \geq 3$ komşu bağ yapısı, 5; C-C Bağı, 6; Zincir modifikasyonu, çiklik sülfür yapısı, 7; Kükürt zincirleri (Savran, 2001)	43
2.17. Vulkanizasyonun fiziksel özelliklere etkisi. 1. Yırtılma dayanımı; 2. Dinamik modül; 3. Sertlik; 4. Histerisis, kalıcı deformasyon; 5. Statik modül; 6. Çekme dayanımı (Rodgers, 2004)	43
2.18. Mooney skorç ve gerilme-esneme eğrisi (Savran, 2001).....	44
2.19. Pişim zamanının fiziksel özelliklere etkisi (Savran, 2001).....	45
2.20. Kükürt atomu, kükürt halkası ve uçları açık kükürt molekülü (Savran, 2001)	45
2.21. Open mill (Açık karıştırıcı) (Nagdi, 1993)	47
2.22. Tangential (A) ve Intermesh (B) rotor tipleri ve rotorların üstten görünümü (C) (Yeşil, 2016)	49
2.23. Kalender tipleri (Nagdi, 1993)	50
2.24. Ekstrüder kısımları: A; vida, B; silindir, C; ısıtıcı, D; termokupl, E; besleme oluğu, F; besleme hunisi, G; itici kuvvet, H; redüktör, I; motor (Boşnak, 2010) ..	51
2.25. a) Kompresyon kalıplama, b) Transfer kalıplama, c) Enjeksiyon kalıplama (Nagdi, 1993)	53
2.26. Otoklav (Erenli A.Ş.)	55
3.1. Magazin tartım cihazı.....	74
3.2. Laboratuvar tipi banbury	74

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.3. Açık karıştırıcı	75
3.4. a) Premier kauçuk proses analiz cihazı (RPA), b) Alt ve üst kalıp görünümü	75
3.5. Premier RPA kapalı kalıp görünümü (Alpha Technologies, 2021).....	76
3.6. Laboratuvar tipi pres cihazı	76
3.7. a) Numune kesim cihazı, b) Kesim bıçakları.....	77
3.8. Dijital elektronik durometre cihazı.....	77
3.9. Yoğunluk ölçüm kitine sahip hassas terazi.....	77
3.10. Zwick Roell test cihazı	78
3.11. Kalıcı deformasyon test aparatı	78
3.12. Etüv.....	78
3.13. Ozon test cihazı.....	79
3.14. Aşınma test cihazı.....	79
3.15. Tipik vulkanizasyon eğrisi (Savran, 2001).....	85
3.16. Farklı iğne tipleri	88
3.17. S2 Dumb-bell tipi papyon numunesi	89
3.18. Tensometre test cihazına bağlı pantolon yırtılma numunesi.....	90
4.1. Karışımların ML, MH değerlerine ait grafik	100

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.2. Karışımların ts2, t90 değerlerine ait grafik	100
4.3. Isıl, yağ ve yakıt yaşlandırma sonrası sertlik değişim grafiği.....	103
4.4. Isıl, yağ ve yakıt yaşlandırma sonrası çekme dayanımı değişim grafiği	104
4.5. Isıl, yağ ve yakıt yaşlandırma sonrası kopma anındaki uzama değişim grafiği	104
4.6. Yaşlandırma öncesi, ısı, yağ ve yakıt yaşlandırma sonrası bağıl hacim kayıp grafiği	112
4.7. NBR/PVC-Paracril karışımına ait TG-DTG eğrileri	115
4.8. NBR100/PVC0 karışımına ait TG-DTG eğrileri	115
4.9. NBR90/PVC10 karışımına ait TG-DTG eğrileri	116
4.10. NBR80/PVC20 karışımına ait TG-DTG eğrileri	117
4.11. NBR70/PVC30 karışımına ait TG-DTG eğrileri	117
4.12. NBR60/PVC40 karışımına ait TG-DTG eğrileri	118
4.13. NBR50/PVC50 karışımına ait TG-DTG eğrileri	119

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Termoplastik çeşitleri ve temel özellikleri (Uluşen, 2008)	8
2.2. PVC Özellikleri (Unar et al., 2010)	10
2.3. Ayakkabı malzemesi formülasyonu (Unar et al., 2010)	10
2.4. Sentetik kauçuk türleri (Soyubol, 2006)	13
2.5. Genel kauçuk karışım reçetesi (Nagdi, 1993)	18
2.6. Mineral yağlara ait genel özellikler ve farklı tip elastomerler ile uyumluluğu (Kısacık, 2006);	30
2.7. Proses aşamaları, problemler, işlemler ve proses kolaylaştırıcı maddelerin etkisi (Savran, 2001)	33
2.8. Kauçuk sanayinde en yaygın kullanılan organik hızlandırıcılar (Yeşil, 2016)	39
3.1. Çalışmada kullanılan NBR kauçuk özellikleri ve değerleri (Bayer)	72
3.2. PVC Karışımına ait malzeme ve phr içeriği	72
3.3. PVC Karışımına ait bazı özellikler ve değerleri	73
3.4. Paracril OZO 728M60'ın bazı özellikleri ve değerleri (Industias Negromex)	73
3.5. Karışımlara ait formülasyonlar	81
3.6. Karışım adımları	82
3.7. Yoğunluk, aşınma ve kalıcı deformasyon test diskleri ile diğer testlerde kullanılacak test plakalarının şişim süreleri	86

TABLOLAR DİZİNİ (devam)

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
3.8. S2 Dumb-bell tipi numuneye ait boyutsal değerler	89
4.1. Karışımlara ait ML, MH, ts2 ve t90 değerleri.....	99
4.2. Karışımlara ait yoğunluk değerleri (g/cm ³)	101
4.3. Yaşlandırma öncesi, ısı, yağ ve yakıt yaşlandırması sonrası sertlik değerleri (Shore A).....	102
4.4. Isı, yağ ve yakıt yaşlandırması sonrası sertlik değişim değerleri (Shore A).....	103
4.5. Yaşlandırma öncesi, ısı, yağ ve yakıt yaşlandırma sonrası çekme dayanımı değerleri (N/mm ²).....	105
4.6. Isı, yağ ve yakıt yaşlandırma sonrası çekme dayanımı değişim oranları (%)	106
4.7. Yaşlandırma öncesi, ısı, yağ ve yakıt yaşlandırma sonrası kopma anındaki uzama değerleri (%).....	107
4.8. Isı, yağ ve yakıt yaşlandırma sonrası kopma uzama değişim oranları (%)....	108
4.9. Karışımların yağ ve yakıt yaşlandırma sonrası hacim değişimi değerleri (%)	109
4.10. Karışımlara ait yırtılma değerleri (N/mm).....	110
4.11. Karışımların kalıcı deformasyon değerleri (%)	111
4.12. Yaşlandırma öncesi, yağ ve yakıt yaşlandırma sonrası aşınma testi bağlı hacim kaybı değerleri (mm ³).....	112
4.13. NBR/PVC-Paracril, NBR100/PVC ve NBR90/PVC10 karışımlarına ait ozon dayanımı testi sonrası görüntüler	113

TABLolar DİZİNİ (devam)TabloSayfa

4.14. NBR80/PVC20, NBR70/PVC30 ve NBR60/PVC40 karışımlarına ait ozon dayanımı testi sonrası görüntüler.....	113
4.15. NBR50/PVC50 karışımına ait ozon dayanımı testi sonrası görüntüler	114
4.16. Karışımlara uygulanan TGA değerlerine ilişkin bulgular	119



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
<i>ABS</i>	Akrilonitil bütadien stiren
<i>g</i>	Gram
<i>MPa</i>	Megapaskal
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat Derece
%	Yüzde
cm^3	Santimetre küp
<i>Kg</i>	Kilogram
<i>GPa</i>	Gigapaskal
cm^2	Santimetre kare
<i>Ba</i>	Baryum
<i>Cd</i>	Kadmiyum
$\text{\AA}$	Angstrom
<i>pH</i>	Asitlik ölçüsü
<i>PA6</i>	Polyamid 6
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	Magnezyum hidroksit
<i>HCl</i>	Hidroklorik asit
<i>COOH</i>	Karboksilik asit
m^2	Metrekare

μm	Mikrometre
N	Newton
mm	Milimetre
dk	Dakika
wt	Ağırlıkça
rpm	Dakikadaki devir sayısı
s	Saniye
m	Metre
mg	Miligram

1. GİRİŞ

Ülkemiz ekonomisinde yarattığı katma değer, teknolojik gelişim ve istihdam ile otomotiv sektörü büyük önem taşıyan bir sanayi sektörüdür. Etkileşimde olduğu diğer sektörleri doğrudan etkileyen lokomotif bir sektör olarak değerlendirilen otomotiv sektörü, 20'nci yüzyılın başlarından itibaren büyük bir hızla gelişmiştir. Gelişmiş ülkelerin motorlu taşıt araçlarına olan talebinin 20'nci yüzyıl sonlarında doyum noktasına ulaşması sebebiyle rekabet oldukça artmış, ana sanayi ve yan sanayi firmalarının esas stratejileri, düşük maliyet ve yüksek kalitede ürün üretme üzerine yoğunlaşmıştır (Işık, 2010).

Otomotiv sektörü başta olmak üzere makine, giyim, ayakkabıcılık, büro eşyaları, inşaat, havacılık, sağlık, mobilya, oyuncak gibi birçok sektörde kauçuk ürünler kullanılmaktadır. Yaygın olarak lastik tekerlekleri, boru, hortum, taşıma bantları, sızdırmazlık elemanları, titreşim sönümleyici takozlar, körükler ve ayakkabı tabanları gibi pek çok ürünün üretiminde hammadde olarak kauçuk yer almaktadır (Pagev, 2017).

Orijinal ve yan sanayi için hortum üretimi, otomotiv sektörü için önemli bir sanayiidir. Hava soğutma, ısıtma-soğutma su hortumları, yağ, yakıt ve vakum hortumları gibi birçok amaca yönelik hortum üretimi yapılmaktadır. Polimer malzemeler içerisinde elastomerler grubunda yer alan kauçuk malzemeler, hortum üretiminde geniş bir alanda kullanılmaktadır.

Yağ ve yakıt dayanımı özelliği istenilen hortumlarda NBR (Akrilonitril bütadien) kauçuk tipi tercih edilmektedir. NBR, nitril kauçuk, polar özelliğe sahiptir. Aynı zamanda bütadien ve akrilonitril (ACN) kopolimeri olan bir elastomer tipidir. İçerdiği ACN oranı 18% ile 50% arasında değişmektedir. NBR elastomerine yağ direnci sağlayan ACN içeriğidir. Ancak ACN içeriğindeki artış düşük sıcaklıktaki esneklik özelliğine zarar verir ve mukavemet değerinin azalmasına sebep olur (Kısacık, 2006; Bakiler, 2012). Yağ ve yakıt dayanımı istenilen hortumlarda önemli müşteri isteklerinden biri de ozon dayanımıdır. NBR kauçuk tek başına kullanıldığında ozon dayanımı sağlayamamaktadır (Savran, 2002).

PVC (Polivinilklorür), bir takım katkı maddeleri ile birlikte vinilklorür monomerinin polimerizasyon reaksiyonuna girmesi sonucu elde edilen bir polimerdir. Polar özelliğe sahip bir termoplastik türüdür. PVC, beyaz toz

şeklindedir, ekstrüzyon edildiğinde renksiz granül şeklini alır. PVC'nin diğer özellikleri ise asit, yağ ve hidrokarbonlara karşı dayanıklı, hafif ve çok iyi izolasyon özelliklerine sahip olmasıdır. Dolgu maddeleri, stabilizatörler, bazı katkı maddeleri ve plastikleştiriciler ile karışımlarında sert ve esnek yapı gösterebilirler (Beşergil, 2012; Durak, 2017). Ticari olarak üretilen PVC karışımlarında homojen ve proses edilebilir olarak piyasanın ihtiyacı olan performans ve düşük maliyette malzeme elde edilebilmektedir (Unar et al., 2010).

Son yıllarda termoplastik elastomerlerin (TPE) kauçuk-plastik karışımlar içerisinde kullanımı teknolojik açıdan önemli hale gelmiştir. Yüksek polar özelliğe sahip olan PVC, bu özelliği sayesinde aynı şekilde polar özellikte olan NBR kauçuk ile karıştırılabilmektedir. Ozon dayanımını arttırmak amaçlı PVC/NBR karışımları tercih edilmektedir. Yırtılma ve aşınma mukavemeti, yağ ve yakıtlara dayanım ve hava dayanıklılığı özelliklerinde tek tip NBR karışımlarına kıyasla PVC/NBR karışımlarında daha iyi değerler gözlemlenmektedir. Karşının mekanik, fiziksel ve termal özelliklerinin iyileştirilmesi amacı ile PVC ve NBR kauçuğunun karıştırılması ile karışımların oluşturulması, aynı zamanda nihai ürün maliyetinin düşürülmesi ve üretim sırasında işleme özelliklerinin iyileştirilmesine yardımcı olur (Savran, 2002; İsmail et al., 2004).

Literatür araştırmalarında farklı PVC/NBR oranında yapılan karışımların genel olarak açık karıştırıcı ile hazırlandığı çalışmalar yapıldığı görülmektedir. Farklı PVC/NBR oranlarında yapılan literatür araştırmalarında yoğunluk, sertlik, çekme dayanımı, kopma uzaması, yırtılma dayanımı, kalıcı deformasyon, yağ yaşlandırması sonrası şişme oranı, ozon dayanımı gibi mekanik ve yaşlandırma özelliklerini inceleyen testlerin yanı sıra reolojik değerlendirmelerin yapıldığı görülmüştür. Literatürde, Termogravimetrik analiz (TG), Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), elektron mikroskopisi (SEM), Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi gibi enstrümental analiz değerlendirmeleri de bulunmaktadır.

Bu çalışmada farklı PVC/NBR oranlarında karışımlar intermesh rotor tipi banbriyde hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımların reolojik, mekanik özelliklerinin ve yaşlandırmaların mekanik özellikler üzerine etkilerinin incelenmesinin yanı sıra karışımların ozon dayanımları ve termal özellikleri de incelenmiştir. PVC'nin toz formda kullanılması, PVC'nin boncuk haline dönüşmesini sağlayan

ekstrüzyon aşamasının ortadan kaldırılması nedeniyle proses süresinin kısaltılmasını ve üretim maliyetinin düşürülmesini sağlamaktadır.

Ozon dayanımına sahip PVC (Polivinil klorür)/NBR (Akrilonitril bütadien) kauçuk karışımlarının mekanik özelliklerinin geliştirilmesi çalışmanın esas amacını oluşturmaktadır. Piyasada bulunan Meksika menşeli PVC/NBR ön-karışımı kauçuk ile üretime eşdeğer, belirli oranda yerli sermaye ile üretilen PVC/NBR karışımı ile üretim sağlanarak farklı sanayi kollarındaki ihtiyacı karşılamak, yeni pazar oluşumunu sağlamak ve ülkemiz katma değerine katkı sağlamak çalışmanın bir diğer amacını oluşturmaktadır.



2. GENEL BİLGİLER

2.1. Polimerler

Ham kauçuklar, elastomerler, lifler, plastikler gibi malzemeler makromoleküllerden oluşmaktadır. Makromoleküller, benzen (C_6H_6), aseton ($CH_3-CO-CH_3$) ve metanol (CH_3-OH) gibi sıradan kimyasal maddelerin moleküllerinden binlerce kat büyük olmasına rağmen, en iyi mikroskoplar altında bile gözlenememektedir. Basit kimyasal birimin çok sayıda kendini tekrar eden uzun zincirler halinde birbirine bağlanmasıyla makromoleküller oluşmaktadır. Bu sebeple Yunanca'da poli=çok, meros=parça anlamına gelen polimer olarak da adlandırılmaktadır.

Monomerler, polimeri sentezlemek için kullanılan ve birbiri ile aynı veya farklı moleküllerle reaksiyona girebilen, düşük moleküler ağırlıklı moleküler birimlerdir. Monomerlerin bir araya gelerek polimer oluşturduğu kimyasal reaksiyonlar polimerizasyon reaksiyonlarıdır.

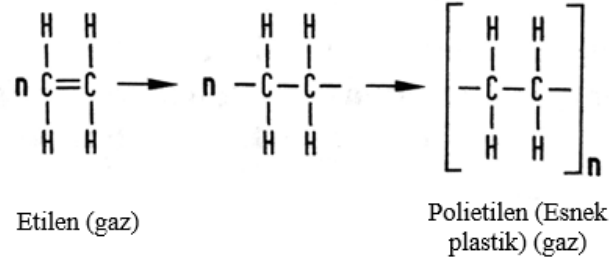
Doğada hazır halde bulunan birçok polimer (biyopolimer) mevcuttur, ancak bu doğal zincir moleküllerinin doğada nasıl oluştuğu tam olarak bilinmemektedir. Kimyagerler çeşitli monomerleri polimerize ederek sentetik polimerler üretebilmişlerdir. Polimerizasyon süreci iki ana kimyasal reaksiyon türü altında sınıflandırılmaktadır (Nagdi, 1993);

- Katılma Polimerizasyonu
- Kondenzasyon Polimerizasyonu

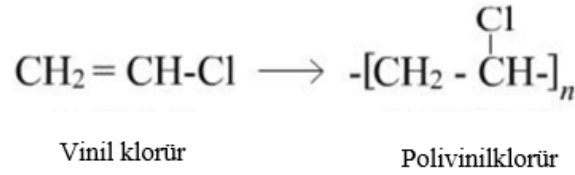
2.1.1. Katılma Polimerizasyonu

Orijinal moleküllerden herhangi bir atom kaybı olmadan monomer moleküllerinin basit bir şekilde birbirine eklendiği reaksiyonlar, katılma (zincir veya eklenme) polimerizasyonlarıdır (Nagdi, 1993). Katılma polimerizasyonunda, monomer moleküllerinin tam katları elde edilir. Bu durum bir birimin diğerine yenilenerek eklenmesi ile reaksiyona girmesi sonucu oluşmaktadır (Vahapoğlu, 2013). Kolaylıkla anlaşılır bir örnek olarak etilen gazından, esnek polietilenin oluşması verilebilir. Etilen molekülünde iki karbon atomu arasında bir çift bağ vardır. Polimerizasyonun gerçekleşebilmesi için bu bağlardan birinin açılması ve

bitişik etilen moleküllerinden, benzer şekilde mevcut bağlarla birleşmeye hazır, iki bağ olarak mevcut hale gelmesi gerekir. Karbon atomları arasındaki çift bağ, karbon veya başka iki atoma bağlanarak doyurulabilen bir bağ özelliğine sahip olması sebebiyle etilen, doymamış bir bileşik olarak adlandırılır. Bahsedilen çift bağ, etilen molekülünün uzun zincirli bir doymuş polimer molekülü oluşturmasını mümkün kılar. Etilen monomerlerinin polimerizasyonu sonucu polietilen sentezi Şekil 2.1’de verilmiştir. Plastik ve fiber alanlarında bilinen “vinil” tipi polimerinin oluşumu da karbon-karbon çift bağının aktivitesine dayanmaktadır. Polivinilklorür sentezi örnek olarak Şekil 2.2’de gösterilmiştir.

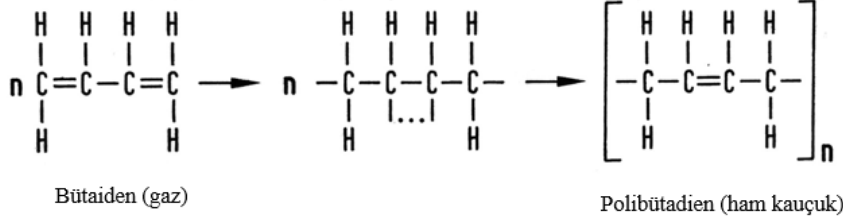


Şekil 2.1. Polietilen sentezi (Nagdi, 1993)



Şekil 2.2. Polivinil klorür sentezi (Çengel, 2003)

Vinilklorür (VC) ve etilen monomerlerinden farklı olarak iki çift bağa sahip olan dien tipi doymamış monomerler ile daha karmaşık katılma polimerizasyonu meydana gelir. Bütadien, tipik ve önemli bir diendir. Günümüzün en önemli sentetik kauçuğunun temelini bütadien oluşturmaktadır. Bütadien polimerizasyonunun (Şekil 2.3), vinilklorür ve etilen polimerizasyonlarından önemli bir farkı ise elde edilen polimer zincirinin her biriminde bir çift bağ içermesidir. Bu durum, bütadien monomerinin iki çift bağ içermesine bağlı olarak doğal bir sonuçtur. Bu tip polimerlerin doymamış özelliğe sahip olması, vulkanizasyon sürecinde önemli bir role sahiptir. Polimerde bulunan çift bağlar, kükürt gibi çift bağlara eklenebilen vulkanizasyon ajanları ile reaksiyona girerek, bitişik zincir molekülleri arasında çapraz bağ oluşumunu sağlar (Nagdi, 1993; Bakiler, 2012).



Şekil 2.3. Polibütadien sentezi (Nagdi, 1993)

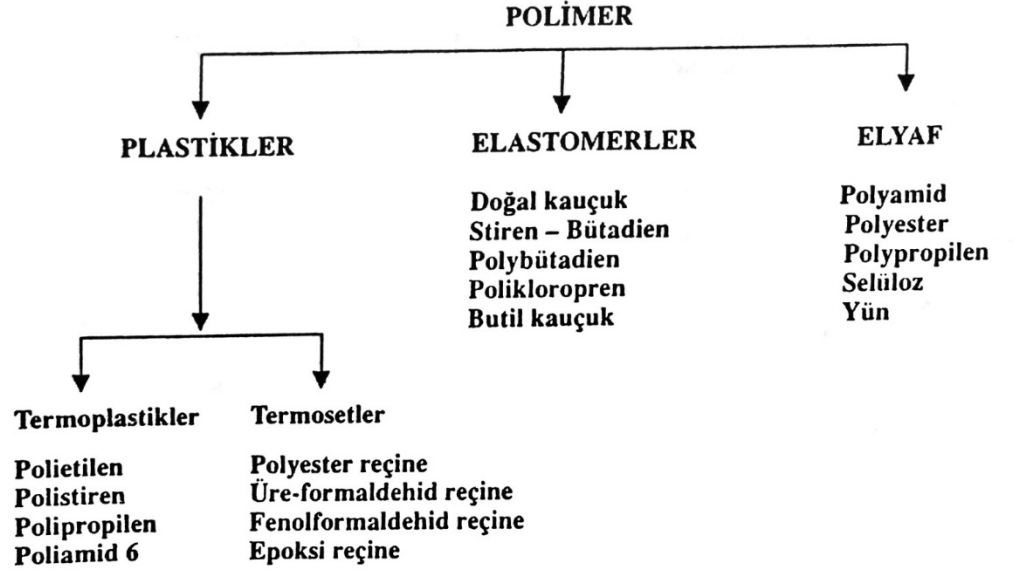
2.1.2. Kondenzasyon Polimerizasyonu

Kondenzasyon (basamaklı) polimerizasyonu, iki işlevsel reaktantın reaksiyonu ile gerçekleşmektedir. Polimer oluşturma reaksiyonunun her adımında küçük bir molekül elimine edilmektedir. Kondenzasyon polimerizasyonu ile oluşan polimerlerdeki birbirini tekrar eden moleküller, başlangıçta reaksiyona giren moleküllerden farklıdır. Poliamit (naylon) oluşumu örnek olarak verilebilir. İçerdiği reaktif gruplar sayesinde nihai ürün, yüksek moleküler ağırlıklı polimerler üretebilmek amacıyla reaksiyona katılmaya devam edebilmektedir. Her polimer oluşturma adımında su dışarıya atılır (Nagdi, 1993; Vahapoğlu, 2013).

2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Çeşitli özellikler ve kimyasal yapıları sahip polimerler, polimer kimyasındaki ilerlemelere paralel olarak sentezlenmiştir. Bahsedilen polimerlerin kullanımı ile ortaya çıkan ürünler, kısa sürede seramik ve metal türü malzemelerin yerine ikame ürün olarak tercih edilmeye başlamıştır. Mekanik özellikleri bakımından yeterlilik, korozyona dayanım, hafif, kolay şekillendirilebilme, kimyasal açıdan inert, dekoratif kullanıma uygunluk gibi üstün özelliklere sahip olan polimerler sadece kimyacıların değil; endüstri, fizik, kimya ve tekstil mühendisliği gibi alanların da ilgisini çekmiştir (Dağoğlu, 2019).

Polimerler fiziksel özelliklerine göre plastikler, elastomerler ve elyaf başlıkları altında üç ana kategoride sınıflandırılmaktadır. Plastikler, termosetler ve termoplastikler olarak iki alt gruba sahiptir. Polimerlerin fiziksel özelliklerine göre sınıflandırılması Şekil 2.4’de verilmiştir (Savran, 2002).



Şekil 2.4. Polimerlerin fiziksel özelliklerine göre sınıflandırılması (Savran, 2002)

2.2.1. Termoplastikler

Termoplastik terimi “termo=sıcak, ısı” ve “plastik=şekil verilebilir, kalıplanabilir” kelimelerinden türetilmiştir. Moleküller arası kuvvetler tarafından bir arada tutulan lineer veya dallanmış zincirlere sahip olan makromoleküller içeren plastiklerdir (Şekil 2.5) (Uluşen, 2008).



Şekil 2.5. Lineer ve dallanmış molekül zincirleri (Savran, 2002)

Isıya maruz kaldıklarında yumuşayıp akışkan hale geçebilen, soğutulduklarında sertleşebilen ve tekrar ısıtıldıklarında yine akıcı hal kazanabilen plastikler, termoplastikler olarak adlandırılmaktadır. Molekül yapıları sayesinde ısıtılıp soğutulduklarında yalnızca fiziksel olarak değişime maruz kalırlar, kimyasal olarak değişikliğe uğramazlar. Bu sebeple geri dönüştürülebilir, tekrar tekrar kullanılabilirler. Birtakım termoplastik çeşitleri ve temel özellikleri Tablo 2.1’de gösterilmiştir (Paksoy, 2008; Uluşen,2008).

Tablo 2.1. Termoplastik çeşitleri ve temel özellikleri (Uluşen, 2008)

Malzeme adı	Özgöl Ağırlık (g/cm ³)	Çekme Mukavemeti (MPa)	Elastisite Modülü (MPa)	Kullanma Sıcaklığı Sınırı (°C)
Polietilen (PE)	0,92-0,93	7-17	105-280	80
Polivinilklorür (PVC)	0,95-0,96	20-37	420-1260	100
Polipropilen (PP)	150-158	40-60	2800-4200	110
Polistiren (PS)	0,90-0,91	50-70	1120-1500	105
ABS	1,08-1,10	35-68	2660-3150	85
Polimetilmetakrilat	1,05-1,07	42-50	-	75
Teflon	1,11-1,20	50-90	2450-3150	125
Naylon 6,6	2,1-2,3	17-28	420-560	120
Selülozikler	1,06-1,15	60-100	2000-3500	82

2.2.1.1. Polivinilklorür (PVC)

Polivinilklorür, plastik hammaddeler içerisinde polietilen ve polipropilenden sonra en geniş alanda kullanılan hammaddedir. Termoplastik bir polimer olarak PVC, düşük üretim maliyeti, verimliliği ve kolay modifikasyon özellikleri nedeniyle kablolar, ev dış cephe kaplaması, borular, pencere profilleri, elyaflar, laminantlar ve filmler gibi birçok uygulamada kullanılmaktadır. Aynı zamanda korozyona karşı dayanım, yangın ve aleve karşı dayanım, kolay tamir edilebilme, hafiflik ve geri dönüştürülebilme özelliklerine de sahiptir (Kavlak, 2019; Işık, 2019).

PVC tarihçesinin önemli adımlarını aşağıdaki gibi sıralayabiliriz;

- 1835 Leibig ve Regnault tarafından vinilklorürün (VC), 1-2 dikloroetan'ın etanol içerisinde bir potasyum hidroksit çözeltisi ile işlenmesi ile üretildi.
- 1872 Alman kimyager Baumann tarafından, yanlışlıkla VC'ün güneş ışığında kalması ile polivinilklorür beyaz ve katı formda üretildi.
- 1913 Friedrich Klatte tarafından, VC polimerizasyonunda başlatıcılar olarak peroksitler kullanıldı.

- 1926 Semon ve Stahl tarafından plastikleştiriciler olarak fitalat ve fosfatlar kullanılarak, PVC termoplastik kullanım için uygun duruma getirildi.
- 1936 IG Farbenindustrie tarafından PVC üretimine başlandı.
- 1940-1960 Avrupa, Amerika ve Japonya'da PVC'nin ticari alanda kullanımı adına gelişmeler başladı.
- 1960-2000 Üretim teknolojileri yıllar içerisinde birçok gelişmelere tanık oldu (Abrau et al., 2018).

Katılma polimerizasyonu ile sentezlenen PVC polimeri sentezi Şekil 2.2'de verilmiştir.

Modifiye edilmemiş PVC polimeri (reçine), oldukça sınırlı ticari olanaklara sahip olan, kırılgan bir malzemedir. PVC'nin ham formda ısı ve basınç kullanılarak işlenmesi, polimerin bozulmasına sebep olmaktadır. 150 °C işlem sıcaklığında gözlemlenen bozunma sebebiyle hidrojen klorür ortaya çıkmaktadır ve PVC hammaddesi, beyazdan sarıya, kahverengiden siyaha hızla renk değiştirmektedir.

Tüm dünyada PVC kullanımı, PVC ile bazı katkı maddelerinin eklenerek bileşik oluşturmaya bağlıdır. Bileşim için tipik reçete hazırlama yöntemi, formülasyon olarak adlandırılmaktadır. Formülasyon içerisindeki plastikleştiriciler, ısı stabilizatörleri, yağlayıcılar, dolgu maddeleri ve diğer monomerlerle kopolimerizasyon gibi katkı maddelerinin eklemesi ile PVC'nin zayıf özellikleri iyileştirilebilir.

Ticari olarak PVC formülasyonu, işlenmeye uygun ve mümkün olan en düşük fiyata, performans gerektiren homojen bir karışım üretmek için ham polimer ile yeterli modifiye edici bileşenleri içerir. PVC reçinesinin uygun katkı maddeleri kullanılarak uygun şekilde birleştirilmesi ve işlenmesi, davranışı ve özellikleri açısından PVC reçinesinden oldukça farklı olan karmaşık bir malzeme üretilmesini sağlar.

Çeşitli PVC karışımları oluşturulabilmesi nedeniyle, PVC bileşikleri formülasyonları hakkında fikir edinmek için PVC reçinelerinin fiziksel özelliklerini bilmek önemlidir. Tablo 2.2'de PVC reçinelerine ait bazı özellikler

gösterilmiştir (Unar et al., 2010). Otomotiv alanında hortum üretiminde 70-74 arasındaki K değerine sahip PVC reçineler tercih edilmektedir (Işık, 2019).

Tablo 2.2. PVC Özellikleri (Unar et al., 2010)

Özellik	Değer
K-Değeri	60-70
Görünüm	Beyaz toz
Polimerizasyon derecesi (°C)	170±30
Uçucu madde (%)	0,05
Yabancı madde (phr)	<50
Birim yoğunluğu	0,44-0,52
Yoğunluk (g/cm ³)	1,36-1,6
Sertlik (Shore A, D)	40
Camsı geçiş sıcaklığı, T _g (°C)	85
Çekme dayanımı (Kg/cm ²)	460
Kopma uzaması (%)	50
Bükme çarpanı (GPa)	2,1-3,4

PVC formülasyonu içerisinde baz polimer konsantrasyonu 100 kısım (phr) olarak ifade edilir, kullanılan katkı maddelerinin oranı phr olarak belirlenir. Örnek bir PVC karışım formülasyonu Tablo 2.3’de verilmiştir. Karışımlar, farklı tip karıştırıcılarda gerçekleştirilebilmektedir (Unar et al., 2010).

Tablo 2.3. Ayakkabı malzemesi formülasyonu (Unar et al., 2010)

Malzeme	Konsantrasyon (phr)
PVC (70 K-değeri)	100
Plastikleştirici	50-80
Epoksitlenmiş soya yağı	2-3
Sıvı Ba/Cd stabilizatör	1,5-2
Stearik asit	0,2-0,4

2.2.2. Elastomerler

Elastomerler, polimerlerin seyrek çapraz bağlanması ile oluşan ağ ve ağ yapısı olarak tanımlanabilir. Oda sıcaklığında, bir kuvvet uygulandığında orijinal boyutunun en az iki misline kadar uzayıp, genişleyebilme özelliğine sahiptirler.

Uygulanan kuvvet ortadan kaldırıldığında, eski haline dönebilen malzemelerdir (Savran, 2001).

2.2.2.1. Kauçuklar

Kauçuk; doğal halde ya da petrol ve alkolün bileşimlerinden sentetik olarak elde edilen bir malzemedir. Elastomer ve kauçuk kavramları günlük kullanımda aynı anlamda kullanılsa da ASTM standartlarında ayrı olarak verilmiştir. ASTM D1566 standartları tanımlarına göre uygulanan kuvvetin ortadan kaldırılmasıyla orijinal boyutlarına hemen geri dönen elastomerlerin yanı sıra kauçuk, uygulanan kuvvetin serbest bırakılmasıyla belirli bir zaman dilimi içerisinde orijinal boyutlarına geri dönebilen malzeme olarak adlandırılmaktadır (Vahapoğlu, 2013).

Kauçuğu ilk keşfeden kişinin Kristof Kolomb olduğu bilinmektedir. Kolomb, Amerika kıtasına yaptığı ikinci seyahatinde, Haiti adasındaki yerlilerin ağaçtan elde edilen lastik reçineden giysiler ve top yaptıklarını görmüştür. Bu ağaca, Amazon nehri civarında yaşayan yerliler kendi dillerinde “caa=odun, tahta”, “o-chu=akmak, ağlamak” anlamına gelen kelimelerden oluşan “caa-o-chu” adını vermişlerdir. Ağlayan ağaç anlamına gelen bu ağacın gövdesine açılan bir yarıktan alınan süte benzeyen bir sıvıdan elastik malzemeler üretilmektedir. Tüm dünyada tabii kauçuğun (NR) *Hevea brasiliensis* ağacından üretiminin yapıldığı bilinmektedir (Savran, 2002).

Hevea brasiliensis ağacından doğal kauçuk eldesi Şekil 2.6’da verilmiştir.



Şekil 2.6. Doğal kauçuğun *Hevea brasiliensis* ağacından eldesi (Thawisak, 2021)

Kauçuk tarihçesinin önemli gelişmelerini şu şekilde sıralayabiliriz;

- 1751 Kauçuk ilk kez teknik olarak kullanılmıştır.
- 1803 Paris'te ilk kauçuk fabrikası kurulmuştur.
- 1839 Charles Goodyear vulkanizasyonu keşfetmiştir.
- 1888 John Body Dunlop tarafından ilk havalı bisiklet lastiği üretilmiştir.
- 1909 İlk patente sahip ilk sentetik kauçuk, Almanya'da Bayer Laboratuvarlarında F. Holman tarafından üretilmiştir.
- 1912 Almanya'da %100 sentetik kauçuktan ilk otomobil lastiği üretilmiştir.
- 1916 150 ton/ay kapasitesi ile ilk sentetik kauçuk tesisi üretime başlamıştır.
- 1929 Hermann Straudinger bütadien monomerinden SBR (Stiren bütadien kauçuk) ve NBR kauçuklarını elde etmiştir.
- 1937 SBR ve NBR kauçuklarının üretimine başlanmıştır.
- 1937 Amerikan kimyagerler Sparks ve Thomas tarafından IIR (bütil kauçuk) elde edilmiştir.

Kauçuk ağacından elde edilen tabii kauçuğun yanı sıra sentetik kauçuğun da üretimi ile pek çok kauçuk türü meydana gelmiştir. Kauçuğun yüksek elastik özelliğine sahip olması, kauçuk işleme endüstrisinin gelişmesini ve birçok sektörde kullanım alanı bulmasında etkili olmuştur (Işık, 2010).

Günümüzde kullanım yoğunluğuna göre sınıflandırılan kauçuk türleri aşağıda Tablo 2.4'de verilmiştir (Soyubol, 2006).

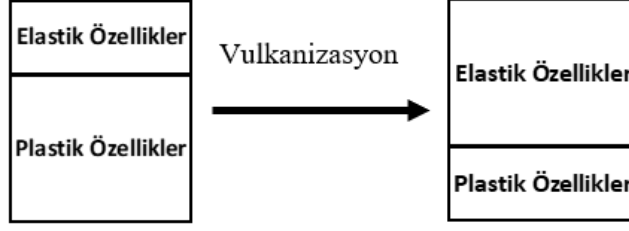
Tablo 2.4. Sentetik kauçuk türleri (Soyubol, 2006)

Genel Kullanım Kauçukları	
NR	Dogal Kauçuk
IR	Sentetik İzopren Kauçuğu
BR	Bütadien Kauçuğu
SBR	StirenBütadien Kauçuğu
IIR	Bütıl(izobuten-izopren) Kauçuğu
EPM	Etilen Propilen Kopolimeri
EPDM	Etilen-Propilen-Dien Termopolimeri
Özel Kullanım Kauçukları	
NBR	Nitril(Akrilnitril Bütadien) Kauçuk
CR	Kloropren Kauçuk
ACM	Poliakrilik Kauçuk
EACM	Etilen-Akrilat Kauçuğu
CM	Klor Polietilen Kauçuğu
CSM	Klorsulfonlanmış Polietilen Kauçuk
EVM	Vinilasetat Etilen Kauçuğu
CO	Epiklorhidrin Homopolimeri
ECO	Epiklorhidrin Kopolimeri
AU	Poliester Üretan Kauçuğu
EU	Polieter Üretan Kauçuğu
T	Polisülfür Kauçuğu
Q	Silikon Kauçuk
MVQ	Metil-Vinil Silikon Kauçuk
MPVQ	Metil-Fenil-Vinil Silikon Kauçuk
MFQ	Florosilikon Kauçuğu
TPE	Termo Plastik Elastomerler
FKM	Karbonlanmış Floro Kauçuk

Kauçuk ürünlere yönelik çoğu uygulamada diğer kauçuk çeşitleri dışında alternatif malzeme yoktur. Çok yüksek deformasyona sahip polimerlerdir. Deforme edici kuvvetlerin etkisi altında ve yüksek sıcaklıkta koyu sıvımsı akış özelliği göstermeleri sayesinde uygun şartlar altında şekillendirilebilmektedirler. Kauçuklar çapraz bağlanabilme özelliğine sahip ancak ham hali ile çapraz bağlanmamış ürünleridir. Bu özellikleri sayesinde vulkanize olabilmektedirler (Savran, 2001; White and De, 2001).

Kauçukların çapraz bağlanabilme özelliği vulkanizasyon metodu ile açıklanabilir. Kauçuğun kimyasal yapı değişikliğine uğratarak (çapraz bağlanma reaksiyonu), geri dönüşümsüz olarak yüksek elastik özelliğe sahip duruma gelmesi işlemi ve sürecine vulkanizasyon adı verilmektedir. Çapraz bağlanma

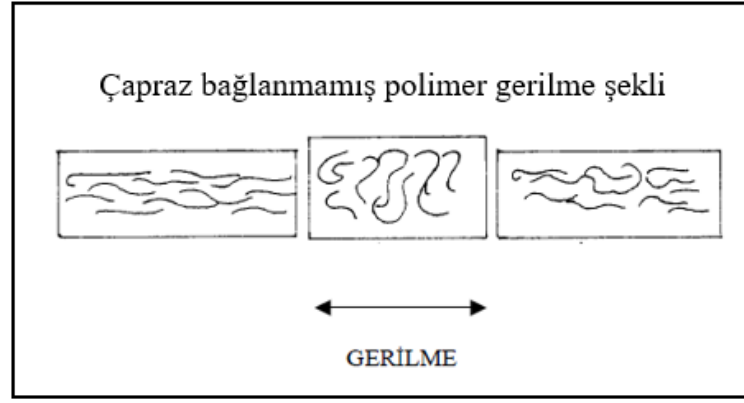
reaksiyonu öncesi yüksek plastik özelliklere sahip olan kauçuklar, vulkanizasyon sonrası bu özelliklerin yerini elastik özellikler alırlar (Şekil 2.7) (Savran, 2001).



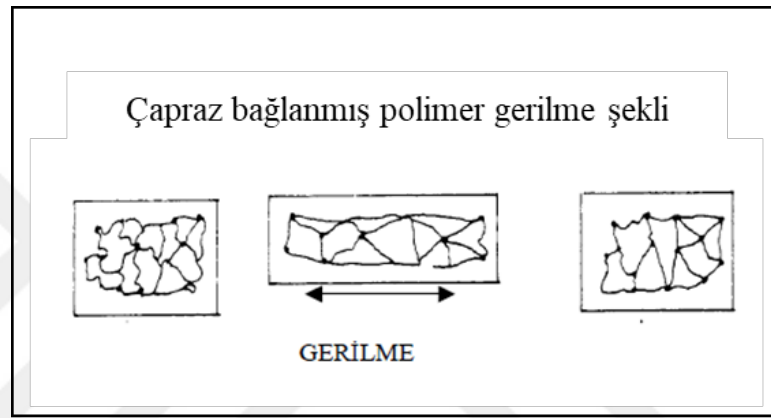
Şekil 2.7. Vulkanizasyon öncesi ve sonrası kauçuk özellikleri (Savran, 2001)

Vulkanize olmuş kauçuklar, erimeyen ve çözünmeyen malzemelerdir. Sadece metil etil keton ve benzen gibi çözücüler içerisinde şişebilir ve maksimum dayanım sıcaklıklarının çok üstünde ısıtıldıklarında ayrışabilirler (Nagdi, 1993). Oluşan çapraz bağlar sayesinde, uzun zincirli moleküller kuvvet uygulandığında birbirleri üzerinden kayarak, ısıtılarak eritilmesini ve çözücülerde çözünmesini engeller (Nagdi, 1993).

Çapraz bağlanmamış bir polimer gerildiğinde, bağlar kayarak birbirleri üzerinden geçer, akar ve sabitleşir. Çapraz bağlanmış bir polimer gerildiğinde, sabit kalır ve uygulanan güç kaldırıldığında eski haline geri döner. Şekil 2.8’de gerilmeye bağlı bağların durumu gösterilmiştir (Kısacık, 2006).



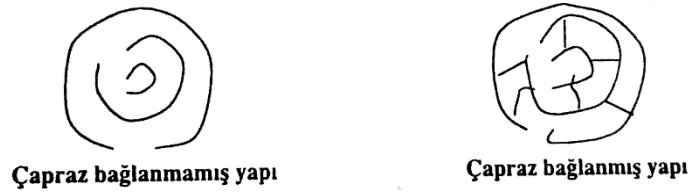
(a)



(b)

Şekil 2.8. a) Çapraz bağlanmamış polimer gerilme şekli, b) Çapraz bağlanmış polimer gerilme şekli (Kısacık, 2006)

Çapraz bağlanmamış ve çapraz bağlanmış kauçuğun yapısı Şekil 2.9’da gösterilmiştir (Savran, 2001).



Şekil 2.9. Çapraz bağlanmamış ve çapraz bağlanmış yapı (Savran, 2001)

Vulkanize olmamış ve vulkanize olmuş bir kauçuğun karşılaştırmalı özellikleri listelenmiştir;

Vulkanize olmamış, ham kauçukVulkanize olmuş pişmiş

Yumuşak

Sert

Yapışkan

Yapışkan olmayan

Düşük mukavemet

Yüksek mukavemet

Yüksek kalıcı deformasyon

Düşük kalıcı deformasyon

Çözünme

Çözünmez ya da az
çözünür

Isıdan etkilenme

Isıdan az etkilenme

Termoplastik özellikler

Elastik özellikler

Vulkanizasyon şartlarının oluşabilmesi için dört farklı etmene ihtiyaç vardır (Savran, 2001);

- Vulkanize edilebilir bir kauçuk karışımı,
- Sıcaklık,
- Basınç,
- Zaman.

2.3. Kauçuk Karışımları

Kauçuk karışımı, nihai üründen istenilen özelliklere göre ayarlanmış uygun kauçuk ve hammaddeler ile katkı maddelerinden oluşmaktadır. Vulkanize olabilen karışımlardır (Savran,2001).

Nitelikli bir kauçuk karışımı üreticisi, bitmiş ürünün istenilen özellikleri karşılayabilmesi için kullanım amacına yönelik uygun olan kauçuk ve katkı maddelerini kullanmalıdır. Kauçuk karışımlarını oluşturan her bir bileşenin, ürünün işlenmesinde, vulkanizasyonunda veya bitmiş ürün kullanımında belirli bir

görevi vardır. Aşağıda verilen maddelerin tam olarak anlaşılması ile istenilen kauçuk karışımına ulaşılabilir;

1. Kauçuk özellikleri,
2. Gerekli potansiyel özellikleri kazandırmak için vulkanizasyon sistemleri,
3. İstenilen fiziksel özellikleri ve yaşlandırma dayanımını elde etmek için modifiye edici malzemeler,
4. Karışımın uygun ekipman ile üretimi, işlenmesi,
5. Ticari isteklere uygun karışım tasarımı (düşük maliyet),
6. Hammadde ve nihai ürün test yöntemleri ve değerlendirmeleri (Bakiler, 2012).

Amaca uygun olarak seçilmiş ve birbirleriyle oransal bir bütünlük sağlayan maddeler topluluğu reçete veya formül olarak adlandırılmaktadır. Kauçuk karışım reçetelerindeki oranlar, ana madde olarak tanımlanan kauçuğun ağırlıkça 100 birim (phr) olarak kabul edildiği temeline dayanmaktadır. Karışımında istenilen toplam gramajdan yola çıkılarak phr değerlerinin oranlanması ile bileşenlerin gramajları belirlenmektedir. Bir reçete formülü aşağıdaki bileşenlerden oluşmaktadır;

-Kauçuk

-Dolgu maddeleri

-Yumuşatıcılar

-Proses kolaylaştırıcılar

-Yaşlanmayı önleyiciler

Vulkanizasyon sistemi bileşenleri;

-Aktivatörler

-Hızlandırıcılar

-Pişiriciler

-Geciktiriciler

-Diğer katkı bileşenleri (boya, koku vericiler, şişiriciler)

Kauçuk karışımlarında yukarıda sıralanan bileşenlerin tamamı her reçetede kullanılmayabilir. Ancak kauçuk ve vulkanizasyon sistemini oluşturan maddelerin bulunması gerekmektedir (Savran, 2001).

Birçok bileşen birden fazla işleve sahip olabilir. Tipik bir örnek olarak çinko oksit verilebilir. Çinko oksit, kullanım amacına göre aktivatör, vulkanize edici ajan, dolgu maddesi veya renklendirici pigment olarak da karışımlarda kullanılabilir.

Genel bir kauçuk karışım reçetesi Tablo 2.5’de verilmiştir (Nagdi, 1993).

Tablo 2.5. Genel kauçuk karışım reçetesi (Nagdi, 1993)

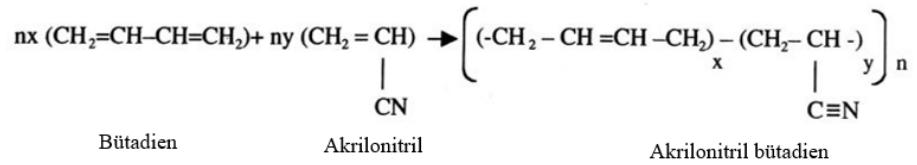
Malzeme	Konsantrasyon (phr)
Ham kauçuk	100
Dolgu maddesi	50
Yumuşatıcı	5
Antioksidant	1
Stearik asit	1
Çinko oksit	5
Hızlandırıcı	1
Sülfür	2

2.3.1. Akrilonitril Bütadien Kauçuk (NBR)

Akrilonitril ve bütadien’in kopolimerizasyonu ilk olarak 1930 yılında, E. Konrad ve Tschunkur tarafından gerçekleştirilmiştir. Başta “Buna N” olarak adlandırılan kauçuk, günümüzde nitril kauçuk olarak tanımlanır ve “NBR” sembolü ile gösterilir.

İlk defa ticari olarak üretimi I.G. Farbenindustrie firması tarafından 1934 yılında Almanya'da gerçekleşmiştir. B.F Goodrich firması tarafından Amerika yapımı NBR üretimi 1939 yılında gerçekleşmiş, bu yıl içerisinde Amerika'daki yıllık tüketim 150 tona ulaşmıştır. 2000 yılı verilerine göre toplam 8,4 milyon ton sentetik kauçuk tüketiminin %4,2'si nitril kauçuğa aittir.

Bütadien ve akrilonitril monomerlerinden emülsiyon polimerizasyonu ile nitril kauçuklar elde edilmektedir (Şekil 2.10). İki monomerinde, nitril kauçuk kopolimeri içerisinde farklı görevleri vardır. Bütadien monomeri vulkanizasyon için çift bağları oluşturmak ve temel kauçuksu özellikleri kazandırmak, akrilonitril monomeri ise polar nitril grubu sağlayarak, hidrokarbonlarda çözünürlüğü azaltmak görevlerine sahiptir. Monomerler farklı reaktifliklere sahiptir. Bu sebeple üretim sırasında reaksiyon başlangıcı ve sonu arasında polimer zincirine eklenen akrilonitril/bütadien oranlarında farklılık olabilmektedir (Savran, 2002).



Şekil 2.10. Bütadien ve akrilonitril monomerlerinin polimerizasyonu (Savran, 2002)

Nitril kauçuğa ait genel özellikler;

- Yağ ve yakıt dayanımı iyidir,
- Geçirgenliği düşüktür,
- Fiziksel özellikleri iyidir,
- Isı dayanımı iyidir,
- Düşük sıcaklık özellikleri kötüdür,
- Elektrik izolasyon özelliği kötüdür,
- Esneme özelliği zayıftır,
- Ozon direnci zayıftır (Kısacık, 2006).

NBR son derece polar bir kauçuk türüdür. Sahip olduğu akrilonitril (ACN) oranı %18-50 arasında değişmektedir (Savran, 2001). Nitril kauçuk içerisinde ACN miktarındaki artış ile yağ ve yakıt direnci artmaktadır. Yağ ve yakıt terimleri, petrolden türetilen ürünler olarak kullanılmıştır. Nitril kauçuğun diğer özellikleri de ACN içeriğine bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Dağoğlu, 2019).

Nitril kauçuk içerisindeki ACN oranı arttıkça aşağıdaki özellikleri iyileşmektedir;

- Yağ ve yakıtlara dayanım,
- Shore sertliği,
- İşlenebilirlik,
- Yoğunluk,
- Pişme hızı,
- Polar plastikler ve plastikleştiriciler ile uyum,
- Kopma mukavemeti ve modülüs değeri.

Nitril kauçuk içerisindeki ACN oranı arttıkça aşağıdaki özellikleri kötüleşmektedir;

- Düşük sıcaklık dayanımı,
- Gaz geçirgenliği,
- Kalıcı deformasyon özelliği (Savran, 2002).

NBR kauçuğun ozona ve güneş ışığına dayanımı zayıftır. Yağ çözücülere karşı direnç, aşınma direnci, diğer polimerlerle karışma özelliği, gaz geçirgenliği özellikleri nitril oranının artmasına bağlı olarak artar ve aynı zamanda kopma dayanımı ve camsı geçiş sıcaklıklarında yükselme gözlenir.

Nitril kauçuğun soğuk dayanımı özelliği, artan nitril grupları sayısı ile azalma göstermektedir. Vulkanizasyon sistemine bağlı olarak aşınma dayanımı, düşük deformasyon oranı ve gaz geçirmezlik gibi özelliklerinde iyileşme sergilemektedirler. Polar çözücü ortamlar, nitril kauçukların yüksek oranda şişmesine neden olmaktadır (Dağoğlu, 2019).

Polar olmayan kauçuklar ile polar yapıya sahip nitril kauçuğunun uyumu iyi değildir, buna rağmen az oranlarda doğal kauçuk ile karıştırılması yapışkanlık özelliklerini iyileştirmektedir. Aynı şekilde polar yapıda olan kloropren (CR) kauçuk ile karışımlarında, iyi bir uyum içerisinde olduğu bilinmektedir (Boşnak, 2010).

PVC/NBR karışımlarında, NBR kalıcı bir plastikleştirici görevine sahiptir. Bu karışımlarda PVC, yakıt hortumu kapakları gibi uygulamalarda NBR'nin ozon, kimyasal ve termal direncini arttırmaktadır (Pappa et al., 2011). Literatür çalışmalarında, NBR kauçuğa PVC ilavesi oranının artması ile çekme dayanımı ve uzama yüzdesinin azaldığı, aynı zamanda deformasyon dayanımının iyileştiği gözlemlenmiştir (Al-Mosawi et al., 2019).

Daha maliyetli olan hidrojenize nitril kauçuğu (HNBR), ısı dayanımı geliştirilmiş bir kauçuk olarak kullanılabilir. Hidrojenerasyon işlemi, polimeri ısı, ozon ve oksijen saldırılarına karşı dayanıklı hale getirmek için polimerdeki doymamış özelliğin çoğunu ortadan kaldırır (Bakiler, 2012).

Uygun formüle edilmiş NBR karışımları düşük kalıcı deformasyon değerlerine sahip ve sürekli çalışma sıcaklıkları -40 ile 100°C arasındadır. Kısa süreli olarak (hava ile teması bulunmayan ortamlar içerisinde) maksimum 120°C'de çalışabilme özelliği göstermektedir (Nagdi, 1993).

Nitril kauçuğun en geniş kullanım alanları; uçak hortumları, benzin ve yağ hortumları ile yağ tankları üretimidir. Bu alanlarda hidrolik sıvılara ve yakıtlara olan mükemmel dayanımından dolayı tercih edilmektedir. Contalar, kablolar, karbüratör diyagramları ve makine donanımları gibi diğer uygulamalarda da kullanılmaktadır (Boşnak, 2010).

2.3.2. Dolgu Maddeleri

Kauçuk karışımlarında dolgu maddeleri veya güçlendirici olarak adlandırılan maddeler, kuru toz halinde çok küçük tane boyutuna sahiptir. Bu maddeler kauçuğun kuvvetlendirilmesi, ekonomik karışımların eldesi, işlenebilme özelliklerinin iyileştirilmesi ve renklendirilmesi amacıyla yönelik kullanılmaktadır. Doğal kauçuğun mastikasyonu yapılarak, dolgu maddelerini bünyesine alabileceği anlaşıldıktan sonra kullanılmaya başlanmıştır (Savran, 2001).

Elastomerlerin dolgu maddesi ile desteklenmesi çok sayıda araştırmada derinlemesine çalışılmış, çeşitli tipteki dolgular eklenerek zayıf mekanik dayanım özelliklerinin iyileştirilmesi dolgu maddesi ve matris etkileşimine bağlanmıştır.

Polimer ve dolgu maddesi arasında iyi bağlanma gerçekleşmesi için ilk olarak, dolguların yüzey enerjisi ile polimerin yüzey enerjisi eşit veya daha fazla olmalıdır. Ara yüzeyler arasındaki London etkileşimleri, hidrojen bağları, lewis asit-baz ve diğer enerjik etkileşimler yüzeyde adsorpsiyonu sağlayarak ve böylece dolgu maddesi kauçuk yüzeyine bağlanmış olur (Boşnak, 2010).

Kauçuk karışımlarında kullanılan dolgu maddelerini tanımlayan başlıca özellikler şu şekilde listelenebilir;

- Özgül ağırlık,
- Tanecik büyüklüğü,
- Yüzey alanı,
- Yapı özelliği.

Özgül ağırlık; kauçuktan elde edilen bitmiş ürünün son ağırlığının belirlenmesi açısından önemlidir. Yüksek özgül ağırlığa sahip bir dolgu maddesi ile hazırlanan ürün, daha düşük özgül ağırlığa sahip olan dolgu maddesinden yapılmış ürüne oranla daha fazla miktarda dolgu maddesi harcaması gerektirdiğinden ağırlığı fazla olacaktır. Bu özellik nihai ürünün maliyetini önemli ölçüde etkileyebilir.

Tane büyüklüğü ve dağılımı; kauçuğun dolgu maddeleri tarafından güçlendirilmesi açısından en önemli parametrelerden biridir. Tane büyüklüğü nanometre cinsinden ifade edilmektedir. 1-100 nanometre arasındaki tane büyüklüğüne sahip olan dolgu maddeleri, kauçuğu güçlendirme özelliğine sahiptir. Karbon siyahı taneleri küçüldükçe, birim hacimdeki yüzey artacağından dolayı, daha kolay ve daha fazla absorbe edilebileceği için renk koyulaşır. Bu sebeple ufak taneli karbon siyahları, daha koyu renktedirler. Dolgu maddelerinin tane boyutu küçüldükçe, kauçuğu güçlendirme etkisi artmaktadır.

Yüzey alanı; tanecik büyüklüğü ve gözenekliliğin bir fonksiyonudur. Kaç gram dolgu maddesinin yüzeyinin bir metre kare olduğuna dair ifadeye yüzey alanı denir. Birim hacimdeki dolgu maddesinin yüzey alanını ifade eden hacimsel spesifik alanda da kullanılmaktadır. Yağ absorblama yöntemi ve iyot absorpsiyonu yöntemi ile yüzey alanı hesaplanabilmektedir.

Yapı özelliği; dolgu maddelerini meydana getiren taneciklerin birbirine eklenerek uzun zincirler olarak üç boyutlu kümeler oluşturması sonucunda dolgu maddesi bir yapı kazanmaktadır. Bu yapı, taneciklerin küresel şekillerini kaybederek, deforme olası sonucu yeni kümeler meydana getirmesi ile oluşmaktadır. Yapı özelliğinin fazla olması deformasyon ve küme oluşumunun fazla olmasına bağlıdır.

Yukarıda listelenen özelliklere ek olarak dolgu maddelerinin vulkanizasyon işlemine etkisi bakımından özelliklerinin de bilinmesinde fayda vardır. Aşağıdaki özellikler dolgu maddelerinin vulkanizasyon üzerine etkisi açısından önemlidir;

- Isıtıldıkları zaman meydana gelen ağırlık kaybı,
- Kül miktarı,
- Suda çözünebilir madde miktarı,
- Asidik veya bazik olması,
- Nem miktarı.

Renklerine ve yaptıkları etkiye göre dolgu maddeleri iki farklı şekilde sınıflandırılmaktadır. Rengine göre siyah ve beyaz dolgu maddeleri olarak iki

sınıfa ayrılırlar. Güçlendirici (aktif), kısmen güçlendirici (yarı aktif) ve güçlendirici etkisi olmayan (inaktif dolgu maddeleri) dolgu maddeleri olarak ise yaptıkları etkiye göre üçe ayrılabilir (Savran, 2001).

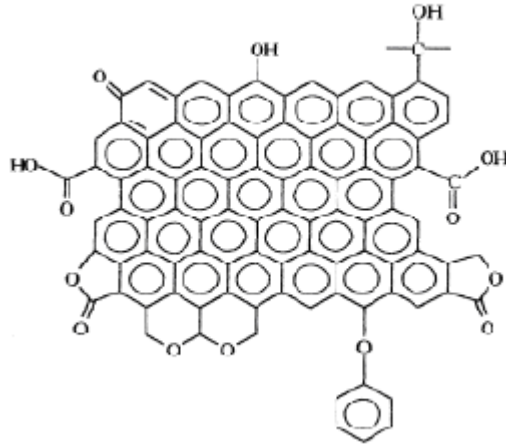
Siyah dolgu maddeleri sınıfına karbon siyahları girmektedir. Beyaz dolgu maddeleri olarak kalsiyum karbonat, silika, talk, çinko oksit gibi dolgular örnek verilebilir.

Dolgu çeşitleri içerisinde, kauçuk endüstrisinde kullanılan en önemli güçlendirici faktör karbon siyahıdır. Petrol kökenli olmasından dolayı karbon siyahı kirliliğe neden olur ve kauçuğa siyah renk verir. Bu sebeple, araştırmalar kauçuk karışımında karbon siyahı yerine başka güçlendiricilerin geliştirilmesine odaklanmıştır. Araştırmalarda, sepiyolit, kaolin ve silika genellikle güçlendirici olarak kullanılmıştır. Fakat, güçlendirici özellikleri karbon siyahından daha düşüktür. İnorganik yapılarından dolayı bu mineral dolgular polimer matrisiyle uyumsuzdur. Bu nedenle, karbon siyahı haricindeki dolgu maddeleri, kauçuğu güçlendirme amacından çok, kauçuk karışım formülasyonlarının ucuzlatılması ve işleme özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla kullanılmaktadır (Boşnak, 2010).

2.3.2.1. Karbon Siyahı

1904 yılında İngiltere’de Mote, Mathews ve diğer bilginler tarafından karbon siyahları kuvvetlendirici pigmentler olarak keşfedilmiştir. Bu gelişme sonucu, 1910 yılında oto lastiği üretimine girerek lastiğin kullanım ömrünü uzatmıştır.

Kauçuk sanayide, dünyada üretilen karbon siyahının %95’i tüketilmektedir. Kauçuk sanayi haricinde plastik, boya maddesi, matbaa mürekkebi ve adsorban madde olarak kullanılmaktadır. Metan gazı, ağır ve hafif petrol yağları ve aromatik hidrokarbonların kısmi yanması (az ve kontrollü oksijen ortamında) veya ısıl bozunması sonucunda üretilir. Küre şekline benzeyen parçacıkların (100-800 Å° büyüklüğünde) kolloidal olarak birbirine yapışması ile elde edilen kümelerdir (Şekil 2.11). Tanecik büyüklükleri elektron mikroskobu ile ölçülebilen karbon siyahları, 1200-1500 arası partikülün 50000-75000 arası ölçüde büyütülmesi ile sağlanmaktadır (Savran, 2001).



Şekil 2.11. Karbon siyahının yapısı (Boşnak, 2010)

Karbon siyahı yarı grafit yapıdadır ve kauçuklarla karıştırıldığında kauçuğun kopma dayanımı, aşınma dayanımı ve yırtılma dayanımı özelliklerini iyileştiren polar bir karbondur. Karbon siyahı taneciklerinin çapı 1-100 nanometre arasında değişmektedir. Kauçuğu güçlendirme amacıyla kullanılacak karbon siyahının tanecik büyüklüğü ve dağılımının bilinmesi gereklidir. Tane büyüklüğü arttıkça karışımın işlenmesi kolaylaşır. Kauçuk karışımının fiziksel özelliklerini arttırmak için tane boyutu küçük olan karbon siyahı tercih edilir (Dağoğlu, 2019).

2.3.2.2. Kaolin

Karbon siyahı haricinde kullanılan dolgu maddeleri içerisinde tüketim bakımından en çok kullanılanıdır. Kısmen güçlendirici özelliğe sahiptir. Sertlik, kopma mukavemeti ve aşınma özellikleri üzerinde belirli bir etkinliği vardır. Sert kaolinler ve yumuşak kaolinler olarak iki farklı tipe sahip kaolinler, kauçuk sanayisinde kullanılmaktadır (Savran, 2001).

2.3.2.3. Kalsiyum Karbonat (Tebeşir)

Beyaz (inert) dolgu maddelerinin içerisinde en çok tercih edilen dolgu maddelerinden biridir. Küçük derecede sertlik ve uzama veya esneme kaybına karşılık, çok yüksek miktarda dolgu olarak kullanılabilmesi sayesinde karışımı ucuzlatmaktadır. Bu durum, vulkanize kauçuk parçada sağlamlığa fazla engel olmadan maliyetin düşürülmesini sağlamaktadır. Tebeşir, kalsiyum karbonattır. Bu terim, kauçuk karışımındaki diğer malzeme gruplarının yaklaşık hepsinde olduğu gibi geniş özellikleri (çeşitlilikleri) olan malzeme grubunu kapsar. Tebeşir

ile yapılan hamurlar yumuşak olur ve gerilim değerleri daha düşüktür. 30 mikron veya daha fazla tane büyüklüğüne sahip olan kalker taşı da 0,04 mikron tane büyüklüğüne sahip olan ultra incelikteki kimyasal çöktürmüş beyaz dolgu maddesi de kalsiyum karbonattır (Kısacık, 2006).

2.3.2.4. Çinko Oksit

Çinko oksit, ince taneli kalsiyum karbonat çöktürüsü, kalsiyum silikat, ince silikatlar kullanılmaya başlamadan önce kauçuk sanayisinde önemli bir rol oynardı. Yüksek özgül ağırlığı (5,60) sebebiyle çinko oksit, kullanımı daha pahalı bir pigmenttir. Aynı zamanda yüksek esneklik, ısı dayanıklılığı ve yüksek ısı iletkenliği sağlamaktadır. Yüksek ısı iletkenliği ve yüksek esneme özelliği dolayısıyla nihai ürünün ısı üretmesi daha az olur. Günümüzde çinko oksit, organik hızlandırıcıların aktivasyonunda temel mineral dolgu maddesi olarak kauçuk endüstrisinde önemli miktarlarda kullanılmaktadır. Ayrıca neopren, tiokol, butil kauçukların vulkanizasyonlarında hızlandırıcı olarak da kullanılmaktadır (Boşnak, 2010).

2.3.2.5. Kil

Kil, doğada bulunan alüminyum silikat (kaolin) minerallerinin ısısal parçalanmasından oluşmaktadır. Kalsiyum karbonat gibi çok kullanılan bir beyaz dolgu maddesidir. Kauçuk ürününün sertliğini artırır ve orta derecede aşınma direnci kazandırır, yani dayanıklılığını artırır (Dağoğlu, 2019).

2.3.2.6. Talk

Kimyasal birleşim olarak magnezyum-alüminyum silikattır. Tabakalı yapıya sahip olanlar, yüksek fiziksel ve elektriksel özellikler verirler. Rutubet tutmaları çok düşüktür ve fiyat olarak daha pahalıdır. Aktif olmayan dolgu maddesi olarak kullanılan talk, granül, iğne lifli tanelerden oluşmaktadır (Savran, 2001).

2.3.3. Yumuşatıcılar (Plastikleştiriciler)

Plastikleştiriciler, düşük molekül ağırlıklı moleküller veya zincirler olarak tanımlanabilir. Bu katkı maddeleri ile camsı geçiş sıcaklığı düşürülmekte ve polimerin mekanik ve şekillendirme özellikleri iyileşmektedir (Vahapoğlu, 2013).

Yumuşatıcılar, kauçuk endüstrisinde, dolgu maddeleri ile birlikte, karışımın iskeletini oluşturmaktadır ve dolgu maddelerinden sonra en çok kullanılan malzemelerdir. Yumuşatıcı kavramını, esas itibarıyla, işlem kolaylaştırıcı tarafıyla ele almak gerekir. İşlem kolaylaştırma prosesin farklı kademelerinde karşıma çıkar. Bunları aşağıda listelenen örnekler ile verebiliriz:

- Yumuşatıcılar, polimer ve dolgu maddelerini ıslatarak, karıştırma sırasında meydana gelen sürtünmelerin azaltılmasını sağlar. Böylelikle mekanik aşınmalar azaltılmış olur.
- Karıştırma sırasında, karışımın viskozitesini düşürerek, karıştırma enerjisini düşürür. Bu şekilde enerji tasarrufu sağlanır.
- Dolgu maddelerinin ve kimyasallarının karışım içerisinde kolaylıkla dağılımını sağlayarak, homojen karışımlar eldesini sağlar.
- Karışımın akışkanlığını arttırmasını sağlayarak, işlenmesini kolaylaştırır.
- Kauçuk karışımının yapışkanlığını arttırır.
- Düşük karıştırma ısıları sağlar, bu sebeple ön vulkanizasyon tehlikesini azaltır.
- Yüksek payda dolgu maddeleri ile kullanıldığında, karışımın maliyetini düşürür.
- Karışımın fiziksel özelliklerinde (sertlik, uzama, elastikiyet ve düşük sıcaklık özellikleri) değişiklikler meydana getirir (Savran,2001).

Yumuşatıcılardan, elastomerlerle uyuşma, düşük uçuculuk, vulkanizasyon sistemi ile karışma yapmama, düşük ayrışma, yani yağ ve yakıt dayanımını arttırma, kirliliğe sebep olmama ve zehirli olmama özellikleri de beklenmektedir (Soyubol, 2006).

Plastikleştiricilerin fiziksel özellikleri pratik uygulamalar için önemlidir. Yüksek işleme ve uygulama sıcaklıkları için yüksek kaynama noktası, düşük buhar basıncı ve kimyasal kararlılık gereklidir. Jel noktası, düşük sıcaklıkta

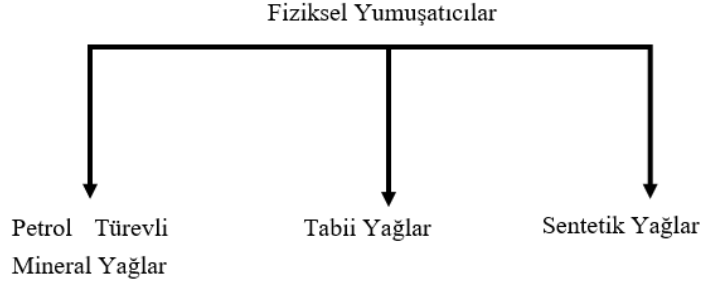
vulkanizatın elastik özellikleri için önem taşır ve yüksek seviyelerdeki viskozite ise özellikle sertliği etkiler. Bazik veya asidik reaksiyona giren yumuşatıcılar, vulkanizasyonu hızlandırabilir veya yavaşlatabilir. Doymamış bileşikler, vulkanizasyon için gerekli olan kükürt ile kimyasal olarak reaksiyona girer (Bakiler, 2012).

Plastikleştiriciler, kimyasal ve fiziksel yumuşatıcılar olarak iki grupta incelenebilirler.

Kimyasal yumuşatıcılar, kimyasal aktiviteye sahiptir ve karışım sırasında kauçuğa kimyasal olarak etki ederler. Kauçuk hamurunun viskozitesinin düşmesine sebep olurlar (Dal, 2015).

Doğal kauçuk ve yüksek viskoziteli sentetik kauçuklar, ilk halleri ile sert ve zor işlenebilen bir yapıya sahiptirler. Özellikle doğal kauçuk, oldukça karmaşık bir polimer yapısına sahiptir. Bu durumu, düğümlenmiş bir ip yapısına benzetebiliriz. Düğümleri teker teker açmak mümkün olmayacağı için, birer birer kesmek gerekir. Oksidasyon ile sağlanan bu durum, polimer kimyasında depolimerizasyon olarak adlandırılır. Kauçuk ezilerek parçalanmakta ve havada bulunan oksijen parçalanmayı hızlandırmaktadır. Kauçuğun ezilme işlemi mastikasyon olarak adlandırılır. Ezilme gerçekleşirken meydana gelen yüksek kesici gerilim sonucu, serbest radikaller oluşmaktadır. Radikallerin eski durumlarına dönme eğilimi yüksek olduğundan, ezme işlemi uzun zaman alabilir, enerji maliyetleri artabilir. Bazı kimyasal maddeler ezilme işlemine eklenerek, ezilme süresi kısaltılabilir. Kauçuğun kimyasal yolla yumuşatılmasına “peptizasyon” denir. Bahsedilen kimyasal yumuşatıcı maddelere ise “peptizer” adı verilir (Savran, 2001).

Fiziksel yumuşatıcılar; isminden de anlaşılacağı gibi, karışımın ve vulkanize olmuş ürünün özelliklerine önemli ölçüde etki eder. Reçetede 100 phr kauçuk esasına göre 5-20 phr arasında kullanıldığında, yumuşatıcı; 20 phr üzerinde kullanıldığında, ucuzlatıcı görevi görürler. Üç farklı tipte incelenirler (Savran,2001).



Şekil 2.12. Fiziksel yumuşatıcı tipleri (Savran,2001)

2.3.3.1. Mineral Yağlar

Mineral yağlar; ham petrolün destilasyonu sonucu elde edilen mamuller, madeni yağ haline dönüşecek şekilde, rafinasyona tabii tutulur. Rafinasyon sonucu, ince, orta ve ağır yağlar elde edilebilmektedir. Bu yağlar, istenilen özellikleri sağlayabilmek için birbirleriyle veya gerektiğinde katkı maddeleri ile çeşitli oranlarda karıştırılabilirler. Ucuz olması ve kolayca polimer yapısına katılması sebebiyle, yumuşatıcılar arasında en çok kullanılan yağ grubudur (Savran, 2001). Genellikle polar olmayan elastomerlerle kullanılır. Mineral yağlara ait genel özellikler ve farklı tip elastomerler ile uyumluluğu Tablo 2.6’da gösterilmiştir. Başlıca üç tipi mevcuttur (Kısacık, 2006);

-Aromatik Yağlar

-Parafinik Yağlar

-Naftanik Yağlar

Tablo 2.6. Mineral yağlara ait genel özellikler ve farklı tip elastomerler ile uyumluluğu (Kısacık, 2006);

Mineral yağların genel özellikleri							
Mineral yağ çeşitleri	Yoğunluk	Stoklama	Sıcaklık / Viscozite ilişkisi	Anilin Noktası	Düşük Sıcaklık Özellikleri	Renk Değişimi	Peroksit ile Kürlenme
Parafinik	düşük	iyi	düşük	yüksek	iyi	iyi	iyi
Naftanik	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
Aromatik	yüksek	kötü	yüksek	düşük	kötü	kuvvetli	kötü

Mineral yağların farklı tip elastomerlerle uyumu								
Mineral yağ çeşitleri	NR	SBR	BR	NBR	CR	CSM	EPDM	IIR
Parafinik	iyi	iyi	iyi	uyumsuz	uyumsuz	uyumsuz	iyi	iyi
Naftanik	iyi	iyi	iyi	orta	orta	orta	iyi	orta
Aromatik	iyi	iyi	iyi	iyi	iyi	iyi	orta	uyumsuz

2.3.3.2. Tabii Yağlar

Tabii yağlar; hayvansal ve bitkisel olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Geçmişte bu tip yağlar kauçuk endüstrisinde daha çok kullanılmaktaydı. Ancak pahalı olmaları sebebi ve teknolojik gelişmelerin petrolü ana yağ kaynağı haline getirmesi sebebiyle tabii yağların sektörde kullanımı azalmıştır. Kauçuk karışımlarında işleme kolaylığı ve yüzey düzgünlüğü sağlamak amacıyla kullanılır (Savran, 2001).

Tabii yağlar, reçetelerde az miktarda kullanıldığında, vulkanizasyon aktivatörü olarak görev yapar ve reaksiyonu hızlandırır. Fazla miktarda kullanıldığında ise yumuşatma etkisine sahiptir. Stearik asit en çok kullanılan tabii yağdır. Stearik asidin iki farklı fonksiyonu vardır. Uzun, düz zincirli parafinik molekülleri yardımıyla kaydırıcı özellik kazandırır. Bu sebeple stearik asit hem aktif pigment ıslatıcı hem de çinko oksit veya bazik akseleratör ile reaksiyona girerek aktivatör görevi yapar (Boşnak, 2010).

2.3.3.3. Sentetik Yağlar

Bu gruptaki yağlar, sentetik organik bileşiklerdir. Fitalik asit esterleri, fosforik asit esterleri, klorlu parafin ve tiyoeterler yumuşatıcı olarak kullanılırlar (Dağoğlu, 2019).

Sentetik yağlar genellikle polar yapıda oldukları için NBR ve CR karışımlarında kullanılırlar. Karışımın fiziksel ve işlenebilme özelliklerine önemli etkileri vardır.

Karışımın fiziksel özelliklerine etkileri;

- Düşük sertlik,
- Yüksek uzama,
- Çok iyi düşük sıcaklık davranışları,
- Elastikiyet,
- Aleve dayanıklılık,
- Antistatik özellikler,
- Yüksek sıcaklıklarda düşük buharlaşma,
- Yağ ve yakıtlarda düşük şişme özellikleri,
- Işık altında rengin bozulmamasıdır.

Sentetik yağların karışımın işlenebilme özelliklerine etkileri aşağıdaki gibi verilebilir;

- Düşük viskozite,
- Dolgunun hızlı karışımı,
- İyi dağılım,
- Karıştırma esnasında düşük ısı oluşumu,
- Yapışma özelliklerinin artması (Savran, 2001).

Fitalik asit esterler, karışıma elastikiyet ve düşük sıcaklık verirler. Maliyet açısından ucuzluğu sebebiyle tercih edilirler. DOP (dioktil-fitalat), DBP (dibütil-fitalat), DIOP (di-isooktil-fitalat), DNP (di-isomonil-fitalat) olarak örnek verilebilir. Karışımlarda 5-30 phr arasında kullanılmaktadır.

Adipik asit ve sebasik asit esterler ise diğer plastikleştiriciler gibi karışıma düşük sıcaklık özellikleri verirler. DOA (di-oktil-adipat) adipik asit esterine, DOS (di-oktil-sebakat) ise sebasik asit esterine örnek olarak verilebilir.

Trimellitit yağları, diğer yağ tiplerine oranla düşük uçuculuğa sahiptir. TOTM (trioctiltrimellitit), TIOTM (tri-isooktil-trimellitit) örnek olarak verilebilir.

Fosforik asit esterler, karışımlara düşük alevlenebilirlik özelliği kazandırması sebebiyle tercih edilirler. Karışımlarda 5-15 phr arasında kullanılır. Tricresil ve diphenylcresil fosfat örnek olarak verilebilir (Kısacık, 2006).

2.3.4. Proses Kolaylaştırıcılar

Kauçuk malzeme üretimi, hammaddenin depolama anından, ürün oluşumuna kadar, bir seri işlemi kapsamaktadır. Her üretim adımında karşımıza farklı zorluklar çıkabilmektedir. Bu zorlukları gidermek amacıyla proses kolaylaştırıcılar, bir diğer ismi ile proses yardımcı maddeleri geliştirilmiştir. Proses kolaylaştırıcıların işlevleri, yumuşatıcılara benzediği halde, karışıma düşük oranda katılmaları ve fiziksel özelliklere çok az etki etmeleri nedeniyle farklılıklar göstermektedir.

İşlem aşamalarını, oluşabilecek problemleri, işlemleri ve proses kolaylaştırıcı maddelerin etkileri Tablo 2.7’de gösterilmektedir.

Tablo 2.7. Proses aşamaları, problemler, işlemler ve proses kolaylaştırıcı maddelerin etkisi (Savran, 2001)

Proses	Problem	İşlem	Proses yardımcılarının etkisi
Hammadde	Toz maddelere elle temas Toz maddelerin dağılım zorluğu	Bağlı kimyasallar	Kolay tartım Homojen dağılım Toz uçuşunun engellenmesi
Karıştırma	Polimer viskozitesi Homojenlik Isı artışı Batch uyumu Mile yapışma Karışım ekonomisi	Dağıtıcılar Yağlayıcılar Peptizerler Homojene ediciler	Viskozite düşürme Dağılım kolaylaştırma Polimer uyumu Yapışmayı önleme Karıştırma zamanı Enerji tasarrufu
Şekillendirme	Akış Kalıp şişmesi Yapışma Çiğ hamur mukavemeti Yüzey görünümü Kusma	Kaydırıcılar Yapışkanlık vericiler Ayırıcılar	Akış kolaylığı Kalıp şişmesinin azalması Yanmanın azaltılması Ölçüsel stabilite Ekonomi Çiğ hamur yapışkanlığı
Vulkanizasyon	Yanma (skorç) Akış Yüzey görünümü Hızlandırıcı dağılımı Kalıptan ayrılma Kalıp temizliği	Kaydırıcılar Bağlı kimyasallar Kalıp ayırıcılar Kalıp temizleyiciler	Akış kolaylığı Hızlandırıcı ve kükürt dağılımı Kalıptan ayırma Kalıp temizliği Ekonomi

Proses yardımcı maddeleri aşağıdaki gibi sınıflandırmak mümkündür;

- Dağıtıcılar (dispergatörler),
- Akışkanlık arttırıcı maddeler,
- Mastikasyon yardımcı maddeleri (peptizerler),
- Yapışkanlık arttırıcılar,
- Homojene edici maddeler,

- Kauçuk bağı kimyasallar,
- Kalıp ayırıcılar,
- Özel amaçlı sentetik yumuşatıcılar (Savran, 2001).

2.3.5. Yaşlanmayı Önleyiciler

Yaşlanma; kauçuk malzemenin özelliklerinde uzun süreli depolama sonucu meydana gelen, kimyasal bir etki olmadan kısmi veya tam bozulmaya neden olan değişiklikleri kapsayan bir terimdir. Bu değişiklikler; bozunma, gevrekleşme, çürüme, yumuşama ve yorulma, statik çatlak oluşumu ve benzeri şekilde meydana gelebilir (Bakiler, 2012).

Pişmemiş veya vulkanize olmamış kauçuk, yaşlanma eğilimindedir. Polimerde doymamışlık oranı arttıkça, yaşlanmaya karşı duyarlılığı artar. Dien kauçuklarda bulunan doymamış gruplar, yani çift bağlar, kükürt ile çapraz bağlanmayı gerçekleştirirken aynı zamanda oksijen, ozon ve diğer reaktif grupların etkisinde kalmaktadır. Kükürt ile reaksiyona devam ederek sertleşmeye sebep olurlar. Yüksek sıcaklıklarda bu etki daha fazla gözlenir. Bakır, mangan gibi oksidasyon katalizörleri (kauçuk zehirleri) yaşlanmanın çabuklaşmasına sebep olur.

Oksidasyon; çeşitli şekillerde oluşan oksijenin malzemeye nüfuz ederek, elastomer zincirlerini parçalaması halidir. Oksijenin etkisi ile oluşan aktif radikaller, polimer molekülleri ile tepkimeye girmektedir. Yüksek sıcaklıklarda bu işlem daha da hızlanmaktadır (Savran, 2001). Özellikle dien kauçuklarda daha etkilidir, bu sebeple koruyucu maddeler bu tip kauçuklarda çok az miktarda bile çok etkili olurlar (Soyubol, 2006).

Ozon, atmosferde azot oksitlerinin fotokimyasal reaksiyonu sonucu oluşmaktadır. Havadaki ozon konsantrasyonu yüz milyonda 1-50 arasında değişir. Ozon ile yaşlanma, ozonun gerilim altında çalışan doymamış yapıdaki elastomerlerin çapraz bağları ile tepkimeye girerek, gerilim yönlerinin tersi yönünde çatlaklar oluşturmasıdır. Ozon konsantrasyonu arttıkça, çatlak oluşumu artmaktadır. Gerilim altında bulunmayan elastomerlerde, yüzeyin bozulduğu gözlenmektedir (Savran, 2001).

Yaşlanma önleyiciler, yaşlanmanın neden olduğu bozunmayı geciktirmek ve kauçuk malzemenin kullanım ömrünü uzatmak için genellikle az miktarlarda (1-4 phr) karışımlara eklenen organik maddelerdir. Elastomeri oksijen, ozon, ısı, güneş ışığı, yüksek enerjili radyasyon ve yüksek nem gibi etkenlere karşı korurlar. Antioksidanlar, elastomeri oksidasyona ve ısıya karşı korur. Antiozonantlar, ozonun neden olduğu yüzey çatlaklarının görünümünü geciktirir veya önler. Antiflex kırma maddeleri, döngüsel deformasyonun neden olduğu çatlamayı geciktirir. Antiradlar, yüksek enerjili radyasyonlara karşı koruma sağlar. Antihidrolize edici maddeler, yüksek nem ve sudan kaynaklı bozulmayı geciktirir (Bakiler, 2012).

Ticari antioksidanlar arilaminler, fenoller ve fenol fosfitleri olarak üç gruba ayrılır. Statik ve dinamik etkilere maruz kalan parçalarda, ozon ve yorulmaya karşı en etkili karışımlar, N-substitue p-fenilendiamin'lerdir. Bu maddeler, ozon çatlaklarının oluşması için gerekli kritik enerjiyi yükselterek, çatlak oluşumunu ve oluşan çatlakların ilerlemesini yavaşlatırlar (Boşnak, 2010).

2.3.6. Pişiriciler (Vulkanizasyon ajanları)

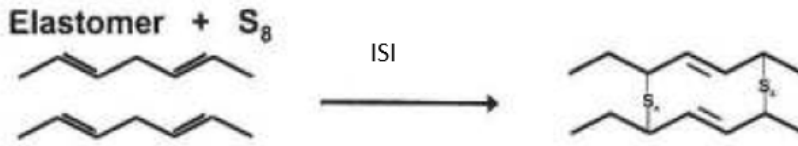
Kükürt, en eski ve yaygın olarak kullanılan vulkanizasyon (çapraz bağlama) ajanıdır. Kükürt vulkanizatlar, üstün bir maliyet dengesi ve performans sağlamalarının yanı sıra çok düşük maliyetle mükemmel güç ve dayanıklılık sergilemektedir. Başka hiçbir pişirici sistemi, genel amaçlı bir vulkanizasyon maddesi olarak kükürt ile tek başına başarılı bir şekilde rekabet edememiştir. Bir vulkanizasyon ajanı olarak kükürt kullanımına getirilen tek sınırlama, elastomerin bir miktar doymamış özelliğe sahip olması gerektiğidir. Doymuş kauçuklarda, diğer kimyasallar, özellikle organik peroksitlerin kullanımı oldukça faydalı bulunmuştur. Bu nedenle elementel kükürt ve kükürt içeren kimyasallar bir sınıf, kükürt olmayan vulkanize edici kimyasallar ikinci sınıf olarak kabul edilir.

Günümüzde kullanılan pişirici sistemlerinin çoğu, genellikle organik bir hızlandırıcı ile kükürt içermektedir. Son yıllarda, kükürt oranında düşme eğilimi gözlemlenmiştir ve vulkanizatın termal ve oksidatif stabilitesinde gelişme sağlamak için hızlandırıcı ve kükürt donörlerinin kullanım seviyeleri artırılmıştır. Sülfür veya sülfür donörleri kullanılmayan diğer vulkanizasyon sistemleri daha az yaygın olarak kullanılır ve resorsinol-formaldehit reçineleri, üretanlar veya peroksitler gibi çeşitli vulkanizasyon ajanlarını içerir. Halojenli elastomerler için

metal oksitler veya kükürt ile aktifleştirilmiş metal oksitler kullanılabilir (Rodgers, 2004).

2.3.6.1. Kükürt ve Kükürt Donörleri

Kükürt vulkanizasyon, kauçuk molekülleri arasında kükürt bağlarının veya çapraz ağların oluşmasıyla gerçekleşir. Şekil 2.13’de kükürt vulkanizasyonu gösterilmektedir (Rodgers, 2004).



Şekil 2.13. Kükürt vulkanizasyonu (Rodgers, 2004)

Normal kükürt, sekizli halka yapısına sahip, element şeklindedir. 8 tane kükürt (S) atomu, birbirlerine belirli bir enerji ile bağlıdır. Bu bağ enerjisinin üzerinde bir etki ile bu bağ kırılabilir. Kauçuğa ait uzun polimer zincirleri vulkanizasyon esnasında kükürt köprüleri yardımıyla birbirleriyle çapraz bağlanırlar (Dağoğlu, 2019). Kükürt elementi, sıcaklık arttıkça çözünürlüğü arttırdığından dolayı bazen depolama esnasında ön vulkanizasyona neden olabilir. Yapı içerisinde serbest dolaşım özelliğine sahip olması sebebiyle zamanla karışımındaki homojen dağılımı bozulabilir (Öztürk, 2008).

Kükürt donörleri olarak bilinen başka bir kimyasal sınıfı, kükürt vulkanizasyonunun verimliliğini arttırmak için geliştirilmiştir. Bu malzemeler, çapraz bağ başına daha az kükürt atomu içeren vulkanize ürünler üretmek için kullanılmaktadır. En yaygın kükürt donörleri, tetrametiltiuram (TMTD) ve ditiodimorfolin (DTDM) disülfidlerdir (Rodgers, 2004).

2.3.7. Hızlandırıcılar (Akselaratörler)

Kükürt tek başına yavaş bir vulkanize edici ajandır. Tek kullanıldığında, büyük miktarlarda kükürt, yüksek sıcaklıklar ve uzun ısıtma periyotları gereklidir. Ancak mukavemet ve yaşlanma özelliklerinin kötü olması açısından istenilen çapraz bağ verimi elde edilemez. Sadece hızlandırıcılar ile vulkanizasyonla, günümüz teknoloji seviyesine karşılık gelen kalitede çapraz bağ elde edilebilir.

Talep edilen vulkanizasyon etkilerinin hepsi sadece tek bir evrensel madde ile elde edilemez, çok sayıda malzeme gereklidir.

Hemen hemen tüm hızlandırıcılar, tam aktivite sergilemek için metal oksitlere ihtiyaç duyarlar, çinko oksit (ZnO) genellikle kullanılan en iyi katkı maddesidir (Rodgers, 2004).

Hızlandırıcılar, isminden de anlaşıldığı gibi vulkanizasyon hızını arttırarak, bitmiş ürün özelliklerine olumlu etki yapan maddelerdir. Farklı kimyasal yapılara sahip olduklarından, vulkanizasyon esnasında farklı etkiler meydana getirebilirler.

Organik hızlandırıcıların temel etkileri şu şekilde listelenebilir;

- Kükürtle birlikte kullanımında çapraz bağlanma reaksiyonunu hızlandırmaktadır. Böylelikle kısa, ekonomik pişme zamanları oluşur. Bitmiş ürünün yaşlanmaya karşı direnci artar.
- İki veya daha fazla hızlandırıcı birlikte kullanıldığında birbirlerini kuvvetlendiren bir etki oluşturur. Farklı hızlandırıcı kombinasyonları ile kullanım oranları ayarlanarak, vulkanizasyon başlangıcı ve devamı için çok iyi özellikler sağlanabilmektedir.
- Düşük kükürt oranı ile hızlandırıcı etkisi kullanılan vulkanizasyon işlemlerinde kauçuk mamulün sıcaklık dayanımı, dinamik özellikleri ve yaşlanma özelliklerinde optimum iyileşmeler sağlanmaktadır.

Organik hızlandırıcılar, kimyasal yapılarına göre on bir sınıfa ayrılırlar;

- Merkapto hızlandırıcılar
- Sülfonamid hızlandırıcılar
- Thiuram hızlandırıcılar
- Dithio karbamat hızlandırıcılar
- Dithio karbamil sülfonamid hızlandırıcılar

- Ksantat hızlandırıcılar
- Guanidin hızlandırıcılar
- Amin hızlandırıcılar
- Thio üre hızlandırıcılar
- Dithio fosfat hızlandırıcılar
- Kükürt vericiler

Organik hızlandırıcılar, vulkanizasyondaki etkilerine göre çok hızlı, orta hızlı ve yavaş olmak üzere üç gruba ayrılabilir (Savran, 2001).

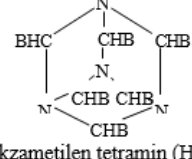
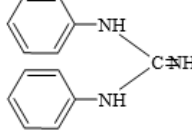
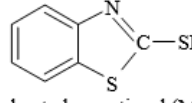
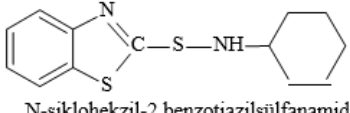
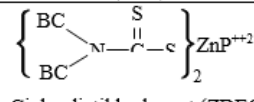
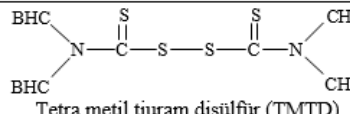
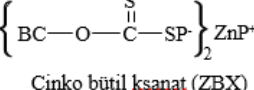
Kauçuk endüstrisinde en yaygın kullanılan organik hızlandırıcılar Tablo 2.8’de verilmiştir (Yeşil, 2016).

Organik hızlandırıcılar, fonksiyonel olarak birincil hızlandırıcılar ve ikincil hızlandırıcılar olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

Birincil hızlandırıcılar, genellikle önemli ölçüde yanma gecikmesi, orta ile hızlı pişim oranları ve iyi modül değerleri gelişimini sağlarlar. İkincil hızlandırıcılar veya ultra olarak sınıflandırılan kimyasallar, çok hızlı pişim özelliği kazandırmaktadır.

Organik hızlandırıcılar piyasaya sürüldüğünden beri, inorganik hızlandırıcılar nadiren tek başına kullanılmaktadır. İnorganik hızlandırıcılar, magnezyum oksit, kalsiyum hidroksit, kurşun oksit veya antimon tri- ve pentasülfid içerirler. Karışımın vulkanizasyon süresini kısaltırlar (Rodgers, 2004).

Tablo 2.8. Kauçuk sanayinde en yaygın kullanılan organik hızlandırıcılar (Yeşil, 2016)

Sınıf	Örnek	Özellikler
Aldehid Aminler	 Hekzametilen tetramin (HMT)	-NR ve sentetik kauçuklar için birincil hızlandırıcı -Kendiliğinden vulkanize olan yapıştırıcılarda kullanılmaktadır.
Guanidinler	 1,3 Difenil guanidin (DPG)	- Thiazoller, sülfanamidler ve tiuramlar için ikincil hızlandırıcılar
Benzothiazol	 Merkapto benzo tiazol (MBT)	-NR ve sentetik kauçuklar için birincil hızlandırıcı - Genel amaçlı kullanım
Sülfanamidler	 N-sikloheksil-2 benzotiazilsülfanamid (CBS)	- Orta hızlandırıcı - Güvenli proses edilebilirlik
Dithio karbamatlar	 Çinko dietil karbamat (ZDEC)	- NR ve sentetik kauçuklar için birincil hızlandırıcı - Güvenli proses edilebilirlik - Ultra hızlandırıcı
Tiuramlar	 Tetra metil tiuram disülfür (TMTD)	- Hızlı pres vulkanizasyonu için uygun - Özellikle IIR ve CR için güvenli - Ultra Hızlandırıcı
Ksantatlar	 Çinko bütıl ksantat (ZBX)	- Düşük sıcaklıklı, ultra hızlandırıcı

2.3.8. Aktivatörler

Vulkanizasyon için hızlandırıcı adı verilen organik maddelere ihtiyaç vardır. Hızlandırıcı maddeler, işlevlerini tam olarak yerine getirebilmek için katkı maddelerine ihtiyaç duyarlar. Hızlandırıcı aktivasyonunu sağlayan bu maddelere, aktivatör adı verilmiştir (Savran, 2001).

Çinko oksit en önemli inorganik aktivatördür, ancak diğer metalik oksitler (özellikle magnezyum oksit ve kurşun oksit) de kullanılmaktadır. Uzun süredir bir aktivatör olarak adlandırılan çinko, çinko veya başka bir iki değerlikli metal iyonu, pişim sisteminin ayrılmaz ve gerekli bir parçası olarak düşünülmelidir. Zayıf aminler, guanidinler, üreler, thio üreleri ve amidleri, polialkoller ve amino alkoller aktivatör olarak kullanılmaktadır. Ancak en önemli organik aktivatörler yağ asitleridir.

Çinko oksit, yüksek derecede aktive etme özelliğine sahiptir. Kauçukta ilk zamanlarda dolgu maddesi olarak kullanılmış ancak daha sonra aktivatör olarak kullanımı önem kazanmıştır (Rodgers, 2004).

Günümüzde kauçuk karışımlarının büyük çoğunluğunda, aktive edici sistem olarak çinko oksit ve stearik asit kombinasyonu kullanılmaktadır. Bu durum vulkanizasyonun hızını ve verimini arttırmaktadır. Stearik asit, çinko oksidin kauçukta çözünürlüğünü arttırmaktadır (Savran, 2001; Rodgers, 2004).

2.3.9. Diğer Kimyasallar

Kauçuk karışımlarında stabilizatörler, geciktiriciler, şişiriciler ve boyalar gibi diğer kimyasallar da kullanılabilir.

Stabilizatörler; vulkanizasyon öncesinde kauçuk karışımlarına eklenen, koruyucu kimyasallardır. Polimerin elde edilmesi ve depolanması sırasında koruyucu görevi yaparlar. Bazılarında bu koruyucu görev bitmiş ürün adımıyla bile devam eder. Ancak bu etki zayıf olduğundan antioksidant, antiozonant ve diğer koruyucu maddelerin karışıma eklenmesi gerekir (Savran, 2001).

Geciktiriciler, hızlandırıcıların aktivitesini proses veya depolama süresince düşürmekte ve ön şişmeyi engellemektedir. Genellikle salisilik asit, fitalik anhidrit (PAH) gibi organik asitlerdir ve kauçuk karışımının pH değerini düşürerek çapraz bağlanmayı geciktirmektedirler (Yeşil, 2016).

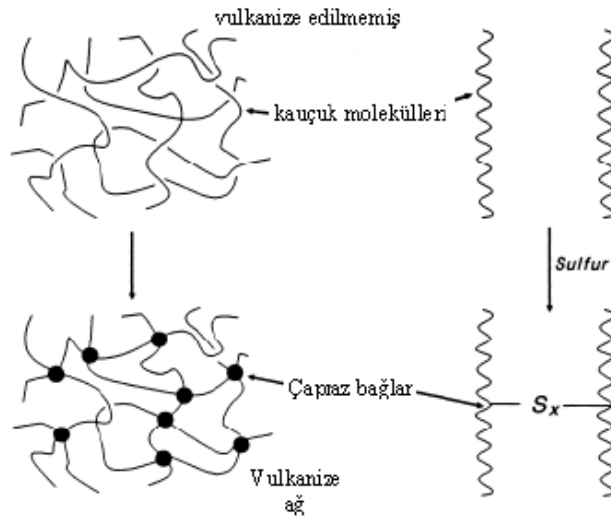
Şişiriciler, sıcaklık etkisiyle bozunarak gaz çıkışına sebep olan ve hacim genişlemesi sonucu gözenekli ve esnek bir yapının oluşmasını sağlarlar. Genellikle organik yapıda olan kimyasallardır. Sıcaklığa bağlı olarak gaz çıkış hızı ve çapraz bağlanma reaksiyon (vulkanizasyon) hızı uyumlu olmalıdır.

Boyalar, organik ve inorganik pigmentler olarak iki gruba ayrılır. Organik pigmentler vulkanizasyon sıcaklıklarına dayanıklı ve kauçuk karışımında iyi çözünme özelliğine sahiptir. Kusma ya da leke yapmazlar. İnorganik pigmentler ise daha yüksek sıcaklıklara dayanıklıdır ancak ürün parlaklığının azalmasına, matlaşmaya sebep olurlar (Alkan, 2019).

2.4. Vulkanizasyon

Charles Goodyear 1839 yılında vulkanizasyonu keşfetmiştir. Doğal kauçuğu kükürt ile vulkanize etmiş, soğukta kırılğan özellik göstermeyen sıcakta ise yapışkan olmayan bir maddeye dönüştüğünü gözlemlemiştir. Hancock, 1843 senesinde ise bu çalışmaları ilerleterek İngiliz kükürt vulkanizasyonunun patentini almıştır (Sariaslan, 2017).

Vulkanizasyon; bir elastomerin plastisitesini, yapışkanlığını, sıcakta ve soğukta karşı duyarlılığını azaltmak, ona esneklik, mukavemet ve stabilite gibi faydalı özellikler kazandırmak için bir kimyasal ile işlem den geçirme prosesidir. Bu süreç sonucunda, uzun zincirli moleküller çeşitli noktalardan kimyasal olarak bağlanarak (çapraz bağ), termoplastik elastomerler üç boyutlu elastik ağlara dönüşür (Rodgers, 2004). Ağ oluşumu şema olarak Şekil 2.14’de gösterilmiştir (Boşnak, 2010).

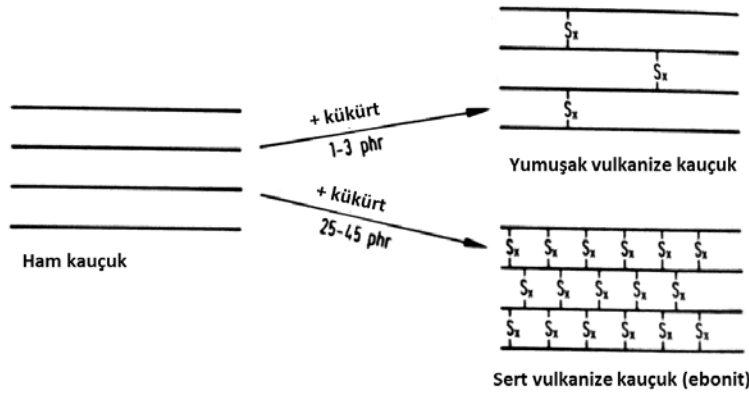


Şekil 2.14. Ağ oluşumu (Boşnak, 2010)

Kauçuk moleküllerinin çapraz bağları oluşturmasıyla gerçekleşen vulkanizasyon için vulkanize edici ajanlara ihtiyaç vardır. Vulkanizasyon ajanları çoğunlukla kükürt veya peroksit ve bazen diğer vulkanizasyon ajanları veya yüksek enerjili radyasyon olarak sayılabilir (Bakiler, 2012). İsminden de anlaşıldığı gibi, vulkanize edici ajanlar, kauçuk karışımı uygun sıcaklıkta ısıtıldığında polimer zincirleri arasında çapraz bağ oluşturmak için karışıma eklenen kimyasallardır.

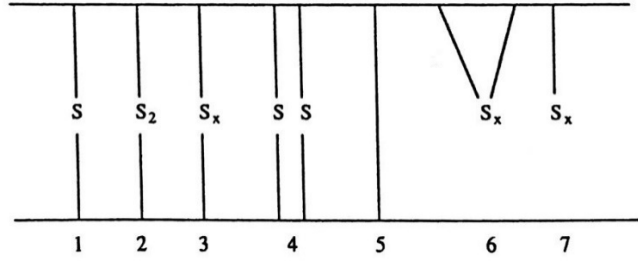
Kükürt, makromoleküllerinde yeterli çift bağ içeren çoğu ham kauçuk için ana vulkanize edici ajandır. Vulkanizasyon oranını arttırmak için hızlandırıcılar ve aktivatörler eklenebilir. Vulkanizasyon ajanı, hızlandırıcılar ve aktivatörlerin kombinasyonuna genellikle vulkanizasyon sistemi adı verilmektedir (Nagdi, 1993).

Elastomer molekülleri birbirine bağlı olmadığı sürece özellikle yüksek sıcaklıklarda az veya çok oranda serbestçe hareket edebilirler. Bu durum malzemenin plastik özellikte olduğunu göstermektedir. Çapraz bağlanma ile kauçuk, termoplastikten elastik duruma geçer. Daha fazla çapraz bağ oluştukça, vulkanizat daha sıkı hale gelir ve belirli bir deformasyonu elde etmek için gerekli olan kuvvetler (gerilme kuvvetleri) artar (Şekil 2.15) (Bakiler, 2012).



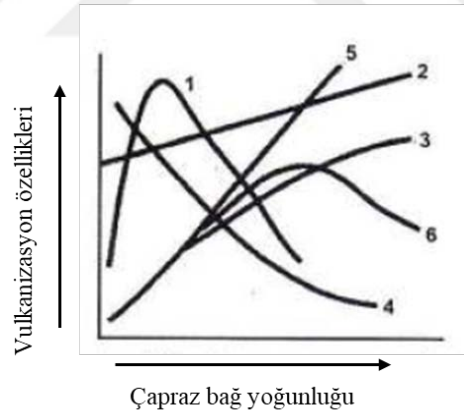
Şekil 2.15. Doymamış özelliği yüksek kauçuklarda kükürt vulkanizasyonu (Nagdi, 1993)

Çapraz bağların sayısı, vulkanize edici ajanların miktarına, aktivitesine ve reaksiyon süresine bağlıdır. Bu, vulkanizasyon derecesi veya çapraz bağ yoğunluğu olarak adlandırılır. En yaygın olarak kullanılan kükürt vulkanizasyonunda, başta hızlandırıcılar olmak üzere diğer katkı maddelerinin miktarına ve aktivitesine bağlı olarak çeşitli çapraz bağlar oluşur. Farklı çapraz bağlanma şekilleri Şekil 2.16'da gösterilmektedir. Vulkanize kauçuğun özellikleri büyük ölçüde çapraz bağlanma şekline ve yoğunluğuna bağlıdır. Dolgu maddeleri, plastikleştiriciler gibi kauçuk karışımına eklenen kimyasalların türü ve miktarları, vulkanizatın özellikleri üzerinde çapraz bağ yoğunluğundan daha güçlü bir etkiye sahip olabilir (Bakiler, 2012).



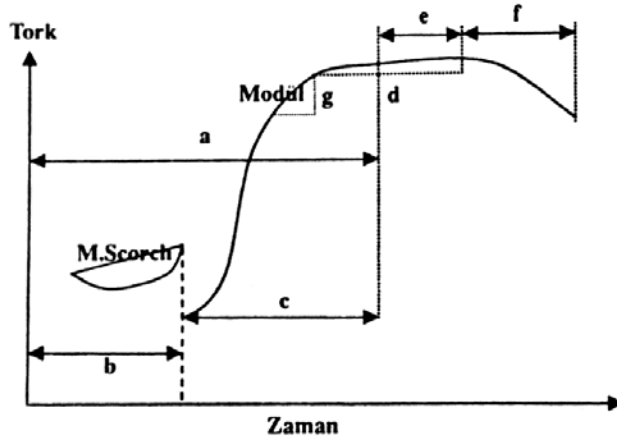
Şekil 2.16.Farklı çapraz bağlanma şekilleri; 1; Mono sülfür, 2; Di sülfür, 3; Poli sülfür, 4; $x \geq 3$ komşu bağ yapısı, 5; C-C Bağı, 6; Zincir modifikasyonu, çiklik sülfür yapısı, 7; Kükürt zincirleri (Savran, 2001)

Çapraz bağ yoğunluğuna bağlı olarak vulkanize kauçuğun (vulkanizat) fiziksel özelliklerinde değişiklikler gözlemlenir (Şekil 2.17). Vulkanizatın çapraz bağ yoğunluğu arttıkça (veya çapraz bağlar arasındaki moleküler ağırlık azaldıkça), çekme ve dinamik modül, yırtılma ve çekme mukavemeti, esneklik ve sertlik gibi özellikler artarken, kalıcı deformasyon, histerisis gibi özellikler azalır. Çapraz bağ yoğunluğundaki fazla artış, kırılma davranışa yönelen vulkanize kauçuk karışımları üretecektir. Bu sebeple, daha yüksek çapraz bağ yoğunluklarında sertlik ve yırtılma gibi özellikler ve çekme mukavemeti azalmaya başlar (Rodgers, 2004).



Şekil 2.17. Vulkanizasyonun fiziksel özelliklere etkisi. 1. Yırtılma dayanımı; 2. Dinamik modül; 3. Sertlik; 4. Histerisis, kalıcı deformasyon; 5. Statik modül; 6. Çekme dayanımı (Rodgers, 2004)

Vulkanizasyon işleminde farklı değişkenler bulunmaktadır. Vulkanizasyonun ana adımları, Mooney skorç ve gerilme-esneme eğrisinin birleştirilmesi ile Şekil 2.18’de incelenebilmektedir.



Şekil 2.18. Mooney skorç ve gerilme-esneme eğrisi (Savran, 2001)

a: Pişme zamanı: optimum pişmeye ulaşmak için gerekli zamandır. Pişim zamanının fiziksel özelliklere etkisi Şekil 2.19’da gösterilmiştir.

b: Skorç (Pişmeye başlama) zamanı, ısıtma zamanı başlangıcı ile pişme başlangıcı arasındaki zamandır. Skorç, bileşiği elastik hale getiren kapsamlı bir üç boyutlu ağın ilk oluşumunu temsil eder. Skorç zamanı sonunda, bileşik artık plastik değildir ve deforme olmaz, şekillendirilemez ve daha fazla işlenemez.

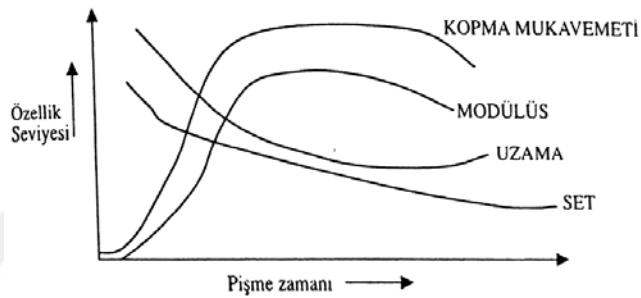
c: Vulkanizasyon zamanı, pişme başlangıcı ile optimum pişme arasındaki zamandır. Skorç noktasından sonra, kimyasal çapraz bağlanma devam eder ve daha fazla çapraz bağ oluşur, dolayısıyla malzeme daha fazla esneklik ve sertlik özelliği kazanmaya devam eder. Vulkanizasyon zamanı, karışımın optimum özelliklere ulaşması için ne kadar süreyle kürlenmesi gerektiğini belirler.

d: Optimum pişme, istenen pişme durumuna ulaşmak için gereken zamandır. Aynı zamanda maksimum kopma kuvvetinin %90’ına ulaşmak için gerekli olan süre olarak da adlandırılır. Optimum pişme, en iyi fiziksel özelliklerin sağlandığı pişme zamanıdır. Vulkanizasyon prosesi, optimum pişme zamanında kesilir. Bu durumun sebebi ise sıcak malzemenin kalıptan çıkana, hatta soğuyana kadar vulkanizasyonunun devam etmesidir.

e: Plato etkisi, pek çok gerilme-esneme eğri seviyesinin maksimuma yaklaşması ve gerilmenin (veya esnemenin) bir zaman aralığında sabit kalmasıdır.

f: Geri dönüş, özellikle kükürt pişimlerinde yüksek doymamış elastomerlerde ısıtma ve vulkanizasyonun, optimum pişmeye ulaşmak için gerekenden daha fazla uygulanmasıdır. Gerilim değerinin azalmasına neden olur.

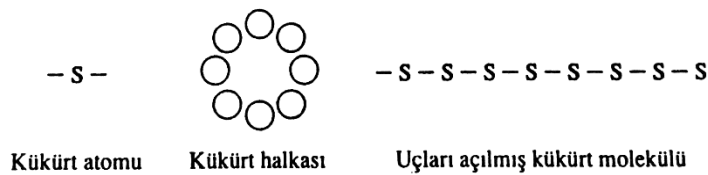
g: Pişme hızı, vulkanizasyon eğrileri genellikle, yavaş bir reaksiyon periyodunu takip eden hızlı bir reaksiyon adımını ve derece yavaşlayan bir reaksiyon periyodunu gösterirler. Hızlı bir reaksiyon periyodu anındaki vulkanizasyon eğrisinin eğimi, pişme hızı olarak kabul edilir (Savran, 2001; Rodgers, 2004).



Şekil 2.19. Pişim zamanının fiziksel özelliklere etkisi (Savran, 2001)

2.4.1. Kükürt İle Vulkanizasyon

Kükürt kristalinde sekiz adet kükürt atomu bulunmaktadır ve bu atomlar halka şeklinde birbirine bağlanarak kükürt molekülünü oluşturur. Bu bağlar, belirli bir enerji ile bağlanmıştır. Vulkanizasyon sırasında, bağları oluşturan enerji üzerinde bir etki oluşur ve böylelikle bağ kırılması meydana gelir. Kükürt molekülünün halka şekli bozularak, düz bir zincir yapısı oluşur (Şekil 2.20). Aktif hale gelen ve uçları açık kükürt atomları doymamış ($=C=$) karbon bağlarını kırarak bir enerjiye sahiptir. Zinciri kırılan doymamış bağın boşalan karbon atomuna kükürt bağlanır. Zincirin diğer ucundaki aktif kükürt, başka veya komşu polimerdeki uygun bir karbon atomuna bağlandığında köprü kurulur. Köprüdeki kükürt atomu birden fazla olabilir (S_x) (Savran, 2001).



Şekil 2.20. Kükürt atomu, kükürt halkası ve uçları açık kükürt molekülü (Savran, 2001)

Günümüzde kauçuk bileşiklerinin büyük çoğunluğu, aktive edici sistem olarak çinko oksit ve stearik asit kombinasyonunu kullanmaktadır. Bu aktivatörlerin konsantrasyonlarındaki değişikliklerin etkileri üzerine birkaç çalışma yayınlanmıştır. Genel olarak çinko oksit ve stearik asit aktivatörlerinin kullanımı, hızlandırılmış kükürt vulkanizasyonunun hızını ve verimini arttırmaktadır (Rodgers, 2004).

2.5. Kauçuk Mamul Üretim Teknolojisi

Kauçuk ürünlerinin çoğunluğu, elastomerik hamurdan üretilir. Ham kauçuk vulkanize edilmeden önce organik ve inorganik maddelerle karıştırılarak kullanılır. Kauçuk hamurları, başka hiçbir polimerde olmayan çeşitli uygulama alanına sahiptir.

Katkı maddeleri, teknik ve ekonomik ihtiyaçlara göre seçilir. Otomobil lastikleri, taşıma bantları, yüksek elastikliğe sahip takozlar, araç hortumları gibi ciddi mekanik spesifikasyonları karşılaması gereken eşyalar için teknik değerlendirmeler en yüksek öneme sahiptir. Bunun yanı sıra katı spesifikasyonlara bağlı olmayan ve seri üretilen kauçuk eşyalar için karışımın inert dolgu maddeleri, plastikleştiriciler gibi maddelerle hazırlanması ile imalat fiyatının düşürülmesi amaçlanır.

Elastomerik hamurlar katkı maddeleri ile ağır hizmet tipi makinelerde karıştırılır. Ön işleme aşamaları, kauçuk karışımının levha, şerit veya topak halinde ara ürün olarak elde edilmesini kapsar. Ara ürün, kalıplama, ekstrüzyon ve kaplama gibi nihai ürün işlemlerinde kullanılır. Şekillendirme işlemi, genellikle, her zaman uygulanması gereken işlem olan vulkanizasyon ile iç içe geçmiştir. Diğer durumlarda şekillendirme ve vulkanizasyon ayrı iki işlem adımı olarak gerçekleşir. Bu duruma örnek olarak, ekstrüzyon veya kalenderleme işlemleri kombine prosesler olarak bilinse de aslında iki ayrı şekillendirme ve kesintisiz vulkanizasyon işlemidir. Manuel üretim süreçleri için, şekillendirme ve vulkanizasyon adımlarının ayrılması her zaman gereklidir (Dick, 2001).

Kauçuk mamul üretim teknolojisi üç başlık altında sınıflandırılabilir.

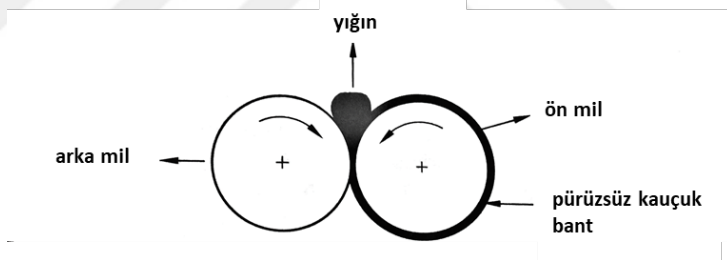
-Karışım ekipmanları ve süreci

-Şekillendirme operasyonları

2.5.1. Karışım Ekipmanları ve Süreci

Karıştırma işleminin amacı, kauçuk karışımına eklenen bütün katkı maddelerinin homojen bir kitle haline getirilmesidir. Eklenen maddelerin en az değişiklikle kauçuk karışımını oluşturması gerekir. Karışım işlemi, tozların düzenli dağılımı sağlamalı, hızlı ve ucuz olmalıdır. Karıştırma işlemi açık veya kapalı tip karıştırıcılarda yapılabilir (Kısacık,2006).

Literatürde open mill olarak adlandırılan açık karıştırıcılar, yatay olarak birleştirilmiş iki bitiş, düz, sertleştirilmiş çelik merdanelerden (silindir) oluşur. Zıt yönde (örneğin birbirine doğru) dönerler (Şekil 2.21). Arka silindir, aralarında bir sürtme veya taşlama hareketi üretmek için ön silindirden daha hızlı döner. Ön ve arka silindirin çalışma hızı arasındaki oran sürtünme oranı olarak adlandırılmaktadır. Karışım işlemi, ayarlanabilir silindirler arasındaki alanda indüklenen kesme hareketi ile sağlanır. Silindirler oyuktur ve su ile iç soğutma yapılabilmesi için donatılmıştır.



Şekil 2.21. Open mill (Açık karıştırıcı) (Nagdi, 1993)

Açık bir karıştırıcıdaki karıştırma işlemi, ham kauçuğun ön silindir etrafında eşit ve pürüzsüz bir bant oluşana kadar ezilmesi veya parçalanmasını içerir. Doğal kauçuklar gibi bazı ham kauçukların parçalanmalarına yardımcı olarak özel kimyasallar (peptizerler) kullanılması gerekir. Çoğu sentetik ham kauçuk karışımı için peptizer ihtiyacı yoktur.

Ham kauçuk yumuşak ve plastik bir hale geldiğinde, dolgu maddeleri ve diğer bileşenler, belirli sıra, süre ve sıcaklık aralığına göre eklenir ve işlenir. Sabit bir karışım sağlamak için silindirler arası boşluk belirli aralıkla arttırılır. Açık karıştırıcının alt kısmındaki tepsiye dökülen tozlar, operatör tarafında süpürülür ve toplanarak tekrar karışıma eklenir. İşlem sırasında, bileşenleri kauçuk karışımında

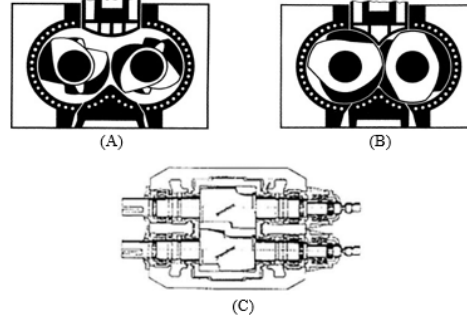
tamamen ve homojen bir şekilde dağılımını sağlamak için kesme ve harmanlama yapılır (Nagdi, 1993).

Açık karıştırıcılar direk karışım amacının haricinde, havalandırma, karışım ısıtma-soğutma, pişirici veya hızlandırıcı ilavesi ve kapalı karıştırıcı sonrası son biçimlenme işlemleri için de kullanılırlar (Kısacık, 2006).

Literatürde internal mixer, banbury olarak adlandırılan kapalı (dâhili) karıştırıcılar, kapalı bir haznede, az farklı bir hızla ve ters yönde dönen helisel kanatçıklı iki rotordan meydana gelir. Hızlı ve homojen karıştırma işlemi, rotor kanatçıklarının yarattığı ezme işlemi sayesinde gerçekleşir (Savran, 2001).

Birbirinden farklı hızda ve karşıt yönde dönen rotorlarla donatılmış karıştırıcıların haricinde aynı devirle ve zıt yönde dönen, malzemelerin birbirine girerek ezilmesini sağlayan rotorlar ile çalışan karıştırıcılar da mevcuttur. Bu tip karıştırıcılarda rotor çapları birbirinden farklı olduğundan dolayı, aynı hızda dönmelerine rağmen kendi aralarında sürtünme (friksiyon) oluşmaktadır. Aynı çapa sahip ve farklı devirlerde dönen rotor tiplerinde, hız farkı sebebiyle sürtünme oranı mevcuttur. Kauçuk karıştırma süreci yüksek enerji gerektirmekte ve karışma sırasında yüksek bir ısı enerjisi açığa çıkmaktadır. Bahsedilen enerji ile ortaya çıkan sıcaklık artışı, kapalı karıştırıcının gövdesinde bulunan ve aynı zamanda pistondan da geçen soğutma kanalları ile kontrol edilmektedir.

Kapalı karıştırıcıların kapasiteleri hacim olarak verilmektedir. Üretim kapasiteleri %75-80 doluluk oranına bağlı olarak hesaplanmaktadır. Rotor ve kapalı karıştırıcı gövdesi arasında kauçuk karıştırma ve ezme işlemi meydana gelir. Genellikle, tangential veya intermesh olarak iki farklı rotor tipi mevcuttur. Şekil 2.22’de farklı rotor tipleri ve rotorların üstten görünümü verilmiştir. Tangential rotorlar 2 kanatlı veya 4 kanatlı olarak farklılık gösterebilir. Kapalı karıştırıcılar üzerinde pnömatik veya hidrolik baskı pistonu (ram) bulunur. Ram sayesinde hamur bileşenlerinin birbirine karışması için ihtiyaç duyulan kuvvet uygulanabilir.



Şekil 2.22. Tangential (A) ve Intermesh (B) rotor tipleri ve rotorların üstten görünümü (C) (Yeşil, 2016)

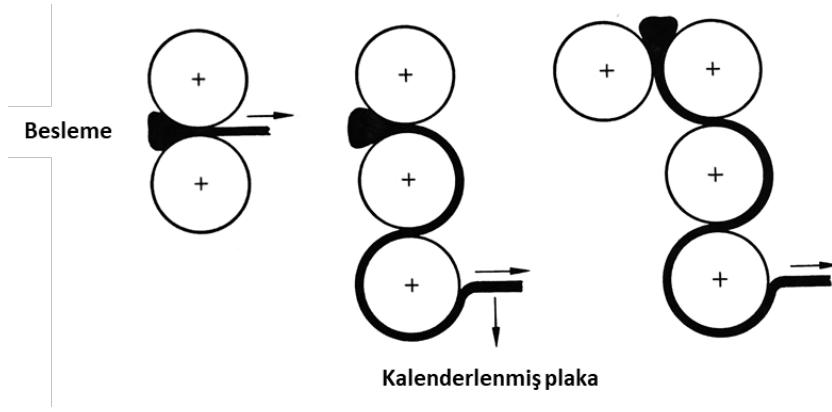
Dâhili karıştırıcının üst bölümündeki malzeme yükleme kapısından kauçuk, dolgu maddesi ve diğer katkı maddeleri eklenmektedir. Karıştırma tamamlandıktan sonra, alt tarafta bulunan hidrolik boşaltma kapağı açılır ve kauçuk hamuru alınır. Hamurun dağılımını geliştirmek veya levha şekli vermek üzere sonrasında açık karıştırıcıdan geçirilmektedir (Yeşil, 2016).

Karışım işleminden sonra hamur, batch off soğutma sistemine girmeden önce istenilen kalınlık ve genişlikte şeritler halinde kesilir. Batch off otomatik soğutma sisteminde hamur, ilk olarak su-talk karışımı yapışma önleyici sıvıdan geçirildikten sonra soğumaya bırakılır. Soğuyan hamur palet üzerine otomatik olarak istiflenir.

2.5.2. Şekillendirme Operasyonları

Karıştırma işleminden sonra genellikle kauçuk karışımlarının şekillendirilmesi gerekmektedir. Bu aşamada hamur, ağırlıklı olarak plastik özelliğe sahip olduğundan dolayı aldığı şekli koruyacaktır. Şekillendirme operasyonları için kullanılan temel işleme makineleri ekstrüder ve kalenderdir.

Kalender, genellikle üst üste yerleştirilmiş iki, üç veya daha fazla sayıda, ağır, içten ısıtma veya soğutma mekanizmasına sahip silindirlerden oluşan bir makinedir. Silindirler zıt yönlerde döner ve uygulamanın gerektirdiği şekilde eşit veya eşit olmayan hızlarda çalışır (Şekil 2.23) (Nagdi, 1993).



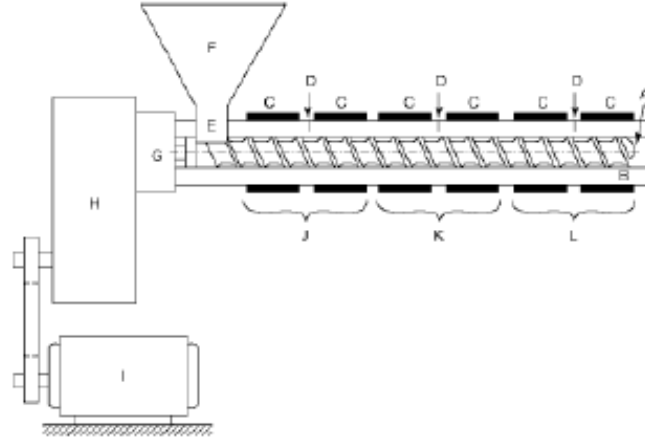
Şekil 2.23. Kalender tipleri (Nagdi, 1993)

Kalender, esas olarak çeşitli uzunluk ve kalınlıklarda kauçuk levhalar üretmek için kullanılır. Kalenderleme aynı zamanda, özellikle dokuma veya metal telleri kauçukla kaplamak için kullanılan bir işlemdir. Kauçuk ile kaplanmış ara ürünler başta lastik üretiminde olmak üzere, konveyör bant, giyim ve spor eşyaları üretiminde kullanılmaktadır. Kalenderler silindirlerin yerleştirilme şekline (I, L, ters, Z) ve adedine (2'li, 3'lü, 4'lü) göre adlandırılır (Nagdi, 1993; Soyubol, 2006).

Yarı mamul imalatında kullanılan en yaygın yöntem, ekstrüzyondur. Ekstrüzyon ile sızdırmazlık contası, elektrik kablosu, hortum gibi ürünlerin ve daha sonra kalıplamada veya şekilli hortumların üretiminde kullanılan eboş adı verilen yarı mamullerin üretimi yapılmaktadır. Ekstrüzyon prosesinden sonra, vulkanizasyon işlemi yapılır. Ekstrüzyon prosesinde ekstrüder adı verilen vidalı makineler kullanılmaktadır. (Soyubol, 2006). “Ekstrüder” kelimesi İngilizce’den türetilmiştir ve “vida baskısı” (“screw press”) anlamına gelmektedir (Kısacık, 2006).

Ekstrüzyon işlemi ile basınç ve ısı kullanılarak malzemenin kalıptan sürekli geçişi sağlanarak uzun parçalar elde edilir. Ekstrüder, temel olarak bir silindir içerisinde dönen vidadan oluşmaktadır. Malzeme bir uçtan beslenir ve dönen vida ile silindir boyunca aktarılır. Ekstrüderin çıkışına doğru hareket eden malzeme, sıcak ve plastik hale gelir. İleri doğru hareket eden malzeme ile ileri yönde bir basınç birikimi oluşur. Besleme hunisi boğazında bu basınç sıfır iken, cihazın çıkış bölgesinde en yüksek değere sahiptir. Plastik hale gelen malzeme erimiş halde vida kanallarından geçerken homojenize olur. Daha sonra istenilen şekle sahip bir kalıptan itilir. Kalıptan çıkan malzeme soğuk hava jeti veya sıvı

banyolarla soğutularak deforme olması önlenir. Ekstrüderin kısımları Şekil 2.24’de gösterilmektedir (Nagdi, 1993; Boşnak, 2010).



Şekil 2.24. Ekstrüder kısımları: A; vida, B; silindir, C; ısıtıcı, D; termokupl, E; besleme oluğu, F; besleme hunisi, G; itici kuvvet, H; redüktör, I; motor (Boşnak, 2010)

Ekstrüderler ürün şekillendirme gerekleri ve malzemenin reolojik özelliklerine göre farklı tiplerde olabilir. Temel olarak vida tipine göre tek vidalı ve çok vidalı ekstrüderler, kullanımı en yaygın olanlardır. Ticari plastik şekillendirme proseslerinde tek vidalı ekstrüderler oldukça fazla kullanılmaktadır. Çift vidalı veya daha özel vida elemanlarına sahip ekstrüderler, polimerin viskozitesi, katkıların eriyik akışına olağandışı etkileri veya reaktif ekstrüzyon gibi özel durumlarda kullanılmaktadır (Durmuş, 2001).

2.5.3. Vulkanizasyon Teknikleri

Kauçuk karışımına istenilen şekil verildikten sonra malzemenin elastik bir nihai ürüne dönüştürülmesi gerekmektedir. Bu işlem, genellikle farklı teknikler kullanılarak yüksek sıcaklık ve basınç altında gerçekleşen vulkanizasyon işlemi ile gerçekleştirilir. En önemli vulkanizasyon yöntemleri aşağıdaki gibi verilebilir (Nagdi, 1993).

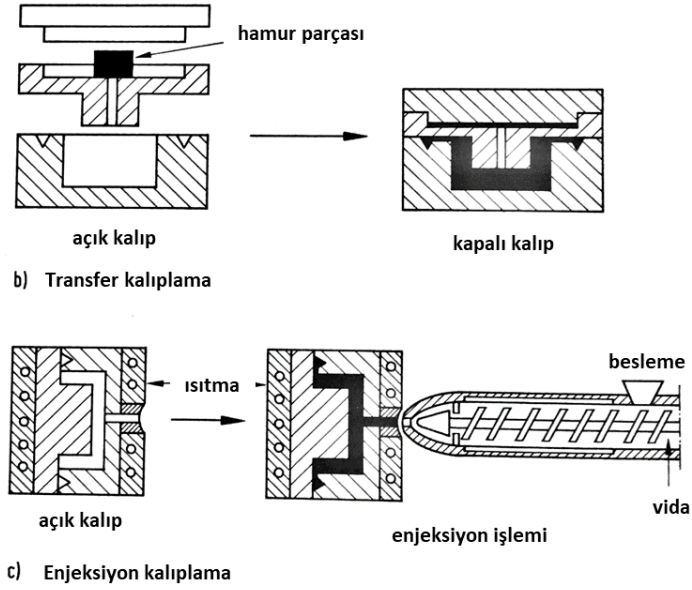
- Pres Vulkanizasyon
- Açık Vulkanizasyon
- Sürekli Vulkanizasyon

- Soğuk Vulkanizasyon

2.5.3.1. Pres Vulkanizasyon (Kalıplama)

Pres vulkanizasyonu, isminden de anlaşıldığı gibi ısı ve basınç sağlayan preslerde gerçekleşir. Bir vulkanizasyon presi, esas olarak hidrolik basınçla bir araya getirilebilen ve ayrılabilen iki veya daha fazla plakadan oluşmaktadır. Bu plakalar genellikle elektrik veya buhar ile ısıtılır. Kauçuk malzemeler, basınç altında ısıtılmış plakalar arasında farklı kalıplarda vulkanize edilir. Bir kalıp, en basit şekli ile istenen nihai ürünün dış şekline uyan boşluklara sahip iki metal plakadan oluşur.

Kalıplanan parça, kalıptan çıkarıldıktan sonra oda sıcaklığında soğutulduğunda boşluklardan daha ufak bir boyuta küçülür, çeker. Bu kalıp çekmesi, elastomerlerin metallerden büyük ölçüde daha yüksek olan ısıl çekme özelliğinden kaynaklanmaktadır. Elastomerlerin ısıl genleşme katsayısı, çeliğin yaklaşık on katıdır. Kauçuk karışımın termal genleşme katsayısı, büyük ölçüde ham kauçuğa, dolgu maddelerinin tipine ve miktarına bağlıdır. Genel olarak, dolgu maddeleri katsayıyı düşürmektedir. Bu varyasyonlar sebebi ile her karışımın termal katsayısını hassas şekilde ölçmek için test kalıpları kullanılır. Hassas boyutların üretimi için, termal genleşme katsayısına göre kalıp çekmesini telafi etmek için kalıp boyutları daha büyük yapılır. Elastomerik parçaların yakın boyutsal toleranslarını sağlaması genellikle zor ve pahalıdır. Kalıplama işlemi, kompresyon kalıplama, transfer kalıplama ve enjeksiyon kalıplama olarak üç başlık altında sınıflandırılabilir (Nagdi, 1993).



Şekil 2.25. a) Kompresyon kalıplama, b) Transfer kalıplama, c) Enjeksiyon kalıplama (Nagdi, 1993)

Kompresyon kalıplama: İşlemin basitliğinden ve kalıpların nispeten ucuz olmasından dolayı, büyük parçaların ve küçük serilerin kalıplanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Çiğ haldeki eboşlar (ekstrüzyondan çıkmış yarı mamul) önceden ısıtılmış kalıp gözlerine yerleştirilir. Kalıp kapatılınca malzeme kalıp gözünün her noktasına yayılır. Birkaç saniye sonra pişim için gerekli basınç (5-10 MPa) uygulanmadan önce kalıp aralanır ve hapsedilen havanın dışarı atılması için birkaç kez kapatılır. Vulkanizasyon sonrası kalıp açılır ve parçalar manuel veya otomatik olarak çıkarılır (Soyubol, 2006). Bu yöntemin bir dezavantajı, kalıp boşluğunu dolduracak şekilde malzemenin kesilmesi veya tartılmasının gerekli olmasıdır. Boşluğun çok fazla doldurulması veya yanlış yerleştirilmesi, akış çizgileri, kabarcıklar veya doldurulmamış parçalar gibi kusurlara sebep olabilir. Bu yöntemin diğer dezavantajları arasında daha uzun pişim döngüleri ve kalıbı yüklemek ve boşaltmak için daha fazla iş gücü gerekmesi yer almaktadır. Şekil 2.25.a)'da basit bir kompresyon kalıplaması gösterilmektedir (Nagdi, 1993).

Transfer kalıplama: İşlem küçük parçaların seri üretiminde kullanılır. Şekil 2.25.b)'de gösterildiği gibi transfer kalıp, en basit haliyle üç parçadan oluşur; bir piston, bir silindir (hazne) ve kalıp boşluğu. Kompresyon kalıplamadan farklı olarak, eboşlar tüm kalıp gözleri yerine kalıp üzerindeki boşluğa konulur. Kalıp kapandıktan sonra, eboş yolluklar aracılığı ile kalıp gözlerine transfer edilir. Karışım, yolluklardan akmaya zorlanırken üretilen ısı nedeniyle daha kısa pişim sürelerinde vulkanizasyon tamamlanır. Karışım kürlendikten sonra kalıp sökülür, kalan kürlenmiş kauçuk kalıptan çıkartılır ve boşluklar boşaltılır.

Enjeksiyon kalıplama: Bu işlemde sonsuz vidada yumuşayan ve ısıtılan karışım, kapalı olan kalıba sonsuz vida ile veya ayrı bir piston ile basılır (Şekil 2.25.c). Sonuç olarak, kauçuk parçalar çok kısa sürelerde vulkanize edilebilir (tipik süre 30-60 saniyedir). Yüksek sıcaklıklarda çok kısa pişim süresi, otomatik çalışma imkânı sağlaması ve çapak miktarının önemli oranda azalması sebeplerinden tercih edilir. Ancak hem kalıplar hem de ekipman, kompresyon ve transfer kalıplama yöntemlerinde kullanılanlardan çok daha pahalıdır (Nagdi, 1993; Soyubol, 2006).

2.5.3.2. Açık Vulkanizasyon

Açık vulkanizasyon, buharda veya sıcak havada gerçekleşebilir. Sıcak havanın zayıf ısı transferi özelliği sebebiyle, sıcak hava fırınlarında vulkanizasyon çok verimli değildir. Sonuç olarak, oksijenin sebep olduğu yaşlanmayı engellemek için daha düşük sıcaklıklarda daha uzun pişim süreleri gereklidir.

Açık buhar vulkanizasyonu, otoklav ismi verilen, ısıtmalı bir ceket ve yarı mamullerin yerleştirildiği büyük kapalı kaplarda buhar verilerek gerçekleşir. Doymuş buhar, sıcak havanın aksine iyi ısı transferine sahiptir. Böylelikle, daha yüksek sıcaklıklarda daha kısa pişim süreleri mümkündür. Bu işlem, hortum, kablo, şerit gibi ekstrüzyon ile şekillendirilmiş ürünlerin üretiminde kullanılır (Nagdi, 1993).

Hortum üretiminde kullanılan otoklav Şekil 2.26'da gösterilmiştir.



Şekil 2.26. Otoklav (Erenli A.Ş.)

2.5.3.3.Sürekli Vulkanizasyon

Bu proste, kauçuk karışımı tek hatlı bir işlemle şekillendirilir ve kürlenir. Aynı prensibe sahip birkaç sürekli vulkanizasyon yöntemi mevcuttur. Bu işlemde, şekillendirilmiş kürlenmemiş mamul bir kürlleme ortamı boyunca aktarılır. Kürlleme ortamlarına örnek olarak sıvı, sıcak hava, buhar, mikrodalgalar, kızılötesi ve yüksek enerjili radyasyon verilebilir. Genellikle ekstrüde ürünler, kaplamalı kablolar, döşeme ve konveyör bantları üretimi için kullanılır.

Sıvı banyolarda sürekli vulkanizasyon işlemine LCM (liquid curing method-sıvı kürlleme metodu) denir. Ekstrüde edilmiş yarı mamul hemen sonra uygun bir sıcak banyodan geçirilir. Banyo sıcaklığı 200-300°C arasındadır. Uygun ısıtma ortamına örnek olarak tuz karışımları, poliglikoller, silikon yağı ve metal alaşımları verilebilir.

Sıcak hava tünelleri, ince parçaların sürekli vulkanizasyonu için kullanılabilir. Sıcak havayla kürllemenin alternatif bir şekli, sıcak hava akımında asılı duran küçük cam boncuklardan oluşan akışkan yatakların kullanımını içerir. Isı transferi, tek başına sıcak havadan önemli oranda daha fazladır.

Buhar tüplerinde sürekli vulkanizasyon işlemi kablo endüstrisinde kullanılmaktadır. Kauçuğun tel üzerine ekstrüzyonu işleminden sonra, kablo, basınç altında bulunan buhar içeren tüplerden hızlı bir şekilde geçirilir.

Mikrodalga enerjisi veya UHF (ultra yüksek frekans alanları) büyük veya düzensiz kestili kauçuk parçalarını ısıtmak veya vulkanize etmek için kullanılır. Polar olmayan malzemeler mikrodalga enerjisini absorbe etmeyeceğinden, işlemin polar kauçuk karışımlarına uygulanması gerektiğine dikkat edilmelidir.

Kızılötesi sürekli vulkanizasyon, kızılötesi ampüllerin ısı sağladığı kürleme işlemidir.

Yüksek enerjili radyasyonla sürekli vulkanizasyon, kobalt 60 veya elektron ışınlarından gelen gama radyasyonu kullanılarak gerçekleştirilir (Nagdi, 1993).

2.5.3.4. Soğuk Vulkanizasyon

İnce malzemeler, kükürt monoklorür (S_2Cl_2) buharına maruz bırakılarak oda sıcaklığında vulkanize edilebilir. Ancak, bu vulkanizasyon ajanının yerini oda sıcaklığında vulkanizasyonu sağlayan ultra hızlandırıcılar almıştır (Nagdi, 1993).

2.6. Literatür Özeti

Colom et al. (2002), çalışmalarında dokuma (fitilli kumaş) formuna sahip PA6 ile takviye edilmiş elastomerik matrisli kompozit malzemelerde ara yüzeyin mekanik davranışını incelemişlerdir. Bu çalışmada, malzemelerin ozon odası (chamber) içerisinde bozunması, uzun süreli kullanım süreleri boyunca malzemelerin davranışını değerlendirmek için kullanılmıştır. Bu kompozit malzemeler, yüksek basınçlı endüstriyel hortumların imalatının temelini oluşturur, elastomerik matrisin yüzeyindeki çatlak ve çatlak görünümünün kontrolünün yanı sıra bileşenlerin yapışmasındaki hatalardan kaçınmak için onları çok zorlu kalite kontrollerden geçirmek gerekmektedir. Dört farklı tipte antioksidan eklenmiş farklı elastomerik matrislerin ozon odasındaki bozunma davranışı incelemek ve doku formunda PA6 ile takviye edilmiş, bir bağlama maddesi içeren veya içermeyen iki farklı elastomerik matrisin ara yüzeyindeki davranışı incelemek bu çalışmanın amaçlarını oluşturmaktadır. Aynı zamanda bu çalışma, inşaat sektöründeki endüstriyel uygulama için kompozit malzemenin formülünü optimize etmeyi de amaçlamaktadır. NBR ve NBR/PVC (70/30) karışımı iki farklı elastomer olarak, PA6 takviye fitilli kumaş olarak ve resorsinol-formaldehit reçinesi elastomer ve takviye arasındaki yapışmayı iyileştirmek için birleştirme maddesi olarak kullanılmıştır. Karışımlar beş aşamada ve diğer katkı maddelerinin de eklenmesiyle gerçekleşmiştir. Yapışma ve ozon testleri kompozit malzemelere uygulanmıştır. Elde edilen yapışma değerlerinin yanı sıra elastomerik matrislerin ozon ile bozunma sürecindeki davranışları, tamamen zıt davranışlar göstermiştir. PA6 takviyesi ile daha iyi yapışma kapasitesine sahip NBR matrisi, ozon odasındaki bozulma karşısında en kötü davranışı sergileyen matris olmuştur. Aynı şekilde, yapışmaya yardımcı ajanın NBR matrislerinde, NBR/PVC matrislerine

göre çok daha verimli olduğu kanıtlanmıştır. Tüm sonuçların değerlendirilmesi, yüksek basınç koşullarında ve agresif ortamlarda kullanılabilecek en etkili kompozit malzemelerin NBR/PVC karışım matrislerinden oluşan karışımlar olduğunu belirler. NBR matrisinin bozulması kabul edilemeyecek oranda yüksektir. NBR/PVC matrisli bileşiklerde bileşenler arasındaki yapışma kuvveti, NBR matrisine göre daha düşük olmasına rağmen, antioksidan ajanı olarak Wingstay L (fenolik baz) ajanının kullanımı ile birlikte yapışma kuvveti elde ettiği görülmektedir. 4 kN/m yapışma değerine sahip bu karışım, yüksek basınç koşullarında doğru bir şekilde kullanılabilmesi için yeterlidir.

İsmail et al. (2004a), çalışmalarında işlenmemiş polivinil klorür/akrilonitril bütadien kauçuk (PVCv/NBR) ve atık (işlenmiş) polivinil klorür/akrilonitril bütadien kauçuk (PVCw/NBR) karışımlarının, karışım kompozisyonu ve dinamik vulkanizasyonu, işlenebilirlik, mekanik özellikler, şişme davranışı ve morfoloji üzerine etkisini araştırmışlardır. Süspansiyon sınıfı işlenmemiş toz PVC (K değeri=65), atık PVC, NBR kauçuk ve diğer katkı maddeleri ile Haake reomix karıştırıcısında hazırlanmıştır. Karışım öncesi PVC, stabilizatör ve plastikleştirici ile oda sıcaklığında 5 dakika boyunca bir cam beherde karıştırılmıştır. Her iki PVC tipi ile hazırlanan PVC/NBR karışımlarında 80/20, 60/40, 50/50, 40/60 ve 20/80 kompozisyonları kullanılmıştır. Çalışma sonuçlarından, her iki PVC tipinin kullanıldığı karışımlarda, NBR oranı arttıkça daha yüksek stabilizasyon torku, mekanik enerji ve şişme endeksine sahip olduğu çıkarımı yapılabilmektedir. Aynı zamanda PVCw/NBR karışımlarının PVCv/NBR karışımlarından daha yüksek stabilizasyon tork değerine, mekanik enerji ve şişme endeksine sahip olduğu ancak daha düşük mekanik özelliklere sahip olduğu gözlemlenmiştir. Dinamik vulkanizasyon işlemi, tepe noktasındaki yüksek stres ve çekme modülü (M100) değerleri ile kanıtlandığı gibi mekanik özellikleri önemli ölçüde iyileştirmiş ve PVCw/NBR karışımlarının şişme indeksini azaltmıştır. Dinamik olarak vulkanize edilmiş PVCw/NBR karışımlarının çekme kırılma yüzeylerinin morfolojik çalışması, karışımların çapraz bağ oluşumu nedeniyle vulkanize elastomerik özellikler elde ettiğini göstermiştir.

İsmail et al. (2004b), bu çalışmada PVCw/NBR karışımlarına maleik anhidrit (MAH) katkısının işlenebilirlik, mekanik özellikler, şişme davranışı ve morfoloji üzerine etkisini araştırmışlardır. PVCw/NBR karışımlarında MAH varlığı, karışımların mekanik özelliklerini ve şişme davranışını, sıralanan özelliklerin iyileşmesine bağlı olarak geliştirmiştir; daha yüksek stabilizasyon torku, karıştırma enerjisi, tepe noktasındaki gerilim ve %100 uzamada gerilim

(M100). Aynı zamanda PVCw/NBR ve PVCv/NBR karışımlarından daha düşük kopma uzaması ve şişme indeksine sahip olmasına neden olmuştur. Karışımların çekme kırılma yüzeylerinin morfoloji çalışması, MAH varlığı ile PVCw ve NBR'in fazlar arasındaki ara yüzey yapışmasının geliştiğini göstermektedir.

Botros and Tawfic (2005a), EPDM ve NBR kauçuk karışımlarının uyumluluğunu, uyumlaştırıcı malzeme olarak epoksitlenmiş EPDM (Ep-EPDM) veya amin grubu içeren epoksitlenmiş EPDM (Am-Ep-EPDM) ilavesi ile incelemiştir. Farklı EPDM-NBR karışımlarının, uyumluluğunu tespit etmek için taramalı elektron mikroskobu, içsel (intrinsic) viskozite ve geçirgenlik ölçümleri yapılmıştır. Aynı zamanda karışımların 7 gün süren termal yaşlanma ve 16 gün süren UV yaşlanma sonrası mekanik özellikleri de belirlenmiştir. %9 etiliden norbornin ve 50 Mooney viskozitesine sahip ($M_{L1+4}/100^{\circ}\text{C}$) etilen propilen dien monomer (EPDM) kauçuk, %33 akrilonitril oranına ve 45 Mooney viskozitesine ($M_{L1+4}/100^{\circ}\text{C}$) sahip akrilonitril bütadien kauçuk (NBR) ve diğer kauçuk karışım katkı maddeleri kullanılmıştır. Uyumlaştırıcı malzemeler; epoksitlenmiş EPDM ve amin grubu içeren epoksitlenmiş EPDM laboratuvar ortamında hazırlanmıştır. Farklı EPDM-NBR oranlarında farklı bileşimler (100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100), uyumlaştırıcı ilavesiz ve 10 phr uyumlaştırıcı ilavesi olarak hazırlanmış ve karışımların hazırlanması için iki silindirli açık karıştırıcı kullanılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu ve viskozite ölçümlerinden elde edilen sonuçlar doğrultusunda EPDM-NBR karışımlarının uyumsuz olduğu bulunmuştur. Geçirgenlik, viskozite ölçümleri ve taramalı elektron mikroskobu test sonuçları, Ep-EPDM ve Am-Ep-EPDM eklenmesinin EPDM-NBR karışımlarının uyumluluğunu iyileştirdiğini doğrulamaktadır. Karışımların, reolojik ve fizikomekanik özellikleri incelenmiştir. Uyumlaştırıcı içeren karışımlar içerisindeki NBR oranının artışı ile maksimum tork, %100 modülüs ve motor yağı içerisindeki kütlece şişme oranı değerlerinin azaldığı gözlemlenmiştir. 75/25 ve 50/50 EPDM-NBR oranına sahip Ep-EPDM katkılı, 25/75 EPDM-NBR oranına sahip Am-Ep-EPDM katkılı karışımlarının pişim sürelerinin, (t_{90}) tek NBR ve EPDM karışımlarından daha kısa olduğu gözlemlenmiştir. 50/50 EPDM-NBR oranına sahip Ep-EPDM uyumlaştırıcı içeren karışımın, termal yaşlandırma ve UV yaşlandırma sonrası en yüksek çekme dayanımı ve kopma uzaması değerleri ile iyi termal stabiliteye sahip olduğu tespit edilmiştir. Am-Ep-EPDM ile uyumlaştırılmış 25/75 EPDM-NBR oranına sahip karışımın, termal yaşlanma ve UV yaşlanma sonrası en yüksek çekme mukavemeti ve kopma uzama değerine sahip olduğu gözlemlenmiştir. 75/25 ve 25/75 EPDM-NBR oranlarındaki karışımların 7 günlük termal yaşlandırma sonrası, çekme mukavemeti ve kopma

uzama değerlerinde pozitif sapma gözlemlenmiştir. Tüm karışımlar içerisinde 25/75 EPDM-NBR oranına sahip ve amin grubuna sahip epoksitlenmiş EPDM uyumlaştırıcı içeren karışım en iyi mekanik, termal ve UV ışınlarına karşı kararlılık göstermiştir.

Pruneda et al. (2005), bu çalışmada nitril bütadien kauçuk (NBR) ve PVC karışımlarının termal karakterizasyonunu incelemişlerdir. NBR/PVC karışımlarında kütlece %17 oranında PVC kullanılmıştır. NBR ve NBR/PVC karışımlarında antioksidant olarak TMQ (2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolin) kullanılarak veya kullanılmadan üretilmiştir. Yapışma sağlayıcılar, yumuşatıcılar ve antioksidanlar gibi farklı katkı maddeleri baz malzemeye eklenmiştir. Karışımlar laboratuvar koşullarında gerçekleştirilmiştir. Kontrollü ozon bozunması birkaç numunede gerçekleştirilmiştir. Termal, bileşimsel ve morfolojik analiz, diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), termogravimetri (TG), kimyasal analizler ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) aracılığıyla tamamlanmıştır. Termogravimetrik analiz, temel olarak kauçuğun kompleks bozunmasını ve kullanılan farklı katkı maddeleri ile ilgili kütle kayıplarını göstermektedir. Kütle kayıpları TG eğrisinin türevi ile dört adımda incelenmiştir. İlk kütle kaybının DOP plastikleştirici ve düşük sıcaklıkta uçucu özellik gösteren diğer bileşenler olduğu kabul edilir. İkinci bozunma sırasında, oksidasyon, çapraz bağlanma ve zincir kesilmesi aynı zamanda meydana gelebilir ve ana reaksiyon oksidasyon ve çapraz bağlanma reaksiyonu olabilir. Üçüncü süreç, ana reaksiyon olan oksidatif bozunmadır ve ana kütle kaybının meydana geldiği adımdır. Son adım daha yüksek sıcaklıklarda başlar ve inorganik metalik oksitler ile ilişkilidir. Çalışmada, DSC ve TG taramaları sayesinde ilk bozunma adımında başlangıç sıcaklığı ve aktivasyon enerjileri daha yüksek olan NBR/PVC karışımlarının, NBR karışımlarından daha yüksek termal stabiliteye sahip olduğu bulgusuna erişilmiştir. Bu durum, Cl elektronegatifliği, boyutu ve PVC molekülünde çift bağların bulunmamasına bağlıdır. Ayrıca, antioksidant TMQ ile üretilen karışımların daha yüksek termal stabiliteye sahip olduğu çıkarımı yapılmıştır. Elastik kauçuk davranışında PVC ilavesinin etkisinin belirlenmesi için mekanik özelliklerinin incelenmesine ihtiyaç vardır.

Botros and Tawfic (2005b), EPDM/NBR kauçuk karışımlarının uyumlaştırıcı olarak BIIR kauçuk ilavesi ile üç farklı tip kauçuk içeren kauçuk karışımının hazırlanması ve karakterizasyonunu incelemişlerdir. Bromobütil kauçuk (BIIR), EPDM/NBR karışımının homojenlik ve uyumluluk karakteristiğini geliştirmek amacıyla test edilmiştir. Karışımların pişim sistemleri

ve farklı karışım oranları, termal yaşlandırma öncesi ve sonrası mekanik özellikler yardımıyla araştırılmıştır. Karışım vulkanizatlarının bozulmaya karşı yorulma ve şişme davranışları da incelenmiştir. %9 etiliden norbornin ve 50 Mooney viskozitesine ($M_L1+4/100^\circ\text{C}$) sahip etilen propilen dien monomer (EPDM) kauçuk, %33 akrilonitril oranına ve 45 Mooney viskozitesine ($M_L1+4/100^\circ\text{C}$) sahip akrilonitril bütaiden kauçuk (NBR), %2 halojen içeren ve 46 Mooney viskozitesine ($M_L1+4/100^\circ\text{C}$) sahip Bromobütül kauçuk (BIIR) ve diğer kauçuk karışım bileşenleri olarak endüstride kullanılan saf bileşenler kullanılmıştır. Farklı EPDM-NBR oranlarında farklı bileşimler (100/0, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 0/100), BIIR ilavesiz ve 7.5, 10 phr BIIR ilavesi ile hazırlanmıştır. EPDM/NBR karışımlarının uyumluluğunu tespit etmek için içsel (intrinsic) viskozite ölçümleri, geçirgenlik ve taramalı elektron mikroskobu tayini kullanılmıştır. Viskozite ölçümleri ve taramalı elektron mikograflarından elde edilen sonuçlarda, 10 phr BIIR ilavesinin EPDM/NBR uyumluluğunu ve yüzey morfolojisini iyileştirdiği görülmektedir. Geçirgenlik sonuçları ile de bu yorum desteklenmektedir. Çalışmanın devamında 10 phr BIIR içeren 50/50 EPDM/NBR karışımlarına kükürt içeren ve kükürt içermeyen kütleme sistemleri eklenmiştir. Pişim sistemlerinin, karışımların reolojik ve fizikomekanik özelliklerine etkisi incelenmiştir. DCP (dikumil peroksit) kütleme sistemine sahip EPDM/NBR vulkanizatların, kükürt vulkanizatlara göre daha iyi termal kararlılığa, motor yağı ve fren sıvısında daha düşük ağırlıkça şişme oranına sahip olduğu tespit edilmiştir. Kükürt pişim sistemine sahip EPDM/NBR vulkanizatların, dikumil peroksit pişim sistemli vulkanizatlara oranla daha iyi mekanik özelliklere sahip olduğu gözlemlenmiştir. EPDM ile NBR kauçuklarının karışımıyla elde edilen kauçuk vulkanizatların yorulma direncinin iyileştiği tespit edilmiştir. Yorulma dayanımı döngüsünün, 50/50 ve 75/25 EPDM/NBR karışım oranlarında maksimum değerlere ulaştığı görülmektedir. Tüm EPDM/NBR karışımlarının 7 gün süren termal yaşlandırma sonrası çekme dayanımı ve kopma uzaması değerlerinde gözlemlenen pozitif sapma, katkı kuralına bağlı olarak EPDM ve NBR kauçuklarının etkin uyumluluğunun ve verimli olarak birlikte kürlenmesinin göstergesidir.

Eid and El-Nashar (2006), silikanın farklı EPDM/NBR kompozisyonlarına sahip karışımlarda dielektrik ve mekanik özellikleri üzerindeki dolgu etkisini incelemişlerdir. Çok fazlı karışımlara uyumlu dolgu maddeleri ile silika gibi mineral dolgu maddelerinin davranışlarını karşılaştırmak çalışmanın amacını oluşturmaktadır. 10 phr PVC ile uyumlaştırılabilen ve farklı silika içerikleri (30-90 phr) yüklenmiş uyumsuz EPDM/NBR karışımı seçilmiştir. EPDM/NBR

karişımları 25, 50 ve 75 phr oranlarında hazırlanmıştır. PVC ilavesi öncesi ve sonrası elde edilen hem mekanik hem elektriksel özellikler dikkate alınmıştır. %9 dien (etil nonbornen) ve %55 etilen içeren 84-52 mooney viskozitesine ML (1+8) sahip etilen propilen dien (EPDM), %32 akrilonitril oranına ve 1.17 ± 0.005 özgül ağırlık değeri-ne sahip akrilonitril bütadien (NBR) kopolimer ve süspansiyon polimerizasyonu ile üretilmiş, 67 K değeri-ne sahip toz PVC reçine kullanılmıştır. Diğeri kauçuk karişım bileşenleri olarak endüstride kullanılan saf bileşenler kullanılmıştır. Karişımlar laboratuvar tipi iki silindirli açık kariştırıcıda gerçekteştirilmiştir. Uyumlaştırıcı olarak polivinil klorür (PVC) ilavesinin çok fazla EPDM/NBR karişımlarının elektriksel ve mekanik özelliklerinde iyileştirme sağladığı teşpit edilmiştir. Tüm mekanik özellikler (akma gerilimi, kopma gerilimi, akma gerinim yüzdesi, kopma gerinim yüzdesi) uyumlaştırıcı 10 phr PVC ilavesi ile artmaktadır. 72/25 oranına sahip EPDM/NBR karişımının optimum mekanik özelliklere sahip olduğu gözlemlenmiştir. Farklı silika yükleme içeri-klerine sahip bu numunenin (72/25 oranına sahip EPDM/NBR) elektriksel ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Araştırma sonucunda hem elektriksel hem de mekanik uygulamalar için en uygun silika konsantrasyonunun 50-60 phr olduğu sonucuna varılmıştır.

Manoj and Unnikrishnan (2007), etilen-propilen-dien monomer kauçuk/akrilonitril bütadien kauçuk karişımlarının kür özellikleri, morfoloji ve mekanik özellikleri incelemişlerdir. Kükürt ile vulkanize edilmiş EPDM ve NBR karişımları geliştirmek ve karakterize etmek çalışmanın amacını oluşturmaktadır. Skorç güvenliği ve kür oranı gibi pişim özellikleri analiz edilmiştir. Morfoloji, SEM fotoğrafları yardımı ile analiz edilmiştir. Gerilim-gerinim davranışı, çekme dayanımı, yırtılma dayanımı, bağıl hacim kaybı ve sertlik gibi karişımlara ait mekanik özellikler, farklı karişım oranlarının fonksiyonu olarak incelenmiştir. Mekanik özellikler, mevcut teorik modeller ile ilişkilendirilmiştir. Karişımlarda, etilen-propilen-dien monomer kauçuk (EPDM), akrilonitril bütadien kauçuk (NBR) ve diğeri karişım kimyasalları kullanılmıştır. EPDM/NBR karişımları 6 farklı kombinasyonda (100/0, 80/20, 70/30, 50/50, 30/70, 0/100) ve laboratuvar tipi iki silindirli açık kariştırıcıda hazırlanmıştır. Kür karakteristikleri, NBR içeriğinin artması ile optimum pişim süresinin arttığını göstermektedir. Skorç süresi, %30 NBR içeri-klili karişımlara kadar artmış, sonrasında azalmıştır. Skorç güvenliğinin 70/30 EPDM/NBR karişım oranında maksimum olduğu teşpit edilmiştir. Karişımlardaki NBR oranı artışı ile maksimum tork değeri artmıştır. SEM analizi, EPDM/NBR karişımlarının heterojen olduğu göstermektedir. Çekme ve yırtılma mukavemet değeri-lerinin 70/30 EPDM/NBR karişım oranında

en yüksek olduğu bulunmuştur. Kopma uzama değeri ise 50/50 EPDM/NBR oranına sahip karışımda en yüksek değere sahiptir. EPDM/NBR kompozisyonlarının değişimi ile sertlik değerlerinde önemli bir varyasyon tespit edilmemiştir. Deneyisel gözlemler, EPDM/NBR karışımları tarafından gösterilen sinerjiyi vurgulayan ilgili teorik modellerle karşılaştırılmıştır. Bu, karışımdaki farklı kauçuk bileşenleri nedeniyle iyi mekanik özellikler ve yağ direnci arasında bir denge gerektiren mevcut karışım sisteminden farklı ürünler geliştirmenin uygulanabilirliğini vurgulamaktadır.

Shokri et al. (2006), eriyik karıştırma yöntemi ile farklı oranlardaki akrilonitril bütadien kauçuk/polivinil klorür (NBR/PVC) karışımlarının vulkanize edilebilir bileşimlerinde fitalik anhidrit (PAH), süksinik anhidrit (SAH) ve maleik anhidrit'in (MAH) etkisi, çekme özellikleri, şişme davranışı ve morfolojik özelliklerini incelemişlerdir. Ayrıca bu çalışmada, iki karıştırma prosedürü (Haake ve Brabender Plasticorder) ve iki tip NBR (toz/balya) ile NBR/PVC karışımlarının çeşitli bileşimleri hazırlanmıştır. Süspansiyon sınıfı PVC (K değeri=65), balya NBR kauçuk (ACN oranı %33), toz NBR kauçuk (akrilonitril içeriği %32, Mooney viskozitesi 100°C'de (ML 1+4): 46), ayırıcı ajan olarak PVC ve diğer katkı maddeleri kullanılmıştır. NBR/PVC oranı %70/30, %50/50 ve %30/70 oranında çalışılmıştır. Karışım işlemi öncesi PVC, stabilizatör ve plastikleştirici ile oda sıcaklığında 3 dakika boyunca bir cam petri kabında karıştırılmıştır. Çeşitli uyumlaştırıcı ajanlarla (PAH, SAH, MAH) elde edilen NBR/PVC karışımları için tork reometresinde yapılan çalışma ve vulkanizasyon parametreleri verilerinden, uyumlaştırıcı ajanların karışıma dâhil edilmesinin, karışımın mekanik özelliklerinin ve şişme davranışlarının iyileştirilmesi üzerinde iyi bir etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, daha yüksek stabilizasyon torku ve çekme mukavemetinden, düşük şişme indeksinden ve karışımların kızılötesi spektroskopik çalışmalarından açıkça tespit edilmektedir. Farklı karıştırma prosedürleri ve farklı NBR formu ile hazırlanan PVC/NBR karışımları için; NBR tozunun eklenmesinin, karışım üzerinde mekanik özellikler ve şişme davranışı açısından iyileştirici bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur. NBR tozunun mekanik özellikler üzerindeki artan etkisinin, PVC ile iyi kaplanmış ince parçacık boyutu ve yüksek yüzey alanından kaynaklanabileceği not alınmalıdır. NBR toz formu ile Haake dâhili karıştırıcısında hazırlanan NBR/PVC karışımlarının, Brabender Plasticorder ile hazırlanan NBR/PVC karışımlarından daha düşük özellikler gösterdiği tespit edilmiştir.

Huang et al. (2007), çalışmalarında NBR/PVC kompozitlerinin sürtünme ve aşınma özelliklerini incelemişlerdir. PVC içeriğinin, NBR/PVC kompozitlerinin mekanik dayanım ve tribolojik özellikleri üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Bu çalışmada farklı oranlarda PVC içeriğine sahip NBR/PVC kompozitleri hazırlanmıştır. NBR/PVC kompozitlerinin aşınmış izleri ve döküntülerinin morfolojileri ve çiftleşme bilyesinin (mating ball) aşınma izlerinin morfolojileri, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gözlemlenmiştir. Çalışmada, %32 ACN oranına sahip NBR kauçuğu ile kütlece %0, %10, %20, %30, %40 ve %50 oranlarında PVC kullanılmıştır. NBR/PVC karışımlarına diğer kimyasalların eklenmesi ile birlikte karışım dâhili karıştırıcıda (SK-150) hazırlanmıştır. NBR/PVC kompozitlerin çekme mukavemeti ve kopma uzamasının PVC içermeyen NBR kauçuğa göre daha düşük olduğu görülmüştür. PVC içeriğinin artmasıyla NBR/PVC kompozitlerinin kopma uzamasının azalması, kompozitlerin elastik özelliklerinin azaldığını ve plastik özelliklerinin arttığını göstermektedir. Artan PVC içeriği ile kompozitlerin Shore A sertliği artmaktadır. NBR/PVC kompozitlerinin aşınma değerleri, PVC katkısız NBR karışımından daha düşüktür. %30 PVC içerikli PVC/NBR kompozitin, en iyi mekanik ve tribolojik özellikleri gösterdiği bulgusuna ulaşılmıştır. SEM analizi ile elde edilen verilerde döküntünün NBR70/PVC30 kompozitinde en küçük boyutta olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum NBR70/PVC30 kompozitinin neden en iyi aşınma oranına sahip olduğunu açıklamaktadır. PVC'nin yağlama etkisi, NBR/PVC kompozitlerinin sürtünme katsayısını ve aşınmasını azaltmada önemli bir rol oynamıştır.

Celestino et al. (2009), akrilik kauçuk (ACM) ve nitril kauçuk (NBR) karışımlarına pişirici etkisini, mekanik, morfolojik ve dinamik mekaniksel özellikleri açısından incelemişlerdir. Çalışmanın amacı, hızlandırılmış kükürt veya peroksit pişim sistemlerinin, ACM/NBR karışımlarının kürlenme prosesi ve mekanik özellikleri üzerindeki etkisini incelemektir. Aynı zamanda ACM/NBR (100/0, 50/50, 0/100) için farklı karışım oranları da denenmiştir. NBR [%33 akrilonitril, 60 Mooney viskozite (100°C'de ML 1+4)], ACM [40 Mooney viskozite (100°C'de ML 1+4)], HMDAC, DCP ve diğer kauçuk karışım malzemeleri kullanılmıştır. Karışımlar iki silindirli açık karıştırıcıda, oda sıcaklığında hazırlanmıştır. ACM/NBR karışımları ilk kez farklı pişim sistemleri ile incelenmiştir. Her fazın vulkanizasyonu, NBR kauçuk için belirtilen pişim sistemleri (peroksit veya hızlandırılmış kükürt sistemi, BMI/DCP) veya ACM bazlı kürlenme sisteminin HMDAC (sodyum sterat) ile kombinasyonunu içeren NBR çift pişim sistemi ile gerçekleştirilmiştir. İncelenen tüm sistemlerde,

NBR/ACM karışımlarının tek tip kauçuk içeren çalışmalara oranla daha üstün nihai çekme özelliklerine sahip oldukları tespit edilmiştir. Bu durum NBR/ACM karışımlarının uyumluluk etkisi ile açıklanmaktadır. Bu uyumluluk etkisi, dinamik mekanik özellikler ve SEM mikrografları ile de desteklenmektedir. Dinamik mekanik özellikler yardımı ile yalnızca peroksit bazlı pişim sistemine ve 100 ACM oranına sahip karışımda belirgin bir geçiş (transition) gözlemlenmiştir, bu durum uyumluluk etkisi ile açıklanmaktadır. HMDAC ile kombinasyon halinde hızlandırılmış kükürt ile kürlenmiş karışımda da benzer davranış gözlemlenmiştir. Aynı karışımın depolama modül değeri, fazlar arasında güçlü etkileşime sahip olan saf kauçuk bileşenlerden daha yüksek değerler sergilemiştir. Bu yorum, SEM mikroskopisinden elde edilen veriler ile desteklenmiştir. Kür sistemleri ile hazırlanan tüm karışımlarda herhangi bir çözünmeyen malzeme gözlemlenmemiştir. Bu durum, tüm karışımların kürlendiğini göstermektedir. Sonuçlardan, BMI/DCP pişim sisteminin tek başına veya ACM için kürlenme sistemi kombinasyonu ile birlikte uyumlaştırıcı sistem olarak hareket ettiği çıkarımı yapılmıştır. Benzer çıkarım, kükürt HMDAC kombine pişim sistemi ile de kanıtlanmıştır.

Gheno et al. (2009), bu çalışmalarında PVC/NBR karışımlarını, farklı tipte ayırıcı ajanlarla eriyik harmanlama (melt blending) yoluyla elde etmişlerdir. Çalışmanın amaçlarından biri, PVC/NBR karışımlarının morfolojik ve mekanik özelliklerinde nakliye ve depolama sırasında partiküllerin aglomerasyonunu önlemek için NBR kauçuğuna farklı türde ayrıştırıcı ajan ilavesinin etkisini araştırmaktır. Çalışmanın diğer bir amacı ise polimer faz görüntülemeye kontrast oluşumunu elde etmek için vurma modu (tapping mode) tekniğinin (TMAFM) uygulamasını ve kullanımını geliştirmektir. Numuneler viskozite özelliklerine, tork reometresine ve çekme testi, yırtılma mukavemeti ve sertlik gibi mekanik dirence göre karakterize edilmiştir. Morfoloji ve faz görüntüleme, vurma modunda çalışan bir atomik kuvvet mikroskobu (TMAFM) kullanılarak incelenmiştir. Süspansiyon sınıfı PVC reçine (K değeri 71 ± 1), plastikleştirici, termal stabilizatör ve iki farklı ticari sınıftan akrilonitril bütadien kauçuk, farklı ayırma ajanları ile kullanılmıştır. Karışımlar harici mikserde gerçekleştirilmiştir. Ön karışım olarak PVC, DOP (plastikleştirici) ve stabilizatör ile kuru harmanlanmıştır. PVC/NBR karışımları kütlece %90/10, %80/20 ve %70/30 oranlarında elde edilmiştir. Bu karışımlarda ayırma ajanı olarak kalsiyum karbonat (CaCO_3) ve polivinil klorür (PVC) kullanılmıştır. NBR kauçuğunun ayırıcı ajanı (PVC), PVC/NBR karışımlarının hazırlama prosesi ve mekanik özellikleri üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Mekanik test sonuçları, PVC ayırma

ajanının kullanıldığı PVC/NBR karışımlarının en iyi mekanik mukavemet ve sertlik performansına sahip olduğunu göstermiştir. Bu karışımlar, farklı NBR içeriğine göre analiz edilen kalsiyum karbonat ayırma ajanına sahip karışımlara kıyasla daha yüksek çekme gerilimi ve Young modülü değerleri ile daha iyi mekanik özelliklere sahiptir.

Motawie et al. (2010), polipropilen (PP) ve akrilonitril bütadien kauçuk (NBR) karışımlarının uyumluluğunu incelemişlerdir. PP ve NBR karışımları, farklı ağırlık kompozisyonlarında hazırlanmıştır. Çalışmanın devamında 70/30 PP/NBR oranına sahip karışıma çeşitli içerik oranlarında uyumlaştırıcı olarak, epoksitlenmiş keten tohumu yağı ve maleik anhidrid eklenmiş ve karışımlar eriyik karıştırma yöntemiyle hazırlanmıştır. Çalışmanın amacı, uyumlaştırıcı maddelerin karışım numunelerindeki uyumluluk, fizikomekaniksel özellikler, kütsel şişme ve morfoloji üzerindeki etkisini araştırmaktır. 0,35 g/10 dk. erime akış indeksine sahip PP (izotaktik), %40 ACN içeriğine ve 100°C'de ML₄ Mooney viskozitesi 50±5 olan NBR kullanılmıştır. Karışımlar Brabender plasticorder yardımıyla hazırlanmıştır. PP ve NBR uyumluluğunun zayıf olduğu ve uyumlaştırıcıların eklenmesi ile geliştirilebileceği tespit edilmiştir. Çalışmada, PP/NBR (%70/30 wt) karışımları, uyumlaştırıcıların eklenmesiyle modifiye edilmiştir. Uyumlaştırıcı ilavesi (%10 wt) ile elde edilen üçlü karışımlar, uyumsuz olanlarla karşılaştırıldığında daha üstün mekanik özellikler ve düşük kütsel şişme değerlerine sahip olduğu görülmüştür. %10 wt oranında fazla uyumlaştırıcı eklenmesi, fizikomekanik özellikleri ve kütsel şişmeyi daha fazla iyileştirmemiştir. Özelliklerdeki genel iyileşme, %1,5 wt epoksitlenmiş keten tohumu yağı kullanılan karışımlarda etki alanı boyutu azaltılmış dağılmış NBR parçaları sayesinde gözlemlenmiştir. Bu durum iki faz arasındaki yapışmanın geliştiğini göstermektedir. Aynı zamanda %1,5 wt epoksitlenmiş keten tohumu yağının PP/NBR karışımlarında etkili bir uyumlaştırıcı olarak kullanılabileceği öngörülmektedir. Maleik asit ile modifiye edilmiş PP (%10 wt) kullanımı ile NBR parçacık boyutunda hafif bir azalma olmuş ve epoksitlenmiş keten tohumu yağı (%1,5 wt) ile karşılaştırıldığında PP30/NBR70 karışımında uyumlaştırıcı olarak farklı davranış sergilediği gözlemlenmiştir.

Manoj et al. (2011), karbon siyahı dolgu maddesi takviyeli EPDM/NBR karışım sistemlerinin pişim karakteristiklerini, şişme davranışlarını ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmanın amacı, yarı takviyeli fırın (semi reinforcing furnace, SRF), yüksek aşındırıcı fırın (high abrasion furnace, HAF) ve orta süper aşındırıcı fırın (intermediate super abrasion furnace, ISAF) tipine sahip

üç farklı tip karbon siyahının karışımlarda kullanımının şişim, şişme, morfolojik ve mekanik özellikleri üzerine etkisini araştırmaktır. Vulkanizatların çekme mukavemeti, yırtılma dayanımı, modülüs, geri tepme esnekliği, sertlik ve aşınma direnci gibi özellikleri dolgu tipi ve dolgu yüklemesinin fonksiyonu olarak incelenmiştir. Mekanik özellikler, mevcut teorik modeller ile ilişkilendirilmiştir. 65 Mooney viskozite (125°C'de ML_{1+4}) ve 55/45 etilen/propilen ağırlık oranına sahip etilen-propilen-dien monomer kauçuk (EPDM), 47 Mooney viskozite (100°C'de ML_{1+4}) ve %34 akrilonitril ağırlık oranına sahip akrilonitril bütadien kauçuk (NBR), ISAF, HAF, SRF karbon siyahları ve diğer kauçuk karışım kimyasalları kullanılmıştır. Karışımlar laboratuvar tipi iki silindirli açık karıştırıcıda hazırlanmıştır. İlk olarak 70/30 EPDM/NBR karışım matrisleri ISAF, HAF ve SRF karbon siyahları ile takviye edilmiştir. Dolgu yüklemesi ile M_H değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. Pişim oranı, karbon parçacıklarının yüzdesinin artması ile belirli bir eşik seviyesine kadar artmıştır. Bunun aksine t_{90} değerlerinde azalma görülmüştür. En yüksek skorç güvenliği 15 phr yüklü ISAF sisteminde tespit edilmiştir. Dolgu maddeleri içeren karışımların, içermeyen karışımlara oranla daha düşük solvent tutma eğilimine sahip olduğu görülmüştür. İyi dolgu takviyesi olan ISAF ile yüklenen karışımların diğer karbon siyahı ile yüklenen karışımlara oranla, en düşük toluen tutma eğilimine sahip olduğu görülmüştür. Dolgu içermeyen sistemlerle dolgulu sistemler karşılaştırıldığında, tüm dolgulu sistemlerin daha üstün çekme dayanımı sergilediği görülmüştür. Farklı dolgu türleri arasında ISAF dolgu sistemi en yüksek çekme mukavemeti ve yırtılma dayanımı göstermiştir. Bu durum ISAF karbon siyahının daha iyi takviye verimliliğine bağlanmıştır. SEM analizleri ile ISAF dolgulu numunelerin daha tekdüze morfolojiye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Mekanik davranıştaki iyileşmeyi öngören iki teorik model seçilmiştir. Deneysel değerler, EPDM/NBR karışımlarındaki dolgu takviyesinin önemli bir pozitif sapma yarattığını göstermektedir.

Samarzija-Jovanovic et al. (2011), silika-takviyeli etilen-propilen-dien monomer/akrilonitril bütadien kauçuk karışımlarına dayalı nanokompozitler üzerinde çalışmışlardır. Bu çalışmada silika takviyeli EPDM, NBR ve EPDM/NBR kauçuk karışımlarını içeren farklı nanokompozitler incelenmiştir. Skorç güvenliği ve kür oranı gibi reolojik özellikler analiz edilmiştir. Isıl yaşlandırma öncesi ve sonrası mekanik özellikler karışım oranının fonksiyonu olarak incelenmiştir. Kauçuk karışımları içindeki polimer uyumluluğunu saptamak için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizleri gerçekleştirilmiştir. Ek olarak, polimer matrisi ve

silika dolgu maddeleri arasındaki etkileşimler Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi-zayıflatılmış toplam yansıma (FTIR -ATR) ile araştırılmıştır. Silika takviyeli nanokompozitlerdeki kauçuk içeriğinin pişim karakteristikleri, ısıtılma yaşlandırma öncesi ve sonrası mekanik özellikleri, camsı geçiş sıcaklığı ve morfoloji üzerine etkisi incelenmiştir. Reolojik özellikler, EPDM/NBR karışımları içerisinde artan NBR kauçuk oranı ile optimum pişim süresinin azaldığını göstermiştir. Aynı zamanda skorç süresi ve maksimum tork değeri de artmış ve maksimum skorç güvenliğinin (20/80) EPDM/NBR karışımına ait olduğu tespit edilmiştir. Silika takviyeli EPDM/NBR karışımlarına ait çapraz bağlanma (Eac) ve geri dönüş (Ear) aktivasyon enerjileri pişim ve mekanik özellikler, uyumluluk ve işlenebilirlik için kriter olarak kullanılabilir. SEM analizi ile EPDM/NBR kauçuk karışımlarına dayalı nanokompozitlerin heterojen bir yapı gösterdiği tespit edilmiştir. 20/80 EPDM/NBR oranına sahip karışım, maksimum çekme mukavemetine sahiptir. Artan NBR kauçuk içeriği ile geri tepme esnekliği azalmıştır. DSC analizi, silika ile takviye edilmiş EPDM/NBR kauçuk karışımlarına ait bileşenlerin farklı cam geçiş sıcaklığına sahip olmaları sebebiyle birbirine karışmadıklarını göstermektedir.

Pappa et al. (2011), çalışmalarında nitril bütadien kauçuk ve polivinil klorür karışımlarının TG-MS (Termogravimetri-kütle spektroskopisi) analizini incelemişlerdir. Çalışmanın amacı, orman yangını hortumları üretiminde kullanılan NBR/PVC (65/35) karışımlarının termal bozunmasını incelemektir. Bu, gelişen gazların ve uçucu organik bileşenlerin analizi ve katkı maddelerinin rolünün belirlenmesini içerir. TG-MS analizi, TG eğrilerinin yorumlanması, farklı bozunma aşamaları sırasında ortaya çıkan uçucu ürünlerin tanımlanmasını ve profillenmesini kapsamaktadır. Karışımlarda $Mg(OH)_2$, kaolin (china clay, organik modifiye kaolin) ve nano kil (organik modifiye betonit) gibi farklı yanma geciktirici özelliğe sahip inorganik dolgu maddelerinin etkisi gözlemlenmiştir. %34 ACN oranına sahip NBR kauçuk ve hidro sınıfı toz PVC kullanılmıştır. Sonuç olarak TG-MS analizi, NBR/PVC gibi polimer karışımlarının termal bozunmasının ve çeşitli katkı maddelerinin karışımlar üzerindeki etkisinin yorumlanması için faydalı bir araç olduğu görülmüştür. Her bozunma adımında ortaya çıkan ürünlerin izlenmesini sağlayarak, farklı karışımların karşılaştırılmasını kolaylaştırmıştır. NBR/PVC karışımlarının termal ayrışmasının PVC ve NBR olarak iki profilden oluştuğu görülmüştür. İnorganik katkı maddeleri içeren polimer karışımlarının kütle spektrumları, katkı maddesi içermeyen NBR/PVC karışımına kıyasla, polimerlerin bozunma ürünlerinin

tipinde önemli bir değişiklik ortaya çıkarmamıştır. En dikkat çekici değişiklik, $Mg(OH)_2$ katkısının varlığında bozunma ürünlerinden HCl olmamasıdır.

Bakiler (2012), kauçuk karışımlarının ve kompozitlerinin hazırlanması ve özelliklerinin incelenmesi üzerine çalışmıştır. Çalışmada AEM (etilen akrilik kauçuk) ve NBR (nitril bütadien kauçuk) nin karışım karakteristikleri, mekanik ve termal özellikleri incelenmiştir. Polimer oranlarını kademeli olarak değiştirerek uygun bir uyumlaştırıcı varlığında NBR ve AEM kauçukların özelliklerini bir araya getirerek özel bir karışım elde etmek, çalışmanın temel amacını oluşturmaktadır. İlk olarak farklı NBR/AEM oranlarındaki (0-100 arası 10'ar birim artış ile) karışımların reolojik, fizikomekanik, yaşlandırma ve termal özellikleri çalışılmıştır. En uygun polimer oranı belirlendikten sonra karbon siyahının (dolgu maddesi) karışım üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Son çalışmada kompozit malzeme bileşeni olan silikanın etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmanın en önemli özelliklerinden biri, AEM ve NBR kauçuğun uyumluluk özelliği üzerine çalışılmamış olmasıdır. %32-34 wt nitril bağına (ACN) sahip akrilonitril bütadien (NBR), %99 dan fazla etilen/metil akrilat kopolimer içerisine sahip etilen akrilik kauçuk (AEM-G) ve diğer kauçuk karışım kimyasalları kullanılmıştır. Karışımlar laboratuvar tipi banburyde hazırlanmıştır. Karışımlarda AEM içeriğinin artması ile sertlik değeri ve çekme mukavemeti azalmış, kopma uzama değeri artmıştır. Tüm fizikomekanik ve yaşlandırma testleri SAE J-30 R8 (2012) standardına göre değerlendirilmiş ve sonucunda en iyi karışımın 70/30 NBR/AEM karışımı olduğu tespit edilmiştir. Başarılı olan bu karışım farklı karbon oranlarına göre değerlendirilmiş ve en uygun karbon oranının 50 phr olduğu sonucu elde edilmiştir. Silika ilavesi sonrası testlerle incelenen sonuçlarda birbirlerinden farklı özellik davranışları tespit edilmiştir. Son olarak TG analizi ile tüm karışımların 220-230°C'de kütle kaybetmeye başladıkları ve bozulma sıcaklıklarının 440-450°C arasında olduğu tespit edilmiştir.

Al-Mosawi et al. (2019), akrilonitril bütadien kauçuk/polivinil klorür reçine (NBR/PVC) ikili karışımının mekanik özelliklerindeki değişiklikler araştırmışlardır. PVC reçine katkı maddeleri ağırlıkça %(0-70) aralığında kullanılmıştır ve ölçülen mekanik özellikler çekme dayanımı, uzama ve sıkıştırma mukavemetini içermektedir. %30 ACN oranına sahip NBR kauçuğu, S-5070 reçine sınıf PVC ve diğer katkı maddeleri karışımlarda kullanılmış ve karışımlar laboratuvar ölçeğinde açık karıştırıcıda hazırlanmıştır. NBR kauçuğa PVC ilavesi oranının artması ile çekme dayanımı ve uzama yüzdesinin azaldığı, aynı zamanda deformasyon dayanımının iyileştiği gözlemlenmiştir. Çekme dayanımı ve uzama

yüzdesindeki azalma, PVC reçinesinin NBR kauçuğun moleküler zincirlerinin elastikiyetini azaltmasına ve streslerin belirli zincirler üzerinde yoğunlaşmasını sağlayarak bu zincirlerin parçalanmasına bağlıdır. Öte yandan, NBR kauçuğunun basınç dayanımı, PVC reçinesi ilavesiyle artmaktadır. Bu durum PVC reçinesinin NBR kauçuğa kıyasla daha yüksek kalıcı deformasyona maruz kalabilme özelliğine bağlıdır.

Dağoğlu (2019), NBR/PVC bazlı elastomerik kauçuk köpüğünde boyutsal kararlılığın termal analiz yöntemiyle geliştirilmesi üzerine çalışmıştır. Karmaşık bir üretim yöntemine sahip olan kauçuk köpüğünün endüstriyel üretim yönteminde takip edilen proses baz alınarak, polimerlerin bozunması termogravimetrik analiz cihazında tanımlanmaya çalışılmıştır. Üretimde kullanılan 5 farklı sıcaklık ve 9 farklı hız bölgesinden oluşan fırının pişirme prosesi dikkate alınarak hamuru oluşturan kimyasal malzemelerin ve hamurun termal karakterizasyonu üzerine çalışılmıştır. Kullanılan kimyasalların tek başına ve birlikte etkilerinin gözlemlenmesi için termal analizler gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar sonucu elde edilen bilgilerden faydalanılarak boyutsal kararlılığın gerçekleştirilmesi amacı ile farklı oranlarda hazırlanan karışımların kapalı hücre yüzdesi helyum piknometresiyle belirlenmiştir. NBR kauçuk, PVC ve diğer karışım kimyasalları kullanılmıştır. Karışımların hazırlanması için laboratuvar ölçekli banbury ve roll milden yararlanılmıştır. Literatür incelemesi ve deneysel çalışmalar ile boyutsal kararlılığın birçok parametreye bağlı olduğu gösterilmiştir. Şişirici ajan miktarının artması ile kapalı hücre sayısı artmakta ve hücre boyutu azalmaktadır. Şişirici ajan miktarının artması, hamurun bozunması için daha fazla ısıнын kullanılacağı anlamına gelmektedir. Bu durum vulkanizatör olan kükürdün vulkanizasyona başlaması için oldukça yüksek bir enerjiye ve zamana ihtiyaç duyması ile açıklanmaktadır.

Subramanian et al (2021), NBR/PVC hibrit kompozitlerinin morfolojik ve fiziko-mekanik özelliklerini araştırmışlardır. Otomotiv uygulamalarında yağ keçesi üretiminde kullanılan NBR/PVC kauçuk kompozitler (70 phr karbon siyahı takviye edilmiş) üzerine çalışılmıştır. Karbon siyahı ve grafen nanoplatelet (GNP) dolgu maddeleri ile yeni NBR/PVC hibrit nanokompozitler geliştirilmiştir. Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM) teknikleri kullanılarak, geliştirilen kompozitlerin morfolojisi incelenmiştir. Ayrıca kompozitlerin sertlik, çekme dayanımı, yırtılma, kalıcı deformasyon ve şişme direnci gibi çeşitli fiziko-mekanik özellikleri de incelenmiştir. 45 Mu Mooney viskozite değerine sahip Vinoprene 731 [NBR/PVC (70:30)], COOH ile işlevselleştirilmiş GNP ve diğer

karışım kimyasalları kullanılmıştır. Karışımlar açık karıştırıcıda hazırlanmıştır. FESEM tabanlı morfolojik analiz ile kauçuk matrisinde pul pul dökülmüş yapıların varlığı ve yerel GN-CB hibrit dolgu ağı ile geliştirildiği tespit edilmiştir. GNP dolgu maddesinin NBR/PVC matrisinde iyileştirilmiş dağılımı ve CB ile GNP arasındaki sinerji sayesinde NBR/PVC-CBGNP etkileşimleri geliştirilmiştir. Bu hibrit karışımın, fiziko-mekaniksel özellikleri geliştirdiği gözlemlenmiştir. 6 phr GNP dolgu maddesine sahip NBR/PVC kompozitlerinin kopma gerilimi, %100 uzama modülü ve yırtılma mukavemeti, geleneksel NBR/PVC kompozitine kıyasla sırasıyla %7, %42, %29 ve %20 oranında iyileşmiştir. Geliştirilen hibrit kompozitlerin sertlik, şişme direnci ve kalıcı deformasyon değerlerinin geleneksel kompozitten daha iyi olduğu tespit edilmiştir.

Bu tez çalışmasında yukarıdaki literatürlerden faydalanılmış olmakla birlikte, ACN oranı %32-34 wt olan NBR kauçuk ile K değeri 58 olan yerli toz PVC karışımı ve Paracril OZO 728M60 ön-karışıklı kauçuk ana hammadde olarak kullanılmıştır. Farklı NBR/PVC oranlarında hazırlanmış olan karışımlar ile Paracril OZO 728M60 ön-karışıklı kauçuk kullanılarak hazırlanmış karışım reometre, yoğunluk, sertlik, çekme dayanımı, kopma uzaması, yırtılma, kalıcı deformasyon, aşınma ve ozon dayanımı testlerine tabi tutulmuştur. Isı, yağ ve yakıt yaşlandırması sonrası sertlik, çekme dayanımı, kopma uzaması, aşınma ve hacim değerleri yaşlandırma öncesi değerler ile kıyaslanarak incelenmiştir. Termogravimetrik analiz uygulanarak malzemelerin termal dayanım özellikleri yorumlanmıştır.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Gereç

3.1.1. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Araştırma sırasında hazırlanan kauçuk karışımlarında (hamur) kullanılan kimyasal malzemeler aşağıdaki gibidir;

- Akrilonitril bütadien kauçuk (NBR), ACN oranı %32-34 wt (Bayer),
- Polivinil klorür (PVC) karışım, K değeri:58 (Sanem Plastik Makine İthalat İhracat Sanayii ve Ticaret Limited Şirketi),
- NBR/PVC ön-karışıklı (pre-fluxed) kauçuk: Paracril OZO 728M60, PVC oranı: %28-32, NBR oranı: %28 (Industias Negromex, Meksika)
- Karbon siyahı: Purex HS-25, N 762 SRF karbon (Orion Carbon, Almanya),
- Plastikleştirici: DOA (di-oktil-adipat), adipik asit ester (Plastifay Kimya Endüstrisi A.Ş.),
- Aktivatör: Çinko oksit (Metal Oksit Kimya Sanayii Anonim Şirketi),
- Aktivatör: Stearik asit (P.T. Musim Mas, Endonezya),
- Proses kolaylaştırıcı: Dispergator FL (Kettlitz, Almanya),
- Proses kolaylaştırıcı, homojene edici ajan: Mediaplast WH/P, sentetik aromatik reçine (Kettlitz, Almanya),
- Antioksidan IPPD, N-izopropil-N'-fenil-1,4-fenilendiamin (Duslo, Slovakya),
- Antioksidan TMQ, polimerize 2,2,4-Trimetil-1,2-dihidrokinolin reçine (Tianjin East Richon Rubber Additives Co. Ltd., Çin),

- Yumuşatıcı, yapıştırıcı: Struktol TS 35 DL, silika ve alifatik-aromatik yumuşak reçine karışımı (Struktol, Amerika),
- Hızlandırıcı: CBS 80, N-sikloheksil-2-benzotiyazol sülfenamid (Kettlitz, Almanya),
- Vulkanizasyon ajanı: S 80, kükürt (Kettlitz, Almanya).

Çalışmada kullanılan NBR kauçuğa ait bazı özellikler ve değerleri Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1. Çalışmada kullanılan NBR kauçuk özellikleri ve değerleri (Bayer)

Özellik	Değer
Mooney Viskozite 100°C ML (1+4)	46
Akrilonitril Oranı, %	32,7
Uçucu Madde Oranı, %	0,35

Süspansiyon polimerizasyonu ile üretilen PVC ile toz PVC karışımı, Sanem Plastik Makine İthalat İhracat Sanayii ve Ticaret Limited Şirketi tarafından hibe edilmiştir. PVC karışımında kullanılan kimyasal malzemeler ve phr oranları Tablo 3.2’de, karışımın bazı özellikleri ve değerleri Tablo 3.3’de verilmiştir.

Tablo 3.2. PVC Karışımına ait malzeme ve phr içeriği

Malzeme	phr
PVC (58 K-değeri)	100
Plastikleştirici, DOTP	5
Kalsit	15

Tablo 3.3. PVC Karışımına ait bazı özellikler ve değerleri

Özellik	Değer
K-Değeri	58
Renk	Buz beyazı/İnci beyazı
Yoğunluk (g/cm ³)	1,4
Ağırlık (g/m ²)	252
Kalınlık (μm)	180
Akış yönünde (AY) Gerilme (N)	46,3
AY Uzama (mm)	14,5
AY Uzama (%)	29
Akışa ters (AT) Gerilme (N)	42,5
AT Uzama (mm)	11,2
AT Uzama (%)	22,4

Çalışmada kullanılan Paracril OZO 728M60 malzemesine ait bazı özellikler ve değerleri Tablo 3.4’de verilmiştir.

Tablo 3.4. Paracril OZO 728M60’ın bazı özellikleri ve değerleri (Industias Negromex)

Özellik	Değer
Mooney Viskozite 100°C ML (1+4)	60,14
Küllenme (Mikrodalga), %	0,12
PVC oranı, %	31,6
NBR oranı, %	28

3.1.2. Çalışmada Kullanılan Cihazlar

Formülasyon tartımları magazin tartım cihazında gerçekleştirilmiştir. Cihaz tamamen bilgisayar sistemine bağlı, otomatik tartı ve 20 adet kimyasal bulunduran silodan oluşmaktadır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Magazin tartım cihazı

Kauçuk hamurları üretiminde Well Shyang Machinery (WSM) marka, 3 litre karışım kapasitesine sahip olan laboratuvar tipi internal banbury kullanılmıştır (Şekil 3.2). Banbury, intermesh rotor tipine sahiptir. Bilgisayar sistemine bağlı olması sayesinde karışım parametreleri ayarlanabilmektedir.



Şekil 3.2. Laboratuvar tipi banbury

Hamur karışımlarının homojen dağılımını sağlamak ve son plaka formunu oluşturmak için iki silindirli açık karıştırıcı kullanılmıştır (Şekil 3.3). Silindirler zıt yönde dönmektedir.

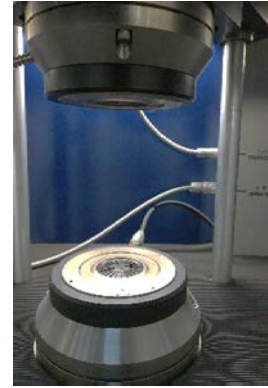


Şekil 3.3. Açık karıştırıcı

Reometre testleri Alpha marka Premier Kauçuk proses analiz cihazında (Rubber Process Analyzer, RPA) gerçekleştirilmiştir. RPA cihazı, alt ve üst kalıp Şekil 3.4’de verilmiştir. RPA cihazına ait kapalı kalıp çizimi Şekil 3.5’de gösterilmektedir. Numune alt kalıp üzerine yerleştirilmektedir ve test başlangıcı ile kalıplar kapanmaktadır.

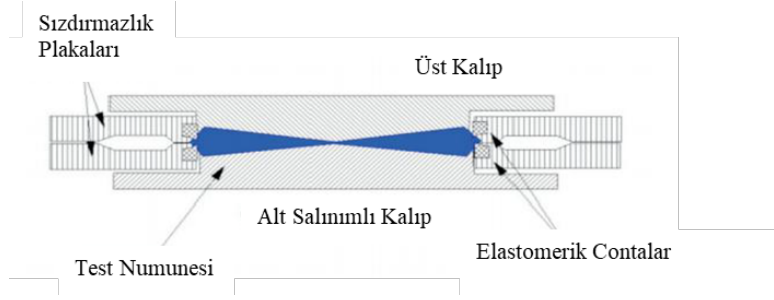


a)



b)

Şekil 3.4. a) Premier kauçuk proses analiz cihazı (RPA), b) Alt ve üst kalıp görünümü



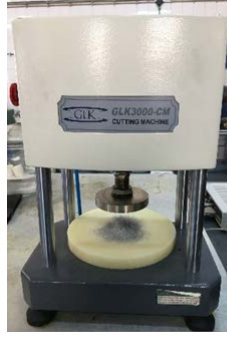
Şekil 3.5. Premier RPA kapalı kalıp görünümü (Alpha Technologies, 2021)

Hamur karışımları (yarı mamul), laboratuvar tipi pres cihazında vulkanize edilmiştir (Şekil 3.6). Farklı kalıplar kullanılarak test plakaları ve diskleri hazırlanmıştır. Bilgisayar sistemine bağlı olan pres cihazında sıcaklık, süre ve basınç değerleri ayarlanabilmektedir.



Şekil 3.6. Laboratuvar tipi pres cihazı

Hazırlanan plakalardan sertlik, çekme dayanımı, kopma uzaması, yırtılma ve ozon dayanımı testleri için GLK3000-CM numune kesme cihazından ve numune kesim bıçaklarından yararlanılmıştır (Şekil 3.7).



a)



b)

Şekil 3.7. a) Numune kesim cihazı, b) Kesim bıçakları

Sertlik ölçümleri, Hildebrand marka dijital elektronik durometre cihazında yapılmıştır (Şekil 3.8). Cihazın kafa bölümünde Shore A ölçüm tipi kullanılarak testler yapılmış ve sonuçlar Shore A biriminde kaydedilmiştir.



Şekil 3.8. Dijital elektronik durometre cihazı

Yoğunluk testleri için yoğunluk ölçüm kitine sahip Radwag marka AS220/C/2 tipi hassas terazi kullanılmıştır (Şekil 3.9).



Şekil 3.9. Yoğunluk ölçüm kitine sahip hassas terazi

Çekme dayanımı, kopma uzaması ve yırtılma dayanımı testleri Zwick/Roell BD0-FB005TN tensometre cihazı kullanılarak yapılmıştır (Şekil 3.10).



Şekil 3.10. Zwick Roell test cihazı

Kalıcı deformasyon testleri için kalıcı deformasyon test aparatları (Şekil 3.11) ve Nüve marka hava sirkülasyonlu sıcak kabin (etüv) kullanılmıştır (Şekil 3.12).



Şekil 3.11. Kalıcı deformasyon test aparatı



Şekil 3.12. Etüv

Isıl yaşlandırma testleri, Nüve marka hava sirkülasyonlu etüv kullanılarak 100 °C’de 70 saat boyunca gerçekleştirilmiştir.

Yağ yaşlandırma testleri, 100 °C’de 70 saat süresince Fuchs marka IRM 903 (ASTM NO.3) yağı ile Nüve hava sirkülasyonlu etüv kullanılarak gerçekleştirilmiştir. IRM 903 yağı, ağır hidro-işlenmiş (hydrotrated) naftenik distilatlar içermektedir.

Yakıt yaşlandırma testleri, Fuel (Yakıt) C ile 23 °C’de 48 saat süresince yapılmıştır. Fuel C, Carlo Erba Reagents marka izooktan ve VWR Chemicals marka toluen kimyasallarının %50/50 oranında karıştırılması ile laboratuvar koşullarında hazırlanmıştır.

Ozon dayanımı testleri Rekor Kauçuk firması laboratuvarında Argentox marka ozon kabininde gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.13).



Şekil 3.13. Ozon test cihazı

Aşınma testleri, 150 mm çapında, 500 mm boyunda tambura sahip aşınma test cihazı ile yapılmıştır (Şekil 3.14). Tambura 60 numara zımpara kâğıdı sarılmıştır ve 40 devir/dk hızla dönmektedir.



Şekil 3.14. Aşınma test cihazı

Termogravimetrik analizler Kâtip Çelebi Üniversitesi Merkez Laboratuvarından hizmet alınarak TA Instruments marka SDT Q600 TGA cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.2. Yöntem

Bu çalışmada NBR kauçuk ve PVC hammaddeleri farklı phr oranlarında kullanılmış ve diğer katkı maddelerinin eklenmesi ile kauçuk karışımları üretilmiştir. Aynı zamanda ticari olarak kullanılan ve NBR/PVC ön-karışımı kauçuk olarak temin edilen Paracril OZO 728M60 hammaddesi ile diğer katkı maddelerinin eklenmesi ile karışım oluşturulmuştur. Çalışmada hazırlanan karışımların üretimi için intermesh rotor laboratuvar tipi banbury ve son form verilmesi için açık karıştırıcıdan yararlanılmıştır. Üretilen kauçuk karışımlarına yarı mamul ve bitmiş ürün testleri uygulanmıştır. Yarı mamul testi olarak reometre testi uygulanmış, vulkanizasyon grafikleri yardımıyla reolojik özellikleri incelenmiştir. Reolojik değerler doğrultusunda vulkanizasyon sıcaklığı ve süresi belirlenmiştir. Bitmiş ürün testleri için, laboratuvar presi yardımı ile vulkanize edilmiş plaka ve disk olarak test numuneleri elde edilmiştir. Hazırlanan test numuneleri ile sertlik, yoğunluk, çekme dayanımı, kopma uzaması, yırtılma dayanımı, kalıcı deformasyon ve aşınma dayanımı gibi bazı mekanik özellikleri incelenmiştir. Isıl yaşlandırma, yağ yaşlandırması ve yakıt yaşlandırması sonrası sertlik, çekme dayanımı, kopma uzaması, aşınma dayanımı ve hacim testleri sonuçları yaşlandırma öncesi sonuçlar ile kıyaslanarak değerlendirilmiştir. Ozon dayanımı testi ile karışımların ozon davranışları gözlemlenmiştir. TGA testleri ile numunelerin termal dayanım özellikleri incelenmiştir.

3.2.1. Kauçuk Karışım Formülasyonlarının Oluşturulması

Çalışmada kullanılan NBR kauçuk ve PVC, her karışım içerisinde toplam 100 phr olacak şekilde kauçuk karışım formülasyonlarında yer almıştır. Kauçuk karışımları sahip oldukları NBR/PVC oranına göre adlandırılmıştır; NBR100/PVC0, NBR90/PVC10, NBR80/PVC20, NBR70/PVC30, NBR60/PVC40, NBR50/PVC50. Paracril OZO 728M60 kullanılarak hazırlanan karışım, NBR/PVC-Paracril olarak adlandırılmıştır. Karışımlarda diğer katkı maddelerinin phr değerleri sabit tutulmuştur. Karışımlara ait formülasyonlar Tablo 3.5’de verilmiştir. Toplam 7 adet karışım hazırlanmıştır ve her karışım için 3 tekrar yapılmıştır.

Tablo 3.5. Karışımlara ait formülasyonlar

Karışımlar	NBR/PVC- PARACRIL	NBR100/PVC0	NBR90/PVC10	NBR80/PVC20	NBR70/PVC30	NBR60/PVC40	NBR50/PVC50
Kimyasal malzemeler	Konsantrasyon (phr)						
Paracril OZO 728M60	100	-	-	-	-	-	-
NBR Kauçuk	-	100	90	80	70	60	50
PVC karışım	-	0	10	20	30	40	50
Purex HS-25	76,05	76,05	76,05	76,05	76,05	76,05	76,05
DOA	29,04	29,04	29,04	29,04	29,04	29,04	29,04
Çinko oksit	3,05	3,05	3,05	3,05	3,05	3,05	3,05
Stearik asit	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84
Dispergator FL	1,26	1,26	1,26	1,26	1,26	1,26	1,26
Mediaplast WH/P	1,62	1,62	1,62	1,62	1,62	1,62	1,62
IPPD	1,86	1,86	1,86	1,86	1,86	1,86	1,86
TMQ	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08
Struktol TS 35 DL	4,37	4,37	4,37	4,37	4,37	4,37	4,37
CBS 80	1,26	1,26	1,26	1,26	1,26	1,26	1,26
S 80	1,26	1,26	1,26	1,26	1,26	1,26	1,26

3.2.2. Kauçuk Karışımlarının Üretimi

Çalışmada hazırlanan formülasyon tartımları magazin tartım cihazında tamamlanmıştır. Sistemin bilgisayar bağlantılı ve otomatik olması sayesinde, yanlış kimyasal ve fazla/eksik tartım problemlerinin önüne geçilmiştir. Kimyasallar, karışım içerisinde kolayca eriyebilen eva poşetler içerisinde tartılmıştır. Üretim prosesi adımlarına göre, aynı adımda karışıma eklenen kimyasallar aynı poşet içerisinde tartılmıştır.

Tartımı tamamlanan formülasyonlar ile Well Shyang Machinery (WSM) marka, 3 litre karışım kapasitesine sahip olan laboratuvar tipi kapalı karıştırıcıda karışımlar üretilmiştir. Cihaza ait karıştırma sıcaklığı, karıştırma süresi, rotor hızı ve ram basıncı gibi karıştırma parametreleri ayarlanmıştır. Karışım adımları Tablo 3.6’da parametre değerleri ile verilmiştir.

Tablo 3.6. Karışım adımları

Adımlar	Açıklama	Karışım süresi (s)	Karışım sıcaklığı (°C)	Rotor hızı (rpm)
1. adım	NBR kauçuk ilavesi	60	-	30
	PVC ilavesi	60		
	NBR/PVC ilavesi (NBR/PVC-PARACRIL reçetesi için geçerlidir)	120		
2. adım	Çinko oksit, stearik asit, Dispergatör FL, Medioplast WH/P, IPPD, TMQ, Struktol TS 35 DL ilavesi	-	100	35
	Havalandırma	10	100	35
	Karışım devamı	-	115	40
3. adım	Soğutma	-	90	20
4. adım	Karbon, DOA ilavesi	-	110	30
5. adım	CBS 80, S 80 ilavesi	-	115	30

Her karışım işlemi başlangıcında cihaz sıcaklığı 40 °C’ye ayarlanmıştır. Ram basıncı, karışım süresince 30 kg/cm² olarak sabit tutulmuştur. İlk adım NBR ve PVC ilavesini içermektedir. NBR kauçuk ilavesinden sonra 60 saniye boyunca,

30 rpm rotor hızında kauçuk zincirlerinin ayrılması için karışım yapılmıştır. Karışıma PVC ilave edilerek 60 saniye boyunca, 30 rpm rotor hızında karışım gerçekleşmiş, NBR ve PVC malzemelerinin birbiri içerisinde homojen dağılımı amaçlanmıştır. Sadece NBR/PVC-Paracril reçetesi için ilk adım Paracril OZO 728M60 malzemesinin 120 saniye, 30 rpm rotor hızında karıştırılmasını içermektedir. Diğer adımlar tüm karışımlar için aynıdır. İkinci adımda çinko oksit, stearik asit, Dispergatör FL, Mediaplast WH/P, IPPD, TMQ ve Struktol TS 35 DL kimyasalları karışıma eklenerek, 35 rpm rotor hızında, 100 °C sıcaklığa kadar karıştırılmıştır. Havalandırma işlemi sırasında piston kaldırılarak karışımın havalandırılması sağlanmıştır. Piston tekrar indirilerek ve karışım 115 °C sıcaklığa ulaşıncaya kadar 40 rpm rotor hızında karıştırılarak ikinci adım tamamlanmıştır. Üçüncü adımda kimyasal ilavesi yapılmaz ve piston kaldırılarak karışım, 20 rpm rotor hızda, 90°C sıcaklığa kadar soğutulmuştur. Dördüncü adım olarak karbon ve DOA plastikleştirici ilavesi yapılan karışım 110 °C sıcaklığa kadar 30 rpm rotor hızında karıştırılmıştır. Son adımda, CBS 80 ve S 80 vulkanizasyon sistemi kimyasalları karışıma eklenmiş ve 30 rpm rotor hızında karışım devam etmiştir. 115 °C sıcaklığa ulaşan karışım hazneden boşaltılmıştır.

Banburyde tamamlanan karışımdan sonra homojen karışımın tam olarak sağlanması ve hamura plaka formunun verilmesi için açık karıştırıcı kullanılmıştır.

3.2.3. Yarı Mamul Testleri

3.2.3.1. Reometre Testi

Vulkanizasyon kinetiği, belirli bir sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak tork gelişimini ölçen reometre cihazları kullanılarak incelenir (Rodgers, 2004). Test edilecek numune, sürekli pozitif basınç ve yüksek sıcaklık uygulayan çift konikli diski içeren alt kalıp üzerine yerleştirilir. Test başlangıcı ile kalıplar kapanır ve disk salınım yapmaya başlar. Kauçuğun katılığına bağlı olarak salınım için bir güce ihtiyaç duyar ve bu güç (tork) zamanın fonksiyonu olarak kayıt edilir. Kaydedilen tork maksimum değer veya dengeye ulaştığında tamamlanmış bir eğri elde edilir. Vulkanizasyon eğrisi için ihtiyaç duyulan zaman, test sıcaklığı ve kauçuk özelliklerinin bir fonksiyonudur (Öztürk, 2008).

Hazırlanan kauçuk karışımların (yarı mamul) vulkanizasyon eğrileri Premier RPA cihazında, ASTM D5289 (1995) standardına uygun olarak elde edilmiştir.

Reometre testi için kauçuk yarı mamulünden $5,5 \pm 0,5$ gr numune alınmıştır. Test, $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 30 dakika parametrelerinde yapılmıştır. Tüm karışımların reometre testleri için aynı parametreler uygulanmıştır. Test sırasında kauçuk hamurlarının vulkanizasyon karakteristikleri incelenmiştir, M_L , M_H , t_{s2} ve t_{90} değerleri kayıt edilmiştir.

Reometre testi sonucu elde edilen tipik bir vulkanizasyon eğrisi Şekil 3.15’de verilmiştir. Testten elde edilen önemli çıktı değerleri listelenmiştir (Bakiler, 2012; Göksüzoğlu, 2014).

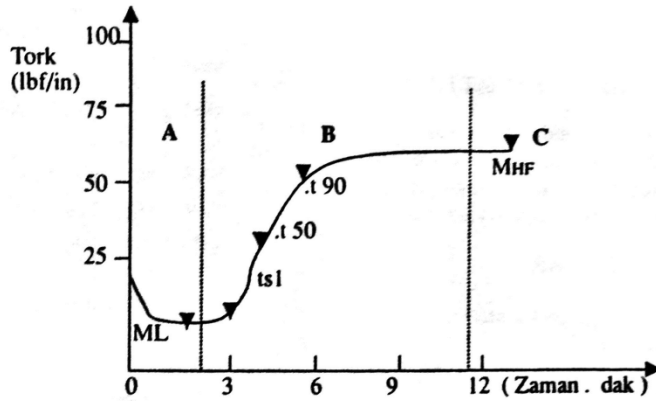
M_L : Minimum viskozite ve tork değerini göstermektedir. Bu noktada çapraz bağlar henüz oluşmamıştır. Malzemeye ısı verildikçe yumuşar. Karışım, M_L noktasında elastik özelliklerden çok plastik özelliklere sahiptir. Bu değer, malzemenin ekstrüzyon işlemi ve kalıptaki akış özellikleri hakkında fikir vermektedir. Daha düşük minimum tork değerleri, kolay ve hızlı akış anlamına gelirken, yüksek minimum tork değerleri ise bunun tam tersi olarak yorumlanmaktadır. Ayrıca, düşük M_L değerine sahip malzemenin ekstrüzyon makinesinde kalıp çıkışında şişmesinin, yüksek M_L değerine sahip malzemeden daha fazla olacağı söylenebilir. Henüz çapraz bağlanma gerçekleşmediğinden M_L değeri, malzemenin sertliği hakkında bilgi vermektedir.

M_H : %100 kürlenmenin gerçekleştiği andaki tork değeridir. Test sıcaklığındaki maksimum tork değeridir. Çapraz bağların tamamı bu noktada oluşur ve malzeme tamamen elastik özelliktedir. Bu değer malzemenin sertliği hakkında fikir vermektedir, M_H değerinin artması daha sert bir nihai ürün anlamına gelir. Toplam çapraz bağ sayısı arttıkça maksimum tork değeri artar.

t_{s2} : Skorç (scorch) süresidir. Malzemenin vulkanize edilmeden önce ekstrüzyon işleminde pişmeden, güvenli bir şekilde geçmesi için gereken süreyi temsil eder. Bu noktada malzemenin plastik davranışının yerini elastik davranış alır. Kauçuk endüstrisinde yaygın olarak kullanılan bir terimdir. Kısa skorç süreleri, çapraz bağlar ekstrüzyon anında oluşmaya başlayabileceğinden dolayı tercih edilmez. Bu istenmeyen bir durumdur çünkü vulkanizasyon başlarsa yarı mamule şekil verilemez. Bu durumda yarı bitmiş ürünün yüzeyi de pürüzsüz olmayacaktır. Aynı şekilde uzun skorç süreleri de tercih edilmemektedir, çünkü bu sırada istenilen yoğunlukta çapraz bağ yoğunluğu oluşmayabilir. Bu durum, daha uzun vulkanizasyon süreleri veya vulkanize edilmemiş (yetersiz kürlenmiş) malzeme anlamına gelmektedir. Uzun skorç süresi, malzemenin fiziksel

özelliklerinde zayıflık yaratır ve nihai ürün istenilen elastikiyete sahip olamaz, şekil sorunları ortaya çıkabilir. Bu sebeple proses gereksinimleri göz önünde bulundurularak optimum scorch süresi elde edilmeye çalışılmalıdır.

t_{90} : M_H değerine ulaşmak için geçen sürenin %90'ını ifade etmektedir. Optimum kürlenme süresidir. t_{90} , genellikle fiziksel özelliklerin optimal sonuçlara ulaştığı bir pişme durumudur. Bu değer, tüm kauçuk malzemeler tam pişimin %90'ına ulaşana kadar vulkanize edildiğinden, farklı kürlenme proseslerinde vulkanizasyon sürelerini belirlerken kritiktir. Hamur pişme prosesinden t_{90} değerinden az sürede çıkarsa pişme tamamlanmaz, yeterli çapraz bağlanma gerçekleşemez ve şekil bozuklukları, fiziksel özelliklerde zayıflığa sebep olur. Hamurun pişme prosesinde t_{90} değerinden fazla kalması durumunda fazla kürlenme gerçekleşir ve nihai ürün sert, kırılkan olur. t_{90} süresi, malzemenin fiziksel özelliklerini kazanması için yeterlidir, çünkü malzeme herhangi bir pişim işleminden çıkarıldıktan sonra kalan %10'luk pişim zamana yayılır.



Şekil 3.15. Tipik vulkanizasyon eğrisi (Savran, 2001)

3.2.4. Test Plakalarının Ve Disklerin Hazırlanması

Çalışmada hazırlanan kauçuk karışımları, pres vulkanizasyonu yöntemiyle kompresyon kalıplama tekniği kullanılarak vulkanize edilmiştir.

Sertlik, çekme dayanımı, kopma uzaması, yırtılma dayanımı, ozon dayanımı ve hacim testleri için test plakaları laboratuvar tipi pres cihazında hazırlanmıştır. Plaka kalıbı, 200 mm uzunluk, 200 mm genişlik ve 2 mm kalınlığa sahiptir.

Yoğunluk ve aşınma testleri için $16 \pm 0,5$ mm çapında ve $6 \pm 0,5$ mm kalınlığında diskler, uygun kalıp ile pres cihazında hazırlanmıştır.

Kalıcı deformasyon testi için $29\pm0,5$ mm çapında ve $13\pm0,5$ mm kalınlığında diskler, uygun kalıp kullanılarak pres cihazında hazırlanmıştır.

Test plakaları ve disklerinin basımında, karışımların reometre testlerinden elde edilen Tablo 4.1’de yer alan t_{90} değerleri, dikkate alınarak parametreler belirlenmiştir. Pişim süreleri, nihai ürünlerin kalınlık ve çap değerlerine göre değişiklik göstermektedir. Reometre sonuçlarından elde edilen t_{90} değerlerine 1 dakika eklenmesi ile elde edilen süre 2 mm kalınlığındaki test plakası basımı için uygundur. Ancak $16\pm0,5$ mm çap, $6\pm0,5$ mm kalınlık ve $29\pm0,5$ mm çap, $13\pm0,5$ mm kalınlık değerlerine sahip test diskleri için pişim süresi, belirtilen orana bağlı olarak hesaplanmak suretiyle bulunmuştur. 2 mm kalınlık için pişim süresi 8 dk ise 6 mm ve 13 mm kalınlıktaki ürün pişim süresi 12 dk’dır. Bu oran, Erenli Kauçuk firmasında yıllar içerisinde gerçekleştirilen çok sayıda pişim denemesine ait çarpaz bağ yoğunluğu değerleri sayesinde bulunmuştur.

Pres sıcaklığı $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve basıncı 200 bar olarak sabit tutulmuştur. Karışımların plaka ve disk basımı için belirlenen pişim süreleri Tablo 3.7’de verilmiştir.

Tablo 3.7. Yoğunluk, aşınma ve kalıcı deformasyon test diskleri ile diğer testlerde kullanılacak test plakalarının pişim süreleri

Karışımlar	Plaka pişim süresi (dk)	Yoğunluk ve aşınma test diskleri pişim süresi (dk)	Kalıcı deformasyon test disk pişim süresi (dk)
NBR/PVC-PARACRIL	4	6	6
NBR100/PVC0	5	8	8
NBR90/PVC10	6	9	9
NBR80/PVC20	6	9	9
NBR70/PVC30	6	9	9
NBR60/PVC40	7	11	11
NBR50/PVC50	11	17	17

3.2.5. Bitmiş Ürün Testleri

Çalışmada hazırlanan karışımlar belirli vulkanizasyon parametrelerinde vulkanize edildikten sonra çapraz bağları oluşmuş test plakaları ve diskleri elde edilmiştir. Elde edilen test plakası ve disklere, yoğunluk, sertlik, çekme dayanımı, kopma uzaması, yırtılma dayanımı, kalıcı deformasyon, aşınma dayanımı, ısıl yaşlandırma, yakıt yaşlandırması, yağ yaşlandırması ve ozon dayanımı testleri

uygulanmıştır. Yaşlandırma testleri, yaşlandırma sonrası sertlik, çekme dayanımı, kopma uzaması, hacim ve aşınma dayanımı değerleri ile bunların değişimlerini içermektedir. Isıl, yağ ve yakıt yaşlandırmalarına ait süre ve sıcaklık değerleri için SAE J30 R6 (2012) standardından faydalanılmış ve sonuç değerleri standart limitlerine göre de yorumlanmıştır. TGA testleri ile elde edilen ürünlerin termal dayanım özellikleri belirlenmiştir.

3.2.5.1. Yoğunluk Testi

Kauçuk malzemenin belirli sıcaklıktaki birim hacminin kütlesi yoğunluk olarak adlandırılmaktadır. Yoğunluk testi için Arşimet Presibi temel alınmıştır. yararlanılmıştır. Bu amaçla, vulkanize disk numunesinin, havadaki (m_{hava}) ve saf sudaki ($m_{saf su}$) ağırlığı yoğunluk ölçüm kitine sahip Radwag marka AS220/C/2 tipi hassas terazide ölçülmüştür. Testte kullanılan saf suya ait yoğunluk değeri d_s olarak belirtilmiştir. Saf suya ait d_s değeri 1 g/cm^3 olarak alınmıştır. Yoğunluk test değerleri, aşağıda belirtilen formül ile hesaplanmaktadır. Birimi g/cm^3 tür.

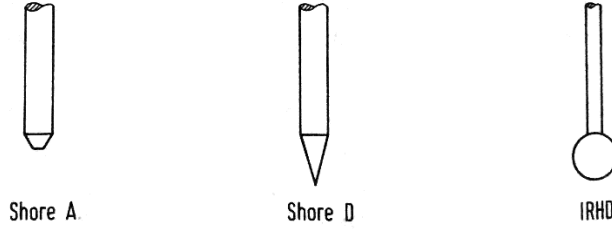
$$Yoğunluk = \frac{m_{hava}}{(m_{hava} - m_{saf su})} \times d_s$$

Yoğunluk değeri, kauçuk karışımlarının metre gramajlarının belirlenmesi ve maliyet hesaplaması açısından önemlidir (Erkek, 2007). Düşük yoğunluğa sahip karışımlar, düşük maliyete sahip olarak yorumlanabilmektedir.

Her karışımdan beş disk basımı gerçekleştirilmiş ve disklere ait yoğunluk test sonuçları kayıt edilmiştir.

3.2.5.2. Sertlik Testi

Elastomer malzemelerin sertliği, belirli bir yük altında belirli boyutlarda bir iğnenin (girinti) yüzeye temasına karşı direnci olarak tanımlanır. Sertlik ölçümü birimleri IRHD (International Rubber Hardness Degrees) veya Shore A'dır. Shore sertlik test cihazları durometre olarak adlandırılır; A ve D tipine sahiptir. Her iki tip Shore ölçüm cihazında da kalibre edilmiş bir yay gücü ile iğne ucu test numunesine kuvvet uygular. Tip A durometre cihazları kör konik bir iğneye sahiptir. Farklı iğne tipleri Şekil 3.16'da verilmiştir (Nagdi, 1993).



Şekil 3.16. Farklı iğne tipleri

Karışımlara ait sertlik ölçümlerinde DIN 53505 (2000) ve ASTM D2240 (1997) standartlarından faydalanılmıştır. Hildebrand marka durometre cihazı ile sertlik testleri gerçekleştirilmiştir. Sertlik testi, 23 ± 2 °C sıcaklıkta ve vulkanizasyondan en az 16 saat sonra yapılmıştır. Numuneler en az 30 dakika boyunca oda sıcaklığında şartlandırılmıştır.

Sertlik testi, en az 6 mm kalınlığındaki, pürüzsüz yüzeye sahip numunelerden gerçekleştirilmektedir. Bu yüzden 2 mm kalınlığında olan üç adet test plakası üst üste yerleştirilerek 6 mm kalınlığında numuneler elde edilmiştir. Ölçüm sırasında plakalar arasında hava boşluğu kalmamasına dikkat edilmelidir.

Ölçüm cihazının tablasına 6 mm numune yerleştirilir. Dijital otomatik durometre cihazına ait bilgisayar programı üzerinden ölçüm başlatılır. Ölçüm cihazı otomatik olarak 3 saniye saydıktan sonra sertlik değeri bilgisayardan Shore A cinsinden okunmaktadır.

Her test plakasından beş farklı ölçüm yapılmış ve değerler kayıt edilmiştir.

3.2.5.3. Çekme Dayanımı Ve Kopma Anındaki Uzama Testi

Çekme dayanımı (kopma mukavemeti) ve kopma anındaki uzama testleri tensometre cihazında gerçekleştirilmektedir.

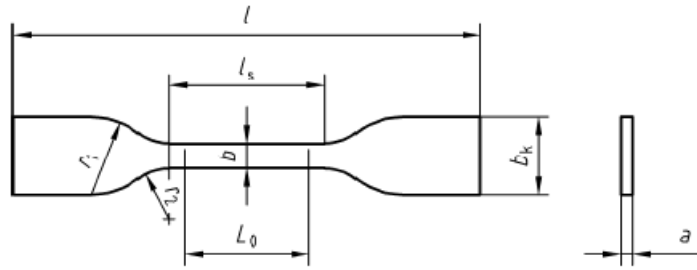
Kopma mukavemeti (T_S), standart bir test numunesini sabit bir hızda gererek koparmak için gerekli olan kuvvet veya stress değeri olarak tanımlanabilir. MPa veya N/mm^2 birimleri ile ifade edilmektedir. Farklı elastomerlerin kopma mukavemeti, karışımda kullanılan ham kauçuk ve diğer bileşenlere bağlı olarak $7 N/mm^2$ ile $45 N/mm^2$ arasında değişebilir (Nagdi, 1993).

Kopma anındaki uzama değeri (E_B), standart bir numuneye uygulanan bir çekme kuvveti ile kopma anında, numunenin orjinal boyuna oranla uzama miktarı

olarak tanımlanabilir. Uzama değeri, yüzde (%) birimi ile ifade edilmektedir (Nagdi, 1993).

Çekme dayanımı ve kopma anındaki uzama testleri DIN 53504 (2009) ve ASTM D412 (2002) standartlarından yararlanılarak uygulanmıştır. Testler, 23 ± 2 °C sıcaklıkta ve plaka basımından en az 16 saat sonra yapılmıştır. Numuneler en az 20 dakika boyunca oda sıcaklığında şartlandırılmıştır.

Testler için Zwick/Roell BD0-FB005TN tensometre kullanılmıştır. Test plakalarından, özel kesme bıçağı ve numune çıkarma aparatı yardımıyla DIN 53504 S2 Dumb-bell tipi papyon numuneleri kesilmiştir. S2 papyon numunesine ait şekil ve boyutsal değerler sırasıyla Şekil 3.17’de ve Tablo 3.8’de verilmiştir.



Şekil 3.17. S2 Dumb-bell tipi papyon numunesi

Tablo 3.8. S2 Dumb-bell tipi numuneye ait boyutsal değerler

Boyutlar		S2 Dumb-bell tipi numune
Minimum toplam uzunluk	l	75
Uçlara ait genişlik	b_k	12,5
Dar kısma ait uzunluk	l_s	25
Dar kısma ait genişlik $\pm 0,05$	b	4
İç geçiş yarıçapı	r_1	12,5
Dış geçiş yarıçapı	r_2	8
Kalınlık	a	$2 \pm 0,2$
İlk test uzunluğu	L_0	20

Test öncesinde papyon numunelerinin kalınlık ve genişlik değerleri L_0 bölgesinden kumpas yardımıyla ölçülür. Ölçümler en az üç noktadan yapılır ve ortalama değer alınır. Değerler, test cihazına ait Testxpert bilgisayar programına girilir. Teste ait çekme hızı 500 mm/dk. olarak ayarlanır. Test numunesi çenelere simetrik olarak bağlanır ve test başlatılır. Test, numunenin kopması ile otomatik olarak sonlanır. Çekme dayanımı ve kopma anındaki uzama değerleri bilgisayar

tarafından otomatik olarak ölçölüp, hesaplanarak hem sayısal değerler hem de kopma-uzama eğrisi grafik olarak elde edilir.

Her karışıma ait test plakalarından beş adet S2 papyon numunesi kesilmiş ve sonuçlar kayıt edilmiştir.

SAE J30 R6 (2012) standardı gerekliliklerine göre yaşlandırma öncesi çekme dayanımı değeri minimum 8 MPa, kopma anındaki uzama değeri minimum %200 değerinde olmalıdır.

3.2.5.4. Yırtılma Dayanımı Testi

Elastomerlere uygulanan yırtılma direnci, bir test parçasını ikiye ayırmak için gerekli olan birim kalınlığa ait kuvvet anlamına gelmektedir. N/mm birimi ile ifade edilmektedir (Nagdi, 1993).

Yırtılma dayanımı testi ISO 34-1 (2004) standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Testler, 23 ± 2 °C sıcaklıkta ve plaka basımından en az 16 saat sonra yapılmıştır. Numuneler en az 3 saat boyunca oda sıcaklığında şartlandırılmıştır.

Testler, Zwick/Roell BD0-FB005TN tensometre cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Özel kesim bıçağı ve numune çıkarma aparatı ile ISO 34-1 Metod A'ya uygun pantolon (trouser) tipi yırtılma numuneleri test plakalarından kesilmiştir. Pantolon tipi yırtılma numunesi tensometre cihazına bağlanmış olarak Şekil 3.18'de gösterilmiştir.



Şekil 3.18. Tensometre test cihazına bağlı pantolon yırtılma numunesi

Numunenin yırtılma bölgesinden, kalınlık ölçümü kumpas yardımıyla yapılır. Kalınlık değeri Testxpert bilgisayar programına girilir. Yırtılma bölgesindeki ayırık parçalardan biri üst çeneye, diğeri alt çeneye sıkıştırılır. Test 100 mm/dk. çekme hızında gerçekleşir ve yırtılma değeri cihaz tarafından otomatik olarak ölçülür.

Karışımlara ait test plakalarından beş adet pantolon yırtılma numunesi test edilerek, sonuçlar kayıt edilmiştir.

3.2.5.5. Kalıcı Deformasyon Testi

Kalıcı deformasyon testi (compression set), belirli sıcaklık, süre ve basınç altında sıkıştırılmış elastomer malzemenin ilk kalınlık ve sıkıştırma sonrası kalınlık değeri arasındaki fark olarak tanımlanabilir. Değişim yüzde (%) birimi ile ifade edilmektedir (Nagdi, 1993).

DIN ISO 815 (2000) standardı Method A'ya göre kalıcı deformasyon testleri gerçekleştirilmiştir. Test diskleri, $29 \pm 0,5$ mm çapına ve $13 \pm 0,5$ mm kalınlığa sahiptir. Test öncesi diskler, 23 ± 2 °C sıcaklıkta ve en az 16 saat bekletilmiştir.

Test disklerine ait ilk kalınlık değerleri kumpas yardımı ile ölçülmüştür. Kalıcı deformasyon aparatının iki paralel plakasının arasına yerleştirilen numuneler, 100 °C 24 saat boyunca %25 sıkıştırma kuvveti altında bırakılmıştır. Test sıcaklığının sağlanması için test aparatları Nüve marka etüv içerisine yerleştirilmiştir. 24 saat sonunda test aparatı etüvden çıkartılarak test numuneleri baskı altından alınır. Test sonrası kalınlık ölçümleri, test numuneleri baskı altından çıktıktan 30 dakika sonra yapılır. Kalıcı deformasyon yüzde değeri aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$Kalıcı\ deformasyon\ \% = \left[\frac{(h_0 - h_1)}{(h_0 - h_s)} \right] \times 100$$

Formülde;

h_0 : Test diskinde ait ilk kalınlık ölçüm değeri (mm)

h_1 : Test diskinde ait test sonrası kalınlık ölçüm değeri (mm)

h_s : Test diskine ait %25 sıkıştırma sonrası kalınlık ölçüm değeri (mm)

Tüm karışımlardan üçer adet test diski basılmış ve test edilmiştir.

3.2.5.6. Aşınma Testi

Aşınma, malzemenin hareketli bir aşındırıcı yüzey ile teması yoluyla malzemenin yüzeyinden küçük parçacıkların ayrılması sonucu meydana gelen malzeme kaybıdır. Kauçuk aşınma numunesi, belirtilen yük ve hızda aşındırıcı bir yüzey ile temas ederek aşınma testi gerçekleştirilir. Dinamik uygulamalar için aşınma dayanımı önem taşımaktadır. Sürtünme bulunamayan ortamda aşınma gerçekleşmez (Nagdi, 1993).

Aşınma testleri, TS 11007 (1993) ve ISO 4946 aşınma direnci tayini standartlarına uygun olarak, 150 mm çapında, 500 mm boyunda tambura sahip aşınma test cihazı ile yapılmıştır (Şekil 3.14). Aşınma test cihazının 40 devir/dk hızla dönen tamburuna 60 numara zımpara kâğıdı sarılmıştır. Test cihazında numunenin takıldığı ve tambur döndükçe soldan sağa doğru ilerleyen bir kol mevcuttur. Kolun alt kısmına $16 \pm 0,5$ mm çapına ve $6 \pm 0,5$ mm kalınlığına sahip disk numuneleri yerleştirilmektedir. Numune yerleştirildikten sonra kol yukarı doğru kaldırılarak sol başa getirilir ve tambur üzerine kol bırakılır. Kol bırakıldığında numune tambura sıfır değecek şekilde ayarlanmıştır. Teste başlamadan önce numunenin yoğunluğu hesaplanır ve havadaki ağırlığı ölçülür. Test başlatıldığında, numune zımpara kağıdına sürterek sağ başa kadar ilerler ve bu süre içerisinde numune aşınır. Deney sırasında tambur 84 tur (40 m) dönmektedir. Test bitiminde numunenin havadaki ağırlığı tekrar hassas terazi yardımı ile ölçülür. Aşınma değeri, bağıl hacim kaybı olarak (mm^3) aşağıda verilen formül ile hesaplanmaktadır.

$$Aşınma = \frac{(m_{hava0} - m_{hava1}) \times 200}{d \times 300}$$

Formülde;

m_{hava0} : Test diskine ait test öncesi ağırlık değeri (mg)

m_{hava1} : Test diskine ait test sonrası ağırlık değeri (mg)

200: Anma aşınma değeri (mg)

d: Test diskine ait yoğunluk değeri (mg/mm^3)

300: Standart kauçuk ortalama aşınma değeri (mg)

Yaşlandırma öncesi ve yaşlandırmalar sonrası aşınma testleri uygulanmıştır. Tüm karışımlardan üçer adet test diski basılmış ve test edilmiştir.

3.2.5.7. Isıl yaşlandırma testleri

Belirli sıcaklık ve sürede yaşlandırılan test numunelerine sertlik, çekme dayanımı ve kopma anındaki uzama testleri uygulanmıştır. Isıl yaşlandırma testlerinin amacı, elastomere uygulanan sıcaklığın, fiziksel yapı üzerindeki etkisini belirlemektir. Kauçuk karışımları, zamanla oksidatif ve termal yaşlanmanın neden olduğu fiziksel özelliklerindeki bozunmaya karşı dayanıklı olmalıdır.

Isıl yaşlandırma testleri ASTM D573 (1999) standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Test numunelerinin eldesi için laboratuvar tipi pres cihazında, 200 mm uzunluk, 200 mm genişlik ve 2 mm kalınlığa sahip kalıpla kompresyon kalıplama yöntemiyle plakalar elde edilmiştir. Plakalardan S2 Dumb-bell tipi papyon numuneleri, özel kesim bıçağı ve numune kesim cihazı yardımıyla kesilmiştir. Yaşlandırma testi öncesi numuneler, en az 24 saat bekletilmiştir.

Isıl yaşlandırma testleri için Nüve marka hava sirkülasyonlu etüv içerisinde SAE J30 (2012) standardı R6 bölümünde yer alan yaşlandırma parametrelerine göre 100°C sıcaklıkta 70 saat boyunca ısı olarak yaşlandırılmıştır. Yaşlanma süresi tamamlandığında, numuneler etüvden çıkartılarak düz bir yüzey üzerinde oda sıcaklığında soğutulur. Sertlik, çekme dayanımı ve kopma anındaki uzama testleri öncesinde numuneler en az 16, en çok 96 saat dinlendirilmiştir.

Isıl yaşlandırma işlemi sonrası sertlik, çekme dayanımı ve kopma anındaki uzama testleri beş tekrarlı, aşınma dayanımı testi üç tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir.

SAE J30 R6 (2012) standardı gerekliliklerine göre ısı yaşlandırma sonrası karışımların fiziksel özelliklerinin değişim limit değeri % olarak verilmiştir. Standartta sertlik değeri ve değişimine ait bir limit verilmemektedir. Ancak bu çalışmada yaşlandırmanın sertlik özelliğine etkisinin incelenmesi için

ölçülmüştür. Standarda bağlı olarak numunelerin ilk ve ısıtılma sonrası çekme mukavemeti değişimi -%20 ve kopma anındaki uzama değeri değişimi -%50 değerlerini geçmemelidir.

3.2.5.8. Yağ Yaşlandırma Testleri

Belirli sıcaklık ve sürede, özel yağ içerisinde yaşlandırılan test numunelerine sertlik, çekme dayanımı, kopma anındaki uzama ve hacim testleri uygulanmıştır. Yağ yaşlandırma testlerinin amacı, kauçuk karışımlarının yağlı ve sıcak çalışma ortamlarındaki davranışlarını tespit etmektir.

Yağ yaşlandırma testleri ASTM D471 (1998) standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Kompresyon kalıplama yöntemiyle elde edilen 2 mm kalınlığına sahip plakalardan S2 Dumb-bell tipi papyon numuneleri, çekme dayanımı ve kopma anındaki uzama testleri için elde edilmiştir. Hacim değişimi testi için plakadan 5 mm en, 30 mm boy değerine sahip numuneler kesilmiştir. Numune kesimi için kesim bıçağı ve numune çıkarma cihazı kullanılmıştır. Test öncesi vulkanizasyonun tamamlanması için numuneler en az 24 saat bekletilmiştir.

Yağ yaşlandırma testleri SAE J30 R6 (2012) standardına göre 100 °C sıcaklıkta 70 saat boyunca, IRM 903 (ASTM NO:3) test yağı ile gerçekleştirilmiştir. Test numuneleri, cam kavanoz içerisindeki IRM 903 yağına daldırılır ve cam kavanoz 100 °C sıcaklıktaki hava sirkülasyonlu etüv içerisine yerleştirilir. 70 saat sonunda cam kavanoz etüv içerisinden çıkartılır ve test numuneleri oda sıcaklığına sahip IRM 903 yağı ile dolu cam kavanozda 30 ile 60 dakika boyunca soğutulur. Yağ içerisinden çıkartılan numuneler asetona daldırılır ve tiftiksiz, yabancı madde içermeyen filtre kâğıdı ile kurutulur. Testler, asetona daldırma işleminden sonra minimum 1, maksimum 2 saat içerisinde tamamlanır.

Yukarıda açıklanan sertlik, çekme dayanımı, kopma anındaki uzama ve aşınma test yöntemlerine uygun olarak yağ yaşlandırması sonrası testler gerçekleştirilmiştir. Hacim değişimi değeri, test öncesi ve sonrası numunenin havada ve suda ağırlıklarının ölçümü ile elde edilmiştir. Ağırlık ölçümleri için Radwag marka, yoğunluk kitine sahip hassas terazi kullanılmıştır. Sertlik, çekme dayanımı, kopma uzama ve hacim değişimi testleri beş tekrarlı, aşınma dayanımı testi üç tekrarlı olarak yapılmıştır.

Hacim değişimi hesaplaması için aşağıdaki formülden yararlanılmıştır.

$$\Delta V_1 \% = \frac{(M_3 - M_4) - (M_2 - M_1)}{(M_2 - M_1)} \times 100$$

ΔV : Hacim değişimi (%)

M_1 : Numuneye ait havadaki ilk ağırlık (g)

M_2 : Numuneye ait sudaki ilk ağırlık (g)

M_3 : Numuneye ait yağ yaşlandırması sonrası havadaki ağırlık (g)

M_4 : Numuneye ait yağ yaşlandırması sonrası sudaki ağırlık (g)

SAE J30 R6 (2012) standardı gerekliliklerine göre yağ yaşlandırma sonrası karışımların fiziksel özelliklerinin değişim limit değeri % olarak verilmiştir. Standartta sertlik değeri ve değişimine ait bir limit verilmemektedir. Ancak bu çalışmada yağ ile yaşlandırmanın sertlik özelliğine etkisinin incelenmesi için ölçölmüştür. Standarda bağlı olarak numunelerin ilk ve yağ yaşlandırma sonrası çekme mukavemeti değişimi -%40 ve kopma anındaki uzama değeri değişimi - %40 değerlerini geçmemelidir. Hacim değişimi değeri, -%5 ile %25 arasında olmalıdır.

3.2.5.9. Yakıt yaşlandırma testleri

Belirli sıcaklık ve sürede, yakıt içerisinde yaşlandırılan test numunelerine sertlik, çekme dayanımı, kopma anındaki uzama, aşınma ve hacim değişimi testleri uygulanmıştır. Yakıt yaşlandırma testlerinin amacı, kauçuk karışımlarının yakıt bulunan ortamlardaki davranışlarını tespit etmektir.

Yakıt yaşlandırma testleri ASTM D471 (1998) standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Kompresyon kalıplama yöntemiyle elde edilen 2 mm kalınlığına sahip plakadan S2 Dumb-bell tipi papyon numuneleri, çekme dayanımı ve kopma anındaki uzama testleri için elde edilmiştir. Hacim değişimi testi için plakadan 5 mm en, 30 mm boy değerine sahip numuneler kesilmiştir. Numune kesimi için kesim bıçağı ve numune çıkarma cihazı kullanılmıştır. Test öncesi vulkanizasyonun tamamlanması için numuneler en az 24 saat bekletilmiştir.

Yakıt yaşlandırma testleri SAE J30 R6 (2012) standardına göre 23 °C sıcaklıkta 48 saat boyunca, Yakıt (Fuel) C test yakıtı ile gerçekleştirilmiştir. Fuel C, laboratuvar ortamında %50 toluen ve %50 izooktan kimyasallarının karışımı ile elde edilmiştir.

Test numuneleri, cam kavanoz içerisindeki Fuel C yakıtına daldırılır ve cam kavanoz oda sıcaklığında bekletilir. 48 saat sonunda cam kavanoz içerisinden çıkartılan numuneler asetona daldırılır ve tiftiksiz, yabancı madde içermeyen filtre kâğıdı ile kurutulur. Testler, asetona daldırma işleminden sonra minimum 1, maksimum 2 saat içerisinde tamamlanır.

Yukarıdaki açıklanan sertlik, çekme dayanımı, kopma anındaki uzama, aşınma ve hacim değişimi test yöntemlerine uygun olarak yakıt yaşlandırması sonrası testler gerçekleştirilmiştir. Sertlik, çekme dayanımı, kopma anındaki uzama ve hacim değişimi testleri beş tekrarlı, aşınma dayanımı testi üç tekrarlı olarak yapılmıştır.

SAE J30 R6 (2012) standardı gerekliliklerine göre yakıt yaşlandırma sonrası karışımların fiziksel özelliklerinin değişim limit değeri % olarak verilmiştir. Standartta sertlik değeri ve değişimine ait bir limit verilmemektedir. Ancak bu çalışmada yakıt yaşlandırmanın sertlik özelliğine etkisinin incelenmesi için ölçülmüştür. Standartta bağlı olarak numunelerin ilk ve yakıt yaşlandırma sonrası çekme mukavemeti değişimi -%45 ve kopma anındaki uzama değeri değişimi -%45 değerlerini geçmemelidir. Hacim değişimi değeri, %0 ile %50 arasında olmalıdır.

3.2.5.10. Ozon Dayanım Testi

Ozon gazı (O₃), oksijenin allotropudur ve karakteristik bir kokuya sahiptir. Çok güçlü bir oksitleyici ajan olduğu bilinmektedir. Tüm organik maddelerle reaksiyona girer ve reaksiyon hızı doymuş maddelere göre doymamış bileşiklerde daha hızlıdır.

Ozon, elektriksel boşalma aksiyonu veya ışığın belirli ultraviyole dalga boylarının oksijen üzerindeki etkisiyle üretilir. Atmosferde, düşük oranda yüz milyonda bir (per hundred million-pphm) değerinde bulunur. Ozon, esneme durumunda bulunan elastomerler için ciddi bir bozulma faktörüdür. Ozon yaşlandırması altındaki moleküle, ozon gazı çift bağ üzerinden saldırır. Bu

sebeple ozon direnci esas olarak molekül zincirindeki doymamışlık seviyesine bağlıdır. NR, SBR ve NBR gibi molekül zincirlerinde çift bağa sahip olan elastomerler düşük ozon dayanımına sahiptir (Nagdi, 1993).

Belirli sıcaklık, konsantrasyon, nem ve uzama değerlerinde numuneler ozon gazı ile yaşlandırılmıştır. Testin amacı kauçuk karışımlarının ozon gazına karşı dayanımını çatlak oluşumuna bağlı olarak değerlendirmektir. Ozon konsantrasyonu yüz milyonda bir (parts per hundred million-pphm) birimine sahiptir.

Ozon dayanımı testleri ISO 1431-1 (2004) standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Kompresyon kalıplama yöntemiyle elde edilen 2 mm kalınlığına sahip plakadan 10 cm boy, 1 cm en değerlerine sahip numune kesilmiştir. Test, Rekor Kauçuk firması laboratuvarında bulunan Argentox marka ozon test kabini içinde gerçekleştirilmiştir. Cihaz test parametreleri, 40 °C sıcaklık, 50 pphm $\pm$ 5 pphm konsantrasyon ve %65 nem olarak ayarlanmıştır. Test aparatlarına yerleştirilen test numunelerine %20 uzama uygulanmıştır. Belirtilen test parametrelerine ayarlanan ozon test cihazında 72 saat boyunca yaşlandırma devam etmiştir.

Her karışımdan bir adet test yapılmış ve çatlak görünümü oluşumuna göre değerlendirilmiştir.

3.2.5.11. Termogravimetrik Analiz

Termogravimetrik analiz (TGA), temel olarak kauçuğun kompleks bozunmasını ve kullanılan farklı katkı maddeleri ile ilgili kütle kayıplarını göstermektedir. Kütle kayıpları, termogravimetri (TG) eğrisinin birinci türevi olan DTG (Diferansiyel Termogravimetrik Analiz) eğrileri ile gösterilir. DTG eğrileri zaman ya da sıcaklığa bağlı olabilir. Termal stabilite TG ile incelenebilmektedir (Pruneda et al., 2005; Dağoğlu, 2019).

Özellikle kauçuk endüstrisinde, TG, zamanla daha önemli bir teknik haline gelmektedir. Karmaşık termal bozulmanın incelenmesi, gelişen gazların ve uçucu organik bileşiklerin analizi ve katkı maddelerinin rolünün belirlenmesi diğer analitik tekniklerle bağlantısından faydalanılarak değerlendirilebilir (Pappa et al., 2011).

Testler için Kâtip Çelebi Üniversitesi Merkez Laboratuvarından hizmet alınmıştır. TA Instruments marka Q600 SDT tipi TGA cihazı kullanılmıştır. Çalışmada hazırlanan karışımlardan 4,8-5,6 mg ağırlığındaki örnekler alınmıştır. Testler 25-1000 °C arasında, 20 ml/dk. akış hızında, 20 °C/dk. ile dinamik azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir.



4. BULGULAR

4.1. Karışımlara Uygulanan Yarı Mamul Testlerine Ait Bulgular

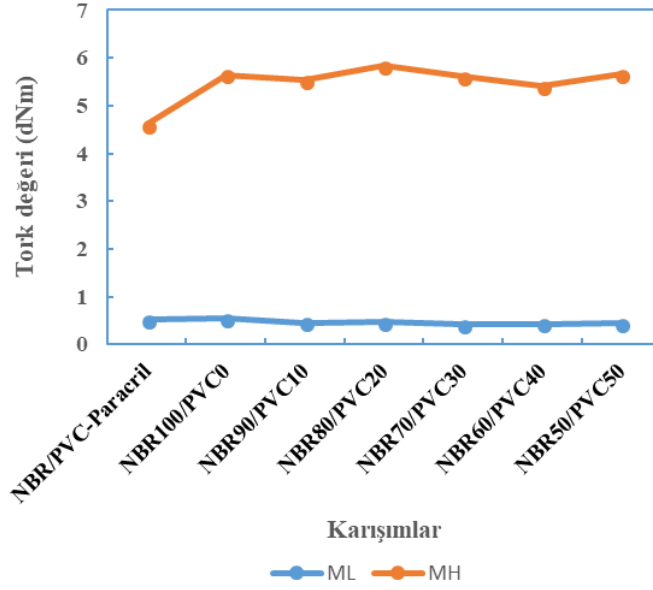
4.1.1. Karışımların Reometre Testlerine Ait Bulgular

Ticari masterbatch içeren ve farklı NBR/PVC oranlarına sahip karışımların ekstrüzyon ve vulkanizasyon özelliklerini inceleyebilmek için reometre testleri uygulanmıştır. 180 °C 30 dakika parametrelerinde uygulanan reometre testleri ile M_L , M_H , t_{s2} ve t_{90} değerleri okunmuştur. Reometre testleri ile okunan değerler Tablo 4.1’de verilmiştir. Karışımların M_L , M_H değerlerine ait grafik Şekil 4.1’de ve t_{s2} , t_{90} değerlerine ait grafik Şekil 4.2’de verilmiştir.

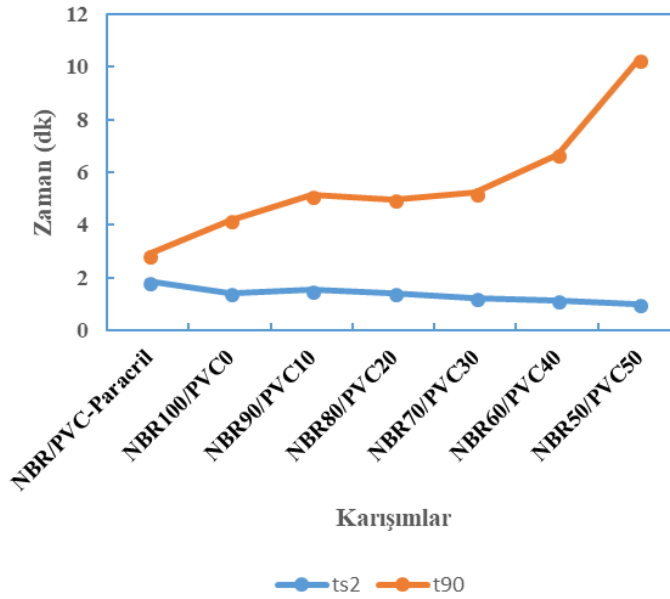
Tablo 4.1. Karışımlara ait M_L , M_H , t_{s2} ve t_{90} değerleri

Karışım	n		M_L (dNm)	M_H (dNm)	t_{s2} (dk)	t_{90} (dk)
NBR/PVC-Paracril	3	Min.	0,48	4,46	1,79	2,69
		Mak.	0,55	4,68	1,94	3,06
		$X \pm S.H.$	$0,51 \pm 0,021^a$	$4,60 \pm 0,069^b$	$1,87 \pm 0,044^a$	$2,88 \pm 0,11^e$
NBR100/PVC0	3	Min.	0,52	5,46	1,36	3,69
		Mak.	0,57	5,95	1,49	4,81
		$X \pm S.H.$	$0,54 \pm 0,015^a$	$5,64 \pm 0,15^a$	$1,42 \pm 0,04^b$	$4,20 \pm 0,33^d$
NBR90/PVC10	3	Min.	0,44	5,37	1,43	4,89
		Mak.	0,47	5,66	1,60	5,41
		$X \pm S.H.$	$0,45 \pm 0,009^b$	$5,53 \pm 0,085^a$	$1,53 \pm 0,05^b$	$5,14 \pm 0,15^{c,d}$
NBR80/PVC20	3	Min.	0,45	5,76	1,41	4,63
		Mak.	0,47	5,91	1,42	5,46
		$X \pm S.H.$	$0,46 \pm 0,006^b$	$5,84 \pm 0,044^a$	$1,41 \pm 0,003^b$	$4,97 \pm 0,25^c$
NBR70/PVC30	3	Min.	0,41	5,45	1,14	4,80
		Mak.	0,44	5,72	1,30	5,70
		$X \pm S.H.$	$0,42 \pm 0,009^b$	$5,61 \pm 0,082^a$	$1,23 \pm 0,05^c$	$5,23 \pm 0,26^c$
NBR60/PVC40	3	Min.	0,41	5,23	1,14	6,50
		Mak.	0,46	5,53	1,16	6,96
		$X \pm S.H.$	$0,43 \pm 0,015^b$	$5,40 \pm 0,089^a$	$1,15 \pm 0,06^c$	$6,67 \pm 0,15^b$
NBR50/PVC50	3	Min.	0,42	5,11	0,93	9,32
		Mak.	0,47	6,22	1,07	10,82
		$X \pm S.H.$	$0,44 \pm 0,015^b$	$5,66 \pm 0,32^a$	$1,01 \pm 0,042^d$	$10,29 \pm 0,48^a$

^{a, b, c} Aynı kolondaki farklı harfleri taşıyan grup ortalamaları arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir ($p < 0.05$).



Şekil 4.1. Karışımların M_L , M_H değerlerine ait grafik



Şekil 4.2. Karışımların t_{s2} , t_{90} değerlerine ait grafik

4.2. Karışımlara Uygulanan Bitmiş Ürün Testlerine Ait Bulgular

4.2.1. Karışımlara Uygulanan Yoğunluk Testlerine Ait Bulgular

Çalışmada hazırlanan karışımların vulkanizasyon sonrası bitmiş ürün olarak yoğunluk ölçümleri, $16 \pm 0,5$ mm çapına ve $6 \pm 0,5$ mm kalınlığına sahip diskler ile

gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.2’de karışımlardan hazırlanan disklerin yoğunluk değerlerine ait veriler verilmiştir.

Tablo 4.2. Karışımlara ait yoğunluk değerleri (g/cm³)

Karışım	n		Yoğunluk
NBR/PVC-Paracril	15	Min.	1,21
		Mak.	1,24
		X ± S.H.	1,23 ± 0,002 ^d
NBR100/PVC0	15	Min.	1,17
		Mak.	1,18
		X ± S.H.	1,18 ± 0,001 ^g
NBR90/PVC10	15	Min.	1,20
		Mak.	1,21
		X ± S.H.	1,20 ± 0,0004 ^f
NBR80/PVC20	15	Min.	1,22
		Mak.	1,23
		X ± S.H.	1,22 ± 0,0006 ^e
NBR70/PVC30	15	Min.	1,24
		Mak.	1,25
		X ± S.H.	1,25 ± 0,001 ^c
NBR60/PVC40	15	Min.	1,21
		Mak.	1,28
		X ± S.H.	1,27 ± 0,005 ^b
NBR50/PVC50	15	Min.	1,30
		Mak.	1,30
		X ± S.H.	1,30 ± 0,0002 ^a

a, b, c Aynı kolondaki farklı harfleri taşıyan grup ortalamaları arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir (p<0.05).

4.2.2. Karışımlara Uygulanan Sertlik Testine Ait Bulgular

Sertlik testi ölçümleri için S2 papyon numuneleri kesilmiş ve ölçümler üç adet test numunesi üst üste yerleştirilerek 6 mm kalınlığındaki numunelerden yapılmıştır. Yaşlandırma öncesi, ısı, yağ ve yakıt yaşlandırması sonrası sertlik değerleri Tablo 4.3’de verilmiştir. Karışımların yaşlandırmalar sonrası elde edilen sertlik değerlerinin, yaşlandırma öncesi değerlere göre değişimi Tablo 4.4’de ve bu değerlere ait grafik Şekil 4.3’de gösterilmektedir.

Tablo 4.3. Yaşlandırma öncesi, ısı, yağ ve yakıt yaşlandırması sonrası sertlik değerleri (Shore A)

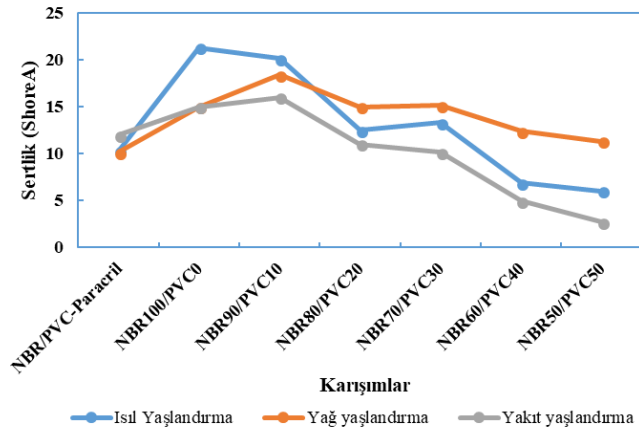
Karışım	n		Yaşlandırma Öncesi	Isıl Yaşlandırma	Yağ Yaşlandırma	Yakıt Yaşlandırma
NBR/PVC-Paracril	15	Min.	70	80	80	82
		Mak.	73	84	83	85
		X $\pm$ S.H.	72 $\pm$ 0,24 ^c	82,1 $\pm$ 0,28 ^b	81,93 $\pm$ 0,27 ^c	83,4 $\pm$ 0,21 ^a
NBR100/PVC0	15	Min.	48	68	61	61
		Mak.	49	71	64	65
		X $\pm$ S.H.	48,4 $\pm$ 0,13 ^g	69,7 $\pm$ 0,33 ^e	63 $\pm$ 0,38 ^e	63 $\pm$ 0,44 ^f
NBR90/PVC10	15	Min.	51	70	69	68
		Mak.	52	75	71	66
		X $\pm$ S.H.	51,7 $\pm$ 0,13 ^f	72 $\pm$ 0,38 ^d	70,1 $\pm$ 0,18 ^f	67,3 $\pm$ 0,23 ^e
NBR80/PVC20	15	Min.	58	70	73	69
		Mak.	60	74	75	71
		X $\pm$ S.H.	59,3 $\pm$ 0,15 ^e	71,73 $\pm$ 0,28 ^d	74,3 $\pm$ 0,20 ^e	69,9 $\pm$ 0,17 ^d
NBR70/PVC30	15	Min.	65	78	79	74
		Mak.	66	80	82	77
		X $\pm$ S.H.	65,4 $\pm$ 0,13 ^d	78,73 $\pm$ 0,18 ^c	80,53 $\pm$ 0,27 ^d	75,53 $\pm$ 0,26 ^c
NBR60/PVC40	15	Min.	74	80	86	78
		Mak.	76	84	89	83
		X $\pm$ S.H.	75,1 $\pm$ 0,21 ^b	81,93 $\pm$ 0,35 ^b	87,5 $\pm$ 0,21 ^b	80 $\pm$ 0,44 ^b
NBR50/PVC50	15	Min.	80	86	91	83
		Mak.	83	88	94	85
		X $\pm$ S.H.	81,1 $\pm$ 0,24 ^a	87,13 $\pm$ 0,20 ^a	92,5 $\pm$ 0,26 ^a	84 $\pm$ 0,18 ^a

^{a, b, c} Aynı kolondaki farklı harfleri taşıyan grup ortalamaları arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir (p<0.05).

Tablo 4.4. Isıl, yağ ve yakıt yaşlandırması sonrası sertlik değişim değerleri (Shore A)

Karışım	n		Isıl Yaşlandırma	Yağ Yaşlandırma	Yakıt Yaşlandırma
NBR/PVC-Paracril	15	Min.	9	7	9
		Mak.	12	13	14
		X $\pm$ S.H.	10,30 $\pm$ 0,27 ^d	10,13 $\pm$ 0,47 ^e	12 $\pm$ 0,42 ^b
NBR100/PVC0	15	Min.	20	12	12
		Mak.	23	16	17
		X $\pm$ S.H.	21,30 $\pm$ 0,27 ^a	15 $\pm$ 0,47 ^b	15 $\pm$ 0,53 ^a
NBR90/PVC10	15	Min.	18	17	14
		Mak.	23	20	17
		X $\pm$ S.H.	20,13 $\pm$ 0,38 ^b	18,40 $\pm$ 0,27 ^a	16 $\pm$ 0,27 ^a
NBR80/PVC20	15	Min.	10	14	9
		Mak.	15	17	12
		X $\pm$ S.H.	12,50 $\pm$ 0,38 ^c	15 $\pm$ 0,24 ^b	11 $\pm$ 0,24 ^{b,c}
NBR70/PVC30	15	Min.	12	14	9
		Mak.	15	17	12
		X $\pm$ S.H.	13,33 $\pm$ 0,23 ^c	15,13 $\pm$ 0,34 ^b	10,13 $\pm$ 0,24 ^c
NBR60/PVC40	15	Min.	4	11	3
		Mak.	9	15	8
		X $\pm$ S.H.	6,90 $\pm$ 0,40 ^e	12,40 $\pm$ 0,29 ^c	4,93 $\pm$ 0,46 ^d
NBR50/PVC50	15	Min.	5	8	1
		Mak.	8	13	4
		X $\pm$ S.H.	6 $\pm$ 0,26 ^e	11,33 $\pm$ 0,44 ^d	2,70 $\pm$ 0,30 ^e

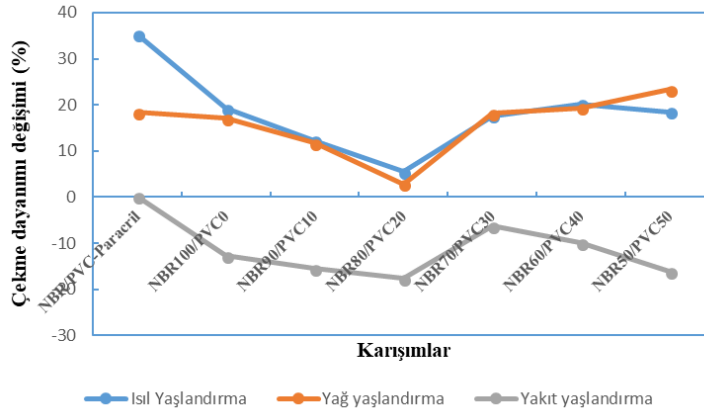
^{a, b, c} Aynı kolondaki farklı harfleri taşıyan grup ortalamaları arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir (p<0.05).



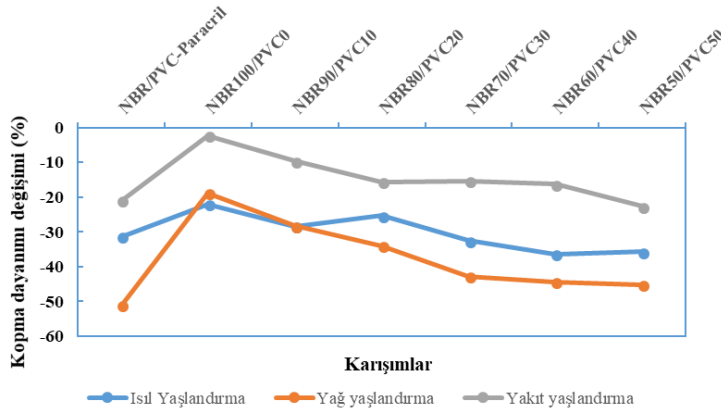
Şekil 4.3. Isıl, yağ ve yakıt yaşlandırma sonrası sertlik değişim grafiği

4.2.3. Karışımlara Uygulanan Çekme Dayanımı Ve Kopma Anındaki Uzama Testlerine Ait Bulgular

Tensometre cihazında S2 papyon numuneleri, çekme dayanımı ve kopma anındaki uzama testine tabii tutulmuştur. Yaşlandırma öncesi, ısı, yağ ve yakıt yaşlandırması sonrası çekme dayanımı, kopma anındaki uzama değerleri ve bu değerlerde yaşlandırma sonrası meydana gelen değişim oranları Tablo 4.5 – 4.8’de yer almaktadır. Yaşlandırmalar sonrası çekme dayanımı ve kopma anındaki uzama değişimlerine ait grafikler Şekil 4.4 ve Şekil 4.5’de verilmiştir.



Şekil 4.4. Isıl, yağ ve yakıt yaşlandırma sonrası çekme dayanımı değişim grafiği



Şekil 4.5. Isıl, yağ ve yakıt yaşlandırma sonrası kopma anındaki uzama değişim grafiği

Tablo 4.5. Yaşlandırma öncesi, ısı, yağ ve yakıt yaşlandırma sonrası çekme dayanımı değerleri (N/mm²)

Karışım	n		Yaşlandırma Öncesi	Isıl Yaşlandırma	Yağ Yaşlandırma	Yakıt Yaşlandırma
NBR/PVC-Paracril	15	Min.	7,80	10,95	9,19	8,01
		Mak.	9,21	12,37	11,16	9,25
		X ± S.H.	8,57 ± 0,09 ^e	11,57 ± 0,10 ^c	10,15 ± 0,15 ^e	8,57 ± 0,09 ^c
NBR100/PVC0	15	Min.	8,96	10,87	10,64	7,84
		Mak.	10,28	12,18	11,88	9,13
		X ± S.H.	9,63 ± 0,10 ^{c,d}	11,48 ± 0,12 ^{c,d}	11,30 ± 0,09 ^c	8,40 ± 0,11 ^c
NBR90/PVC10	15	Min.	9,52	10,20	9,94	7,74
		Mak.	10,62	12,00	13,05	9,24
		X ± S.H.	10,23 ± 0,07 ^b	11,48 ± 0,11 ^{c,d}	11,43 ± 0,17 ^{b,c}	8,64 ± 0,10 ^{b,c}
NBR80/PVC20	15	Min.	9,84	10,39	9,40	7,95
		Mak.	10,86	11,21	11,45	9,04
		X ± S.H.	10,32 ± 0,10 ^b	10,87 ± 0,07 ^d	10,61 ± 0,16 ^d	8,48 ± 0,07 ^c
NBR70/PVC30	15	Min.	9,05	10,85	10,14	8,47
		Mak.	10,20	11,88	12,20	9,41
		X ± S.H.	9,59 ± 0,09 ^d	11,27 ± 0,07 ^e	11,32 ± 0,16 ^c	9,00 ± 0,06 ^a
NBR60/PVC40	15	Min.	9,62	11,22	10,55	8,60
		Mak.	10,23	12,32	12,44	9,30
		X ± S.H.	9,87 ± 0,05 ^c	11,86 ± 0,08 ^b	11,78 ± 0,13 ^b	8,89 ± 0,05 ^a
NBR50/PVC50	15	Min.	10,07	11,54	11,74	8,33
		Mak.	11,23	13,30	13,85	9,43
		X ± S.H.	10,57 ± 0,08 ^a	12,51 ± 0,12 ^a	13,03 ± 0,15 ^a	8,85 ± 0,07 ^{a,b}

^{a, b, c} Aynı kolondaki farklı harfleri taşıyan grup ortalamaları arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir (p<0.05).

Tablo 4.6. Isıl, yağ ve yakıt yaşlandırma sonrası çekme dayanımı değişim oranları (%)

Karışım	n		Isıl Yaşlandırma	Yağ Yaşlandırma	Yakıt Yaşlandırma
NBR/PVC- Paracril	15	Min.	19,33	9,40	-6,56
		Mak.	47,31	25,11	9,86
		X $\pm$ S.H.	35,33 $\pm$ 1,97 ^a	18,41 $\pm$ 1,20 ^b	0,13 $\pm$ 1,06 ^a
NBR100/PVC0	15	Min.	12,72	12,80	-18,79
		Mak.	25,63	24,67	-4
		X $\pm$ S.H.	19,24 $\pm$ 1,14 ^b	17,07 $\pm$ 0,96 ^b	-12,74 $\pm$ 1,05 ^{c,d}
NBR90/PVC10	15	Min.	0,30	-2,93	-27,12
		Mak.	23,43	25,48	-8,93
		X $\pm$ S.H.	12,27 $\pm$ 1,54 ^c	11,74 $\pm$ 1,81 ^c	-15,53 $\pm$ 1,16 ^{d,e}
NBR80/PVC20	15	Min.	0,19	-4,57	-24,03
		Mak.	12,24	14,84	-10,05
		X $\pm$ S.H.	5,47 $\pm$ 0,89 ^d	2,83 $\pm$ 1,53 ^d	-17,70 $\pm$ 1,18 ^e
NBR70/PVC30	15	Min.	6,37	-0,59	-14,44
		Mak.	27,85	29,15	1,52
		X $\pm$ S.H.	17,65 $\pm$ 1,53 ^b	18,20 $\pm$ 2,09 ^b	-6,25 $\pm$ 1,08 ^b
NBR60/PVC40	15	Min.	14,14	8,32	-13,03
		Mak.	25,13	25,57	-6,36
		X $\pm$ S.H.	20,17 $\pm$ 0,74 ^b	19,29 $\pm$ 1,33 ^{a,b}	-9,96 $\pm$ 0,52 ^c
NBR50/PVC50	15	Min.	7,25	9,41	-23,60
		Mak.	32,08	33,85	-10,36
		X $\pm$ S.H.	18,45 $\pm$ 1,57 ^b	23,34 $\pm$ 1,70 ^a	-16,17 $\pm$ 1,11 ^e

^{a, b, c} Aynı kolondaki farklı harfleri taşıyan grup ortalamaları arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir (p<0.05).

Tablo 4.7. Yaşlandırma öncesi, ısı, yağ ve yakıt yaşlandırma sonrası kopma anındaki uzama değerleri (%)

Karışım	n		Yaşlandırma Öncesi	Isıl Yaşlandırma	Yağ Yaşlandırma	Yakıt Yaşlandırma
NBR/PVC-Paracril	15	Min.	395,2	279,4	210	332,1
		Mak.	527,5	415	257	418
		X $\pm$ S.H.	473,33 $\pm$ 10,77 ^d	323,89 $\pm$ 8,44 ^e	230,33 $\pm$ 3,38 ^e	372,97 $\pm$ 6,48 ^e
NBR100/PVC0	15	Min.	643,2	484,9	525,9	637
		Mak.	722,1	552	584	711
		X $\pm$ S.H.	682,22 $\pm$ 7,29 ^a	531,33 $\pm$ 4,48 ^a	553,70 $\pm$ 3,47 ^a	666,03 $\pm$ 5,06 ^a
NBR90/PVC10	15	Min.	629,4	379	404	480
		Mak.	693,4	509,7	545,5	654
		X $\pm$ S.H.	667,90 $\pm$ 5,11 ^a	478,39 $\pm$ 8,82 ^b	479,41 $\pm$ 9,20 ^b	603,18 $\pm$ 14,71 ^b
NBR80/PVC20	15	Min.	547,2	389,9	292,5	411
		Mak.	616	453	444	563
		X $\pm$ S.H.	581,20 $\pm$ 5,59 ^b	433,55 $\pm$ 4,62 ^c	383,26 $\pm$ 13,23 ^c	490,22 $\pm$ 10,79 ^c
NBR70/PVC30	15	Min.	482,7	292,8	219	392,1
		Mak.	541,6	378,1	371,3	492,4
		X $\pm$ S.H.	512,65 $\pm$ 5,12 ^c	345,10 $\pm$ 6,40 ^d	293,41 $\pm$ 10,16 ^d	434,22 $\pm$ 8,05 ^d
NBR60/PVC40	15	Min.	369	234,4	169,5	311,8
		Mak.	477,4	285	265,4	367,2
		X $\pm$ S.H.	406,89 $\pm$ 7,56 ^e	258,04 $\pm$ 0,08 ^f	225,24 $\pm$ 7 ^e	339,20 $\pm$ 4,55 ^f
NBR50/PVC50	15	Min.	233,2	147,2	139,7	193,1
		Mak.	339,4	219,7	190	255,2
		X $\pm$ S.H.	286,34 $\pm$ 7,18 ^f	182,60 $\pm$ 4,97 ^g	155,81 $\pm$ 3,35 ^f	220,11 $\pm$ 4,52 ^g

^{a, b, c} Aynı kolondaki farklı harfleri taşıyan grup ortalamaları arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir (p<0.05).

Tablo 4.8. Isıl, yağ ve yakıt yaşlandırma sonrası kopma uzama değişim oranları (%)

Karışım	n		Isıl Yaşlandırma	Yağ Yaşlandırma	Yakıt Yaşlandırma
NBR/PVC- Paracril	15	Min.	-41,72	-58,82	-26,3
		Mak.	-16,38	-38,26	-1,66
		X $\pm$ S.H.	-31,33 $\pm$ 1,72 ^{c,d}	-50,98 $\pm$ 1,35 ^e	-20,84 $\pm$ 1,68 ^{c,d}
NBR100/PVC0	15	Min.	-31,72	-25,53	-9,65
		Mak.	-18,25	-12,88	9,07
		X $\pm$ S.H.	-22,02 $\pm$ 0,88 ^a	-18,73 $\pm$ 0,91 ^a	-2,20 $\pm$ 1,37 ^a
NBR90/PVC10	15	Min.	-41,20	-41,16	-29,84
		Mak.	-22,77	-18,32	1,67
		X $\pm$ S.H.	-28,37 $\pm$ 1,23 ^{b,c}	-28,16 $\pm$ 1,48 ^b	-9,53 $\pm$ 2,51 ^b
NBR80/PVC20	15	Min.	-36,63	-52,5	-26,39
		Mak.	-19,69	-23,27	-5,06
		X $\pm$ S.H.	-25,26 $\pm$ 1,25 ^{a,b}	-33,89 $\pm$ 2,50 ^c	-15,62 $\pm$ 1,80 ^c
NBR70/PVC30	15	Min.	-44,92	-58,87	-23,33
		Mak.	-24,35	-24,80	-7,88
		X $\pm$ S.H.	-32,53 $\pm$ 1,59 ^{c,d,e}	-42,72 $\pm$ 2,01 ^d	-15,31 $\pm$ 1,27 ^c
NBR60/PVC40	15	Min.	-44,67	-60	-29,93
		Mak.	-28	-32,58	-3,50
		X $\pm$ S.H.	-36,36 $\pm$ 1,20 ^e	-44,37 $\pm$ 1,99 ^d	-16,23 $\pm$ 1,94 ^c
NBR50/PVC50	15	Min.	-50,36	-58,85	-42,68
		Mak.	-14,56	-30,94	-10,70
		X $\pm$ S.H.	-35,75 $\pm$ 2,25 ^{d,e}	-45 $\pm$ 2,02 ^d	-22,61 $\pm$ 2,05 ^d

^{a, b, c} Aynı kolondaki farklı harfleri taşıyan grup ortalamaları arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir (p<0.05).

4.2.4. Karışımların Yaşlandırmalar Sonrası Hacim Değişimi Ölçümlerine Ait Bulgular

Test plakalarından hacim ölçümleri için hazırlanan numunelerin yaşlandırmalar öncesi ve sonrası hacim ölçüm değişimlerine ait oranlar Tablo 4.9’da yer almaktadır.

Tablo 4.9. Karışımların yağ ve yakıt yaşlandırma sonrası hacim değişimi değerleri (%)

Karışım	n		Yağ Yaşlandırma	Yakıt Yaşlandırma
NBR/PVC- Paracril	15	Min.	0,10	-19,11
		Mak.	4,46	-7,84
		X $\pm$ S.H.	1,92 $\pm$ 0,40 ^a	-11,15 $\pm$ 0,78 ^c
NBR100/PVC0	15	Min.	-4,89	-6,85
		Mak.	-1,30	-3,52
		X $\pm$ S.H.	-3,64 $\pm$ 0,39 ^b	-5,24 $\pm$ 0,28 ^b
NBR90/PVC10	15	Min.	-4,86	-6,25
		Mak.	-2,43	-2,67
		X $\pm$ S.H.	-3,87 $\pm$ 0,25 ^b	-4,59 $\pm$ 0,28 ^b
NBR80/PVC20	15	Min.	-6,82	-5,53
		Mak.	-4,85	-3,06
		X $\pm$ S.H.	-5,65 $\pm$ 1,60 ^c	-4,28 $\pm$ 0,18 ^b
NBR70/PVC30	15	Min.	-7,79	-6,31
		Mak.	-4,80	-2,63
		X $\pm$ S.H.	-6,43 $\pm$ 0,24 ^{c,d}	-4,52 $\pm$ 0,25 ^b
NBR60/PVC40	15	Min.	-7,42	-4,63
		Mak.	-5,85	-1,13
		X $\pm$ S.H.	-6,55 $\pm$ 0,11 ^d	-3,06 $\pm$ 0,33 ^a
NBR50/PVC50	15	Min.	-10,28	-3,08
		Mak.	-3,96	-1,48
		X $\pm$ S.H.	-8,18 $\pm$ 0,34 ^e	-2,33 $\pm$ 0,14 ^a

^{a, b, c} Aynı kolondaki farklı harfleri taşıyan grup ortalamaları arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir (p<0.05).

4.2.5. Karışımlara Uygulanan Yırtılma Dayanımı Testlerine Ait Bulgular

Karışımların yaşlandırma öncesi mekanik özelliklerinin incelenmesine yardımcı bir test olan yırtılma dayanımı testlerine ait değerler Tablo 4.10'da verilmiştir.

Tablo 4.10. Karışımlara ait yırtılma değerleri (N/mm)

Karışım	n		Yırtılma
NBR/PVC-Paracril	15	Min.	9,50
		Mak.	13,50
		$X \pm S.H.$	$11,52 \pm 0,35^d$
NBR100/PVC0	15	Min.	16,54
		Mak.	20,04
		$X \pm S.H.$	$18,30 \pm 0,30^a$
NBR90/PVC10	15	Min.	16,80
		Mak.	22,20
		$X \pm S.H.$	$19,15 \pm 0,38^a$
NBR80/PVC20	15	Min.	15,14
		Mak.	21,74
		$X \pm S.H.$	$16,98 \pm 0,47^b$
NBR70/PVC30	15	Min.	13,61
		Mak.	17,24
		$X \pm S.H.$	$15,05 \pm 0,26^c$
NBR60/PVC40	15	Min.	7,74
		Mak.	11,4
		$X \pm S.H.$	$9,54 \pm 0,31^e$
NBR50/PVC50	15	Min.	5,22
		Mak.	6,23
		$X \pm S.H.$	$5,91 \pm 0,08^f$

^{a, b, c} Aynı kolondaki farklı harfleri taşıyan grup ortalamaları arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir ($p < 0.05$).

4.2.6. Karışımlara Uygulanan Kalıcı Deformasyon Testlerine Ait Bulgular

Karışımlardan hazırlanan disklere uygulanan kalıcı deformasyon test sonuçları Tablo 4.11’de yer almaktadır.

Tablo 4.11. Karışımların kalıcı deformasyon değerleri (%)

Karışım	n		Kalıcı deformasyon
NBR/PVC-Paracril	9	Min.	72,25
		Mak.	85,26
		X $\pm$ S.H.	80,11 $\pm$ 1,09 ^a
NBR100/PVC0	9	Min.	46,41
		Mak.	55,67
		X $\pm$ S.H.	51,59 $\pm$ 1,28 ^e
NBR90/PVC10	9	Min.	47,80
		Mak.	52,66
		X $\pm$ S.H.	49,98 $\pm$ 0,60 ^e
NBR80/PVC20	9	Min.	52,32
		Mak.	60,60
		X $\pm$ S.H.	55,65 $\pm$ 1,21 ^d
NBR70/PVC30	9	Min.	63,13
		Mak.	72,77
		X $\pm$ S.H.	67,88 $\pm$ 0,98 ^c
NBR60/PVC40	9	Min.	71,88
		Mak.	79,10
		X $\pm$ S.H.	76,03 $\pm$ 0,90 ^b
NBR50/PVC50	9	Min.	79,90
		Mak.	84,98
		X $\pm$ S.H.	82,75 $\pm$ 0,62 ^a

a, b, c Aynı kolondaki farklı harfleri taşıyan grup ortalamaları arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir (p<0.05).

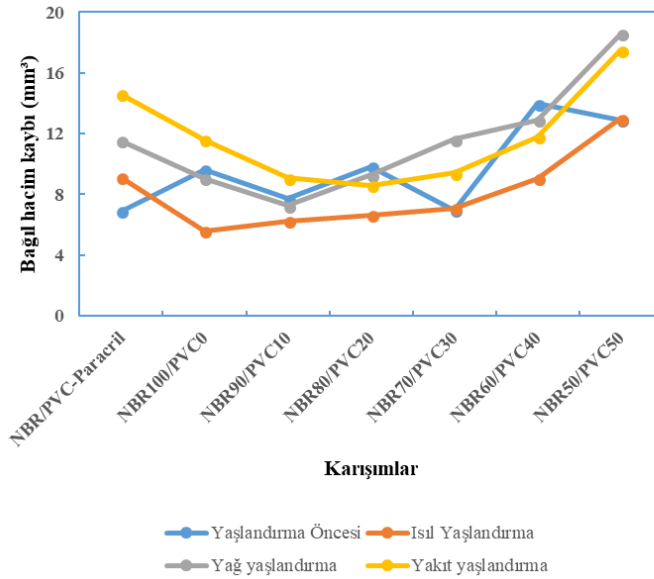
4.2.7. Karışımlara Uygulanan Aşınma Testlerine Ait Bulgular

Dinamik uygulamalar için önem taşıyan aşınma testlerinden elde edilen bağıl hacim kayıp değerleri Tablo 4.12’de verilmiştir. Yaşlandırma öncesi, ısı, yağ ve yakıt yaşlandırma sonrası aşınma testleri uygulanmıştır. Şekil 4.6’da aşınma testi değerlerine ait grafik yer almaktadır.

Tablo 4.12. Yaşlandırma öncesi, yağ ve yakıt yaşlandırma sonrası aşınma testi bağıl hacim kaybı değerleri (mm³)

Karışım	n		Yaşlandırma Öncesi	Isıl Yaşlandırma	Yağ Yaşlandırma	Yakıt Yaşlandırma
NBR/PVC-Paracril	9	Min.	3,85	5,77	9,50	10,91
		Mak.	9,64	11,91	12,90	17,38
		X ± S.H.	6,89 ± 0,71 ^b	9,12 ± 0,65 ^b	11,55 ± 0,32 ^b	14,60 ± 0,70 ^b
NBR100/PVC0	9	Min.	6,15	2,91	4,96	7,33
		Mak.	12,70	10,75	16,19	17,29
		X ± S.H.	9,64 ± 0,77 ^b	5,61 ± 0,81 ^c	9,07 ± 1,30 ^c	11,61 ± 0,91 ^c
NBR90/PVC10	9	Min.	2,49	4,50	5,87	6,42
		Mak.	11,70	7,86	10,40	10,98
		X ± S.H.	7,71 ± 0,93 ^b	6,25 ± 0,40 ^c	7,25 ± 0,46 ^d	9,09 ± 0,54 ^d
NBR80/PVC20	9	Min.	4,25	4,41	7,16	5,28
		Mak.	16,99	8,60	10,57	11,72
		X ± S.H.	9,83 ± 1,31 ^b	6,66 ± 0,46 ^c	9,27 ± 0,36 ^c	8,59 ± 0,59 ^d
NBR70/PVC30	9	Min.	4	5,50	9,43	7,18
		Mak.	9,93	8,74	12,80	11,89
		X ± S.H.	6,98 ± 0,73 ^b	7,09 ± 0,32 ^c	11,63 ± 0,40 ^b	9,42 ± 0,53 ^d
NBR60/PVC40	9	Min.	9,95	7,42	10,47	7,33
		Mak.	18,84	11,46	15,08	14,63
		X ± S.H.	13,99 ± 0,96 ^a	9,05 ± 0,45 ^b	12,90 ± 0,50 ^b	11,78 ± 0,78 ^c
NBR50/PVC50	9	Min.	7,19	9,70	16,65	13,94
		Mak.	21,62	15,72	19,66	18,61
		X ± S.H.	12,90 ± 1,70 ^a	13,00 ± 0,69 ^a	18,59 ± 0,36 ^a	17,50 ± 0,49 ^a

^{a, b, c} Aynı kolondaki farklı harfleri taşıyan grup ortalamaları arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir (p<0.05).



Şekil 4.6. Yaşlandırma öncesi, ısı, yağ ve yakıt yaşlandırma sonrası bağıl hacim kayıp grafiği

4.2.8. Karışımlara Uygulanan Ozon Dayanımı Testlerine Ait Bulgular

Karışımların ozon dayanımının incelenmesi amacıyla uygulanan ozon dayanım testlerine ait test sonrası görüntüler Tablo 4.13-4.15’de verilmiştir. Her karışımdan yapılan 3 tekrara ozon dayanımı testi uygulanmıştır.

Tablo 4.13. NBR/PVC-Paracril, NBR100/PVC0 ve NBR90/PVC10 karışımlarına ait ozon dayanımı testi sonrası görüntüler

Karışımlar	NBR/PVC-Paracril	NBR100/PVC0	NBR90/PVC10
n	3	3	3
Ozon dayanımı testi sonrası numune görüntüleri			

Tablo 4.14. NBR80/PVC20, NBR70/PVC30 ve NBR60/PVC40 karışımlarına ait ozon dayanımı testi sonrası görüntüler

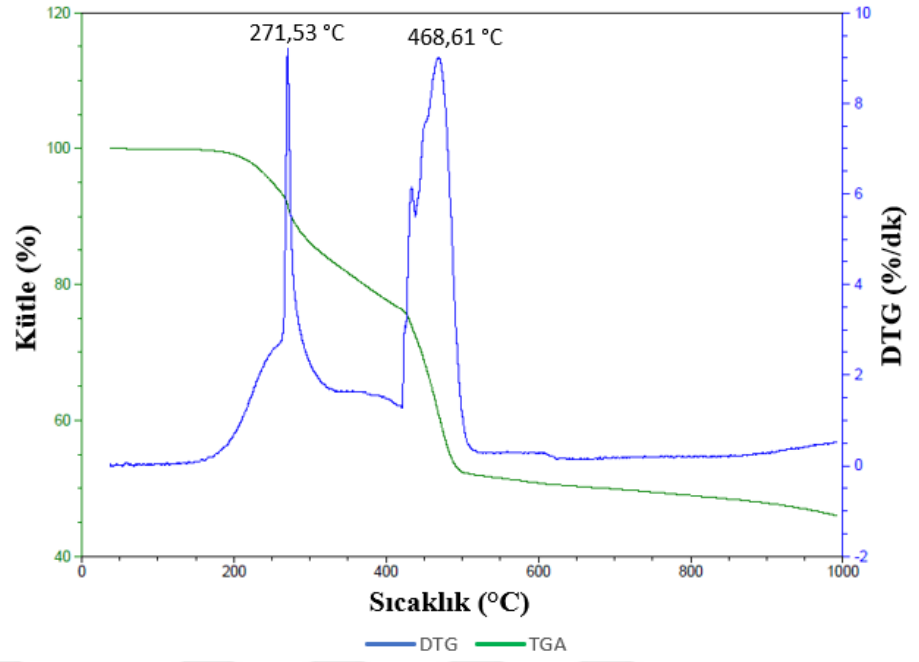
Karışımlar	NBR80/PVC20	NBR70/PVC30	NBR60/PVC40
n	3	3	3
Ozon dayanımı testi sonrası numune görüntüleri			

Tablo 4.15. NBR50/PVC50 karışımına ait ozon dayanımı testi sonrası görüntüler

Karışımlar	NBR50/PVC50		
n	3		
Ozon dayanımı testi sonrası numune görüntüleri			

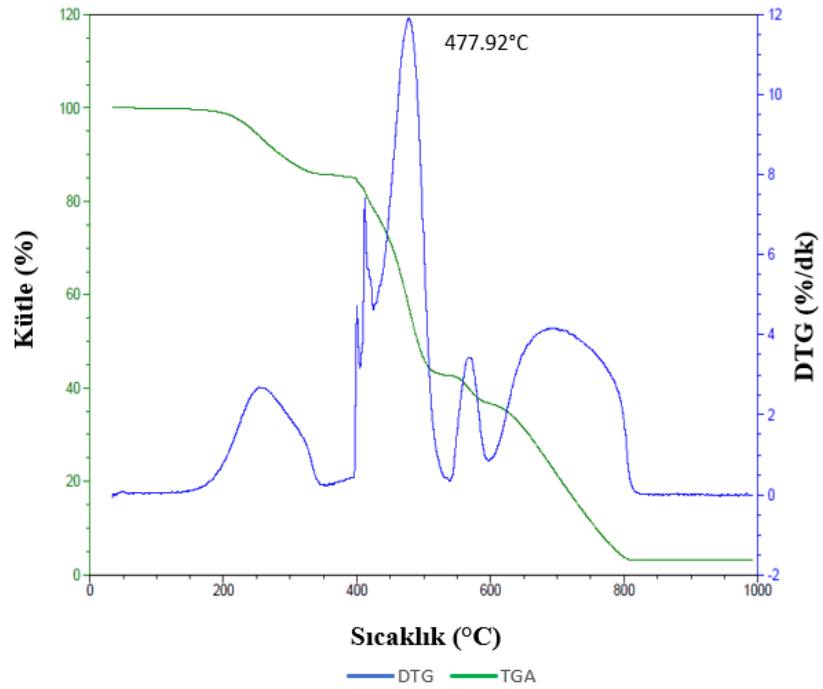
4.2.9. Karışımlara Uygulanan Termogravimetrik Testlere Ait Bulgular

Farklı NBR ve PVC içeriklerine sahip NBR/PVC karışımlarının ve ticari masterbatch kullanımı ile hazırlanan NBR/PVC-Paracril karışımının sıcaklığa bağlı değişimleri Termogravimetrik Analiz (TGA) ile incelenmiştir. Çalışmada hazırlanan tüm karışımlara ait TG-DTG grafikleri Şekil 4.7 – 4.13’de verilmiştir. %10 ve %50 kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık değerleri, DTG eğrisinden elde edilen maksimum bozunma pik değerleri ve kütle kayıp oranları Tablo 4.16’da gösterilmiştir.



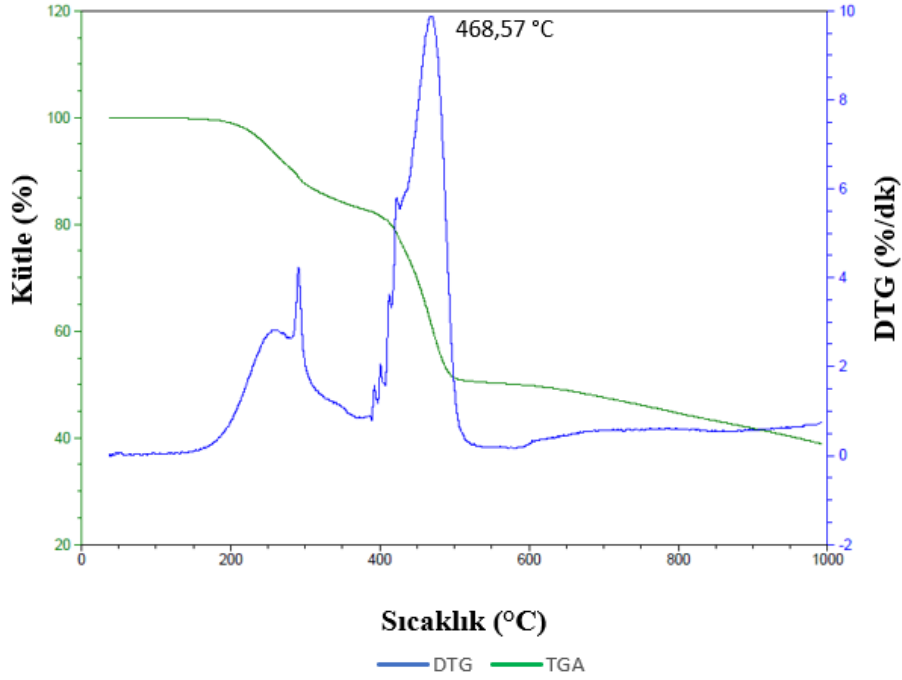
Şekil 4.7. NBR/PVC-Paracril karışımına ait TG-DTG eğrileri

NBR/PVC-Paracril karışımına ait TG-DTG eğrileri incelendiğinde 271,53 °C ve 468,61 °C olarak iki tane maksimum bozunma sıcaklığı bulunduğu görülmektedir (Şekil 4.7). NBR/PVC-Paracril karışımı 275,51 °C’de %10 oranında, 688,23 °C’de ise %50 oranında kütle kaybına uğramıştır. Analiz sonundaki toplam kütle kaybın %54,02 olarak hesaplanmıştır (Tablo 4.16).



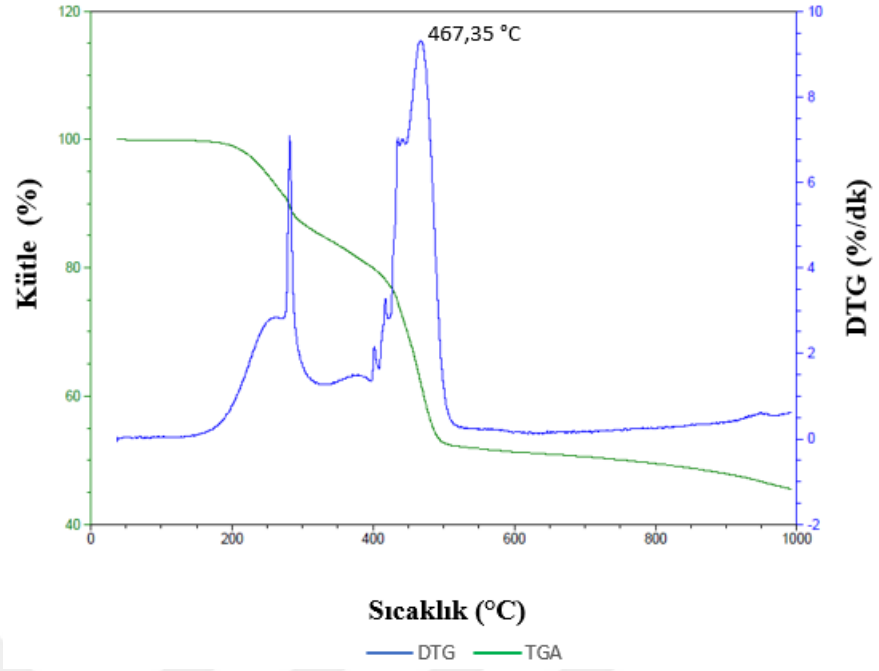
Şekil 4.8.NBR100/PVC0 karışımına ait TG-DTG eğrileri

%100 NBR kauçuğa sahip karışımın DTG eğrisinden majör bozunma sıcaklık değeri 477,92 °C olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.8). Karışımın %10 ve %50 kütle kaybına uğradığı sıcaklık değerleri sırasıyla 285,84 °C ve 490,56 °C olarak bulunmuştur. Analiz sonucunda karışım, %96,84 kütle kaybına uğramıştır (Tablo 4.16).



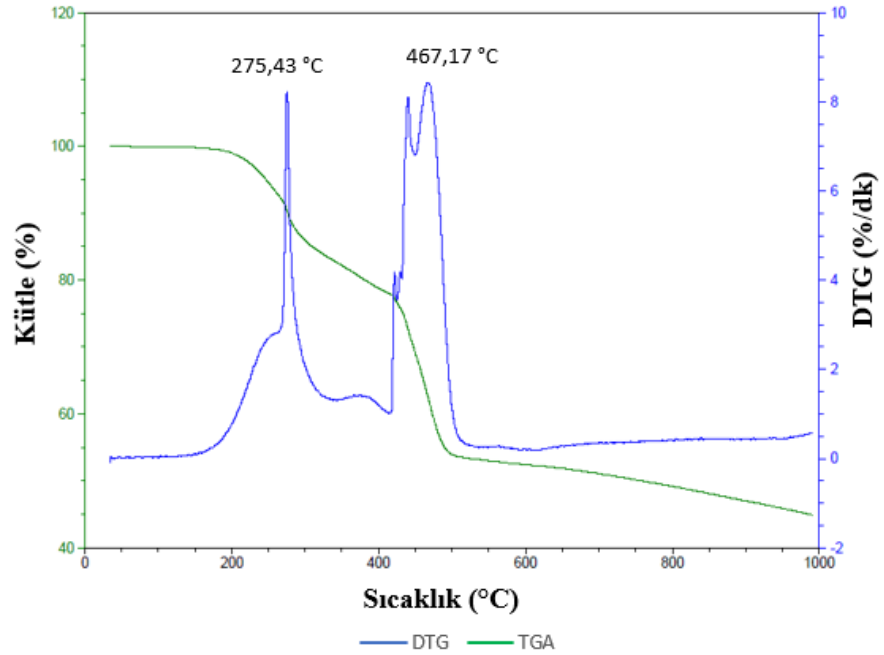
Şekil 4.9. NBR90/PVC10 karışımına ait TG-DTG eğrileri

NBR90/PVC10 karışımına ait TG-DTG grafiği incelendiğinde major bozunma sıcaklığı 468,57 °C olarak saptanmıştır (Şekil 4.9). 283,65 °C sıcaklıkta %10 kütle kaybına uğrayan NBR90/PVC10 karışımı, 581,22 °C sıcaklıkta %50 kütle kaybına uğramıştır. Karışım %61,17 oranında kütle kaybına analiz sonunda ulaşmıştır (Tablo 4.16).



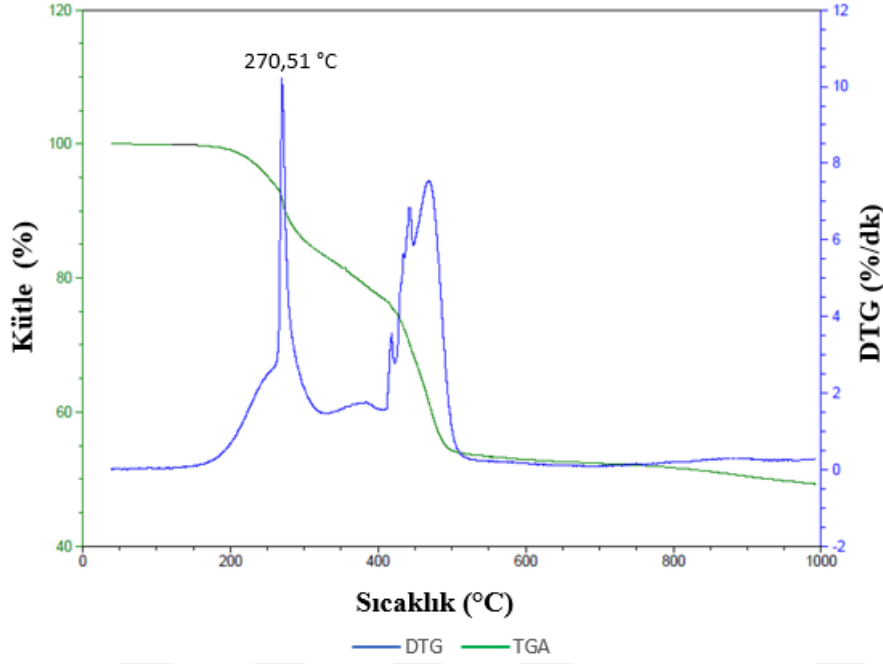
Şekil 4.10. NBR80/PVC20 karışımına ait TG-DTG eğrileri

80/20 NBR/PVC oranındaki karışımın DTG eğrisinden maksimum bozunma sıcaklık değeri 467,35 °C olarak belirlenmiştir (Şekil 4.10). Karışım 281,21 °C’de %10 oranında, 756,15 °C’de ise %50 oranında kütle kaybına uğramıştır. Analiz sonunda %54,53 kütle kaybı olduğu hesaplanmıştır (Tablo 4.16).



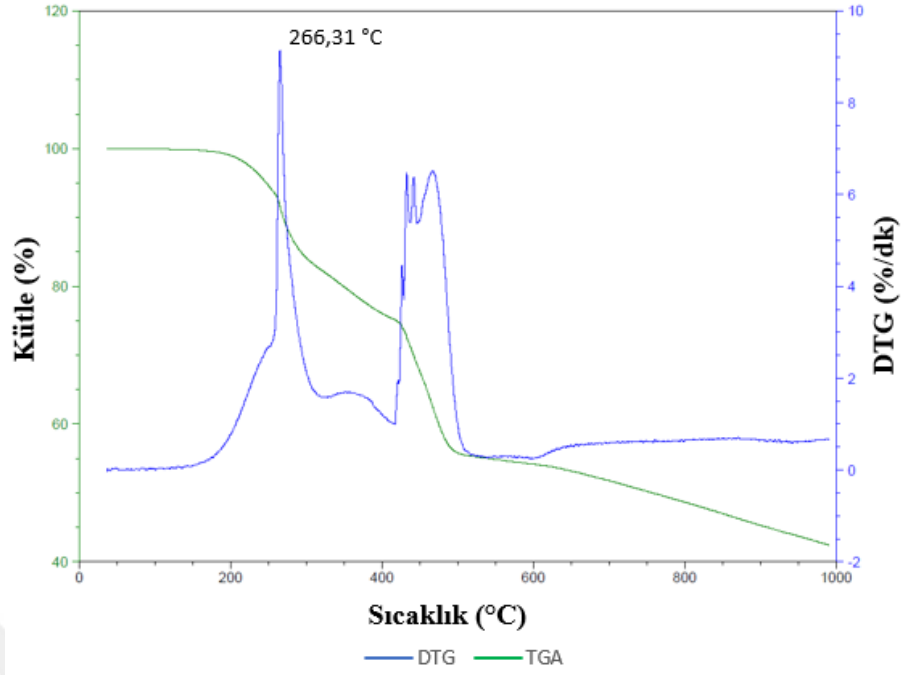
Şekil 4.11. NBR70/PVC30 karışımına ait TG-DTG eğrileri

Şekil 4.11'deki NBR70/PVC30 karışımına ait TGA ve DTG eğrileri incelendiğinde 275,43°C ve 467,17°C'de iki major pik tespit edilmiştir. 276,18°C sıcaklıkta %10 kütle kaybına uğrayan NBR70/PVC30 karışımının, 758,07°C sıcaklıkta %50 ve analiz sonunda %55,14 oranında kütle kaybına uğradığı Tablo 4.16'dan anlaşılmaktadır.



Şekil 4.12.NBR60/PVC40 karışımına ait TG-DTG eğrileri

PVC içeriği %40 olan NBR60/PVC40 karışımının DTG eğrisinin yer aldığı Şekil 4.12'de major bozunma sıcaklık değeri 270,51°C olarak görülmektedir. Karışımın %10 ve %50 kütle kaybına uğradığı sıcaklık değerleri sırasıyla 274,25°C ve 931,23°C olarak tespit edilmiştir. Analiz sonunda ise %50,57 kütle kaybına ulaşılmıştır (Tablo 4.16).



Şekil 4.13. NBR50/PVC50 karışımına ait TG-DTG eğrileri

NBR50/PVC50 karışımına ait Şekil 4.13’de verilmiş olan DTG eğrisi üzerindeki majör pikin 266,31°C’de ortaya çıkmış olduğu saptanmıştır. Karışımın %10 ve %50 kütle kaybına uğradığı sıcaklık değerlerinin sırasıyla 269,55°C ve 757,56°C olduğu ve analiz sonunda karışımın toplam kütle kaybının %57,59 olduğu Tablo 4.16’da görülmektedir.

Tablo 4.16. Karışımlara uygulanan TGA değerlerine ilişkin bulgular

Karışımlar	%10 Kütle Kaybı Sıcaklığı (°C)	%50 Kütle Kaybı Sıcaklığı (°C)	DTG max (°C)	Toplam Kütle Kaybı (%)
NBR/PVC-PARACRİL	275,51	688,23	468,61	54,02
NBR100/PVC0	285,84	490,56	447,92	96,84
NBR90/PVC10	283,65	581,32	468,57	61,17
NBR80/PVC20	281,21	756,15	467,35	54,53
NBR70/PVC30	276,18	758,07	467,17	55,14
NBR60/PVC40	274,25	931,23	270,51	50,57
NBR50/PVC50	269,55	757,56	266,31	57,59

5. GENEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Ozon dayanımına sahip PVC (Polivinil klorür)/NBR (Akrilonitril bütadien) kauçuk karışımlarının mekanik özelliklerinin geliştirilmesi çalışmanın esas amacını oluşturmaktadır. Ticari masterbatch kauçuk karışımı olarak piyasada bulunan Paracril OZO 728M60 ile hazırlanan karışımlara eşdeğer, belirli oranda yerli sermaye ile üretilen PVC/NBR karışımı ile üretim sağlanarak farklı sanayi kollarındaki ihtiyacı karşılamak, yeni pazar oluşumunu sağlamak ve ülkemiz katma değerine katkı sağlamak çalışmanın bir diğer amacını oluşturmaktadır.

Karışımların reolojik, mekanik ve termal özelliklerini araştırmak amacıyla bazı testler ve analizler uygulanmıştır. Mekanik testler yaşlandırma öncesi, ısı, yağ ve yakıt yaşlandırması sonrası olarak gerçekleştirilmiştir. Ozon dayanımlarının belirlenmesi amacı ile ozon dayanımı testi uygulanmıştır.

Minimum viskozite ve tork değerini veren M_L değeri, karışımın ekstrüzyon işlemi ve kalıptaki akış özellikleri hakkında bilgi vermektedir. Bu noktada henüz çapraz bağlar oluşmamıştır ve karışım elastik özelliklerden çok plastik özelliklere sahiptir. Düşük minimum viskozite değeri, kolay ve hızlı akış anlamına gelirken, yüksek minimum viskozite değeri ise tam tersi olarak yorumlanmaktadır. Ekstrüzyon kalıp çıkışındaki şişmenin, düşük M_L değerine sahip karışımlarda daha yüksek olacağı söylenebilir. Aynı zamanda henüz çapraz bağlanma gerçekleşmediğinden M_L değeri, malzemenin sertliği hakkında da bilgi vermektedir. Minimum tork değerindeki düşüş matrisin yumuşamasından kaynaklanmaktadır (Bakiler, 2012).

Tablo 4.1’de verilmiş olan reometre değerleri ve Şekil 4.1’e göre en yüksek M_L değerine sahip karışımın NBR100/PVC0 karışımı olduğu görülmektedir. M_L değerlerine göre azalan sıralama şu şekilde verilebilir; NBR100/PVC0, NBR/PVC-Paracril, NBR80/PVC20, NBR90/PVC10, NBR50/PVC50, NBR60/PVC40, NBR70/PVC30. Bu durumda en düşük M_L oranına sahip olan NBR70/PVC30 karışımının ekstrüzyon akışının en hızlı ve kolay, kalıp çıkış şişmesinin ve sertlik değerinin en düşük olacağı anlaşılmaktadır. Bununla birlikte, artan PVC oranına göre bir genelleme yapılamamaktadır (Şekil 4.1). Aynı tip karıştırıcıda ve aynı uyumlaştırıcı kimyasalların eklemesi ile üretilen NBR50/PVC50 karışımlarının genel olarak NBR70/PVC30 karışımlarından daha yüksek M_L değerine sahip olduğu ve dolayısıyla daha yüksek sertlik değerine sahip olacağı belirlenmiştir (Tablo 4.1). Bahsedilen karışımlardaki TMTD kükürt

donörü phr değeri değişikliği, vulkanizasyon öncesi bir değer olan M_L değerini etkilememiştir (Shokri et al., 2006).

Reometre testi neticesinde elde edilen diğer bir veri olan M_H değeri, %100 kurlenmenin gerçekleştiği andaki tork değeri olan maksimum tork değerini ifade etmektedir. Tüm çapraz bağlar bu noktada oluşur ve malzeme tamamen elastik özelliğe sahiptir. Daha fazla çapraz bağ oluşturma yeteneğine sahip polimer matrisine sahip olan karışımın maksimum tork değeri daha yüksek olmaktadır. Yüksek M_H değerine sahip karışım daha yüksek sertlik değerine sahip olmaktadır (Bakiler, 2012). Sertlik değerinin birinci dereceden dolgu maddesi ve plastikleştirici oranı ile ilişkili olması sebebiyle yüksek M_H değeri direkt olarak yüksek sertlik olarak yorumlanamaz (Erkek, 2007).

Karışımlara ait M_H değerleri incelendiğinde, en yüksek değer NBR80/PVC20 ve en düşük değerin NBR/PVC-Paracril karışımına ait olduğu tespit edilmiştir (Tablo 4.1 ve Şekil 4.1). Bu verilere bağlı olarak en fazla çapraz bağa sahip karışımın NBR80/PVC20 olduğu yorumu yapılabilmektedir. PVC içeriğinin karışımlardaki artışına bağlı olarak M_H değerinde anlamlı bir artış veya azalış gözlemlenmemiştir (Tablo 4.1). Reometre testi neticesinde %50 PVC oranına sahip karışım, %30 PVC içeren karışıma oranla daha yüksek M_H değeri tespit edilmiştir. Shokri ve arkadaşlarının 2006 yılında yapmış olduğu çalışmada ulaşılan sonucun aksine, %50 PVC içeriğine sahip karışımın, %30 PVC içeriğine sahip karışımdan daha düşük maksimum tork değerine sahip olduğu bulunmuştur. Literatürde yer alan bu durum, kükürt donörü olan, vulkanizasyonun verimliliğini artırma özelliğine sahip TMTD kimyasalının, %50 PVC oranına sahip karışım, daha düşük phr oranında kullanılmış olması ile açıklanabilmektedir (Rodgers, 2004).

Skorç süresini ifade eden t_{s2} değeri, pişim sıcaklığında kurlenme durumunun minimum tork biriminden iki tork birimi üzerine çıkması için gereken süredir. Bu noktada plastik özellik gösteren malzeme elastik özellik kazanmaya başlar. Kısa skorç süresine sahip malzemeler ekstrüzyon prosesinde risk oluşturur. Çünkü vulkanizasyon öncesi skorç süresine yaklaşımdan yarı mamule şekil verilmesi gerekmektedir. Ekstrüzyonda az sayıda çapraz bağ oluşumu bile, malzemeye gerekli şekli vermekte ve yüzeyde problemler yaratabilmektedir. Uzun skorç süreleri ise yeterli çapraz bağ yoğunluğu oluşmama sebebi ile tercih edilmemektedir. Bu durum malzemenin fiziksel özelliklerinde zayıflık yaratmakta ve bitmiş ürünün istenilen elastikiyette olmamasına sebep olabilmektedir. Proses

ihtiyaçları göz önüne alınarak optimum skorç süresi elde edilmesi amaçlanmalıdır (Bakiler, 2012).

t_{s2} değerleri Tablo 4.1’de ve t_{s2} değer değişim grafiği Şekil 4.2’de verilmiştir. NBR90/PVC10, NBR80/PVC20, NBR70/PVC30, NBR60/PVC40 ve NBR50/PVC50 formülüne sahip karışımların reometre testleri sonucu t_{s2} verileri ve grafiği incelendiğinde PVC oranının %10’dan başlayarak %50 oranına kadar artması ile t_{s2} değeri azalmaktadır. Bir diğer deyiş ile skorç süreleri kısalmaktadır. Bu veriler, aynı karışım cihazında ve aynı uyumluluk ajanı ile hazırlanmış NBR50/PVC50 karışımının, NBR70/PVC30 karışımından daha yüksek t_{s2} değerine sahip olduğunun gösterildiği literatür kaynağı ile uyumludur. Literatürde araştırılan karışımlarda, vulkanizasyon hızlandırıcı ajan TMTD phr değerinin %30 PVC içeren karışımda daha yüksek olması da t_{s2} süresinin kısalmasını etkilemiştir (Rodgers, 2004; Shokri et al., 2005). NBR100/PVC0 ile NBR80/PVC20 karışımlarının skorç süreleri yaklaşık olarak aynıdır. En uzun skorç süresi NBR/PVC-Paracril ticari masterbatch kullanılan karışımda gözlemlenmiştir. Ekstrüzyon prosesinde optimum skorç süresinin önemli olduğu göz önüne alınarak, karışımlar içerisinde en uygun t_{s2} değerine NBR100/PVC0 ve NBR80/PVC20 karışımlarının sahip olduğu yorumu yapılabilmektedir.

t_{90} değeri, optimum pişim süresinin %90’ına ulaşmak için gereken süredir. t_{90} , genellikle fiziksel özelliklerin en optimal sonuçlara ulaştığı kür durumudur. Pişme prosesi t_{90} değerinden az sürede tamamlandığında, yeterli çapraz bağ oluşumu gerçekleşemez ve pişim tamamlanmaz. Bu durum bitmiş üründe şekil bozuklukları ve fiziksel özelliklerde zayıflık problemlerine yol açabilir. Bu durumun aksine t_{90} süresinden fazla pişim yapılması durumunda sert ve kırılgan bitmiş ürün elde edilir. Kauçuk malzemeler, herhangi bir pişim işleminden çıkarıldıktan sonra zaman içerisinde %10’luk eksik kalan pişimi tamamlarlar. Bu sebeple t_{90} değeri pişim süresi olarak yeterlidir (Bakiler, 2012).

Tablo 4.1 ve Şekil 4.2 incelendiğinde, en düşük t_{90} değerine sahip NBR/PVC-Paracril denemesini NBR100/PVC0 denemesinin takip ettiği saptanmıştır. PVC oranının %0’dan %10’a ve %30’dan %40 ve %50’ye yükselmesi ile t_{90} değerinde yüksek artışlar gözlemlenmiştir (Şekil 4.2). Bu artışlar ile vulkanizasyon hızı ve çapraz bağ yoğunluğunun arttığı anlaşılmaktadır. NBR90/PVC10, NBR80/PVC20 ve NBR70/PVC30 karışımlarını optimum pişim süreleri aynıdır, bu karışımlarda PVC oranının artışı t_{90} değerini etkilememiştir. %50 oranında PVC içeren karışımın, NBR/PVC-Paracril karışımına oranla daha

uzun pişim süresinde işlenmesi gerekmektedir. Aynı karıştırıcı ve aynı uyumlaştırıcı maddesine sahip olan karışımlarla yapılan literatür araştırmasında, PVC oranının artması ile pişim süresinin arttığı belirlenmiştir. Literatüre ait karışımlarda, PVC oranı artması ile kükürt donörü TMTD malzemesinin phr değerinin yükselmesi pişim sürelerinin azalmasını desteklemiştir (Rodgers, 2004; Shokri et al., 2006).

Kauçuk karışımlarının metre gramajlarının belirlenmesi ve maliyet hesaplaması için yoğunluk değeri önemlidir (Erkek, 2007). Daha düşük yoğunluğa sahip olan aynı tip karışımlara ait maliyet daha ucuz olmaktadır.

Tablo 4.2’de verilmiş olan yoğunluk testleri incelenmiş, karışım içerisindeki PVC içeriğinin artmasına bağlı olarak yoğunluk değerinin arttığı gözlemlenmiştir ($p<0.05$). Ticari masterbatch ile üretilen NBR/PVC-Paracril karışımı ise yaklaşık olarak NBR80/PVC20 karışımı ile aynı değere sahiptir. Yoğunluğa bağlı olarak en pahalı karışımın NBR50/PVC50 karışımı olduğu görülse de maliyet hesabında NBR kauçuğun PVC karışımından daha pahalı olduğu da göz önünde bulundurulmalıdır.

Kauçuk karışımlarının sertlik değeri, belirli bir yük altında, belirli boyutlardaki bir iğnenin yüzeye temasına karşı direnci olarak tanımlanmaktadır (Nagdi, 1993).

Kauçuk karışımlarının yaşlandırma öncesi sertlik değerleri PVC oranının artışına bağlı olarak artış göstermektedir (Tablo 4.3) ($p<0.05$). Bu durum literatürde bulunan farklı oranda NBR/PVC içeren kauçuk karışımlarına ait çalışmalarda elde edilen sonuçlar ile uyumludur (Gheno et al., 2009; Shokri et al., 2005; Huang et al., 2007). NBR/PVC karışımlarında PVC içeriği sertlik değerine pozitif olarak etki yapmaktadır (Savran, 2002). Sertlik değerinin artışı doğrultusunda %30 PVC oranına sahip NBR70/PVC30 karışımından sonra ticari masterbatch ile hazırlanan NBR/PVC-Paracril karışımı gelmektedir. Çalışmada amaçlanan 70 ± 5 Shore A sertlik aralığına NBR70/PVC30, NBR60/PVC40 ve NBR/PVC-Paracril karışımları uymaktadır. Tüm karışımların yaşlandırmalar sonrası sertlik değerlerinde artış gözlemlenmiştir.

Hava sirkülasyonlu etüvlerde gerçekleştirilen ısı yaşlandırma sonrası sertlik değerlerindeki en yüksek değişim NBR100/PVC0, en az değişim NBR50/PVC50 karışımında gözlemlenmiştir (Tablo 4.4 ve Şekil 4.3). En yüksek değişim değerine

sahip karışımın ısıtılma yaşılandırma dan en çok etkilenen karışım olduğu yorumu yapılabilir. NBR/PVC-Paracril karışımının sertlik değışimi, NBR100/PVC0, NBR90/PVC10, NBR80/PVC20, NBR70/PVC30 karışım larından düşüktür. Bu da NBR/PVC-Paracril karışımının ısıtılma yaşılandırma dan bahsedilen karışım larına nazaran daha az etkilendiğini göstermektedir. Karışım lardaki PVC oranı arttıkça sertlik değeri nin ısıtılma yaşılandırma dan daha az etkilendiği görülmektedir ($p < 0.05$).

Yağ ile yaşılandırma sonrası en yüksek sertlik değışiminin NBR90/PVC10 karışımına ait olduğu Tablo 4.4 ve Şekil 4.3’de görülmektedir. PVC oranında %20’den %50 oranına doğru artış ile yağ yaşılandırma sonrası sertlik değışimi azalmaktadır. Yağ yaşılandırma sonrası en düşük sertlik değışimine NBR/PVC-Paracril karışımı sahiptir. Başka bir deyiş ile sertlik değışimi açısından yağ yaşılandırma sına en dayanıklı karışım NBR/PVC-Paracril karışımıdır.

En yüksek sertlik değışimi yağ ile yaşılandırma sonrasında olduğu gibi yakıt ile yaşılandırma sonrasında da NBR90/PVC10 karışımına aittir (Tablo 4.4 ve Şekil 4.3). Yakıt ile yaşılandırma sonrası sertlik değışiminin azalan değeri sıralaması; NBR90/PVC10, NBR100/PVC0, NBR/PVC-Paracril, NBR80/PVC20, NBR70/PVC30, NBR60/PVC40 ve NBR50/PVC50 şeklindedir. Sertlik değeri bakımında yakıt yaşılandırma sına en dayanıklı karışım, en düşük değışim değeri ne sahip olan NBR50/PVC50 karışımıdır.

Kauçuk karışım larında istenilen mekanik özellikler malzemenin kullanım amacı ve alanına göre ilgili standartlara bağılı olarak farklılık göstermektedir. Kauçuk karışım larına ait test plakalarından kesilen S2 papyon numunelerine uygulanan çekme dayanımı ve kopma anındaki uzama testlerine ait değeri ler Tablo 4.5 ve Tablo 4.6’da verilmiştir.

Tablo 4.5 incelendiğinde en düşük çekme dayanımına sahip karışımın NBR/PVC-Paracril karışımı olduğu görülmektedir. Çekme dayanımı, bir numunenin gerilerek kopması için gerekli olan kuvvet veya stres değeri ni vermektedir (Nagdi, 1993). PVC oranının %0’dan %20 değeri ne kadar artışına bağılı olarak çekme dayanımı artmış ancak %30 PVC içeriğine sahip karışım da düşüş yaşanmıştır. %30’dan %50 PVC oranına artış sırasında çekme dayanımı değeri nde artış görülmüştür. PVC içeriği artışına bağılı olarak çekme dayanımında sürekli bir artış gözlenmemiştir. Çekme dayanımı sonuçlarının literatürlerle uyumlu olduğu tespit edilmiştir (Gheno et al., 2009; Ismail et. al, 2004a; 2004b, Shokri et al., 2005). Tüm karışım larına ait yaşılandırma öncesi çekme dayanımı

değerleri SAE J30 R6 (2012) standardında belirtilen minimum 8 MPa (N/mm²) isteğini karşılamaktadır.

Isıl yaşlandırma sonrası çekme dayanım değerlerinin yer aldığı Tablo 4.5 ve Şekil 4.4 incelendiğinde, en düşük çekme dayanımı değerinin NBR80/PVC20 karışımına ve en yüksek çekme dayanımı değerinin NBR50/PVC50 karışımına ait olduğu belirlenmiştir. Isıl yaşlandırma sonrası ile yaşlandırma öncesi çekme dayanımı değerleri arasındaki en yüksek değişim oranı NBR/PVC-Paracil, en düşük değişim oranı ise NBR80/PVC20 karışımında tespit edilmiştir (Tablo 4.6). SAE J30 R6 (2012) standardında belirtilen maksimum -%20 değişim oranına göre tüm karışımların ısıl yaşlandırma sonrası çekme dayanım değişimleri uygundur.

Yağ ile yaşlandırma sonrası en düşük çekme dayanımı değerine sahip karışım NBR/PVC-Paracril ve en yüksek çekme dayanımı değerine sahip karışım NBR/PVC50'dir (Tablo 4.5). Yağ ile yaşlandırma sonrasında, PVC oranı artışına bağlı olarak genel olarak artma eğilimi gösteren çekme dayanımı sonuçlarında artma eğilimini NBR80/PVC20 sonuçları bozmaktadır. Isıl yaşlandırma testlerinde olduğu gibi esas kriter yağ ile yaşlandırma sonrası çekme dayanımı değişimidir. Düşük değişim oranı, malzemenin yaşlandırmaya kadar ne kadar çok dayanıklı olduğunu göstermektedir. Tablo 4.6'daki verilere bağlı olarak NBR80/PVC20 karışımı, çekme dayanımı özelliği açısından yağ yaşlandırma testine en dayanıklı malzemedir. En yüksek değişim oranı NBR50/PVC50 karışımında gözlemlenmiştir (Şekil 4.4). %0 ile %20 PVC oranı arasındaki artışta, yağ ile yaşlandırma sonrası çekme dayanımı değişimi azalmıştır. %20 PVC oranı sonrasında %50 oranına doğru değişim değerinde artış görülmüştür. Maksimum -%40 değişim istenilen SAE J30 R6 (2012) standardına, tüm karışımlara ait yağ ile yaşlandırma sonrası çekme dayanımı değişim oranları uygun olarak görülmektedir.

Yakıt yaşlandırma sonrası çekme dayanımı değerleri içerisinde en yüksek değere NBR70/PVC30 ve en düşük değere NBR100/PVC0 karışımının sahip olduğu Tablo 4.5'de verilen değerler ve Şekil 4.4'teki grafik doğrultusunda gözlemlenmiştir. Diğer yaşlandırma testlerinde olduğu gibi yakıt yaşlandırma sonrası en önemli değer değişim oranı değeridir. Çekme dayanımı bakımından yakıt yaşlandırmasına azalan dayanıklılık derecesine göre şu şekilde sıralanabilir; NBR/PVC-Paracril, NBR70/PVC30, NBR60/PVC40, NBR100/PVC0, NBR90/PVC0, NBR50/PVC50 ve NBR80/PVC20 (Şekil 4.4). Tüm karışımlar, SAE J30 R6 (2012) standardına göre yakıt ile yaşlandırma sonrası çekme

dayanımı değişimi için kabul edilebilir maksimum -%45 değişim oranının altındadır.

Kopma uzaması değeri, bir numunenin kopma anındaki uzama miktarını vermektedir (Nagdi, 1993). Tablo 4.7’de verilen kopma anındaki uzama değerlerinden PVC içeriğinin artmasına bağlı olarak kopma anındaki uzama değerinin anlamlı bir şekilde azaldığı tespit edilmiştir ($p < 0.05$) (Savran, 2002). Bu durumun sebebi uygulanan gerilimlerin esas olarak belirli molekül zincirlerinde (C-C, C-H ve C-Cl) yoğunlaşması ve C-S ve S-S bağlarının ise küçük bir gerilim fraksiyonuna maruz kalmasıdır. Gerilimlerin çok yoğun olduğu bağlarda kopmalar başlar (Al Mosawi et al., 2019). Karışımlara ait sertlik değerleri ile kopma uzaması değerleri ters orantılıdır (Shokri et al., 2006). PVC/NBR-Paracril karışımına ait kopma uzaması değeri %30 ile %40 oranında PVC içeren karışım değerlerinin arasındadır. En düşük kopma uzama değerine NBR50/PVC50 karışımı sahiptir. Kopma uzaması değeri PVC oranı ile ters orantılıdır (İsmail et al., 2004a; Shokri et al., 2005; Huang et al., 2007; Gheno et al., 2009; Al Mosawi et al., 2019). Bu çalışmada elde edilen kopma uzaması sonuçları da literatürler ile uyumludur. Tüm kopma uzaması sonuçları, SAE J30 R6 (2012) standardında verilen yaşlandırma öncesi kopma uzaması sınır değeri olan minimum %200 değerinin üzerindedir.

Yaşlandırma öncesi gözlenen kopma uzaması azalış eğilimine benzer şekilde PVC oranı artışı ile ısıl yaşlandırma sonrası kopma uzaması değerlerinde azalma görülmektedir (Tablo 4.7). NBR/PVC-Paracil karışımına ait kopma uzaması değeri NBR70/PVC30 ile NBR60/PVC40 karışımlarının kopma uzaması değerleri arasında yer almaktadır. Kopma uzama değerlerine ısıl yaşlandırmanın etkisi Tablo 4.8’de verilen değişim oranlarına göre yorumlanabilmektedir. Isıl yaşlandırma sonrası kopma uzamasındaki en yüksek değişim oranı NBR60/PVC40 karışımında ve en düşük değişim oranı ise NBR100/PVC0 karışımında görülmüştür (Şekil 4.5). Kopma uzaması özelliği açısından ısıl yaşlandırma dayanımı en yüksek olan karışım NBR100/PVC0 karışımıdır. SAE J30 R6 (2012) standardına göre ısıl yaşlandırma sonrası maksimum -%50 değişim kabul edilmektedir ve tüm karışımlar bu kabul edilebilir sınır değerinin altındadır.

Yağ ile yaşlandırma sonrası kopma uzaması değerleri incelendiğinde ısıl yaşlandırma sonrası değerlere benzer şekilde PVC oranı artışının yağ yaşlandırması sonrası kopma uzaması değerlerine azalan yönde etki ettiği tespit edilmiştir (Tablo 4.7). %20 ile %30 PVC oranı içeren karışımların kopma uzaması

değerleri arasında ticari masterbatch ile üretilen NBR/PVC-Paracril karışımının kopma uzaması değerleri yer almaktadır. Tablo 4.8’de verilen yağ ile yaşlandırma sonrası kopma uzaması değişimleri incelendiğinde, PVC içeriği artışı ile kopma uzaması değişimi artmaktadır. NBR/PVC-Paracril karışımı, yağ ile yaşlandırma sonrası en yüksek kopma uzaması değişimine sahiptir (Şekil 4.5). NBR100/PVC0, NBR90/PVC10 ve NBR80/PVC20 karışımlarına ait kopma uzaması değişim değerleri SAE J30 R6 (2012) standardında yağ ile yaşlandırma sonrası kopma uzaması değişimi için belirtilen maksimum -%40 sınır değerleri içerisinde kalmaktadır.

PVC oranı arttıkça yakıt ile yaşlandırma sonrası kopma uzaması değerlerinin düştüğü Tablo 4.7’de gözlenmektedir. Isıl ve yağ ile yaşlandırma sonrası kopma uzaması değerlerine benzer şekilde yakıt ile yaşlandırma sonrasında da NBR/PVC-Paracril karışımının kopma uzaması değeri %30 ile %40 PVC içeriğine sahip karışımların kopma uzaması değerleri arasında yer almaktadır. Yakıt ile yaşlandırma sonrası kopma uzaması değişimleri Tablo 4.8’deki verilere göre değerlendirilmiştir. Yakıt ile yaşlandırma sonrası kopma uzaması değişim değerlerinde genel olarak NBR oranının azalışına bağlı olarak artan değişim olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.5). Isıl ve yağ ile yaşlandırma sonrası elde edilen kopma uzaması değişimi verilerine benzer olarak yakıt ile yaşlandırma sonrası kopma uzaması değişiminin en düşük değeri NBR100/PVC0 karışımında gözlemlenmiştir. Tüm karışımların SAE J30 R6 (2012) standardına bağlı olarak yakıt ile yaşlandırma sonrası kopma uzaması değişimi maksimum -%45 sınır değerinin altındadır.

Yağ dayanımı istenilen kullanım alanlarında yağ ile yaşlandırma sonrası hacim değişimi değerleri de incelenmektedir. Tablo 4.9’daki yağ ile yaşlandırma sonrası hacim değişimleri incelendiğinde, karışımdaki PVC oranının artışı ile hacim değişiminin arttığı belirlenmiştir. NBR/PVC-Paracril karışımının ise diğer karışımlardan farklı olarak yüksek şişme eğilimi göstermiş olduğu tespit edilmiştir. Buna göre, en düşük hacim değişimine sahip karışım NBR/PVC-Paracril ve küçülme davranışı göstererek hacimde azalma değişimi gözlenen en yüksek hacim değişimi farkına sahip karışım NBR50/PVC50 karışımıdır (Tablo 4.9). Yapılan literatür incelemelerinde karışımlardaki PVC oranının artışı ile yağ ile yaşlandırma sonrası hacim değişim oranlarında azalma görüldüğü tespit edilmiştir (İsmail et al., 2004a; 2004b). Ancak, incelenen çalışmalarda yağ ile yaşlandırma testlerinin oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş olduğu göz önünde bulundurulmalıdır. Bu çalışmada ise yağ ile yaşlandırma testinin 100 °C sıcaklıkta

yapılmasına bağılı olarak sıcak yağ yaşlandırmasının oda koşulunda yapılan yağ yaşlandırmasına göre zıt bir davranış izlediğı görülmüştür. SAE J30 R6 (2012) standardına göre NBR/PVC-Paracril, NBR100/PVC0 ve NBR90/PVC10 karışımlarının yağ ile yaşlandırma sonrası hacim değışimi değeri uygun bulunmuştur.

Kauçuk malzemelerin yakıt ile temas ettiğı genel kullanım alanı yakıt hortumlarıdır. Bu hortumlarda malzemenin yakıt yaşlandırmasına dayanıklı olması beklenmekte ve standartlarda yaşlandırma sonrası hacim değışimi değerdendirmeleri yer almaktadır (SAE J30, 2012). NBR/PVC karışımlarında PVC oranı artışının oda koşullarında gerçekleşen yakıt (%50 toluen, %50 izooktan) yaşlandırma sonrası hacim değışimi değeri olumlu yönde etkilediğı Tablo 4.9'da görülmektedir. Hacim değışimi davranış açısından yakıt yaşlandırma testinde en fazla hacim değışimi NBR/PVC-Paracril karışımında gözlemlenmiştir. Yakıt yaşlandırmasından hacim değışimi olarak en az etkilenen NBR50/PVC50 karışımıdır. Başka bir deyiş ile karışımlar arasındaki en yüksek ara yüzey yapışmasına ve NBR/PVC'nin iyi karışma özelliğine sahip olan karışım NBR50/PVC50 karışımıdır (Shokri et al., 2006). Yakıt ile yaşlandırma sonrası hacim değışimi değeri literatür ile uyumlu bulunmuştur (Shokri et al., 2006). Çalışmada hazırlanan karışımlar SAE J30 R6 (2012) standardında belirtilen yakıt ile yaşlandırma sonrası %0 ile %50 aralığını yakalayamamıştır. Karışımlarda daha yüksek ACN oranı içeren bir NBR kauçuğunun kullanılması, yakıt içerisinde çözünümü daha yüksek olan plastikleştirici malzeme kullanılması ve çapraz bağlanma yoğunluğunu arttırarak şişmeyi önleme amaçlı olarak dolgu maddesi miktarının arttırılması ile yapılabilecek araştırmalar, bu çalışmanın sürdürülebilir yönünü oluşturmaktadır.

Kauçuk karışımları bitmiş ürün olarak kullanımları sırasında yırtılma adı verilen kırılma tipi sebebi ile başarısız olabilir. Bu yırtılmalar yüksek stres altında çentik veya keskin açıda yırtılma olarak gözlemlenebilir (Nagdi, 1993).

Yırtılma dayanımı test sonuçlarının verildiğı Tablo 4.10 incelendiğinde, kauçuk karışımları yırtılma dayanımı değeriindeki anlamlı artışa göre NBR50/PVC50, NBR60/PVC40, NBR/PVC-Paracril, NBR70/PVC30, NBR80/PVC20, NBR100/PVC0 ve NBR90/PVC10 şeklinde sıralanabilir ($p < 0.05$). Yüksek stres altında yırtılma dayanımı bakımından en dayanıklı karışım %10 PVC oranına sahip olan karışımıdır. PVC oranının artışına bağılı olarak yırtılma değeri genel olarak artış göstermektedir (Gheno et al., 2009).

Belirli sıcaklık ve sürede standardın belirttiği basınç değerine bağlı olarak sıkıştırılmış kauçuk karışımlarının kalıcı deformasyon değeri malzemenin ilk, son ve belirtilen % oranında sıkıştırılmış kalınlık değerleriyle hesaplanmıştır. Kalıcı deformasyon değerinin düşük olması malzemenin test süresince uygulanan basınç ve sıcaklığa dayanıklı olduğunu göstermektedir.

Karışımlardan elde edilen disklere uygulanan kalıcı deformasyon test sonuçları incelendiğinde, %100 NBR içeren karışım ile %10 PVC içeren karışımın değerlerinin çok yakın olduğu ve PVC oranı artışına bağlı olarak %10 ile %40 oranları arasında kalıcı deformasyon değerinin arttığı tespit edilmiştir (Tablo 4.11). Başka bir deyiş ile deformasyon özelliği kötüleşmektedir (Savran, 2002; Öztürk, 2008; Boşnak, 2010). Uygulanan yükün kaldırılmasından sonra polimerlerde elde edilen kalıcı deformasyon oranının kauçuğa göre daha yüksek olduğu bilinmektedir, bu nedenle PVC oranı artışı ile karışıma eklenen polimer, kauçuktan daha yüksek bir deformasyona maruz kalacak ve bu da karışımın sıkıştırma mukavemetini arttıracaktır. Karışımlar içerisinde en düşük kalıcı deformasyon değerine NBR/PVC-Paracril karışımı sahiptir. Karışımlardaki PVC oranı artışında gözlemlenen kalıcı deformasyon değerindeki artış literatürler ile uyumludur (Al Mosawi et al., 2019).

Malzemenin sürtünme yolu ile aşınması işlemi olan aşınma testi dinamik uygulamalar için önem taşımaktadır (Nagdi, 1993). İyi aşınma direncine sahip NBR kauçuğun aşınma dayanımının PVC ile olan karışımlarında iyileştiği görülmüştür. Ancak aşınma dayanımı PVC oranı dışında dolgu maddesi tane büyüklüğü ve dolgu maddesi tipine de bağlıdır (Erkek, 2007; Dağoğlu, 2019; Öztürk, 2008)

Karışımların yaşlandırma öncesi aşınma testi sonucu bağıl hacim kayıplarına ait değerler Tablo 4.12 ve Şekil 4.6'da verilmiştir. Elde edilen sonuçlardan karışım içerisindeki PVC oranı artışına bağlı olarak bağıl hacim kayıplarının belirli bir artan veya azalan eğilim göstermediği tespit edilmiştir (Tablo 4.12). %30 PVC oranından sonraki PVC oranı artışında bağıl hacim kayıplarının önemli bir derecede arttığı gözlemlenmiştir ($p < 0.05$). Elde edilen sonuçlar literatürler ile uyum göstermektedir (Huang et al., 2007). NBR90/PVC10 ve NBR70/PVC30 karışımları, NBR100/PVC0 ve NBR80/PVC20 karışımlarına oranla daha düşük bağıl hacim kaybı değerlerine sahiptir. %10 ve %30 PVC ilavesi NBR karışımlarının aşınma dayanımına iyileştirici yönde etki etmektedir.

En düşük bağıl hacim kaybı ticari masterbatch karışımının kullanıldığı NBR/PVC-Paracril karışımına aittir.

Isıl yaşlandırma sonrası yapılan aşınma testine ait bağıl hacim kayıpları NBR/PVC-Paracril karışımı için yükselen bir eğilim göstermektedir. Tablo 4.12 incelendiğinde, karışımlara ait aşınma testlerinin ısıtılma yaşlandırma sonrası bağıl hacim kayıplarının PVC oranı artışına bağılı olarak arttığı söylenebilir. %100 NBR oranına sahip karışımın ısıtılma yaşlandırma sonrası bağıl hacim kayıplarına bağılı olarak ağırlık kaybının, yaşlandırma öncesi değere göre iyileşmesinin literatürler ile uyumlu olduğu saptanmıştır (Güneş ve Feyzullahoğlu, 2019).

Yağ ile yaşlandırma sonrası yapılan aşınma testleri sonucunda elde edilen bağıl hacim kaybı değerleri Tablo 4.12 ve Şekil 4.6'da verilmiştir. NBR/PVC-Paracril, NBR70/PVC30 ve NBR60/PVC40 karışımlarının yaşlandırma öncesi ve yağ ile yaşlandırma sonrası bağıl hacim kayıpları incelendiğinde değerlerin arttığı ve buna bağılı olarak aşınma dayanımının kötüleştiği görülmüştür (Tablo 4.12 ve Şekil 4.6). NBR100/PVC0, NBR90/PVC10, NBR80/PVC20 ve NBR60/PVC40 karışımlarında bu durumun tam tersi gerçekleşerek, aşınma dayanımları iyileşmiştir (Tablo 4.12 ve Şekil 4.6). %10 ile %50 PVC oranındaki artışa bağılı olarak yağ ile yaşlandırma sonrası bağıl hacim kaybı artmakta ve aşınma dayanımı kötüleşmektedir. En düşük bağıl hacim kaybı NBR90/PVC10, en yüksek bağıl hacim kaybı NBR90/PVC10 karışımına aittir (Tablo 4.12 ve Şekil 4.6). Yağ ile yaşlandırma sonrası bağıl hacim kaybına bağılı olarak elde edilen ağırlık kaybı verilerinin literatür ile uyumlu olduğu saptanmıştır (Güneş ve Feyzullahoğlu, 2019).

Yakıt ile yaşlandırma sonrası yapılan aşınma testleri neticesinde elde edilen bağıl hacim kayıpları incelendiğinde, yaşlandırma öncesi sonuçlara kıyasla sadece NBR80/PVC20 karışımında bağıl hacim kaybı değerinin düştüğü, diğer karışımlara ait bağıl hacim kaybı değerlerinin arttığı görülmüştür (Tablo 4.12 ve Şekil 4.6). %0 ile %20 PVC içeriği artışında yakıt ile yaşlandırma sonrası bağıl hacim kayıplarının azalan, %20 ile %50 PVC içeriği artışında ise tam tersi olarak artan bir eğilim gösterdiği tespit edilmiştir. NBR/PVC-Paracril karışımının yakıt ile yaşlandırma sonrası bağıl hacim kaybı değeri NBR60/PVC40 ve NBR50/PVC50 karışımlarının yakıt ile yaşlandırma sonrası bağıl hacim kaybı değerleri arasında yer almaktadır ve yakıt ile yaşlandırma sonrası en yüksek ikinci bağıl hacim kaybı değerine sahiptir.

Tek başına düşük ozon dayanımına sahip NBR kauçuğuna sahip karışımlara polar yapıdaki PVC ilavesi ile ozon dayanımı özelliği iyileşmektedir (Savran, 2002; Öztürk 2008, Boşnak 2010).

Karışımlara uygulanan ozon dayanım testi sonrası numunelerin fotoğrafları Tablo 4.13 – Tablo 4.15’de verilmiştir. NBR100/PVC0, NBR90/PVC10 ve NBR80/PVC20 karışımlarında yüksek oranda ozon çatlakları tespit edilmiştir (Tablo 4.13 ve Tablo 4.14). NBR70/PVC30 karışımında az sayıda ozon çatlağı mevcuttur (Tablo 4.14). NBR60/PVC40, NBR50/PVC50 ve NBR/PVC-Paracril karışımlarında ozon çatlağı görülmemektedir (Tablo 4.13 – Tablo 4.15). NBR/PVC karışımı içerisindeki PVC oranı artışının ozon dayanımını iyileştirdiği tespit edilmiştir (Tablo 4.13 – Tablo 4.15). Ticari masterbatch ile hazırlanan karışımın da uygulanan ozon yaşlandırmasına dayanıklı olduğu görülmüştür (Tablo 4.13). NBR kauçuğa PVC katkısının ozon dayanımını iyileştirdiği sonucu literatürler ile desteklenmektedir (Savran, 2002; Öztürk 2008, Boşnak 2010). Bu davranışın bir sebebi, ozon saldırısına duyarlı çift bağ içermeyen PVC içeriğinin, karışımlardaki bütadien konsantrasyonunu azaltarak ozon’un reaksiyon kapasitesini azaltmasıdır. Bu davranışın diğer bir sebebi ise klor atomlarının elektronegatifliğinin sterik engel ve elektrostatik itme üretmesiyle bütadien gruplarını ozonun saldırısından korumasıdır (Colom et al., 2002).

Karışımlara ait TGA analizleri sonucunda elde edilen termogramlar Şekil 4.7 – 4.13’de verilmiştir. TGA analizi sonuçları incelendiğinde, PVC oranı artmasına bağlı olarak %10 oranında kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık değerlerinin düştüğü belirlenmiştir (Tablo 4.16). NBR/PVC-Paracril karışımı ile NBR70/PVC30 ve NBR60/PVC40 karışımları çok yakın sıcaklık değerlerinde %10 kütle kaybına uğramıştır. %50 oranında kütle kayıplarının gerçekleştiği sıcaklıklar, %100 NBR içeren karışıma PVC ilavesi ile artmıştır (Tablo 4.16). NBR/PVC-Paracril karışımının %50 kütle kaybına uğradığı sıcaklık NBR80/PVC20 karışımından yüksektir. En yüksek majör bozunma sıcaklığı NBR90/PVC10, en düşük ise NBR50/PVC50 karışımında tespit edilmiştir (Şekil 4.9 ve Şekil 4.13). NBR100/PVC0 karışımına ait toplam kütle kayıp değeri diğer karışımlardan oldukça yüksektir. DTG eğrilerinden NBR/PVC karışımlarının PVC ve NBR olarak iki profilden oluştuğu sonucu literatür ile uyumludur. NBR/PVC karışımlarının test sonundaki toplam kütle kaybı oranlarının, tek tip NBR kauçuk karışımlarından daha düşük olması öngörülmektedir (Pappa et al., 2011). Literatürde bahsedilen öngörü bu çalışma sonuçları tarafından da

desteklenmektedir. Bu durumun iki farklı bileşenin daha kararlı ürün oluşturarak sinerjik etki göstermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Sonuç olarak ozon dayanımına sahip, en uygun reolojik ve mekanik özelliklere sahip karışımın 60/40 oranında NBR/PVC içeren NBR60/PVC40 karışımı olduğu tespit edilmiştir. Termal analizler incelendiğinde karışım içerisindeki en düşük toplam kütle kaybı değeri NBR60/PVC40 karışımına aittir. Karışıma ait yağ ile yaşlandırma sonrası kopma uzaması değişimi, hacim değişimi ve yakıt ile yaşlandırma sonrası hacim değişimi değerlerinin SAE J30 R6 (2012) standardında belirtilen kabul edilebilir sınır değerler içerisinde bulunmadığı belirlenmiştir. Karışımların özelliklerinin çoğu ana kauçuk tipine bağlı olsa da karışımlara eklenen katkı maddeleri, özellikler üzerinde etkilidir. Daha yüksek ACN oranı içeren NBR kauçuğun kullanılması ile kabul edilebilir sınır değerler içerisinde bulunmayan değerlerde iyileşme gözlemlenebilir. Ek olarak, yağ ve yakıt içerisinde çözünümü daha yüksek olan plastikleştirici malzeme kullanılması ve çapraz bağlanma yoğunluğunu arttırarak şişmeyi önleme amaçlı olarak dolgu maddesi miktarının arttırılması ile karışımın yağ ve yakıt direnci arttırılabilir (Savran, 2002). SAE J30 R6 (2012) standardına bağlı olarak NBR60/PVC40 karışımının yağ ve yakıt ile yaşlandırma sonrası uygun olmayan değerlerinin iyileştirilmesi için yapılacak çalışmalar, bu çalışmanın sürdürülebilir yönünü oluşturmaktadır.

Ticari olarak kullanılan Paracril OZO 728M60 masterbatch kauçuk karışımı ile hazırlanan NBR/PVC-Paracril karışımı yerine NBR60/PVC40 karışımı büyük oranda tercih edilebilir. İstenilen sertlik değeri ve ozon dayanımını sağlayan karışımlar içerisinde NBR60/PVC40 karışımına ait toplam kütle kaybı değeri, NBR/PVC-Paracril karışımından daha düşüktür. Dolayısıyla NBR60/PVC40 karışımının termal dayanımı NBR/PVC-Paracril karışımından daha iyidir. NBR/PVC-Paracril karışımı ile NBR60/PVC40 karışımı arasındaki fark yağ ile yaşlandırma sonrası hacim değişimi değerinin NBR/PVC-Paracril karışımında daha uygun olmasıdır. NBR/PVC-Paracril karışımına ait yağ ile yaşlandırma sonrası kopma uzaması değişimi ve yakıt ile yaşlandırma sonrası hacim değişimi değerleri SAE J30 R6 (2012) standardına göre kabul edilebilir sınır değerler içerisinde bulunmamaktadır. Bu değerler ile karşılaştırılma yapıldığında NBR60/PVC40 karışımının kabul edilebilir sınır değerlere daha yakın olduğu tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abrau, C.M.R., Fonseca, A.C., Rocha, N.M.P., Guthrie, J.T., Serra, A.C., Coelho, J.F.J.,** 2018, Poly(Vinyl Chloride):Current Status and Future Perspectives Via Reversible Deactivation Radical Polymerization Methods, *Progress in Polymer Science*, 87: 34-69pp.
- Alkan, A.,** 2019, Kauçuk Karışımlarında Yeni Takviye Malzemelerinin Özelliklere Etkilerinin Araştırılması, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 207s.
- Al-Mosawi, A.I., Al-Maamor, M.H., Marossy, K., Yasser H.A., Abdulsada, S.A.,** 2019, Mechanical Properties of Acrylonitrile-Butadiene Rubber (NBR)/Poly(Vinyl Chloride) Resin Binary Blend, *Open Access Library Journal*, 6: e5956
- Alpha Technologies,** 2021, Fundamental of RPA; Measuring Principle by Rubber Process Analyser, Premier RPA, USA, 48p.
- ASTM D2240,** 1997, Standard Test Method for Rubber Property-Durometer Hardness, American Standards for Testing Materials, USA, 4p.
- ASTM D412,** 2002, Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers-Tension, American Standards for Testing Materials, USA, 14p.
- ASTM D471,** 1998, Standard Test Method for Rubber Property-Effect of Liquids, American Standards for Testing Materials, USA, 13p.
- ASTM D5289,** 1995, Standard Test Method for Rubber Property-Vulcanization Using Rotorless Cure Meters, American Standards for Testing Materials, USA, 6p.
- ASTM D573,** 1999, Standard Test Method for Rubber-Deterioration in an Air Oven, American Standards for Testing Materials, USA, 8p.
- Bakiler, G.,** 2012, Preparation of Rubber Blends And Their Composites And Investigation of Their Properties, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 151p.
- Beşergil, B.,** 2012, Termoplastikler Genel Ticari Plastikler (Commodity plastics), http://besergil.cbu.edu.tr/6_PP_PS_PVC.pdf (Erişim tarihi: 18 Haziran 2021)
- Boşnak, B.,** 2010, Kauçuktan yarı mamül üretim teknolojileri, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 101p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Botros, S.H. and Tawfic, M.L.**, 2005a, Compability and Thermal Stability of EPDM-NBR Elastomer Blends, *Journal of Elastomers and Plastics*, 37: 299-317pp.
- Botros, S.H. and Tawfic, M.L.**, 2005b, Preperation and Characteristics of EPDM/NBR Rubber Blends with BIIR as Compatibilizer, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 44: 209-227pp.
- Celestino M.L., Oliveira, M. Sirqueira A.S., Soares B.G.**, 2009, Acrylic Rubber/Nitrile Rubber Blends: The Effect of Curatives on the Mechanical, Morphological, and Dynamic Mechanical Properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 113: 721-729pp.
- Colom, X., Carillo, F., Herrera, J., Nogues,F., Navarro, J.A., Valldeperas J.**, 2002, Comportamiento Interfacial de Materiales Compuestos De Matriz Elastomerica Sometidos A Degradacion En Camara de Ozono, *VIII Congreso Nacional de Propiedades Mecanicas de Solidos, Grandia*, 799-806pp.
- Çengel, Ö.**, 2003, PVC: Polivinil klorür, <https://www.kimyasanal.com/konu/pvc-polivinil-klorur/> (Erişim tarihi: 18 Haziran 2021)
- Dağoğlu, E.**, 2019, NBR-PVC Bazlı Elastomerik Kauçuk Köpüğünde Boyutsal Kararlılığın Termal Analiz Yöntemiyle Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, 68s.
- Dal, Ş.M.**, 2015, Kauçuk Türleri, Özellikleri, Üretim Potansiyelleri, Kullanım Alanları, Atık Kauçuk Geri Kazanımı Ve İşlenme Sistemlerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 66s.
- Dick, J.S.**, 2001, Rubber Technology Compounding And Testing For Performance, Hanser Gardner Publications, Inc., Munich, 567p.
- DIN 53504**, 2009, Testing of rubber- Determination of Tensile Strength at Break, Tensile Stress at Yield, Elongation at Break and Stress values In A Tensile Test, Deutsches Institut für Nromung, Germany, 18p.
- DIN 53505**, 2000, Shore A and Shore D Hardness Testing of Rubber, Deutsches Institut für Nromung, Germany, 5p.
- DIN ISO 815**, 2000, Vulcanized and Thermoplastic Rubber-Determination of Compresion Set At Ambient, Elevated or Low Temperatures, Deutsches Institut für Nromung, Germany, 18p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Durak, S.,** 2017, PVC Profil Üretiminde Kullanılan Alternatif Dolgu Maddelerinin Ürün Özelliklerine Etkisi, Doktora tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 152s.
- Durmuş, A.,** 2001, Şekillendirilmiş Poliolenlerin DSC (Differential Scanning Calorimetry) İle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi , İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 109s.
- Egekimya Laboratuvar Ürünleri LTD. ŞTİ.,** “Argentox Ozon Test Kabinleri”, <http://www.egekimyalab.com/home7> (Erişim tarihi: 8 Ağustos 2021)
- Eid, M.A.M., El-Nashar, D.E.,** 2006, Filling Effect of Silica on Electrical and Mechanical Properties of EPDM/NBR Blends; *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 45: 675-684pp.
- Erkek, S.,** 2007, Karbon Siyahı/Yağ Ve Karbon Siyahı/Dolgu Maddesi Oranının Farklı Vulkanizasyon Sistemlerinde EPDM, NBR ve SBR Elastomerlerinin Fiziko-Mekaniksel Özellikleri Üzerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 141s.
- Gheno, A.M., Passador, F.R., Pessan, L.A.,** 2009, Effect of NBR Part,toning Agent On The Mechanical Properties of PVC/NBR Blends and Investigation of Phase Morphology by Atomic Force Microscopy, *Polymer Bulletin*, 63: 865-881pp.
- Göksuzoğlu, M.,** 2014, Karbon Siyahı Çeşidi ve Miktarının Doğal Kauçuk/Butadien Kauçuk Karışımının Reolojik, Mekanik ve Termomekanik Özellikleri Üzerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 67s.
- Güneş, İ.V., Feyzullahoğlu, E.,** 2019, Farklı Çalışma Ortamlarına Maruz Kalan Kauçuk Esaslı Konveyör Bant Malzemelerinin Adheziv Aşınma Özellikleri, *El-Cezeri Fen Ve Mühendislik Dergisi*, Cilt:6, No:1: 131-136ss.
- Ismail, H., Supri, Yusof, A.M.M.,** 2004a, Properties Of Virgin Poly(Vinylchloride)/Acrylonitrile Butadiene Rubber (PVCv/NBR) and Waste Poly(Vinylchloride)/Acrylonitrile Butadiene Rubber (PVCw/NBR) Blends: The Effect Of Blend Composition And Dynamic Vulcanization, *Polymer-Plastics Technology And Engineering*, 43 (3): 695-711pp.
- Ismail, H., Supri, Yusof, A.M.M.,** 2004b, Blend Of Waste(Polyvinylchloride) (PVCw)/Acrylonitrile Butadiene-Rubber (NBR): The Effect Of Maleic Anhydride (MAH), *Polymer Testing*, 23: 675-683pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Huang, X., Tian, N., Wang, T., Wang, K., Xue, Q.,** 2007, Friction and Wear Properties of NBR/PVC Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 106 (4):2565-2570 pp.
- ISO 1431-1,** 2004, Rubber Vulcanized or Thermoplastic-Resistance to Ozone Cracking-Part 1: Static and Dynamic Strain Testing, International Standard, Switzerland, 20p.
- ISO 34-1,** 2004, Rubber, Vulcanized or Thermoplastic-Determination of Tear Strength- Part 1: Trouser, Angle and Crescent Test Pieces, International Standard, 15p.
- Işık, B.,** 2010, Fren Hortumu Tasarımı Ve Performansının Ölçülmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 140s.
- Işık, G.,** 2019, Effect Of Filler Level On Mechanical And Thermal Properties of PVC Profile Compunds In Extrusion Process, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 75p.
- Kavlak, İ.,** 2019, PVC Profil Hamuru Üretiminde Kullanıma Uygun Termal Ve UV Dayanımı Yüksek Olan Yeni Nesil Stabilizatör Ve Katkı Malzemelerinin Araştırılması, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 116s.
- Kısacık, F.,** 2006, İki komponentli kauçuk hortum, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 78s.
- Koç, A.,** 2019, EPDM Kauçuk Karışımlarının Kükürt Vulkanizasyon Sistemlerinde Kullanılan Hızlandırıcıların Rheolojik ve Mekanik Özelliklere Etkisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 101s.
- Manoj, K. C. and Unnikrishnan, G.,** 2007, Blend Characteristics, Morphology, and Mechanical Properties of Ethylene-Propylene-Diene-Monomer Rubber/Acrylonitrile Butadiene Rubber Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 105: 908-914pp.
- Manoj, K.C., Kumari, P., Unnikrishnan G.,** 2011, Cure Characteristics, Swelling Behaviours, and Mechanical Properties of Carbon Black Filler Reinforced EPMD/NBR Blend System, *Journal of Applied Polymer Science*, 120: 2654-2662pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Motawie, A. M., Abdel-Aziz, M. M., Rabia, A. M., Mazrous A. M., Badr, M. M., Sdek, E. M.,** 2010, Compability Study of Polypropylene and Acrylonitrile Butadiene Rubber Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 118: 1056-2061pp.
- Nagdi, K.,** 1993, Rubber As An Engineering Material: Guideline for Users, Hanser Publishers, Munich, 302p.
- Öztürk, E.,** 2008, Farklı Kauçuk Karışımlarının Vulkanizasyonun Hızlandırıcıların Etkisi, Yüksek Lisans Tezi , Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 78s.
- Paksoy, Ö.,** 2008, Plastik Enjeksiyon Prosesinde Elyaf Yönlenmesinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 71s.
- Pappa, A., Miki, K., Agapiou, A., Karma, S., Statheropoulos M., Burke, M.,** 2011, TH-MS Analysis of Nitrile Butadiene Rubber Blends (NBR/PVC), *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 92: 106-110pp.
- Pruneda, F., Sunol, J.J., Andreu-Mateu F., Colom, X.,** 2005, Thermal Characterization of Nitrile Butadiene Rubber (NBR)/PVC Blends, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 80:187-190pp.
- Rodgers, B.,** 2004, Rubber Compounding Chemistry And Applications, Marcel Dekker, Inc., New York, 654p.
- SAE J ,** 2012, SAE J 30, Surface Vehicle Standard Fuel and Oil Hoses, Society of Automotive Engineers, USA, 44p.
- Samarzija-Jovanovic, S., Jovanovic, V., Markovic, G., Konstantinovic, S., Marionovic-Cincovic, M.,** 2011, Nanocomposites Based On Silica-reinforced Ethylene-Propylene-Diene-Monomer/ Acrylonitrile-Butadiene Rubber Blends, *Composites: Part B*, 42: 1244-1250pp.
- Sariaslan, S.,** 2017, EPDM Bazlı Kauçuk Karışımlarına Farklı Bitkisel Yağların Etkisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi , Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 53s.
- Savran, H. Ö.,** 2001, Elastomer Teknolojisi-I., Acar Matbaacılık, İstanbul, 136s.
- Savran, H. Ö.,** 2002, Elastomer Teknolojisi-II., Acar Matbaacılık, İstanbul, 235s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Shokri, A.A., Bakhshandeh, G., Farahani, T.D.,** 2006, An Investigation of Mechanical and Rheological Properties of NBR/PVC Blends: Influence of Anhydride Additives, Mixing Procedure and NBR Form, *Iranian Polymer Journal*, 15: 227-237pp.
- Soyubol, B.,** 2006, Elastomerlerin Statik Ve Dinamik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 82s.
- Subramanian, N., Senthilvel, K., Prabu, B.,** 2021, Studies on The Morphology and Physico-mechanical Properties of NBR/PVC Hybrid Nanocomposites, *Materials Today Proceedings*, 31: 2810-2816pp.
- Thawisak,** “Latex Being Extracted From A Rubber Tree”, <https://www.britannica.com/science/rubber-chemical-compound/Tapping-and-coagulation> (Erişim Tarihi: 8 Ağustos 2021)
- TS 11007,** 1993, Lastikler-Döner Bir Silindirik Tambur Yardımıyla Aşınma Direncinin Tayini, Türk Standartlar Enstitüsü, 11s.
- Türk Plastik Sanayicileri Araştırma Geliştirme ve Eğitim Vakfı,** 2017, Türkiye Kauçuk Sektör İzleme Raporu 2017, 25s.
- Uluşen, T.,** 2008, Plastik Esaslı Kompozit Malzemelerin Kimyasal Kaplama İşlemlerini İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 62s.
- Unar, I.N., Soomro S. A., Aziz, S.,** 2010, Effect of Various Additives On The Physical Properties of Polyvinylchloride Resin, *Journal of Analytical & Environmental Chemistry*, 11(2): 44-50pp.
- Vahapoğlu, V.,** 2013, Kauçuk Türü Malzemeler: Sınıflandırma, Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 4(1): 25-34ss.
- Yeşil, B.N.,** 2016, Karbon Elyaf Takviyeli NR ve NR/ENR Esaslı Kauçuk Hamurlarının Özellikleri ve Vulkanizasyon Kinetiği, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 116s.
- White, J.R. and De, S.K.,** 2001, Rubber Technologist's Handbook, Rapra Technology Limited, United Kingdom, 576p.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimim sırasında, başlangıçtan çalışmaları tamamlayana kadar geçen sürede bilgi ve yardımlarını esirgemeyen ve daima yol gösteren saygıdeğer danışman hocam Doç. Dr. Hüseyin Ata KARAVANA'ya teşekkürlerimi sunarım. Tezimin pratik çalışmalarını gerçekleştirdiğim, çalıştığım firmam Erenli Kauçuk A.Ş.'ye ve tez sürecimde daima bana destek olan değerli yöneticim Dr. Gökçe BAKİLER'e sonsuz teşekkür ederim. Pratik çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen laboratuvar bölümündeki iş arkadaşlarıma teşekkür ederim. PVC karışımı hibe ederek tezimin ana maddelerinden birini sağlayan Sanem Plastik Makine İthalat İhracat Sanayii ve Ticaret Şirketine ve değerli çalışanı Dr. Abbas MASUM'a teşekkürü borç bilirim. Termal analiz testleri için hizmet aldığım Kâtip Çelebi Üniversitesi Merkez Laboratuvarı çalışanı sayın Dr. Nusret KAYA hocama yardımları için teşekkür ederim. Yüksek Lisans eğitimimin başından sonuna kadar her anında beni destekleyen aileme ve sevgili eşim Sadık İŞCAN'a sonsuz teşekkür ederim.

ÖZGEÇMİŞ

İrem Seçkin İşcan, İlkokul, ortaokul ve lise öğrenimini İzmir’de tamamladı. Lisans eğitimine yine İzmir’de devam ederek Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği bölümünden 2017 yılında mezun oldu. Lisans eğitimi sırasında ERASMUS değişim programı ile Universidad de Cantabria, Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği bölümünde iki dönem öğrenim gördü. Stajlarını İzmir’de boya ve endüstriyel yağlar üretmekte olan iki firmada tamamladı.

Mayıs 2017’de laboratuvar sorumlusu olarak Erenli Kauçuk Plastik Sanayi Ticaret Anonim Şirketi’nde çalışmaya başladı. Ocak 2018’de Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği anabilim dalında tezli yüksek lisans eğitimine başladı. İyi derecede İngilizce ve İspanyolca bilmekte olup, evlidir.