

**BİYO BAZLI EPDM KAUCUĞUN PETROL TÜREVİ EPDM YERİNE
KULLANILABİLİRLİĞİNİN PEROKSİT VE KÜKÜRT VULKANİZASYON
SİSTEMLERİ İLE ARAŞTIRILMASI**

Zeynep SEVİLEN

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Süleyman KAYTAKOĞLU

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Ocak 2021

ÖZET

BİYO BAZLI EPDM KAUCUĞUN PETROL TÜREVİ EPDM YERİNE KULLANILABİLİRLİĞİNİN PEROKSİT VE KÜKÜRT VULKANİZASYON SİSTEMLERİ İLE ARAŞTIRILMASI

Zeynep SEVİLEN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Ocak 2021

Danışman: Prof. Dr. Süleyman KAYTAKOĞLU

Otomotiv sektörü başta olmak üzere hortum, körük, kapı-cam fitilleri, ayakkabı tabanı, cam silecekleri ve contalar gibi günlük yaşamdaki birçok alanda kullanılmakta olan kauçuk malzemeler, doğal (NR) ve sentetik kauçuklar olmak üzere iki gruba ayrılır. Sentetik kauçuk olan EPDM (etilen-propilen-dien-monomer) üzerinde geliştirme çalışmaları yapılmaktadır. EPDM içerisindeki etilen bileşeni, fosil ve sınırlı kaynaklara sahip olan petrolden elde edilmektedir. Etilen bileşeninin, şeker kamışında bulunan etanolden eldesiyle ise biyo bazlı EPDM kauçuğu üretilmektedir. Tez çalışmasında, kauçuk reçetelerinde kullanılan standart EPDM polimer yerine biyo bazlı EPDM polimerinin kullanılabilirliği iki farklı vulkanizasyon tekniği ile araştırılmıştır. Arlanxeo firmasının geliştirip ürettiği, Keltan 8550, Keltan 5470 C, Keltan 8550 ECO ve Keltan 5470 ECO polimerleri kullanılmıştır. Kükürt ve peroksit olarak iki farklı vulkanizasyon tekniğiyle kauçuk karışımları hazırlanmıştır. Kükürtlü karışımlar DIN 73411-2A, peroksitli karışımlar DIN 73411-2B şartnamesi koşul ve limitlerine göre reolojik, fiziksel ve yaşlandırma testleriyle incelenmiştir. Sonuç olarak, standart EPDM yerine biyo bazlı EPDM'in, hem kükürtlü hem de peroksitli vulkanizasyonda kullanılabileceği ve peroksitli karışımların, DIN 73411-2B şartnamesinde belirtilen tüm test koşullarını sağladığı deneysel olarak kanıtlanmıştır.

Anahtar Sözcükler: EPDM, Biyo Bazlı EPDM, Peroksit, Kükürt, Vulkanizasyon.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE AVAILABILITY OF BIO-BASED EPDM RUBBER INSTEAD OF PETROLEUM-DERIVED EPDM WITH PEROXIDE AND SULFUR VULCANIZATION SYSTEMS

Zeynep SEVİLEN

Department of Chemical Engineering

Programme in Process and Reactor Design

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, January 2021

Supervisor: Prof. Dr. Süleyman KAYTAKOĞLU

Rubber materials used in many areas of daily life such as hoses, bellows, door-window seals, tread, windshield wipers, and gaskets, especially in the automotive sector, are divided into two groups as natural (NR) and synthetic rubbers. Development studies are carried out on EPDM (ethylene-propylene-diene-monomer), which is a synthetic rubber. Ethylene component in EPDM is obtained from petroleum, which has fossils and which is from fossils and limited resources. Bio-based EPDM rubber is produced by obtaining the ethylene component from the ethanol found in sugar cane. In this thesis, the availability of bio-based EPDM polymer instead of the standard EPDM polymer used in rubber recipes was investigated with two different vulcanization systems. Keltan 8550, Keltan 5470 C, Keltan 8550 ECO and Keltan 5470 ECO polymers developed and produced by Arlanxeo company were used. Rubber compounds were prepared with two different vulcanization systems as sulfur and peroxide. Sulfur compounds were examined by rheological, physical, and aging tests according to DIN 73411-2A, peroxide compounds according to the conditions and limits of DIN 73411-2B. As a result, it has been proven experimentally that bio-based EPDM can be used in both sulfur and peroxide vulcanization instead of standard EPDM and that peroxide compounds are successful in all tests specified in the DIN 73411-2B specification.

Keywords: EPDM, Bio-based EPDM, Peroxide, Sulfur, Vulcanization.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince yönlendirmeleri ile bilgisini ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, birlikte çalışmaktan gurur duyduğum değerli danışman hocam Prof. Dr. Süleyman Kaytakoğlu'na, değerli bölüm başkanımız Prof. Dr. Nezihe Ayas başta olmak üzere tüm bölüm hocalarıma eğitim hayatım boyunca bana verdikleri emek için teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamda bilgi ve tecrübesi ile verdiği destek için ekibinde çalışmaktan gurur duyduğum, çalışma hayatımda rol model olan Rekor Kauçuk A.Ş. Ürün Geliştirme ve Kalite Direktörü Kimya Mühendisi Mehmet Ali Çakıroğlu'na, malzemelerin hazırlanmasında ve deneylerin yapılmasında yardımlarını esirgemeyen Rekor Kauçuk A.Ş. Ürün Geliştirme Teknikeri Serhat Yavuz'a, tez çalışmam boyunca sunduğu imkân ve destek için Rekor Kauçuk A.Ş' ye teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca bana güvenleri ile beni cesaretlendiren her zaman yanımda olan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Zeynep SEVİLEN

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Zeynep SEVİLEN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
TABLolar DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
GÖRSELLER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. KAÜÇUKLAR (ELASTOMERLER).....	5
2.1. Doğal Kaüçük	5
2.2. Sentetik Kaüçük	7
2.2.1. EPM ve EPDM.....	7
2.2.2. Biyo bazlı EPDM	11
3. KAÜÇUK KARIŞIMI	15
3.1. Dolgular.....	15
3.2. Proses Yağları (Yumuşatıcılar).....	16
3.3. Antioksidanlar	17
3.4. Alev Geciktiriciler	17
3.5. Proses Kolaylaştırıcılar	17
3.6. Aktivatörler	17
3.7. Hızlandırıcılar	17
3.8. Vulkanizasyon Ajanları.....	18

4. VULKANİZASYON (KÜRLEME).....	20
4.1. Kükürt Vulkanizasyonu	23
4.2. Peroksit Vulkanizasyonu	25
5. KAÜÇUK KARIŞIMI HAZIRLAMA.....	27
5.1. Kauçuk Reçetelerinde Kullanılan Hammaddeler	27
5.1.1. Etilen propilen dien kauçuğu (EPDM)	27
5.1.2. Karbon siyahı.....	27
5.1.3. Proses yağı.....	27
5.2. Karışım Operasyon Bilgileri	29
6. MATERYAL VE METOD	31
6.1. Kauçuk Karışımı Üretiminde Kullanılan Ekipmanlar.....	31
6.1.1. Açık mil	31
6.1.2. Mikser.....	33
6.2. Reometre Testi.....	34
6.3. Viskozite Ölçümü	35
6.4. RPA (Kauçuk Proses Analizörü) Testi.....	37
6.5. Laboratuvar Ölçekli Pres	38
6.6. Sertlik Cihazı	39
6.7. Yoğunluk Ölçüm Cihazı	40
6.8. Kopma, Uzama ve Yırtılma Dayanımı Testi	41
6.9. Elastikiyet Testi	44
6.10. Fleksometre (Sıcaklık Artışı Ölçüm) Testi	44
6.11. Aşınma Testi	45
6.12. Dispersiyon Testi	46
6.13. Kalıcı Deformasyon Testi	47
6.14. Isıl Yaşlandırma Testleri	48
6.15. DIN 73411-2A ve DIN 73411-2B Teknik Şartnameleri	49
7. DENEYSEL BULGULAR	50
7.1. Reometre ve Viskozite Test Sonuçları.....	50
7.2. Fiziksel Test Sonuçları.....	53
7.3. Yaşlandırma Test Sonuçları.....	58

7.4. Kauçuk Proses Analizörü (RPA) Test Sonuçları	64
8. SONUÇ	68
9. ÖNERİ	71
KAYNAKÇA.....	72
ÖZGEÇMİŞ	



TABLÖLER DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1. Biyo bazlı EPDM polimerinin özellikleri	13
Tablo 3.1. Tipik hızlandırıcılar	18
Tablo 5.1. Karışım hammaddeleri.....	28
Tablo 5.2. Kükürtlü karışım reçeteleri	28
Tablo 5.3. Peroksitli karışım reçeteleri	29
Tablo 6.1. Papyon (Type 1) test numune boyutları.....	42
Tablo 6.2. DIN 73411-2 teknik şartnamesi malzeme sınıfları	49
Tablo 7.1. Kükürt vulkanizasyonlu karışımların reolojik değerleri	50
Tablo 7.2. Peroksit vulkanizasyonlu karışımların reolojik değerleri	52
Tablo 7.3. Kükürt vulkanizasyonlu karışımların fiziksel test sonuçları.....	53
Tablo 7.4. Peroksit vulkanizasyonlu karışımların fiziksel test sonuçları.....	54
Tablo 7.5. Kuru ortamda 125°C-168 saat koşullarında kükürt vulkanizasyonlu EPDM-S ve EPDM-S-ECO karışımlarının ısıtma sonrası test sonuçları	59
Tablo 7.6. Kuru ortamda 125°C-1000 saat koşullarında kükürt vulkanizasyonlu EPDM-S ve EPDM-S-ECO karışımlarının ısıtma sonrası test sonuçları	60
Tablo 7.7. Sıvı ortamda (%50 G48+ %50 saf su sıvısında) 125°C-1000 saat koşullarında kükürt vulkanizasyonlu EPDM-S ve EPDM-S-ECO karışımlarının ısıtma sonrası test sonuçları	61
Tablo 7.8. Kuru ortamda 150°C-168 saat koşullarında peroksit vulkanizasyonlu EPDM-P ve EPDM-P-ECO karışımlarının ısıtma sonrası test sonuçları	62
Tablo 7.9. Kuru ortamda 135°C-1000 saat koşullarında peroksit vulkanizasyonlu EPDM-P ve EPDM-P-ECO karışımlarının ısıtma sonrası test sonuçları	63
Tablo 7.10. Sıvı ortamda (%50 G48 + %50 saf su sıvısında) 125°C-1000 saat koşullarında peroksit vulkanizasyonlu EPDM-P ve EPDM-P-ECO karışımlarının ısıtma sonrası test sonuçları	64
Tablo 7.11. RPA frekans tarama sonrası $\tan\Delta$ değerleri	66
Tablo 7.12. RPA açısı tarama sonrası $\tan\Delta$ değerleri	67

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. EPDM'in kimyasal yapısı	7
Şekil 2.2. EPM'in kimyasal yapısı	8
Şekil 2.3. Terpolimer: disiklopentadien	9
Şekil 2.4. Terpolimer: etiliden norbornen	9
Şekil 2.5. Terpolimer: 1,4-heksadien.....	9
Şekil 2.6. Etanol bazlı bir etilen üretim fabrikasının genel üretim prosesi	10
Şekil 2.7. Etanol dönüşümü reaksiyon mekanizması	10
Şekil 2.8. Asetaldehit ve hidrojen oluşma reaksiyonu.....	10
Şekil 2.9. Arlanxeo EPDM üretimi tesislerinden bir görüntü	12
Şekil 2.10. Şeker kamışından ve petrol yağlarından üretilen etilenin ürüne dönüşümü	12
Şekil 2.11. Keltan ECO ve standart EPDM'in karbon ayak izi karşılaştırması	13
Şekil 3.1. Fiziksel yumuşatıcı sınıfları	16
Şekil 3.2. Vulkanize kauçuğun yapısı	18
Şekil 4.1. Ağ oluşumu	20
Şekil 4.2. Vulkanizasyonun kullanım özelliklerine etkisi	21
Şekil 4.3. Genel reometre eğrisi	22
Şekil 4.4. Kürlemenin tamamlandığını gösteren reometre eğrisi	23
Şekil 4.5. Reometre eğrisinde reversiyon gösterimi.....	23
Şekil 4.6. EPDM kauçuğunun kükürt vulkanizasyonu şeması; (a), hızlandırıcı çinko tuzu oluşumu (b), rezonansı (c) çapraz bağ oluşumu.....	25
Şekil 4.7. Bir peroksidin genel çapraz bağlama mekanizması	26
Şekil 5.1. Kauçuk karışımı proses adımları	30
Şekil 6.1. Kauçuk karışı milleri kavramsal görüntüsü.....	31
Şekil 6.2. Karışım hazırlama kavramsal görüntüsü	32
Şekil 6.3. Mikser kavramsal görüntüsü	33
Şekil 6.4. Mooney viskozite grafiği.....	36
Şekil 6.5. Papyon (Type 1) test numunesinin teknik çizimi	42
Şekil 6.6. Metod A (Trouser) test numunesi teknik çizimi	42

Şekil 6.7. Metod B (Angel) test numunesi teknik çizimi	42
Şekil 6.8. Metod C (Crescent) test numunesi teknik çizimi	43
Şekil 7.1. EPDM-S ve EPDM-S-ECO karışımlarına ait reometre eğrileri.....	51
Şekil 7.2. EPDM-P ve EPDM-P-ECO karışımlarına ait reometre eğrileri.....	52
Şekil 7.3. Sertlik değerleri grafiği	55
Şekil 7.4. Kopma dayanımı değerleri grafiği	55
Şekil 7.5. Yırtılma dayanımı değerleri grafiği.....	56
Şekil 7.6. Kopma anındaki uzama değerleri grafiği	56
Şekil 7.7. Kalıcı deformasyon değerleri grafiği	57
Şekil 7.8. Aşınma direnci değerleri grafiği.....	57
Şekil 7.9. Elastikiyet değerleri grafiği	58
Şekil 7.10. Sıcaklık artışı değerleri grafiği	58
Şekil 7.11. Kükürtlü vulkanizasyon frekans tarama- $\tan\Delta$ grafiği	65
Şekil 7.12. Peroksitli vulkanizasyon frekans tarama- $\tan\Delta$ grafiği	65
Şekil 7.13. Kükürtlü vulkanizasyon aç tarama- $\tan\Delta$ grafiği	66
Şekil 7.14. Peroksitli vulkanizasyon aç tarama- $\tan\Delta$ grafiği.....	67

GÖRSELLER DİZİNİ

Sayfa

Görsel 2.1. Kauçuk ağacı lateks (hevea brasiliensis lateks).....	6
Görsel 2.2. Üretilen biyo bazlı polimerlerin 2019-2024 yıllarındaki tahmini farklı pazarlarda kullanım oranları	14
Görsel 6.1. Deney kauçuk karışımlarının hazırlanmasında kullanılan laboratuvar ölçekli mil görüntüsü	32
Görsel 6.2. Örnek mikser tanjantsiyel rotor görüntüsü	34
Görsel 6.3. Deney kauçuk karışımlarının hazırlanmasında kullanılan laboratuvar ölçekli mikser görüntüsü	34
Görsel 6.4. Reometre cihazı görüntüsü	35
Görsel 6.5. Mooney viskozimetre cihazı görüntüsü.....	36
Görsel 6.6. RPA (Rubber proses anaylzer) cihaz görüntüsü.....	37
Görsel 6.7. Elastikiyeti tanımlayan örnek görseli	38
Görsel 6.8. Laboratuvar pres görseli	39
Görsel 6.9. Sertlik cihazı görüntüsü	40
Görsel 6.10. Kauçuk karışımı yoğunluğu ölçüm cihazı görüntüsü	41
Görsel 6.11. Laboratuvar Zwick/Roel Z010 tensometre görüntüsü.....	43
Görsel 6.12. Kauçuk karışımları elastikiyet ölçüm cihazı görüntüsü	44
Görsel 6.13. Kauçuk karışımı fleksometre testi cihaz görüntüsü.....	45
Görsel 6.14. Aşınma cihazı görüntüsü	46
Görsel 6.15. Dispersiyon cihazı görüntüsü	46
Görsel 6.16. PV3307 standardına uygun kalıcı deformasyon test aparatı görüntüsü	47
Görsel 6.17. Isıl yaşlandırma testlerinin gerçekleştirildiği etüv görseli.....	48

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

BR	: Polybütadiene Rubber (Polibütadien Kauçuk)
CBS	: N-Cyclohexyl-2-benzothiazole Sulfenamide (N-Sikloheksil-2-benzotiyazol Sülfenamid)
CPE	: Chlorinated Polyethylene (Klorlanmış Polibütadien)
CR	: Chloroprene Rubber (Kloropren Kauçuk)
DCP	: Dicumyl Peroxide (Dikünil Peroksit)
DCPD	: Dicyclopentadiene (Disiklopentadien)
DPG	: Diphenyl Guanidine (Difenil Guanidin)
ENB	: Ethylene Norbornene (Etilen Norbornen)
EPDM	: Ethylene Propylene Diene Monomer (Etilen Propilen Dien Monomer)
EPM	: Ethylene Propylene Copolymer (Etilen Propilen Kopolimeri)
EPDM-P	: Standart (Petrol türevi) EPDM içeren peroksitle vulkanize edilmiş kauçuk karışımı
EPDM-P-ECO	: Biyo bazlı EPDM içeren peroksitle vulkanize edilmiş kauçuk karışımı
EPDM-S	: Standart (Petrol türevi) EPDM içeren kükürtle vulkanize edilmiş kauçuk karışımı
EPDM-S-ECO	: Biyo bazlı EPDM içeren kükürtle vulkanize edilmiş kauçuk karışımı
G'	: Elastic Shear Modulus (Elastik Kayma Modülü)
G''	: Loss Shear Modulus (Kayıp Kayma Modülü)
GHG	: Green House Gas (Sera Gazı)
HD	: 1,4-hexadiene (1,4-hekzadien)
IIR	: Butyl Rubber (Bütıl Kauçuk)
IR	: Polyisoprene Rubber (Poliisopren Kauçuk)
IRHD	: International Rubber Hardness Degree (Uluslararası Kauçuk Sertlik Derecesi)
ISO	: International Organization for Standardization (Uluslararası Standardizasyon Örgütü)

MBT	: 2-Mercaptobenzothiazole (2-Mercaptobenzothiazole)
MH	: Maksimum Tork
ML	: Minimum Tork
NBR	: Acrylonitrile Butadiene Rubber (Akrilonitril Bütadien Kauçuk)
NR	: Natural Rubber (Doğal Kauçuk)
OEM	: Original Equipment Manufacturer (Orijinal Ürün Üreticisi)
PHR	: Parts per Hundred Rubber (Yüz Kısım Kauçuk Başına Parça)
RPA	: Rubber Process Analyzer (Kauçuk Proses Analizörü)
S'	: Elastic Torque (Elastik tork)
S''	: Viscous Torque (Viskoz Tork)
SBR	: Styrene Butadiene Rubber (Stiren Bütadien Kauçuk)
ShA	: Shore A (Sertlik Birimi)
t90	: Kauçuk karışımında %90 pişmenin tamamlandığı süre
t99	: Kauçuk karışımında %99 pişmenin tamamlandığı süre
tanΔ	: Kayıp Faktör
ts2	: Scroch Time (Kauçuk karışımının pişmeye başladığı an)
TMTD	: Tetramethyl Thiuram Disulfide (Tetrametil Tiyuram Disülfür)
ZDBC	: Dibutyl Dithiocarbamate (Dibutil Ditiyokarbamat)

1. GİRİŞ

Geri dönüştürülebilir kaynak kullanımı ve yenilenemeyen fosil yakıtlara bağımlılığın azaltılması, dünya ekonomisinin gelişimi için büyük önem taşımaktadır.[1]

Biyokütle kaynağı, yenilenebilir enerjide birinci sırada yer almakla birlikte kömür, petrol ve doğal gazdan önce dünyanın toplam enerji tüketiminde dördüncü sırada yer almaktadır. Tüm dünya, biyokütle enerji ve kaynağının teknolojik yeniliğini desteklemek ve teşvik etmek için büyük çaba sarf etmektedir. Fosil enerjiden biyokütle enerjisine geçiş, gelecek elli yıl için en büyük zorluk ve fırsat olacaktır. Doğal kauçuk ve diğer birkaç malzeme dışında, polimer malzemelerinin çoğu fosil kaynağına (çoğunlukla petrol ve kömür) bağımlıdır.[1]

Polimerler; termoplastik, termoset ve elastomer olarak sınıflandırılır. Termoplastikler, terimsel olarak plastik kelimesini en iyi ifade eden gruptur. Doğrusal ya da dallanmış zincirler içerirler. Isı etkisi ile yumuşar ve erirler, yeniden şekillendirilebilirler. Bu plastikler kolayca uygun çözücülerde çözünürler. Termosetler, ısı ve katalizör etkisiyle mor ötesi ışıqla temas ettirildiğinde genellikle çapraz bağlı moleküller oluşturur, sertleşir ve tekrar ısıtıldığında yumuşamaz. [2]

Oda sıcaklığında orijinal boyunun en az iki katına uzayabilen ve üzerine uygulanan kuvvet ortadan kaldırıldığında hemen hemen orijinal haline dönebilen polimerik malzemeler elastomer olarak tanımlanır. [3]

Elastomerlerin en önemli özelliklerinden biri elastikiyet özelliklerine bağlı olarak yüksek elastik deformasyonlara karşı direnç gösterebilmesidir. [4]

Doğal kauçuk, gerildiğinde kristallenmesi sayesinde mekanik dayanımı oldukça yüksek ve dinamik uygulamalar için yeterli bir kauçuktur. Bu özellik sayesinde doğal kauçuktan üretilen motor bağlantıları düşük modül, yüksek mukavemet ve düşük sönümlenme sergiler. Aynı zamanda yorulma dayanımı ve yüksek sıçrama kabiliyeti ile de bu tarz dinamik uygulamalar için mükemmel bir malzemedir. Ancak yetersiz yüksek sıcaklık dayanımı, yaşlanma dayanımı ve yağ/yakıt dayanımı gibi bazı kısıtlayıcı faktörler sebebi ile dinamik uygulamaların tamamında kullanılamaz. [5]

Doğal kauçuğun (NR) yerini alan veya doğal kauçuğun gereksinimlerini karşılayan yüksek performanslı sentetik elastomerlerin araştırılması ve geliştirilmesi, elastomer bilim ve mühendislik alanının odak noktası olmuştur. Sentetik elastomer üretiminde

kullanılan ham polimerlerin içeriğindeki bütadien, stiren, izopren, kloropren, etilen ve propilen gibi temel bileşenler, fosil kaynaklardan üretilmektedir. Biyo bazlı plastikler ve liflerle karşılaştırıldığında, mühendislik uygulamalarına yönelik biyo bazlı elastomerlerin araştırılması ve geliştirilmesi oldukça azdır. Açıkça, sürdürülebilir kalkınma talebini karşılamak için, yeni nesil mühendislik elastomerleri gibi biyokütleden türetilen elastomerlerin hazırlanması son derece önemlidir. [1]

Literatür incelendiğinde; Runguo Wang ve arkadaşları, biyo bazlı elastomerlerin güçlendirilmesi ve karışımlarının hazırlanmasının, bu elastomerlerin geliştirilmesi için önemli bir süreç olduğunu vurgulamışlardır. Yenilenebilir biyokütle hammaddelerinden türetilen biyo bazlı polimer ürünlerin, geleneksel petrokimyasal esaslı malzemelere kıyasla sera gazı emisyonlarında önemli bir azalma ve fosil enerji tasarrufu sağladığını belirtmişlerdir. Biyoteknolojinin, polimer sentez yöntemlerinin ve yüksek verimli dolgu maddelerinin gelişmesiyle birlikte biyo bazlı elastomer karışımların kauçuk endüstrisinde kesinlikle önemli bir rol oynayacağını ortaya koymuşlardır. Petrolden bağımsız süksinik asit, sebasik asit, itakonik asit, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, soya fasulyesi yağı, gliserol, ve sitrik asit gibi büyük ölçekli üretilen monomerlerden bir dizi biyo bazlı elastomer geliştirmişlerdir. [1]

Bir diğer yandan, Antonio Morshbacker makalesinde, Brezilya'da hammadde olarak şeker kamışının kullanıldığı etanol üretimiyle ilgili katalitik dehidrasyon reaksiyonunu, geçmişte bu teknoloji ile işletilen tesisleri ve işlemlerin temel özelliklerini açıklamıştır. Biyo etanol bazlı etilenin kimyasal ürünler için, özellikle polietilen ve diğer polimerleri üretmek için hammadde olarak kullanılmasının, atmosferden karbondioksiti yakalamak ve piyasaya geniş bir ürün yelpazesine sahip bir ticari plastik alternatifi olarak sunmak için düşük karbon ayak izine sahip etkili bir yol olduğunu belirtmiştir. [6]

Joeng Seon Sang ve arkadaşları ise yüksek işlevselliğe sahip çevre dostu dalış kıyafetlerinde kullanılan biyo bazlı EPDM kauçuk köpüğün özelliklerini en üst düzeye çıkarmak için optimum köpükleşme koşullarını belirlemişlerdir. Biyo-EPDM köpüğünü, içerdiği kimyasal ve kapsüllenmiş şişirme ajanlarını farklı karıştırma oranlarında karıştırarak hazırlanmışlar ve bio-EPDM köpüğün mekanik özellikleri, termal stabilitesi ve tuzlu su direncini değerlendirmişlerdir. [7]

Arlanxeo/Lanxess firması petrol türevi EPDM ürünlerine alternatif olarak biyo bazlı EPDM ürünler geliştirmiştir. [8]

Literatür araştırmaları sonunda petrol türevi EPDM yerine biyo bazlı EPDM'in kullanılabilirliği ile ilgili kapsamlı bir çalışmaya rastlanılmamıştır ancak yapılan araştırmalar, biyo bazlı kauçuğun çevreci yönü ile tercih sebebi olduğunu göstermiştir. Özellikle Arlenxeo/Lanxess firmasının ürettiği petrol türevi EPDM ve biyo bazlı EPDM ürünlerine ait fiziksel özelliklerini kıyasladıkları çalışmalar bu tez çalışması için yol gösterici olmuştur.

Tez çalışmasının amacı, sera gazı emisyonlarının ve karbon ayak izinin azaltılması için ve fosil yakıtların sınırlı olması sebebi ile standart yani petrol türevi EPDM kauçuklarının yerine şeker kamışından şeker üretimi sırasında yan ürün olarak ortaya çıkan etanolden elde edilmiş etilen içeren biyo bazlı EPDM kauçuğunun kullanılabilirliğini incelemektir. Bahsedilen kauçukların kullanıldığı, otomotiv parçası olan soğutma devresi hortumlarının üretimine uygun geliştirilen karışımların, kükürt ve peroksit vulkanizasyon sistemleri ile ele alınarak araştırılmasıdır. Artan çevreci ürün talepleri sebebiyle birçok OEM (Orijinal Ürün Üreticisi) çevreci malzemelere yönelmektedir. Eskişehir Rekor Kauçuk firması, OEM' lere otomotiv parçası üreten yan sanayi üreticilerine, kauçuk karışımı tedarik etmektedir. Eskişehir Rekor Kauçuk Fabrikası Ürün Geliştirme Laboratuvarı'nda hazırlanan EPDM-S, EPDM-S-ECO, EPDM-P ve EPDM-P-ECO isimli 4 farklı karışım, OEM' lerin kabul ettiği, soğutma devresi hortum üretiminde kullanılan normlardan biri olan DIN 73411-2 şartnamesinin belirttiği standartlara göre test edilmiştir. Sonuçlar, şartnamede yer alan test limit değerlerine göre incelenmiştir. Standart EPDM kullanılan EPDM-S isimli karışıma kükürtlü vulkanizasyon sistemi, EPDM-P isimli karışıma ise peroksitli vulkanizasyon sistemi uygulanmıştır. Biyo bazlı EPDM içeren EPDM-S-ECO ve EPDM-P-ECO karışımları da aynı şekilde sırasıyla kükürtlü ve peroksitli olarak hazırlanmıştır.

DIN 73411-2 şartnamesinin içerdiği A ve B bölümleri kükürt ve peroksit için farklı test koşullarını ve limit değerlerini içermektedir. A, kükürtlü karışımlar için B ise peroksitli karışımlar için uygulanması gereken test ve limit değerlerini belirtmektedir. Şartnamenin belirlediği fiziksel testlerden kopma dayanımı, kopma uzaması, modül değerlerini elde edebilmek için yine şartnamenin yönlendirdiği ISO 37 standardına uygun papyon (Type 1) numune kesme aparatı kullanılmıştır. Yırtılma dayanımı için ise ISO 34-

1 standardına uygun olarak Method A'nın yönlendirdiği Trouser numune kesme aparatı kullanılmıştır. Kalıcı deformasyon testi için ise PV 3307 standardına uygun olarak testler gerçekleştirilmiştir. Yaşlandırma testleri ise havada kuru ısıl yaşlandırmalar için ISO 188, sıvıdaki ısıl yaşlandırmalar için ISO 1817 standardına uygun gerçekleştirilmiştir.



2. KAUCUKLAR (ELASTOMERLER)

Elastomerler çok düşük sıcaklıklarda cam gibi sert olan, çok yüksek sıcaklıklarda dahi koyu sıvımsı akışkan özellikler göstermeyen, oda sıcaklığından, parçalanma sıcaklığına kadar geniş bir alan içerisinde elastik özellikler gösteren çapraz bağlanmış (vulkanize olmuş) polimerik malzemelerdir. [3]

Kauçuğun günlük yaşamda kullanımı Charles Goodyear'ın (1800-1860), 1843 yılında vulkanizasyonu keşfi ile artmıştır. Önce Goodyear (1843) ve daha sonra Hancock (1844), kauçuğun sıcakta yumuşaması ve soğukta gevrekleşmesi gibi kullarındaki zorlukları gidermek amacıyla kauçuğa kükürt katmışlar ve şekillendirmeden sonra 130-140°C sıcaklığa kadar ısıtmışlardır. Yapmış oldukları bu işlem ise literatürde vulkanizasyon olarak adlandırılmıştır. [9]

Kauçuklar (elastomerler); metaller, lifler, beton, ahşap, plastik veya cam gibi malzeme sınıfıdır. Özel özellikleri nedeniyle diğer tüm polimerik malzemelerden ayrılırlar. Gerilmemiş olduklarında şekilsizdirler ve stabiliteyi korumak için camsı geçiş sıcaklıklarının altında kullanılırlar. [10]

Otomotiv sektöründe kauçuklar, insanlar için önemli olan fonksiyonel parçaların üretiminde kullanılmaktadır. Yakıt ve fren hortumları, cam silecekleri, transmisyon kayışları, contalar, aks körükleri, radyatör ve hava hortumları, kapı ve cam profilleri, salınım ve titreşim takozları, izolasyon elemanları gibi materyaller, otomotiv sektöründe kauçuk malzemenin kullanıma birer örnektir. [3]

Beyaz eşya sektöründe kullanılan kauçuk körükler, contalar, sıcak ve soğuk su hortumları, şişme bot ve balonlar, iş ve ameliyat eldivenleri, havaalanı, terminal binaları ve otellerdeki yer kaplamaları, yürüyen merdivenler ve taşıyıcı bantlar ayrıca konveyör bant imalatı, ayakkabı üretiminde ökçe, pençe ve taban imalatı, gıda, sağlık ve elektronik sanayindeki uygulamalar, kauçuğun her sektör için vazgeçilmez bir malzeme olduğunu göstermektedir [3]

2.1. Doğal Kauçuk

Kauçuk olarak bilinen ilk malzeme (Aztek kelimesi “caa-o-chu”, Lateks), Görsel 2.1’de görülen Hevea Brasiliensis isimli ağaçtan geri kazanılan poliizoprendir. Çapraz bağlar oluşturmak için yüksek sıcaklıklarda kükürt ve peroksitler ile reaksiyona

sokulabilir. Böylece ham kauçuktan bir elastomer veya kauçuğa dönüşür. Bugün bu malzeme doğal kauçuk (NR) olarak bilinir. [10]



Görsel 2.1. *Kauçuk ağacı lateks (hevea brasiliensis lateks) [11]*

Kauçuk teknolojisi, doğal kauçuk olarak bilinen doğal ürünle başlamıştır. Tarihsel olarak kauçuk, malzeme olarak bilinmektedir. Altıncı yüzyıla kadar insanlar tarafından kullanıldığı ve Amerika'nın keşfinden sonraki kazılar ile kauçuk malzemelerin ortaya çıktığı bilinmektedir. [12]

Doğal kauçuk dönemi, sentetik kauçukların piyasaya önemli bir giriş yapmadan yaklaşık ikinci dünya savaşı zamanına kadar devam etmiştir. Doğal kauçuğun ampirik formülünün 1826'ya kadar C_5H_8 olduğu; 1860'a kadar izopren polimeri ($[-CH_2-C(CH_3)-CH-CH_2-]_n$) olduğu kabul edilmiştir. [12]

Doğal kauçuk yapısı, bütadien, izopren ve kloropren gibi dien monomerler kullanılarak sentetik kauçukların geliştirilmesine yol göstermiştir.[12]

Ticari önemi olan ilk sentetik kauçuklar, polibutadien (sodyum tarafından polimerize edilmiş bütadien, genellikle Almanya'da üretilen BuNa olarak adlandırılan kauçuk) ve polikloroprendir. [12]

NR'nin ana zincirindeki doymamışlık yapısı nedeniyle, oksijene, ozon ve ışığa karşı dayanıklı değildir. NR ayrıca yağa dayanıklı değildir. Aromatik, alifatik ve halojenli hidrokarbonların varlığında şişer. İnorganik kimyasallara dayanıklıdır. Bir materyal olarak kullanmak için NR, kükürt, kükürt verici sistemler, peroksitler kullanarak çapraz bağlanmayı gerektirir. En yaygın yöntem kükürt kullanımıdır. Çapraz bağlama, yani

vulkanizasyon, kauçuğu daha dayanıklı, daha az yapışkan ve üstün mekanik özelliklere sahip olmasını sağlar. [13]

2.2. Sentetik Kauçuk

Doğal kauçuk birçok uygulama için tercih edilmesine ve çok önemli bir materyal olmasına rağmen sadece bazı tropikal bölgelerde yetişen doğal bir üründür. Bu nedenle birçok uygulama alanında doğal kauçuk yerine kullanılabilecek sentetik kauçuklar geliştirilmiştir. [14]

Türetilmiş polimerler, moleküllerinde doymamış yapısal birimlere sahiptir. Başlıca sentetik kauçuklar; EPDM (Ethylene-Propylene-Diene rubber), SBR (Styrene-butadiene rubber), IR (Polyisoprene rubber), IIR (Butyl rubber), BR (Polybutadien rubber), CR (Chloroprene rubber), NBR (Acrylonitrile Butadiene rubber), CPE (Chlorinated Polyethylene) dir. [12]

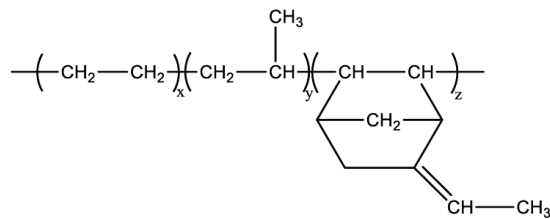
2.2.1. EPM ve EPDM

Son yıllarda en hızlı gelişen sentetik kauçuk türlerinden biri Etilen-propilen kauçuklardır. Etilen-propilen kauçuklar, hava şartları ve ozona mükemmel dayanım, ısı ve oksidasyona çok iyi dayanım, kimyasallara dayanım, etilen miktarına bağlı düşük ısılarda iyi elastik özellikler, mükemmel elektrik izolasyonu gibi özelliklere sahiptir.[15]

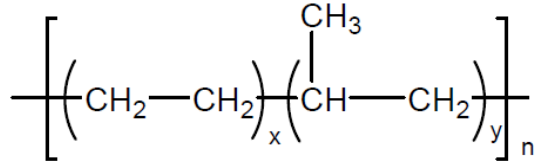
EPM (Etilen propilen kopolimer), tamamen doymuş bir yapıdadır, çift bağ bulunmamaktadır. Etilen-propilen kopolimerizasyonu sonucu elde edilir. [15]

Standart EPDM' lerin içerdiği etilen petrol türevlidir.[16]

Şekil 2.1 ve Şekil 2.2 'de sırasıyla EPDM ve EPM elastomerlerinin kimyasal yapıları verilmiştir.



Şekil 2.1. EPDM'in kimyasal yapısı [11]

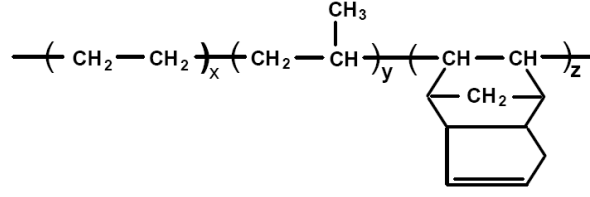


Şekil 2.2. EPM'in kimyasal yapısı [14]

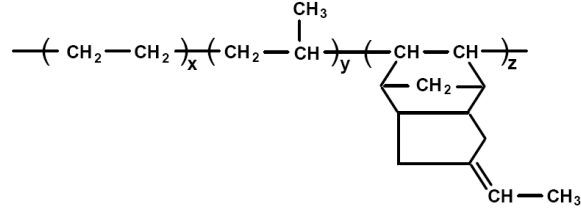
EPDM' de, EPM' in aksine, polimere doymamışlık eklemek için üçüncü bir monomer dahil edilir. Bunlar tipik olarak konjuge olmayan dienlerdir. Doymamışlık, kükürt çapraz bağlama kullanımına izin verir. Bu amaçla ticari olarak Şekil 2.3, Şekil 2.4 ve Şekil 2.5'te belirtilen üç farklı monomer kullanılır. Etiliden norbornen (ENB) ile diğer iki tip disiklopentadien (DCPD) ve 1,4-heksadiendir (HD). En yaygın olanı etiliden norbornendir. Bu monomerler, biri polimerizasyon reaksiyonu sırasında tüketilen iki tane çift bağ içerirken, diğeri nihai polimerde kalır. Kükürt vulkanizasyonunda, en hızlı pişmeyi sağlaması, düşük kalıcı deformasyon sergilemesi ve mekanik özelliklerinin iyi olması sebebi ile en çok tercih edilen termonomerdir. [17]

Etilen propilen dien kauçukları mooney viskozite, etilen/propilen oranı, dien içeriği, yağ içeriği gibi özelliklere göre karakterize edilir. İyi bir çığ mukavemet yüksek etilen içerikli EPDM' den sağlanmaktadır. Proses sıcaklıklarında, çığ mukavemet genellikle yüksek molekül ağırlıklarına sahip EPDM türleri ile elde edilir. EPDM, 35°C'nin altında direkt gün ışığına ve neon ışığına maruz kalarak 2 yıla kadar depolanabilir ancak yağ içerikli türleri ışığa daha duyarlı olduğu için ışık geçirmeyen ambalajlar ile muhafaza edilir. Oda sıcaklığı koşullarında, etilen içeriğinin artması ile soğuk çığ mukavemeti, kopma-uzama ve kalıcı deformasyon değerleri iyileşir ancak düşük sıcaklık esnekliği zayıflar. [18]

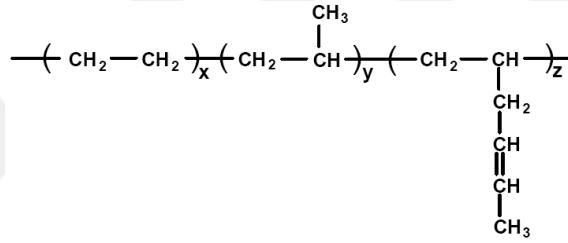
Yüksek molekül ağırlığı, yüksek sıcaklıktaki çığ mukavemet özelliğini iyileştirir, dolgu ve yağ alma kapasitesini artırır, yüksek modül, kopma-uzama ve yırtılma dayanımını ile düşük kalıcı deformasyon özelliklerini sağlar. Daha az hızlandırıcı gerektirir. Termonomer içeriğinin artması, yüksek molekül ağırlığının sağladığı iyileştirmelere ek olarak kurlenme (pişme) hızını artırır. [18]



Şekil 2.3. Terpolimer: disiklopentadien [19]



Şekil 2.4. Terpolimer: etiliden norbornen [19]



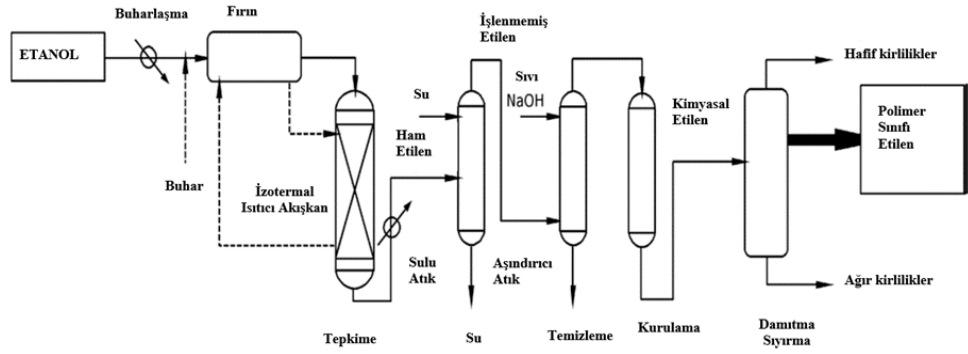
Şekil 2.5. Terpolimer: 1,4-heksadien [19]

EPDM' in karakteri, polimerdeki etilenin, propilene oranına bağlı olarak büyük ölçüde değişir. İdeal özelliklerdeki bir etilen propilen kopolimeri, ağırlıkça %40 oranında etilen ve ağırlıkça %60 oranında propilen içerir. Bu bileşimdeki polimerler amorfudur. Bununla birlikte, ticari polimerler genellikle ağırlıkça %50 ile %80 aralığında etilen içerir. Etilen miktarı %70-80 civarında olduğunda yarı-kristalin bir davranış sergiler. [20]

EPDM kauçuklarda etilen miktarı artarsa; kristallik artar, mekanik dayanım ve sertlik artar, kalıcı deformasyon özellikleri gelişir, düşük sıcaklık özellikleri kötüleşir. Propilen mikarı artarsa; amorflik artar, proses edilmesi kolaylaşır, esneklik artar, düşük sıcaklık özellikleri artar. [20]

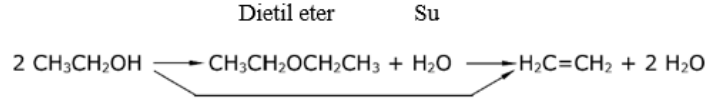
Şekil 2.6'da EPDM üretim prosesi verilmiştir.

EPDM, kükürt veya peroksitlerle kürlenebilir, ancak yüksek ısı gereksinimleri olan uygulamalarda peroksit ile kürlenmiş bileşikler kullanılmalıdır. Peroksit ayrıca kükürt ile sertleştirilmiş EPDM bileşiklerinden daha üstün kalıcı deformasyon özelliklerine sahip karışımlar üretir. Dien segmentlerinden yoksun bir etilen ve propilen kopolimeri (EPM) tamamen doymuş olduğu için sadece peroksitler ile kürlenebilir. [17]



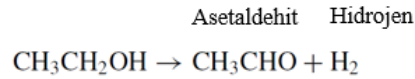
Şekil 2.6. Etanol bazlı bir etilen üretim fabrikasının genel üretim prosesi [6]

Etanol dönüşümü, ürün ve reaktiflerin katalizörler içerisinde difüzyonuna bağlı tek bölgesel yüzey reaksiyonu ile kontrol edilir. Reaksiyon mekanizması Şekil 2.7 'deki gibidir. [6]



Şekil 2.7. Etanol dönüşümü reaksiyon mekanizması [6]

Dietil eter bir yan ürün olarak değil, bir ara ürün olarak kabul edilir. Oluşumu esas olarak 150°C ile 300°C arasında tercih edilirken, etilen oluşumu 320°C ile 500°C arasında baskındır. Bu çalışma koşulları ile, asetaldehit ve hidrojen de reaksiyonla elde edilir. (Bkz. Şekil 2.8) [6]



Şekil 2.8. Asetaldehit ve hidrojen oluşma reaksiyonu [6]

Küçük yan reaksiyonlardan oluşan veya etanol atıklarından elde edilen diğer yan ürünler; asetik asit, etil asetat, aseton, metanol, metan, etan, propan, propilen, bütan, butilen izomerleri, 5 karbonlu veya daha fazla hidrokarbon, karbonmonoksit, ve karbondioksittir. [6]

Terpolimer, kopolimerin sahip olduğu mükemmel ozon direncini korur. EPDM karışımlarının özellikleri aşağıdaki gibidir: [18]

- Yüksek ısı direnci mükemmeldir.
- Hava etkisiyle aşınma ve ozon direnci mükemmeldir.
- Oksidasyona karşı çok iyi direnç gösterir.

- Kimyasallara karşı iyi direnç gösterir.
- Etilen içeriğine bağlı olarak düşük sıcaklık esnekliği iyidir.
- Elektriksel yalıtım özelliği mükemmeldir. [18]

EPDM karışımlarının kullanım alanları aşağıdaki gibidir:

- Otomotiv sanayi (radyatör hortumları, fren hortumları, cam ve kapı fitilleri, su tahliye hortumları),
- Bulaşık ve çamaşır makinelerinde çeşitli conta ve keçelerde, su tahliye hortumunda, çamaşır makinesi kazan körüklerinde,
- Kablo sanayinde (izolasyon amaçlı),
- İnşaat sanayinde (atık su boru sistemleri),
- Hava dayanım özelliği istenen diğer uygulamalarda. [18]

2.2.2. Biyo bazlı EPDM

Petrokimyasal kaynakların tükenmesi ve çevre koruma bilincinin artmasıyla biyo bazlı kimyasallar, endüstride ve insanların günlük yaşamında giderek daha önemli bir rol oynamaktadır. Biyo bazlı karbon miktarı, tüm üretim döngüsünde kullanılan işlemlerin enerji verimliliği ve yeşil enerji kaynaklarının kullanılması, CO₂ emisyonlarının azaltılmasında olumlu etki yapacak ve nihai ürünün daha iyi bir yaşam döngüsü analizine katkıda bulunacaktır. Biyo-etanol bazlı polietilen, mekanik olarak veya yakma yoluyla geri dönüştürülebilir, bu durumda şeker kamışı mahsulü tarafından emilen miktara eşdeğer olan fosil olmayan bir CO₂ serbest bırakılabilir. [6]

Biyo-etanolün motor yakıtı olarak kullanımı geçen yüzyılın başından beri uygulanmaktadır. 1975 yılında, Ulusal Alkol Programı sonucunda Brezilya etanol kapasitesi artmaya başlamıştır. Biyo-etanol tropik iklimlerde, şeker kamışının artmasıyla nispeten ucuzdur. [6]

Etanol, bir şeker kaynağının, özellikle şeker kamışı suyu ve melasın (Brezilya' da olduğu gibi) ve mısır tanelerinden (ABD' de olduğu gibi) hidrolize nişastanın fermentasyonu ile elde edilebilir. [6]

EPDM üreticisi Arlanxeo/Lanxess firmasının ürettiği Keltan ECO sınıflı EPDM kauçukları, %70'e kadar etilen içermektedir. Etilen eldesi, şeker kamışından şeker elde etme prosesi esnasında yan ürün olarak oluşan etanolden sağlanmaktadır. Lanxess' in Yüksek Performanslı Elastomerler iş birimindeki Keltan Elastomers ürün hattının başkanı

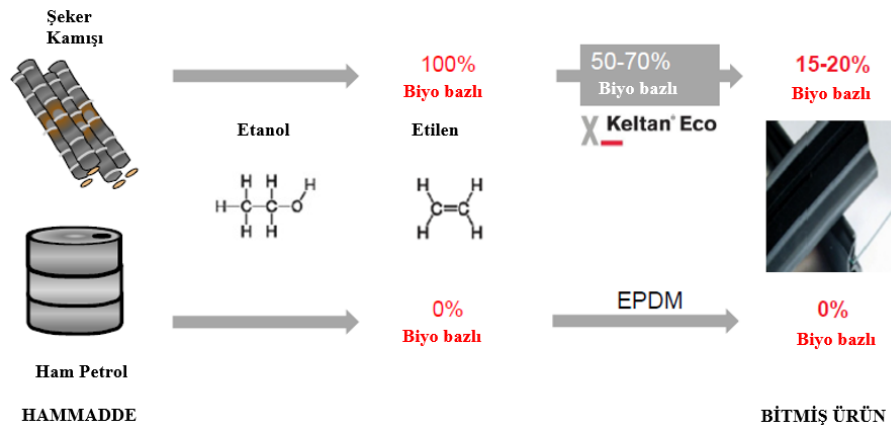
Christian Widdershoven, Keltan EPDM polimerlerinin iyi bilinen teknik performansının yanı sıra, Keltan ECO EPDM'in etilen içeriğinin yenilenebilir şeker kamışından elde edildiğini ve böylece fosil kaynaklara olan bağımlılığımızı azalttığını ek olarak da petrol esaslı polimerlerden çok daha iyi bir CO₂ ayak izine sahip olduğunu belirtmiştir. [21]

Biyo bazlı EPDM, Ağırlıkça %40-70 yenilenebilir karbon (¹⁴C) içermektedir. Arlanxeo firması bu oranın, ASTM-D6866 standardına göre radyo karbon yöntemi ¹⁴C ölçümü ile onaylandığını belirtmiştir. Fosil kaynaklara olan bağımlılığın azalması, şeker kamışı sayesinde karbon ayak izinde azalma için önemli bir gelişmedir. [8]

Merkezi Hollanda'nın Lahey kentinde bulunan, dört kıtayı kapsayan üretim ağıyla son teknoloji ürünü, rekabetçi bir üretim altyapısı olan Dünya çapındaki Arlanxeo tesisleri; Avrupa, Asya, Kuzey ve Güney Amerika'da sürdürülebilir bir şekilde üretim yapmaktadır. [22]



Şekil 2.9. Arlanxeo EPDM üretimi tesislerinden bir görüntü [22]

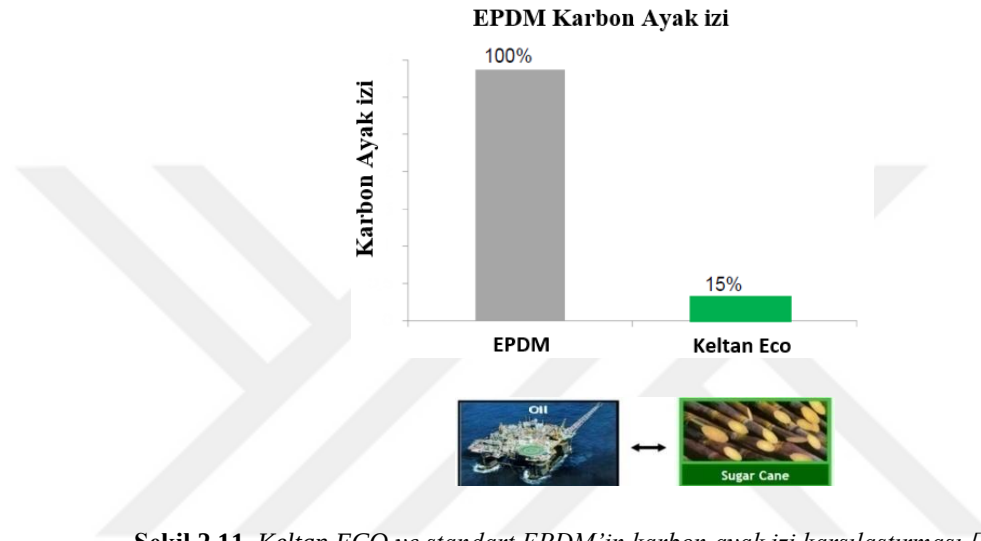


Şekil 2.10. Şeker kamışından ve petrol yağlarından üretilen etilenin ürüne dönüşümü [16]

%70 biyo-etanol bazlı etilen içeren polimer (Keltan ECO) sayesinde karbon ayak izini %85 azaltma fırsatı vardır. (Bkz. Şekil 2.11) [16]

Karbon ayak izi, bir şirket, bir faaliyet veya bir ürünün, hizmetin yaşam döngüsü ile ilişkili sera gazı emisyonlarının miktarını ölçmek için kullanılan bir yöntemdir. [23]

Karbon ayak izi sadece CO₂ emisyonlarını değil, aynı zamanda küresel ısınmaya katkıda bulunan sera gazı (GHG) emisyonlarını da içerir ve her bir GHG' nin bireysel sonuçlarını CO₂ eşdeğerlerine dönüştürür. [23]



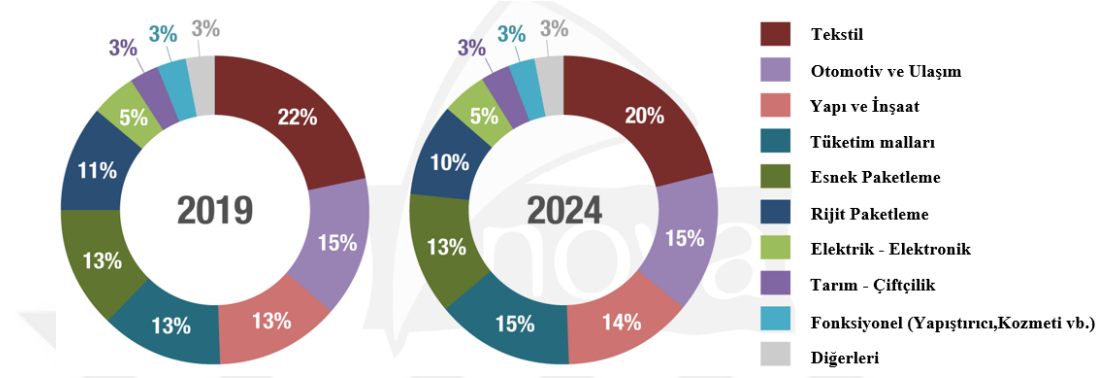
Şekil 2.11. Keltan ECO ve standart EPDM'in karbon ayak izi karşılaştırması [16]

Bu tez çalışmasında kullanılan biyo bazlı EPDM polimerlerinin teknik özellikleri, Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Biyo bazlı EPDM polimerinin özellikleri [16]

	Birim	Keltan 8550	Keltan 8550 ECO	Keltan 5470	Keltan 5470 ECO
Mooney Viskozite	MU	80	80	55	55
Etilen İçeriği	%	55	55	70	70
Termonomer (ENB) İçeriği	%	5,5	5,5	4,6	4,6
Yağ İçeriği	%	0	0	0	0
Biyo-Karbon İçeriği (¹⁴ C)	%	0	55	0	70

Üretilen biyo bazlı polimerlerin 2019-2024 yılları arasındaki tahmini kullanım alanları incelendiğinde %22'lik ve en fazla oranın tekstil sektörüne ait olduğu, bu oranı %15 ile otomotiv sektörünün izlediği Görsel 2.2'de belirtilmiştir. [24]



Görsel 2.2. Üretilen biyo bazlı polimerlerin 2019-2024 yıllarındaki tahmini farklı pazarlarda kullanım oranları [24]

3. KAÜÇUK KARIŞIMI

Kauçuk karışımının kalbi, genellikle endüstride reçete olarak adlandırılan formülasyondur. Kauçuk karışımlarının reçete içeriği; polimerler (bir ya da birden fazla), dolgular (karbon siyahı, silikalar vb.), yumuşatıcılar (proses yağları) ve kimyasallardan (vulkalentler, antioksidantlar, ozon koruyucular, proses kolaylaştırıcılar vb.) oluşmaktadır. [17]

Bu bileşenlerin her birinin reçetede bulunduğu miktarı "PHR (Parts per Hundred Rubber)" yani yüz kısım kauçuk başına parça olarak ifade edilir. Reçetede kauçuk her zaman 100 PHR olarak tanımlanır. Diğer tüm kauçuk olmayan bileşenler, 100 kısım kauçuğa orantılıdır. Kullanılan kauçuk yapısı yağ zincirleri ile uzatılmışsa, uzatılmış kauçuğa ait parça seviyesine hesaplanan toplam kauçuk içeriğine eşit olacak şekilde ayarlamak için yağ oranına bağlı olarak 100 PHR üzerinde bir değer verilir. [17]

3.1. Dolgular

Dolgular, kauçuklara kuru toz halinde katılan çok küçük tane boyutlu maddelerdir. Dolgu maddeleri, spesifik yoğunlukları, tanecik büyüklüğü, yüzey alanı ve yapı özellikleri ile tanımlanır. Kauçuğun güçlendirilmesi, işlenebilme özelliklerinin geliştirilmesi, renklendirme ve maliyet iyileştirme amacı ile kullanılmaktadır. 4 grupta incelenebilir:

- Tabii dolgu maddeleri (Kireç taşı, tebeşir, mermer, talk, dolomit, amorf silika, kaolin)
- Sentetik çöktürme ile elde edilen dolgu maddeleri (kalsiyum karbonat, silis asidi, sodyum alüminyum silikat, kalsiyum silikat, alüminyum trihidrat)
- Gaz fazda, alevli işlemlerle elde edilen dolgu maddeleri (karbon siyahları, susuz silikalar)
- Yüzey işlem görmüş dolgu maddeleri (yüzey işlem görmüş karbonatlar ve killer, kalsine edilmiş killer ve silikalar, silanlanmış killer). [3]

Karbon siyahları, gaz fazda, alevli işlemlerle elde edilen dolgu maddeleri sınıfında yer almaktadır. Metan gazı, ağır-hafif petrol yağları ile aromatik hidrokarbonların az ve kontrollü oksijen ortamında kısmi yanması veya ısıl bozunması sonucu elde edilir. [3]

Kauçuk teknolojisinde, mineral veya siyah olmayan dolgu maddeleri, kauçuk karışımın fiziksel veya mekanik özelliklerini iyileştirmek ve maliyeti düşürmek için

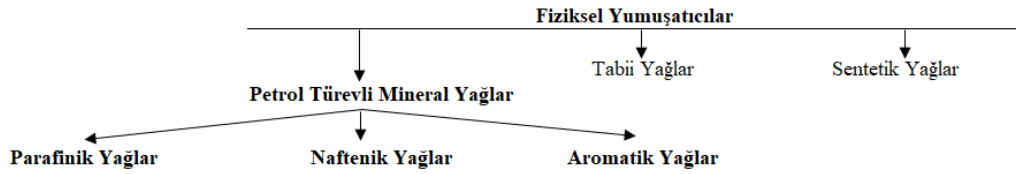
kullanılır. Kullanılan belli başlı mineral dolgu maddeleri, kalsiyum karbonat, kil, talk, silikalar, silikatlar vb.dir. [3]

3.2. Proses Yağları (Yumuşatıcılar)

Proses yağları, kauçuk sanayiinde dolgu maddeleriyle birlikte karışımın ana iskeletini oluşturur. Polimer ve dolgu maddelerini ısıtarak karıştırma esnasında meydana gelen sürtünmeleri ve mekanik aşınmaları azaltır. Karışımın viskozitesini düşürerek, karıştırma enerjisini azaltarak enerji tasarrufu sağlar. Karışımın homojen olmasını, akışkanlığını ve yapışkanlığını artırır. Düşük karıştırma ısıları sağlayarak ön vulkanizasyon tehlikesini azaltır. Yüksek oranda dolgu maddeleriyle beraber kullanımında maliyeti düşürür ve karışımın fiziksel özelliklerinde değişimler meydana getirir. Düşük sıcaklıklarda, kauçuğun fiziksel özelliklerinden, özellikle uzama ve elastikiyetini iyileştirir, elektrik iletkenliğini yükseltir, aleve karşı direncini artırır. [3]

Yumuşatıcılar, kauçuğa etkileri bakımından iki grup altında toplanabilir. Birinci grupta olanlar, kimyasal aktiviteye sahip olup, karışım sırasında kauçuğa kimyasal olarak etki ederler. Kauçuk karışım viskozitesinin düşmesine sebep olurlar. Bu grup bileşiklere peptizörler denir. Kauçuk içinde çok az veya hiç çözünmeyen yumuşatıcılar ise ikinci grubu oluştururlar. Bunlar, kauçuk molekülleri arasında kaydırıcı görevi görürler. Karışımın viskozitesini bozmadan, işlenmesini kolaylaştırırlar. Mineral yağlar, parafin, bu gruptan bileşiklerdir, fiziksel yumuşatıcılar da denir. [14]

Fiziksel yumuşatıcılar, Şekil 2.1’de belirtildiği gibi 3 ana gruba ayrılır.



Şekil 3.1. Fiziksel yumuşatıcı sınıfları [3]

3.3. Antioksidanlar

Antioksidanlar, kauçukları termal oksidasyonun etkilerinden korumak için kullanılır. Antioksidanın dayanıklılığı, bir dizi faktörden etkilenebilir, en önemlisi bileşikte bulunan miktardır. [25]

3.4. Alev Geciktiriciler

Kauçukların çoğunluğu yanmayı destekler. Yanmayı destekleyen kauçukları korumak için kauçuk bileşiğine alev geciktiriciler eklenebilir. Bu malzemeler organik ya da inorganik olabilir. [25]

3.5. Proses Kolaylaştırıcılar

İşlevleri yumuşatıcılara benzemekle birlikte karışıma çok düşük oranda ilave edilir ve fiziksel özelliklere etkisi olmaz. [3]

3.6. Aktivatörler

Vulkanizasyonun gerçekleşebilmesi için hızlandırıcı adı verilen organik maddelere ihtiyaç vardır. Hızlandırıcı aktivasyonunu sağlayan bu maddelere aktivatör denir. En önemli aktivatör çinko oksittir. [3]

3.7. Hızlandırıcılar

Genellikle organik maddeler olan hızlandırıcılar, vulkanizasyon hızını artırır. Birçok hızlandırıcı vardır. Bunlar birkaç kimyasal sınıfa ayrılabilir. [25]

Hızlandırıcı miktarı, elastomer tipine göre belirlenir. Örneğin çok az çift bağı bulunan EPDM'in makul bir kurlenme sunabilmesi için "daha hızlı" kurlenme hızlandırıcılarına ihtiyacı vardır. [19]

Tablo 3.1'de tipik hızlandırıcı örnekleri verilmiştir.

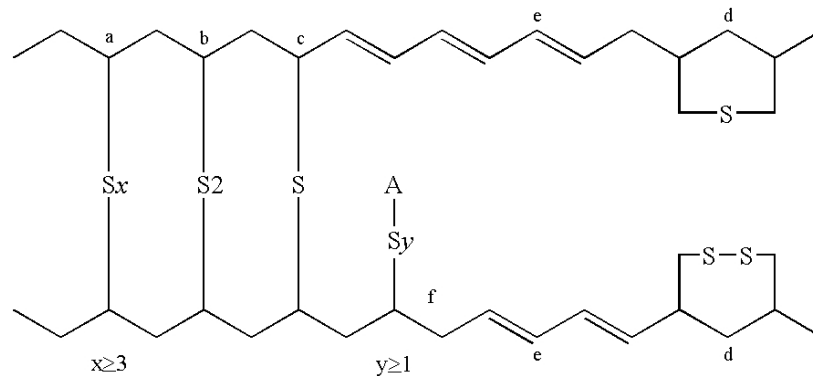
Tablo 3.1. *Tipik hızlandırıcılar [19]*

Ditiyokarbamatlar	Çinko dibutil ditiyokarbamat (ZDBC). Yanma eğilimini çok artırır ve oldukça hızlı kürlenme yapar. Düşük sıcaklıklı (100°C'ye kadar) vulkanizasyonda ve EPDM gibi düşük doymamışlık düzeyine sahip elastomerlerde kullanışlıdır.
Tiuramlar	Tetrametiltiuram disülfür (TMTD). Yanma eğilimini ditiokarbamatlardan daha az artırır ve hızlı kürlenme yapar. TMTD, kükürt yokken yanma eğilimini daha az artırır.
Tiyazoller	2-Mercaptobenzotiyazol (MBT). Ortalama kür oranı ve düşük modül vulkanizata sunan yanma.
Guanidinler	Difenil guanidin (DPG). Yanma eğilimini artırır ve yavaş kürleme sunar. Genellikle başka hızlandırıcılarla birlikte kullanılır.
Sülfonamitler	N-sikloheksil-2-benzotiyazol sülfonamit (CBS). Uzun yanma ve orta-hızlı kür.

3.8. Vulkanizasyon Ajanları

Kükürt; aktivatörler ve organik katalizörlerle birlikte en çok kullanılan vulkanizasyon ajanıdır. Bu, oldukça kompleks bir tepkimedir ve kükürt halkasının kırılmasını sağlayan (S_8) aktivatörler içerir. Kükürt donörleri, termal ve oksidatif direnci iyileştirmek amacıyla elementel kükürtün bir kısmının ya da tamamının yerine kullanılır. [26]

Vulkanize kauçuğun yapısal görünümü Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2. *Vulkanize kauçuğun yapısı [26]*

Peroksit, bir diğ er vulkanizasyon ajanıdır. Çapraz bağlanma için uygun olan yalnızca birkaç peroksit vardır. En uygun peroksitler, homolitik ayrışma yoluyla radikaller meydana getirenlerdir. Bu radikaller o kadar agresiftir ki polimer zincirindeki hidrojen atomlarını parçalayabilirler. Kararlı peroksit ayrışma ürünleri ve polimer radikalleri üretebilirler. Bu polimer radikalleri yeniden bir araya getirilerek kararlı C-C  apraz bağları elde edilebilir. Peroksit bazlı çapraz bağlama sistemleri genellikle basittir. Kükürt vulkanizasyon sistemlerinin aksine, ZnO ve stearik asit eklemek zorunlu değildir.

[19]

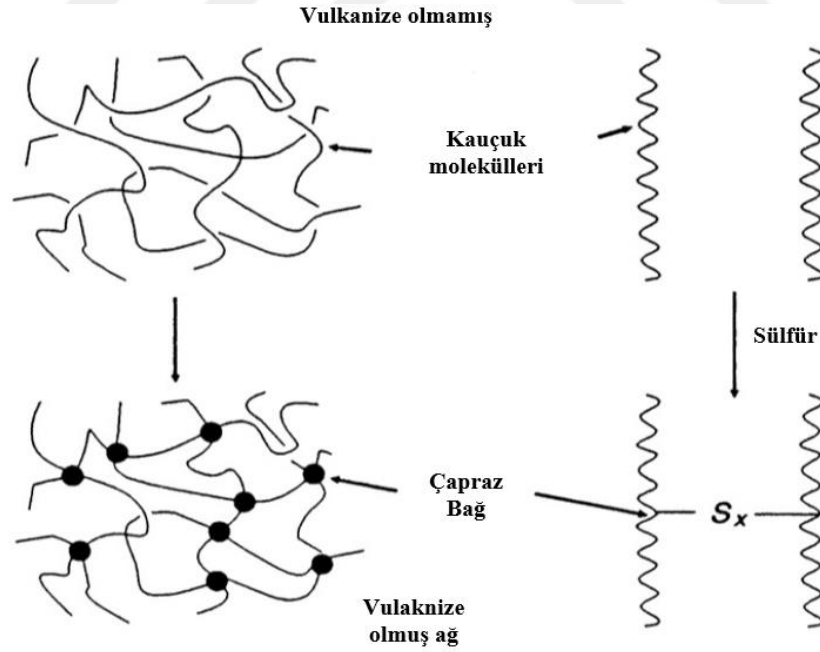


4. VULKANİZASYON (KÜRLEME)

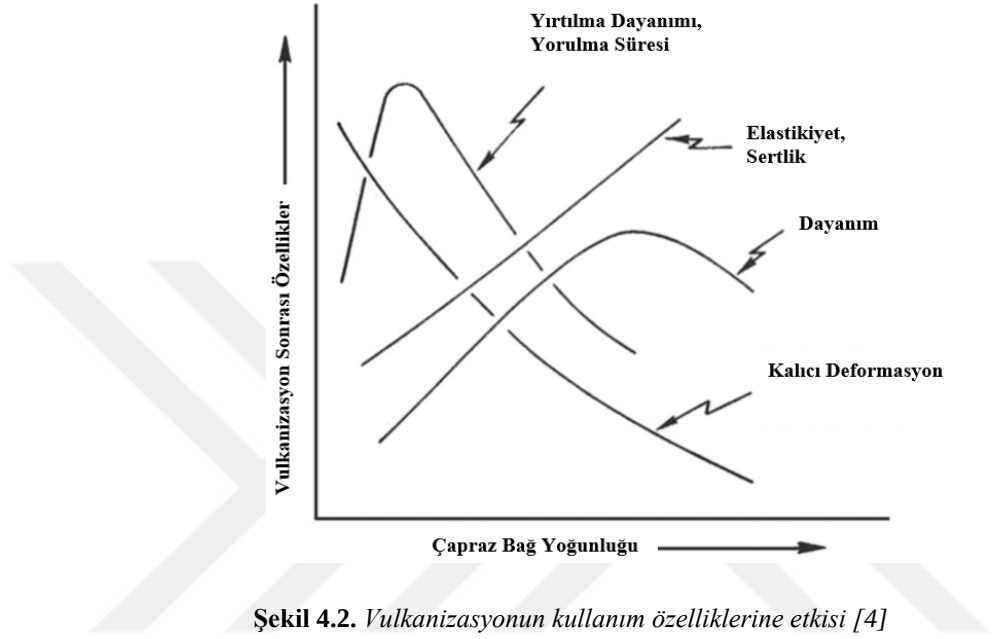
Kauçuk karışımı hazırlanmasında, kullanılan hammaddelerin proses edilebilmesi için gerekli olan önemli iki ana proses ekipmanı mikser ve mildir. Kauçuk karışımı bu ekipmanlar yardımıyla hazırlandıktan sonra fiziksel özelliklerinin test edilebilmesi için vulkanize edilir.

Vulkanizasyon, ham kauçuğun kimyasal yapısının değiştirildiği bir çapraz bağlama işlemidir. Bu yapı değişikliği, malzemeyi elastik hale getirir, malzeme tarafından önceden uzatılmış elastikiyeti geri yükler veya elastikiyetin gözlemlendiği sıcaklık aralığını uzatır. [18]

Vulkanizasyon işlemi, lastikler ve mekanik ürünler gibi kullanışlı kauçuk ürünleri üretmek için gereklidir. Vulkanize olmayan kauçuğun mukavemeti iyi değildir, büyük bir deformasyondan sonra orijinal şekline geri dönmez ve çok yapışkan hatta sakız ile aynı kıvama sahip olabilir. Vulkanizasyon, esnekliği artırırken plastikliği azaltır ve Şekil 4.1’de verildiği gibi çapraz bağlı bir moleküler ağ yapısının oluşmasıyla gerçekleşir. [4]



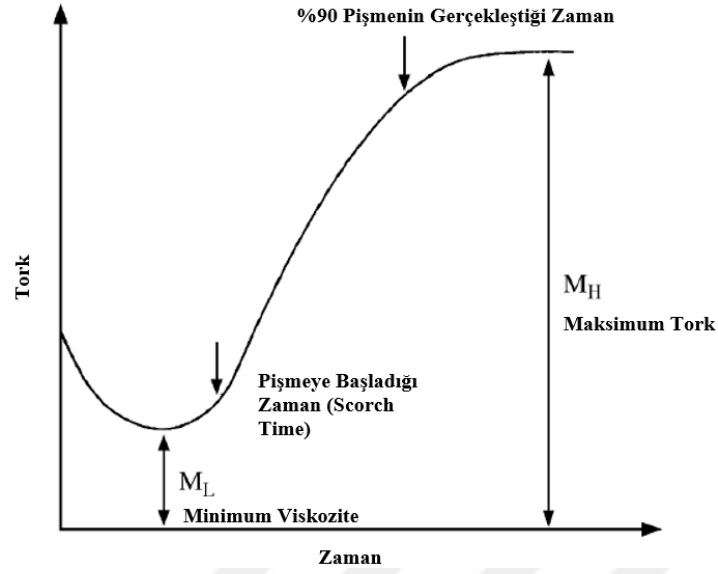
Vulkanizasyon moleküler düzeyde oldukça önemli değişikliklere neden olur. Uzun kauçuk molekülleri, polimerik zincirler boyunca aralıklı birleşme noktalarıyla (çapraz bağlar) birbirine bağlanır. Ağ oluşumu nedeniyle, kauçuk esasen herhangi bir çözücü içinde çözünmez hale gelir ve akış gerektiren proseslerde bir mikser, ekstrüder, kalender ve şekillendirme kalıpları gibi herhangi bir yolla işlenemez. [4]



Şekil 4.2. Vulkanizasyonun kullanım özelliklerine etkisi [4]

Çapraz bağ yoğunluğunun artması yani vulkanizasyon sonrası, vulkanizasyonun, kullanım özellikleri üzerindeki etkileri Şekil 4.2’de gösterilmektedir. Çapraz bağlanma arttıkça karışımın elastikiyeti ve kalıcı deformasyonu iyileşirken dayanım özellikleri fazla kürlenme sonrası kötüleşmektedir.

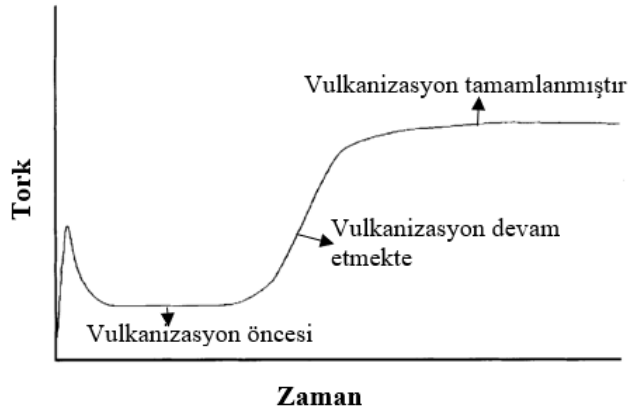
Karışımın reolojik özelliklerini belirlemek için reometre cihazı kullanılır. 5-6 g ağırlığındaki numune belirlenen vulkanizasyon sıcaklığına dek ısıtılmış alt kalıp üzerine yerleştirilir. Test sırasında üst kalıp, alt kalıp üzerine gelerek aradaki boşluğu doldurur. Alt kalıp, belirli frekansta salınım yapar (1,660 Hz) ve numune üzerine belirli bir açıda " germe (starin) (0,5° Arc veya % 6,98 strain) uygular. [27]



Şekil 4.3. Genel reometre eğrisi [27]

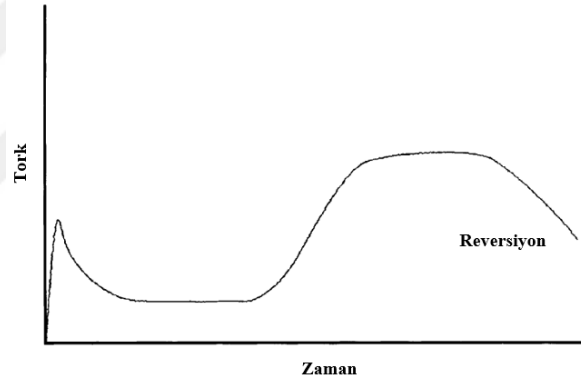
Şekil 4.3'te verilen genel reometre eğrisi üzerinde yer alan M_L değeri minimum viskozite değerini, M_H değeri ise maksimum tork değerini belirtmektedir. M_L değeri kauçuğun, seçilen sıcaklık ve salınım derecesindeki minimum viskozitesidir. Belli bir süre sonra viskozite (tork) artmaya başlar, bu da kütleme işleminin (vulkanizasyon veya çapraz bağlanma) başladığını gösterir. [28]

Şekil 4.3'te belirtilen karışımın pışmeye başladığı nokta, ts_2 olarak ifade edilir. Minimum viskozite üzerinde 2 birim artışa ulaşma süresi ya da minimumun üzerinde %2 kürlenme elde etme süresi olarak tanımlanır. Bu kavram, kavrulma güvenliğini yani yanma riskini ifade etmenin başka bir yoludur. Reometre eğrisinden elde edilen t_{90} değeri de yine Şekil 4.3'te verilen %90 pışmenin gerçekleştiği noktayı ifade eder. [27]



Şekil 4.4. Kürlenmenin tamamlandığını gösteren reometre eğrisi [28]

Kürlenmenin tamamlandığı, Şekil 4.4'te gösterildiği gibi reometre eğrisinin yatay bir şekilde sabitlenmesiyle ile anlaşılır.



Şekil 4.5. Reometre eğrisinde reversiyon gösterimi [28]

Şekil 4.5'te verilen reometre eğrisindeki reversiyon, çapraz bağlanmanın (kürlenmenin) fazla olması yani bağların zamanla kırılmaya başladığını anlatmaktadır.

4.1. Kükürt Vulkanizasyonu

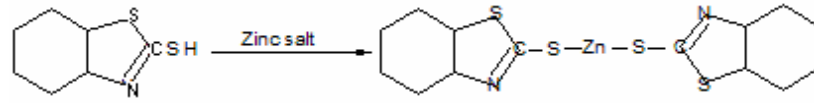
Kükürt, aktivatörler (metal oksitler ve yağ asitleri) ve organik hızlandırıcılarla birlikte en yaygın kullanılan vulkanize edici maddedir. Bu kimyasallar, esas olarak doymamışlık (çift bağ) içeren doğal kauçuk (NR), etilen propilen dien (EPDM), stiren bütadien kauçuk (SBR) ve polibütadien kauçuk (BR) türlerinde kullanılır. [17]

Aktivatörler, organik hızlandırıcıları etkinleştirmek için kullanılan inorganik ve organik kimyasallardır. Çinko oksit en yaygın olarak kullanılan inorganik aktivatördür. Kurşun ve magnezyum oksitler de daha az sıklıkla kullanılan inorganik aktivatörlerdir. Stearik asit tercih edilen organik bir aktivatördür. Günümüzde birçok kauçuk karışımı, kükürt ile sertleştirilmiş bileşiklerde çinko oksit ve stearik asit kombinasyonunu içermektedir. [17]

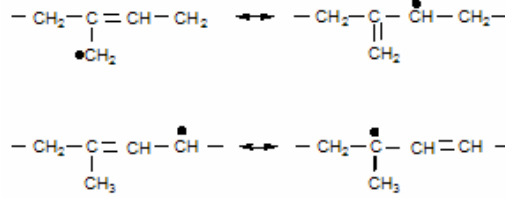
Kükürt, bilinen en önemli vulkanizasyon ajanıdır. Kauçuk uygulamaları için 0,25-5 PHR aralığında, ebonit uygulamaları için ise 25-40 PHR aralığında kullanılır. Sadece Kükürt kullanılarak yapılan karışım vulkanizasyonun çok zaman alması, yan reaksiyonların oluşumu ve üründe istenmeyen sonuçlar (yüzeyde kasma gibi) doğurabildiği için pratikte pek uygulanmaz. Kullanılacak kükürdün seçiminde yüzey alanı, çözünürlüğü, çalışma sıcaklığı ve türüne dikkat edilmelidir. [29]

Kükürtün tek başına (elementel halde) bulunmadığı vulkanizasyon sisteminde, vulkanizasyon için gerekli kükürt, kükürt içeren maddelerin vulkanizasyon sıcaklığında bozunmasıyla elde edilir. Kükürt içeren maddeler, monosülfidik yapı oluşumunu sağlar. Eş zamanlı vulkanizasyon hızlandırıcısı olarak sistemde yer alırlar. Tetrametil tiuram disülfid (TMTD), morfolin disülfid (DTDM), dipentametilen tiuram tetrasülfid (DPTT), noksietilen tiocarbamil n-oksietilen sülfenamid (OTOS), tetrabenzil tiuram disülfid (TBzTD) gibi örnekleri mevcuttur. DTDM en yüksek çapraz bağ yoğunluğunu verir. OTOS' un oluşturduğu çapraz bağlar en yüksek ısı ve geri dönme kararlılığına sahiptir. [29]

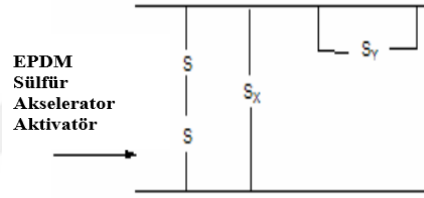
EPDM polimerinin kükürt çapraz bağlanması, yan zincirdeki dien monomerinin çift bağları nedeniyle elde edilir. Hızlandırılmış kükürt vulkanizasyonunun kimyasının mekanik detayları hala geniş ölçüde tartışılmaktadır. Hızlandırılmış kükürt vulkanizasyonundaki olası mekanizmalar Şekil 4.6'da verilmiştir. [30]



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.6. EPDM kauçuğunun kükürt vulkanizasyonu şeması; (a), hızlandırıcı çinko tuzu oluşumu (b), rezonansı (c) çapraz bağ oluşumu [30]

Stearik asit varlığında, hızlandırıcının fonksiyonel çinko tuzu oluşur. Fonksiyonel çinko tuzu oluşumu, hızlandırıcının çinko tuzu oluşumuna yol açar (Bkz. Şekil 4.6.a). Hızlandırıcının çinko tuzu da muhtemelen alilik hidrojenlerdeki kauçuk zincirlerine saldırır (Bkz. Şekil 4.6.b). Çapraz bağlar, polimer ve kükürdün aktif çift bağları nedeniyle oluşur (Bkz. Şekil 4.6.c). [30]

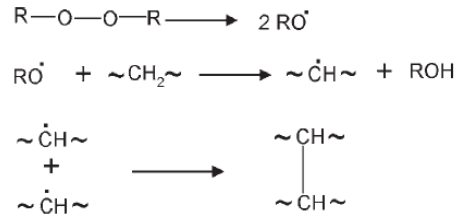
4.2. Peroksit Vulkanizasyonu

Elastomerleri peroksitlerle çapraz bağlama uzun yıllardır bilinmektedir. 1915 yılında Ostromyslenski, NR'nin dibenzoil peroksit ile işlenerek çapraz bağlanabileceğini açıkladı. Bununla birlikte, peroksitlerle vulkanizasyona ciddi ilgi sadece 1950'lerin sonunda dikumil peroksitin (DCP) ticari olarak tanıtılmasıyla başlamıştır.

Termal kararlılık, çapraz bağlama etkinliği ve mevcut birkaç peroksit türünün kullanım ve güvenlik yönleriyle ilgili çeşitli dezavantajların üstesinden gelen bir dizi peroksit türü ve formülasyonu geliştirilmiştir. [31]

Organik peroksitler, bir veya daha fazla oksijen-oksijen (R-O-O-R) bağına sahip bileşiklerdir. Bu kimyasal bileşiklerin ticari olarak kullanım amacı serbest radikaller üretmektir. Bu serbest radikaller, elastomerlerde hidrojen koparma ve/veya çift bağlara ilave olarak istenen çapraz bağ yapısını meydana getirir. Peroksidin yapısı, termal, kimyasal kararlılığını ve ayrıca üretilen serbest radikallerin enerji seviyesini etkiler [20]

EPDM' in peroksit çapraz bağlanma mekanizması, kükürtten daha az karmaşıktır. Prensip olarak, yüksek polimerlerin organik peroksitlerle çapraz bağlanması birbirini izleyen üç aşamaya ayrılabilir. Bir peroksidin etki mekanizması için genel bir şema Şekil 4.7'de gösterilmektedir. [31]



Şekil 4.7. Bir peroksidin genel çapraz bağlama mekanizması [31]

İlk adım, peroksidin homolitik ayrışması ve serbest radikallerin üretilmesidir. Bu, genel reaksiyonun hız belirleme aşamasıdır. İkinci adım, hidrojen atomlarının polimer zincirinden soyutlanmasıdır, bu da kararlı peroksit ayrışma ürünleri ve polimer radikalleri ile sonuçlanır. Son aşama, bir C-C çapraz bağlantısı oluşturmak için iki polimer radikalinin kombinasyonundan oluşur. [31]

Yedi ana organik peroksit sınıfı vardır: diaçil peroksitler, peroksidikarbonatlar, peroksiesterler, peroksisitler, dialkil peroksitler, hidroperoksitler ve keton peroksitler. Bu ana sınıfların hepsi ticari olarak Luperox ticari ismi altında en büyük organik peroksit üreticisi olan ve Amerika Birleşik Devleti'nde yer alan Atofina Chemicals, Inc., tarafından üretilmektedir. [17]

Peroksit vulkanizasyonlu ürünler; daha iyi kalıcı deformasyon, iyi elektriksel özellikler, yüksek sıcaklıklara daha iyi direnç, kolay formülasyon, daha uzun süreli stoklama imkânı (karışımlar için), iyi reversiyon direnci sağlarken; düşük fiziksel özellikleri oksijene duyarlılık, yüksek maliyet, bazı tipler için kristallenme problemidir. [10]

5. KAÜÇUK KARIŞIMI HAZIRLAMA

Tez çalışmasında kullanılan kauçuk karışımlarının hazırlanmasında polimer, dolgu, yağ ve kimyasalları içeren 4 ana hammadde bulunmaktadır. Reçetede bulunan hammadde bilgileri ve kauçuk karışımların hazırlanmasında uygulanan proses adımları detaylı olarak verilmiştir.

5.1. Kauçuk Reçetelerinde Kullanılan Hammaddeler

Rekor Kauçuk firması bünyesinde geliştirilen reçetelerde bulunan kimyasal ve vulkanizasyon ajanları, PHR bilgileriyle beraber gizlilik sebebiyle ayrıntılı bir şekilde verilmemiştir. Keltan ECO 5470 C ile Keltan ECO 8550 polimerlerinin tedarik edildiği Arlanxeo firmasında örnekleri bulunan reçete içerikleri, bu tez çalışmasında hazırlanan karışım reçetelerine yol göstermiştir. [16]

5.1.1. Etilen propilen dien kauçuğu (EPDM)

Kükürtlü ve peroksitli karışım reçetelerinde, sırasıyla Arlanxeo firmasına ait Keltan ECO 8550 (30 PHR) ve Keltan ECO 5470 C (70 PHR) beraber, Keltan 8550 (50 PHR) ve Keltan 5470 C (50 PHR) şeklinde beraber olarak kullanılmıştır.

5.1.2. Karbon siyahı

Orion Engineered Carbons firmasına ait Corax N550 karbon siyahı kullanılmıştır. N550 karbon siyahı dışında farklı bir dolgu kullanılmamıştır.

5.1.3. Proses yağı

Tez çalışmasında kullanılan parafinik proses yağı Catanex S 879, Shell Türkiye'den temin edilmiştir.

Kauçuk karışımlarında kullanılan hammadde bilgileri Tablo 5.1, kükürtlü karışım reçeteleri Tablo 5.2 ve peroksitli karışım reçeteleri Tablo 5.3'te verilmiştir.

Tablo 5.1. *Karışım hammaddeleri*

Polimerler	KELTAN 5470 C
	KELTAN 8550 ECO
	KELTAN 8550
	KELTAN 5470 ECO
Dolgu	Karbon Siyahı (N 550)
Proses Yağı	Parafinik Yağ (Catanex S 879)
Kimyasallar	Proses Kolaylaştırıcılar
	Antioksidanlar
	Kükürt Aktivatörleri
	Peroksit Aktivatörleri
Vulkanizasyon Ajanları	Kükürt Vulkanizasyon Grubu
	Peroksit Vulkanizasyon Grubu

Tablo 5.2. *Kükürtlü karışım reçeteleri*

		EPDM-S	EPDM-S-ECO
		PHR	PHR
Polimer	KELTAN 5470 C	70,00	
	KELTAN 8550 ECO		30,00
	KELTAN 8550	30,00	
	KELTAN 5470 ECO		70,00
Dolgu	N 550	115,00	115,00
Proses Yağı	Parafinik Yağ	70,00	70,00
Kimyasallar	Proses Kolaylaştırıcı	12,00	12,00
	Kükürt Aktivatörleri		
Vulkanizasyon Ajanları	Kükürt Vulkanizasyon Grubu	7,25	7,25
Toplam PHR		304,250	304,250

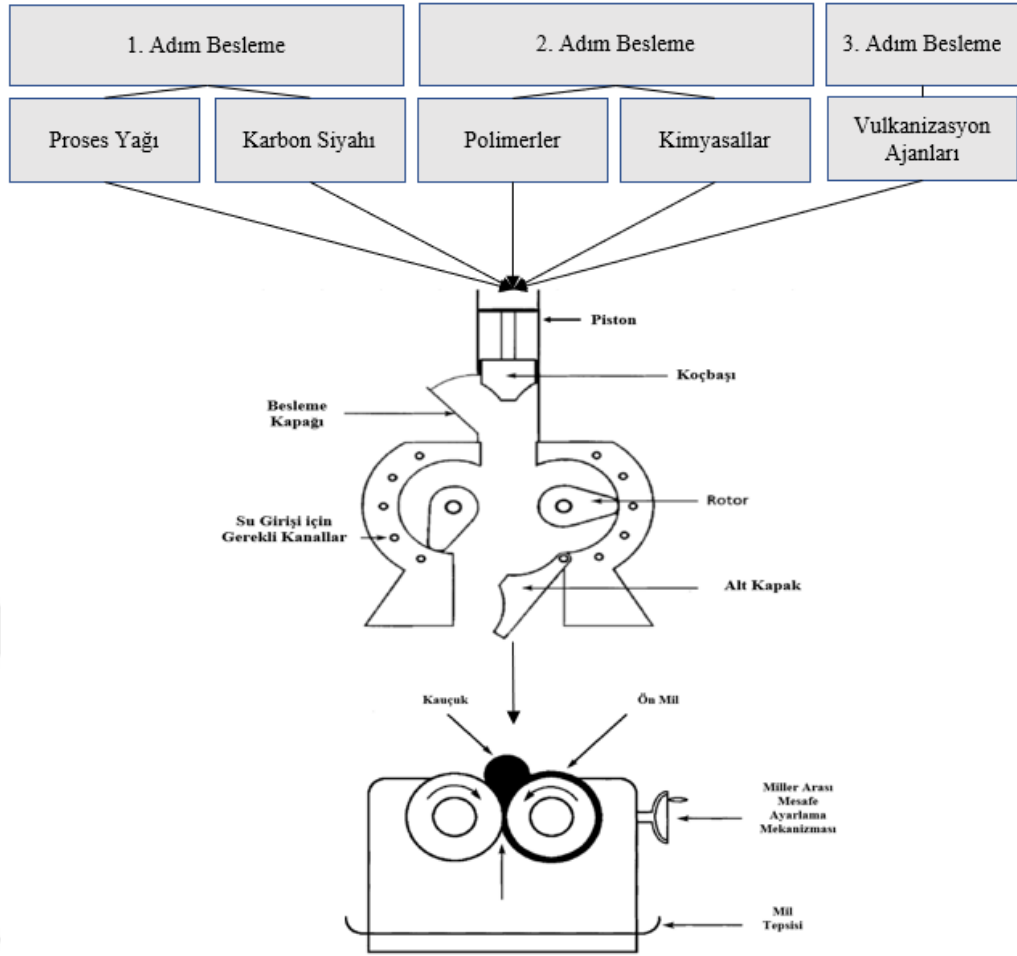
Tablo 5.3. *Peroksitli karışım reçeteleri*

		EPDM-P	EPDM-P-ECO
		PHR	PHR
Polimer	KELTAN 5470 C	50,00	
	KELTAN 8550 ECO		50,00
	KELTAN 8550	50,00	
	KELTAN 5470 ECO		50,00
Dolgu	N 550	95,00	95,00
Proses Yağı	Parafinik Yağ	50,00	50,00
Kimyasallar	Proses Kolaylaştırıcı	11,00	11,00
	Antioksidan		
	Peroksit Aktivatörü		
Vulkanizasyon Ajanları	Peroksit Vulkanizasyon Grubu	8,60	8,60
Toplam PHR		264,600	264,600

5.2. Karışım Operasyon Bilgileri

EPDM-S, EPDM-S-ECO, EPDM-P ve EPDM-P-ECO kauçuk karışımları Tablo 5.1’de belirtilen hammaddeler kullanılarak, konvensiyonel karışım metodu ile yani kimyasalların belirli bir sıra ile mikserle ilave edilmesi yöntemi ile hazırlanmıştır. 1. adım beslemede karbon siyahı ve proses yağı 4 litre hacimli laboratuvar mikserinde 35 rpm devirde 30 saniye boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra 2. adım beslemede polimerler ve kimyasalların ilavesi devir 35 rpm’de iken 180. saniyede yapılmıştır. 240. saniyeye kadar karıştırma işlemi sürmüştür ve vulkanizasyon ajanları 3. adım beslemede ilave edilerek devir, 30 rpm’e düşürülmüştür. 360. saniyede havalandırma işlemi için mikser pistonuna (koçbaşı) yukarı ve aşağı hareketi yapılmıştır. Kauçuk karışımı, mikserden gelen karışımın sesi, akım grafiğinin sabitlenmesi ve sıcaklık göstergesinin 130°C olması ile tamamlanmış ve karışım, mikserin altında bulunan karışım tepsisine düşürülmüştür (dump edilmiştir).

Mikser aşaması bittikten sonra, karışımın havalandırılması ve dispersiyonun sağlanması için rol sıcaklıkları 50°C olan açık milde (laboratuvar hamur makinesi) yaklaşık 2-3 dakika boyunca karıştırılmıştır ve karışım hazır hale gelmiştir. Kullanılan milin arka ve ön topları eşit ve proses esnasında yaklaşık 8m/dk hızda izlenmiştir. Proses adımları Şekil 5.1’de özetlenmiştir.



Şekil 5.1. *Kauçuk karışımı proses adımları*

Hazırlanan kauçuk karışımlarının test numunelerinin hazırlanması için gerekli olan 2mm, 6mm, 12mm ve 25mm kalınlığındaki test plakaları sırasıyla, 180°C-6dk, 180°C-10dk, 180°C-16dk ve 180°C-29dk koşullarında vulkanize edilmiştir.

6. MATERYAL VE METOD

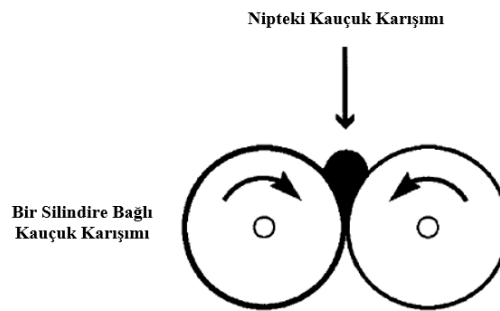
Hazırlanan karışımların, istenilen özelliklerde olup olmadığı hakkında bilgi edinebilmek için reolojik, fiziksel birçok test ve analiz yapılır. Laboratuvar testleri, uygun standart ve teknik şartnamelere göre yapılmaktadır.

6.1. Kauçuk Karışımı Üretiminde Kullanılan Ekipmanlar

Kauçuk karışımı içerisinde bulunan 4 ana bileşen genellikle yüksek miktarda tozlardan, sıvılardan, ham kauçuk parçalarından ve granül/toz formlarındaki kimyasallardan oluşmaktadır. Bu hammaddeler her bir parti için hassas bir şekilde tartıldıktan sonra katı karışım haline gelmek üzere açık mil ve mikser (banbury) gibi bazı makineler ile karıştırılır. Nihai karışıma, vulkanizasyona hazırlamak için miller, ekstrüderler veya kalenderler kullanılarak şekillendirme işlemi uygulanır. [28]

6.1.1. Açık mil

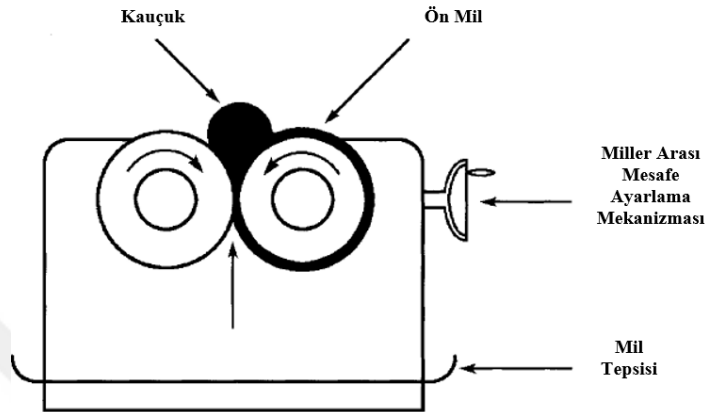
Kauçuk endüstrisinin başlamasından bu yana kullanılan miller günümüzde halen kauçuk karışımı üretiminin bir ekipmanıdır. Birbirine doğru dönen, yatay konumlanmış iki mil arasındaki mesafe genellikle yaklaşık 0,20 – 0,25 mm arasındadır ancak isteğe bağlı olarak bu mesafe değişebilir. Silindirlerin arasında kalan boşluğa da “nip” adı verilir. (Bkz. Şekil 6.1) [28]



Şekil 6.1. Kauçuk karışı milleri kavramsal görüntüsü [28]

Miller kauçuk karışımını sıfırdan hazırlamak için kullanılmasının yanında, mikser ile hazırlanmış karışımın homojenliğini arttırmak ve karışımı havalandırmak amaçlı da kullanılmaktadır.

Karışım hazırlama amaçlı kullanımlarında; öncelikle polimer ön topta bir bant formuna gelene kadar ezilir (mastike edilir), sonrasında dolgular, yağlar ve alternatif kimyasallar milde dönmeye devam eden karışıma homojen olana dek yedirilir. En son aşamada pişirici kimyasallar eklenir. Tüm bu süreçte el ile kesme, karıştırma gibi müdahaleler yapılır. (Bkz. Şekil 6.2 ve Görsel 6.1) [29]



Şekil 6.2. Karışım hazırlama kavramsal görüntüsü [28]



Görsel 6.1. Deney kauçuk karışımlarının hazırlanmasında kullanılan laboratuvar ölçekli mil görüntüsü

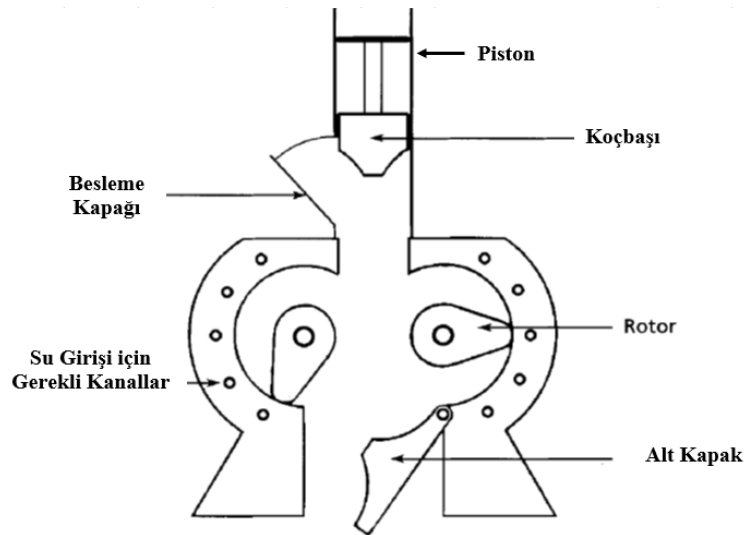
Tez çalışmasındaki deney karışımlarının hazırlanmasında, Met-Gür Makine firmasına ait silindir ölçüleri 220 x 400 mm olan soğutmalı laboratuvar ölçekli kauçuk hamur makinesi (mili) kullanılmıştır. Kullanılan hamur makinesindeki ön mil ve arka mil 8m/dk hız ile dönmektedir.

6.1.2. Mikser

Mikser rotorları sarmal etki üretmek için bükümlüdür. Ayrıca mil nipinin üzerine denk gelecek şekilde koçbaşı (ram) adı verilen bir çelik blok yerleştirilir. Koçbaşı (ram) yukarı hareket ettiğinde hammaddelerin besleme kapağından eklenmesine izin verir. Hammadde ekleme işlemi tamamlandığında, karışım bileşenlerini sıkıştırmaya zorlamak için koçbaşı aşağı doğru hareket eder. 1916'da Bay Fernley H. Banbury, dahili bir karıştırma makinesi geliştirmiştir. (Bkz. Şekil 6.3) [28]

Dahili mikser, yaklaşık iki ila on dakika arasında hızlı bir karıştırma kapasitesine sahiptir ve bu nedenle verimli bir soğutma sistemi gerektirir. Bu soğutma sistemi, karıştırma ünitesinin duvarlarında, suyun karışım sıcaklığını kontrol etmek için içinden geçtiği delinmiş kanallar tarafından sağlanır. Rotorlar ve boşaltma için gerekli alt kapak da su soğutmalı olabilir. Karıştırılan karışımın sıcaklığı, karıştırma bölmesinin yan tarafındaki bir termokupl ile ölçülür. Karıştırma işlemi sırasında ölçülebilen ve kontrol edilebilen diğer parametreler elektrik gücü (amper veya watt) ve süredir. Mikser karıştırıcının rotorları iç içe dönen bir tasarımda yapıldıysa kauçuk karışımı iki rotor arasında proses edilerek gerçekleşir (dahili karıştırıcı/intermeshing rotor). Diğer bir tür de ise karışım, rotor ve yan duvar arasında gerçekleşir (tanjantsiyel rotor). [28]

Görsel 6.2'de örnek tanjantsiyel rotor görüntüsü, Görsel 6.3'te ise deneyin yapıldığı mikser görüntüsü verilmiştir.



Şekil 6.3. Mikser kavramsal görüntüsü [28]



Görsel 6.2. Örnek mikser tanjantsiyel rotor görüntüsü



Görsel 6.3. Deney kauçuk karışımlarının hazırlanmasında kullanılan laboratuvar ölçekli mikser görüntüsü

Deney karışımlarının hazırlanmasında Met-Gür Makine firmasına ait hacmi 4 litre, 4 kanatlı tanjantsiyel rotora sahip laboratuvar ölçekli mikser kullanılmıştır. [32]

6.2. Reometre Testi

Reometre cihazı, hazırlanan kauçuk karışımın vulkanizasyonunu simüle eden ve kürlenme sürelerini yorumlayabileceğimiz Şekil 4.3'te verildiği gibi bir grafik eğrisi veren cihazdır.

Kauçuk karışımı test numunesi, biri belirli bir frekans ve genlikte salınan iki kalıptan oluşan ısıtılmış bir boşluğa yerleştirilir. Bu eylem, test numunesi üzerinde bir kayma gerinimi ve kauçuk karışımının sertliğine (kayma modülü) bağlı bir kayma torku

uygular. Vulkanizasyon ilerledikçe artan tork, diğer kalıp elemanına dahil edilen bir tork sensörü ile ölçülür. Tork, zamanın bir fonksiyonu olarak otomatik olarak kaydedilir. Vulkanizasyon ilerledikçe kauçuk karışımı numunesinin sertliği artar. Kaydedilen tork bir denge değerine veya maksimum değere yükseldiğinde eğri tamamlanır. Tork artmaya devam ederse, belirli bir süre sonra vulkanizasyonun tamamlandığı kabul edilir. Vulkanizasyon eğrisi elde etmek için gereken süre, test sıcaklığının ve kauçuk karışımının özelliklerinin bir fonksiyonudur. Vulkanizasyon karakteristikleri ISO 6502-1'e göre zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilmiş tork eğrisinden elde edilir. [33]

Cihaz görüntüsü Görsel 6.4'te verilmiştir.

Biyo bazlı EPDM ile standart EPDM içeren karışımların ISO 6502-1 standardına uygun olarak 5-6 g miktarında numuneleri, 180°C-6dk vulkanizasyon (pişme) koşulunda, pişmeye başlama süreleri (ts2), pişmenin %90 tamamlandığı süreleri (t90), pişmenin %99 tamamlandığı süreleri (t99) ve minimum & maksimum reometre tork değerleri (ML & MH) tek ölçüm ile elde edilmiştir.



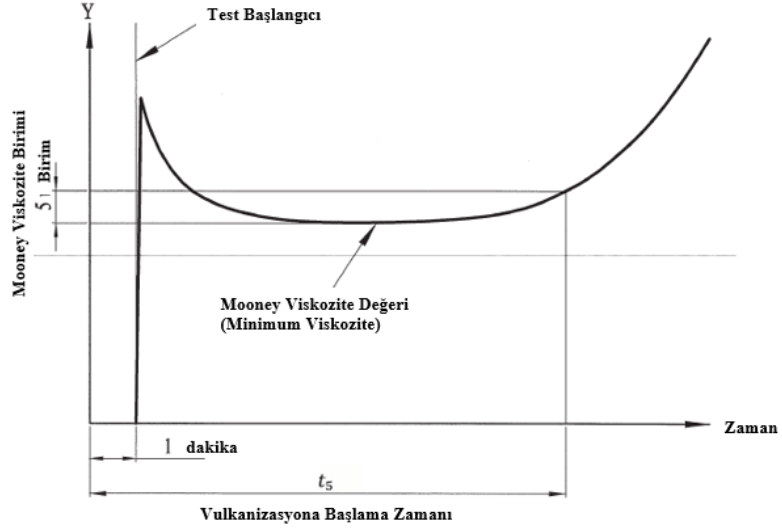
Görsel 6.4. Reometre cihazı görüntüsü

6.3. Viskozite Ölçümü

Viskozimetre, kauçuk karışımının vulkanizasyon öncesi özelliklerini belirlemek için kullanılan deneysel bir yöntemdir. Bu yöntemle belirlenen ön vulkanizasyon özellikleri, kauçuk karışımının yüksek sıcaklıklarda ne kadar süre muhafaza edilebileceğini ve işlenebilir kalabileceğini ön görmeyi sağlar. Viskozite testi, kauçuk karışımının Mooney viskozitesinin, karışımın kullanılacağı işlemle ilgili olarak belirtilen

sıcaklıkta ve çalışma süresi ile nasıl değiştiğini belirler. Mooney viskozite birimi MU'dur. (Bkz Şekil 6.4 ve Görsel 6.5) [34]

EPDM-S, EPDM-S-ECO, EPSM-P ve EPDM-P-ECO karışım viskoziteleri, ISO 289 standardına uygun şekilde 1dk ön ısıtma sonrası 4dk süre ile 100°C'de test edilmiş ve ölçümler 2 kez tekrarlanmıştır.



Şekil 6.4. Mooney viskozite grafiği [34]



Görsel 6.5. Mooney viskozimetre cihazı görüntüsü

6.4. RPA (Kauçuk Proses Analizörü) Testi

RPA (kauçuk proses analizörü), kauçuk karışımlarını vulkanizasyon öncesi ve sonrası analiz edebilen dinamik, mekanik ve reolojik test cihazıdır. RPA ile kauçuk karışım numunesine çok yüksek gerilmeler dahil geniş sıcaklık, gerilim ve frekans aralığında dinamik modülünü ölçmek için çeşitli dinamik test koşulları uygulanabilir. [35]

Görsel 6.6’da cihaz görüntüsü verilmiştir.

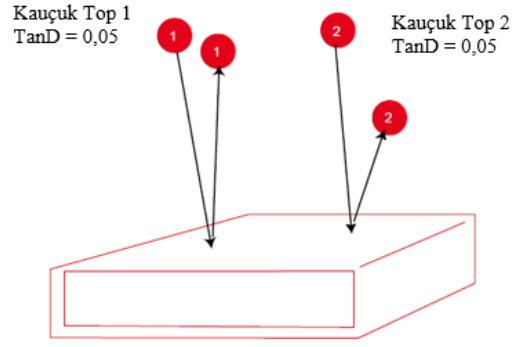


Görsel 6.6. RPA (Rubber proses analizör) cihaz görüntüsü

EPDM-S, EPDM-S-ECO, EPDM-P ve EPDM-P-ECO karışımlarına sabit açıda 0,1 Hz’den 30 Hz’e kadar frekans taraması; sabit frekansta %0,698’lik açıdan %45,003’lik açıya kadar açı taraması yapılmıştır. Reometre ölçümünde olduğu gibi 5-6 g numune ile tek seferde ölçümler yapılmıştır.

Bu testler ile karışımın vulkanize olma (pişme) sonrasındaki $\tan\Delta$ (kayıp faktör) değeri ile elastikiyeti hakkında fikir vermiştir. $\tan\Delta$, kayıp modülün depo modülüne oranı ya da viskoz torkun elastik torka oranı şeklinde tanımlanır.

G' , elastik kayma modülü; G'' , kayıp kayma modülü; S'' , viskoz tork ve S' , elastik tork olarak tanımlanır. [36]



Görsel 6.7. Elastikiyeti tanımlayan örnek görseli [36]

Görsel 6.7’de görüldüğü gibi $\tan\Delta$ değeri küçüldükçe karışımın elastikiyeti (geri tepmesi) artmaktadır.

Frekans tarama test koşulları [36];

- Vulkanizasyon koşulu 180°C -6dk
- %4,944’lük sabit açı
- Frekans değerleri: 0,1Hz, 0,2Hz, 0,5Hz, 1Hz, 2Hz, 5Hz, 10Hz, 20Hz, 30Hz

Açı tarama test koşulları [36];

- Vulkanizasyon koşulu 180°C -6dk
- 1Hz sabit frekans
- Açı değerleri; %0,698, %1,004, %1,995, %4,944, %10,002, %13,95, %20,004, %30,006, %41,85, %45,003

6.5. Laboratuvar Ölçekli Pres

Standartların belirttiği numune boyutlarına uygun kalıplara yerleştirilen kauçuk karışımları, Görsel 6.8’ de belirtilen preslerde belirli sıcaklık, süre ve basınçta vulkanize edilerek test yapılmaya uygun hale getirilir.

Pres içerisindeki kalıplar, kauçuk karışımının vulkanize edilecek sıcaklığına geldikten sonra kalıpların içerisine numuneler yerleştirilir. Vulkanizasyon bittikten sonra soğuması için oda sıcaklığında bekletilir. Soğutma tamamlandıktan sonra test numuneleri hazır hale getirilir.[37]

Bu çalışmada hazırlanan 2mm, 6mm, 12mm ve 25mm kalınlığındaki test plakaları sırasıyla, 180°C-6dk, 180°C-10dk, 180°C-16dk ve 180°C-29dk koşullarında vulkanize edilmiştir. Karışımların vulkanizasyonu sırasında pres basıncı 110 bar olarak izlenmiştir.



Görsel 6.8. Laboratuvar pres görseli

6.6. Sertlik Cihazı

Kauçuk malzemenin sertliği, metal bir çubuk, bilya ya da iğnenin batmasına karşı gösterdiği direncin ölçümüdür. Sertlik ölçme cihazı iki farklı çeşittir.[3]

ISO 7619 standardına göre, vulkanize kauçuğun girinti sertlik değeri 2 farklı yöntem ile tanımlanır. Bu iki yöntemi durometer yöntemi (Shore sertliği) ve cep ölçer yöntemi (IRHD sertliği) şeklinde tanımlanır. [38]

Sertlik, uluslararası kauçuk sertlik derecelerinde IRHD şeklinde ifade edilir. Yöntemler, 10 IRHD ila 100 IRHD arasındaki sertlik aralığını kapsar.[38]

ISO 7619 standardına göre, vulkanize kauçuğun girinti sertliğini Shore sertliği olarak belirlemek için aşağıdaki yöntemler kullanılır: [38]

Normal sertlik aralığındaki kauçuklar için A ölçeği;

Yüksek sertlik aralığındaki kauçuklar için D ölçeği;

Düşük sertlik aralığındaki kauçuklar ve hücrel kauçuklar için AO ölçeği;

Normal sertlik aralığındaki ince kauçuk deney parçaları için AM ölçeği.

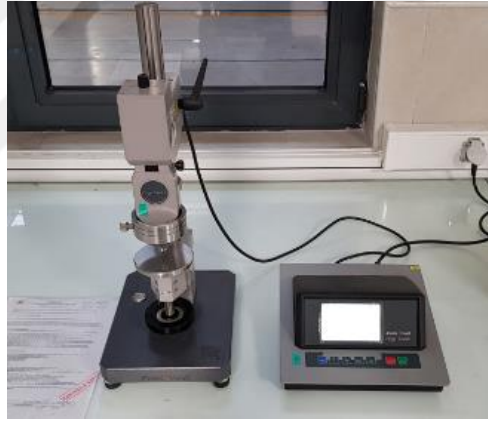
Test numunesinin kalınlığı minimum 6 mm ve A durometreler için test süresi 3 sn'dir. [38]

ShoreA (ShA) birimli durometrelerde batma ucu iğnesi küt bir konidir. Özellikleri belli bir yayın, sıkışması ile koninin batmasına karşı oluşan direnç ölçülür. Sertlik değeri, cihazın ölçme yüzeyi ile numunenin temasından 3 saniye sonra okunur. [3]

Görsel 6.9'da sertlik cihazı görüntüsü verilmiştir.

IRHD ve ShoreA ölçü birimleri arasında tahmini bir denklem elde edilmiştir. IRHD biriminin ShoreA biriminden yaklaşık 4 birim fazla olduğu kabul edilmektedir. [39]

Bu tez çalışmasında, 180°C-10dk koşulunda hazırlanan 6mm kalınlığındaki tek plaka üzerinden 3 ölçüm alınmıştır. Bu ölçümler hem durometer yöntemi (ShoreA ölçü birimi) hem de cep ölçer yöntemi (IRHD ölçü birimi) ile gerçekleştirilmiştir.



Görsel 6.9. Sertlik cihazı görüntüsü

6.7. Yoğunluk Ölçüm Cihazı

ISO 2781:2018 Standardı, katı vulkanize kauçukların yoğunluğunun belirlenmesi için iki test yöntemini belirtir. Yoğunluk tanımı kauçuk karışımının kalitesinin kontrolünde ve belirli bir hacimde malzeme üretmek için gerekli olan kauçuk kütlesinin hesaplanmasında önemlidir. Kauçuk karışımı yoğunluğu, belirli bir sıcaklıkta, belirli bir kauçuk hacminin kütlesinin eşit hacimdeki saf su kütlesine oranıdır.[40]

Cihaz görüntüsü Görsel 6.10'da verilmiştir.

Bu çalışmada 180°C-10dk koşulunda hazırlanan 6mm kalınlığındaki test numunesinde 3 parça numune alınarak ölçüm yapılmıştır.



Görsel 6.10. *Kauçuk karışımı yoğunluğu ölçüm cihazı görüntüsü*

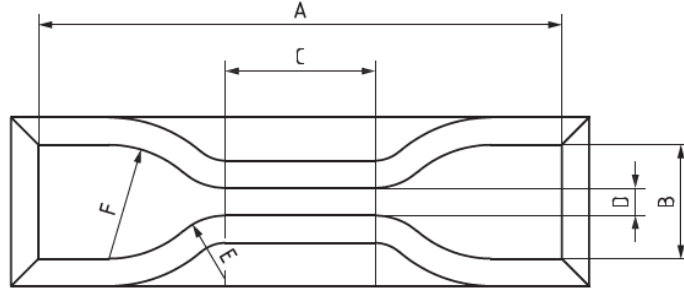
6.8. Kopma, Uzama ve Yırtılma Dayanımı Testi

Tensometre cihazı ile ISO 37 ve ISO 34-1 standartlarına göre hazırlanan test numunelerinin, son ürünün (kullanıma hazır parçanın) fiziksel dayanımı hakkında bilgi vermesi amacıyla çekme dayanımı, kopma dayanımı, yırtılma dayanımı ve kopmanın uzaması değerleri ölçülür.

Kopma dayanımı, kopma anında ölçülen kuvvetin başlangıçtaki kesite oranıdır. Çekme dayanımı, maksimum kuvvetin başlangıçtaki kesite oranıdır. Kopma uzaması, kopma anında ölçülen uzunluk değişiminin başlangıçtaki uzunluğa oranıdır. Modül ya da gerilme, belli bir uzama değeri için uygulanan kuvvetin birim alana düşen miktarıdır.[37]

Kopma-uzama dayanımı testleri için kullanılan ve ISO 37 standardına göre hazırlanan papyon test numunesinin ana hatlarıyla görüntüsü Şekil 6.5'te, farklı numune boyutları Tablo 6.1'de verilmiştir.

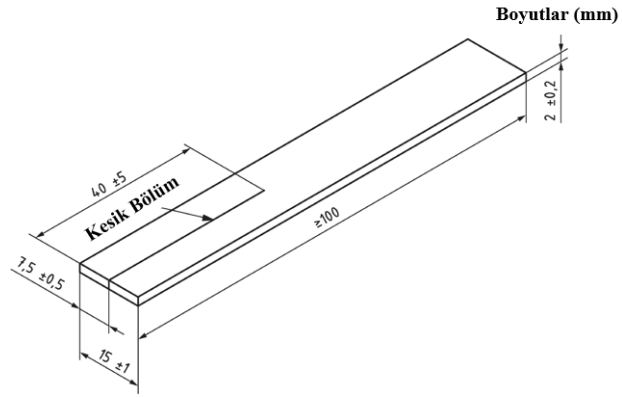
Yırtılma dayanımı testi için kullanılan ve ISO 34-1 standardına göre hazırlanan test numuneleri metod A (trouser), metod B (angle) ve metod C (crescent) olarak üçe ayrılmaktadır. Sırasıyla Şekil 6.6, Şekil 6.7 ve Şekil 6.8'de verilmiştir.



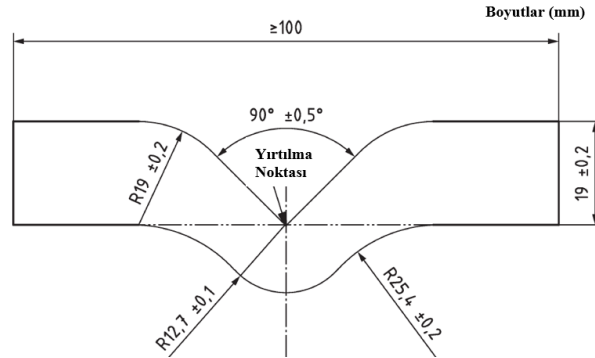
Şekil 6.5. Papyon (Type 1) test numunesinin teknik çizimi [41]

Tablo 6.1. Papyon (Type 1) test numune boyutları [41]

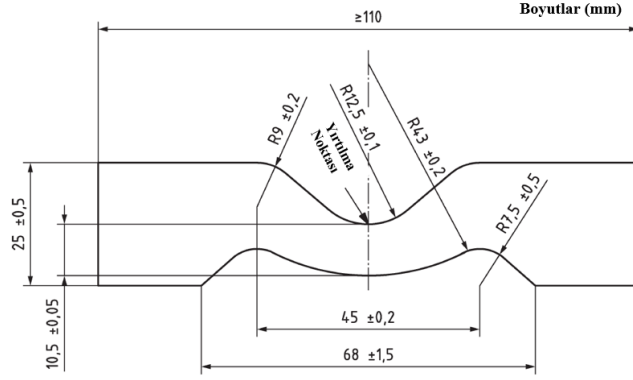
Numune Boyutları(mm)	Type 1	Type 1A	Type 2	Type 3	Type 4
A-Toplam Numune Uzunluğu	115	100	75	50	35
B-Numune Uç Genişliği	25 ± 1	25 ± 1	$12,5 \pm 1$	$8,5 \pm 0,5$	$6 \pm 0,5$
C-Numune Dar Bölüm Uzunluğu	33 ± 2	21 ± 1	25 ± 1	16 ± 1	$12 \pm 0,5$
D-Numune Dar Bölüm Genişliği	$6,2 \pm 0,2$	$5 \pm 0,1$	$4 \pm 0,1$	$4 \pm 0,1$	$2 \pm 0,1$
E-Numune Dış Geçiş Yarıçapı	14 ± 1	11 ± 1	$8 \pm 0,5$	$7,5 \pm 0,5$	$3 \pm 0,1$
F-Numune İç Geçiş Yarıçapı	25 ± 2	25 ± 2	$12,5 \pm 1$	$10 \pm 0,5$	$3 \pm 0,1$



Şekil 6.6. Metod A (Trouser) test numunesi teknik çizimi [42]



Şekil 6.7. Metod B (Angel) test numunesi teknik çizimi [42]



Şekil 6.8. Metod C (Crescent) test numunesi teknik çizimi [42]

Zwick/Roel Z010 marka tensometre cihazı ile yapılan kopma, uzama ve yırtılma dayanımı testleri için bu tez çalışmasında, papyon (Type 1) ve metod A (trouser) test numune ölçüleri kullanılmıştır. 180°C-6dk koşulunda hazırlanan 2mm kalınlığındaki plakadan her bir test için 3'er adet numune ile ölçüm yapılmıştır.

ISO 34-1 ve ISO 37 standartlarına uygun kopma, uzama, yırtılma testlerinin yapıldığı cihazın görüntüsü Görsel 6.11'de verilmiştir.



Görsel 6.11. Laboratuvar Zwick/Roel Z010 tensometre görüntüsü

6.9. Elastikiyet Testi

Sertliği 30 IRHD ile 85 IRHD arasında olan kauçukların esnekliğini belirlemek için ISO 4662:2017 standardı iki yöntemi açıklamaktadır. Bunlar, sarkaç yöntemi ve tripsometre yöntemidir. Sarkaç yöntemiyle, küresel uçlu bir kütle, sıkıca tutulan ancak şişkin olmayan düz bir test parçasının üzerine düşer. Etkilenen kütlenin kinetik enerjisi, çarpışmadan hemen önce ve sonra ölçülür. Tripsometre yöntemiyle, düz bir test parçası, bir aks üzerinde desteklenen ve eksen dışı bir kütle tarafından dönmesine neden olan bir diskin çevresine monte edilen bir yarımküreden etkilenir. Etkilenen kütlenin kinetik enerjisi, çarpışmadan hemen önce ve sonra ölçülür. Test numunesinin kalınlığı $12,5 \pm 0,5$ mm'dir. [43] (Bkz. Görsel 6.12)

180°C-16dk koşulunda hazırlanan ISO 4662:2017 standardında verilen numune boyutları dikkate alınarak hazırlanmış test plakası ile tek ölçüm yapılmıştır. Kullanılan elastikiyet cihazı tek numune üzerinden 3 ölçüm yaparak ortalama değeri otomatik olarak vermektedir.



Görsel 6.12. *Kauçuk karışımları elastikiyet ölçüm cihazı görüntüsü*

6.10. Fleksometre (Sıcaklık Artışı Ölçüm) Testi

Vulkanize kauçuğun sabit gerinim altında sıcaklık artışının ve yorgunluğa karşı direncinin belirlenmesi için ISO 4666-3:2016 standardına uygun fleksometre testi yapılır. Belirtilen fleksometre Goodrich fleksometre olarak bilinir, ancak eşdeğer performans veren başka herhangi bir cihaz kullanılabilir. Sertlik 85 IRHD'den daha büyük kauçuklar için yöntem önerilmez. Fleksometre testi, lastikler, rulmanlar, destekler, V kayışları ve kablo makarası ekleme halkaları gibi dinamik servis elemanlarının dayanıklılığı hakkında tahminlerde bulunmaya yardımcı olur. Test numunesi çapı $17,8 \pm 0,15$ mm yüksekliği ise $25 \pm 0,25$ mm olan silindirik bir şekildir. [44] (Bkz. Görsel 6.13)

180°C-29dk koşulunda hazırlanan ISO 4666-3:2016 standardında belirtilen numune ölçülerinde 3 adet test numunesiyle ölçüm gerçekleştirilmiştir.

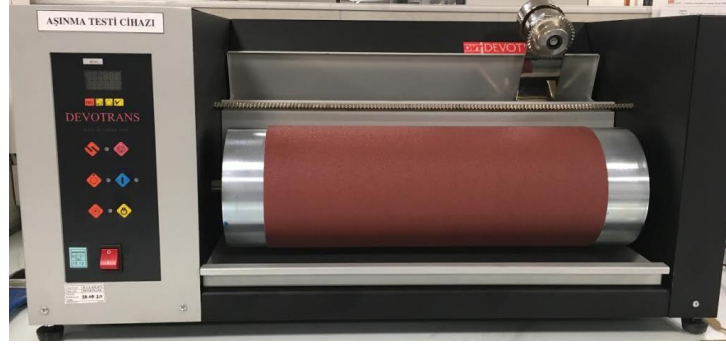


Görsel 6.13. *Kauçuk karışımı fleksometre testi cihaz görüntüsü*

6.11. Aşınma Testi

ISO 4649 standardına göre, silindirik kauçuk test numunesi, belirtilen aşındırma dereceli bir aşındırıcı tabaka üzerinde belirli bir mesafe boyunca, belirli bir basınç altında sağa sola giderek kayma hareketi sergiler. Test numunesi test sırasında kendi etrafında dönüyor ya da dönmüyor olabilir. Aşındırıcı tabaka, test numunesinin tutulduğu ve içinden geçtiği dönen bir silindirik döner tambura tutturulur. Test numunesinin kütle kaybı, hacim kaybını hesaplamak için test numunesinin yoğunluğuyla birlikte belirlenir ve hesaplamada kullanılır. Test numunesinin hacim kaybı, aynı koşullar altında test edilen bir referans bileşiği ile karşılaştırılır.[45]

Test cihazının görüntüsü Görsel 6.14’te verilmiştir. Bu çalışmada, 180°C-10dk koşulunda hazırlanan 6mm kalınlığındaki plaka kullanılmıştır.



Görsel 6.14. Aşınma cihazı görüntüsü

6.12. Dispersiyon Testi

ISO 11345 standardına göre 5 farklı metod ile kauçuk karışımının karbon siyahı/slika dağılımını ölçmeye yarayan dispersiyon testidir. Kauçuk karışım numunesi vulkanize olduktan sonra numuneden yaklaşık 6-8mm kalınlığında ve 10mm genişliğinde test numunesi özel bıçak ile tek hamlede kesilerek cihaza tanımlı 10 Referans Kart ile kıyaslanmak üzere numune görüntüsünü 100 kat yaklaştıran dispersiyon cihazına yerleştirilerek numune fotoğrafı çekilir. [46]

Standartta belirtilen referans kartlar 1'den 10'a doğru sıralanmaktadır. Karbon siyahı dağılımının en iyi olduğu referans kart 10'dur. Dispersiyon cihaz görüntüsü Görsel 6.15'te verilmiştir. Bu çalışmada, 180°C-10dk koşulunda hazırlanan 6mm kalınlığındaki plaka kullanılmıştır.



Görsel 6.15. Dispersiyon cihazı görüntüsü

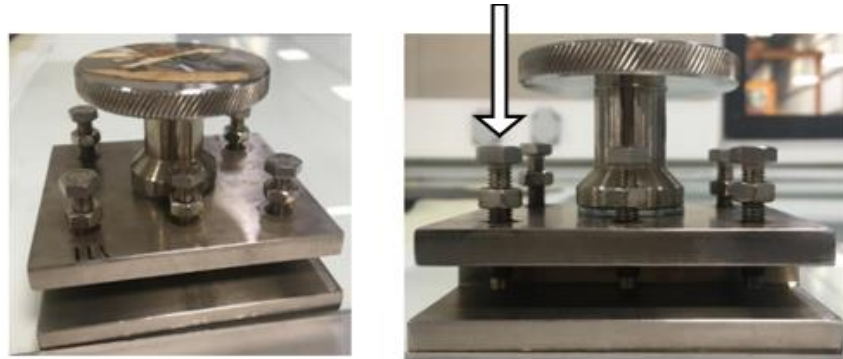
6.13. Kalıcı Deformasyon Testi

ISO 815-1 standardında kalıcı deformasyon testi, iki farklı tip (A ve B) kalınlıkta ve sıkıştırma miktarı ile hazırlanan test numunelerine uygulanır. A tipinde; $29 \pm 0,5$ mm çapındaki, $12,5 \pm 0,5$ mm kalınlığındaki silindirik vulkanize olmuş kauçuk karışımı numunesi kullanılır. B tipinde; $13 \pm 0,5$ mm çapındaki, $6,3 \pm 0,3$ mm kalınlığındaki silindirik vulkanize olmuş kauçuk karışımı numunesi kullanılır. 80 IRHD sertlik değerinden düşük numunelerde $\%25 \pm 2$ sıkıştırma, 80-89 IRHD sertlik değeri arasındaki numunelerde $\%15 \pm 2$ sıkıştırma ve 90 IRHD sertlik değerinden yüksek numunelerde $\%10 \pm 1$ sıkıştırma yapılır.[47]

PV3307 standardına göre, kalıcı deformasyon testi bitmiş parçalardan veya test plakalarından yapılan test numuneleri, merkezi alanda başlangıç kalınlığının $\%50$ 'si kadar sıkıştırılır.[48]

Test ortamı, söz konusu ürünün pratik uygulamasına göre uyarlanmıştır. Depolama, örneğin oda sıcaklığında, yüksek sıcaklıklarda, sıvılara maruz kalma vb. standart test süreleri 22 saat, 46 saat ve 94 saattir. Isıda beklemiş numuneler, sıkıştırmayı kaldırmadan önce 3 saat boyunca oda sıcaklığında iklimlendirilir. Ölçümler, sıkıştırma işlemini sonlandırdıktan 5 saniye sonra gerçekleştirilir.[48]

Bu tez çalışmasında, DIN 73411-2A ve DIN 73411-2B şartnamelerinin yönlendirdiği PV 3307 standardına göre 180°C -6dk koşulunda hazırlanan 2mm kalınlığındaki test plakaları kullanılarak kalıcı deformasyon testi gerçekleştirilmiştir. Sıkıştırma işlemi ok yönünde gerçekleştirilmektedir. (Bkz. Görsel 6.16)



Görsel 6.16. PV3307 standardına uygun kalıcı deformasyon test aparatı görüntüsü

6.14. Isıl Yaşlandırma Testleri

ISO 188 Standardına göre, deney numuneleri yüksek sıcaklık ve atmosfer basıncında, hava ile kontrollü bozucu etkilere maruz bırakılır. Test sonrasında uygun özellikleri ölçülür ve yaşlandırılmamış kauçuğa ait karşılıkları ile mukayese edilir. Bozunma derecesinin ölçülmesinde ürün kullanımını ilgilendiren fiziksel özelliklerin kullanılması gerekir, fakat bu özelliklerin belirtilmediği durumlarda, çekme dayanımı, uzama anındaki gerilim, kopma anındaki uzama (ISO 37'e uygun olarak) ve sertlik (ISO 48'e uygun olarak) değerleri ölçülür. Yaşlandırma öncesi ile kıyaslanır. [49]

Bu testler Görsel 6.17' de gösterilen etüvlerde hazırlanmış koşullarda yapılır.



ISO 1817 Standardı, vulkanize kauçukların test sıvılarına daldırılmadan önce ve sonra fiziksel özelliklerinin ölçülmesiyle sıvıların etkisine karşı direncini değerlendirme yöntemlerini içerir. İlgili sıvılar, petrol türevleri, organik çözücüler ve kimyasal reaktifler gibi sıvıların yanı sıra referans test sıvılarını da içerir. [51]

Bu tez çalışmasında, geri soğutmalı sistem kurularak DIN 73411-2 şartnamesinin yönlendirdiği referans Glystantin G48 antifriz (soğutma sıvısı) sıvısı kullanılarak yaşlandırma testleri yapılmıştır. Yaşlandırma sıvısı %50 G48, %50 saf su içermektedir.

6.15. DIN 73411-2A ve DIN 73411-2B Teknik Şartnameleri

BMW otomotivin kullandığı bu Alman teknik şartnamesi, soğutma devresi hortumları için motorlu taşıt standartları komitesindeki çalışma grubu tarafından belirlenmiştir. DIN 73411-2 standardının içeriği A, B ve C grupları olmak üzere üçe ayrılmaktadır.[52] (Bkz. Tablo 6.2)

Tablo 6.2. DIN 73411-2 teknik şartnamesi malzeme sınıfları [52]

Malzeme sınıfı	A	B	C
Elastomer Cinsi	S-EPDM	Per-EPDM	VMQ
Operasyon Sıcaklığı (°C)	125	135	175

S-EPDM tanımı; etilen propilen dien termonomerin çapraz bağlanması kükürt vulkanizasyonu ile gerçekleşmiştir. Per-EPDM tanımı; etilen propilen dien termonomerin çapraz bağlanması peroksit vulkanizasyonu ile gerçekleşmiştir. VMQ tanımı; vinil metil silikondur. [52]

DIN 73411-2 standardı her malzeme sınıfı için farklı limit değerleri içermektedir. Bu tez çalışmasında otomotiv sektöründeki Orijinal Ürün Üretici (OEM)'lerinin kabul ettiği, soğutma devresi hortum üretiminde kullanılan normlardan biri olan DIN 73411-2 şartnamesi seçilmiştir. DIN 73411-2 şartnamesinin içerdiği A ve B sınıflarının test koşulları ve limit değerlerine uygun olarak test sonuçları incelenmiştir.

7. DENEYSEL BULGULAR

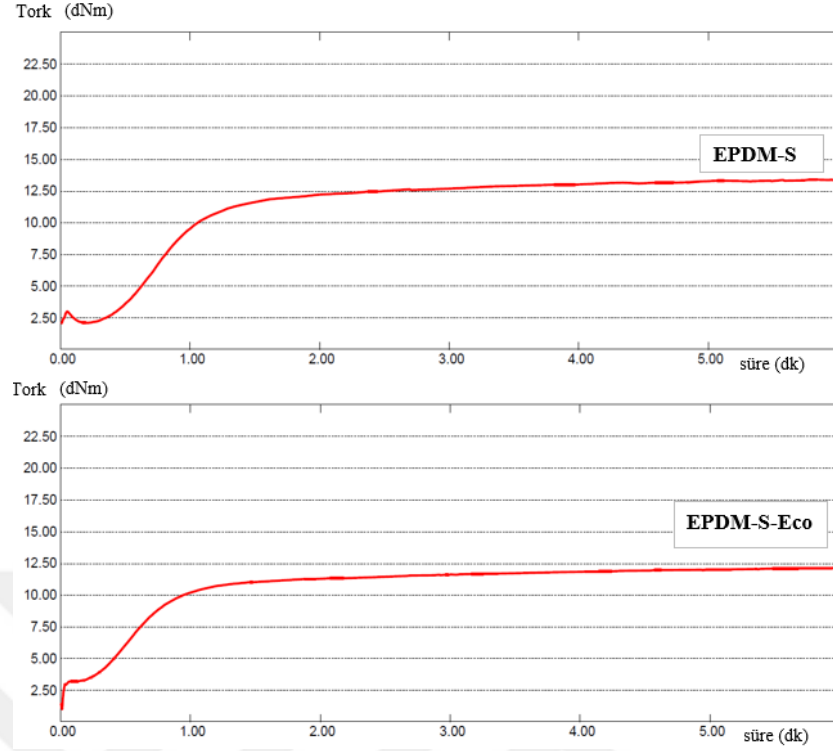
Bu bölümde, yapılan deney sonuçları ve yorumları bulunmaktadır. Reometre testi ve RPA testi tek ölçüm ile gerçekleştirilirken viskozite testi 2 tekrarlı ölçüm ile gerçekleştirilmiştir. Kopma dayanımı, yırtılma dayanımı, kopma uzaması, %100 modül, %200 modül, aşınma dayanımı, kalıcı deformasyon, elastikiyet, sıcaklık artışı (ΔT) ve sıcaklık artışı sonrası iç sıcaklık test ölçümleri 3 paralel numune ile gerçekleştirilmiştir ve ortalama değerleri kaydedilmiştir. Sertlik ve yoğunluk ölçümleri ise hazırlanan tek numuneden 3 ayrı ölçüm sonrası ortalama değerleridir.

7.1. Reometre ve Viskozite Test Sonuçları

Kükürt ve peroksit vulkanizasyonu uygulanmış, biyo bazlı EPDM ile standart EPDM içeren karışımların ISO 6502-1 standardına uygun olarak 5-6 g miktarında numuneleri 180°C-6dk vulkanizasyon (pişme) koşulunda, pişmeye başlama süreleri (ts2), pişmenin %90 tamamlandığı süreleri (t90), pişmenin %99 tamamlandığı süreleri (t99) ve minimum & maksimum reometre tork değerleri (ML & MH) elde edilmiş ve kıyaslanmıştır. Karışım viskoziteleri, ISO 289 standardına uygun şekilde 1dk ön ısıtma sonrası 4dk süre ile 100°C’de test edilmiş ve ölçümler 2 kez tekrarlanmıştır. Kıyaslama tabloları Tablo 7.1 ve Tablo 7.2’de verilmiştir. Reometre eğrileri ise Şekil 7.1 ve Şekil 7.2’de verilmiştir.

Tablo 7.1. Kükürt vulkanizasyonlu karışımların reolojik değerleri

Parametre	Birim	EPDM-S	EPDM-S-ECO
ML	dNm	2,12	3,21
MH	dNm	13,41	12,14
ts2	dk:sn	00:33	00:26
t90	dk:sn	02:09	01:53
t99	dk:sn	05:04	05:21
Viskozite	MU	66,5	108,4



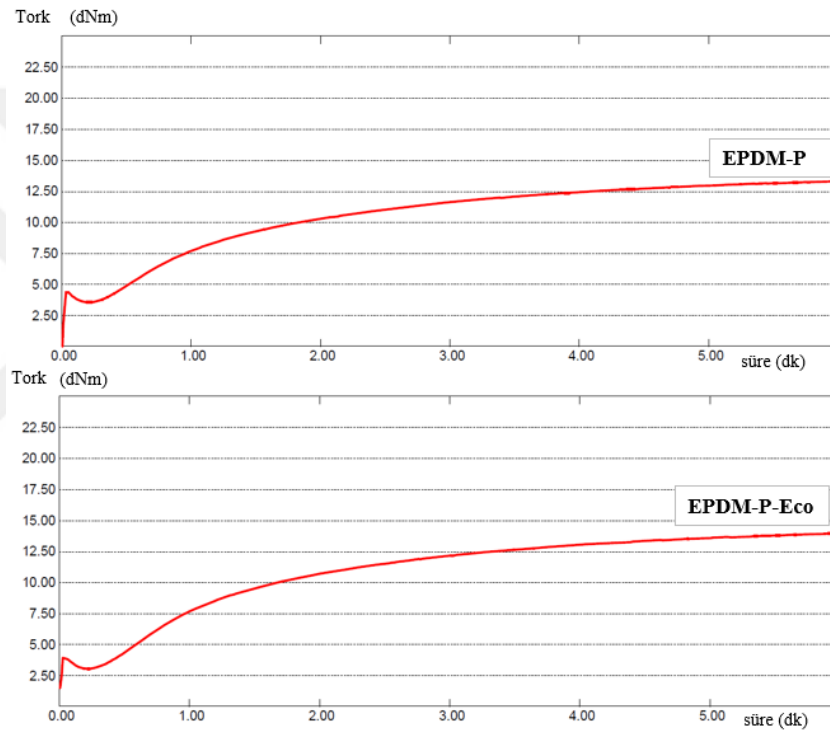
Şekil 7.1. EPDM-S ve EPDM-S-ECO karışımlarına ait reometre eğrileri

Keltan 8550 ve 5470 C polimerlerini içeren EPDM-S ile Keltan ECO 8550 ve 5470 polimerlerini içeren EPDM-S-ECO kauçuk karışımları, kükürtlü vulkanizasyon sistemi ile vulkanize edildiğinde EPDM-S-ECO karışımının minimum viskozite değerinin EPDM-S karışımına göre daha fazla olduğu görülmüştür. EPDM-S karışımında 2,12 dNm olan bu değer EPDM-S-ECO karışımında 3,21 dNm'dir. Bu fark, biyo bazlı ve standart ham polimerlerin aynı viskoziteye sahip olmalarına rağmen proses kaynaklı olduğu düşünülen beklenilmeyen bir sonuçtur. Viskozite sonuçları arasında görülen belirgin fark da karışım viskozitesinin biyo bazlı EPDM'in kullanıldığı karışımında daha fazla olduğunu göstermektedir. EPDM-S ve EPDM-S-ECO karışım viskozite sonuçlarında tekrarlı ölçümler sonrası her seferinde bu fark ile karşılaşmıştır.

Karışım viskoziteleri ve minimum tork değerlerindeki beklenilmeyen bu fark, mikserde EPDM-S karışımının EPDM-S-ECO karışımına göre daha fazla karışmış olması ya da mikserde hazırlandıktan sonra karışımların, soğutma ve iyi dispersiyon amacıyla yapılan mil prosesinde standart EPDM kullanılan karışımın daha fazla proses edilmesi sebep olmuş olabilir. Bunun yanı sıra EPDM-S-ECO karışımının pişmeye başlama süresi (ts2), EPDM-S karışımına göre yaklaşık 9sn kısalmış ancak tam pişme süreleri benzerdir. Kısa ts2 değeri, proses esnasında yanma riskini arttırabilir.

Tablo 7.2. *Peroksit vulkanizasyonlu karışımların reolojik değerleri*

Parametre	Birim	EPDM-P	EPDM-P-ECO
ML	dNm	3,57	3,06
MH	dNm	13,32	13,95
ts2	dk:sn	00:36	00:36
t90	dk:sn	03:53	03:46
t99	dk:sn	05:41	05:38
Viskozite	MU	114,3	97,50



Şekil 7.2. *EPDM-P ve EPDM-P-ECO karışımlarına ait reometre eğrileri*

Keltan 8550 ve 5470 C polimerleri ile Keltan ECO 8550 ve 5470 C polimerlerini içeren kauçuk karışımları, peroksitli vulkanizasyon sistemi ile vulkanize edildiğinde biyo bazlı polimerin reolojiye standart EPDM'den farklı bir etkisi olduğu söylenemez. EPDM-P-ECO karışımının EPDM-P karışımına göre daha akışkan olduğu 3,06 dNm gelen ML değerine bakılarak yorumlanabilir. EPDM-P ve EPDM-P-ECO karışımları birebir aynı reolojik özellikleri sergilemektedir. Viskozite değerleri arasındaki küçük fark, kükürt vulkanizasyonlu karışımlarda olduğu gibi karışım dispersiyonu sebebiyle olabilir. Beklenildiği gibi viskozite değerleri de birbirine oldukça yakın gelmiştir.

7.2. Fiziksel Test Sonuçları

Yapılan EPDM-S, EPDM-S-ECO, EPDM-P ve EPDM-P-ECO karışımları için belirlenen sertlik, yoğunluk, kopma dayanımı, yırtılma dayanımı, kopma uzaması, %100 modül, %200 modül, aşınma dayanımı, kalıcı deformasyon, elastikiyet, sıcaklık artışı (ΔT), sıcaklık artışı sonrası iç sıcaklık ve dispersiyon gibi özelliklerinin belirlenmesi için gerçekleştirilen testlerin sonuçları Tablo 7.3 ve Tablo 7.4'te gösterilmiştir.

Tablo 7.3. *Kükürt vulkanizasyonlu karışımların fiziksel test sonuçları*

Parametre	Birim	DIN 73411-2A Standartlı Limit Değerleri	EPDM-S	EPDM-S-ECO
Sertlik	Shore A	65 $\pm$ 5	65,6	64,8
Sertlik	IRHD	-	68,5	69,0
Yoğunluk	g/cm ³	-	1,14	1,13
Kopma Dayanımı	MPa	≥ 10	12,8	11,5
Kopma Uzaması	%	≥ 250	454	290
%100 Modül	MPa	≥ 3	3,0	3,4
%200 Modül	MPa	-	6,0	7,6
Yırtılma Dayanımı	kN/m	≥ 4	17,96	18,17
Aşınma Dayanımı	mm ³	-	110	93
Kalıcı Deformasyon	%	≤ 65	68,9	69,6
Elastikiyet	%	-	44,5	45,1
Sıcaklık Artışı (ΔT)	°C	-	27,5	27,5
İç sıcaklık	°C	-	115	106,5
Dispersiyon	%	-	88 (Referans Kart 5)	72 (Referans Kart 2)

Bu tez çalışmasında kopma-uzama testleri için DIN73411-2A şartnamesinin yönlendirdiği, ISO 37 standardına uygun Type 1 ve yırtılma dayanımı testi için ISO 34 standardına uygun Trouser numune ölçüleriyle çalışılmıştır.

Tablo 7.3'te belirtilen değerler incelenirse, kükürtlü vulkanizasyon uygulanmış karışımların fiziksel testlerindeki tek belirgin farkı kopma uzaması değerinde görebiliriz.

EPDM-S karışımının %454 uzama değeri, numune boyunun test sırasında kopma anına kadar yaklaşık 4,5 katı kadar uzadığını göstermektedir. EPDM-S-ECO karışımında kopma anındaki uzama %290 değerinde kalmıştır. Karışımların Tablo 7.1'de verilen reolojik değerleriyle beraber yorumlandığında EPDM-S-ECO karışımının EPDM-S

karişımına göre daha hızlı pişmeye başlaması ve tam pişme süresinin daha uzun olması sonucu oluşan çapraz bağlanmanın artmasıyla bağlar, daha kırılğan ve gevrek bir hal almıştır. Bunun sonucunda da kopma anındaki uzama değeri düşük olmuştur.

Diğer yandan aşınma değerlerini incelediğimizde, EPDM-S-ECO karişımının EPDM-S karişımına göre daha iyi sonuç verdiği görülmektedir.

PV 3307 standardına uygun olarak 125 C-22 saat koşullarında test edilmiş kauçuk karişımlarının kalıcı deformasyon değerleri DIN 73411-2A standardının belirlediği maksimum %65 limit değerine uygun değildir ancak EPDM-S ve EPDM-S-ECO karişımlarının değerleri beklenildiği gibi birbirine oldukça yakındır.

Dispersiyon testi, kauçuk karişımının karişma kalitesini ölçmek için kullanılır ve karbon siyahı dağılımını öngörmeye dayanır. Kauçuk karişımları laboratuvar ortamında hazırlandığı için test değerlerinde farklılık gösterebilir.

Tablo 7.4. *Peroksit vulkanizasyonlu karişımların fiziksel test sonuçları*

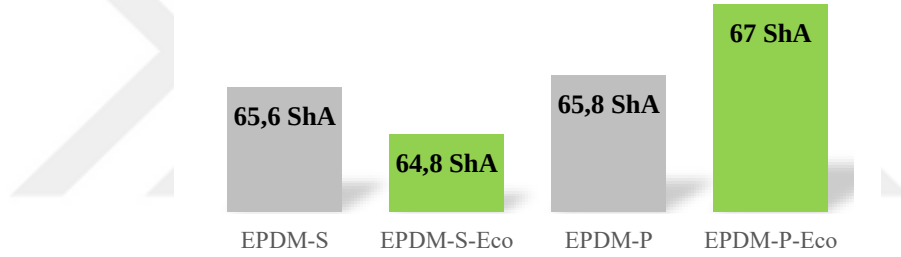
Parametre	Birim	DIN 73411-2B Standartı Limit Değerleri	EPDM-P	EPDM-P-ECO
Sertlik	Shore A	65 �5	65,8	67
Sertlik	IRHD	-	69,7	71,1
Yoğunluk	g/cm ³	-	1,12	1,12
Kopma Dayanımı	MPa	� 10	11,9	13,7
Kopma Uzaması	%	� 250	269	294
%100 Modül	MPa	� 3	3,0	3,8
%200 Modül	MPa	-	7,7	8,2
Yırtılma Dayanımı	kN/m	� 4	10,1	13,7
Aşınma Dayanımı	mm ³	-	65	81
Kalıcı Deformasyon	%	� 65	62	60,7
Elastikiyet	%	-	48,5	51,3
Sıcaklık Sıkışması (�T)	�C	-	32	33,5
�� sıcaklık	�C	-	118	114,5
Dispersiyon	%	-	85 (Referans Kart 4)	95 (Referans Kart 7)

Bu tez çalışmasında kopma-uzama testleri için DIN 73411-2B şartnamesinin yönlendirdiği, ISO 37 standardına uygun Type 1 ve yırtılma dayanımı testi için ISO 34 standardına uygun Trouser numune ölçüleriyle çalışılmıştır.

Tablo 7.4'te belirtilen değerler incelendiğinde peroksitli vulkanizasyon uygulanmış EPDM-P ve EPDM-P-ECO karışımlarının fiziksel test sonuçları fiziksel test sonuçları birbiriyle yüksek oranda örtüşmektedir.

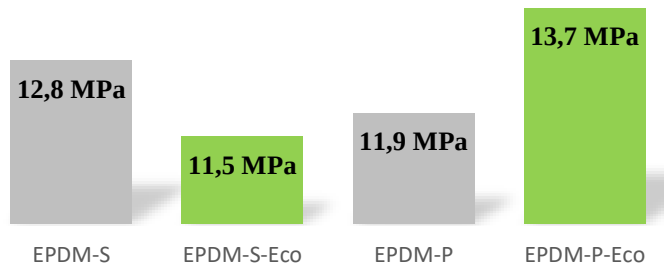
Kükürtlü vulkanizasyonda olduğu gibi kauçuk karışımları laboratuvar ortamında hazırlandığı için dispersiyon değerlerinde farklılık görülmüştür.

Dört farklı karışımın sertlik değerleri, kopma dayanımı değerleri, uzama değerleri, kalıcı deformasyon değerleri ve aşınma değerleri karşılaştırmalı olarak aşağıdaki grafiklerde verilmiştir.



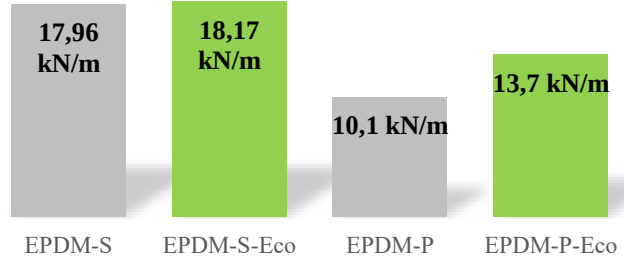
Şekil 7.3. Sertlik değerleri grafiği

Şekil 7.3 incelendiğinde hem kükürt hem de peroksit vulkanizasyon sisteminde karışımlar karşılaştırıldığında EPDM-S ile EPDM-S-ECO ve EPDM-P ile EPDM-P-ECO karışımları arasında beklenildiği gibi benzer sertlik değerleri görülmektedir.



Şekil 7.4. Kopma dayanımı değerleri grafiği

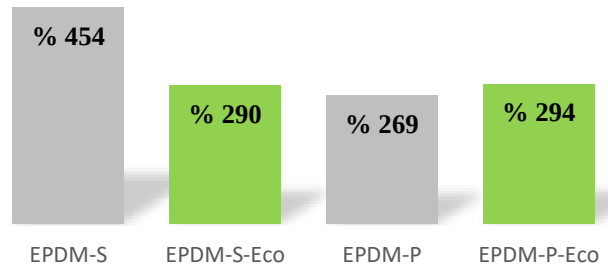
Şekil 7.4 incelendiğinde, kükürtlü karışımların değerlerinin birbirine oldukça yakın, peroksitli karışımlarda ise biyo bazlı polimerin, kopma dayanımını kuvvetlendirdiği görülmektedir.



Şekil 7.5. Yırtılma dayanımı değerleri grafiği

Peroksit vulkanizasyonunda peroksit vulkanizasyon ajanı kullanmak, partikül boyutu küçük karbon siyahı tercih etmek yırtılma mukavemetini artırmaya yardımcı olabilir. [53]

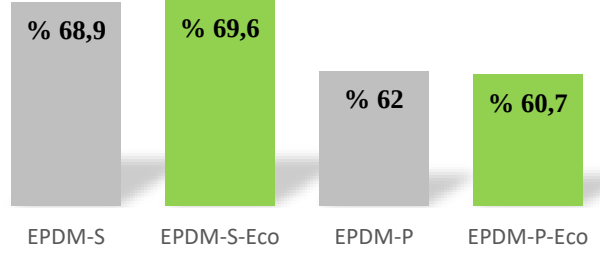
Şekil 7.5'e bakıldığında EPDM-S ve EPDM-S-ECO karışımları yırtılma dayanımları açısından beklenildiği gibi neredeyse birebir sonuçlar vermiştir. Peroksitli karışımlarda ise EPDM-P-ECO karışımının standart EPDM'li karışıma göre daha iyi yırtılma dayanımı sergilediği tespit edilmiştir.



Şekil 7.6. Kopma anındaki uzama değerleri grafiği

Kükürtle sertleşen bileşiklerde daha yüksek uzamalar elde etmek daha kolaydır. Genellikle az kürleme, daha yüksek uzama ile sonuçlanır. [53]

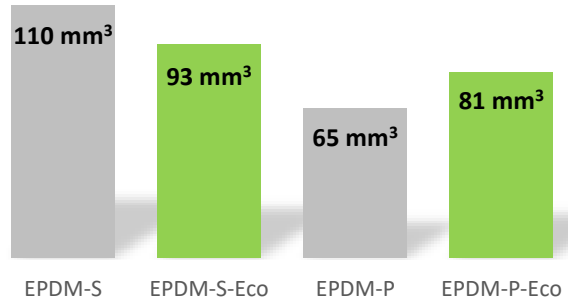
Şekil 7.6'da görüldüğü gibi düşük viskoziteye sahip EPDM-S karışımının uzama değeri EPDM-S-ECO karışımına göre fazladır. EPDM-P ve EPDM-P-ECO karışımları arasındaki uzama değerleri birbirine oldukça yakındır.



Şekil 7.7. Kalıcı deformasyon değerleri grafiği

EPDM karışımını sertleştirmek için peroksit kullanılması, kalıcı deformasyon direncini artırır. [53]

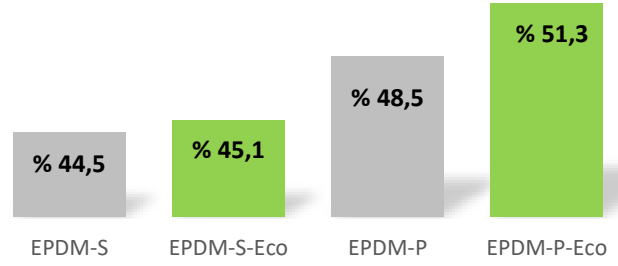
DIN 73411-2B şartnamesinde yer alan 150°C-22 saat test koşullarında, EPDM-P ve EPDM-P-ECO karışımlarının kalıcı deformasyon değerleri %62 ve %60,7 ile birbirine çok yakın sonuçlar vermiştir. DIN 73411-2A şartnamesinde 125°C-22 saat test koşullarında EPDM-S ve EPDM-S-ECO karışımları da birbirine çok benzer sonuçlar vermiştir. Sonuç olarak, biyo bazlı polimerin petrol türevi EPDM yerine kullanılmasıyla, kalıcı deformasyon özelliğini etkilemeyeceği ortaya konmuştur. (Bkz. Şekil 7.7)



Şekil 7.8. Aşınma direnci değerleri grafiği

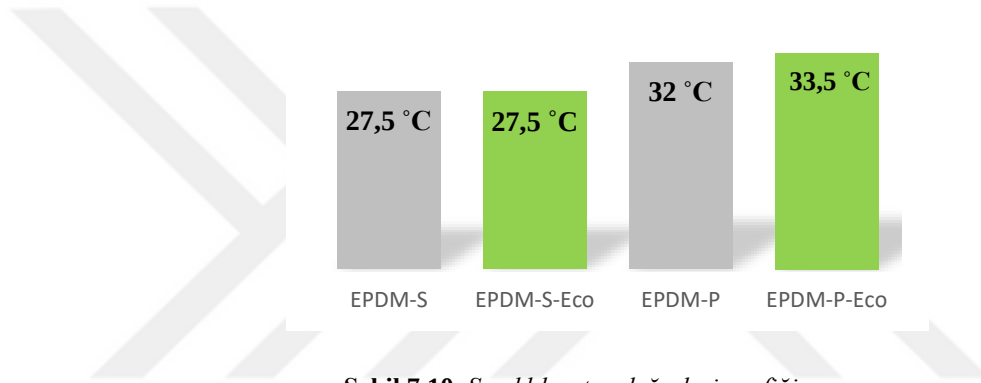
Peroksit vulkanizasyonunda peroksit küreme ajanı kullanmak aşınma direncini artırabilir. [53]

Aşınma miktarının fazla olması direncinin düşük olduğunu gösterir. EPDM-S ve EPDM-S-ECO karışımları incelendiğinde biyo bazlı EPDM'in aşınma direncini iyileştirdiği 110 mm³'ten 93mm³'e düşürerek, EPDM-P ve EPDM-P-ECO karışımları incelendiğinde ise standart EPDM'in aşınma direncinin biyo bazlı EPDM'e göre daha yüksek olduğu görülmüştür.



Şekil 7.9. Elastikiyet değerleri grafiği

Şekil 7.9 incelendiğinde EPDM-S ile EPDM-S-ECO karışımları ve EPDM-P ile EPDM-P-ECO karışımlarının kendi içlerindeki uyumu beklenildiği gibi benzerdir.



Şekil 7.10. Sıcaklık artışı değerleri grafiği

Şekil 7.10’da görüldüğü gibi EPDM-S ve EPDM-S-ECO karışımları arasındaki sıcaklık artış dereceleri birebir aynıdır. EPDM-P ve EPDM-P-ECO karışımları arasında daki sıcaklık artış değeri birbirine oldukça yakındır.

7.3. Yaşlandırma Test Sonuçları

DIN 73411-2A ve DIN 73411-2B teknik şartnamelerinin yönlendirdiği ısı yaşlandırma testleri, hazırlanan 4 karışım için yapılmıştır. Isıl yaşlandırma sonrası fiziksel özelliklerindeki değişimleri incelenmiştir.

Bu ısı yaşlandırma testleri iki farklı şekilde yapılmıştır. Birincisi havada kuru yaşlandırma olarak adlandırılan ISO 188 standardında belirlenen yöntem ile etüvde yapılmıştır. Bir diğeri ise G48 isimli antifriz (soğutma sıvısı) sıvısında yapılan sıvıda yaşlandırma testidir. Sıvıda yaşlandırma testi için ise uygulanan standart ISO 1817’dir.

Kuru ve sıvı ortamda yapılan yaşlandırma sonrası kopma, uzama, sertlik ve hacim değişimleri aşağıda belirtilen Tablo 7.5, Tablo 7.6, Tablo 7.7, Tablo 7.8, Tablo 7.9 ve Tablo 7.10 'da verilmiştir.

Tablo 7.5. Kuru ortamda 125°C-168 saat koşullarında kükürt vulkanizasyonlu EPDM-S ve EPDM-S-ECO karışımlarının ısıtılma yaşlandırma sonrası test sonuçları

Test Koşulları	Parametre	Birim	DIN 73411-2A Şartname Limitleri	EPDM-S	EPDM-S-ECO
Kuru Ortamda Isıl Yaşlandırma 125°C-168saat	Sertlik	Shore A	≤ 75	72,4	70
	Sertlik Değişimi	%	≤ 10	6,8	5,2
	Kopma Dayanımı	MPa	≥ 10	12,6	14
	Kopma Dayanımı Değişimi	%	± 20	-1,6	21,7
	Kopma Uzaması	%	≥ 200	241	239
	Kopma Uzaması Değişimi	%	≤ 40	-47	-17,6

Beklenildiği gibi ısıtılma yaşlandırma sonrası karışım içerisindeki proses yağı, kimyasal yapısına, zamana ve sıcaklığa bağlı şekilde karışımdan uzaklaşır yani uçar. Böylece kopma uzaması değerinin düşmesi ya da sertliğin artması gibi birçok fiziksel özellik değişir. EPDM-S ve EPDM-S-ECO karışımlarının da uzama değerleri düşmüştür. EPDM-S-ECO karışımının kopma dayanımı değerindeki artış, ısıya maruz kaldıkça çapraz bağlanmanın kuvvetlenmesi sebebiyle şeklinde yorumlanabilir. Tablo 7.5'te belirtilen, 125°C-168 saat koşullarında yapılan yaşlandırma sonrasında EPDM-S ve EPDM-S-ECO karışımlarının kopma dayanımı değişimleri arasında belirgin bir fark görülmektedir. EPDM-S-ECO karışımı %21,7 kopma dayanımı değişimi değeriyle DIN 73411-2A şartnamesinde belirtilen limit aralıklarına girememiştir ancak kopma dayanımı değerinin yaşlandırma sonrası artmış olması kauçuk karışımları için olumlu bir özelliktir. Bu artış, biyo bazlı polimer ile proses yağı arasındaki uyumdan kaynaklı olabilir. Yaşlandırma öncesinde olduğu gibi uzama değerleri arasındaki fark fazla değildir, test

sonuçları limit değerleri içindedir ancak EPDM-S karışımının kendi içerisindeki uzama değişimi EPDM-S-ECO karışımına göre fazladır. (Bkz. Şekil 7.6)

Tablo 7.6. Kuru ortamda 125°C-1000 saat koşullarında kükürt vulkanizasyonlu EPDM-S ve EPDM-S-ECO karışımlarının ısı yaşlandırma sonrası test sonuçları

Test Koşulları	Parametre	Birim	DIN 73411-2A Şartname Limitleri	EPDM-S	EPDM-S-ECO
Kuru Ortamda Isıl Yaşlandırma 125°C-1000saat	Sertlik	Shore A	≤ 80	80	76
	Sertlik Değişimi	%	≤ 15	14,4	11,2
	Kopma Dayanımı	MPa	≥ 8	14	15,5
	Kopma Dayanımı Değişimi	%	± 20	9,4	34,8
	Kopma Uzaması	%	≥ 150	152	160
	Kopma Uzaması Değişimi	%	≤ 60	-66,5	-44,8

EPDM-S ve EPDM-S-ECO karışımlarının 125°C’de 1000 saatlik kuru yaşlandırma test sonuçlarına bakıldığında, oldukça zorlayıcı koşullardaki bu testte net bir şekilde biyo bazlı polimerlerin kullanıldığı EPDM-S-ECO karışımının kopma dayanımı değişimi, sıcaklığa maruz kalma süresinin artmasıyla beraber EPDM-S karışımına göre oldukça fazladır ve DIN 73411-2A şartnamesinde belirtilen limit aralığının dışındadır. 125°C’de 168 saatlik kuru yaşlandırma sonrasında olduğu gibi artan kopma dayanımı değeri olumlu bir özelliktir. Kopma dayanımı dışındaki tüm değerler limit içinde ve EPDM-S karışımının test sonuçları ile uyumludur. Sertlik değerlerinde yaşlandırma sonrası proses yağının uçmasıyla beraber gelen artış, sıcaklığa maruz kalma sonrası beklenen bir durumdur. Bu değişimin az olması karışımın kırılma hale kolay gelmediğini ve yaşlandırma sonrası halen esnekliğini koruduğuna işarettir. Biyo bazlı EPDM kullanımı 125°C-168saat koşullarındaki kuru yaşlandırmada olduğu gibi karışımın sertlik değişimine olumlu katkı sağlamıştır. (Bkz. Şekil 7.4)

Tablo 7.7. Sıvı ortamda (%50 G48+ %50 saf su sıvısında) 125°C-1000 saat koşullarında kükürt vulkanizasyonlu EPDM-S ve EPDM-S-ECO karışımlarının ısı yaşlandırma sonrası test sonuçları

Test Koşulları	Parametre	Birim	DIN 73411-2A Şartname Limitleri	EPDM-S	EPDM-S-ECO
Sıvı Ortamda Isıl Yaşlandırma (%50 G48 + %50 Saf Su sıvısında) 125°C- 1000saat	Sertlik	Shore A	-	65,1	67,7
	Sertlik Değişimi	%	±5	-0,5	2,9
	Kopma Dayanımı	MPa	≥ 8	13,9	16,0
	Kopma Dayanımı Değişimi	%	Min -15 Max +30	8,6	39,1
	Kopma Uzaması	%	≥ 150	301	274
	Kopma Uzaması Değişimi	%	≤ 50	-33,7	-5,6
	Hacim Değişimi	%	Min -1 Max +5	3,8	2,6

EPDM-S ve EPDM-S-ECO karışımları DIN 73411-2A şartnamesinin yönlendirdiği Glysantin G48 antifriz sıvısı %50 oranında saf su ile karıştırılarak yaşlandırma testi için hazırlanmıştır. 125°C’de saf suyun buharlaşarak sıvı kaybı olmaması adına geri soğutmalı bir sistem tasarlanmıştır. 1000 saat süren test sonucunda kuru yaşlandırmalarda olduğu gibi kopma dayanımı değişimi hariç tüm test sonuçları limit aralığındadır. Uzama değişimine baktığımızda ise kuru yaşlandırmalardan farklı olarak EPDM-S ve EPDM-S-ECO karışımlarında, sıvı içinde yaşlandırma sonrası uzama değişimleri daha iyi sonuç vermiştir. Bu sonuca göre, sıvı içinde yaşlandırma uygulanırken karışımda bulunan yağın, kuru yaşlandırmada olduğu gibi karışımdan kolayca uzaklaşmadığı tespit edilmiştir. EPDM-S-ECO karışımının en iyi kopma dayanımı sonucunun sıvıda yaşlandırma testi sonrası olduğu görülmüştür. (Bkz. Şekil 7.6)

Tablo 7.8. Kuru ortamda 150°C-168 saat koşullarında peroksit vulkanizasyonlu EPDM-P ve EPDM-P-ECO karışımlarının ısı yaşlandırma sonrası test sonuçları

Test Koşulları	Parametre	Birim	DIN 73411-2B Şartname Limitleri	EPDM-P	EPDM-P-ECO
Kuru Ortamda Isıl Yaşlandırma 150°C-168saat	Sertlik	Shore A	≤ 80	68	73
	Sertlik Değişimi	%	≤ 10	2,2	6
	Kopma Dayanımı	MPa	≥ 8	10,7	13,9
	Kopma Dayanımı Değişimi	%	± 20	-10,1	1,5
	Kopma Uzaması	%	≥ 200	239	292
	Kopma Uzaması Değişimi	%	≤ 40	-11	-1

EPDM-P ve EPDM-P-ECO karışımlarının 150°C’de 168saat süre ile yaşlandırmaya maruz bırakıldıktan sonra yapılan kopma, uzama ve sertlik test sonuçları arasında mükemmel benzerlik göstermekle birlikte tüm test sonuçları DIN 73411-2B şartnamesinde yer alan test limit değerlerine uygundur. Özellikle EPDM-P-ECO karışımındaki uzama ve kopma dayanımı değişimi oldukça başarılı sonuçlar vermiştir. Uzamadaki %-1 ve kopma dayanımındaki %1,5 gibi değişimler neredeyse yaşlandırma sonrasında hiçbir değişimin meydana gelmediğini göstermektedir. (Bkz. Tablo 7.8)

Tablo 7.9. Kuru ortamda 135°C-1000 saat koşullarında peroksit vulkanizasyonlu EPDM-P ve EPDM-P-ECO karışımlarının ısı yaşlandırma sonrası test sonuçları

Test Koşulları	Parametre	Birim	DIN 73411-2B Şartname Limitleri	EPDM-P	EPDM-P-ECO
Kuru Ortamda Isıl Yaşlandırma 135°C-1000saat	Sertlik	Shore A	≤ 80	71,6	73,5
	Sertlik Değişimi	%	≤ 15	5,8	6
	Kopma Dayanımı	MPa	≥ 8	13,3	13,9
	Kopma Dayanımı Değişimi	%	± 20	11,8	1,5
	Kopma Uzaması	%	≥ 150	235	260
	Kopma Uzaması Değişimi	%	≤ 50	-12,6	-11,6

135°C-1000 saat koşullarında yapılan kuru yaşlandırma test sonuçları, 150°C-168 saat koşullarında gördüğümüz olumlu tabloyu tekrar kanıtlar niteliktedir. EPDM-P-ECO karışımındaki kopma dayanımı değişim değeri, 1000 saatlik zorlayıcı testten sonra da yine %1,5 gibi küçük bir değişim değeri ile başarılı bir sonuç vermiştir. (Bkz. Tablo 7.9)

Tablo 7.10. Sıvı ortamda (%50 G48 + %50 saf su sıvısında) 125°C-1000 saat koşullarında peroksit vulkanizasyonlu EPDM-P ve EPDM-P-ECO karışımlarının ısı yaşlandırma sonrası test sonuçları

Test Koşulları	Parametre	Birim	DIN 73411-2B Şartname Limitleri	EPDM-P	EPDM-P-ECO
Sıvı Ortamda Isıl Yaşlandırma (%50 G48 + %50 Saf Su sıvısında) 125°C-1000saat	Sertlik	Shore A	-	64	65
	Sertlik Değişimi	%	±5	1,8	2,0
	Kopma Dayanımı	MPa	≥ 8	12,0	14,4
	Kopma Dayanımı Değişimi	%	±15	0,8	5,1
	Kopma Uzaması	%	≥ 200	277	338
	Kopma Uzaması Değişimi	%	≤ 25	3,0	15,0
	Hacim Değişimi	%	Min -1 Max +5	3,5	3,2

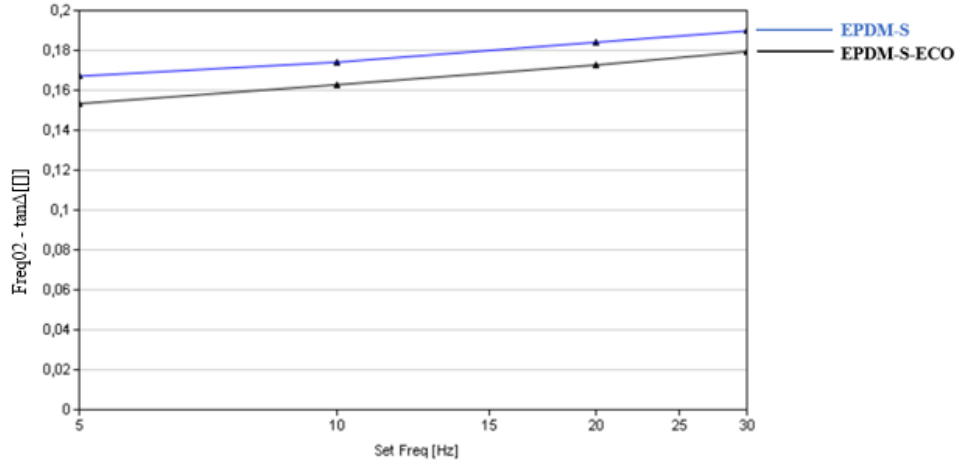
Peroksitli vulkanizasyon uygulanmış EPDM-P ve EPDM-P-ECO karışımları, 125°C-1000 saat koşullarında DIN 73411-2B şartnamesinin yönlendirdiği %50 oranında Glysantin G48 antifriz sıvısı ve saf su ile hazırlanan sıvıda yaşlandırma testleri yapılmıştır.

EPDM-P ve EPDM-P-ECO karışımları 1000 saatlik sıvıda yaşlandırma sonrasında fiziksel test sonuçları arasındaki mükemmel benzerliklerin yanı sıra değişim sonuçları şartname limit değerleri içerisinde.

7.4. Kauçuk Proses Analizörü (RPA) Test Sonuçları

EPDM-S, EPDM-S-ECO, EPDM-P ve EPDM-P-ECO karışımlarına sabit açıda 0,1 Hz'ten 30 Hz'e kadar frekans taraması; sabit frekansta %0,698'lik açıdan %45,003'lik açıya kadar açı taraması yapılmıştır.

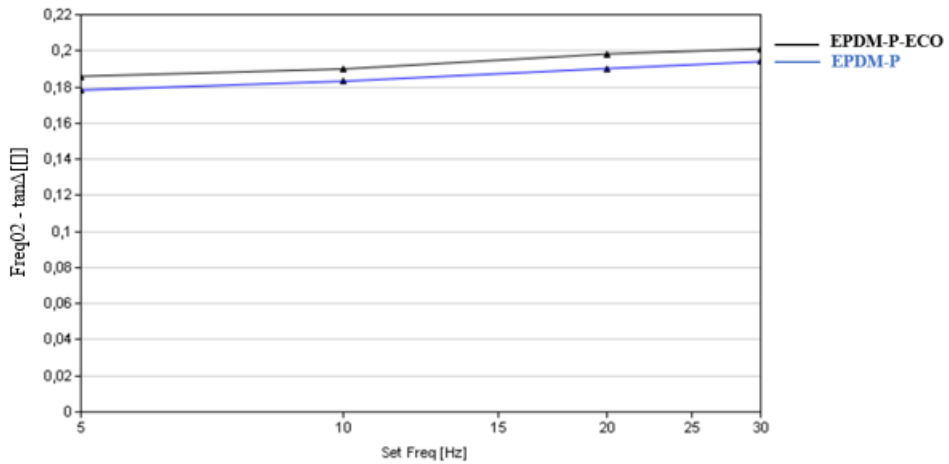
Bu tez çalışmasında biyo bazlı polimerler ile hazırlanmış karışımlar ile standart polimerler ile hazırlanmış karışımların kükürt ve peroksit vulkanizasyonları sonrasında yapılan frekans ve açı tarama sonrası $\tan\Delta$ değerleri ile elastikiyet test sonuçları arasında inceleme yapılmıştır.



Şekil 7.11. Kükürtlü vulkanizasyon frekans tarama- $\tan\Delta$ grafiği

Şekil 7.11'e göre kükürtlü karışımın vulkanizasyonu gerçekleştirildikten sonra sabit bir açı ile yapılan frekans taraması sonucunda, frekans arttıkça elastikiyet özelliğinin azaldığı artan $\tan\Delta$ değerinden görülmektedir ayrıca EPDM-S karışımının, EPDM-S-ECO karışımına göre elastikiyet özelliğinin daha az olduğu görülmektedir. Bu test sonucu elastikiyet test sonuçlarını desteklemektedir.

EPDM-S karışımı %44,5 elastikiyet verirken EPDM-S-ECO karışımı %45,1 değerini vermektedir



Şekil 7.12. Peroksitli vulkanizasyon frekans tarama- $\tan\Delta$ grafiği

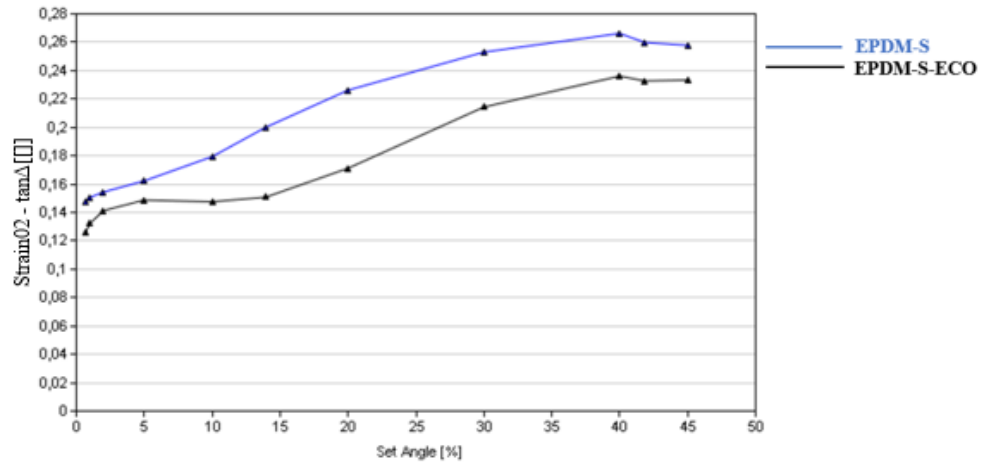
Peroksitli vulkanizasyon sonrası yapılan testte, EPDM-P karışımı ile EPDM-P-ECO karışımının $\tan\Delta$ değerleri elastikiyet değerlerini destekler nitelikte birbirine oldukça yakın sonuç vermiştir.

Tablo 7.11’de verilen değerlere bakıldığında, EPDM-P ile EPDM-P-ECO karışımları arasındaki ortalama değer farkı 0,008 iken EPDM-S ile EPDM-S-ECO karışımları arasındaki ortalama değer farkı 0,016’dır.

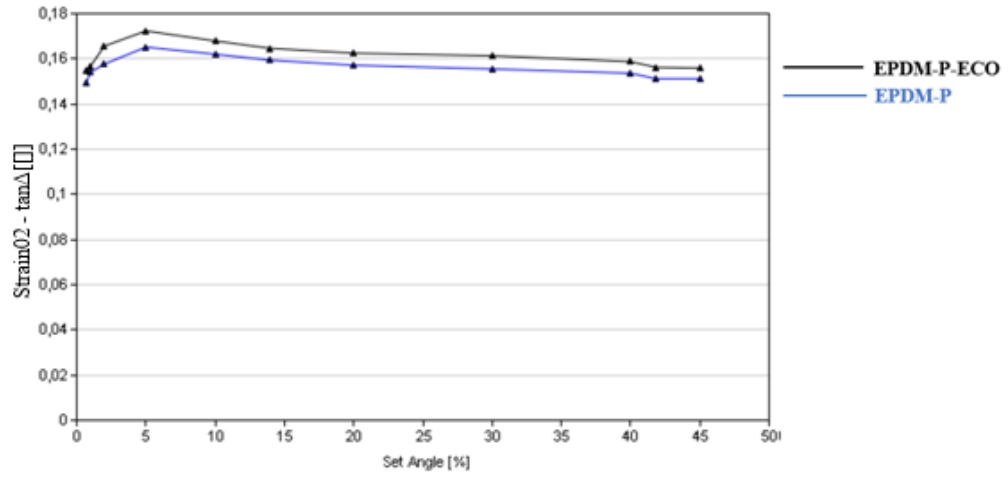
Tablo 7.11. RPA frekans tarama sonrası $\tan\Delta$ değerleri

Frekans	EPDM-P-ECO	EPDM-P	EPDM-S-ECO	EPDM-S
$\tan\Delta@0.100$ Hz	0,163	0,152	0,149	0,169
$\tan\Delta@0.200$ Hz	0,162	0,153	0,139	0,164
$\tan\Delta@0.500$ Hz	0,165	0,155	0,14	0,157
$\tan\Delta@1.000$ Hz	0,171	0,162	0,144	0,16
$\tan\Delta@2.000$ Hz	0,18	0,172	0,148	0,164
$\tan\Delta@5.000$ Hz	0,186	0,178	0,153	0,167
$\tan\Delta@10.000$ Hz	0,190	0,183	0,163	0,174
$\tan\Delta@20.000$ Hz	0,198	0,19	0,173	0,184
$\tan\Delta@30.000$ Hz	0,201	0,194	0,179	0,19

Sabit frekans değeri ile yapılan aç taramasındaki sonuçlar da frekans taramadaki sonuçları desteklemektedir.



Şekil 7.13. Kükürtlü vulkanizasyon aç tarama- $\tan\Delta$ grafiği



Şekil 7.14. Peroksitli vulkanizasyon açısı tarama- $\tan\Delta$ grafiği

Tablo 7.12. RPA açısı tarama sonrası $\tan\Delta$ değerleri

Açı	EPDM-P-ECO	EPDM-P	EPDM-S-ECO	EPDM-S
$\tan\Delta@0.698\%$	0,155	0,15	0,126	0,147
$\tan\Delta@1.004\%$	0,157	0,154	0,132	0,151
$\tan\Delta@1.995\%$	0,166	0,158	0,141	0,154
$\tan\Delta@4.994\%$	0,172	0,165	0,149	0,162
$\tan\Delta@10.002\%$	0,168	0,162	0,148	0,179
$\tan\Delta@13.950\%$	0,165	0,159	0,151	0,2
$\tan\Delta@20.004\%$	0,162	0,157	0,171	0,226
$\tan\Delta@30.006\%$	0,161	0,155	0,214	0,253
$\tan\Delta@39.995\%$	0,159	0,154	0,236	0,266
$\tan\Delta@41.850\%$	0,156	0,151	0,233	0,26

Şekil 7.13, Şekil 7.14, Tablo 7.11 ve Tablo 7.12 incelendiğinde peroksit vulkanizasyonu sonrasındaki EPDM-P ve EPDM-P-ECO karışımları arasındaki $\tan\Delta$ değer farklılıkları ortalama 0,005'tir. Kükürtlü vulkanizasyon sonrasındaki EPDM-S ve EPDM-S-ECO karışımları arasındaki değer farkı 0,029'dur.

8. SONUÇ

EPDM-S karışımı EPDM-S-ECO ile EPDM-P karışımı da EPDM-P-ECO karışımı ile reolojik ve fiziksel özellikleriyle büyük ölçüde benzerlik göstermiştir. Tablo 7.1 ile Tablo 7.2’de verilen reolojik test sonuçları ve Şekil 7.1 ile Şekil 7.2’deki reometre eğrileri incelendiğinde; kükürt vulkanizasyonu uygulanmış karışımlarda biyo bazlı EPDM içeren EPDM-S-ECO karışım viskozite sonucu biyo bazlı ve standart EPDM polimer viskozitelerinin aynı olmasına rağmen daha yüksektir. EPDM-S ve EPDM-S-ECO karışımlarının viskozite sonuçları arasında görülen belirgin fark, yapılan 2 ölçümde de görülmüştür. Tablo 7.1’de görülen, kükürtlü karışımların minimum tork (ML) değerleri arasında fark vardır. EPDM-S-ECO karışımında görülen yüksek viskozite ve yüksek ML değeri, EPDM-S-ECO karışımının EPDM-S karışımına göre mikserde hazırlanırken daha az karışmış olması ya da mikserde hazırlandıktan sonra karışımların, soğutma ve iyi dispersiyon amacıyla yapılan mil prosesinde daha az proses edilmesi neden olmuş olabilir.

Peroksit vulkanizasyonu uygulanmış karışımlarda standart veya biyo bazlı polimer seçiminin reolojiyi değiştirmediği, her iki polimerle de aynı reolojiyi sergilediği kanıtlanmıştır.

Tablo 7.3 ve Tablo 7.4 ‘te verilen fiziksel test sonuçları incelendiğinde; kükürtlü EPDM-S ile EPDM-S-ECO ve peroksitli EPDM-P ile EPDM-P-ECO karışımlarının test sonuçlarından elde edilen değerlerin birbirine yakın olduğu tespit edilmiştir. Standart EPDM yerine biyo bazlı EPDM’in kullanılabilirliği bu test sonuçları ile doğrulanmıştır.

Kükürtlü ve peroksitli olarak vulkanize edilen karışımlarda, petrol türevi standart EPDM yerine biyo bazlı EPDM kullanımı incelenirken, otomotiv sektöründeki OEM’lerin kabul ettiği, soğutma devresi hortum üretiminde kullanılan normlardan olan DIN 73411-2A ve DIN 73411-2B şartname test ve koşulları dikkate alınmıştır. EPDM-P ve EPDM-P-ECO peroksitli karışımları DIN 73411-2B şartnamesinde verilen test limit değerlerine tümüyle uyarak şartname beklentilerini karşılamıştır.

EPDM-S ve EPDM-S-ECO karışımlarının kalıcı deformasyon test sonucu, her iki karışım için oldukça benzer sonuçlar vermiştir. Kükürtlü karışımların test sonuçları DIN 73411-2A şartnamesi kalıcı deformasyon testi limit aralığına girememiş ancak şartname beklentisine oldukça yakın bir sonuç vermiştir. Peroksitli karışımlarda da standart EPDM

ile biyo bazlı EPDM içeren karışımlar arasında test sonuçlarında mükemmel benzerlik vardır ve DIN 73411-2B şartnamesi kalıcı deformasyon testi limit aralığına girmiştir.

EPDM-S ve EPDM-S-ECO karışımları, DIN 73411-2A şartnamesi test koşul ve limitlerine göre kuru ve sıvı ortamda yapılan yaşlandırma testleri incelenmiştir. Kuru ortamda 125°C-168 saat ve 125°C-1000 saat, sıvı ortamda %50 G48 Antifriz (soğutma sıvısı) + %50 saf su karışımı sıvıda 125°C-1000 saat test koşullarında yaşlandırılan karışımlardan EPDM-S-ECO karışımının kopma dayanımı değişimi EPDM-S karışımına göre daha fazladır ve DIN 73411-2A şartnamesinin maksimum limit değerleri dışına çıkmıştır. Şartname beklentisini sağlamıyor olsa da kopma dayanımındaki artış olumlu bir özelliktir. EPDM-S karışımı ise DIN 73411-2A şartname beklentilerini kalıcı deformasyon testi dışında karşılamaktadır.

DIN 73411-2B şartnamesine göre peroksitli EPDM-P ve EPDM-P-ECO karışımlarının; kuru ortamda 150°C-168 saat ve 135°C-1000 saat, sıvı ortamda %50 G48 Antifriz (soğutma sıvısı) + %50 saf su karışımı sıvıda 125°C-1000 saat test koşullarında gerçekleştirilen yaşlandırma sonrası test sonuçları, her iki karışım için de şartname test limitlerini sağlamıştır. Kuru ve sıvı ortamda yapılan yaşlandırma sonrası kopma, uzama, sertlik ve hacim değişimleri Tablo 7.5, Tablo 7.6, Tablo 7.7, Tablo 7.8, Tablo 7.9 ve Tablo 7.10'da detaylı şekilde belirtilmiştir.

RPA cihazı kullanılarak yapılan kauçuk proses analizi testinde, vulkanizasyon sonrası frekans ve aç taraması yapılmıştır. Bu test sonuçlarından aldığımız $\tan\Delta$ değeri ile desteklenen, EPDM-P ve EPDM-P-ECO karışımları ile EPDM-S ve EPDM-S-ECO karışımları arasındaki elastikiyet değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmüştür.

Dünyanın iki büyük sorunu, sera gazı emisyonlarının azaltılmasının gerekliliği ve fosil yakıtların sınırlı bulunabilirliğidir. Petrol türevi EPDM'lerin yerine kullanılabilen, biyo bazlı hammaddeden üretilen ilk ticari EPDM olan Keltan ECO polimerleri ile hazırlanan kauçuk karışımları, çevreci özelliği ile ön plana çıkmaktadır. Hali hazırda ticari polimer olarak piyasada yer alan ancak sipariş üzerine üretilen Keltan ECO polimerleri, maliyet açısından standart EPDM kauçuklarına göre yaklaşık %15-20 daha fazladır. Gelecek yıllarda arz talep dengesine bağlı olarak EPDM ECO polimer birim maliyetlerin, mevcut standart EPDM'ler ile benzer olacağı öngörülmektedir.

Sonuç olarak, hazırlanan EPDM-S ve EPDM-S-ECO karışımları DIN 73411-2A şartnamesi, EPDM-P ve EPDM-P-ECO karışımları ise DIN 73411-2B şartnamesi ile incelenmiştir. Peroksitli EPDM-P ve EPDM-P-ECO karışımlarının DIN 73411-2B şartname beklentilerini tamamen karşıladığı tespit edilmiştir. Petrol türevi EPDM kauçuğu yerine, biyo bazlı EPDM'in kullanılabilirliği yapılan testler sonucunda kanıtlanmıştır.



9. ÖNERİ

Motorlu taşıtlarda bulunan soğutma devresi hortumları, ekstrüzyon prosesi ile üretilmektedir. Hortum üretiminde, standart EPDM yerine biyo bazlı EPDM'in kullanılabilirliğinin kanıtlandığı biyo bazlı EPDM içeren EPDM-S-ECO ve EPDM-P-ECO kauçuk karışımları kullanılabilir. Üretilen hortum üzerinden hortum alt-üst parça ve fonksiyonel testleri yapılarak OEM'lerin kabul ettiği normlar ile incelenebilir. Biyo bazlı EPDM'in hammadde olarak kullanıldığı karışımlardan üretilen soğutma devresi hortumu üzerindeki testlerin başarılı sonuçlarına ışık tutabilir.

DIN 73411-2A şartnamesinin kalıcı deformasyon beklentisini sağlayamamış olan EPDM-S ve EPDM-S-ECO karışımlarının reçetelerinde bulunan hammadde özellik ve miktarlarında değişiklikler yapılarak, şartname beklentisini sağlayabilmek amacıyla iyileştirmeler yapılabilir. Tezde kullanılan N550 karbon siyahı yerine daha yüksek partikül boyutuna sahip karbon siyahı tercihi kalıcı deformasyonu iyileştirebilir. Ancak bu değişim kopma dayanımı, kopma uzaması ve sertlik değerlerinde düşüşe sebep olabilir. Bu sebeple reçete iyileştirme çalışması çok yönlü düşünülerek yapılmalıdır. Proses yağı kullanımı azaltılarak ya da çapraz bağ yoğunluğu arttırılarak da kalıcı deformasyon iyileştirme çalışmaları yapılabilir. Çapraz bağ yoğunluğu vulkanizasyon süresi arttırılarak kuvvetlendirilebilir.

Yaşlandırma testleri sonrası kopma dayanımı değeri DIN 73411-2A şartname koşullarını sağlayamamış olan EPDM-S-ECO karışımının kopma dayanımı değerinin şartname limit içerisine girmesi için kalıcı deformasyon iyileştirme amacıyla öneride bulunulan karbon siyahı değişikliği, reçetede istenilen iyileştirmeyi gerçekleştirebilir.

KAYNAKÇA

1. Wang, R., Zhang, J., Kang, H., and Zhang, L. (2016). Design, preparation and properties of bio-based elastomer composites aiming at engineering applications. In *Composites Science and Technology*, 133, 136–156. Elsevier Ltd.
2. Saçak, M. (2002). *Polimer Kimyası*. (1. Baskı). Ankara: Gazi Kitabevi. s.1-4.
3. Kauçuk Derneği (2001). *Elastomer Teknolojisi I*, İstanbul: Kauçuk Derneği Yayınları.
4. Mark, J. E., Erman, B., and Roland, M. (2013). *The science and technology of rubber*. (fourth edition).USA: Academic Pres Elsevier.
5. Sommer, J. G. (2013). *Troubleshooting rubber problems*. Munich: Hanser Publishers.
6. Morschbacker, A. (2009). Bio-ethanol based ethylene. *Polymer Reviews*, 49 (2), 79–84. <http://dx.doi.org/10.1080/15583720902834791>. (Erişim tarihi: 06.04.2020)
7. Sang, J. S., Park, E. Y., Lim, S. W., Park, S., Oh, K. W. (2019). Performance of bio-ethylene propylene diene monomer (bio-EPDM) foam with mixed chemical and encapsulated blowing agents. *Fashion and Textiles*, 6(1), 21.
8. Kersjes J. (2017) *Bio-based EP(D)M Opportunities for durable and recyclable compounds*. Germany: Arlanxeo.
9. Vahapoğlu V. (2013). Kauçuk Türü Malzemeler: Sınıflandırma. *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 4 (1), 25-34. <http://edergi.mehmetakif.edu.tr/index.php/febed>. (Erişim tarihi: 04.05.2020)
10. Hofmann W. (1980), *Rubber Technology Handbook*, Germany: Hanser Publishers.
11. Songur, Z. (2017). *Investigation of thermal aging of styrene butadiene rubber/ethylene propylene diene monomer blends*. Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi, İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

12. NIIR Board of Consultants and Engineers (2006), *The complete book on rubber processing and compounding technology*. India: Asia Pacific Business Press Inc.
13. Greve, H. H. (2000). *Rubber, 2. Natural. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
14. Öztürk E. (2008). *Farklı kauçuk karışımlarının vulkanizasyonuna hızlandırıcıların etkisi*. Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Sakarya: Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
15. Kauçuk Derneği (2002). *Elastomer Teknolojisi 2*, İstanbul: Kauçuk Derneği Yayınları.
16. Van Urk M. (2014) *The world's first bio based EPDM*. Cologne: Lanxess
17. Dick J.S. (2009), *Rubber technology compounding and testing for performance* (2nd Edition), Munich: Hanser Publishers.
18. Bende H., Berghus K., Friemann H., Narmsworth N., Humme G., Kempermann Th., Italiander E.T., Kuhn-Grund E., Langenthal W.von, Mezger M., Pieroth M., Rohde E., Steinbach H.-H., Summer A. & Thomas H.D., Warth M. (1993). *Manuel for the rubber industry*. Leverkusen: Bayer AG.
19. Dalgakıran E. (2018). *Farklı dolgu tipleri ve oranları kullanılarak polipropilen/ poliamid/ etilen-propilen-dien-monomer kompozitlerinin üretimi ve özelliklerinin incelenmesi*. Yayımlanmamış Doktora Tezi, İstanbul: Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
20. Yıldırım Ö. (2019). *Sıcaklık dayanım performansı geliştirilmiş EPDM esaslı malzeme geliştirilmesi*. Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli: Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
21. (2015) Bio-based EPDM rubber seals production reduces manufacturing carbon footprint. *Sealing Technology*, 7, 1–16. [https://doi.org/10.1016/s1350-4789\(15\)30184-7](https://doi.org/10.1016/s1350-4789(15)30184-7). (Erişim tarihi: 08.05.2020)
22. <https://www.arlanxeo.com/en/company/about-arlanxeo> (Erişim tarihi: 22.08.2020)

23. Balaguera, A., Carvajal, G. I., Albertí, J., & Fullana-i-Palmer, P. (2018). Life cycle assessment of road construction alternative materials: A literature review. *Resources, Conservation and Recycling*, 132, 37–48. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.01.003>. (Erişim tarihi: 25.06.2020)
24. <http://bio-based.eu/download/?did=204520&file=0> (Erişim tarihi: 14.06.2020)
25. Simpson R.B. (2002), *Rubber Basics*. United Kingdom: Rapra Technology LTD.
26. Karşal, Ç. (2008). *Preparation and physical characterization of clay/EPDM nanocomposites*. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, İzmir: İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü
27. Datta R.N. (2002), *Rubber curing systems*. United Kingdom: Rapra Technology LTD.
28. Ciesielski A. (1999). *An introduction to rubber technology*. United Kingdom: Rapra Technology Limited.
29. Bayram A.T. (2016). *Dinamik uygulamalarda EPDM'in NR yerine kullanılabilirliğinin araştırılması*. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli: Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
30. Çavdar S. (2007). *Farklı kompozisyonların EPDM kauçuğun reolojik ve mekanik özelliklerine etkisi*. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Ankara: Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
31. White J., De S.K. and Naskar K. (2009). *Rubber technologist's handbook volume 2*. United Kingdom: Smithers Rapra Technology Limited.
32. <http://metgur.com.tr/Sayfa/Labaratuvar-Tipi-Mak-> (Erişim tarihi: 07.07.2020)
33. ISO 6502-3, (2018). Rubber-measurement of vulcanization characteristics using curemeters. Part 3: Rotorless curemeter, ISO, First edition, Geneva.
34. ISO 289-2, (2016). Rubber, unvulcanized- determinations using a shearing-disc viscometer. Part 2: Determination of pre-vulcanization characteristics, ISO, Second edition, Geneva.

35. Dick, J.S. and Pawlowski H.A. (1993). *Application of the rubber process analyzer in predicting processability and cured dynamic properties of rubber compounds*. Denver,Colorado: American Chemical Society.
36. Montech Rubber Testing Instruments GmbH (2008). *D-MDR 3000 Application Manuel*. Germany: MonTech Werkstoffprüfmaschinen GmbH.
37. Kauçuk Derneği (2002). *Elastomer Teknolojisi III*, İstanbul: Kauçuk Derneği Yayınları.
38. ISO 7619-1, (2015). Rubber, vulcanized or thermoplastic- determination of indentation hardness. Part 1: Durometer method (shore hardness), ISO, Second edition, Geneva.
39. Morgans, R., Lackovic, S., and Cobbold, P. (1999). Understanding the IRHD and shore methods used in rubber hardness testing. *Papers-American Chemical Society Division of Rubber Chemistry*'de sunulan bildiri. <https://www.goodyearrubber.com/app/uploads/2015/12/irhd-durometer.pdf> (Erişim tarihi: 15.05.2020)
40. ISO 2781, (2018). Rubber, vulcanized or thermoplastic- determination of density, ISO, Fifth edition, Geneva.
41. ISO 37, (2017). Rubber, vulcanized or thermoplastic- determination of tensile stress- strain properties, ISO, Sixth edition, Geneva.
42. ISO 34-1, (2015). Rubber, vulcanized or thermoplastic- determination of tear strength. Part 1: Trouser,angle and crescent test pieces, ISO, Fourth edition, Geneva.
43. ISO 4662, (2017). Rubber, vulcanized or thermoplastic- determination of rebound resilience, ISO, Fourth edition, Geneva.
44. ISO 4666-3, (2016). Rubber, vulcanized- determination of temperature rise and resistance to fatigue in flexometer testing. Part 3: Compression flexometer (constant-strain type), ISO, Third edition, Geneva.
45. ISO 4649, (2017). Rubber, vulcanized or thermoplastic- determination of abrasion resistance using a rotating cylindrical drum device, ISO, Fourth edition, Geneva.

46. ISO 11345, (2006). Rubber – Assessment of carbon black and carbon black/silica dispersion- rapid comparative methods, ISO, Second edition, Geneva.
47. ISO 815-1, (2014). Rubber, vulcanized or thermoplastic- determination of compression set. Part 1: At ambient or elevated, ISO, Second edition, Geneva.
48. PV 3307, (2004). Elastomer-Bauteile plastische und elastische verformbarkeit, Standards Department of The Volkswagen Group, Eighth edition, Germany.
49. TS ISO 188, (2013). Lastikler, Vulkanize edilmiş veya termoplastik- hızlandırılmış yaşlandırma ve ısıya dayanıklılık deneyleri, TSE, 5. Baskı, Ankara.
50. <https://www.cihazlab.com/urun/binder-fd-56-fanli-etuv-60-litre> (Erişim tarihi: 08.07.2020)
51. TS ISO 1817, (2015). Lastikler, sıvıların etkisinin tayini, TSE, 6.Baskı, Ankara.
52. DIN 73411-2, (1996). Cooling pipes in motor vehicles- hoses and compounds. Part 1: Dimensions, material, types, Working Group on Motor Vehicles, German Institute for Standardization, 10th edition, Berlin.
53. Dick. J.S. (2013). *How to improve rubber compounds 2nd edition*. Munic: Hanser Publishers.

ÖZGEÇMİŞ

İlk ve ortaokul eğitimini Eskişehir Melahat Ünügür İlköğretim Okulu'nda tamamladı. 2012 yılında Eskişehir Muzaffer Çil Anadolu Lisesi'nden mezun oldu. 2012-2017 yılları arasında Eskişehir Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde lisans eğitimini tamamladı. 2017 yılında Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı'nda başladığı yüksek lisans eğitimine halen devam etmektedir. 2018 yılında başladığı Rekor Kauçuk A.Ş 'de halen Ürün Geliştirme Mühendisi olarak görev almaktadır.