

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PEROKSİT VULKANİZASYON SİSTEMLİ ETİLEN PROPİLEN DİEN
KAUÇUK KARIŞIMLARININ REOLOJİK VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİ
ETKİLEYEN FAKTÖRLERİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fatma Nur BEDEL

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

AĞUSTOS 2021

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PEROKSİT VULKANİZASYON SİSTEMLİ ETİLEN PROPİLEN DİEN
KAUÇUK KARIŞIMLARININ REOLOJİK VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİ
ETKİLEYEN FAKTÖRLERİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Fatma Nur BEDEL
(181212874008)**

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ayşe KALEMTAŞ

AĞUSTOS 2021

BTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 181212874008 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Fatma Nur BEDEL, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "PEROKSİT VULKANİZASYON SİSTEMLİ ETİLEN PROPİLEN DİEN KAÇUK KARIŞIMLARININ REOLOJİK VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİ ETKİLEYEN FAKTÖRLERİN İNCELENMESİ" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Ayşe KALEMTAŞ**
Bursa Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Ayşe BEDELOĞLU**
Bursa Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Neslihan TAMSÜ SELLİ
Gebze Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 12.07.2021
Savunma Tarihi : 20.08.2021



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, Bursa Teknik Üniversitesi’nin aboneliği olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Fatma Nur BEDEL

İmzası :





Aileme,

ÖNSÖZ

Lisans ve yüksek lisans eğitim hayatım boyunca danışmanlığımı üstlenen, bana yol gösteren, her türlü teşvik ve destekte bulunan, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, neşesini ve samimiyetini hiç kaybetmeyen, akademik ve kişisel kariyerim konusunda desteğini ve rehberliğini benden esirgemeyen saygıdeğer danışmanım Doç. Dr. Ayşe KALEMTAŞ'a bilimsel katkıları ve manevi destekleri için derin teşekkürlerimi sunuyorum.

Yüksek lisans çalışmam boyunca bilgi birikimini ve desteklerini esirgemeyen, saygıdeğer müdürüm Muhammet KARA ve çalışma arkadaşlarım Elatek Kauçuk Laboratuvar ekibine derin teşekkürlerimi sunuyorum. Çalışmam boyunca sundukları imkan ve destekler için Elatek Kauçuk San. Tic. A.Ş. yönetimine teşekkür ederim.

Hem lisans hem de yüksek lisans yapma fırsatı bulduğum, Bursa Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde görev yapan saygı değer hocalarıma, bana vermiş oldukları destek ve emekler için teşekkürü borç bilirim.

Yaşamım boyunca her türlü konuda maddi ve manevi beni destekleyen, karşılaştığım bütün sorunlarda yanımda olan annem, babam, abim ve arkadaşlarıma en içten teşekkürlerimi sunarım.

Temmuz 2021

Fatma Nur BEDEL
(Mühendis)

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	viii
KISALTMALAR	x
SEMBOLLER	xii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiv
ÖZET.....	xvi
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1 Polimerler.....	3
2.1.1 Polimerlerin Sınıflandırılması	6
2.1.1.1 Termoplastikler.....	7
2.1.1.2 Termosetler	8
2.1.1.3 Elastomerler.....	9
2.2 Kauçuklar	11
2.2.1 Doğal kauçuk.....	11
2.2.2 Sentetik kauçuk	13
2.3 Etilen – Propilen Dien Kauçuğu (EPDM).....	14
2.4 Kauçuk Karışımı Hazırlama.....	18
2.4.1 Ham kauçuk.....	18
2.4.2 Dolgu maddeleri	19
2.4.2.1 Karbon siyahı.....	20
2.4.2.2 Beyaz dolgular	21
2.4.3 Yumuşatıcılar	23
2.4.4 Proses kolaylaştırıcılar	24
2.4.5 Vulkanizasyon ajanları	25
2.5 Vulkanizasyon.....	26
2.5.1 Kükürt vulkanizasyonu.....	27
2.5.2 Peroksit vulkanizasyonu.....	28
2.5.3 Diğer vulkanizasyon sistemleri	29
2.6 Kauçuk Ürünlerinin Üretimi	30
2.6.1 Karıştırma.....	30
2.6.2 Ön şekillendirme	31
2.6.3 Şekillendirme.....	32
2.6.4 Vulkanizasyon Teknikleri	32
2.6.4.1 Kalıplama.....	33
2.6.4.2 Devamlı vulkanizasyon	33
2.6.4.3 Buhar	34
2.6.4.4 Sıvı ortam	34
2.6.4.5 Mikro dalga.....	34
2.6.4.6 Hava fırınları.....	34

2.6.4.7 Otoklav vulkanizasyonu	35
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	37
3.1 Kauçuk Karışımı Hazırlama.....	38
3.1.1 Reolojik özelliklerin ölçülmesi	39
3.2 Test plakalarının hazırlanması	40
3.3 Malzeme Özelliklerinin Belirlenmesi	40
3.3.1 Sertlik ölçüm testi.....	40
3.3.2 Çekme testi	41
3.3.3 Yırtılma dayanımı testi.....	42
3.3.4 Yaşlandırma sonrası malzeme özelliklerinin belirlenmesi.....	42
3.3.4.1 Kalıcı deformasyon.....	42
3.3.4.2 Havada yaşlandırma işlemi.....	42
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	44
4.1 Reolojik Özelliklerin Değerlendirilmesi	44
4.2 Mekanik Özelliklerin Değerlendirilmesi.....	46
4.2.1 Sertlik sonuçlarının değerlendirilmesi.....	46
4.2.2 Çekme testi sonuçlarının değerlendirilmesi	47
4.2.2.1 Çekme mukavemeti	48
4.2.2.2 Kopma uzaması	49
4.2.2.3 %100 uzamada modül değeri	51
4.2.3 Yırtılma dayanımı sonuçlarının değerlendirilmesi.....	53
4.2.4 Kalıcı deformasyon sonuçlarının değerlendirilmesi.....	54
5. SONUÇLAR	55
KAYNAKLAR	57
ÖZGEÇMİŞ.....	64

KISALTMALAR

1,4- HD	: 1,4 – Hekzadien
ASTM	: American Society for Testing and Materials
BR	: Polibütadien Kauçuk
BR	: Polibütadien Kauçuklar
CF	: Conductive Furnace
CPE	: Klorlanmış Polietilen
CR	: Kloropren Kauçuklar
CTAB	: Setrimonyum Bromür
DCPC	: Disiklopentadien
ENB	: Etiliden Norbornen
EPDM	: Etilen Propilen Dien Monomer
EPM	: Etilen–Propilen Monomer
FEF	: Fast Extruding Furnace
FF	: Fine furnace
FKM	: Floroelastomer
GPF	: General Purpose Furnace
HAF	: High Abrasion Furnace
HMF	: High Modulus Furnace
HNBR	: Hidrojene Nitril Kauçuk
IIR	: Bütil Kauçuklar
IR	: Poliisopren Kauçuk
ISAF	: Intermediate Super Abrasion Furnace
ISO	: International Organization for Standardization
NBR	: Akrlonitril Bütadien
NR	: Tabii Kauçuk
Phr	: Per hundred rubber
SADT	: Kendiliğinden Hızlanan Bozunma Sıcaklığı
SAF	: Super Abrasion Furnace
SBR	: Stiren Bütadien Kauçuklar

SRF : Semi Reinforcing Furnace
TPE : Termoplastik Elastomer
TPV : Termoplastik Vulkanizat
VMQ : Vinil Metil Silikon Kauçuk



SEMBOLLER

T_g	: Camlı Geçiş Sıcaklığı
MU	: Mooney Viskozite Birimi
cST	: Kinematik Viskozite Birimi
M_L	: Minimum Tork
M_H	: Maksimum Tork
t_{s2}	: Scorch Süresi
t₉₀	: Optimum Vulkanizasyon Süresi
IRHD	: International Rubber Hardness Degree
dNm	: Decinewton Metre Birimi

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2. 1. Plastik malzemelerin özelliklerinin metal ve seramik malzemeler ile karşılaştırması.	5
Çizelge 2. 2. Yaygın olarak kullanılan kauçuk çeşitleri ile EPDM kauçuğun özelliklerinin karşılaştırılması.....	19
Çizelge 2. 3. Karbon siyahı tipleri ve özellikleri	21
Çizelge 2. 5. Kimyasal bağların ortalama bağ ayrışma enerjileri	25
Çizelge 2. 6. Otoklav ile vulkanizasyon yönteminde peroksit pişirici sistemlerinin avantajları ve dezavantajları.....	35
Çizelge 3. 1. Kullanılan malzemeler ve özellikleri.....	37
Çizelge 3. 2. Hazırlanan kauçuk karışımların formülasyonu.....	38
Çizelge 4. 1. Kauçuk karışımlarının reometre parametreleri.....	44

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1. Polimerizasyon reaksiyonun gösterimi	3
Şekil 2. 2. Polimerin başlıca kullanım alanları	6
Şekil 2. 3. Termal davranışlarına göre polimerlerin sınıflandırılması	6
Şekil 2. 4. Termoplastiklerin ısı sonrası değişimi.....	7
Şekil 2. 5. Termosetlerin ısı sonrası değişimi	9
Şekil 2. 6. Elastomer malzemelerin zincir yapılarının şematik gösterimi	10
Şekil 2. 7. Lateks sıvısının toplanması.	12
Şekil 2. 8. Doğal kauçuğun molekül yapısı.	13
Şekil 2. 9 a) EPM kauçuğun kimyasal yapısı ve b) EPM kauçuğun avantajları.....	14
Şekil 2. 10 a) EPDM kauçuğun kimyasal yapısı ve b) EPDM kauçuğun avantajları	15
Şekil 2. 11. Farklı dien tipleri ile EPDM kauçukların kimyasal yapısı	17
Şekil 2. 12. Karbon siyahının yapısı	20
Şekil 2. 13. Banbury karıştırıcının a) şematik çizimi ve b) makinası	31
Şekil 2. 14. Kauçuğun a) vulkanizasyon öncesi ve b) vulkanizasyon sonrası kimyasal yapısı	32
Şekil 2. 15. Kompresyon kalıplama a) öncesi ve b) sonrası	33
Şekil 2. 16. a) Devamlı vulkanizasyon ekstrüder makinası ve b) devamlı vulkanizasyon yöntemiyle üretilen kauçuk profiller.....	34
Şekil 2. 17. Kauçuk hortum prosesinde kullanılan a) maçalar ve b) otoklav	35
Şekil 3. 1. Alpha Technologies marka reometre test cihazı.....	39
Şekil 3. 2 Gibitre Instruments marka laboratuvar ölçekli kompresyon pres cihazı ...	40
Şekil 3. 3 Zwick Roell marka IRHD sertlik ölçüm cihazı	41
Şekil 3. 4. Zwick marka tensometre cihazı	41
Şekil 3. 5. 0,5 mm çentikli yırtılma test numunesi	42
Şekil 3. 6. Binder marka etüvler	43
Şekil 4. 1. a) Dien oranının, b) peroksit ve c) koajan miktarının EPDM kauçuk karışımların sertliğine etkisi.....	47

Şekil 4. 2. a) Dien oranının, b) peroksit ve c) koajan miktarının EPDM kauçuk karışımların çekme mukavemetine etkisi.....	49
Şekil 4. 3. a) Dien oranının, b) peroksit ve c) koajan miktarının EPDM kauçuk karışımların kopma uzamasına etkisi	51
Şekil 4. 4. a) Dien oranının, b) peroksit ve c) koajan miktarının EPDM kauçuk karışımlarının %100 uzama modül değerine etkisi.....	53
Şekil 4. 5. EPDM kauçuk karışımlarının yırtılma dayanımı sonuçları	53
Şekil 4. 6. EPDM kauçuk karışımlarının kalıcı deformasyon miktarları.....	54



PEROKSİT VULKANİZASYON SİSTEMLİ ETİLEN PROPİLEN DİEN KAUÇUK KARIŞIMLARININ REOLOJİK VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİ ETKİLEYEN FAKTÖRLERİN İNCELENMESİ

ÖZET

Kauçuk malzemeler başta otomotiv sektörü olmak üzere havacılık, inşaat, elektronik, tekstil, beyaz eşya ve makinaların imalatında, tarım, giyim ve sağlık sektörü gibi geniş kullanım alanına sahip, yaşamımızın her alanında kullanılan önemli bir mühendislik malzemeleridir. Kauçuklar sahip oldukları yüksek esneklikleri, yüksek dayanımları, iyi dinamik özellikleri, yırtılmaya ve aşınmaya karşı dirençleri, hafif olmaları, kolay işlenebilmeleri, düşük deformasyon ve yayılmaya özellikleri sayesinde sanayinin her alanında kullanılma imkan sağlamaktadır. Etilen propilen dien kauçuğu düşük yoğunluğu, ısı, oksijen, ozon ve hava şartlarına karşı yüksek dayanımı, düşük sıcaklıklardaki çok iyi elastik özellikleri, yüksek dolgu ve yağ alabilmeleri kapasitesi ile ekonomik karışımların hazırlanmasına olanak sağlamaları sayesinde yaygın olarak kullanılan sentetik bir kauçuk türüdür. EPDM kauçukları ile oluşturulan karışımlarda kullanılan ham kauçuğun özellikleri, dolgu maddeleri ve kimyasal maddeler nihai ürünlerin mekanik özelliklerinin belirlenmesinde baskın rol oynamaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında EPDM ham kauçuklarının sahip olduğu dien miktarı ile vulkanizasyon prosesinde etkili olan peroksit ve koajan miktarının EPDM kauçukların mekanik özelliklerine etkileri incelenmiştir. Farklı formülasyonlara sahip EPDM kauçuk karışımları hazırlanmış ve öncelikle reolojik özellikleri incelenmiştir. Sonrasında hazırlanan kauçuk karışımları laboratuvar ölçekli kompresyon pres de 185 °C’de 15 dakika boyunca vulkanize edilerek test plakaları hazırlanmıştır. Hazırlanan test plakaları üzerinden sertlik, çekme, yırtılma dayanımı ve kalıcı deformasyon testleri yapılmıştır. Kauçuk karışımlarındaki dien oranının, peroksit ve koajan miktarının mekanik özellikler üzerine etkileri karşılaştırılmıştır.

Anahtar kelimeler: Kauçuk, EPDM, Dien, Koajan, Peroksit, Mekanik özellikler.

INVESTIGATION OF THE FACTORS AFFECTING THE RHEOLOGICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF ETHYLENE PROPYLENE DIENE RUBBER COMPOUND IN PEROXIDE VULCANIZATION SYSTEM

SUMMARY

Rubber materials are important engineering materials that are used in daily life such as in the automotive sector, aviation, construction, electronics, textile, manufacturing white goods and machine, agriculture, clothing and health sectors. Thanks to their high flexibility, high strength, good dynamic properties, resistance to tearing and abrasion, lightness, easy to process, low deformation and spreading, rubbers provide the opportunity to be used in all areas of industry. Ethylene propylene diene rubber is a type of synthetic rubber that is widely used due to its low density, high resistance to heat, oxygen, ozone and weather conditions, very good elastic properties at low temperatures, high filler and oil absorption capacity, and the possibility of preparing economical mixtures. Fillers, chemicals and properties of raw rubber used in EPDM rubber compound have important role in determining the mechanical properties of the final products.

In this thesis work, the effects of diene content of EPDM raw rubbers and the amount of peroxide and coagent in the rubber compound on the mechanical properties of EPDM rubbers were investigated. EPDM rubber compound with different formulations were prepared and their rheological properties were examined. Prepared rubber compound were vulcanized in a laboratory scale compression press at 185 °C for 15 minutes and test plates were prepared. Tensile test, tear strength test, compression test and measure of hardness were done on the prepared test plates. Effects of dien ratio, amount of peroxide and coagent in the rubber compound were compared on mechanical properties.

Keywords: Rubber, EPDM, Diene, Coagent, Peroxide, Mechanical properties.

1. GİRİŞ

Kauçuk, doğal kauçuk ya da sentetik kauçuk olarak bilinen sentetik kökenli makro moleküler maddeler için kullanılan bir terimdir. Kauçuk terimi ilk olarak bazı bitkilerin kesilmesi sonucunda sızan lateks adı verilen sütlü bir sıvıdan elde edilen malzemeye karşılık kullanılmış olup, günümüzde bu terim malzemeye uygulanan yükün serbest bırakılması sonucu eski formuna geri dönen malzemelere karşılık kullanılmaktadır.

Kauçuk ticareti özellikle Brezilya kökenli bir ağacın öz sütünün plantasyon yöntemi kullanılarak işlenmesi sonucu elde edilmesi ile başlamıştır. *Hevea Brasiliensis* olarak bilinen bu ağaçtan elde edilen kauçuk malzemeler doğal kauçuklar olarak adlandırılmaktadır. Kauçuk malzemelerin sanayide kullanımının artmasıyla birlikte elde edilen Doğal kauçuklar yetersiz gelmiş ve ihtiyaçların karşılanması adına sentetik kauçuklar geliştirilmiştir [1, 2].

Doğal kauçuk esnekliğin yüksek ve iyi mekanik özelliklerin istenen yerlerde kullanılabilen malzemelerdir. Doğal kauçuğun camsı geçiş sıcaklığı (T_g) -75°C olması, düşük sıcaklıklarda da özelliklerini koruyabilmelerini sağlamaktadır. Doğal kauçuklar esneklikleri, iyi elektrik yalıtımı, düşük iç sürtünmesi ve çoğu inorganik asit, tuz ve alkaliye karşı dirençleri ile göze çarpmaktadır. Ancak petrol, benzin ve Naptha gibi petrol ürünlerine karşı zayıf dirençleri vardır. Doğal kauçuk çiğ mukavemetinin ve tekstile yapışma özelliğinin iyi olmasından dolayı lastik endüstrisinde yeri doldurulamaz bir konuma sahiptir. Yüksek sıcaklıklarda mukavemetlerini koruyamayan malzemeler olduğundan 80°C üzerindeki sıcaklıklarda kullanılmamaları tavsiye edilir. Kimyasal katkılar kullanılmaması durumunda doğrudan güneş ışığında oldukça hızlı bir şekilde bozulurlar. Bu malzemeler aşınma ve yorulmaya karşı iyi direnç göstermekle beraber sürtünme özellikleri de yüksektir. Ancak doğal kauçuğun özellikle ozon ve ısı sonrası yaşlanma karşı dayanımı, yağlara ve solventlere karşı dayanımı kötüdür. Yaşlanma özelliği uygun vulkanizasyon seçimi ve koruyucular ile iyileştirilebilir. Doğal kauçukların 2/3'ü otomobil lastiklerinin

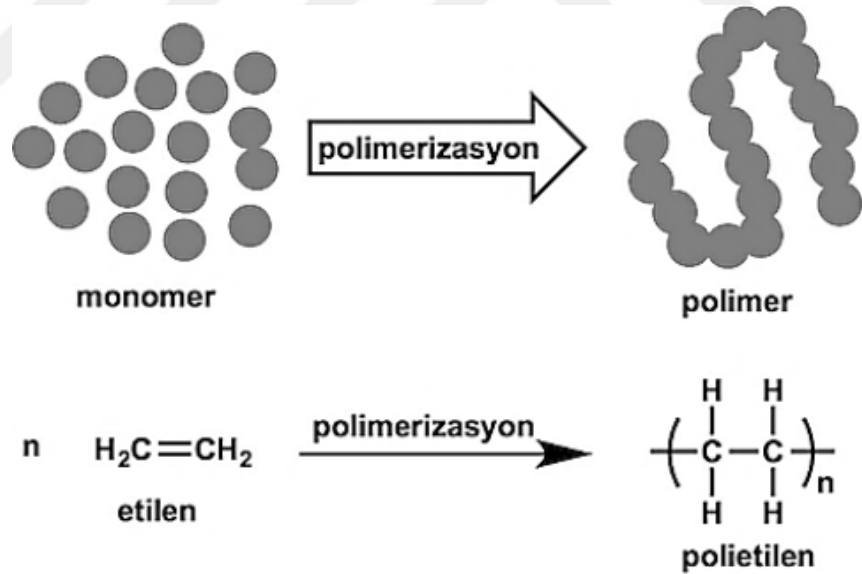
üretiminde, kalan kısmı mekanik parçalar, ayakkabı tabanları, konveyör bant, hortum,, sünger ve yapıştırıcı imalatında, yer döşemelerinde kullanılmaktadır [2, 3].

Doğal kauçuk sahip olduğu özellikleri sayesinde günümüzde hala değerini korumaktadır. Ancak kauçuk malzemelerin endüstriyel amaçlı kullanılması, daha sık ve yaygın kullanılabilen malzemeler hâline gelmesi sentetik kauçukların gelişmesiyle sağlanmıştır. Sentetik kauçuk, doğal kauçuğa benzer özelliklere sahip yapay olarak üretilen bir malzemedir. Çoğu sentetik kauçuk, doymamış monomerlerin polimerizasyonu veya polikondensasyonu ile elde edilir. Farklı monomerlerin birlikte polimerizasyonu, malzeme özelliklerinin geniş bir aralıkta değişmesine yol açar. Genel olarak sentetik kauçukların aşınma direnci, esnekliği, ısı ve yaşlanmaya karşı dirençleri yüksektir. Ayrıca alev geciktirici ve gres yağı dahil yağlara karşı oldukça dayanıklı malzemelerdir. Araçların iç ve dış lastiklerinin yapımında, terlik, ayakkabı, profil, teknik parçalar, keçe, conta, tahrik kayışları, hortum, taşıyıcı bant vb. gibi birçok farklı alanda kullanılmaktadır. Sahip oldukları kimyasal ve mekanik özellikler sayesinde çeşitli uygulamalarda kullanılan geniş sentetik kauçuk çeşitleri vardır. Poliisopren Kauçuk (IR), Stiren Bütadien Kauçuklar (SBR), Polibütadien Kauçuklar (BR), Akrilonitril Bütadien Kauçuklar (NBR), Kloropren Kauçuklar (CR), Bütil Kauçuklar (IIR), Etilen- Propilen Kauçuklar (EPM- EPDM) yaygın olarak kullanılan sentetik kauçuklardır [4–6].

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Polimerler

Birbirine kovalent bağlar ile bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük moleküllü kimyasal maddeler monomer olarak adlandırılmaktadır. Polimerler ise monomerlerin birbiri kovalent bağlar ile bağlanması sonucu oluşan molekül zincirleridir. Monomerlerin birbiri bağlanmaları polimerizasyon tepkimeleri ile gerçekleşmektedir. Polimerizasyon tepkimeleri, monomerlerin hızla birbirine eklenmesi ile başlar ve uzun zincirli polimer moleküllerinin oluşması ile sonlanmaktadır [7, 8]. Monomerlerin polimerizasyon tepkimeleri ile polimer zincirlerine dönüşmesi Şekil 2.1’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2. 1 Polimerizasyon reaksiyonunun gösterimi [9].

Polimer malzemelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri yapılarındaki polimerlerin şekline ve büyüklüğüne bağlı olarak değişmektedir. Moleküllerin şekli ise konfigürasyon ve konformasyon ile belirtilmektedir. Konformasyon bağ kırılması gerçekleşmeden tek bağ etrafında dönerek bir molekülün alabileceği geometrileri

kapsamaktadır. Konfigürasyon ise molekülün atom kaybı yada katılması olmadan bağ kırılması sonucu oluşabilecek şekil değiştirmeler için kullanılan bir terimdir.

Polimerizasyon derecesi ya da molekül ağırlığı polimer büyüklüğünü ifade etmektedir. polimer yapısında yer alan monomerlerin tekrar etme sayısı polimerizasyon derecesini belirlemektedir. Polimerlerin monomer sayıları 500 – 1,000,000 arasında değişiklik göstermektedir. Molekül ağırlığı, polimerizasyon derecesi ile doğru orantıya sahiptir. Polimerlerin mekanik özellikleri de molekül ağırlığı ile artmaktadır. Polimerlerin molekül ağırlığı arttıkça mukavemetleri artmaktadır. polimerlerin vizkozitesi de molekül ağırlığındaki artışa bağlı olarak artmakta ve viskozite artışına bağlı olarak da polimerlerin şekillendirilmesi zorlaşmaktadır.

Polimerlerin sentezlenmesi katılma ve basamaklı polimerizasyon yöntemi ile gerçekleştirilmektedir. Katılma polimerizasyonunda yapılarında çift bağ bulunan monomerlerin hızlı bir şekilde aktif merkezlere katılması, zincirlerin büyümesi ile yüksek mol kütlesine sahip polimer molekülünün oluşması sağlanmaktadır. Bu reaksiyonlarda polimer büyümesi sadece zincir sonunda yer alan aktif gruplar üzerinden gerçekleşmektedir. Zincir büyümesi oldukça hızlı gerçekleşmektedir. Reaksiyon süresince ortamda yüksek mol kütlesine sahip polimer zincirleri ve monomer moleülleri bulunmaktadır. Ortamdaki monomer konsantrasyonu tepkime devam ettikçe zamanla azalmaktadır.

Basamaklı polimerizasyon da ise, benzer ya da farklı yapıdaki monomerlerin ester veya amid ile reaksiyona girerek dışarıya moleüller çıkarması sonucu monomerlerin birbirine bağlanması sağlanmaktadır. Basamaklı polimerlerizasyonun bir türü olan kondenzasyon yöntemi ticari üretimi veya laboratuvar koşullarında sentezlenme için uygun bir tepkimedir. Bu tepkimelerde -OH, -NH₂, -COOH gibi fonksiyoner gruplar taşıyan iki ayrı molekül birleşmekte ve bu birleşmede yan madde olarak küçük moleüller oluşmaktadır. Bu polimerizasyon yönteminde ortamda yer alan her molekül birbiriyle tepkimeye girebilir. Monomerlerin neredeyse tamamı reaksiyonun başında tükenmekte ve polimerin molekül ağırlığı zamanla artmaktadır. Polimer zincirlerinin büyümesi bu polimerizasyon yönteminde katılma polimerizasyon yöntemine göre daha yavaş gerçekleşmektedir.

Polimerler esnek, hafif ve ucuz sayesinde son yıllarda oldukça ilgi çeken bir malzeme grubudur. Kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan bu malzemeler aynı zamanda elektriksel olarak da yalıtkandır. İkincil bağına sahip polimer türleri düşük sıcaklıklarda yumuşayarak eridiklerinden kolay şekillendirilmesi sağlanmaktadır. Polimerlerin yapılarında yer alan bağların karakterleri nedeniyle diğer malzeme gruplarına kıyasla dayanımları daha düşüktür. Polimer malzemelerin özelliklerinin metal ve seramik malzemeler ile karşılaştırılması Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2. 1. Plastik malzemelerin özelliklerinin metal ve seramik malzemeler ile karşılaştırması [10].

Özellikler	Malzemeler		
	Polimer	Metal	Seramik
Esneklik	Mükemmel	Zayıf	Zayıf
Berraklık	İyi	Zayıf	Zayıf
Tasarım esnekliği	Mükemmel	Zayıf	Zayıf
Tokluk	Mükemmel	İyi	İyi
Mukavemet	Zayıf	Mükemmel	İyi
Kimyasal Dayanım	İyi	Zayıf	Mükemmel
Ağırlık/ Hacim Oranı	Mükemmel	Zayıf	Zayıf
Performans/ Ağırlık Oranı	Mükemmel	Zayıf	Zayıf
Ağırlık Oranı/ Maliyet	Mükemmel	Zayıf	Zayıf

Polimer malzemeler sahip oldukları özellikler sayesinde günlük hayatımızda bir çok farklı alanda kullanılmaktadır [7–9]. Polimerler malzemelerin kullanıldığı sektörler Şekil 2.2’de gösterilmiştir.

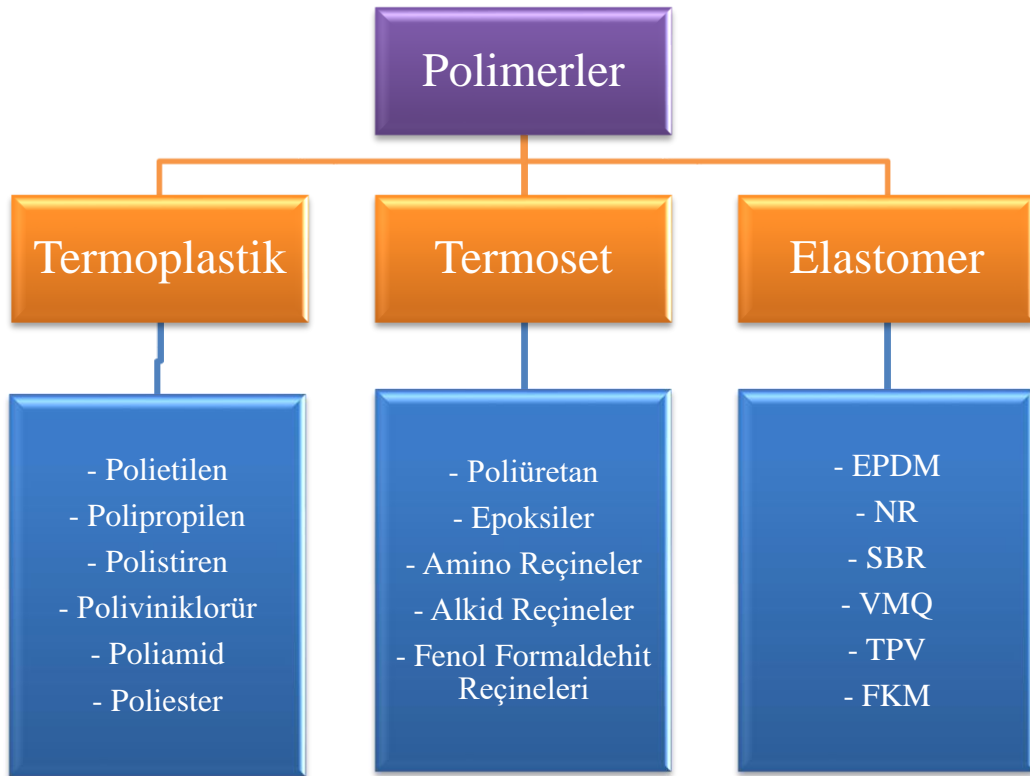


Şekil 2. 2. Polimerin başlıca kullanım alanları

2.1.1 Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler polimerizasyon mekanizmalarına, moleküler paketlenme durumlarına, makromolekül yapılarına, oluşum şekillerine, tekrarlayan monomer durumlarına ve termal davranışlarına göre farklı olarak sınıflandırılabilirler.

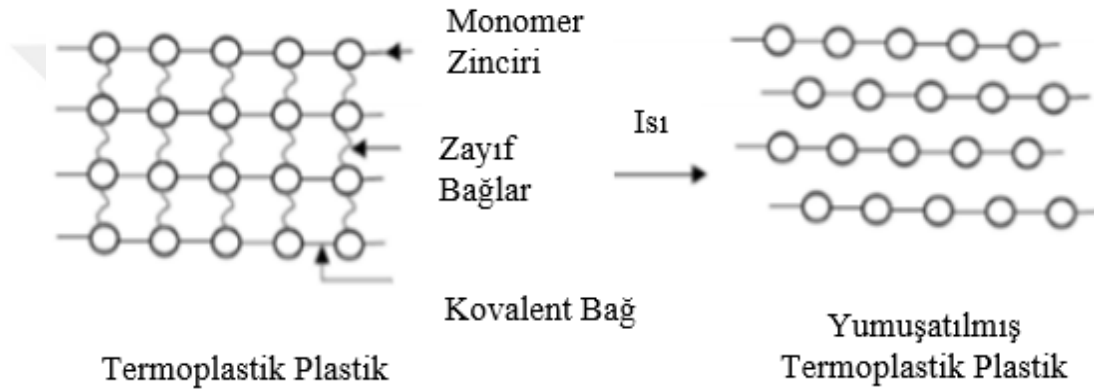
Termal davranışlarına göre polimerler termosetler, termoplastikler ve elastomerler olarak üç gruba ayrılmaktadırlar [7]. Polimerlerin termal davranışlarına göre sınıflandırılması Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2. 3. Termal davranışlarına göre polimerlerin sınıflandırılması

2.1.1.1 Termoplastikler

Isı uygulanması sonucu kolayca şekillenebilen ve soğuduktan sonra tekrar ısıtıldığında herhangi bir bozunma olmadan yeniden şekillendirilebilen plastik malzemelere termoplastikler olarak adlandırılmaktadır. Genellikle termoplastik malzemeler doğrusal veya az dallanmış makromolekül yapılarından oluşmaktadır. Termoplastiklerin yapılarındaki polimer zincirleri arasında çapraz bağlar bulunmadığından geri dönüşümlü olarak kullanılabilirler. Makromoleküller arasında ikincil bağlar oluşmaktadır. Oluşan bu zayıf bağlar ısı veya çözücüler yardımıyla kolayca kırılabilir ve böylece yeniden şekillendirilebilir [11].



Şekil 2. 4. Termoplastiklerin ısı sonrası değişimi [9].

Ticari olarak termoplastik polimerler sentezlendikten sonra genellikle granül haline getirilerek kullanılmaktadır. Granül halindeki malzemelerin ısı ile eritilmesi ve basınç yardımıyla da akışı sağlanır. Bu malzemelerin enjeksiyon pres, ekstrüzyon gibi proseslerde kalıplanması mümkündür. Bu yöntemler ile üretilen parçalar tekrar eritilerek, yeniden şekillendirilebilir ve tekrar kullanılabilirler. Günümüzde yaygın olarak kullanılan termoplastiklere; polietilen, poliamid, polivinil klorür, polikarbonat, polipropilen, polistiren ve polietilen tereftalat örnek olarak verilebilir.

Polimer örgülerindeki polimer zincirlerinin düzenine termoplastikler tam kristal, yarı kristal ve amorf olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Amorf termoplastikler düşük sıcaklıklarda sert ve kırılabilir yapıda, darbe dayanımı, tokluk ve iyi uzama özellikleri gösteren malzemelerdir. Amorf yapılarından dolayı sıcaklık arttıkça katı halden sıvı hale doğru yumuşama gösteren bu malzemeler, camsı geçiş sıcaklığına ulaştığında kauçuğumsu özellik gösterirler. Amorf yapıdaki termoplastik malzemeler için camsı

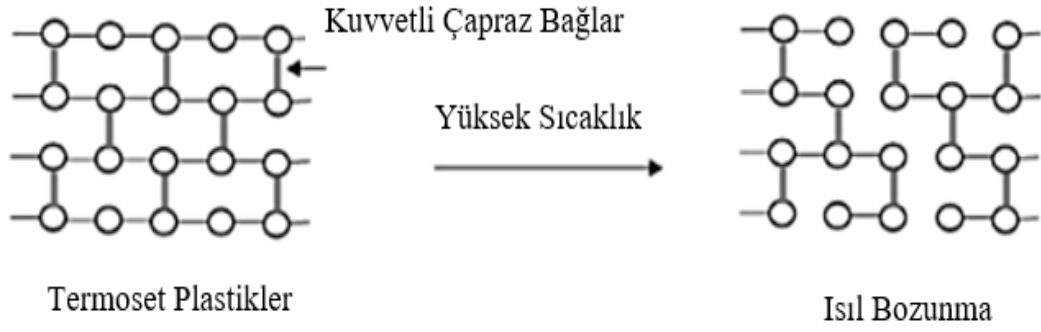
geçiş sıcaklığı kritik önem taşımaktadır. Camsı geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda katı ve gerilimi taşıyacak haldedirler [7, 12].

Yarı kristal yapılı termoplastikler yapılarında hem amorf hem de kristal yapı bulundurmaktadırlar. Zincir yapısında bulunan amorf yapı elastikiyet sağlarken, kristal yapı bükülmezlik ve mukavemet sağlamaktadır. Bu termoplastik malzemelerin kimyasal direnci yüksek ancak dayanımları ve sıcaklık dirençleri düşüktür. Amorf yapı bulundurmalarından dolayı yarı kristal termoplastikler camsı geçiş sıcaklıklarının altında sert ve kırılğan yapıya sahiptirler.

Kristal yapılı termoplastik malzemeler amorf yapıya sahip olmadıklarından camsı geçiş göstermezler. Erime sıcaklığına gelindiğinde kristal yapı eriyerek polimer katı halden sıvı hale geçiş gösterir. Bu malzemelerin sıcaklık geçişleri daha belirgin ve dayanım sıcaklıkları genellikle amorf ve yarı kristalin termoplastiklere göre daha yüksektir [7].

2.1.1.2 Termosetler

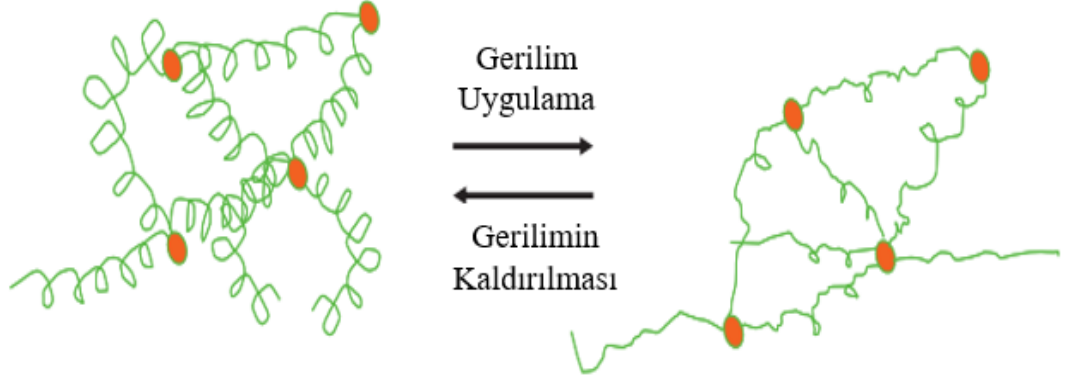
Molekül yapıları arasında üç boyutlu çapraz bağlar bulunan ve ısıtıldıkları zaman geri dönüşü olmayan polimerler termoset malzemeler olarak adlandırılmaktadır. Yapılarında yer alan çapraz bağlı kovalent bağlar sayesinde ısıya dayanıklı ve uzun ömürlü malzemelerdir. Bu malzemelerin yeniden şekillendirilmesi ve işlenmesi mümkün değildir. Bu nedenle termosetlerin çapraz bağlanma sırasında şekillendirilmesi gerekmektedir. Yapılarında yer alan çapraz bağlar yeniden kullanım özelliği sağlamaz ancak bu bağlar sayesinde termoset malzemelerin mukavemetleri, dış etkilere karşı dayanımları, rijitlikleri ve kullanım sıcaklıkları termoplastiklere kıyasla oldukça yüksektir. Genel olarak termosetler darbe dayanımları yüksek, boyutsal olarak kararlı, sert, termal stabiliteyi olan, renklendirilebilir, solvent dayanımları iyi, elektriksel yalıtım ve yanmaya karşı direnç gösteren malzemelerdir [13–15].



Şekil 2. 5. Termosetlerin ısı sonrası değişimi [9].

2.1.1.3 Elastomerler

Elastomerler oda sıcaklığında gerilim uygulanması sonucunda boyunun minimum iki katı uzayabilen ve uygulanan gerilim ortadan kaldırıldığı herhangi bir plastik deformasyona uğramadan ilk haline geri dönebilen, elastisite modülü düşük polimer malzemelerdir. Bu malzemeler düşük sıcaklıklarda sert, yüksek sıcaklıklarda ise kauçuğumsu halde bulunurlar. Yapılarındaki zincir moleküller arasında nispeten az çapraz bağ yapıları bulunur ve bu zincir moleküller rastgele olarak düzenlenmişlerdir. Yüksek kopma uzamalarına, aşınma direncine, solvent dayanımlarına ve dış hava koşullarına dayanım özelliklerine sahip elastomer malzemeler polimerlerin seyrek çapraz bağ oluşturmaları sonucunda oluşan ağ yapılarına sahiptirler. Elastomer hal alması için polimerlerin gelişigüzel zincir yapısına, yüksek molekül ağırlığına, zincirler arası zayıf bağlara ve çapraz bağlanabilme özelliğine sahip olması gerekmektedir. Elastomerler seyrek çapraz bağlanmaları sonucu molekül zincirlerinin birbirine göre sabit konumda olmaları nedeniyle yüksek sıcaklıklarda termoplastikler gibi davranmış göstermezler. Elastomerler yapılarında yer alan çapraz bağ yoğunlukları açısından duromerler (termosetler, sert kauçuk) ve plastomerler (termoplastikler) arasında bulunmaktadır. Pastomerler arasında çapraz bağ yoktur. Duromerler de ise sık çapraz bağlar bulunurken elastomerlerde seyrek çapraz bağlar bulunmaktadır [16, 17].



Şekil 2. 6. Elastomer malzemelerin zincir yapılarının şematik gösterimi [10].

Camsı geçiş sıcaklık (T_g) bölgelerinden sonra elastomer malzemelerin elastisite modüllerinde azalma görülmektedir. Polimer zincirleri arasındaki çapraz bağların kalıcı olması sağlanarak elastik özelliklerin kalıcı olarak oluşması sağlanmaktadır. Kalıcı elastiklik özellikler oluşmasını sağlamak için birçok farklı yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemler ile vulkanize elastomerler, reaktif sistemle elde edilen elastomerler ve termoplastik elastomerler elde edilmektedir.

Vulkanize elastomer yüksek molekül ağırlığındaki lineer moleküller arasında çapraz bağların oluşturulması ile elde edilmektedir. Bu tip elastomerlerde kristalleşmeyen polimerlerin kullanılması, kauçuğumsu halde olması için T_g sıcaklığının oda sıcaklığına göre daha düşük olması ve yüksek yoğunlukta çapraz bağ olmaması gerekmektedir. Vulkanize elastomerlerde çapraz bağlanma vulkanizasyon veya küreleme prosesi gerçekleşmektedir [8].

Reaktif sistem ile üretilen elastomerler düşük molekül ağırlıklı reaktif kimyasal gruplar kullanılarak, termoset plastiklere benzer mekanizmalar üretilmektedirler. Zincir polimerizasyonlar kimyasal reaksiyonlar ile çapraz bağlanmalar üzerinden olur. Ancak elastomer hal için çapraz bağlanmaların seyrek olması gerekmektedir. poliüretan ve silikon gibi birçok elastomer bu malzeme sınıfında yer almaktadır.

Termoplastik elastomerlerde (TPE) makromoleküller arasında çapraz bağ bulunmaz ancak elastomer özelliklerine sahiptirler. Bu malzemeler birbiri ile uyumsuz en az iki ayrı fazdan oluşmaktadırlar. Termoplastik malzemeler camsı geçiş sıcaklığına sahip yumuşak faz ve erime noktasına sahip sert fazdan oluşmaktadır. Kovalent bağ noktalarından çapraz bağ oluşumu sert faz da gerçekleşir. Bu sayede malzemenin akışı engellenir ve yük kaldırıldığında ilk haline geri dönmesi sağlanır. Sert faz malzemeye

yırılma dayanımı, modül, kopma ve ısı dayanımı kazandırmaktadır. Termoplastik içerisinde yer alan yumuşak faz ise malzemeye elastikiyet, düşük sıcaklıklarda dayanım ve düşük kalıcı deformasyon özellikleri kazandırmaktadır. Bu malzemeler sayesinde plastik ve elastomer arasındaki sertlik değerlerine sahip kauçuklar üretilmektedir [18].

2.2 Kauçuklar

Kauçuklar oda sıcaklığında amorf yapılı, çapraz bağlanmamış ancak belirli koşullar altında çapraz bağlanabilen ve seyrek çapraz bağlar oluşturarak elastomer hale dönüşebilen polimer malzemelerdir. Bu malzemelerin çapraz bağlanması vulkanizasyon prosesi ile gerçekleştirilmektedir. Kauçuklar vulkanizasyon öncesi plastik özellikler gösterirken, vulkanizasyon sonrası elastik özellikler kazanırlar. Kauçuk malzemeler, sahip oldukları sarmaşık şeklindeki molekül zincirleri sayesinde oda sıcaklığında yüksek elastiklik özelliği gösterir. Ancak yüksek sıcaklıklarda ve deforme edici kuvvetler altında koyu sıvımsı akışkanlık özelliği gösterir. Şekillendirme işleminin uygun koşullarda yapılması gerekmektedir.

Vulkanizasyon, kauçuk malzemelerinin yapılarında çapraz bağlanma reaksiyonlarının gerçekleşmesi sonucu geri dönüşümü olmaksızın elastik özellikler kazandırma prosesidir. Çapraz bağlanma sonrasında kauçukların sahip olduğu yüksek plastik özellikler yerini yüksek elastik özelliklere bırakır [19].

Kauçuk malzemeler genellikle doğal ve sentetik kauçuklar olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar. Kauçuk ağaçlarından elde edilen malzemeler doğal kauçuklar olarak adlandırılırken, petrol türevlerinden elde edilen malzemeler sentetik kauçuklar olarak adlandırılır. Doğal kauçuklar üstün özelliklerinden dolayı günümüzde değerlerini korumaktadır. Kauçukların endüstriyel olarak kullanımlarının artması sonucunda ise sentetik kauçuklar geliştirilmiştir. Sentetik kauçuklar, malzemenin beklenen özellikler göz önünde bulundurularak laboratuvar koşullarında geliştirilebilmektedir.

2.2.1 Doğal kauçuk

Doğal kauçuk, *Hevea brasiliensis* ağacının kabuğunun özel bıçakla çizilerek lateks sıvısının toplanmasıyla elde edilir. Kauçuk eldesinin sağlandığı bu ağaç Malezya'da, Endonezya'da ve Amazon ormanlarında yetişmektedir. Lateks sıvısına belirli kimyasallar katılarak akışkan halde kalması sağlanır. Latek sıvısından iki farklı

şekilde kauçuk üretimi gerçekleştirilmektedir. İlk yöntemde ağaçtan temin edilen latek sıvısına santrifüleme, kaymaklaştırma ve buharlaştırma gibi yöntemler kullanılarak içerisinde yer alan yabancı maddeler uzaklaştırılır ve sıvı konsantrasyonu %30'dan %60'a çıkarılarak kauçuk eldesi sağlanır. İkinci yöntemde ise formik asit kullanılarak lateks sıvısının pıhtılaştırılması sağlanır. Pıhtılaştırma yöntemi ile elde edilen lateksin duman, açık hava veya sıcak hava fırınları kullanılarak kurutulması sonucu kauçuk eldesi sağlanır [20].

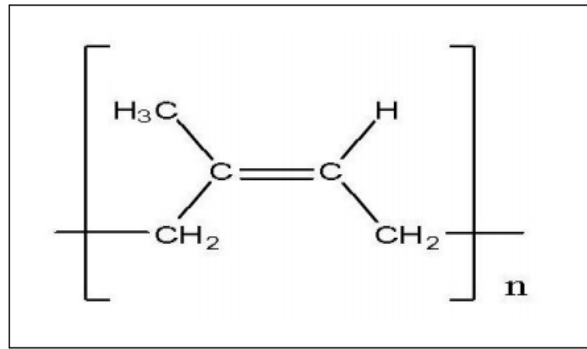


Şekil 2. 7. Lateks sıvısının toplanması [9].

Ortalama 200000 – 400000 aralığında molekül ağırlığına sahip Doğal kauçukların molekül yapıları %99 cis1,4-poliizoprenden oluşmaktadır. Geniş molekül ağırlığına sahip olmaları sayesinde işlenebilme özellikleri yüksektir. Her izopren birimi arasında bulunan çift bağlar kükürt ile vulkanizasyon tepkimesi için gereklidir. Fakat yapılarında yer alan bu çift bağlar oksijen ve ozon ile de tepkimeye girerek yaşlanmaya sebep olmaktadır. Doğal kauçuklar ısı dayanımı düşük olduğundan vulkanizasyon esnasında oluşturulan bağların kırılmasına yanı reversiyon olma eğilimine sahiptir. Bu nedenle vulkanizasyon prosesinin düşük sıcaklıklarda ve kontrol altında yapılması gerekmektedir.

Doğal kauçuklar gerilme esnasında kristallenme özelliğine sahiptir. Bu özellik sayesinde kauçukların içerisine dolgu maddesi yada kimyasal katkıları kullanılmadan yüksek modül değerleri ve iyi gerilme özellikleri sağlanmaktadır. Ayrıca kauçukların

deformasyona karşı gösterdikleri direnci artırmakta ve oksidasyon sonucunda oluşan çatlakların ilerlemesine karşı direnç de oluşturmaktadır [21, 22].



Şekil 2. 8. Doğal kauçuğun molekül yapısı [23].

Doğal kauçukların kimyasal oluşumları lateks sıvısının elde edildiği ağaçtaki oluşum süreci ile bağlantılıdır. Bu nedenle sentetik kauçuklara kıyasla doğal kauçukların sentezinde istenilen özellikleri sağlayan farklı monomerler katılamamaktadır. Sentetik kauçuklar yağ esaslı yenilemeyen kaynaklardan üretilirken, doğal kauçuklar ise yenilenebilir kaynaklardan üretilmektedir. Doğal kauçukların yenilenebilir kaynak olmasının yanı sıra, esnekliği, uygulanan kuvvet karşı dayanımı ve yorulma esnekliği yüksektir. Sahip olduğu bu özellikler sayesinde doğal kauçuklar günümüzde oldukça önemli elastomerik malzemelerdir [24].

Üretim yöntemlerine göre doğal kauçuklar farklı uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Doğal kauçuklar ağırlıklı olarak otomotiv sektöründe tekerlek lastiklerinin, hidrolik fren hortumlarının ve uçaklarda tekerlek lastiklerinin üretiminde kullanılmaktadırlar. Ayrıca tıbbi, cerrahi ve deney eldivenlerinin, yapıştırıcıların, transmisyon kayışlarının, motor ve köprü takozlarının üretiminde de doğal kauçuklar kullanılmaktadır [8].

2.2.2 Sentetik kauçuk

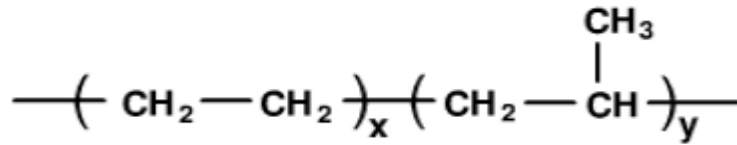
Kauçuk malzemelerin endüstriyel olarak kullanımının yaygınlaşması sonucu sentetik kauçuklar geliştirilmiştir. Monomerlerin polimerizasyonu ile üretimi gerçekleştirilen sentetik kauçuklar, istenilen özellikler göre kauçuk ürünlerin geliştirmesine olanak sağlamaktadır. Günümüzde 18 milyon ton kauçuğun, 12 milyon tonu sentetik kauçuktur. Sentetik kauçukların üretiminin artması ile kullanıldığı sektörler de hızla büyümüşür. Sentetik kauçuklar ile üretilen ürünlere; contalar, lastik körükleri, sıcak ve soğuk su hortumları, fren hortumları, çamaşır ve bulaşık makinası parçaları,

cam silecekleri, hava ve radyatör hortumları, yalıtım elemanları, profiller, titreşim takozları, taşıyıcı bantlar vb. örnek olarak gösterilebilir.

Günümüzde yaygın olarak Poliisopren Kauçuk (IR), Stiren Bütadien Kauçuklar (SBR), Polibütadien Kauçuklar (BR), Akrilonitril Bütadien Kauçuklar (NBR), Kloropren Kauçuklar (CR), Bütül Kauçuklar (IIR), Etilen- Propilen Kauçuklar (EPM-EPDM) kullanılmaktadır [4–6, 9].

2.3 Etilen – Propilen Dien Kauçuğu (EPDM)

Etilen ve propilen monomerlerinin rastgele bir dizilimi sonucunda kauçuksu, stabil bir polimer oluşur. Etilen – propilen kauçuk malzemeleri Etilen–Propilen (EPM) ve Etilen–Propilen–Dien– Monomer (EPDM) olarak ikiye ayrılmaktadır. EPM, etilen ve propilenin kopolimerizasyonu sonucu üretilen bir polimerdir. Reaksiyonda çift bağ bulunmaz, dolayısıyla doymuş yapıdadır. Bu yapı sayesinde, EPM oksijen ve ozona karşı mükemmel dayanıklılık göstermektedir. Ancak bu kauçuk malzeme diğer polimerlerle karıştırılmamakta ve peroksit ve radyasyon haricinde vulkanize edilememektedir.



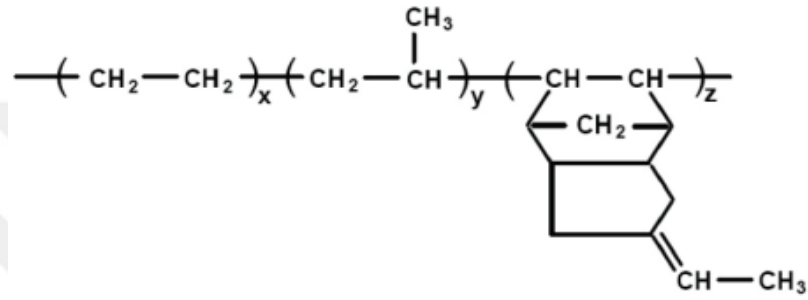
(a)



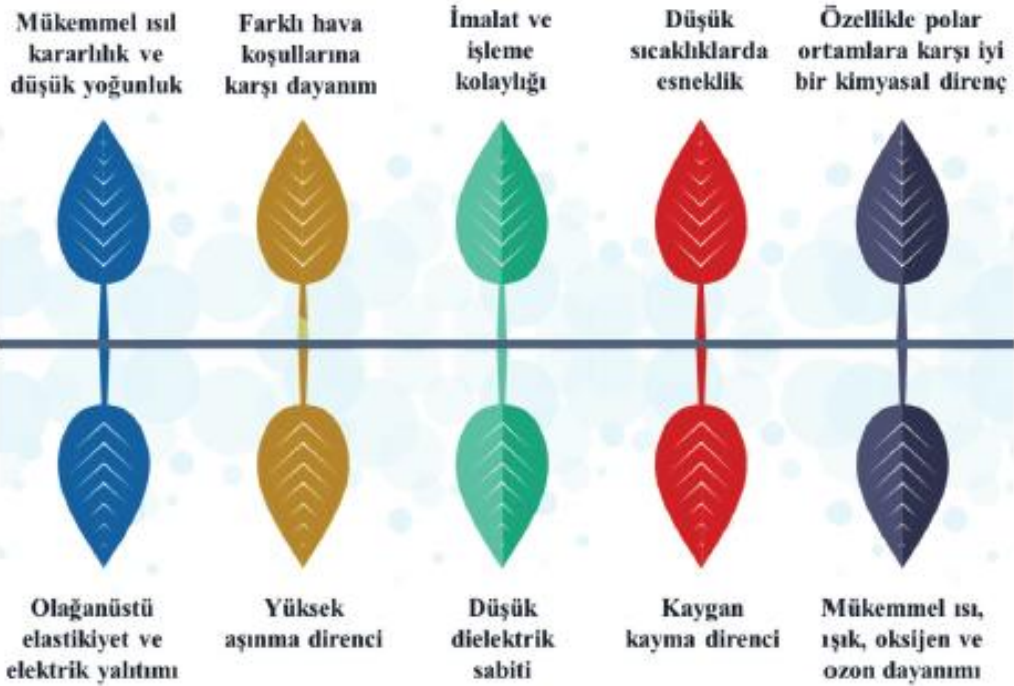
(b)

Şekil 2. 9 a) EPM kauçuğun kimyasal yapısı ve b) EPM kauçuğun avantajları [25]

EPDM kauçukların özellikleri yapılarındaki etilenin propilen oranına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Tamamen amorf yapıda olan kopolimerler %45-50 arasında etilen içermektedir. Etilen miktarı %70-80 arasında olduğunda polimerler uzun etilen zincirleri oluşturmaya başlar ve kristallenme artar. Kristallenmenin artmasıyla beraber EPDM kauçukların mekanik dayanımları, sertlikleri ve kalıcı deformasyon dayanımları da artar. Ancak düşük sıcaklıklardaki performansları kötüleşmektedir. EPDM kauçukların yapısındaki propilen oranının yüksek olması durumunda amorf yapı oluşmaktadır. Esneklikleri artar ve proses edilebilmeleri de kolaylaşmaktadır.



(a)



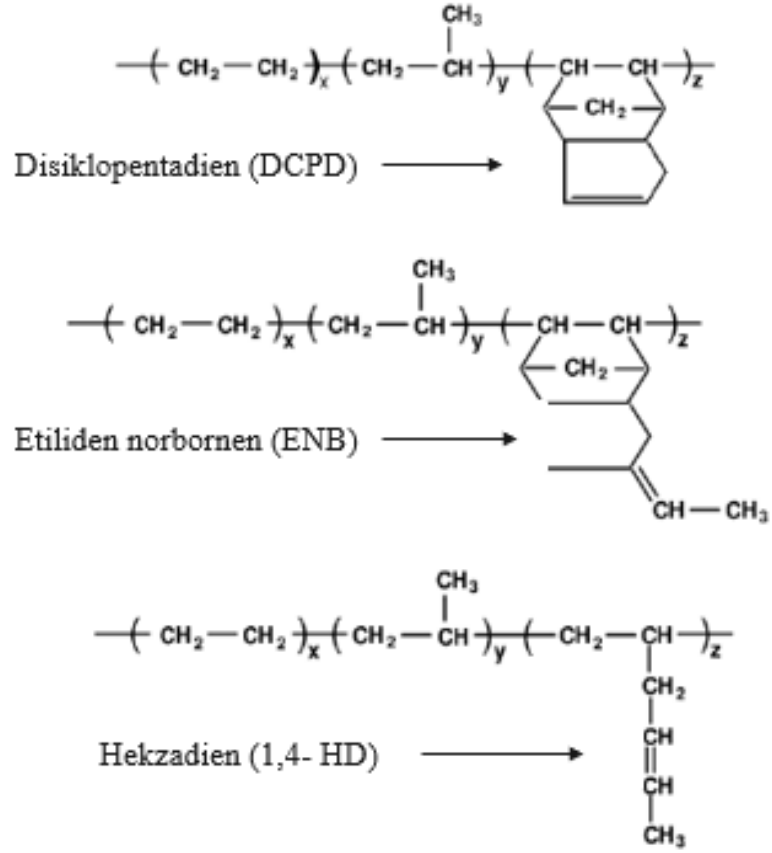
(b)

Şekil 2. 10 a) EPDM kauçuğun kimyasal yapısı ve b) EPDM kauçuğun avantajları [25]

EPDM kauçuğu etilen ve propilen monomerlerinin yanı sıra üçüncü bir monomerin reaksiyona girmesiyle elde edilmektedir. Bu sayede diğer polimerlerle karıştırılabilmekte, peroksit ve radyasyon haricinde kükürt ve kükürt verici sistemler ile de vulkanizasyon işlemleri gerçekleştirilebilmektedir. Çift bağa sahip olan üçüncü monomer sülfür ile vulkanizasyona imkan vermektedir.

Kimyasal yapısında bulunan dien tipi ve miktarına göre EPDM kauçukların malzeme özelliklerinde farklılık görülmektedir. Yapılarına katılan dien monomeri EPDM kauçukların özellikle vulkanizasyon prosesine etki etmektedir. Polimer zincirlerinde yer alan dien tipine göre bağ oluşturma isteği (reaktivite) değiştiiğinden vulkanizasyon prosesinin hızı da değişmektedir. Temel olarak reaktivite artışına bağlı olarak kauçuğun vulkanizasyon hızı da artmaktadır [26, 27].

EPDM kauçukların kimyasal yapılarında genellikle etiliden norbornen (ENB), disiklopentadien (DCPD) ve 1,4 – heksadien (1,4- HD) olmak üzere üç farklı dien tipi bulunmaktadır. En yüksek reaktiviteye sahip dien ENB iken en düşük reaktiviteye sahip dien DCPD'dir. En yüksek reaktiviteye sahip dien ENB olduğundan en hızlı vulkanizasyon da bu dien tipinin kullanıldığı kauçuklarda görülmektedir. Ayrıca ENB dieni çok çeşitli karışımların elde edilmesini sağladığından ve diğer dien tiplerine kıyasla en iyi mekanik özellikleri verdiği için EPDM kauçuklarda en yaygın kullanılan dien tipidir [26–28].



Şekil 2. 11. Farklı dien tipleri ile EPDM kauçukların kimyasal yapısı [29]

Yapıda bulunan ENB dieninin miktarının yükseldikçe EPDM kauçukların çapraz bağ yoğunluğu da artmaktadır. Çapraz bağ yoğunluğunun artmasına bağlı olarak kalıcı deformasyon miktarları azalmakta, modül değerleri yükselmektedir. Ayrıca ENB miktarlarındaki artış EPDM kauçukların yaşlanmaya, hava koşullarına ve kimyasallara karşı dirençlerinin artmasını da sağlamaktadır [30]. Yapılan çalışmalarda EPDM kauçukların kimyasal yapılarında bulunan ENB dieninin miktarının EPDM kauçukların bozunma davranışlarını da etkilediği görülmüştür [31].

EPDM kauçukların mekanik özellikleri kullanılan dolgu tipine ve miktarına göre değişmektedir. Ozon, UV, oksijen ve radyasyona karşı oldukça dayanıklı olan EPDM kauçukların kopma mukavemeti ise düşüktür. Yaşlanmaya karşı dirençleri ise NBR ve SBR'den daha iyidir [1, 6, 25, 32].

2.4 Kauçuk Karışımı Hazırlama

Kauçuk malzemeler yalnız başına kullanılmazlar. Kauçukların fiziksel özelliklerinin artırmak, yaşlanmaya karşı dayanımları iyileştirmek, prosesleri kolaylaştırmak ve maliyet düşürmek için kauçuk karışımları hazırlanmaktadır. Kauçuk karışımları kauçuk malzemeler, dolgu maddeleri, proses kolaylaştırıcıları, yumuşatıcılar (yağlar veya sentetik plastifiyanlar) ve küçük kimyasallardan oluşmaktadır.

2.4.1 Ham kauçuk

Hidrokarbonlar grubunda yer alan kauçuk malzemeler karbon ve hidrojen atomlarının belirli bir şekilde dizilmesi ile oluşmaktadır. Ticari ham kauçukların içerisinde %95 kauçuk hidrokarbonlarından ve %5’de imalat için gerekli proses bileşenleri yer almaktadır.

Kauçuk malzemeler elastiklik özelliklerinden dolayı birçok ticari uygulamada kullanılmaktadır. Elastikiyet, malzemeye uygulanan yükün ortadan kalkması halinde plastik deformasyona uğramadan tekrar eski halini alabilme kabiliyetidir. Kauçukların uygulama alanları kullanım sıcaklıkları ve esneklik özellikleri göz önünde bulundurularak kauçuk tipleri seçilir.

Doğal kauçuklar ekvator çevresindeki bölgelerde yetişen *Hevea Brasiliensis* ağacının sütümsü öz suyundan (lateks) elde edilmektedir. Doğal kauçukların molekül ağırlıkları ortalama olarak 200 000 – 400 000 arasındadır. Geniş molekül ağırlığına sahip olduklarından mükemmel işlenebilme özelliği göstermektedirler. Isı dayanımları düşük olduklarından vulkanizasyon işleminin düşük sıcaklıklarda yapılması ve pişmenin kontrol edilmesi gerekmektedir [20, 33].

Sentetik kauçuklar ise petrol ve türevlerinden kimyasal reaksiyonlar sonucu elde edilen polimerlerdir. Yaklaşık olarak 100’ün üzerinde sentetik kauçuk türü mevcuttur. Çeşitli kimyasal ve mekanik özelliklere sahip malzemelerdir. Sentetik kauçukların yağa, bazı kimyasallara ve oksijene karşı dayanımları yüksektir. Hava şartlarına göre yüksek dayanıma ve geniş bir sıcaklık aralığında esnekliğe sahiptirler. Hafif, ekonomik ve dayanıklı kauçuk olarak akla ilk gelen EPDM malzemedir [21, 34]. Yaygın olarak kullanılan kauçukların özellikleri ile EPDM kauçukların özellikleri Çizelge 2.1’de belirtilmiştir.

Çizelge 2. 2. Yaygın olarak kullanılan kauçuk çeşitleri ile EPDM kauçuğun özelliklerinin karşılaştırılması [35]

Özellikler	Kauçuk Çeşitleri				
	EPDM	NR	SBR	IIR	CR
Özgül Ağırlık (gr/ cm ³)	0,86	0,92	0,94	0,92	1,23
Çekme Dayanımı (max.) (MPa)	22	28	24	21	28
Uzama (%)	500	700	500	700	500
Çalışma Sıcaklığı (°C)	150-170	75-120	75-120	120-180	90-150
Kırılma Noktası (°C)	-60	-55	-60	-60	-45
Kalıcı Deformasyon (%) (100° C'de 22 saat)	10-30	10-15	15-30	15-30	15-30

2.4.2 Dolgu maddeleri

Kauçukların kuvvetlendirilmesi, işlenebilme kabiliyetinin geliştirilmesi, ekonomik karışımlar oluşturulabilmesi ve renklendirmek için dolgu maddeleri kullanılmaktadır. Dolgu maddeleri siyah ve beyaz dolgular olarak ikiye ayrılmaktadır. Karbon siyahları siyah dolgu maddeleridir. Kalsiyum karbonat, kil, talk, silika, çinko oksit ise beyaz dolgu maddeleri olarak sınıflandırılır [5].

Dolgu maddesinin miktarı, partikül yapısı ve boyutu, dolgu maddesinin karışım ile etkileşimi ve proses fiziksel özelliklerin belirlenmesinde önemli faktörlerdir [36, 37].

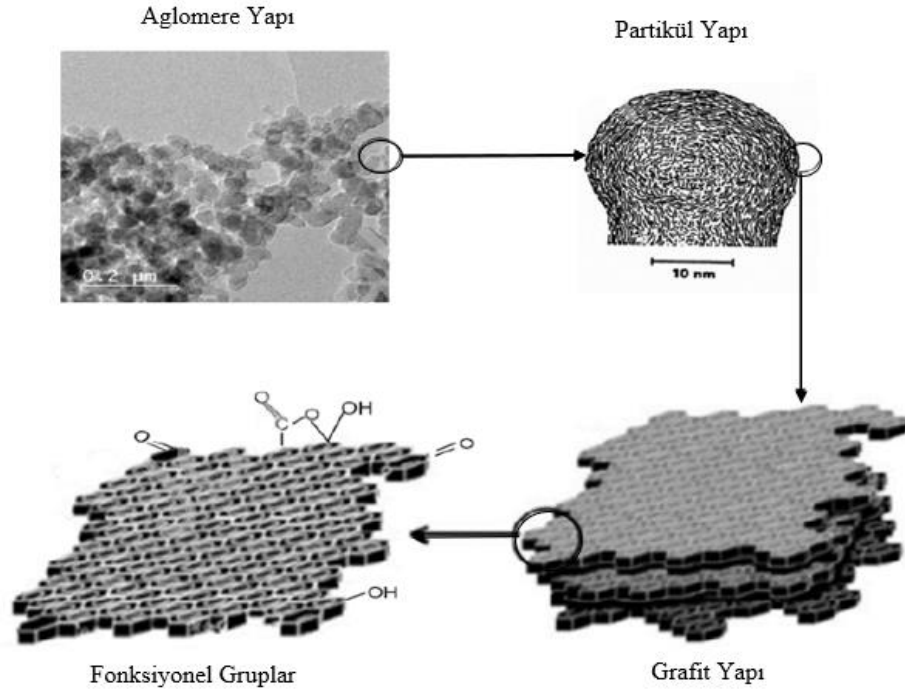
Kauçuğu kuvvetlendirmesi açısından dolgu maddelerinin en önemli parametresi tane büyüklüğüdür. Dolgu maddelerinin tane büyüklüğü küçüldükçe kuvvetlendirme etkisi artmaktadır [38].

Dolgu maddelerinin kuvvetlendirici etkileri kauçuk karışımlarının kopma dayanımları ve modül değerlerine göre değerlendirilmektedir. Belirli bir uzama değeri için uygulanan kuvvetin birim alanına düşen miktarı Modul olarak adlandırılır. Modul değeri yükseldikçe olduğunda kauçuğun gerilmesi ile koparılması için daha fazla

enerji gerekmektedir. Temelde kauçuk matrisi ve dolgular arasındaki etkileşim kauçuğun dolgular ile güçlendirilmesini sağlamaktadır. Kullanılan dolgu malzemesinin güçlendirici etkisine sahip olabilmesi için yüzey enerjisinin kauçuğun yüzey enerjisinden daha yüksek ya da kauçuğu eşit olmalıdır. Kauçuk ile dolgu malzemelerinin ara yüzeyleri arasındaki hidrojen bağları, London etkileşimleri, Lewis asit-baz ve diğer enerjik etkileşimler yüzeyde absorpsiyonu sağlayarak dolgular ile kauçuğu bağlar [39].

2.4.2.1 Karbon siyahı

Karbon siyahı kauçuğun kopma dayanımını, modülünü, aşınma direncini ve yırtılma dayanımını artıran amorf bir dolgu maddesidir. Sıvı ve gaz hidrokarbonların ısı yardımı ile parçalanması sonucunda elde edilen karbon siyahları yarı grafit yapıya sahiptir. Kauçuk karışımlarında kullanılan karbon siyahlarının özellikleri işlenebilirliğe ve vulkanize edilmiş ürüne etki etmektedir.



Şekil 2. 12. Karbon siyahının yapısı [40]

Kullanılan karbon siyahının tane büyüklüğü küçük ise vulkanizasyon sonrası ürünlerde , aşınma dayanımı, sertlik, kopma dayanımı ve elektrik iletkenliğinde artış, elastikiyet ise azalma görülmektedir. Tane büyüklüğü arttıkça yüzey aktifliği azaldığından kuvvetlendirme etkisi de azalmaktadır [39, 41].

Karbon siyahları fırın siyahları, lamba siyahları, ısıtıcı siyahlar ve diğer siyahlar (baca siyahı, kanal siyahı, asetilen siyahı vb.) olacak şekilde üretim yöntemlerine göre sınıflandırılmaktadır. Kauçuk endüstrisinde yaygın olarak fırın siyahları kullanılmaktadır. Petrol ve kömür endüstrisinde yan ürün olarak üretilen fırın siyahları, sıvı ve aromatik esaslı hidrokarbonların kısmi olarak yakılması ile elde edilmektedir. Fırın karbon siyahının tipleri ve özellikleri Çizelge 2.2’de belirtilmiştir.

Çizelge 2. 3. Karbon siyahı tipleri ve özellikleri[39]

Karbon Siyahı Tipi	Özelliği
SAF (Super Abrasion Furnace)	Üstün aşınma
ISAF (Intermediate Super Abrasion Furnace)	Ortan üstün aşınma
HAF (High Abrasion Furnace)	Yüksek aşınma
HMF (High Modulus Furnace)	Yüksek modül
FEF (Fast Extruding Furnace)	Hızlı ekstrüzyon
SRF (Semi Reinforcing Furnace)	Yarı kuvvetlendirici
GPF (General Purpose Furnace)	Genel amaçlı
CF (Conductive Furnace)	İletken fırın siyahı
FF (Fine furnace)	İnce fırın siyahı

Kauçuk karışımlarında kullanılacak karbon siyahları seçilirken en etken parametreler işlenebilirlik, istenilen fiziksel özellikler ve maliyettir [39, 41, 42].

2.4.2.2 Beyaz dolgular

İnorganik yapılarından dolayı beyaz dolgu maddeleri polimer matrisleri ile uyumlu olmadığından kauçuklarla arasında oluşturdukları bağlarda zayıftır. Bu nedenle beyaz dolgu maddelerinin kuvvetlendirici etkisi bulunmamaktadır. Beyaz dolgu maddeleri kauçuk formülasyonlarının maliyetinin azaltılması ve kauçuğun işlenebilirlik özelliğinin iyileştirilmesi amacıyla kullanılmaktadır [43].

Silikalar, kalsiyum karbonat, talk, kil, çinko oksitler ve silikatkar kauçuk karışımları hazırlanırken yaygın olarak kullanılan beyaz dolgulardır.

Kalsiyum karbonat kireç taşından elde edilen, ucuz bir dolgu maddesidir. Kuvvetlendirici etkisi bulunmadığından maliyet düşürme amacıyla kullanılmaktadır. Kalsiyum karbonat miktarı artıkça kauçukların yırtılma, aşınma dirençlerini, sertlikleri ve modül değerleri düşmektedir.

Kalsiyum karbonat sentetik olarak da elde edilebilmektedir. Çöktürme yoluyla ince taneli kalsiyum karbonat üretilmektedir. Çöktürme yöntemiyle elde edilen kalsiyum karbonatın dolgu maddesi olarak kullanılması ile üretilen ürünlerin yırtılma dayanımı daha yüksek olmaktadır [5, 44, 45].

Doğada yer alan alüminyum silikat (kaolin) mineralleri ısısal parçalanmasıyla oluşan kil sıklıkla kullanılan beyaz dolgu maddesidir. Kil kauçuk karışımlarında kullanıldığında sertliği arttırmaktadır. Dayanıklılığı artırarak orta miktarda aşınma direnci vermektedir. Kilin kopma dayanımına etkisi azdır, fakat kalsiyum karbonat içeren kauçuk karışımlarına eklendiğinde kopma dayanımı ve modülü yükseltmektedir [43].

Silikalar karbon siyahını dolgu maddelerinden sonra kuvvetlendirici etkisi en yüksek olan dolgu maddeleridir. Karbon siyahı yerine silika kullanıldığında viskozite artmakta, işlenebilme zorlaşmakta, vulkanizasyon zamanı uzamakta ve düşük çapraz bağlanma oluşmaktadır. Ancak kauçuk ürünlerin yırtılma dayanımı, elastikiyeti ve yapışma özellikleri iyileşmektedir. Karbon siyahı ile silika arasındaki bu farklılık sahip oldukları kimyasal yüzey gruplarından ve polimerle olan etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır [38].

Kauçuk karışımlarında kuvvetlendirici etkisine sahip diğer bir beyaz dolgu maddesi de kalsiyum silikattır. İnce taneli yapıya sahip olan kalsiyum silikat, sodyum silikat çözeltisine kalsiyum klorür çözeltisinin eklenmesi ve çöktürülmesi yöntemi ile elde edilmektedir.

Kimyasal bileşik olarak magnezyum alüminyum silikat olan talk maddesinin sahip olduğu tane yapısına göre granül ya da tabakalı olmaktadır. Tabakalı yapıya sahip talk dolgusu kauçuğun fiziksel ve elektriksel özelliklerini iyileştirmektedir. Talk dolgunun

kullanıldığı kauçuk ürünlerin kopma dayanımları ve modül değerleri kil dolgusu ile yapılan ürünlerden yüksek, fakat silikat kullanılan ürünlerden daha düşüktür [43–45].

2.4.3 Yumuşatıcılar

Kauçuk ürünlerin üretiminde dolgu maddesi kadar önemli rol oynayan yumuşatıcılar kauçuk karışımların maliyetini düşürmek, karışımın akıcılığını iyileştirmek ve enerji tasarrufu için kullanılmaktadır. Yumuşatıcılar yapışkanlığı arttırarak kauçuk karışımının içerisine eklenen dolgu maddelerinin kolayca dağılmasını sağlamaktadır. Kauçuk ürünlerinin düşük sıcaklıklardaki uzama ve elastikiyetini iyileştir, elektrik iletkenliğini ve aleve karşı direncini arttırmaktadır.

Yumuşatıcılar kauçuk karışımlarına etkileri bakımından iki grupta sınıflandırılmaktadır. Kimyasal aktiviteye sahip peptizörler ilk grupta yer almaktadır. Bu yumuşatıcılar karışım esnasında kauçuğa kimyasal etki ederek kauçuk karışımlarının viskozitesini düşürmektedir. İkinci grupta yer alan fiziksel yumuşatıcılar olarak adlandırılan yumuşatıcılar ise kauçuk içerisinde çok az veya hiç çözünmeyerek kauçuk molekülleri arasında kaydırıcı görevi görürler. Çözünme gerçekleşmediği için bu grupta yer alan yumuşatıcılar viskoziteyi bozmadan işlenmeyi kolaylaştırmaktadır. Mineral yağlar ve parafin bu grupta yer alan yumuşatıcılara örnek verilebilir.

Ucuz ve birçok kauçuk ile uyumlu olduğu için en sık kullanılan yumuşatıcı madde mineral yağlardır. Mineral yağlar aromatik, naftenik ve parafinik hidrokarbonların karışımı halinde olan petrol esaslı maddelerdir. Yağın özellikleri karışımın içerisinde yer alan hidrokarbonların oranlarına göre değişmektedir. Kullanılan yağın özellikleri kullanılan kauçuk ile uyumlu olması gerekmektedir. polar yapıya sahip yumuşatıcıların polar yapılu kauçuklar ile, apolar olmayan yumuşatıcılar ise apolar olmayan kauçuklar ile kullanılması gerekmektedir.

Kömür katranları yüksek oranda yapılarında fenol grupları olan aromatik bileşikler içeren yumuşatıcılardır. Polar özellikler gösteren kömür katranları kimyasal aktivitesi olan ve kauçuklar ile uyumlu bileşiklerdir. Ancak kauçuk ürünlerin vulkanizasyonu esnasında reaksiyon hızını etkileyebilirler.

Hayvansal ve bitkisel yağ olarak da adlandırılan yağ asitleri işlem kolaylaştırıcı olarak kullanılmaktadır. Uzun molekül zincirine sahip yağ asitleri kauçuk formülasyonlarında az miktarda kullanıldığında vulkanizasyon esnasında aktivatör olarak görev yapar ve reaksiyonu hızlandırırlar. Kullanım miktarının artırılması durumunda yumuşatma etkisi yaparlar. En sık kullanılan yağ asiti stearik asittir. Stearik asidin kimyasal yapısında iki ayrı fonksiyon bulunmaktadır. Düz,uzun zincirli parafinik moleküller kaydırıcı özellik verirken, molekülde yer alan asit grupları polar özellikler göstererek kimyasal reaksiyon oluştururlar. Bu özelliği sayesinde stearik asit hem aktif pigment ıslatıcı hem de çinko oksit veya bazik hızlandırıcılarla reaksiyona girerek aktivatör olarak görev yapmaktadır [46].

Ftalik asit esterleri, klorlu parafin, fosforik asit esterleri, tiyoeterler sentetik yumuşatıcılar olarak adlandırılmaktadır. Polimerik, petrol ve fenolik reçineler de sentetik yumuşatıcılar sınıfında yer almaktadır. Kauçuk karışımlarında kullanılan aromatik ve alifatik reçineler vulkanizasyon öncesinde yapışmayı artırır, viskoziteyi düşürür, dolguların hızlı dağılmasını sağlarlar. Ayrıca kauçuk karışımlarının hazırlanma prosesi esnasında sıcaklığın düşmesini de sağlamaktadırlar [2, 3, 46].

2.4.4 Proses kolaylaştırıcılar

Hammaddenin depolama anından mamülün oluşumuna kadar geçen süreçte kauçuk ürünleri bir seri işlem görmekte-dirler. Üretimin her aşamasında farklı zorluklar çıkabilmektedir. Oluşan zorlukları giderebilmek amacıyla prosese yardımcı maddeler olarak nitelendirilen proses kolaylaştırıcılar kullanılmaktadır. Proses kolaylaştırıcıların işlevleri yumuşatıcılara oldukça benzerdir. Ancak karışım içerisinde oldukça düşük oranda katılmaları ve fiziksel özelliklere etkilerinin çok az olması ile yumuşatıcılardan ayrılmaktadırlar. Proses kolaylaştırıcılar dağıtıcılar (dispergatör), akışkanlık arttırıcı, mastikasyon yardımcı maddeler (peptizerler), yapışkanlık arttırıcılar, homojen karışımların elde edilmesi için kullanılan maddeler, kalıp ayırıcılar ve karışımda yer alan kauçuğa bağlı kimyasallar olarak sınıflandırılmaktadır [46].

2.4.5 Vulkanizasyon ajanları

Vulkanizasyon ajanları polimerlerin zincirleri arasında çapraz bağlanmayı ve ağ şeklinde zincir yapıların oluşmasını sağlamaktadır. Doymamış yapıdaki polimerler için kükürt, doymuş polimer yapıları için ise peroksit kullanılmaktadır [47].

Yaygın olarak kullanılan çapraz bağlama maddesi kükürttür. Çapraz bağlama ajanı olarak kullanılan kükürtler normal ve çözünmeyen kükürt olarak ikiye ayrılmaktadır. Sekizli halka yapısında olan normal kükürtler sıcaklık yüzünden çözünürlüğü artmakta ve vulkanizasyon öncesi karışımların beklemesi esnasında ön vulkanizasyon oluşmasına sebep olabilmektedir. ayrıca yapıda serbest dolaşım gerçekleştirebildiği için zamanla karışımın homojen dağılımı bozulabilmektedir. Amorf yapılı çözünmez kükürtlerde ise ön vulkanizasyonun oluşumu genellikle görülmez ve homojen olarak dağılım sağlayabilirler [23].

Peroksit ve fenol formadehitler kullanılarak da vulkanizasyon gerçekleştirilmektedir. Peroksitler doğrudan karbon-karbon bağları oluşturmaktadır. Oluşan bu bağların enerjileri karbon sülfür bağlarına göre daha yüksektir. Bu sebeple genellikle peroksit ile vulkanize edilen kauçukların sıcaklık dayanımları kükürt ile vulkanize edilen kauçuklara göre daha yüksek olmaktadır. Bazı polimer yapıları sadece peroksit ile vulkanize edilebilmektedir. Peroksit sistemi, kükürt sistemine göre daha hızlı, ancak maliyeti daha yüksektir [9, 48].

Çizelge 2. 4. Kimyasal bağların ortalama bağ ayrışma enerjileri [48]

Vulkanizasyon Tipi	Çapraz Bağlar	Bağ Ayrışma Enejsi (kJ/mol)
Kükürt	C-S	272
	S-S	226
Peroksit	C-C	346

2.5 Vulkanizasyon

Vulkanizasyon kauçuk hamurunun mekanik özelliklerini geliştirmek, ısıya veya çözeltilere karşı dayanımını artırmak için uygulanan işlemdir. Vulkanizasyon işlemi sırasında kimyasal reaksiyonlar oluşarak çapraz bağlanmalar oluşmaktadır. Kimyasal reaksiyonlar genellikle elementel kükürt, organik peroksitler, organik reçineler, metal oksitler veya üretanlar gibi vulkanize edici maddeler ve ısı ile gerçekleşmektedir. Kauçuklar hamur halinde viskoz yapıda iken vulkanizasyon sonrası üç boyutlu elastik bir ağa sahip yapıya dönüşmektedirler. [2, 42, 49].

Çapraz bağlanmalar ile ağ yapının oluşturulması, kauçuk malzemelerin elastomerik özellikler kazanması için gereklidir. Çapraz bağlanma prosesi kauçuk malzemelerin özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Polimer zincirlerindeki hareketliliğin azalması ve çapraz bağ esnasında molar kütleinin artmasıyla camsı geçiş sıcaklığı artmaktadır. ayrıca malzemenin mukavemeti de yükselir. Makromoleküllerin çözünürlüğü molar kütleinin artmasıyla azalır ve çapraz bağlanma prosesi tamamlandığında malzeme çözünmez duruma gelir [8, 50].

Vulkanizasyonu sağlayan malzeme miktarı, aktivitesi ve reaksiyon süresi elastomerlerin çapraz bağ yapılarının özelliklerini etkilemektedir. Çapraz bağ yapılarının sahip olduğu özellikler bağ yoğunluğu ve ya vulkanizasyon derecesi ile ifade edilir.

Vulkanizasyon işlemi esnasında öncelikle kauçuklar ısıtılır ve polimerlerin jelleşmesi sağlanır. Bu noktada zincirler arasında kovalent bağlar oluştur ve ağ yapılı molekül zincileri elde edilir. Çapraz bağlar arttıkça sıvı haldeki kauçuk viskos sıvı haline gelir ve katılaşmaya başlar. Katılaşma sonrasında polimer malzeme kalıcı olarak çapraz bağlı molekül yapılarına sahip olur. Çapraz bağlanma sonrasında kauçukların kalıcı deformasyonu, sertlikleri, çekme mukavemetleri, kopma dayanımı, ısı stabilitesi, aşınma ve yorulma dayanımı, kimyasal dayanımları ve esneklikleri önemli ölçüde iyileşmektedir [9, 47, 50].

Vulkanizasyon süresi arttıkça kauçukların çekme mukavemeti ,sürünme dayanımı ve modül değerleri artış gösterirken, çekme uzamaları azalmaktadır. Kauçukların yüksek darbe dayanımına ve çekme uzamalarına sahip olmaları için optimum sürede vulkanize edilmesi gerekmektedir [51].

Tüm mekanik özelliklerin optimizasyonu sağlayan optimum çapraz bağ derecesi bulunmamaktadır. Kauçuk karışımları hazırlanırken istenilen özellikler göz önünde bulundurularak uygun vulkanizasyon sistemleri ve vulkanizasyon kimyasalları seçilerek optimum özellikler elde edilmektedir.

Vulkanizasyon işlemi ilk olarak Charles Goodyear tarafından 1839'da keşfedilmiştir. Kullanılan pişirici sistemleri kükürt, peroksit ve diğer pişirici sistemleri olmak üzere sınıflandırılabilir [48].

2.5.1 Kükürt vulkanizasyonu

Kükürt ile vulkanizasyon sistemlerinde kükürt, aktivatörler ve organik hızlandırıcı maddeler bulunmaktadır. Kükürt ile vulkanizasyon sistemi genellikle temel olarak ana zincirinde doymamışlık (çift bağlar) içeren kauçuklarda kullanılmaktadır. Kükürt vericiler, vulkanizatların termal ve oksidatif yaşlanma direncini artırmak, vulkanizasyon ve işleme özelliklerini iyileştirmek için kullanılırlar.

Organik hızlandırıcıların aktive edilmesi için kullanılan hem organik hem de inorganik kimyasallar aktivatörler olarak adlandırılır. Yaygın olarak kullanılan inorganik aktivatör çinko oksittir. Kurşun ve magnezyum oksit de nadiren aktivatör olarak kullanılabilirler. Genellikle kükürt ile vulkanizasyon sistemlerinde aktivatör olarak çinko oksit ve stearik asit beraber kullanılmaktadır. Stearik asit kauçuk hamurunun viskozitesini azaltmak ve mevcut çinkoyu çözmek için kayganlaştırıcı görevi yaparlar. Hızlandırıcılar fonksiyonlarına göre birincil ve ikincil olarak sınıflandırılır. Birincil hızlandırıcılar hızlı vulkanizasyon, scorch gecikmesi ve iyi modül geliştirmesi verirken, ikincil hızlandırıcılar ise çok hızlı veya çok yavaş vulkanizasyon gerçekleşmesini sağlamaktadırlar. İkincil hızlandırıcılar genellikle vulkanizasyon hızının hassas ayarlanmasını sağlamak amacıyla birincil hızlandırıcıları ile birlikte kullanılmaktadır.

Kükürt vulkanizasyon sistemlerinde kullanılan geciktiriciler uzun scorch güvenliği sağlamak amacıyla kullanılırlar. Scorch süresini uzatmak için verimli olan bu malzemeler vulkanizasyon hızını düşürmektedir [42, 46].

2.5.2 Peroksit vulkanizasyonu

Bir veya daha fazla oksijen- oksijen bağına sahip bileşikler organik peroksitler olarak adlandırılır. Ticari olarak kullanılan organik bileşiklerin amacı serbest radikaller üretmek ve bu radikallerin elastomerlerde hidrojen koparma veya çift bağlara ilave olarak çaprazbağ yapısını meydana getirmektir. Üretilen serbest radikallerin enerji seviyeleri, termal ve kimyasal kararlılıkları peroksidin yapısından etkilenmektedir.

Peroksitle vulkanizasyon sistemlerinde çapraz bağlanma üç aşamadan oluşmaktadır. Termal enerjinin peroksit molekülündeki oksijen-oksijen çift bağlarını kırarak iki tane radikal oluşması (homolitik ayrışma) ilk aşama olarak nitelendirilir. Bu radikallerin polimer zincirindeki hidrojen atomlarını uzaklaştırması ve polimer radikallerin oluşması (hidrojen soyutlama) peroksit ile vulkanizasyon sistemlerinde ikinci aşamadır. Üçüncü aşamada ise iki polimer radikal çapraz bağ oluşturur (radikal bağlanması) ve vulkanizasyon tamamlanır.

Peroksit ile vulkanizasyon, reversiyon olmadan yüksek sıcaklıklarda vulkanizasyon, yüksek vulkanizasyon sıcaklıklarında bile düşük kalıcı deformasyon, basit hamur formülasyonu, scorch olmadan depolama imkanı, vulkanizatların iyi elektriksel özellikleri, yüksek sıcaklıklarda ısıl kararlılıklarının iyi olması gibi avantajlar sağlamaktadır.

Vulkanizasyon sistemlerinde kullanılan peroksitler daiaçil peroksitler, peroksidikarbonatlar, peroksiesterler, peroksisitler, dialkil peroksitler, hidroperoksitler ve keton peroksitler olmak üzere yedi gruba ayrılmaktadır. Polimer modifikasyonu ve çapraz bağlanma için peroksit türü seçilirken peroksitin yarı ömrü, minimum vulkanizasyon süresi, depolama sıcaklığına, kendiliğinden hızlanan bozunma sıcaklığı (SADT), serbest radikal enerjileri, scorch kontrolü ve verimliliği göz önünde bulundurulur.

Vulkanizasyon prosesinde peroksitin bozunma kinetiğini reaksiyonun sıcaklık profilini ayarlarken göz önünde bulundurulması gereken önemli bir parametredir. Peroksitin yarılanma ömrü ise peroksitin %50 oranında bozunma süresini ifade etmektedir. Peroksit vulkanizasyon sistemlerinde minimum vulkanizasyon süresi, vulkanizasyon sıcaklığında yarı ömrün on katı olması gerekmektedir.

Taşıma veya depolama sırasında peroksitin kendiliğinden bozunmaya başladığı en düşük sıcaklık kendiliğinden hızlanan bozunma sıcaklığı (SADT) olarak adlandırılır. Maksimum depolama sıcaklığı peroksitin serbest oksijen içeriğinin altı ay boyunca değişmeyeceği, üretim prosesini ve ürünün kalitesini etkileyen sıcaklıktır. Vulkanizasyon prosesinde kullanılan peroksitlerin oda sıcaklığında depolanması gerekmektedir [34, 48, 49, 52].

2.5.3 Diğer vulkanizasyon sistemleri

Kinon dioksim, polimetiol tipi fenolik reçineler, di ve triizosiyanat gibi kimyasalar kullanılarak da vulkanizasyon işlemi gerçekleştirilebilir. Ayrıca bazı klorlu bileşiklerde vulkanizasyon prosesi için kullanılabilir.

Fenol formaldehit reçinesi gibi fenolik bileşikler ile dien kauçukların vulkanizasyonu sağlanabilir. Özellikle ısı kararlılığın gerekli olduğu durumlarda fenolitik pişirici vulkanizasyon ajanları kullanılır.

Koajanlar sahip oldukları reaktivitelerinden dolayı peroksitler tarafından oluşturulan radikalleri daha etkin hale getirirler. Aynı zamanda bu kimyasallar, çapraz bağlanma veremliliğinin artmasına ve çapraz bağlanma esnasında ağ yapısına katılmamış istenmeyen yan reaksiyonların oluşumunun engellenmesini sağlamaktadırlar. [53, 54] Vulkanizasyona olan katkılarına göre koajanlar iki tipe ayrılmaktadır. Hem vulkanizasyon hızını hem de çapraz bağlanma düzeyini artıran, katılma reaksiyonlarıyla çok reaktif radikaller oluşturan polar, çok fonksiyonlu ve düşük ağırlıklı bileşikler 1.tip koajanlar olarak ifade edilir. Daha az reaktif radikaller oluşturan ve sadece çapraz bağlanmaya katkı sağlayan bileşikler ise 2.tip koajanlar olarak adlandırılır. 1.tip koajanların çoğu homopolimerize olarak radikalik katılma reaksiyonlarıyla aktif çapraz bağlar oluştururlar. Oluşan çapraz bağın yoğunluğu oldukça yüksektir [42, 55].

Çapraz bağlama reaksiyonları tarafından oluşturulan bağlantıların miktarı ve kalitesi, oluşan ağın özelliklerini belirler. Radikal bazlı vulkanizasyonda ağlar tipik olarak iyi bir ısıl yaşlanma kararlılığına ve düşük kalıcı deformasyon miktarlarına sahiptirler. Bu özellikler oluşan çapraz bağların kimyasal bileşiminin doğrudan bir göstergesidir. Koajanların kullanımı oluşan çapraz bağ yoğunluğunu artırarak ve çapraz bağ bileşimini değiştirmektedir [27, 49, 54, 56–59].

Peroksit sistemli EPDM kauçuklara koajan ilavesi kütleme davranışını ve çapraz bağ oluşumunu etkilemektedir. Yapıdaki bu değişimler vulkanizasyon özelliklerini ve çapraz bağ yapılarını etkileyerek mekanik özelliklerini değiştirmektedir [27, 57, 60–64].

2.6 Kauçuk Ürünlerinin Üretimi

Kauçuk ürünlerinin üretimi genel olarak karıştırma, ön şekillendirme, şekillendirme ve vulkanizasyon aşamalarını içerir.

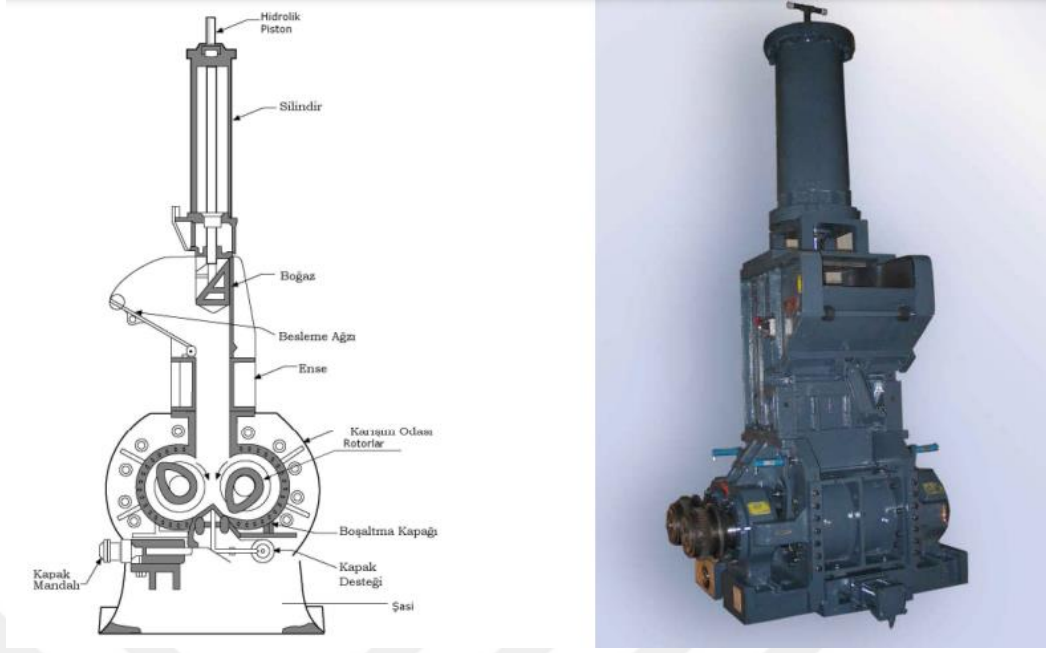
2.6.1 Karıştırma

Kauçuk karışımları içerisine eklenen tüm maddelerin homojen bir şekilde dağılımını sağlamak için karıştırma işlemi uygulanır. Karıştırma işlemi esnasında katılan maddelerin kimyasal reaksiyon oluşturmada homojen dağılım sağlanmalıdır. Bu işlemin hızlı ve ucuz olması gerekmektedir. kauçuk karışımları hazırlanırken karıştırma işlemleri kapalı veya açık tip karıştırıcılarda yapılır.

Banbury olarak da adlandırılan kapalı karıştırıcılarda besleme ağzından önceden belirlenen maddeler doldurulur. Daha sonrasında piston yardımı ile hareket eden ağırlık vasıtasıyla karıştırma haznesine bastırılır. Karıştırma prosesi rotorların ve rotorlar ile haznenin kenarları arasında oluşan kayma noktalarında gerçekleşmektedir. Karıştırma işlemi tamamlandığında alt kapak açılarak karışımın boşaltılması sağlanır.

Açık millerde yapılan karıştırma işlemleri ise direk karışım yapımı amacı dışında kauçuğun veya karışımın ezilmesi, karışımın ısıtılması veya soğutulması, pişirici veya hızlandırıcıların ilave edilmesi ve kapalı karıştırma işlemi sonrasında nihai hali oluşturmak için de kullanılmaktadır.

İki tip karıştırıcıda da besleme kapağı, karıştırıcı rotorları, karıştırma ünitesi, piston ve boşaltma kapağı bulunmaktadır. Ancak karıştırıcıların rotor dizaynı ve büyüklüğü farklıdır. Açık karıştırıcılarda yer alan rotorlar daha büyüktür ve aynı hızda dönmektedir. Banbury karıştırıcılarda rotorlar ters yönde ve farklı hızlarda dönmektedir. Açık karıştırıcılar hızlı karıştırma, hassas sıcaklık kontrolü, düşük boşaltma sıcaklığı, yüksek güç verimi, iyi dolgu dağılımı sağlarken, banbury karıştırıcılar ise yüksek dolum oranı ve karışımın hızlı boşalmasını sağlamaktadır [65–67].



(a) (b)
Şekil 2. 13. Banbury karıştırıcının a) şematik çizimi ve b) makinası [65]

2.6.2 Ön şekillendirme

Karıştırma işlemi sonrasında elde edilen tabaka halindeki kauçuk karışımlarına ekstrüder veya kalender ile ön şekillendirme yapılır.

Ekstrüder prosesinde ağız kısmından beslenen ham maddenin basınç ve sıcaklık altında vida baskısıyla uç kısımdan yarı mamul olarak çıkarılmasını sağlayan makinadır. Ekstrüzyon makinası sabit çaplı silindirin içinde vida dönüşü ile hammaddenin vida dişleri arasından vida sonundaki çıkış açıklığına getirmesi prensibi ile çalışmaktadır.

Motor, dişli, silindir ve vida gibi ekstrüdere ait parçalar dizi halinde hazırlanmaktadır. Ekstrüderde yer alan parçalar amaca uygun olarak istenildiğinde şekilde kısmi olarak kolayca değiştirilebilir.

Kalender ise iki veya daha fazla zıt yönde dönen silindirlere oluşan ve hammaddelerin bu silindirlerin arasından geçirilmesi ile sıkıştırılmasını sağlayan sürekli üretim sistemidir. Silindirlerin arasından geçerek istenilen kalınlıkta levha, yaprak ya da film gibi ürünler elde edilmektedir.

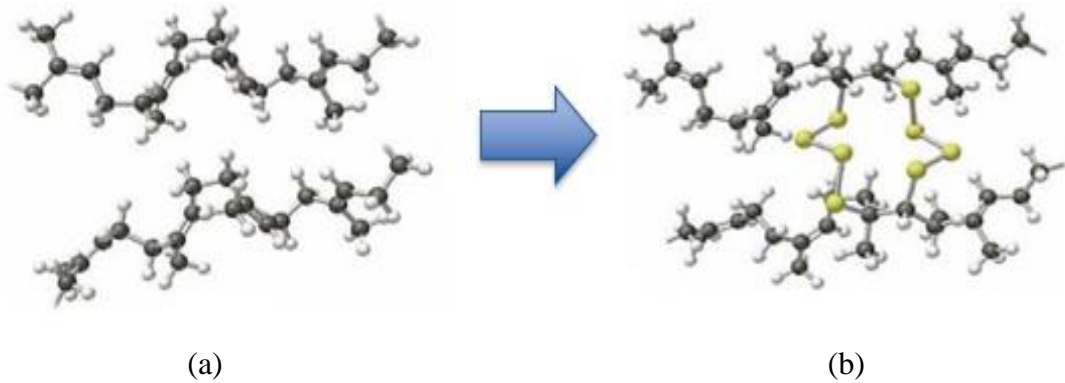
2.6.3 Şekillendirme

Kauçukların şekillendirilmesi genellikle vulkanizasyon işlemiyle sağlanır. Vulkanizasyon prosesi öncesi kauçuğu vulkanizasyon işlemi sonrası istenilen şekli alması için şekillendirme işlemi yapılır. Otomotiv endüstrisinde kullanılan kauçuk hortumlar ekstrüzyon işlemi sonrası istenilen boylarda kesilir ve bu pişmemiş kauçuklar istenilen şekle göre hazırlanmış genellikle paslanmaz çelikten yapılmış maçalara takılır. Maçalara takılan kauçuklar otoklav içerisine yerleştirilerek sıcaklık, basınç ve süre ile vulkanizasyonu sağlanır [3, 68].

2.6.4 Vulkanizasyon Teknikleri

Kauçuğun hazırlanmasında önemli işlemlerden olan vulkanizasyon çapraz bağlanmanın oluşmasını sağlamak için gereklidir. Ham kauçuk gibi malzemelere belirli kimyasal maddelerin kullanılmasıyla malzemenin çekme kuvvetini, sağlamlığını ve dayanıklılığının arttırarak kullanıma hazır parçaların elde edilmesi için yapılan işlemidir. Vulkanizasyon işlemi sonrasında kauçuğun çekme kuvveti ve elastiklik artar, yapışkanlığı ve sıcaklığa karşı hassasiyeti azalır. Ayrıca vulkanizasyon sonrasında kauçuğun düşük sıcaklıklardaki akma değeri ve plastikliğinde azalma görülür.

Vulkanizasyon işleminde çapraz bağlar oluşarak üç boyutlu ağ yapısının oluşması sağlar. Oluşan üç boyutlu yapı kullanılan pişirme sistemine göre değişik kimyasal bağlar oluşturmaktadır [45, 49].



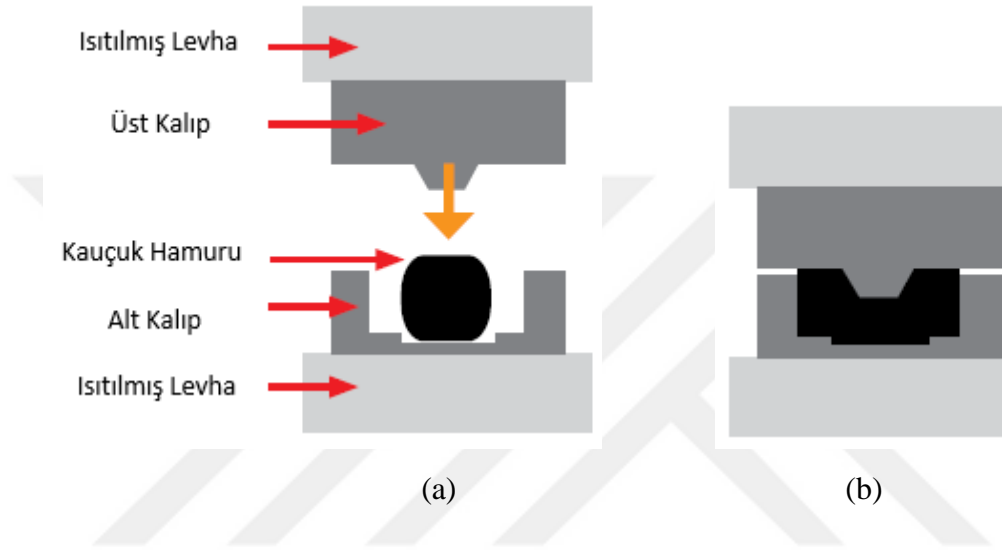
Şekil 2. 14. Kauçuğun a) vulkanizasyon öncesi ve b) vulkanizasyon sonrası kimyasal yapısı [69]

Kauçuk parçalar mekanik ve kimyasal özelliklerinin kazandırılmasını sağlamak için vulkanize edilmektedir. Çeşitli vulkanizasyon yöntemleri vardır.

2.6.4.1 Kalıplama

Kalıplama yöntemi yaygın olarak kullanılan vulkanizasyon metodudur. Temelde ısıtılan kalıp içerisine yerleştirilen kauçuğun basınç uygulanarak vulkanize edilmesi sağlanmaktadır. Kompresyonla kalıplama, transferle kalıplama ve enjeksiyonla kalıplama yaygın olarak kullanılan kalıplama yöntemleridir.

Kompresyonla kalıplamada sistemleri kalıp maliyeti düşük ve basit işlemlerdir. Ancak pişme süresi uzundur.



Şekil 2. 15. Kompresyon kalıplama a) öncesi ve b) sonrası

Transferle kalıplama yöntemi zor parçaların üretimine olanak sağlamakta ve hızlı pişme gerçekleştirmektedir. Ancak kalıp maliyetleri pahalıdır.

Enjeksiyon kalıplama yöntemi ise otomatik sistem ile yüksek ısı da kısa sürede pişme sağlamaktadır. Kalıp maliyetleri oldukça yüksektir. Genellikle yüksek ısı geri dönüş özelliği gösteren tabii kauçuk gibi polimerler kullanılmaktadır [70, 71].

2.6.4.2 Devamlı vulkanizasyon

Devamlı vulkanizasyon prosesi ekstrüderler ve kalenderde kullanılmaktadır. Bu makinalara beslenen kauçuk karışımları makina içerisinde sıcaklık, basınç ve zamana bağlı vulkanize olurlar. İşlem sonucunda nihai şekle sahip parçalar elde edilir.



(a)



(b)

Şekil 2. 16. a) Devamlı vulkanizasyon ekstrüder makinası ve b) devamlı vulkanizasyon yöntemiyle üretilen kauçuk profiller

2.6.4.3 Buhar

Bu yöntem genellikle kablo üretimi için kullanılır. Çekilen kablolar yaklaşık 200 °C sıcaklığa sahip buhar boruları içerisinde geçirilerek vulkanizasyon işlemi sağlanır.

2.6.4.4 Sıvı ortam

Bisiklet iç lastikleri veya karmaşık şekilli parçaların ön şekillendirme yapılarak vulkanizasyon imkanı sağlayan bir sıvı ortamından geçirilir. Bu sıvı ortam;

- Glikol, silikon gibi yüksek kaynama noktasına sahip sıvılar
- Ergime ısısındaki metaller
- Sıcak hava veya buharla ısıtılmış cam bilyalardan oluşabilir.

2.6.4.5 Mikro dalga

U.H.F radyasyonu ile moleküller arasında sürtünme oluşturarak ısının yükselmesi sağlanan bu sistemde sıcaklık ve zaman etkisi ile vulkanizasyon işlemi gerçekleştirilmektedir. Bu yöntem polar molekül yapısına sahip malzemeler ile daha başarılı olmaktadır.

2.6.4.6 Hava fırınları

İçerisinde sıcak havanın bulunduğu hava fırınlarında ise genellikle film ve levha tipi kauçuk ürünlerin üretimi yapılmaktadır [3, 46].

2.6.4.7 Otoklav vulkanizasyonu

Kauçuk ürünlerin üretiminde kullanılan en eski pişirme sistemi otoklav vulkanizasyon sistemidir. Ön şekillendirmesi yapılmış pişmemiş kauçuklar istenilen son şekle sahip paslanmaz çelikten yapılmış maçalara takılarak otoklav makinalarının içerisinde buharla vulkanize edilmektedirler. Otoklav ile vulkanizasyon yöntemlerinde genellikle peroksitli ve kükürtlü pişirici sistemleri kullanılmaktadır.



(a)



(b)

Şekil 2. 17. Kauçuk hortum prosesinde kullanılan a) maçalar ve b) otoklav

Peroksitli vulkanizasyon sistemleri NR, IR, BR, CR, SBR, NBR, HNBR, CPE, VMQ, EPM, EPDM, FKM gibi kauçuk karışımlarının vulkanizasyonunda kullanılmaktadır. Peroksitli vulkanizasyon sisteminin avantajları ve dezavantajları Çizelge 2.4'de belirtilmiştir [48, 68, 72].

Çizelge 2. 5. Otoklav ile vulkanizasyon yönteminde peroksit pişirici sistemlerinin avantajları ve dezavantajları

Peroksitli Pişirici Sistemleri	
Avantajları	Dezavantajları
Formülasyon kolaylığı	Vulkanizasyon sürecinde oksijene duyarlılık
Karışımların daha uzun süreli stoklama imkanı	Düşük yırtılma ve kopma dayanımı

Çizelge 2. 6 (devam). Otoklav ile vulkanizasyon yönteminde peroksit pişirici sistemlerinin avantajları ve dezavantajları

Yüksek ısı dayanımı	Düşük aşınma direnci
Kalıcı deformasyon özelliklerinde artış	Fazla şişme
Yüksek sıcaklıkta hızlı deformasyon	Yüksek maliyet
Elektro-kimyasal direnç	Düşük sıcaklıklarda uzun vulkanizasyon süresi
Renk değiştirmeme ve kasmama özelliği	Sınırlı kimyasal kullanımı

3. DENEYSSEL ÇALIŞMA

Bu çalışma kapsamında peroksit EPDM kauçuk karışımının formülasyonunda yer alan bazı bileşenlerin kauçuğun mekanik özelliklerine etkileri incelenmiştir. Çalışma iki aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada farklı dien oranlarına sahip EPDM ham kauçukları kullanılarak dien oranının mekanik özellikler üzerine etkisi incelenmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında ise kauçukların vulkanizasyon sistemleri üzerinde etkili olan çapraz bağlayıcı ajanların (koajan) ve peroksit kimyasalın kauçuk karışımları içerisinde farklı oranlarda kullanılması sağlanmıştır. Kauçuk karışımları hazırlanırken kullanılan malzemelerin özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3. 1. Kullanılan malzemeler ve özellikleri

Malzeme	Özellikler
Polimer 1	Mooney viskozitesi: 55 ML (1+4) 125°C Etilen oranı: ağı. %66 ENB oranı: ağı. %4,6
Polimer 2	Mooney viskozitesi: 82 MU (1+8) 125°C Etilen oranı: ağı. %56 ENB oranı: ağı. %5,7
Polimer 3	Mooney viskozitesi: 47 ML (1+4) 125°C Etilen oranı: ağı. %56 ENB oranı: ağı. %8,1
Dolgu maddesi	CTAB yüzey alanı: 28 m ² /g Dökme yoğunluğu: 375 g/dm ³ FEF tipi karbon siyahı
Parafinik yağ	Yoğunluk: 0,88678 g/ml Kinematik viskozite: 92,54 cST
Aktivatör	MgO İçeriği: %74

Çizelge 3. 1 (devam). Kullanılan malzemeler ve özellikleri

Proses kolaylaştırıcı	Viskozite: 110-158 cST (98.9°C)
Antioksidan	2 2 4-trimethyl-1 2-dihydroquinoline polymerized Yoğunluk: 1,04 g/cm ³ (20°C)
Çapraz bağlayıcı ajan (Koajan)	Ethylene glycol dimethacrylate Yoğunluk: 1,25 g/cm ³ (20°C)
Peroksit	Di(ter-butylperoxyisopropyl)benzene Yoğunluk: 1,65 g/cm ³ (20°C)

3.1 Kauçuk Karışımı Hazırlama

Kauçuk karışımları hazırlanırken nihai ürünlerden beklenen performansı karşılayacak malzemeler kullanılmaktadır. Kullanılan bu malzemelerin karışım içerisindeki kullanım miktarları phr birimi ile ifade edilmektedir. Karışımlarda kullanılacak malzemelerin phr oranları belirlenerek kauçuk karışım formülasyonları oluşturulmaktadır. Oluşturulan bu formülasyonlara sahip karışımların hazırlama işlemi açık millerde gerçekleştirilmiştir. Dönen millerin arasına öncelikle EPDM kauçuk hammaddesi eklenmiş ve kauçuğun ezilmesi sağlanmıştır. Daha sonrasında kauçuğa karbon siyahı ve yağ ilave edilmiştir. Karbon siyahının kauçuk içerisinde homojen dağılımını sağlamak için karıştırma işlemi uzun tutulmuştur. Karışımın içerisine koruyucu ve aktivatör olarak kullanılan kimyasallar eklenmiştir. Son olarak pişirici kimyasallar ilave edilmiş ve homojenizasyon sağlanmıştır. Bu tez çalışması kapsamına hazırlanan kauçuk karışımların formülasyonu Çizelge 3.2’de yer almaktadır.

Çizelge 3. 2. Hazırlanan kauçuk karışımların formülasyonu

Karışım	EPDM 1	EPDM 2	EPDM 3	EPDM 4	EPDM 5	EPDM 6	EPDM 7	EPDM 8	EPDM 9
Polimer 1	100	-	-	-	-	-	-	-	-
Polimer 2	-	100	-	100	100	100	100	100	100
Polimer 3	-	-	100	-	-	-	-	-	-

Çizelge 3. 2 (devam). Hazırlanan kauçuk karışımların formülasyonu

Dolgu maddesi	130	130	130	130	130	130	130	130	130
Parafinik yağ	60	60	60	60	60	60	60	60	60
Aktivatör	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Proses kolaylaştırıcı	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Antioksidan	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Koajan	2	2	2	2	2	2	1	3	4
Peroksit	6,5	6,5	6,5	5	6	7	7	7	7

3.1.1 Reolojik özelliklerin ölçülmesi

Kauçuk hamurlarının vulkanizasyon sırasındaki reolojik özelliklerini belirlemek için Alpha Technologies marka reometre cihazı kullanılmıştır. Testler ISO 3417 standardına göre 185°C’de yapılmıştır [73]. Reometre testi ile ML, MH, ts2 ve t90 değerleri ölçülmüştür. Ölçülen değerlerden yola çıkarak kauçuk karışımlarının vulkanizasyon şartları ve sertlikleri hakkında bilgi sağlanmıştır.



Şekil 3. 1. Alpha Technologies marka reometre test cihazı

3.2 Test plakalarının hazırlanması

Hazırlanan deneme karışımlarının mekanik özelliklerinin belirlenebilmesi için optimum pişirme şartlarında ASTM D 3182 standardına göre test plakaları basılmıştır [74]. Test plakalarını Gibitre Instruments marka laboratuvar ölçekli kompresyon pres cihazında 185 °C’de 15 dk boyunca vulkanize edilmiştir. Plakalar 200x200x2 mm ölçülerinde hazırlanmıştır.



Şekil 3. 2 Gibitre Instruments marka laboratuvar ölçekli kompresyon pres cihazı

3.3 Malzeme Özelliklerinin Belirlenmesi

3.3.1 Sertlik ölçüm testi

Kauçuk karışımlarının sertlikleri Zwick Roel marka test cihazı kullanılarak IRHD (International Rubber Hardness Degree) test yöntemi ile ASTM D1415 standardına göre yapılmıştır [75]. Kauçuk malzemelerin sertliği, metal bir çubuk, bilya veya iğnenin batırılmasına karşı gösterdiği direnç ile ölçülmektedir. IRHD sertlik ölçüm yönteminin temelinde ölçüm için kullanılacak iğne kauçuk yüzeyi üzerine sıfırlanır ve belirli bir yük uygulanarak batırılır. İğnenin kauçuk malzeme içerisinde aldığı mesafe hesaplanarak sertlik ölçümü gerçekleştirilir.



Şekil 3. 3 Zwick Roell marka IRHD sertlik ölçüm cihazı

3.3.2 Çekme testi

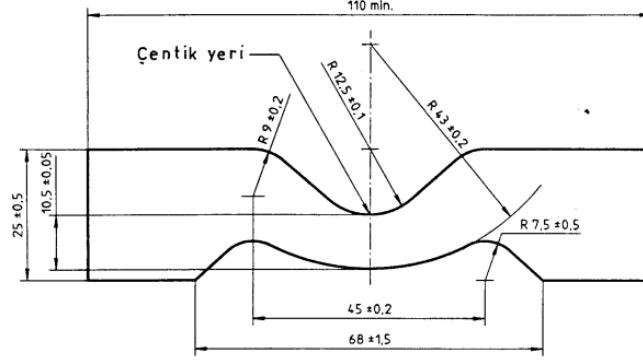
Çekme testi Zwick marka tensometre cihazı ile ISO 37 standardına göre yapılmıştır [76]. Hazırlanan kauçuk test plakaları üzerinden standard içerisinde belirtilen S1 tipine uygun numune kesilmiş ve kalınlıkları bir komparatör yardımı ile ölçülmüştür. Papyon tipinde kesilmiş test numuneleri iki çene ile cihaza bağlanmış ve 500 mm/dk çekme hızı ile test yapılmıştır. Tensometre cihazı sayesinde karışımların kopma dayanımı, uzama ve modül değerlerin hesaplanmıştır. Her bir karışım için 5 numune test edilerek ortalaması test sonucu olarak kaydedilmiştir.



Şekil 3. 4. Zwick marka tensometre cihazı

3.3.3 Yırtılma dayanımı testi

Belirli koşullar altında bir yırtığı başlatmak veya sürdürmek için gösterilen direncin bir ölçüsü olan yırtılma dayanımı Zwick marka tensometre cihazı ile yapılmıştır. ASTM D 624 Tip B standardına göre hazırlanan çentikli test numuneleri (Şekil 13) 500 mm/dk çekme hızı ile çekilerek yırtılma dayanımları ölçülmüştür [77].



Şekil 3. 5. 0,5 mm çentikli yırtılma test numunesi

3.3.4 Yaşlandırma sonrası malzeme özelliklerinin belirlenmesi

3.3.4.1 Kalıcı deformasyon

Kauçuk karışımlarının kalıcı deformasyon özellikleri PV3307 standardına göre ölçülmüştür [78]. Test plakalarından hazırlanan $2 \pm 0,3$ mm kalınlığında test numunelerinin ilk kalınlıkları komparatör ile ölçülmüştür. Ölçülen numuneler %25 oranında sıkıştırılarak 140 °C'de 72 saat ısı yaşlandırmaya işlemi uygulanmıştır. Yaşlandırma sonrasında numunelerin kalınlıkları tekrar ölçülerek % değişim oranları hesaplanmıştır. Her bir karışım için 6 adet numune test edilmiş ve ortalama değerler kalıcı deformasyon miktarı olarak alınmıştır.

3.3.4.2 Havada yaşlandırma işlemi

Havada yaşlandırma işlemi Binder marka etüvlerde ASTM D 573 standardına uygun şekilde yapılmıştır [79]. Hazırlanan test numuneler 150 °C'de 72 saat ve 140 °C 168 saat yaşlandırılmıştır. Yaşlandırma işlemi sonrasında çekme testi ve sertlik ölçümü yapılmıştır. Sertlik, kopma dayanımı ve uzama değerleri tabi halleri ile karşılaştırılmıştır.



Şekil 3. 6. Binder marka etüvler



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Reolojik Özelliklerin Değerlendirilmesi

Reolojik özellikler kauçuk karışımlarının vulkanizasyon ve proses edilme şartlarının belirlenmesi hakkında bilgi vermektedir. Çalışma kapsamında hazırlanan kauçuk karışımlarının reometre parametreleri 185 °C’de ölçülmüştür. Kauçuk karışımlarının reometre test sonuçları Çizelge 4.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 4. 1. Kauçuk karışımlarının reometre parametreleri

Karışımlar	M_L (dNm)	M_H (dNm)	ts₂ (mm:ss)	t₉₀ (mm:ss)
EPDM 1	0,85	11,42	0:47	2:22
EPDM 2	1,08	11,40	0:44	2:19
EPDM 3	0,78	12,70	0:43	2:22
EPDM 4	1,19	9,83	0:53	2:29
EPDM 5	1,23	10,87	0:49	2:26
EPDM 6	1,16	11,95	0:43	2:19
EPDM 7	1,29	10,94	0:39	2:16
EPDM 8	1,27	12,92	0:47	2:31
EPDM 9	1,23	12,16	0:49	2:33

Minimum tork (M_L) değeri testin yapıldığı sıcaklıktaki minimum viskoziteyi göstermektedir. Bu noktada vulkanizasyon henüz başlamamıştır. Bu değer kauçuğun karışımının proses sırasındaki hamur sertliği ve yoğunluğu hakkında bilgi vermektedir. Kauçuk karışımlarında kullanılan kauçuk tipine ve kimyasal maddelere bağlı olarak M_L değeri değişmektedir [80]. Yapılan çalışma sonucunda dien ve peroksit oranındaki artışa bağlı olarak M_L değerinde sistematik bir değişikliğin olmadığı tespit edilmiştir. Kullanılan koajan miktarı artıkça M_L değerinin ise azaldığı görülmüştür.

Vulkanizasyonun ilk başladığı nokta scorch olarak adlandırılır. Scorch süresi (t_{s2}) vulkanizasyonun başlaması için geçen süreyi ifade etmektedir. Bu sürenin kısa olması vulkanizasyonun erken başlamasına neden olur. Bu durum sonucunda yüzey pürüzlülüğü ve şekil stabilitesini koruyamama gibi problemlere oluşur [80]. Ayrıca scorch süresinin kısa olması ürünün vulkanizasyonunun tamamlanmadan vulkanizasyon hattından çıkması gibi problemlere neden olur. Kauçuk sektöründe istenen hızlı ve güvenli vulkanizasyon olduğundan, scorch süresinin uzun, optimum vulkanizasyon süresinin ise kısa olması istenir. Çalışmada dien ve peroksit oranı artıkça EPDM kauçuk karışımlarının scorch sürelerinin azaldığı, koajan miktarı artıkça ise scorch süresinin arttığı tespit edilmiştir.

Vulkanizasyonun %100 oranında tamamlandığı andaki viskozite değeri maksimum tork (M_H) ile ifade edilir. Bu değer polimer tipine, çapraz bağ türüne, çapraz bağ yoğunluğuna ve karışımın yoğunluğuna bağlı olarak değişmektedir [80]. Kullanılan EPDM polimerinin dien oranına göre M_H değerinde sistematik bir değişim görülmemektedir. Kauçuk karışımlarında kullanılan peroksit miktarı artıkça M_H değeri de artış göstermiştir. Bu artış peroksit oranına bağlı olarak çapraz bağlanma miktarının değişiminden kaynaklanabilir.

Optimum vulkanizasyon süresi (t_{90}) M_H değerine ulaşmak için geçen sürenin %90'ı olarak tanımlanmaktadır. Ürünün vulkanizasyonu için gerekli sürenin belirlenmesi açısından önemlidir. Çalışmada kullanılan EPDM kauçuk hammaddelerinin dien oranlarının t_{90} değerinde belirgin bir şekilde etkisi olmadığı görülmektedir. Kauçuk karışımlarının içerisinde kullanılan peroksit miktarı artıkça hızlı çapraz bağlanma gerçekleştiği için t_{90} değeri bu artışa bağlı olarak azalmakta yani hızlı vulkanizasyon gerçekleşmektedir. Karışımlarda kullanılan ve vulkanizasyon prosesinde etkili olan

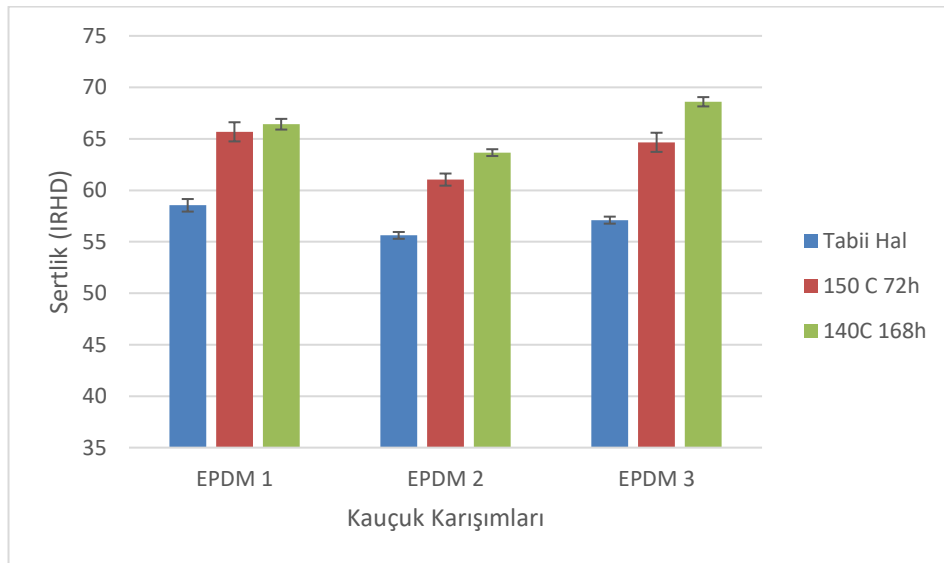
koajan kimyasallarının oranı yükseldikçe çapraz bağ yoğunluğu artmaktadır. Çapraz bağ yoğunluğunun artması nedeniyle vulkanizasyon süresi uzadığından t_{90} değeri de artmaktadır.

4.2 Mekanik Özelliklerin Değerlendirilmesi

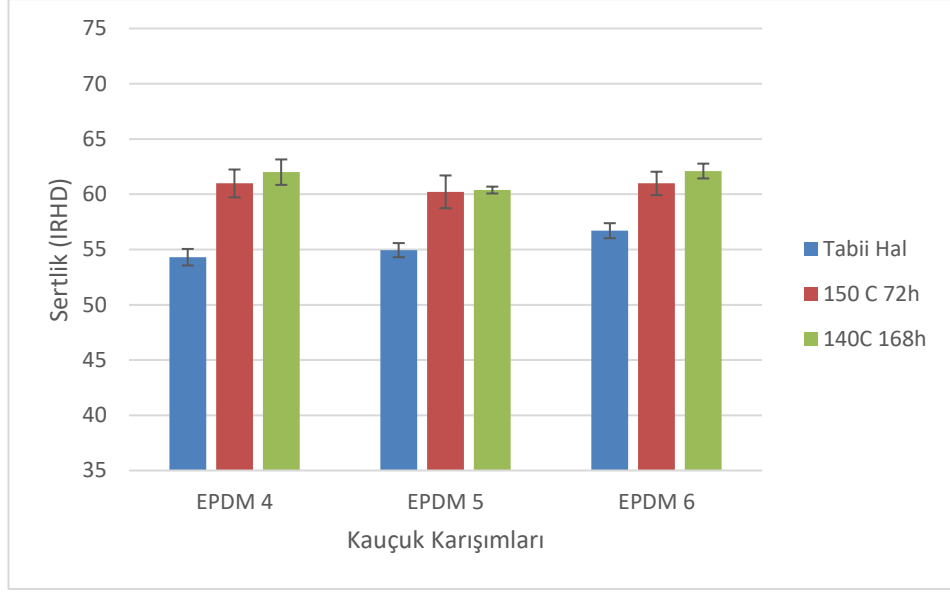
Çalışma kapsamında hazırlanan kauçuk karışımlarının mekanik özellikleri kompresyon pres de hazırlanan test plakları üzerinden incelenmiştir. Kauçuk karışımlarının sahip olduğu dien oranının, peroksit ve koajan miktarının sertlik, çekme mukavemeti, kopma uzaması, %100 uzama değeri, yırtılma dayanımı ve kalıcı deformasyon miktarlarına etkisi gözlemlenmiştir. Ayrıca test numuneleri 72 h 150°C ve 168 h 140°C yaşlandırıldıktan sonra sertlik ve çekme testi tekrarlanmıştır.

4.2.1 Sertlik sonuçlarının değerlendirilmesi

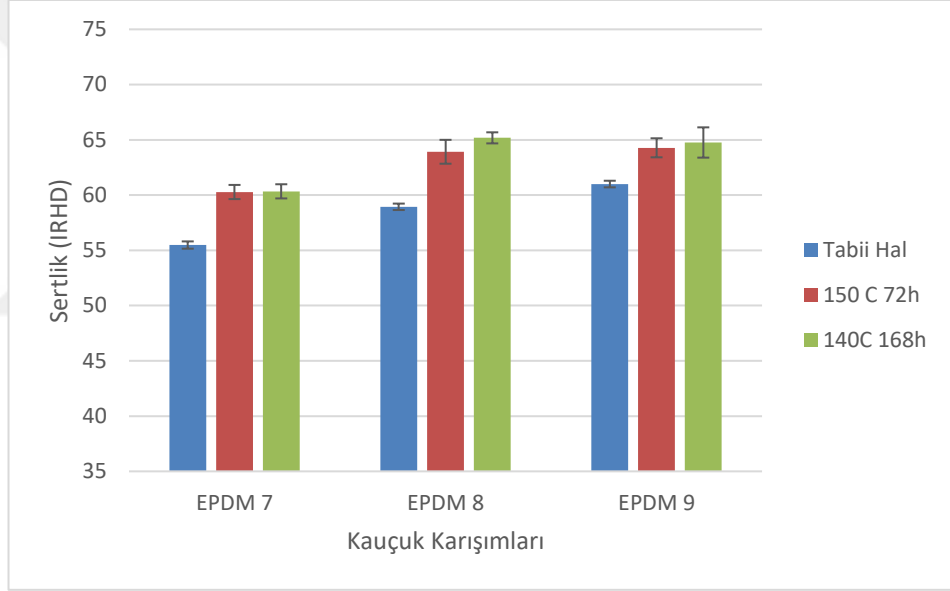
Kauçuk karışımlarının sertlik ölçümleri tabii hal ve yaşlandırma sonrasındaki değerleri karşılaştırılmalı olarak Şekil 4.1’de verilmiştir. Kauçukların sertlik miktarlarına bağlı olarak elastik özellikleri değişmektedir [81]. Farklı dien oranına sahip karışımlar incelendiğinde en yüksek dien oranına sahip EPDM 3 karışımının havada yaşlandırma sonrasındaki sertlik değişiminin en yüksek olduğu görülmüştür. Yapılan çalışmalarda çapraz bağ yoğunluğunun sertlik değerini yükselttiği tespit edilmiştir [82]. Çapraz bağ yoğunluğunu arttırmak için kullanılan koajanların karışım içerisindeki oranı arttıkça sertlik artışına sebep olduğu, peroksit miktarının ise kauçukların sertlik değişiminde belirgin bir etkisi olmadığı görülmektedir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4. 1. a) Dien oranının, b) peroksit ve c) koajan miktarının EPDM kauçuk karışımların sertliğine etkisi

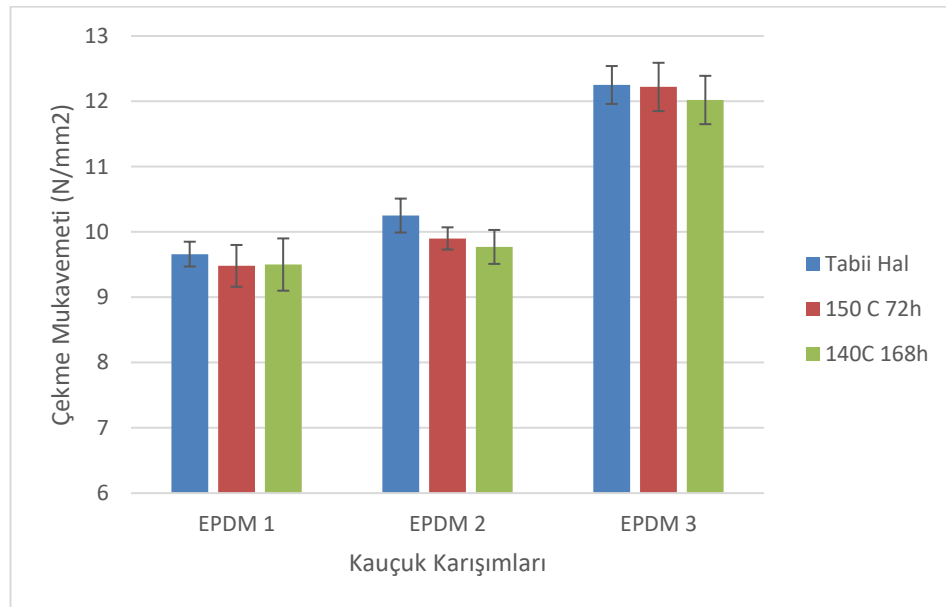
4.2.2 Çekme testi sonuçlarının değerlendirilmesi

Çalışma kapsamında hazırlanan farklı dien oranlarına, peroksit ve koajan miktarına sahip karışımların çekme testi tabii halde, 150°C'de 72h ve 140°C'de 168h yaşlandırma sonrasında yapılmıştır.

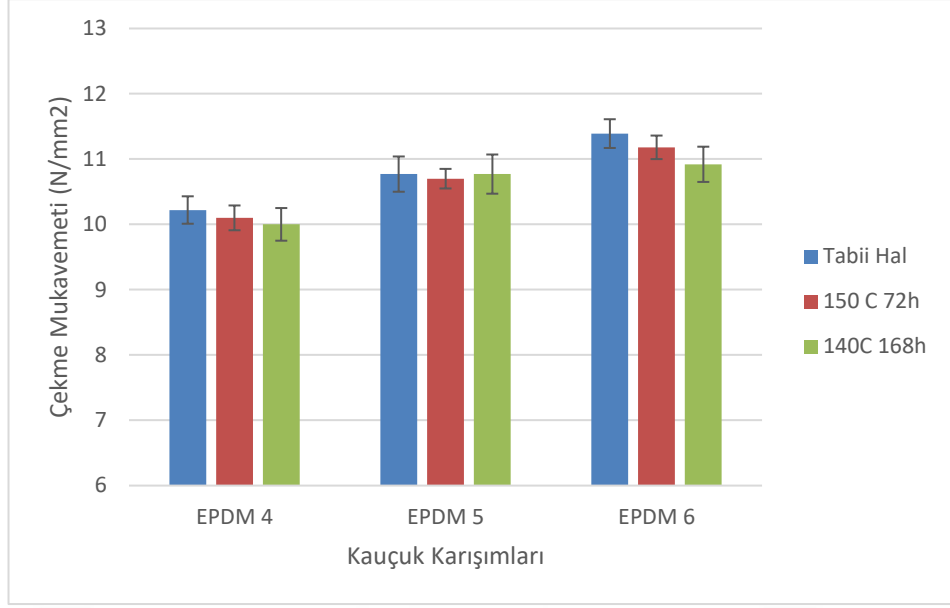
4.2.2.1 Çekme mukavemeti

Kauçuk karışımlarının çekme mukavemeti değerleri karşılaştırılmalı olarak Şekil 4.2’de verilmiştir. Dien miktarının en yüksek olduğu EPDM 3 karışımının çekme mukavemetinin yüksek olduğu görülmektedir. Peroksit ile vulkanizasyon sisteminin kullanıldığı karışımlarda peroksit ve koajan oranının optimum orana kadar artırılmasıyla çapraz bağ yoğunluğunu artırılabilir. Bu durum kauçukların çekme mukavemetini belirli bir seviyeye kadar artmasını sağlamaktadır [83]. Peroksit ve koajan miktarlarının EPDM kauçuğa etkisi incelendiğinde çekme mukavemetinde arttığı görülmektedir.

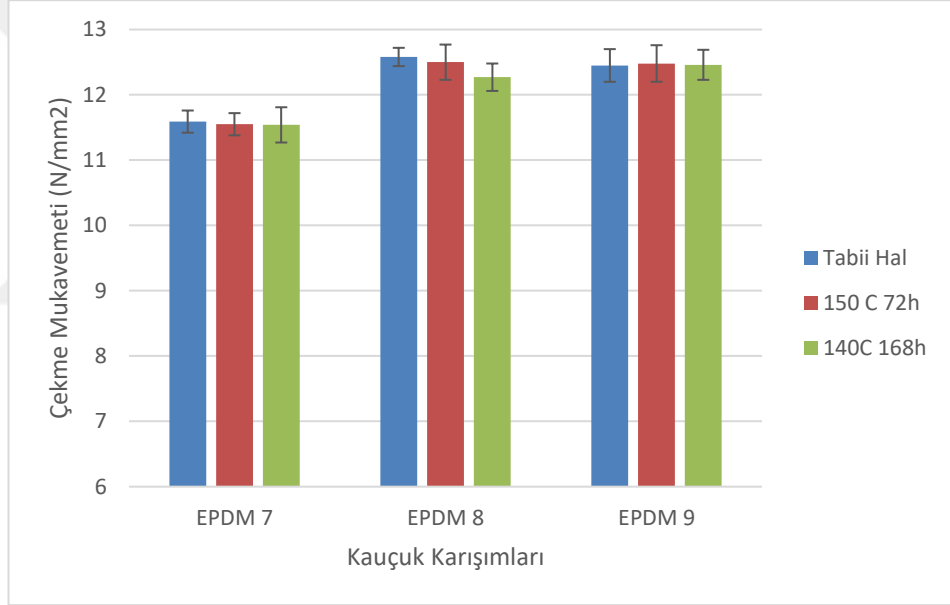
Kauçuk malzemelerin endüstriyel alanlarda kullanılması öncesinde belirlenmiş bazı testleri uygulanması istenmektedir. Test sonuçları, belirlenmiş uluslararası standartların belirlediği sınırlara uygun olması gerekmektedir. Bu test sonuçlarının kabul kriterleri malzemenin kullanım alanına göre değişiklik göstermektedir. Ancak ortalama olarak kauçukların yaşlandırma sonrasındaki çekme mukavemetinde en fazla %25 oranında azalma kabul edilmektedir [80, 84]. Yapılan bu çalışma sonucunda ise yaşlanma sonrasında çekme mukavemetinde belirgin bir değişim görülmemiştir.



(a)



(b)



(c)

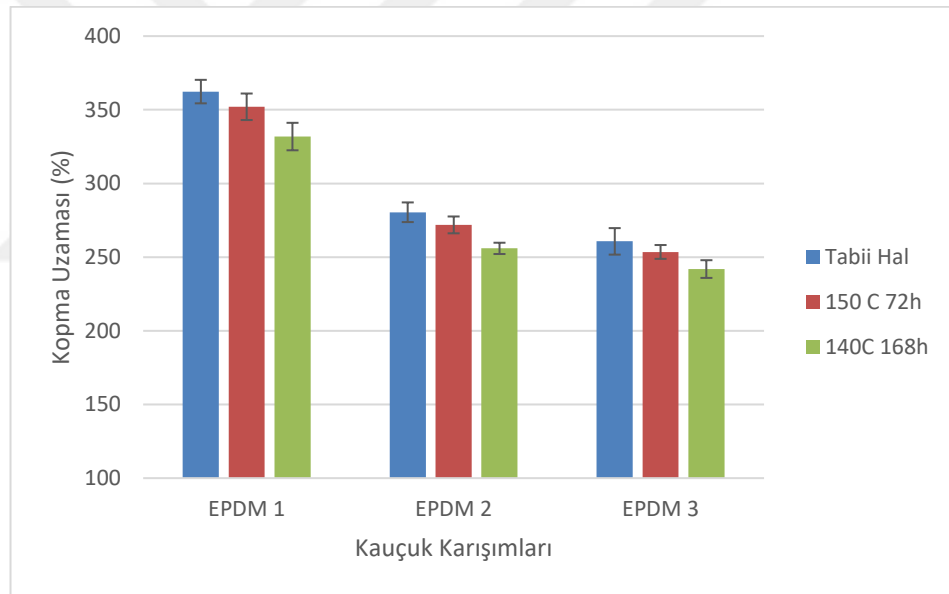
Şekil 4. 2. a) Dien oranının, b) peroksit ve c) koajan miktarının EPDM kauçuk karışımların çekme mukavemetine etkisi

4.2.2.2 Kopma uzaması

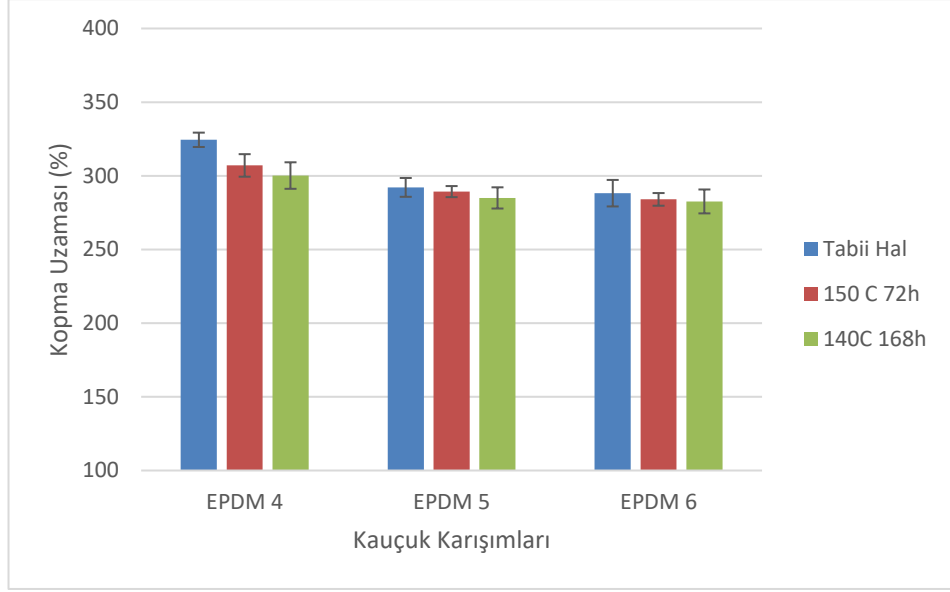
Kopma uzama değeri, elastomer malzemenin kopma anında ilk boyuna oranla uzama miktarı olarak ifade edilir. Kauçukların uzama miktarlarının minimum %200 olması istenmektedir [80]. Yapılan çalışmada EPDM içerisinde dien miktarı artış gösterdikçe kopma uzama değerlerinde ciddi bir azalma görülmüştür. Peroksit ve koajan oranının EPDM kauçukların kopma uzamalarına olan etkisi incelendiğinde ise kullanılan

miktar artkça kopma uzamasında azalma görülmüştür. Bunun nedeni kullanılan vulkanizasyon kimyasallarındaki artış ile çapraz bağ yoğunluğu arttığından kauçuğun elastik özelliklerinin azalmasına sebep olmasından kaynaklanabilir. Genel olarak daha az çapraz bağ yoğunluğuna sahip kauçukların uzama değeri, daha yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip kauçuklara göre yüksektir [84].

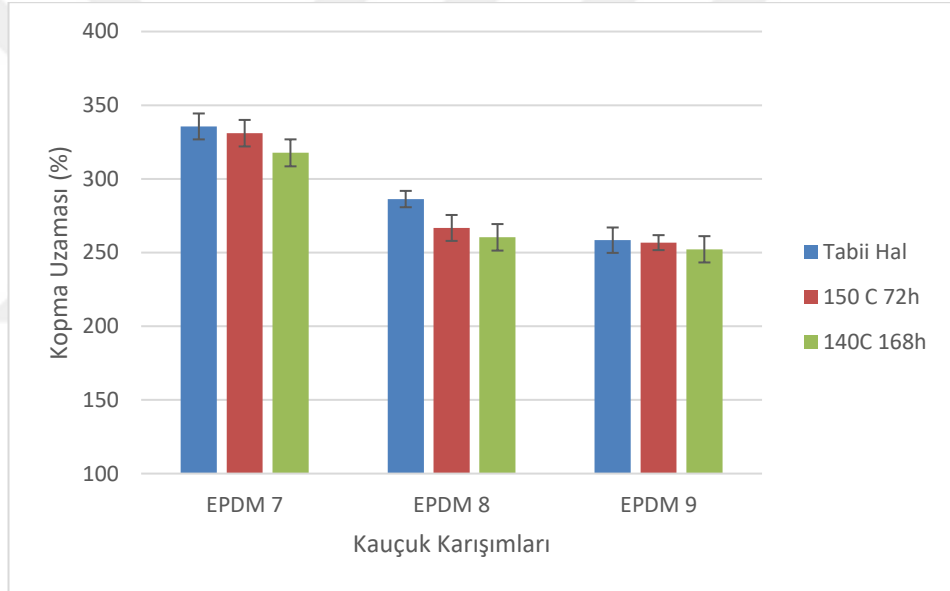
Havada yaşlandırma sonrasında prosesinde kauçukların çapraz bağlanması devam edebilir. Sıcaklık, maruz kalma süresi ve çevresel koşullar kauçukların bozunmasına ve buna bağlı olarak mekanik özelliklerini olumsuz olarak etkileyebilmektedir. Belirlenen uluslararası standartlara göre kauçukların kopma uzamasındaki değışimin kabul edilebilir oranı ortalama olarak en fazla %50'dir [80, 84]. Kauçuk karışımların yaşlandırma prosesi sonrasındaki değışimleri incelendiğinde kabul edilebilir seviyede oldukları görülmüştür.



(a)



(b)



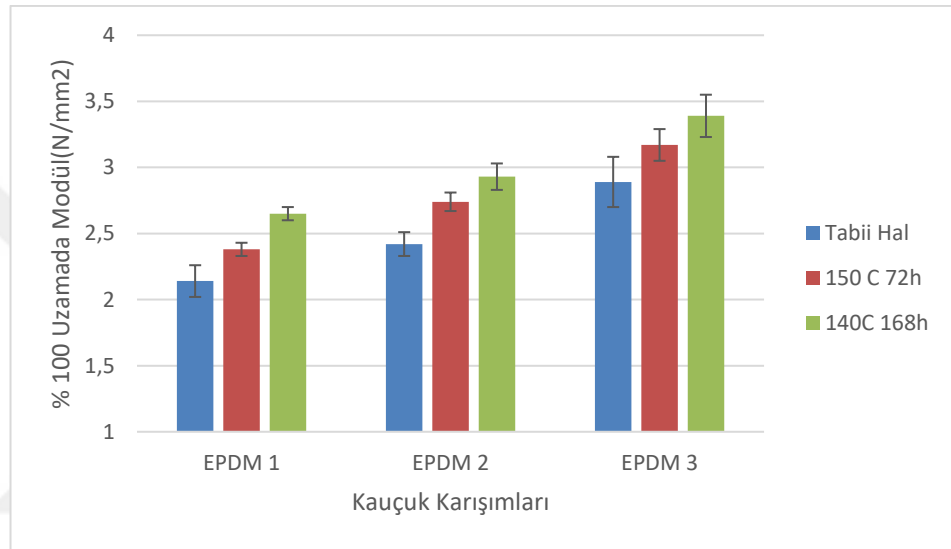
(c)

Şekil 4. 3. a) Dien oranının, b) peroksit ve c) koajan miktarının EPDM kauçuk karışımların kopma uzamasına etkisi

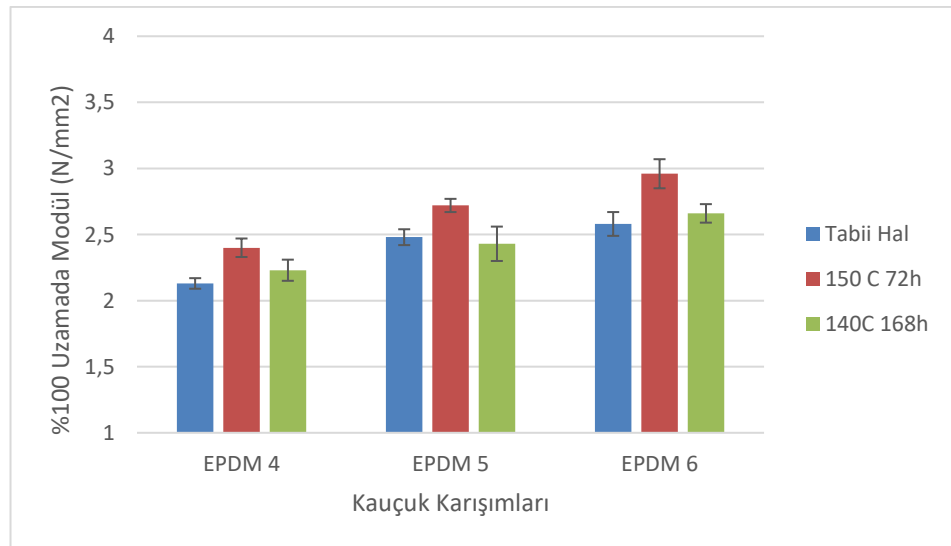
4.2.2.3 %100 uzamada modül değeri

Çekme testi sonucunda ölçülen %100 uzamada modül değeri malzemenin kuvvet altındaki elastik şekil değiştirmesinin bir ölçüsüdür. Vulkanizasyon esnasında bağ oluşumu arttıkça kauçukların sertlikleri artmakta ve elastik özellikleri azalmaktadır. Bu değişime bağlı olarak %100 uzama modülü de artmaktadır [23, 80, 84]. Yapılan çalışmada dien oranı arttıkça %100 modülünün arttığı görülmektedir. Bu artış dienin kimyasal yapısında bulunan çift bağlardan kaynaklanmasına yorumlanabilir. Dienin

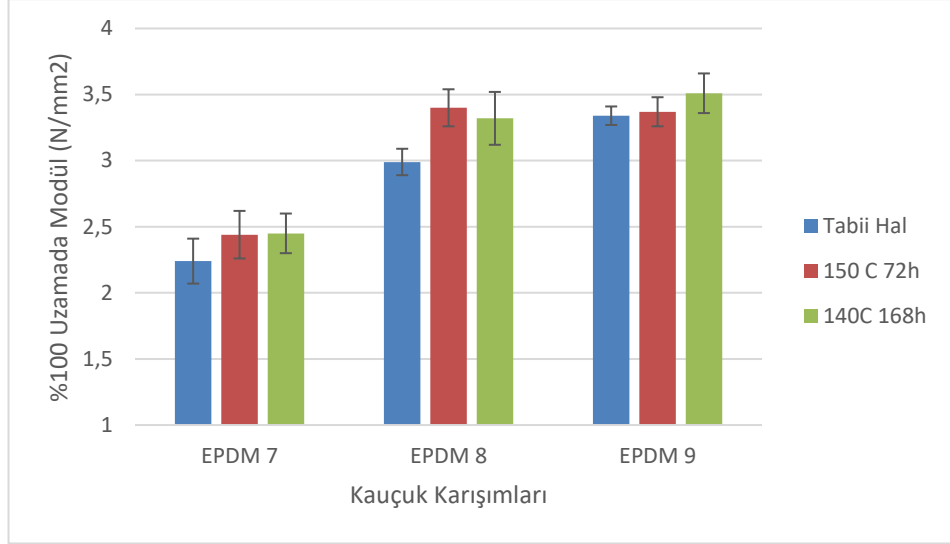
miktarı artıkça yapıda bulunan çift bağlar ile daha yüksek oranda çapraz bağlar oluşabilir ve böylece bağ yoğunluğu artabilir. Havada yaşlanma sonrasında modül değerindeki artış da çapraz bağlanma yoğunluğunun artmasından kaynaklanabilir. Sıcaklığa bağlı olarak çapraz bağ oluşumu devam edebilir ve modül değerini yükseltebilir. Şekil 4.4 incelendiğinde koajan miktarının artması %100 uzama modülünü ciddi anlamda arttırdığı görülmektedir. Koajan kimyasallarının peroksit sistemlerinde çapraz bağ yoğunluğunu arttırılmak için kullanılması bulunan sonuçları doğrudur niteliktedir.



(a)



(b)

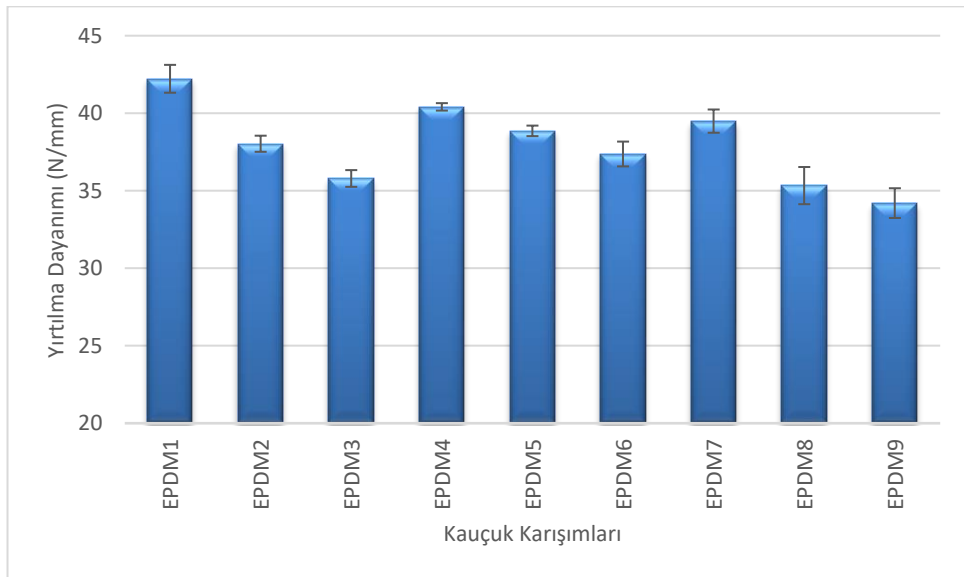


(c)

Şekil 4. 4. a) Dien oranının, b) peroksit ve c) koajan miktarının EPDM kauçuk karışımlarının %100 uzama modül değerine etkisi

4.2.3 Yırtılma dayanımı sonuçlarının değerlendirilmesi

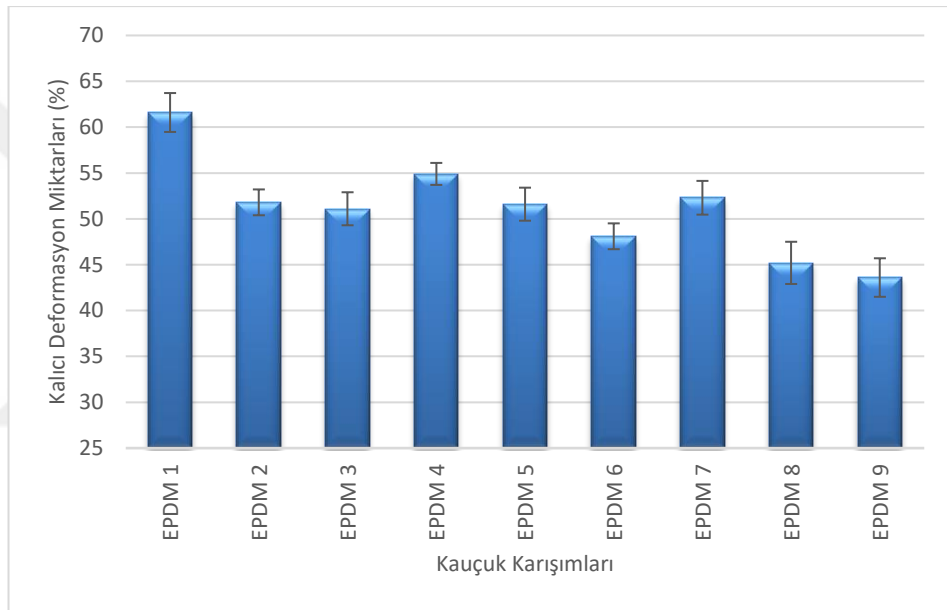
Kauçuk karışımlarının yırtılma dayanımlarına ait sonuçlar Şekil 4.5’de karşılaştırılmalı olarak belirtilmiştir. Test sonuçları incelendiğinde dien oranındaki yükselmeye bağlı olarak kauçuk karışımlarının yırtılma dayanımları düşmüştür. Peroksit ve koajan miktarındaki artış da yırtılma dayanımını düşürmektedir. Yırtılma dayanımındaki azalmanın nedeni kauçuk karışımlarındaki sertlik artışının sonucu olarak yorumlanabilir [83]. Sertlik ölçümleri incelendiğinde tespit edilen sonuç doğrulanmaktadır.



Şekil 4. 5. EPDM kauçuk karışımlarının yırtılma dayanımı sonuçları

4.2.4 Kalıcı deformasyon sonuçlarının değerlendirilmesi

Kalıcı deformasyon, elastomer malzemelere uygulanan yükün ortadan kaldırılması sonrasında eski haline dönebilme yeteneğinin bir ölçüsüdür. Kauçuk ürünlerde kalıcı deformasyon miktarlarının düşük olması istenen bir özelliktir [80]. Şekil4.6'da çalışma da yapılan deneme karışımlarının kalıcı deformasyon miktarları karşılaştırılmıştır. EPDM hammaddeleri içerisinde yer alan dien miktarı düşük olduğunda kalıcı deformasyon oranının yüksek olduğu ve kauçuk karışımı içerisindeki peroksit ve koajan oranındaki artış sonucunda ise kalıcı deformasyon miktarında azalma olduğu görülmektedir.



Şekil 4. 6. EPDM kauçuk karışımlarının kalıcı deformasyon miktarları

5. SONUÇLAR

Sunulan tez kapsamında peroksit sistemli EPDM kauçuk karışımlarının üretimi gerçekleştirilmiştir. Çalışma k iki aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında kauçuk karışımlarında farklı dien oranlarına sahip EPDM ham kauçukları kullanılmıştır. İkinci aşamasında ise dien oranı sabit tutulmuş olup karışımların vulkanizasyon prosesinde etkili olan koajan ve peroksit kimyasallarının miktarı değiştirilmiştir. Hazırlanan karışımların mekanik özellikleri karşılaştırılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Çalışmada öncelikle hazırlanan karışımların öncelikle reolojik özellikleri incelenmiştir.
- Proses esnasında kauçuk hamurunun sertliği ve yoğunluğu hakkında bilgi veren M_L değerinin dien ve peroksit oranlarındaki artışa bağlı olarak sistematik bir değişiklik göstermediği ancak koajan miktarı arttıkça M_L değerinin azaldığı görülmüştür.
- Vulkanizasyonun başlaması için geçen süreyi ifade eden t_{S2} değerinin dien ve peroksit oranındaki artışa bağlı olarak azaldığı, koajan oranındaki artış ile ise arttığı görülmüştür.
- Vulkanizasyonun tamamlandığı andaki viskozitesini gösteren M_H değerinin dien ve koajan oranına bağlı olarak sistematik bir değişim göstermediği, ancak peroksit oranındaki yükselmeye bağlı olarak arttığı görülmüştür.
- Optimum vulkanizasyon süresi olan t_{90} değerinin dien oranına bağlı olarak belirgin bir etkisi olmadığı, peroksit oranındaki artışa bağlı olarak bu sürenin kısaldığı, ancak koajan miktarındaki yükselmeye bağlı olarak sürenin uzadığı görülmüştür.
- Kauçuk karışımları ile test plakaları oluşturulmuştur. Bu test plakaları üzerinden sertlik, çekme, yırtılma dayanımı ve kalıcı deformasyon testleri yapılmıştır. Sertlik ve çekme testi hava da yaşlandırma işleminden sonra tekrarlanmış ve sonuçları karşılaştırılmıştır.

- Dien oranının sertlik üzerine etkisi incelendiğinde, yüksek dien oranına sahip karışımın yaşlandırma sonrasında sertlik değişiminin yüksek olduğu görülmüştür. Peroksit miktarının kauçukların sertliğinde belirgin bir etkisi olmadığı, ancak koajan miktarı yükseldikçe sertliğin arttığı tespit edilmiştir.
- Kauçuk numunelere yapılan çekme testi sonucunda EPDM kauçuk karışımlarındaki dien oranı, peroksit ve koajan miktarı artıkça çekme mukavemetinin ve %100 uzamada modül değerlerinin yükseldiği ancak kopma uzaması değerlerinin azaldığı görülmüştür.
- Kauçuk karışımlarının yırtılma dayanımının dien oranındaki ve peroksit ile koajan miktarlarındaki artışa bağlı olarak azaldığı tespit edilmiştir.
- Kauçuk numunelerin kalıcı deformasyon miktarları incelendiğinde dien oranındaki ve peroksit ile koajan miktarındaki yükselmeye bağlı olarak deformasyon miktarlarının azaldığı görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] **Coran, A. Y. ve Patel, R.** (1980). Rubber-Thermoplastic Compositions - 1. Epdm-Polypropylene Thermoplastic Vulcanizates., in *Rubber Chem. Technol.* **53**.
- [2] **Bhowmick A. (1994).** *Rubber Products Manufacturing Technology*, in *Rubber Prod. Manuf. Technol.*, MARCEL DEKKER, INC., NewYork.
- [3] **Vijayaram, T. R.** (2009). A technical review on rubber, *Int. J. Des. Manuf. Technol.* **3**, 20.
- [4] **Smith, W.** (1986). Principles of materials science and engineering.
- [5] **Savran, M.** (1988). Elastomer Teknolojisi I., in *Kauçuk Derneği Yayınları*, İstanbul.
- [6] **Yüksel, H. T. ve Vahapoğlu V.** (2006). EPDM Sentetik Kauçuğu, in *Proceedings 11 th Int. Mater. Symp.*, Denizli, Türkiye.
- [7] **Mehmet, S.** (2012). *Polimer Kimyası*, 6th ed., Gazi Kitabevi, Ankara.
- [8] **Koltzenburg, S., Maskos, M. ve Nuyken O.** (2017). *Polymer Chemistry*, Springer, Berlin.
- [9] **Kor Dayıoğlu, A. (2018).** Vulkanizasyon Parametrelerinin Doğal Kauçukların Çapraz Bağ Yoğunluğu ve Malzeme Ömrü Üzerindeki Etkinin İncelenmesi, Bursa Teknik Üniversitesi, Bursa.
- [10] **Sastri, V. R. (2014).** Materials Used in Medical Devices, *Plast. Med. Devices*, 19.
- [11] **Ibeh, C. C. (2011).** *Thermoplastic Materials: Properties, Manufacturing Methods, and Applications.*, CRC Press.
- [12] **Marşoğlu, M. (1986).** *Plastik Malzemeler*, Arpaz Matbaacılık Tesisleri, İstanbul.
- [13] **Qiao, Y. ve Salviato, M. (2019).** Strength and cohesive behavior of thermoset polymers at the microscale: A size-effect study, *Eng. Fract. Mech.* **213**, 100.

- [14] **Kurtman, Ş. ve Göktaş, G.** (2006).Termoplastik Elastomerler, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi.
- [15] **Tepebağ, B.** (2007). Akselatörlerin Vulkanizasyon Üzerine Etkisi, İnönü Üniversitesi.
- [16] **Coran, A. Y.** (2013). Vulcanization. The Science and Technology of Rubber, 337.
- [17] **Akyüz, S.** (2020). Tabii Kauçuk (NR) / Stiren Bütadien Kauçuk (SBR) Esaslı Burçların Üretimi Ve Test Yöntemleri, Bursa Teknik Üniversitesi.
- [18] **Callister, W. D. ve Rethwisch, D.** (2012). Fundamentals of Material Science and Engineering, *New Jersey John Wiley Sons*.
- [19] **Luo, K., Zheng, W., Zhao, X., Wang, X. ve Wu, S.** (2018). Effects of antioxidant functionalized silica on reinforcement and anti-aging for solution-polymerized styrene butadiene rubber: Experimental and molecular simulation study, *Mater. Des.* **154**, Elsevier Ltd, 312.
- [20] Elastomer Teknolojisi 2, in *Kauçuk Derneği Yayınları*, İstanbul, (2001).
- [21] **Kohjiya, S., Tosaka, M., Furutani, M., Ikeda, Y., Toki S., ve Hsiao, B. S.** (2007). Role of stearic acid in the strain-induced crystallization of crosslinked natural rubber and synthetic cis-1,4-polyisoprene, *Polymer (Guildf)*. **48**, 3801.
- [22] **Ramesan, M. ve Alex, R.** (2000). Dichlorocarbene Modified SBR: Vulcanization Behaviour And Physical Properties, *KGK. Kautschuk, Gummi, Kunststoffe*, **53(10)**, 596.
- [23] **Öztürk, E.** (2008). Farklı Kauçuk Karışımlarının Vulkanizasyonuna Hızlandırıcıların Etkisi,” Sakarya Üniversitesi.
- [24] **Lehrle, R. S. ve Willis, S.L.** (1997). Modification of natural rubber: A study to assess the effect of vinyl acetate on the efficiency of grafting methyl methacrylate on rubber in latex form, in the presence of azo-bis-isobutyronitrile, *Polymer (Guildf)*. **38**, 5937.
- [25] **Bedel, F. N., Kalemtaş A., Kara M. ve Güler E.** (2020). Etilen Propilen Dien Terpolimerlerde İnorganik Dolgu Maddelerinin Kullanımı, *Plast. ve Ambal. Teknolojisi* **260**, 67.
- [26] **V. de C. J. F. Baldwin F.P, Borzel P., Cohen C.A., Makowski H.S.** (1970). The Influence of Residual Olefin Structure on EPDM Vulcanizat,on, *Rubber Chem. Technol.* **43**, 522.

- [27] **Dikland, H. G.** (1993). Coagents in Peroxide Vulcanizations of EP(D)M Rubber,” Universiteit Twente.
- [28] **Babbitt, R. O.** (1978). *The Vanderbilt rubber handbook*, RT Vanderbilt Company.
- [29] **Simpson, R. B.** (2002). *Rubbers in Rubber Basics*, 1st ed., Rapra Technology Ltd., Shropshire, United Kingdom.
- [30] **Nabil, H., Ismail, H.ve Azura, A.R.** (2013). Compounding, mechanical and morphological properties of carbon-black-filled natural rubber/recycled ethylene-propylene-diene-monomer (NR/R-EPDM) blends, *Polym. Test.* **32**, Elsevier, 385.
- [31] **Özdemir, T.** (2008). Gamma irradiation degradation/modification of 5-ethylidene 2-norbornene (ENB)-based ethylene propylene diene rubber (EPDM) depending on ENB content of EPDM and type/content of peroxides used in vulcanization, *Radiat. Phys. Chem.* **77**, 787.
- [32] **Perejón, A., Sánchez-Jiménez, P.E, Gil-González, E., Pérez-Maqueda, L.A ve Criado, J.M.** (2013). Pyrolysis kinetics of ethylene-propylene (EPM) and ethylene-propylene-diene (EPDM), *Polym. Degrad. Stab.* **98**, Elsevier Ltd,1571.
- [33] **Bateman, L.** (1963). *The Chemistry and Physics of Rubber-Like Substances*,” *London Maclaren % Sons*.
- [34] **Sirqueira, A. S. ve Soares, B.G.** (2003). The effect of mercapto- and thioacetate-modified EPDM on the curing parameters and mechanical properties of natural rubber/EPDM blends, *Eur. Polym. J.* **39**, 2283.
- [35] **C. NP.,** (1990). *Principles and Methodology of Product Testing in Product Design and Testing of Polymeric Materials*, *CRP Press*, 1.
- [36] **Deghaidy, F. S.** (2000). Effect of Carbon fiber on the Physico-Chemical Properties of Conductive Butyl-Rubber Composite,” *Egypt J. Solids* **23**, 167.
- [37] **Waddell, W. H. ve Evans, L.R.** (1996). Use of nonblack fillers in tire compounds,” in *Rubber Chem. Technol.* **69**.
- [38] **Edge, M. Allen, N.S., Gonzalez-Sanchez, R., Liauw, C. M., Read S. J. ve Whitehouse, R.B.** (1999). Influence of cure and carbon black on the high temperature oxidation of natural rubber. I. Correlation of physico-chemical changes,” *Polym. Degrad. Stab.* **64**,197.
- [39] **Park, S. J., Seo M. K. ve Nah, C.** (2005). Influence of surface characteristics of carbon blacks on cure and mechanical behaviors of rubber matrix

compoundings, *J. Colloid Interface Sci.* **291**, 229.

- [40] **Fan, Y., Fowler, G.D. ve Zhao, M.** (2020). *The past, present and future of carbon black as a rubber reinforcing filler – A review*, in *J. Clean. Prod.* **247**, Elsevier B.V.
- [41] **Semaan, M. E., Quarles, C. A. ve Nikiel, L.**(2002). Carbon Black and silica as reinforcers of rubber polymers: Doppler broadening spectroscopy results,” *Polym. Degrad. Stab.* **75**, 259.
- [42] **Basfar, A., Abdel-Aziz M. ve Mofti, S.** (2002). Influence of different curing systems on the physico-mechanical properties and stability of SBR and NR rubbers, *Radiat. Phys. Chem.* **63**, 81.
- [43] **Arroyo, M., López-Manchado, M.A. ve Herrero, B.** (2003). Organomontmorillonite as substitute of carbon black in natural rubber compounds,” *Polymer (Guildf)*. **44**, 2447.
- [44] **Yang, Z., Peng, H., Wang, W. ve Liu, T.**(2010). Crystallization behavior of poly(ϵ -caprolactone)/layered double hydroxide nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.* **116**, 2658.
- [45] **Mat, C., Ismail H. ve Othman, N.** (2017). Curing characteristics and mechanical and aging properties of ethylene propylene diene monomer/calcium carbonate/bentonite hybrid composites, *J. Elastomers Plast.* **49**, 397.
- [46] **Hertz, D. L.** (1984). Theory & Practice of Vulcanization., *Elastomerics* **116**, 17.
- [47] **Rackaitis, M. ve Graves, D.F.** (2017). Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology, *Handb. Ind. Chem. Biotechnol.*
- [48] **Han, T., Wu, S., Pi Shan, C.L. ve Thakur, V.** (2019). Development of high temperature resistant coolant hose compounds with EPDM, *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe* **72**, 46.
- [49] **Kruželák, J., Sýkora, R. ve Hudec, I.** (2017). Vulcanization of rubber compounds with peroxide curing systems, *Rubber Chem. Technol.* **90**, 60.
- [50] **Akiba, M. ve Hashim, A.S.** (1997). Vulcanization and crosslinking in elastomers,” *Prog. Polym. Sci.* **22**, 475.
- [51] **Harper, C. A.** (2006). *Handbook of Plastics Technologies: The Complete Guide to Properties and Performance.*, McGraw-Hill Education.
- [52] **Dluzneski, P.R.** (2001). Peroxide vulcanization of elastomers, *Rubber Chem.*

Technol. **74**, 451.

- [53] **Henning, S. K. ve Boye, W.M.** (2009). Fundamentals of curing elastomers with peroxides and coagents II: understanding the relationship between coagent and elastomer, *Rubber World* **240(2)**,31.
- [54] **Kruželák, J., Kvasničáková, A., Dosoudil, R., Tomanová, K., Hudec, I. ve Vilčáková, J.** (2021). Sulfur and peroxide curing of rubber magnetic composites with the application of zinc methacrylate, *J. Elastomers Plast.* **53**, 123.
- [55] **Zurina, M., Ismail, H. ve Ratnam, C.T.** (2008). The effect of HVA-2 on properties of irradiated epoxidized natural rubber (ENR-50), ethylene vinyl acetate (EVA), and ENR-50/EVA blend, *Polym. Test.* **27**, 480.
- [56] **Kruželák, J., Sýkora, R. ve Hudec, I.** (2016). Sulphur and peroxide vulcanisation of rubber compounds-overview, *Chem. Pap.* **70**, 1533.
- [57] **Wang, H., Ding, Y., ve Zhao, S.** (2016). Effects of co-agents on the properties of peroxide-cured ethylene-propylene diene rubber (EPDM), *J. Macromol. Sci. Part B Phys.* **55**, 433.
- [58] **Henning, S. ve Costin, R.** (2005). Fundamentals of Curing Elastomers with Peroxides and Coagents I: Coagent Structure-Property Relationships,” ... *na 167th Tech. Meet. Rubber*, 1.
- [59] **Kim, B. K. ve Do, I. H.** (1996). Effect of viscosity ratio, rubber composition, and peroxide/coagent treatment in PP/EPR blends, *J. Appl. Polym. Sci.* **61**, 439.
- [60] **Thitithammawong, A., Nakason, C., Sahakaro, K. ve Noordermeer, J.** (2007). Effect of different types of peroxides on rheological, mechanical, and morphological properties of thermoplastic vulcanizates based on natural rubber/polypropylene blends, *Polym. Test.* **26**, 537.
- [61] **Dikland, A., H. G., Ruardy, T., Van der Does, L., ve Bantjes.** (1993). New coagents in peroxide vulcanization of EP(D)M, *Rubber Chem. Technol. Technol.* **66(5)**, 693.
- [62] **Wang, H., Zhao, S. G. ve Wrana, C.** (2017). Investigation of Network Structure and Dynamic Mechanical Properties of Peroxide-Cured Ethylene Propylene Diene Rubber, *J. Macromol. Sci. Part B Phys.* **56**, 39.
- [63] **Al-Malaika, S. ve Kong, W.** (2005). Reactive processing of polymers: Functionalisation of ethylene-propylene diene terpolymer (EPDM) in the presence and absence of a co-agent and effect of functionalised EPDM on compatibilisation of poly(ethylene terephthalate)/EPDM blends, *Polym. Degrad. Stab.* **90**, [2 SPEC. ISS.] 197.

- [64] **Laing, B., De Keyzer, J., Seveno, D. ve Van Bael, A.** (2020). Effect of co-agents on adhesion between peroxide cured ethylene–propylene–diene monomer and thermoplastics in two-component injection molding, *J. Appl. Polym. Sci.* **137**, 1.
- [65] **Freakley, P. K.** (1985). Principles of Mixing and Internal Mixers, *Rubber Process. Prod. Organ.*, 43.
- [66] **Ahmed Salahudeen, S., Elleithy, R.H., AlOthman, O. ve AlZahrani, S. M.** (2011). Comparative study of internal batch mixer such as cam, banbury and roller: Numerical simulation and experimental verification, *Chem. Eng. Sci.* **66**, Elsevier, 2502.
- [67] **Alves, T. S, Silva Neto, J. E., Silva, S. M. L, Carvalho, L. H. ve Canedo, E.L.** (2016). Process simulation of laboratory internal mixers, *Polym. Test.* **50**, Elsevier Ltd, (2016) 94.
- [68] **Meng, F., Ren, J., Wang, Q. ve Zhang, T.** (2018). Rubber hose surface defect detection system based on machine vision, *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* **108**, 022057.
- [69] **Hosseini, S. M. ve Razzaghi-Kashani, M.** (2018). Catalytic and networking effects of carbon black on the kinetics and conversion of sulfur vulcanization in styrene butadiene rubber, *Soft Matter* **14**, Royal Society of Chemistry, 9194.
- [70] **Lavagna, L, Nisticò, R., Sarasso, M. ve Pavese, M.** (2020). Materials An Analytical Mini-Review on the Compression Strength of Rubberized Concrete as a Function of the Amount of Recycled Tires Crumb Rubber, *Materials*, **13**(5), 1234.
- [71] **Maghsoudi, K., Momen, G., Jafari, R., Farzaneh, M. ve Carreira, T.** (2018). Micro-Nanostructured Silicone Rubber Surfaces Using Compression Molding, *Mater. Sci. Forum* **941**, Trans Tech Publications Ltd, 1802.
- [72] **Anders, M., Zebrine, D., Centea, T. ve Nutt, S.** (2017). In Situ Observations and Pressure Measurements for Autoclave Co-Cure of Honeycomb Core Sandwich Structures, *J. Manuf. Sci. Eng. Trans. ASME* **139**, 1.
- [73] **ISO 3417**, “Rubber-Measurement of vulcanization characteristics with the oscilating disc curemeter,” (2008)<https://www.iso.org/standard/42239.html>.
- [74] **ASTM D 3182**, “Standard Practice for Rubber Materials, Equipment, and Procedures for Mixing Standard Compounds and Preparing Standard Vulcanized Sheets,” (2016)<https://www.astm.org/Standards/D3182.htm>.
- [75] **ASTM D1415**, “Standard Test Method for Rubber Property—International Hardness,” (2018)<https://www.astm.org/Standards/D1415.htm>.

- [76] **ISO 37**, “Rubber, vulcanized or thermoplastic —Determination of tensile stress-strain properties,” (2017)<https://www.iso.org/standard/68116.html>.
- [77] **ASTM D624**, “Standard Test Method for Tear Strength of Conventional Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers,” (2020)<https://www.astm.org/Standards/D624.htm>.
- [78] **PV3307**, “Elastomer Components - Plastic and Elastic Deformability”
- [79] **ASTM D573**, “Standard Test Method for Rubber—Deterioration in an Air Oven,” (2019).
- [80] **Erkek, S.** (2007). Karbon siyahı/yağ ve karbon siyahı/dolgu maddesi oranının farklı vulkanizasyon sistemlerinde EPDM,NBR ve SBR elastomerlerinin fiziko-mekaniksel özelliklerinin etkisi, Çukurova Üniversitesi.
- [81] **Smith, L. P.** (1993). The language of rubber: an introduction to the specification and testing of elastomers, *Butterworth-Heinemann*.
- [82] **Yıldırım, Ö.** (2019). Sıcaklık Dayanım Performansı Geliştirilmiş EPDM Esaslı Malzeme Geliştirilmesi, Kocaeli Üniversitesi.
- [83] **Brydson, J.A.** (1988). Rubbers Materials and Their Compounds,” *Elsevier Appl. Sci.*
- [84] **Songur, Z.** (2017). Investigation of Thermal Aging of Styrene Butadiene Rubber/Ethylene Propylene Diene Monomer Blends, Istanbul Technical University.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Fatma Nur BEDEL

ÖĞRENİM DURUMU:

Lisans : 2018, Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Yüksek Lisans : 2021, Bursa Teknik Üniversitesi, İleri Teknolojiler- Malzeme Bilimi ve Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM

- Elatek Kauçuk San. Tic. A.Ş. - Ar-Ge Mühendisi.