



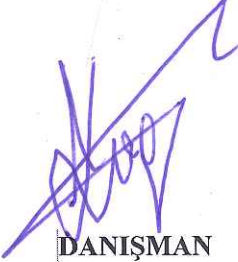
T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**FARKLI POLİOLEFİNLERİN TERMOPLASTİK VULKANİZAT
KARIŞIMLARININ BAZI MEKANİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ**

Saadet ÇINARBAŞI


DANIŞMAN
Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ

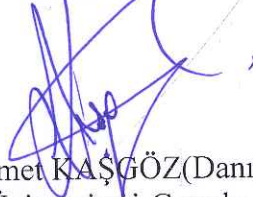
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Programı

İSTANBUL-2019

Bu çalışma, 10.07.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ (Danışman)
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. A. Tuncer ERCİYES
İstanbul Teknik Üniversitesi
Kimya Metalurji Fakültesi, Kimya
Mühendisliği Bölümü



Doç. Dr. Ali DURMUŞ
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa’nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Bu tez, ... numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

‘Farklı Poliiolefinlerin Termoplastik Vulkanizat Karışımlarının Bazı Mekanik Özelliklerine Etkisi’ konulu tezimin her safhasında yardımını ve yakınlığını hep hissettiğim, değerli fikirleriyle çalışmalarımı yönlendiren tez danışmanım değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ’e çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında ve sonrasında yardımını eksik etmeyen, çalışmalarında çok büyük emeği olan ve tezimin her aşamasında bana destek olan değerli hocam Sayın Doç. Dr. Ali DURMUŞ’a teşekkür ederim.

Çalışmamın deneysel bölümündeki sarf malzemelerinin temininde, compound hazırlama ve test cihazlarının kullanımında destek olan Ravago Petrokimya Üretim A.Ş.’e ve çalışanlarına ayrı ayrı teşekkür ederim.

Maddi manevi desteğini ömrüm boyunca esirgemeyen ve kızları olduğum için kendimi hep şanslı hissettiğim babam Yalçın Kaynak’a ve annem Müjgan Kaynak’a, varlıklarıyla sevgisini hiç esirgemeyen her zaman iyi ki varlar dediğim kız kardeşlerim Seda Kaynak ve Ceylin Kaynak’a en içten teşekkürü borç bilirim.

Bu zorlu süreçteki yaşantımı benimle paylaşan, her konuda yardım ve desteğini esirgemeyen, sevgisini ve ilgisini her zaman hissettiğim yol arkadaşım, meslektaşım sevgili eşim Hazar Çınarbaşı’na ve manevi desteği ile beni güçlendiren kızım Zeynep Azra Çınarbaşı’na sonsuz teşekkürler ederim.

Haziran 2019

[Saadet ÇINARBAŞI]

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
TABLO LİSTESİ.....	xi
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xii
ÖZET.....	xiii
SUMMARY.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	2
2.1 POLİMER KİMYASI.....	2
2.1.1. Polimer Kavramı	2
2.1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması	2
2.1.2.1 Endüstride Kullanılan Polimerik Malzemelerin Sınıflandırılması.....	2
2.1.2.2 Polimerlerin Kaynağına Göre Sınıflandırılması.....	3
2.1.2.3 Polimerlerin Monomer Çeşidine Göre Sınıflandırılması	5
2.1.2.4 Polimerlerin Polimer Zincirlerine Göre Sınıflandırılması.....	6
2.1.2.5 Polimerlerin Taktisitesine Göre Sınıflandırılması	7
2.1.3. Polimerlerde Moleküler Düzen	7
2.1.3.1. Amorf Yapı	8
2.1.3.2. Kristal Yapı	8
2.1.3.3. Yönlenmiş Yapı.....	9
2.1.4. Polimerlerin Özellikleri	9
2.1.4.1. Polimerlerin Isıl Özellikleri	9
2.1.4.2. Polimerlerin Mekanik Özellikleri.....	11
2.2 ELASTOMER.....	16
2.2.1. Termoset.....	16
2.2.2. Termoplastik.....	16
2.2.3. Termoplastik Elastomer	17
2.2.4. Kauçuk ve Termoplastik Elastomerler Arasındaki Fark.....	17
2.2.5. Termoplastik Elastomerlerin Sınıflandırılması	19

2.2.5.1.	<i>Stirenik Blok Kopolimer</i>	20
2.2.5.2.	<i>Kopoliester</i>	21
2.2.5.3.	<i>Termoplastik Poliüretanlar</i>	22
2.2.5.4.	<i>Poliamidler</i>	22
2.2.5.5.	<i>Termoplastik Elastomerik Poliolefinler</i>	23
2.2.5.6.	<i>Termoplastik Vulkanizatlar</i>	23
2.3	POLİOLEFİN	25
2.3.1.	Polipropilen	25
2.3.1.1.	<i>Polipropilenin Teknik Özellikleri</i>	25
2.3.1.2.	<i>Polipropilen Üretimi</i>	26
2.3.2.	Polietilen	27
2.3.2.1.	<i>AYPE Üretimi ve Teknik Özellikleri</i>	28
2.3.2.2.	<i>YYPE Üretimi ve Teknik Özellikleri</i>	28
2.3.2.3.	<i>LAYPE Teknik Özellikleri</i>	29
2.3.2.4.	<i>Polietilen Termal Özellikleri</i>	30
2.3.3.	Isıl Özellikler ile İlgili Kavramlar	30
2.3.3.1	<i>Özgül Isı</i>	30
2.3.3.2	<i>Camı Geçis Sıcaklığı ve Kristalizasyon Sıcaklığı</i>	31
2.3.3.3	<i>Isıl Eğilme Sıcaklığı ve Yumuşama Noktası</i>	32
2.3.3.4	<i>Kırılma Sıcaklığı ve Kırılma Noktası</i>	32
2.3.3.5	<i>Termal Genleşme</i>	33
2.3.3.6	<i>Kristallenme</i>	33
2.4	KAUÇUK	34
2.4.1.	Kauçuk Tarihçesi	34
2.4.2.	Kauçuk Çeşitleri	35
2.4.2.1.	<i>Stiren Butadien Kauçuğu (SBR)</i>	35
2.4.2.2.	<i>Akrilonitril Bütadien Kauçuğu (NBR)</i>	36
2.4.2.3.	<i>Etilen-Propilen (EPM) ve Etilen Propilen Dien Monomer (EPDM)</i>	37
2.5	DOLGU MADDELERİ	39
2.5.1.	Dolgu Maddenin Sınıflandırılması	39
2.5.2.	Dolgu Maddelerinin Tanımlanması	40
2.5.2.1.	<i>Spesifik Gravite</i>	40
2.5.2.2.	<i>Tane Büyüklüğü Dağılımı</i>	40
2.5.2.3.	<i>Yüzey Alanı</i>	40

2.5.2.4.	<i>Yapı Özelliği</i>	41
2.6	YUMUŞATICILAR.....	41
2.6.1.	Yumuşaticıların Sınıflandırılması	41
2.6.1.1.	<i>Petrol Türevli Mineral Yağlar</i>	42
2.6.1.2.	<i>Tabii Yağlar</i>	42
2.6.1.3.	<i>Sentetik Yağlar</i>	42
2.7	PROSES KOLAYLAŞTIRICILAR	42
2.8	AKTİVATÖRLER	43
2.8.1.	Çinko Oksit	43
2.9	STABİLİZATÖRLER	44
2.10	VULKANİZASYON	45
2.10.1.	Statik Vulkanizasyon	46
2.10.2.	Dinamik Vulkanizasyon.....	47
2.10.3.	Vulkanizasyon Sistemi.....	47
2.10.3.1.	<i>PP / EPDM Termoplastik Vulkanizatlar</i>	47
2.10.4.	Vulkanizasyon Teknikleri.....	51
2.10.4.1.	<i>Pres Vulkanizasyon</i>	51
2.10.4.2.	<i>Açık Vulkanizasyon</i>	51
2.10.4.3.	<i>Sürekli Vulkanizasyon</i>	51
2.10.4.4.	<i>Soğuk Vulkanizasyon</i>	52
2.10.5.	Vulkanizasyon Eğrisi.....	53
2.10.6.	Vulkanizasyon Değişkenleri	54
2.10.7.	Termoplastik Vulkanizat Çalışmaları	54
3.	MALZEME VE YÖNTEM	60
3.1	MALZEME.....	60
3.1.1	Kullanılan Kimyasallar	60
3.1.2	Kullanılan Cihazlar.....	61
3.1.2.1	<i>Çift vidalı ekstruder</i>	61
3.1.2.2	<i>Yoğunluk Cihazı</i>	61
3.1.2.3	<i>Sertlik Test Cihazı</i>	61
3.1.2.4	<i>Mekanik Test Cihazı</i>	62
3.1.2.5	<i>Kalıcı Deformasyon Test Aparatı</i>	63
3.1.2.6	<i>MFI Test Cihazı</i>	64
3.1.2.7	<i>Kapiler Reometre</i>	64

3.1.2.8	Enjeksiyon cihazı.....	65
3.1.2.9	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Cihazı (DSC)	65
3.2	METHOD	66
3.2.1	Yarı Mamül Hazırlanması.....	66
3.2.2	Yarı Mamül İçin Yapılan Testler	67
3.2.3	TPV Kompoundlarının Hazırlanması	67
3.2.4	Enjeksiyon Kalıplama.....	70
3.2.5	TPV Kompound Numunelerine Yapılan Testler.....	71
4.	BULGULAR.....	72
4.1	YARI MAMÜL TEST SONUÇLARI.....	72
4.2	TPV KOMPOUND NUMUNE TEST SONUÇLARI.....	73
4.2.1.	TPV Kompound Numune Fiziksel Test Sonuçları.....	73
4.2.2.	TPV Kompound Numune Mekanik Test Sonuçları	74
4.2.3.	TPV Kompound Numune Kalıcı Deformasyon Test Sonuçları.....	77
4.2.4.	TPV Kompound Numune Reolojik Davranışları	83
4.2.5.	Poliolefinlerin ve TPV Kompoundların DSC Analizi Sonuçları	85
5.	TARTIŞMA VE SONUÇ	91
	KAYNAKLAR.....	95
	EKLER.....	Error! Bookmark not defined.
	ÖZGEÇMİŞ	101

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Sert-esnek plastik, elyaf ve elastomer için gerilim-gerinim eğrileri [5].	3
Şekil 2.2: Ardışık kopolimer.	5
Şekil 2.3: Rastgele kopolimer.	5
Şekil 2.4: Blok kopolimer.	5
Şekil 2.5: Aşı kopolimer.	6
Şekil 2.6: Doğrusal polimer.	6
Şekil 2.7: Dallanmış polimer.	6
Şekil 2.8: Çapraz bağlı polimer.	7
Şekil 2.9: Amorf yapı [8].	8
Şekil 2.10: Kristal yapı [5].	9
Şekil 2.11: Yarı kristal ve amorf polimerlerde ısı geçişler sırasında meydana gelen hal değişimleri [4].	11
Şekil 2.12: İdeal elastik deformasyon [8].	12
Şekil 2.13: Viskoz deformasyon [8].	13
Şekil 2.14: Viskoelastik deformasyon [8].	14
Şekil 2.15: Polimerik malzemeye ait gerilim-gerinim eğrisi [8].	14
Şekil 2.16: Termoplastik elastomerler, termoset kauçuklar ve plastiklerin sertlik aralığı.	18
Şekil 2.17: TPE ve termoset kauçukların göreceli olarak maliyet ve performans dengesi.	18
Şekil 2.18: Termoplastik elastomer sınıflarının şematik gösterimi.	19
Şekil 2.19: TPE'nin erimesi ve katılaşması.	19
Şekil 2.20: Üç genel blok kopolimer TPE.	20
Şekil 2.21: Kopoliester kimyasal yapı, $a=16-40$, $x=10-50$, $b=16-40$.	22

Şekil 2.22: Çapraz bağ yoğunluğu ile çekme dayanımının ve gerilme dayanımının değişimi.	24
Şekil 2.23: Polipropilenin kimyasal yapısı.	25
Şekil 2.24: Polietilen kimyasal yapısı.	28
Şekil 2.25: Amorf (o) ve kristalin () malzemelerin sıcaklıkla özgül ısılarının değişimi.	31
Şekil 2.26: SBR' nin kimyasal formülü [2].	36
Şekil 2.27: SBR'nin kükürt ile vulkanizasyonu sırasında oluşan çapraz bağ türleri [46].	36
Şekil 2.28: NBR'nin kimyasal formülü [2].	37
Şekil 2.29: EPM'in kimyasal formülü.	38
Şekil 2.30: EPDM (dien monomer = Etilen norbornen (ENB)'in kimyasal formülü.	38
Şekil 2.31: Vulkanizasyon sistemindeki çinko oksit aktifliği [2].	44
Şekil 2.32: Konveksiyonel vulkanizasyon şeması.	46
Şekil 2.33: SnCl ₂ ile aktive edilmiş reçine ile ENB-EPDM'in çapraz bağlanma mekanizması [67].	49
Şekil 2.34: Bir peroksitin genel çapraz bağlama mekanizması [68].	50
Şekil 2.35: Vulkanizasyon eğrisi [20].	53
Şekil 2.36: Vulkanizasyon değişkenleri [20].	54

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1: Organik polimerlere örnekler [6].	4
Tablo 2.2: İnorganik polimerlere örnekler [6].	4
Tablo 2.3: Farklı TPE sınıflarının önemli özellikleri.....	20
Tablo 2.4: Polipropilen teknik özellikleri [36].	26
Tablo 2.5: Alçak yoğunluklu polietilen teknik özellikleri.	28
Tablo 2.6: Yüksek yoğunluklu polietilen teknik özellikleri.....	29
Tablo 2.7: SBR'nin genel özellikleri [46].	36
Tablo 2.8: NBR'nin genel özellikleri [2].	37
Tablo 2.9: Bağ tipleri ve bağ enerjileri.	46

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
°C	: Sıcaklık
E	: Elastik modülü (Young Modülü)
g	: Gram
ΔH_m	: Erime entalpisi (J/g)
ΔH_m^0	: %100 kristalin polipropilenin erime entalpisi (209 J/g)
J	: Joule
rpm	: 1 dakikadaki devir sayısı
T _c	: Kristalizasyon sıcaklığı
T _g	: Camı geçiş sıcaklığı
T _m	: Erime sıcaklığı
X _c	: Kristalizasyon derecesi
w	: Ağırlık
MFI	: Erime akış indisi
MPa	: Mega paskal
GPa	: Giga paskal
T _c	: Kristallenme sıcaklığı
T _g	: Camı geçiş sıcaklığı
T _m	: Erime sıcaklığı
C	: Kristallenme ağırlıkça yüzde oranı
d	: Ölçülen yoğunluk
d _a	: Amorf bölge yoğunluğu
d _c	: Kristalin bölge yoğunluğu
G	: Elastik modülü
s	: Kayma gerilimi
γ	: Kayma hızı

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FARKLI POLİOLEFİNLERİN TERMOPLASTİK VULKANİZAT KARIŞIMLARININ BAZI MEKANİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Saadet ÇINARBAŞI

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ

Kauçuk fazın, dinamik vulkanizasyon işlemi sayesinde çapraz bağ oluşturmaları ile oluşan termoplastik vulkanizatlar (TPV), termoset malzemelerin yerine tercih edilmeye başlanmıştır. Termoplastik elastomer çeşidi olan TPV'ler, elastik ve termoplastik olmak üzere iki ayrı fazın birleşmesi ile oluşmaktadır. Elastik faz (etilen propilen dien monomer, EPDM) vulkanizatın yumuşak kısmını, termoplastik faz (polipropilen, PP) ise sert kısmını oluşturmaktadır. TPV, kendisini oluşturan bu iki fazın da özelliklerini taşımaktadır. Örneğin elastik faz, oluşan vulkanizatın çok iyi esneklik özelliği ve düşük sıcaklıkta dayanım özelliğinde olmasını sağlarken, termoplastik faz da kolay işlenebilirlik ve yüksek sıcaklık dayanımı özelliğinde olmasını sağlamaktadır.

TPV'lerin en önemli yapısal özelliklerinden olan çapraz bağlanmasını sağlamak için, özelliklerine göre seçilmiş vulkanizasyon kimyasalları kullanılmaktadır. Vulkanizat prosesinde sert ve yumuşak fazın homojen olarak dağılımından sonra çapraz bağlanma gerçekleşmektedir. EPDM fazının çapraz bağlanması ve ardından çapraz bağlı EPDM parçacıklarının PP matrisinde dağıtılması kademelerini kapsadığından proses son derece karmaşıktır. Üstün özelliklere sahip ürünler elde etmek için her kademenin kontrolü son derece önemlidir.

TPV'ler genelde otomotiv endüstrisinde, pencere profillerinde, contalarında, yumuşak dokunuş istenen estetik parçalarda, inşaat sektöründe; büyük miktarda pencere profillerinde, elektrik-elektronik endüstrisinde ve medikalde de birçok uygulamada tercih edilmektedirler. Termoplastik vulkanizatların sahip oldukları elastikiyet ve kolay proses edilebilirlik özellikleri

sayesinde kauçuk malzemelerin yerine geçmeye başladıklarından bu sektörlerdeki kullanım alanları gitgide artmaktadır.

Kullanım alanına bağlı olarak, TPV malzemelerde elastikiyet özelliği büyük bir önem taşımaktadır. Elastiklik özelliğini katan yumuşak faz, compoundun bu özelliğini önemli derecede etkilemektedir. Bunun yanında kauçuk yerine tercih edilen ve baskı altında özelliğini kaybetmeden kalabilme yeteneğinin yüksek istendiği uygulamalarda, sert fazın da elastikliği negatif etkilememesi beklenmektedir. Bu kapsamda sert fazın yapısal ve ısı özellikleri büyük önem taşımaktadır.

Bu tez çalışmasında çift vidalı ekstruderde sert fazı polipropilen homopolimer (PPH), yumuşak fazı EPDM olan bir termoplastik vulkanizat masterbatch numunesi hazırlanmıştır. Hazırlanan bu TPV masterbatch kullanılarak yine çift vidalı ekstruderde; sert fazı, sırasıyla polipropilen homopolimer (PPH), yüksek kristalin polipropilen (HCPP), polipropilen kopolimer (PPC), yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE), düşük yoğunluklu polietilen (AYPE) ve polipropilen-polietilen ikili karışımları olacak şekilde çeşitli oranlarla kullanarak TPV compoundlar hazırlanmıştır. Hazırlanan numuneler üzerinden fiziksel ve mekaniksel performansları incelenmiş, oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıklardaki kalıcı deformasyon performansları gözlemlenmiş ve bunların yanında DSC analizleri ile reolojik davranışları değerlendirilmiştir.

AYPE, diğer poliolefinlere kıyasla daha düşük sertliğe sahip olduğundan bu poliolefin ile hazırlanmış compoundun sertliğinin diğer compoundlardan daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. YYPE ile hazırlanmış compoundun yoğunluğunun, içerisindeki YYPE'nin yüksek yoğunluğundan dolayı, diğer numunelerden daha yüksek olduğu görülmüştür.

Mekanik test sonuçlarının bir çıktısı olan çekme dayanımı sonuçlarına göre, TPV numunesine ikinci kademede ilave edilen SEBS ve yağın son ürünün çekme dayanımını düşürücü etkisine rağmen tüm numunelerde çekme dayanımının HCPP'in katkısı ile arttığı gözlemlenmiş ve bu grup ürünlerin TPV masterbatchden daha yüksek çekme dayanımına sahip olduğu belirlenmiştir. Uzama sonuçları değerlendirildiğinde ise, YYPE içeren numunenin kopmada uzama değerinin diğer poliolefin cinslerini içeren numunelerden daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

AYPE durumunda dallanma nedeni ile serbest hacim oranının yüksek olması ve zincir dolanmalarının çok daha fazla olması dikkate alınınca, özellikle düşük sıcaklıklarda plastik deformasyonun düşük kalacağı buna karşılık yüksek sıcaklıklarda Tg değeri de dikkate alınınca plastik deformasyonun hızla artacağı beklenebilir. Polipropilenlerin kullanılması durumunda ise, polietilenlerle karşılaştırıldığında, özellikle zincir hareketliliğinin daha düşük olması nedeni ile kristal yapı kırılmalarına da paralel olarak düşük sıcaklıklarda daha yüksek kalıcı deformasyon gösterdikleri, bu etkinin de yapıdaki kristallenme oranı arttıkça arttığı düşünülmektedir.

Haziran 2019, 101 sayfa.

Anahtar kelimeler: Termoplastik vulkanizat, poliolefin, reoloji, kalıcı deformasyon, elastomer

SUMMARY

M.Sc. THESIS

EFFECT OF POLYOLEFIN TYPE ON SOME MECHANICAL PROPERTIES OF THERMOPLASTIC VULCANIZATE COMPOUND

Saadet ÇINARBAŞI

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ

Thermoplastic vulcanizates (TPV), which has been occurred by crosslink of the rubber phase, has begun to be used in applications where the use of thermoset rubber in many applications. TPV, is in the thermoplastic elastomer class, consists of two phase which are an elastic phase and a thermoplastic phase. Elastic phase (ethylene propylene diene monomer, EPDM) is soft part, thermoplastic phase (polypropylene, PP) is hard part of the vulcanizate. Soft part defines cold behavior and flexibility properties, whereas rigid phase defines temperature resistance, strength and the processability.

Crosslink of TPV is obtained by using the vulcanization chemicals which have different properties. This is occurred after mixing both hard phase and soft phase homogeneously. This process is extremely complex because of the crosslinking of the EPDM phase and then distribution of crosslinked EPDM particles in PP matrix. The control at all steps is extremely important to obtain products with superior properties.

TPV is generally used in the automotive industry; hose coverings, window seals and soft touch and esthetic parts, construction; window profiles, the electrical and electronics industries and medical applications.

Elasticity property of thermoplastic vulcanizate is great importance and makes it useful to take place in a number of applications. Soft phase of TPV affects the elasticity of the compound more of hard phase. In applications where high elasticity is desired, it isn't wanted that hard phase, is used in the compound, affect the elasticity of the vulcanizate significantly affect elasticity. It means that the negative effect of polyolefin should be eliminated. Structure and thermal properties of the hard phase are of great importance.

In this thesis, TPV masterbatch was prepared using polypropylene homopolymer (PPH) as hard phase and EPDM as soft phase by twin-screw extruder. TPV samples were prepared mixing TPV masterbatch and different polyolefin such as respectively polypropylene homopolymer, high crystalline polypropylene (HCPP), copolymer polypropylene (PPC), high density polyethylene (HDPE), low density polyethylene (LDPE), and polypropylene-polyethylene binary mixtures in various proportions by using twin screw extruder. Changes in physical, mechanical, the compression set values at high and room temperatures were investigated. Moreover, differences of the mechanical, rheological properties and DSC analyses of these compounds had also been evaluated.

It is observed that the samples include LDPE as a polyolefin has the lowest density because of the low density property of LDPE. Due to higher density property of HDPE than the other polyolefin, the samples include HDPE has the highest density among the other samples.

According to the mechanical test results, thanks to high tensile strength property of HCPP, it supports this property of the TPV compound in spite of low tensile strength effect of SEBS and oil using in samples whereas it is observed that sample with HDPE has more elongation at break value than the other samples.

If the compression set results are evaluated, it is seen that samples contain LDPE have higher compression set performance than the other samples at both room and 70°C temperature whereas samples include HCPP have the highest compression set performance at 100 °C temperature.

When we consider the high free volume ratio and chain entanglement because of the branching of LDPE, it is noticed that samples including LDPE has the best compression set performance at low temperature. However, at high temperature, glass transition temperature become more important and compression set performance is getting worse. Comparing the polypropylene and polyethylene, low temperature plastic deformation of PP is worse than PE because of the low chain mobility and breaking of the crystalline structure under compression. This effect is getting more important when crystalline amount is getting higher.

----- |

June 2019, 101 pages.

Keywords: Thermoplastic vulcanizate, polyolefin, rheology, compression set, elastomer

1. GİRİŞ

Kauçuklar, çapraz bağlanabilme özelliğine sahip fakat çapraz bağlanmamış polimerlerdir. Diğer bir deyişle vulkanize olabilme özelliğine sahip polimerlerdir de denilebilmektedir. Yüksek sıcaklıkta ve deforme edici kuvvetlerin etkisi altında akış özelliği gösterirler. Böylece uygun şartlar altında şekillendirilebilirler.

Elastomer tanımı genel anlamı ile oda sıcaklığında uzama sağlayacak bir kuvvet uygulandığında boyunun minimum iki katı kadar uzayabilen ve malzeme üzerindeki kuvvet kaldırıldığında yaklaşık olarak uzama öncesi haline dönebilen polimerik malzemeler olarak tanımlanırlar [2].

Termoplastik elastomerler termoplastik malzemeler gibi proses edilebilir ve tekrar işlenebilir kauçuğumsu malzemeler ailesindendir. Her termoplastik elastomer (TPE) bir erime noktasına sahiptir ve bu sıcaklık üzerinde sıvıdır. Bu özellik, TPE'nin proses edilebilme özelliğine sebep olmaktadır. Erime sıcaklığı altında TPE'ler yumuşak ve elastik malzeme şeklindedir. Sertlik ve mekanik özellikleri ile genel termoset kauçukların yerini alma eğilimindedirler [3].

Termoplastik vulkanizat komponentlerde elastikiyet özelliği büyük bir önem taşır ve birçok uygulama alanında kauçuk yerine kullanılmasını sağlamaktadır. TPV komponentlerde kullanılan sert faz, komponentin elastikiyetini etkilediğinden, bu etkinin maksimum derecede azaltılması sağlanmalıdır.

Bu çalışmada çift vidalı ekstruder kullanılarak sırasıyla polipropilen homopolimer (PPH), polipropilen kopolimer (PPC), yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE), düşük yoğunluklu polietilen (AYPE) ve polipropilen-polietilenin çeşitli oranlardaki ikili karışımları ile TPV komponentler hazırlanmıştır. Üretilen numuneler üzerinden komponentin oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıklardaki kalıcı deformasyon derecelerindeki değişimi incelenmiştir. Bu değişimin yanı sıra komponentin mekanik özelliklerinden çekme dayanımı ve kopmada uzama gibi özellikleri de değerlendirilmiştir. Komponentlerin reolojik özelliklerindeki ve DSC analizlerindeki değişimleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. |

2. GENEL KISIMLAR

2.1 POLİMER KİMYASI

2.1.1. Polimer Kavramı

Polimer sözcüğü Yunanca çok anlamına gelen poli ve parça anlamına gelen meros kelimelerinin bir araya gelmesi ile meydana gelmiştir.

Polimerler, uzun zincirli ve büyük mol kütleli bileşiklerdir. Benzer kovalent bağlar sayesinde, düşük mol kütleli aynı ya da farklı tür monomer gruplarının birbirine bağlanması ile oluşmaktadırlar [4].

2.1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerlerin sınıflandırılmasında çok farklı ayrımlar mevcuttur.

2.1.2.1 Endüstride Kullanılan Polimerik Malzemelerin Sınıflandırılması

En genel şekli ile endüstride kullanılan polimerler dört kısma ayrılırlar.

- Elyafar
- Sert plastikler
- Esnek plastikler
- Elastomerler

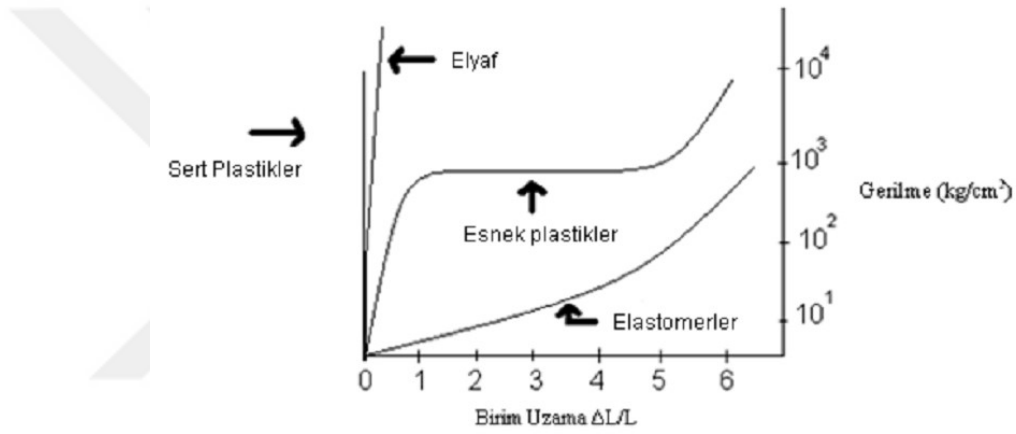
Kristallik derecesi çok yüksek olan ve polar gruplara sahip molekülleri bulunan elyafların zincirleri arasındaki çekim kuvvetleri çok büyüktür. Sentetik elyaflara örnek olarak naylon 6.6, orlon, cam elyaf ve polietilen gibi maddeler örnek olarak verilebilirler [5].

Sert zincirlerin meydana getirdiği amorf yapıdaki polimerler sert plastiklerdir. Şekil değiştirmeye karşı büyük direnç gösteren sert plastiklere polistiren örnek gösterilebilir. Polistirende, ana zincire bağlı olan büyük dallanmış gruplar, camsı geçiş sıcaklığının yüksek olmasına neden olarak, polimerin sert olmasını sağlar. Çapraz bağ yüzdesi fazla olan polimerler de sert plastik gibi davranırlar [5].

Esnek plastiklere ise lineer alçak yoğunluklu polietilen (LAYPE) ve polipropilen gibi plastikler örnek olarak verilebilir. Bu plastiklerin uzaması sırasında kopma noktası elastomerlerde olduğu

gibi yüksek olmasına rağmen, uzama tersinir değildir. Bunun anlamı, plastiğe uygulanmış olan kuvvet ortadan kaldırıldığında plastik başlangıçtaki durumuna geri dönmeyeceğidir [5].

Elastomerler ise amorf yapıda ve elastik özelliği olan, segment hareketlerine olanak sağlayan ve moleküller arası çekim kuvvetleri düşük maddelerdir. Gerilim altında, elastomer örneğinin başlangıçtaki boyunun yaklaşık 10 katına kadar uzarlar ve bu uzama tersinirdir. Şekil 2.1’de endüstride kullanılan polimer malzemelerin gerilim-gerinim eğrileri görülmektedir [5].



Şekil 2.1: Sert-esnek plastik, elyaf ve elastomer için gerilim-gerinim eğrileri [5].

2.1.2.2 Polimerlerin Kaynağına Göre Sınıflandırılması

Polimerler kaynaklarına göre organik ve inorganik polimerler olmak üzere iki gruba ayrılırlar.

Organik Polimerler

Organik polimerler, organik monomerlerden sentezlenirler ve yapılarında başta karbon atomu olmak üzere halojen, azot, hidrojen ve oksijen atomlarını bulundurlar. Tablo 2.1’de organik polimerlere örnekler verilmektedir [6].

Tablo 2.1: Organik polimerlere örnekler [6].

Polimer	Monomer	Polimer Formülü
Poli etilen	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$
Polipropilen	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} (-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Poli (vinilklorür)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} (-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n \\ \\ \text{Cl} \end{array}$
Politetrafluoroetilen	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	$(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$
Polistiren	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$

İnorganik Polimerler

İnorganik polimerler, organik polimerler gibi ana zincirde karbon atomu bulundurmazlar. Bunun yerine yapılarında bor ve silisyum gibi IV-VI grup elementlerini bulundururlar. Bağ enerjileri organik polimerlere kıyasla daha yüksek, yapıları daha sert ve ısıya çok daha dayanıklı polimerlerdir. Tablo 2.2’de inorganik polimerlere örnekler verilmektedir [6].

Tablo 2.2: İnorganik polimerlere örnekler [6].

Polimer	Polimer Formülü
Polisülfür	$(-\text{S}-)_n$
Polisilan	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ (-\text{Si}-)_n \\ \\ \text{H} \end{array}$

2.1.2.3 Polimerlerin Monomer Çeşidine Göre Sınıflandırılması

Monomer türüne göre polimerler ikiye ayrılırlar.

Homopolimer

Homopolimerler, adından da anlaşılacağı gibi tek bir monomer biriminin tekrarlanmasıyla oluşmaktadırlar. Örneğin, polipropilen homopolimeri propilen grubunun tekrarlanması ile meydana gelmiştir.

Kopolimer

Kopolimerler, farklı yapıdaki iki monomerin birleşmesi ile oluşmaktadır. Kendi aralarında farklı yapıdaki monomerlerin diziliş şekillerine göre blok, ardışık, rastgele ve aşılı olmak üzere dört gruba ayrılırlar.

- Ardışık Kopolimer

Farklı iki monomer tipi sıralı bir şekilde polimer zincirleri boyunca sıralanırlar.



Şekil 2.2: Ardışık kopolimer.

- Rastgele Kopolimer

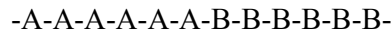
Kopolimeri oluşturan farklı iki monomer, polimer zincirinde düzgün sıralanmak yerine gelişigüzel bir şekilde dizilirler.



Şekil 2.3: Rastgele kopolimer.

- Blok Kopolimer

Blok kopolimerler, farklı kimyasal yapıya sahip olan iki farklı homopolimer zincirinin uçlarından birbirine bağlanmasıyla meydana gelir. İki bloklu bir kopolimerde farklı iki monomerden (A ve B), A monomeri bloğu bir tarafta, B monomeri bloğu ise diğer tarafta olacak şekilde dizilmiştir. Zincir tekrar A monomeri bloğu ile devam ederse üç bloklu kopolimer oluşmuş olur.



Şekil 2.4: Blok kopolimer.

- Aşı Kopolimer

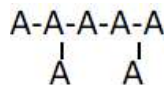
Aşı kopolimeri, iki farklı homopolimer zincirinden birinin farklı yapıdaki ana zinciri oluşturup, diğerinin bu ana zincir üzerinden dallanmasıyla oluşan polimerdir [3].

- Terpolimer

Doğrusal Polimer

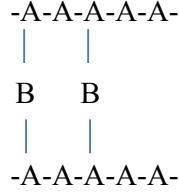


Dallanmış Polimer



Çapraz Bağlı Polimer

Polimer ana zincirlerinin aynı yapıdaki monomer birimleri ile birbirlerine bağlanarak meydana gelen üç boyutlu yapıya sahip polimerlerdir [5,6,8].



Şekil 2.8: Çapraz bağlı polimer.

2.1.2.5 Polimerlerin Taktisitesine Göre Sınıflandırılması

Polimerler, polimer zincirlerindeki yan grubun (pendant grup) konfigürasyonuna göre izotaktik, ataktik ve sindiotaktik şekilde sınıflandırılırlar.

Ataktik Polimer

Ataktik polimerin molekülleri arasında bir simetri yoktur. Pendant grupları gelişi güzel dizilmiş, amorf yapıda polimerlerdir. Hava şartlarına karşı dirençli ve yorulma dayanımı oldukça yüksektir. Gerilme dayanımları molekül ağırlığı ve yönlenmeye bağlıdır, bu özellikler arttıkça gerilmelere dayanımları düşmektedir. Ataktik polimerler 100°C'nin altındaki sıcaklıklarda yumuşarlar ve erirler.

İzotaktik Polimer

İzotaktik polimer ise kristalin bir yapıya sahiptir. Bunun sebebi ana zincirdeki pendant grupların aynı konfigürasyonda olmasıdır, molekülün düzenli yerleşim meydana getirecek formda olması nedeni ile kristallenme oranı ataktik polimerlere göre oldukça yüksektir. Amorf polimerlere kıyasla daha belirgin erime sıcaklıkları bulunmaktadır.

Sindiotaktik Polimer

Sindiotaktik polimerler düşük sıcaklıkta polimerizasyon ile elde edilir ve izotaktik polimerler gibi kristal yapılıdır. Bu polimerlerde pendant gruplar sıralı olarak ters konfigürasyonda yerleşmişlerdir. İzotaktik yapıdaki polimerler ile aynı özelliklere sahiptir [17].

2.1.3. Polimerlerde Moleküler Düzen

Polimerler; katı, sıvı veya çözelti halinde bulunabilirler ve her birinde farklı yapısal özellikler gösterirler. Fiziksel, termal ve mekanik özellikleri yapı ile yakından ilişkilidir. Katı haldeki bir

polimer, moleküller arası düzen olarak amorf, kristal ve yönlenmiş yapı olmak üzere üç sınıfa ayrılmaktadır.

2.1.3.1. Amorf Yapı

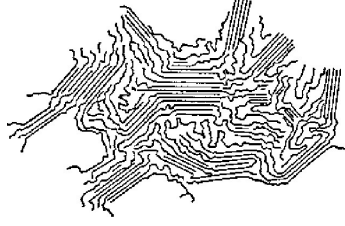
Amorf yapıdaki polimerler, moleküller arasında kendini tekrarlayan düzenli boşluklar bulundurmazlar ve polimer zincirleri herhangi bir yapısal düzen göstermezler. Dağınık halde polimer zincirleri içerirler. Yapısı içerisinde polimer segmentleri ve molekülleri devamlı olarak hareket halindedirler. Polimer zincirleri rastgele olacak şekilde bükülme ve dönme hareketleri yaparlar [3,9]. Şekil 2.9'da amorf yapı gösterilmiştir.



Şekil 2.9: Amorf yapı [8].

2.1.3.2. Kristal Yapı

Kristal yapıdaki polimer zincirinin tamamı düzenli bir şekilde dizilmez. Moleküller arasında kendi kendini tekrar eden, düzenli mesafeler ve boşluklar polimer zincirinin sadece belirli bir kısmında bir araya gelirler. Bu bir araya gelen polimer zincirlerinin düzenli bir biçimde dizilmesiyle kristal yapı oluşabilmektedir. Bu şekilde amorf yapının tersine, üç boyutlu ve düzenli yapılar meydana gelmektedir. Polimerler, zincirlerinin uzunluğu sebebi ile diğer kristal yapıdaki ve küçük molekül ağırlıklı klasik organik maddelerin tam düzenli yapısına ulaşamazlar. Kristal derecesi yüksek olan polimerlerde bile az miktarda da olsa amorf yani düzensiz bölgelerin bulunması, polimer zincirlerinin dolanmaları ve üst üste birleşmeler gibi nedenlerin bir sonucudur. Her polimerde farklı olan, polimerin toplam hacminin %5 ile %15'i arasında değişebilen bu düzensiz bölgeler polimerin amorf kısmını oluştururlar [12]. Şekil 2.10'da kristal yapı gösterilmiştir.



Şekil 2.10: Kristal yapı [5].

2.1.3.3. Yönlendirilmiş Yapı

Yönlendirme olayı; film ve polimerik elyaflarda gözlemlenen bir yapı şeklidir. Rastgele yönlendirilmede, amorf ve kristalin bölgenin oluşumu erimiş bir polimerin soğutulması ile meydana gelir. Katılaşma sırasında polimer malzeme çekildiğinde zincirler çekme yönüne doğru yönlendirilir. Yönlendirme için yapı içinde zincirlerin belirli bir hareketliliğe sahip olması gerekmektedir. Hareketlilik amorf yapıdaki bölgelerde mevcut olduğundan yönlendirme amorf bölgeler üzerinden gerçekleşmektedir. Yeteri kadar amorf bölge bulundurmeyen kristalin bir yapıda yönlendirme gerçekleşmez [6,8,13].

Yönlendirme; soğuk, sıcak ve ıslak çekme olacak şekilde üç farklı yöntem ile yapılmaktadır.

Soğuk Çekme: Camı geçiş sıcaklığının (T_g) altında gerçekleştirilen çekme işlemidir. Bu işlem hem amorf hem de yarı kristalin polimerlere uygulanabilmektedir [8,13,14].

Sıcak Çekme: Soğuk çekme yönteminin aksine camı geçiş sıcaklığının hemen üzerinde yapılan çekme işlemidir. Yönlendirmenin çekme işlemi hemen sonrası yapılan soğutma işlemi ile korunması mümkündür. Kauçuklarda yönlendirmeden sonra yapılan çapraz bağlama olayı yönlendirmeyi koruma yöntemine örnek verilebilir.

Islak Çekme: Islak çekme, ilgili çözücünün polimer malzemeye emdirilmesi ile yapılmaktadır. Tercih sebebi camı geçiş sıcaklığı altında bozunmaya başlayan polimerlerin yönlendirilebilmesidir.

2.1.4. Polimerlerin Özellikleri

2.1.4.1. Polimerlerin Isıl Özellikleri

Polimer zincirleri büyük yapıya sahip olmasına rağmen polimer örgüsü içerisinde bulunan bazı bölgelerde düzenli olarak sıralanabilirler. Polimerleri kullanarak yapılan son ürün yapımında uygulanan işlemler esnasında kendiliğinden kristal yapılar oluşmaktadır. Bu oluşum esnasında

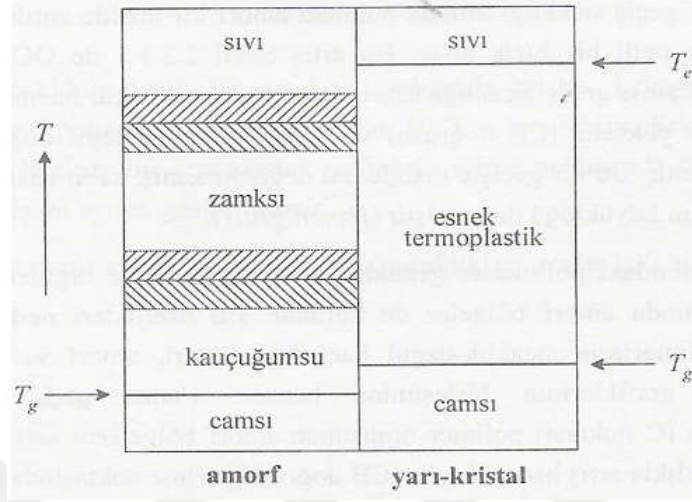
polimer zincirlerinin hepsinin belirli bir sistem içerisinde istiflenerek tamamen her yerde kristal yapı meydana getirmesi beklenemez. Bu yüzden, farklı amaçlar için tercih edilen polimerlerin birçoğu yarı kristal olarak adlandırdığımız amorf ve kristal yapılarının ikisini de barındırırlar. Kısacası yarı kristal polimerler, kristal bölgelerin amorf faz içerisine yerleşmesi ile oluşan bir sistemdir [4].

Bir polimerin kristal, amorf ya da yarı kristal oluşu ısı karşısındaki davranışını etkilemektedir. Düşük sıcaklıklarda amorf yapılar çok rijit ve kırılgan özelliğe sahiptirler. Camsı geçiş sıcaklığına (T_g) ısıtıldıklarında yumuşarlar ve kauçuğumsu bir hal alırlar. Isıtılma işlemine devam edilirse, polimer, kauçuk özelliğinden çıkarak zamk haline geçip, daha yüksek sıcaklıklarda ise sıvı hale geçerler. Fakat kauçuk, zamk ve sıvı hale geçerken belirli sıcaklık değerleri bulunmamaktadır, bu hal geçişleri kademelidir [4].

Yarı kristal polimerler ise amorf özellikteki polimerler gibi camsı geçiş sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda kırılgan özellik gösterirlerken, T_g üzerine çıkıldığında ise yumuşaklık kazanırlar. Fakat içerisinde bulundurduğu kristal yapılarından dolayı termoplastik davranışa geçip esnek bir hal alırlar. Erime sıcaklığına ulaşana kadar bu hallerini korurlar. Erime sıcaklığına ulaşıldığında ise kristal yapılar yıkılır, erime meydana gelir ve viskoz yapı oluştururlar.

İçerisinde amorf yapı bulundurmeyen kristal polimerler ise serttir ve belirli bir sıcaklıkta erime noktaları vardır. Fakat camsı geçiş göstermezler [4].

Yarı-kristal ve amorf polimerlerin sıcaklık ile hal değişimleri basitçe Şekil 2.11'de gösterilmiştir.



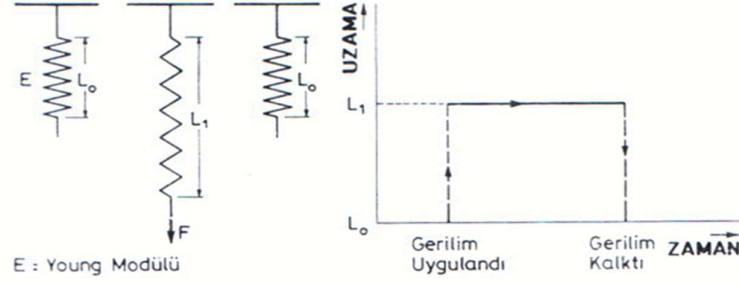
Şekil 2.11: Yarı kristal ve amorf polimerlerde ısı geçişler sırasında meydana gelen hal değişimleri [4].

2.1.4.2. Polimerlerin Mekanik Özellikleri

Polimerik malzemeler, kullanılacakları alanlarda istenen çevresel ve mekaniksel şartlara göre tercih edilirler. Çoğu alanda malzemenin belirli bir rijitlikte ve yük altında sahip oldukları mekanik özelliklerini koruyabilmesi beklenmektedir. Polimerik malzemelerin bu mekanik özellikleri malzemeyi işleme şartlarına, proses sırasındaki çevre koşullarına ve kendi yapılarına bağlıdır. Mekanik özellikler ayrıca sıcaklık ve zamana da bağlıdır. Mekanik özelliklere örnek olarak kopma, uzama, darbe, akma gibi kavramlar verilebilir [6,8].

Elastik Deformasyon

Polimerik malzemeye bir kuvvet uygulandığında atomların/moleküllerin komşuları ile aralarındaki uzaklığın değişmesi olayına elastik deformasyon denir. Elastik deformasyonda, malzemeye uygulanan kuvvetin kaldırılması sonrası, malzeme deformasyon öncesi boyutuna geri dönmesi gerekmektedir. Atomlar arasındaki bağlar deformasyon sırasında kopmazlar çünkü bir yay gibi davranırlar [15].



Şekil 2.12: İdeal elastik deformasyon [8].

Malzemenin geometrik durumundaki değişiklik gerinim olarak adlandırılırken bu gerinim sırasında dıştan uygulanan kuvveti dengeleyen tepkiye gerilim denmektedir [15].

Şekil 2.12’de görüldüğü gibi, uzunluğu L_0 olan bir yaya bir F gerilimi uygulanırsa malzemenin boyu uzar ve yeni boyu L_1 olur. Kuvvet ortadan kaldırıldığında Şekil 2.12’de görüldüğü üzere tekrar hızlı bir şekilde L_0 boyutuna geri döner. Bu ideal elastik davranış Hook kanunu olarak bilinir ve aşağıdaki matematiksel bağıntı ile gösterilir.

$$\gamma = \left(\frac{1}{G}\right) s \quad (2.1)$$

γ : Kayma hızı

G : Elastik modülü

s : Kayma gerilimi [16].

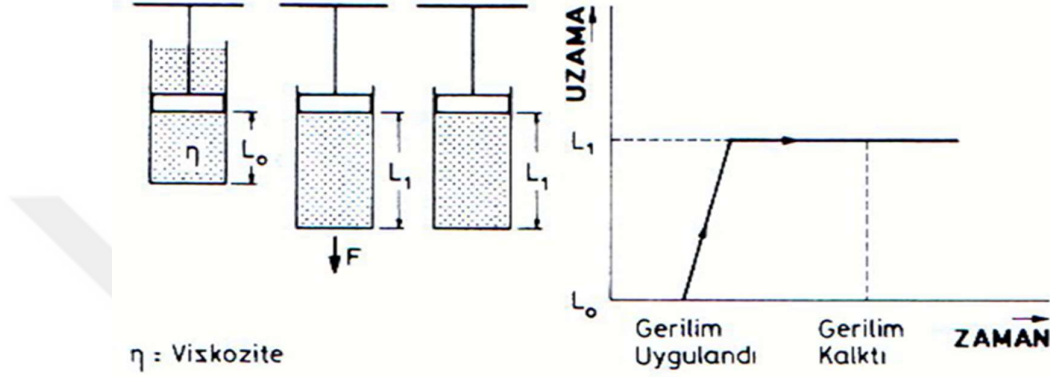
Viskoz Deformasyon

Viskoz deformasyon malzemenin akış hali ile ilgilidir ve tersinmez bir deformasyondur. Malzemeye uygulanan kuvvet ile moleküller birbirleri üzerinden kayarlar ve yer değiştirirler.

Kayma hızı ve kayma gerilmesi arasındaki ilişki Newton’un I. Kanunu ile gösterilmektedir. Denklem 2.2 ile formüsel gösterimi verilmiştir.

$$\frac{dy}{dx} = \left(\frac{1}{\mu}\right) s \quad (2.2)$$

Şekil 2.13’de görüldüğü gibi, uzunluğu L_0 olan amortisör üzerine F kuvveti uygulandığında amortisör uzunluğu L_1 olur. Uygulanan gerilim boşaltılsa bile malzeme L_0 boyuna geri dönemez ve L_1 boyunda kalır [8].

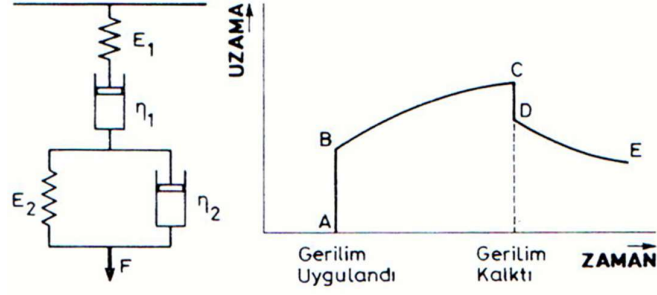


Şekil 2.13: Viskoz deformasyon [8].

Viskoelastik Deformasyon

Polimerik malzemelerin deformasyonunda ne tamamen elastik ne de tamamen viskoz deformasyondan bahsedemeyiz. Polimerik malzemelerdeki deformasyon hem viskoz hem de elastik deformasyon arasındadır ve bunların ortalaması şeklindedir diyebiliriz. Bu sebeple bu deformasyon türüne viskoelastik deformasyon adı verilmiştir.

Viskoelastik kavramı terimsel olarak, polimerik malzeme üzerine kuvvet uygulandığında malzemenin verdiği cevabın ve kuvvet kaldırıldıktan sonra kuvvetten önceki ilk boyuta dönmesinin zamana bağlı olduğunu ifade etmektedir. Yani polimerik malzemeler tamamen elastik değildir. Polimerlerin viskoelastik davranışları Kelvin-Voigt ve Maxwell gibi modeller ile gösterilir [10,16,17].



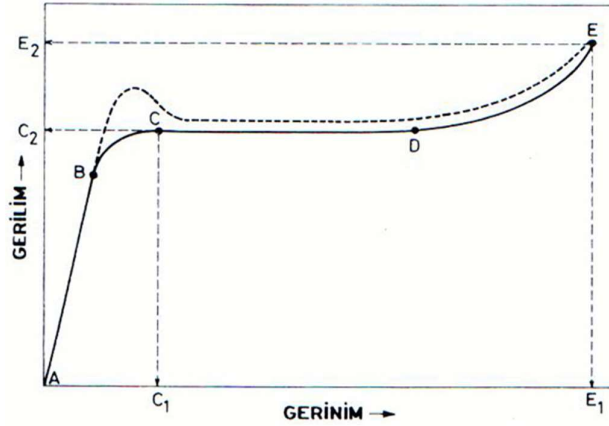
Şekil 2.14: Viskoelastik deformasyon [8].

Şekil 2.14’de polimer malzemelerin viskoelastik davranışını gösteren bir model verilmiştir. Bu model Kelvin-Voigt ve Maxwell modellerinin her ikisinin de birleşimini ifade etmektedir. Denklem 2.3 ile formüsel gösterimi verilmiştir.

$$\frac{dy}{dt} = \left(\frac{1}{\mu}\right)s + \left(\frac{1}{G}\right)\frac{ds}{dt} \quad (2.3)$$

Gerilim- Gerinim Eğrileri

Polimerik malzemelerin mekanik özellikleri hakkında bilgi edinmek için gerinim veya uzama oranına karşı gelen gerilim grafiğe yansıtılmıştır.



Şekil 2.15: Polimerik malzemeye ait gerilim-gerinim eğrisi [8].

Şekil 2.15’de polimerik bir malzemeye ait gerilim-gerinim eğrisi görülmektedir. Bu grafikten elde edilebilecek birçok bilgi vardır. Örneğin malzemenin elastik deformasyonunu doğrusal olan AB bölgesi göstermektedir. Malzemenin sertliğini ifade eden Young’s modülü (E), AB doğrusunun eğiminden bulunmaktadır. Polimerik malzemenin boyut değiştirmeden yani kalıcı

olarak deforme olmadan absorplayabileceği enerji miktarı yine bu doğrusal AB bölgesi altında kalan alandan hesaplanmaktadır [8,12,16]. Young's modülü formülü 2.4 nolu denklemde gösterildiği gibi hesaplanmaktadır.

$$E = \frac{\sigma}{s} \quad (2.4)$$

$\sigma = \text{Gerilim}$

$s = \text{Gerinim}$

BC bölgesinde görülen eğri, malzemede kalıcı deformasyon oluştuğunu ve visko-elastik davranışın olduğunu ifade eder. C noktası ise malzemenin akma noktası olarak adlandırılmaktadır. Polimerik malzemenin C₂ noktasından önemsenecek kadar kalıcı deformasyona uğramadan taşıyacağı yük miktarını, C₁ noktasından yani akmadaki uzama noktasından ise polimerik malzemede önemsenecek kadar kalıcı deformasyon olmadan uzayabileceği değer bulunur [8,12,16].

CD bölgesinde, gerinim değerinde bir değişiklik olmamasına rağmen malzeme büyük oranda uzamıştır. Bir polimerik malzemede CD bölgesi oluşur ise buna soğuk akma adı verilir ki birçok polimerik malzemede de bu soğuk akma bölgesi oluşmaktadır. Soğuk akma bölgesinde polimer zincirleri iç içe girmiştir ve birbirinden ayrılmaya, birbiri üzerinden kaymaya ve akmaya başlamıştır. Bu akmadan dolayı viskoz deformasyon oluşmaya başlamıştır Elastomerlerde akma gözlemlenmeden kopma gözlemlenirken, plastik malzemelerde direk akma gözlemlenir [8,12,16].

Plastik malzemelerin mekanik davranışlarında bahsedilen boyun oluşumu ise akma verimi yakınlarında oluşan tepe noktası anlaşılabilmektedir. Yarı kristal polimerlerde T_g üzerinde, amorf polimerlerde ise T_g'nin altında çekme testi yapıldığında akma başlamadan önce boyun oluşumu oluşmaktadır [8,12,16].

Polimer yapı içerisinde zincirler aşırı yönlendirse polimerik malzemenin sertliği artar. Bu sertleşme, mekanik eğrinin DE bölgesindeki artış ile ifade edilebilir. Malzemenin koptuğu nokta ise E noktasıdır.

Malzeme ne kadar dayanıklı ise, E_2 değeri de o kadar büyüktür. E_1 değeri kopmada uzama değeri, E_2 değeri ise kopmada gerilim değeridir. Kopmada gerilim değeri malzemenin kopmadan taşıyacağı maksimum yükü göstermektedir.[8,12,16].

2.2 ELASTOMER

Geçmişten günümüze çok fazla çeşit malzeme elastomer başlığı altında toplanmıştır. Daha detaylı olarak tanımlanacak olan bu malzeme grubundan önce aşağıda, termoset ve termoplastik malzemelerin kısa bir tanımı da verilmiştir.

2.2.1. Termoset

Termosetler, ısı aldıklarında sertleşir ve bu sert halini sınırsız koruyabilen plastiklerdir. Yüksek oranda çapraz bağ içerirler. Termoplastiklerin aksine, ısıtıldıklarında yumuşamaz ve erimezler. Sıcaklık artırılmaya devam ederse ısıl bozunmaya uğrarlar ve kimyasal olarak parçalanırlar. Bu nedenle ısı ile sertleşen anlamına gelen termoset ismini almışlardır. Ana zincirler birbirine sağlam bağlarla bağlandığından dolayı, zincirlerin birbirlerinden bağımsız olarak hareket etmesi mümkün değildir. Çözücülerde çözünmezler [6,9,10,11].

Termoset plastikler, reaksiyon sırasında ve hala sıvı halde iken şekil verilmek üzere kalıplanabilmektedirler. Termosetlere örnek olarak fenol ya da melamin formaldehit malzemeleri verilebilir [6,9,10,11].

2.2.2. Termoplastik

Termoplastikler, ısı aldıklarında yumuşar, ısı verdiklerinde ise yine sertleşebilen plastik malzemelerdir. Termoplastikler zincir içerisinde kovalent, zincirler arasında ise hidrojen bağlarına sahiptirler. Polimerler düşük sıcaklıkta gevrektiler yani rijitlik gösterirler. Termoplastikler tekrar tekrar eritilebilirler ve çözülebilirler. Bu özellikleri çevreci olmaları açısından büyük bir önem taşımaktadır. T_g sıcaklığı üzerinde zincir molekülleri ısıl açıdan belirli bir hareketlilik kazandığından madde sünekleşir ve daha kolay bükülebilir duruma gelmektedir. Fakat yapıda bulunan ikincil bağlar ve meydana gelen hareket ile oluşan iç içe geçmeler kaymayı engeller, malzeme termo-elastik hale geçer.

Termoplastik malzemelerin elastik modülü, mukavemeti ve sünekliği sıcaklığa göre değişir. Daha yüksek sıcaklıklarda, birincil bağlar birer birer çözülmeye başlar, molekül zincirleri

parçalanıp daha düşük moleküllü maddeler oluşturulur. Bu şekilde madde zarar görmüş olur. Termoplastik polimerlerin çeşitlerinin çok fazla olmasına rağmen matris olarak kullanılan polimerler sınırlıdır. Termoplastikler düşük sıcaklıklarda sert halde bulunurlar ısıtıldıklarında yumuşarlar. Termosetlere göre matris olarak kullanımları daha az olmakla birlikte üstün kırılma tokluğu, hammaddenin raf ömrünün uzun olması, geri dönüşüm kapasitesi ve sertleşme prosesi için organik çözücülere ihtiyaç duyulmamasından dolayı güvenli çalışma ortamı sağlaması gibi avantajları bulunmaktadır. Bunun yanı sıra şekil verilen termoplastik parça işlem sonrası ısıtılarak yeniden şekillendirilebilir. Oda sıcaklığında katı halde bulunan termoplastik, soğutucu içinde bekletilmeden depolanabilir. Termoplastikler, yüksek sertlik ve çarpma dayanımı özelliğine de sahiptirler [7,10,11].

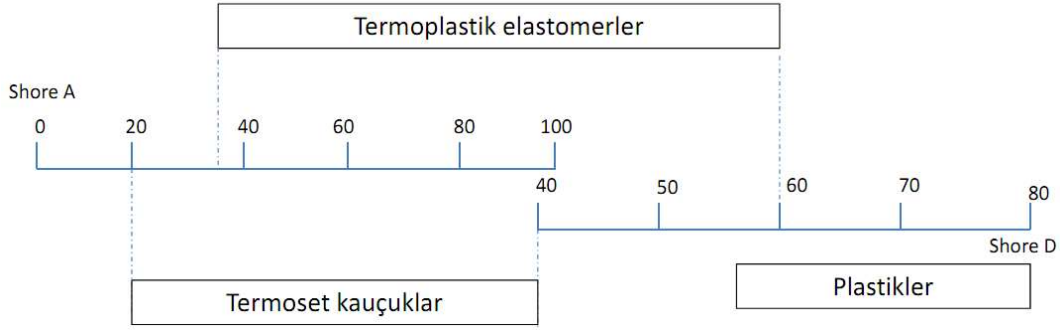
Bugün dünyada en çok üretilen ve çok sayıda kullanım alanı bulunan termoplastiklere; yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE), alçak yoğunluklu polietilen (AYPE), polipropilen (PP), polikarbonat, polibütillen, poliüretan, selülozikler, ABS, poli(fenilen sülfid), poliakrilat ve naylon örnek olarak verilebilir [7,10,11].

2.2.3. Termoplastik Elastomer

Termoplastik elastomerler termoplastik malzemeler gibi proses edilebilir ve tekrar işlenebilir kauçuğumsu malzemeler ailesindendir. Her TPE bir erime noktasına sahiptir ve bu sıcaklık üzerinde sıvıdır bu da proses edilebilme özelliğine sebep olmaktadır. Sert termoplastikler gibi genel proses metodu ve donanımı ile bu gerçekleştirilebilir. Erime sıcaklığı altında TPE'ler yumuşak, flexible, elastik malzeme şeklindedir. Sertlik ve mekanik özellikleri ile genel termoset kauçukların yerini alma eğilimindedirler. Erime ve sertleşme prosesi tersinirdir [3].

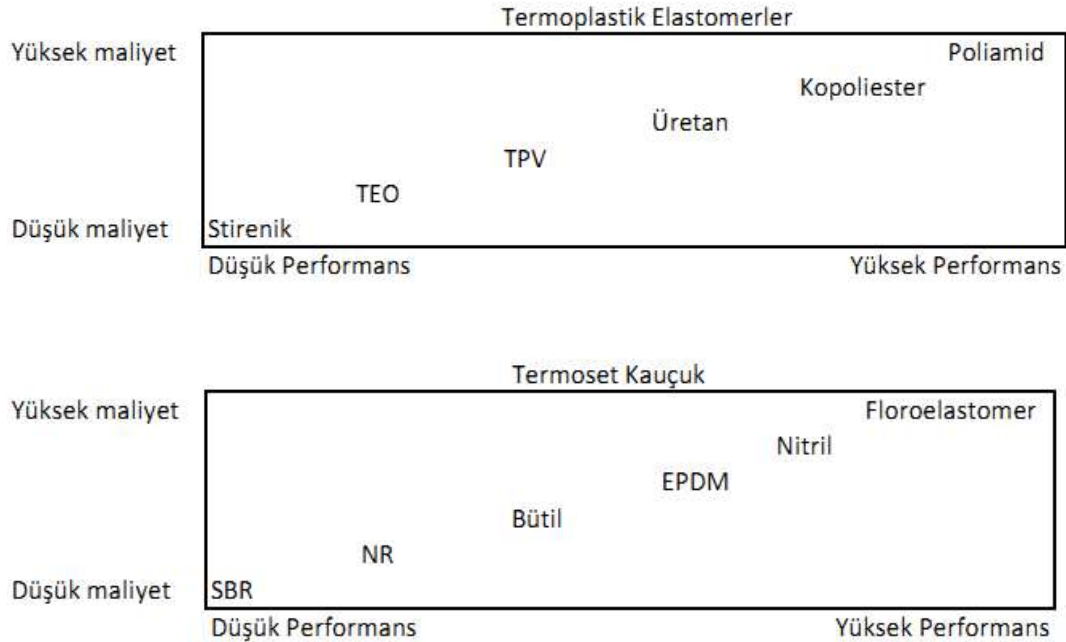
2.2.4. Kauçuk ve Termoplastik Elastomerler Arasındaki Fark

Kauçuklar ve plastikler arasında fark vardır. Kauçuklar yumuşak ve elastiktir, plastikler ise serttir. TPE'ler bu kadar kesin bir ayrıma sahip değildir. TPE termoplastik gibi proses edilebilir ve tekrar işlenebilirler ama mekanik özellikleri ve performansı kauçuklara benzemektedir. Her ne kadar kesin ayrımları yoksa da TPE'leri ayırmanın bir yolu da sertlikleridir [18].



Şekil 2.16: Termoplastik elastomerler, termoset kauçuklar ve plastiklerin sertlik aralığı.

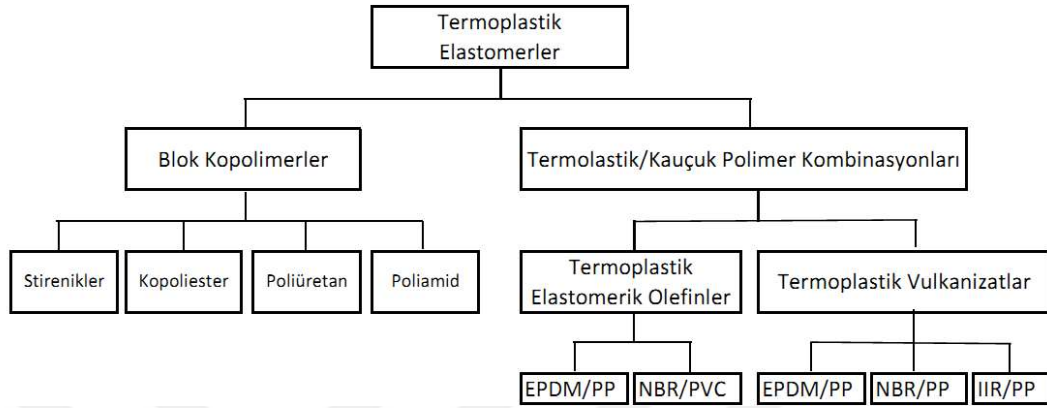
Şekil 2.16’da TPE, plastik ve termoset kauçukların sertlik aralıkları verilmiştir. TPE köprüsü termoset kauçuk ile plastiklerin de bir kısmını içermektedir. TPE sertliği yaklaşık 30 Shore A ile 60 Shore D arasındadır ve bunlar kauçuk olarak adlandırılırlar. 40 Shore D sertliği ve üzeri kauçuk değildir ama hala TPE olarak düşünülmektedirler [19].



Şekil 2.17: TPE ve termoset kauçukların göreceli olarak maliyet ve performans dengesi.

Şekil 2.17’de TPE ve termoset kauçukların göreceli olarak maliyet ve performans dengesi verilmiştir. Stirenik termoplastik elastomerler en düşük performans ve düşük maliyete sahip iken poliamid termoplastik elastomerlere doğru performans ve maliyet artmaktadır. Termoset kauçuklara bakıldığında en düşük performans ve maliyete sahip SBR kauçuğundan floroelastomer kauçuğuna doğru giderken performans ve maliyet artmaktadır.

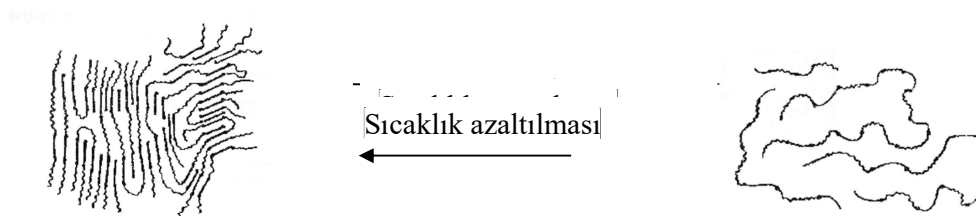
2.2.5. Termoplastik Elastomerlerin Sınıflandırılması



Şekil 2.18: Termoplastik elastomer sınıflarının şematik gösterimi.

Şekil 2.18’de TPE lerin sınıflandırmasını şematik olarak gösterilmiştir. Termoplastik elastomerler ya blok kopolimerler olarak ya da termoplastik/kauçuk polimer kombinasyonları olarak kategorize edilir.

Blok kopolimer TPE’ler, sert ve yumuşak olmak üzere iki fazdan oluşmaktadırlar. Katılaşmış durumunda (T_m ’nin altında) sert segmentler rijit domainleri, yumuşak segment ise elastomerik domainleri oluşturmaktadır. Şekil 2.19’da gösterildiği gibi sıcaklığın azalması ile yumuşak domainler, sert termoplastik domainlerinin arasına girerek birbirlerinden uzaklaştırır. Bu şekilde yumuşak domainlerdeki zincirlerin hareketini kısıtlanmış olur [20].



Şekil 2.19: TPE’nin erimesi ve katılaşması.

Bir TPE erime sıcaklığının yukarısına ısıtıldığı zaman, sert domainlerin zincir segmentleri arasında dağılır, sonuç olarak erime sebebi ile viskoz bir malzeme kalıplama, ekstrüzyon veya diğer proses metotlarına uygun hale gelir. Erimiş TPE, erime sıcaklığının altına soğutulduğunda sert kısımlar tekrar toparlanırlar, tekrar katılışırlar ve son kalıplanmış şekillerini alırlar [20].

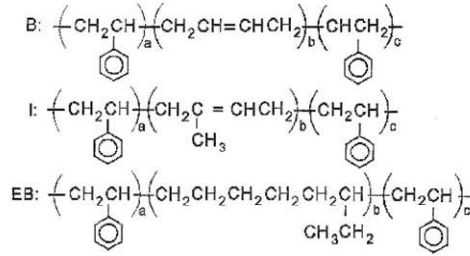
Termoplastik vulkanizatlar [21] termoplastik elastomerik olefinlerden farklıdır çünkü kauçuk fazı vulkanizasyon ile çapraz bağlanmıştır [3].

2.2.5.1. Stirenik Blok Kopolimer

TPE'nin [22,23] bu kategorisi stiren ve dien veya hidrojene edilmiş dien blok kopolimerini içerir ve S-D-S yapısındadır. S polimerize edilmiş stirenin sert fazı; D ise polidien veya hidrojenize edilmiş polidien segmentidir. Kimyasal yapısı Şekil 2.20'de verilmiştir. Blok kopolimerin iki ucu da iyi TPE özellikleri için stirenik olmalıdır [20].

Stirenik TPE'nin erime noktası polistiren (PS)'nin erime noktasıdır. Fiziksel, kimyasal ve termal özellikleri Tablo 2.3'de verilmiştir ve bu özellikler moleküler ağılığından daha çok monomer oranı tarafından belirlenir. Düşük stirenik seviyesinde, malzemeler yumuşak ve kauçuksudur. Stiren içeriği arttıkça malzeme sertleşir, rijit bir hal alır ve modülü yükselir. Yumuşak merkez bloğunun hidrojenasyonla doymuş olması oksijen ve ozon dayanımı olmasını sağlamaktadır [20].

Bu malzemelerin özellikleri, çok iyi performans istenmeyen kauçuk uygulamalarının yerine geçmesi için yeterlidir. Bütadien ve izopren stirenik TPE'ler daha ucuz ve daha düşük performanslı malzemelerdir. Ayakkabı tabanı ve spor eşyaları uygulamalarında tercih edilirler [20].



Şekil 2.20: Üç genel blok kopolimer TPE.

Tablo 2.3: Farklı TPE sınıflarının önemli özellikleri.

Özellik	Stirenik	Kopoliester	Poliüretan	Poliamid	TPE	TPV
Yoğunluk gr/cm ³	0.90-1.20	1.10-1.40	1.10-1.30	1.00-1.20	0.89-1.00	0.94-1.00

Sertlik/shore	20A-60D	35D-72D	60A-55D	60A-65D	60A-65D	35A-50D
Düşük sıcaklık limiti	-70 °C	-65 °C	-50 °C	-40 °C	-60 °C	-60 °C
Yüksek sıcaklık limiti	100 °C	125 °C	120 °C	170 °C	100 °C	135 °C
100°C deki kalıcı deformasyon	P	F	F/G	F/G	P	G/E
Sulu sıvılara direnç	G/E	P/G	F/G	F/G	G/E	G/E
Hidrokarbon sıvılara direnç	P	G/E	F/E	G/E	P	F/E

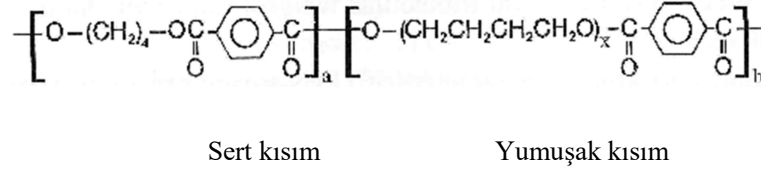
P:en kötü F:kötü G:iyi E:mükemmel

2.2.5.2. *Kopoliester*

Kopoliesterler (COP), bir blok kopolimer TPE çeşididir ve A-B-A-B-A-B- yapısındadır. A sert segment, B ise yumuşak segmenttir [24,25]. Kimyasal yapısı Şekil 2.21’de verilmiştir.

COP’lar, termoset kauçukların sertlik aralığının yüksek kısmındadır (80-90 Shore A). Bu yüzden, çoğu COP’lar gerçek kauçuklar olarak kabul edilmezler ama kauçuksudurlar [3]. TPE olarak düşünölmelerine rağmen yumuşak mühendislik plastiğı olarak da düşünölmektedir. Yüksek dayanım ve modöl, termosete kıyasla yüksek maliyetini dengelemektedir. Bu yüzden çok ince parçalarda aynı performansı elde edebilirler. Tekrar işlenebilirlik özelliğı de kauçuğa göre onu daha avantajlı yapmaktadır [25].

COP’lar hem asitte hem bazda hidroliz olma eğilimdedirler çünkü ester bağları COP ana zincirini oluştururlar. Bu yüzden asit ve baz ile temas edilen uygulamalarda tercih edilmezler. Diğer sıvılara karşı dirençleri oldukça iyidir [20].



Şekil 2.21: Kopoliester kimyasal yapı, a=16-40 , x=10-50, b=16-40.

2.2.5.3. Termoplastik Poliüretanlar

Termoplastik poliüretanlar (TPU) ilk satılan TPE'lerdendir [26] ve üretan linkleri içerirler. COP ile aynı yapıya sahiptirler. Stirenikler ve COP'lar gibi sert ve yumuşak fazlara sahiptir [26,27]. Yumuşak segmentleri ya poliester ya da polieter oligomerik diol bloklar, sert fazları ise üretan linklerini içermektedirler. TPU'nun en önemli iki özelliği aşınma dayanımı ve düşük sürtünme katsayısıdır. Çoğu TPU'nun sertliği 80 Shore A civarlarındadır. Sertlik arttıkça çekme dayanımı, modül ve sıvı direnci artar çünkü sert faz/yumuşak faz oranı artmıştır. Sert segmentlerin erime noktası TPU'nun en yüksek sıcaklık limitini belirlerken yumuşak segmentin camsı geçiş noktası ise en düşük sıcaklık limitini belirlemektedir. COP gibi yüksek maliyetine kıyasla avantajlı özelliklerinden dolayı ayakkabı tabanında, tekerleklerde, iş makinelerinde aşınma dayanımı isteyen kısımlarda gibi birçok uygulamada kullanılmaktadır [25].

2.2.5.4. Poliamidler

Polieter ve poliester blok poliamidler (PEBA) en yeni, en yüksek fiyatlı ve en yüksek performanslı TPE'lerdir [28,29]. Yapısı COP gibidir fakat sert ve yumuşak segmentleri birbirine amid linkleri ile bağlamaktadır.

Amid linkleri, üretan ve ester linklerine kıyasla kimyasallara daha dayanıklıdır. PEBA'nın sert segmentleri genellikle onun erime sıcaklığını ve proses sıcaklığını belirlemektedir, yumuşak fazlar özellikleri daha çok etkiler. Yumuşak faz polieter, poliester veya polieter ester linklerine sahiptirler. Yaklaşık 170 °C üzerinde en yüksek servis sıcaklığına sahiptirler [20].

Polarlıkları, polar olmayan, hidrokarbon tipi sıvılara karşı dirençli olmalarını sağlar. Poliester olanlar, hidrolize karşı polieter olanlardan daha duyarlıdır ama oksijen ataklarına karşı ise daha az duyarlıdır [20].

2.2.5.5. Termoplastik Elastomerik Poliolefinler

Kauçuksu polimerler [30,31,32] ile termoplastiklerin basit karışımı, termoplastik elastomerik poliolefinler (TEO) olarak adlandırılmaktadır [33]. Termoset kauçuklar gibi TEO'lar karbon siyahı, dolgular, plastifiyanlar, stabilizatörler gibi diğer hammaddeler ile de karıştırılabilirler. Bu malzemelerde çapraz bağ söz konusu değildir. İki genel TEO vardır; birincisi EPDM/PP ve diğeri ise NBR/PVC'dir.

TEO'lar 0 °C - 40 °C arası sıcaklıklarda iyi kauçuksu özellik gösterirler. Çapraz bağa sahip olmadıkları için sıcaklığın artması ile kauçuksu özelliklerini kaybederler. Polimer zincirindeki kimyasal doymuşluk oksijene ve ozona karşı dayanıklı olmasını sağlamaktadır. TEO'ların maximum servis sıcaklığı yumuşama noktaları tarafından sınırlandırılır. EPDM/PP'in polar sıvılara (su, tuzlu sular, asitler, bazlar) karşı direnci iyidir ama non-polar sıvıları absorplama özelliğine sahiptirler. 80 °C aşmayan dış otomotiv uygulamaları ve elektrik sektörlerinde yaygın olarak kullanılırlar [20].

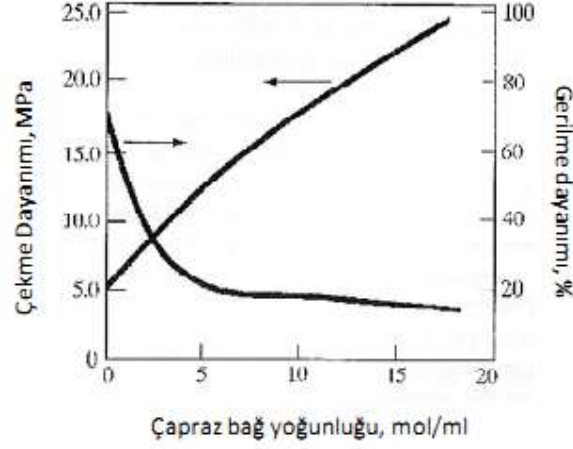
2.2.5.6. Termoplastik Vulkanizatlar

TPV'nin literatürde birçok tanımı yapılmıştır. Kauçuk fazın, dinamik vulkanizasyon [34,35] işlemi ile çok iyi derecede çapraz bağ oluşturmaları ile oluşan termoplastik elastomere termoplastik vulkanizat denir. Yapısındaki çapraz bağ birçok özelliğin iyileşmesini sağlamaktadır. Bu özelliklerin bir kaç aşağıda verilmiştir;

- Ortam sıcaklıklarında hafıza özelliği
- Sıvılarda şişme direnci
- İyi derecede kalıcı deformasyon ve gerilim direnci
- Sürünme direnci

TPV'ler, TEO'lar ile morfoloji bakımından birbirlerine benzerdir. Özellikleri, aşağıdaki durumların az ya da çok olmasına bağlıdır.

- Kauçuk fazın çifte bağ derecesi
- Vulkanize olmuş kauçuk partiküllerinin büyüklükleri



Şekil 2.22: Çapraz bağ yoğunluğu ile çekme dayanımının ve gerilme dayanımının değişimi.

Şekil 2.22'de çapraz bağ arttığında çekme dayanımı ve gerilme dayanımının artışı göstermektedir. Ayrıca diğer bir değişken ise EPDM'in partikül boyutudur. Partikül boyutundaki artış, çekme dayanımının artmasını sağlamaktadır. Partikül büyüklüğü yaklaşık 1 mikrometre olduğunda TPV özellikleri oldukça iyileşir ve neredeyse termoset kauçuk özelliklerine yaklaşırlar. TPV'ler, genellikle kauçuk yerine ikame kullanım göstermektedir [20].

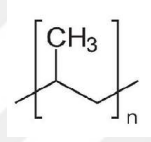
TPV'lerin enjeksiyon sırasında zincirlerinin oryantasyonundan dolayı, enjeksiyonlanmış parçanın akışa paralel ve dik yöndeki özellikleri birbirinden farklıdır, akışa paralel yöndeki mekanik özellikler, akışa dik alandaki mekanik özelliklere göre %20-35 daha düşüktür [20].

TPV'ler 35 ShoreA'dan 50 ShoreD'ye kadar sertlik aralığına sahiptir. Çekme özellikleri sertliğin artması yani termoplastik miktarının artması ile iyileşmektedir. Düşük sıcaklık limiti kauçuk fazından (EPDM için -60°C) yüksek sıcaklık limiti ise termoplastik fazdan (PP için 125°C - 135°C) ileri gelmektedir. Farklı TPV'lerin, sıvı dirençleri de farklılaşmaktadır. EPDM/PP genellikle sulu ve polar organik sıvı ortamlarda kullanılırlar. NBR/PP ise hidrokarbon, yağ, fuel ve kaydırıcı ortamlarda kullanımları tercih edilirler [20].

2.3 POLİOLEFİN

2.3.1. Polipropilen

Polipropilen en çok kullanılan ticari termoplastiklerden biridir. Tüm dünyada 2001 senesinde 45 milyar kg üretilmiştir. Özellikle düşük yoğunluğu ve yüksek mukavemeti sayesinde izotaktik polipropilen daha çok tercih edilmektedir. Bu nedenle otomotiv sektöründen tekstil sektörüne kadar birçok alanda kullanılmaktadır. Propilen monomeri petrol rafinelerinden ve olefin tesislerinden çıkan gazlardan üretilmektedir. Polipropilen ise bu monomerin katalizörler ile polimerizasyonu sonucu oluşan bir polimerdir [36,37]. Polipropilen kimyasal yapısı Şekil 2.23'te verilmiştir.



Şekil 2.23: Polipropilenin kimyasal yapısı.

2.3.1.1. Polipropilenin Teknik Özellikleri

Düşük yoğunluklu olefin sınıfında bulunan sert bir plastik olan polipropilenin kimyasal ve elektriksel özellikleri iyidir. Mekanik özellikleri kötüleştiği için 0°C'nin altında kullanımı tercih edilmemektedir. 0°C ile +100°C sıcaklık aralığında kullanılabilir. Erime sıcaklığı 160 °C civarındadır.

Polipropilen, yorulmaya karşı dirençlidir, düşük maliyetlidir ve darbe dayanımı oldukça iyidir. Sürtünme katsayısı düşüktür ve elektrik yalıtımı sağlamaktadır. Çoğu kimyasallara karşı direnci iyidir bu yüzden paslanmaz ve çürümezler. Proses sırasında işlenebilme kolaylığı ve çeşitliliği mevcuttur [36].

Polipropilen genel teknik özellikleri kısaca aşağıda verilmiştir.

- Yüksek moleküller ağırlık,
- Esneklik, düşük erime sıcaklığı,
- Sıcaklığa karşı dayanıklılık,
- Kimyasallara karşı dayanıklılık,
- Asit, baz ve tuzlara karşı dayanıklılık,

Polipropilen üretimi genel olarak üç değişik şekilde gerçekleştirilebilir. Genellikle homo, random kopolimer ve blok kopolimer olarak bulunmaktadırlar. Kopolimerler üretiminde monomer olarak etilen kullanılır ve etilen-propilen polimeri meydana gelmiş olur. Ayrıca etilen monomerinin polimer zincirine rasgele olarak yerleştirilmesi sonucunda polipropilenin kristallığının düşmesine neden olmaktadır. Bu şekilde daha şeffaf plastik elde edilmektedir [36].

Polipropilen malzeme özellikleri ve ortama değerleri Tablo 2.4'te verilmiştir.

Tablo 2.4: Polipropilen teknik özellikleri [36].

Polipropilen		
Fiziksel Özellikleri	Değer	Birim
Yapı	Kristal	
Yoğunluk	0.93	g/cm ³
Erime Sıcaklığı	160	°C
Kristalleşme Sıcaklığı	111	°C
Camsılaşma Sıcaklığı	-10	°C
Yük Altında Eğilme Sıcaklığı (HDT)	102	°C
Azami Servis Sıcaklığı	78	°C
Mekanik Özellikleri		
Gerilme Mukavemeti	31	MPa
Basma Mukavemeti	45	MPa
Çekme Modülü	1.3	GPa
Kopma Esnemesi	200	%
Darbe Dayanımı(çentiksiz izod)	8.39	J/cm

2.3.1.2. Polipropilen Üretimi

İlk olarak 1954 yılında G.Natta propilenin polimerizasyonu sırasında metal alkil/metal tuzları tipi katalizörlerin bir stereospesifik etkisi olduğunu keşfetmiştir [38]. Monomer olan propilenin moleküler yapısı $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ şeklindedir. Ziegler- Natta katalizörü olan TiCl_3 etkisinde etilen molekülündeki çift bağlardan, π bağı açılarak, yeni bir monomerin bağlanmasıyla başlar ve bu şekilde devam eder. Polimerizasyon, büyüyen polimer molekülünün, aktif ucuna hidrojen radikalinin bağlanması ile sonlanmaktadır [39].

Monomer propilen, doğal gazdan veya petrolden hafif yağların fraksiyonu ile elde edilmektedir. 800°C üzerindeki sıcaklıkta gaz ve yağ parçalanmaya başlar ve distilasyon sonucu C_3 fraksiyonlarından propilen ayrılır. İnert bir solvent (örneğin nafta) içinde düşük basınç altında Ziegler-Natta tipi bir katalizör kullanılır. Genellikle bu katalizörler titanyum tetraklorid ile

triethylaluminum veya diethylaluminummonoklorüdür. Bir %10 katalizör, %90 nafta fazı oluşturmak için, katalizör azot altında nafta içerisinde olgunlaştırılır. Polimerin moleküler ağırlığını kontrol altına almak için ko-katalizör ve bir zincir transfer ajanı yani hidrojen kullanılabilir. Polipropilenin polimerizasyon işlemi genelde 30°C-100°C sıcaklık aralığında ve 1,36 atm'den daha düşük basınç aralıklarında gerçekleştirilir. Çözücü kısmı karışımdan uzaklaştırmak için santrifüjleme işlemi yapılır. Santrifüjleme sonrası kalan kısımdaki katalizör bir ajan yardımıyla (su veya metil alkol) ayrıştırılır. Son işlem olarak 80°C'de kurutulur [38].

Polipropilen üretim prosesleri üç gruba ayrılabilir;

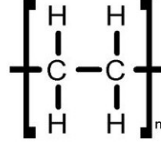
- Çamur polipropilen üretimi
- Sıvı propilen ile polimerizasyon
- Gaz fazında polimerizasyon [40]

Daha önce bahsedilen izotaktik, ataktik ve sindiotaktik polipropilen üretimleri polimerizasyon esnasında katalizörün aktivitesine bağlı olarak gerçekleşmektedir. Üretimlere bakıldığında ortalama olarak %93 izotaktik, %1.5 ataktik ve %5.5 sindiotaktik polimer oluşmaktadır [39].

2.3.2. Polietilen

Termoplastik ailesinin en eski polimerlerinden olan polietilen, alçak yoğunluklu olarak üretilmeye başlanmış ve bu şekilde uzun bir süre üretilmiştir. Daha sonrasında farklı özellikteki polietilenlere ihtiyaç duyulmuş ve yüksek yoğunluklu, lineer alçak yoğunluklu ve orta yoğunluklu olmak üzere çeşitli türleri polietilen ailesine eklenmiştir. Şekil 2.24'te genel polietilen kimyasal yapısı gösterilmiştir.

Polietilenler piyasada oldukça fazla tercih edilmektedir. Bu yeni üç türün eklenmesi daha fazla uygulamada kullanılmasını sağlamaktadır. Dayanıklılık, kolay işlenebilme, sağlamlık ve dielektrik özelliğinin iyi olmasından dolayı oyuncaktan, ev eşyasına bidondan poşetlere kadar çok fazla alanda tercih edilmektedir [41,42].



Şekil 2.24: Polietilen kimyasal yapısı.

2.3.2.1. AYPE Üretimi ve Teknik Özellikleri

Polietilen bir otoklavda veya bir reaktörde, 130°C - 350°C sıcaklıkta ve 1200 –3000 atm basınç altında etilen monomerinin, organik peroksitler ile polimerizasyonundan elde edilir. Proses sırasında yüksek basınç kullanılacak ise O₂ veya peroksit katalizörü kullanılır. AYPE üretmek için bu şartlar kullanılmaktadır.

Polimerizasyon bir çözelti içinde başlar, oluşan karışım yüksek basınç separatörüne gönderilir. Burada reaksiyona girmiş etilen, polietilen olarak düşük basınç separatörüne yollanır. Bu sırada, reaksiyona girmeden kalan etileni sisteme geri beslenmek için öncelikle kompresör, sonrasında ise reaktöre gönderilmektedir. Düşük basınç separatöründen ayrılan kısım ekstrudere geçirilir daha sonra soğutulur en son ise kurutulur [42].

Tablo 2.5: Alçak yoğunluklu polietilen teknik özellikleri.

Alçak Yoğunluklu Polietilen		
Özgül Ağırlık	0.91-0.93	g/cm ³
Elastik Modülü	0,1-0,26	GPa
Erime Noktası	98-120	°C
Dayanma Gücü /Mpa	4,1-1,6	°C

AYPE'nin genel olarak teknik özellikleri Tablo 2.5'te verilmiştir. Günümüzde alçak yoğunluklu polietilen, ambalaj filmi, boru, tüp, kumaş, metal kaplamaları, ağır hizmet torbası, sera örtüsü, kablo kılıflama, oyuncak, hortum, şişe ve her çeşit streç vs. üretiminde kullanılır [44].

2.3.2.2. YYPE Üretimi ve Teknik Özellikleri

YYPE, 70 – 80 °C sıcaklıkta ve 10 – 20 atm basınç altında etilen polimerizasyonu ile üretilmektedir. Katalizör olarak titanyum tetraklorür (Ziegler – Natta katalizörü) ve organometalik katalizörler kullanılmaktadır.

YYPE, üretiminde genellikle düşük basınç kullanılır ve prosese komonomer olarak etilen beslemesi yapılmaktadır. Öncelikle 100°C sıcaklıkta 690 kPa- 2100 kPa basınç aralığında 1 – bütan komonomeri, saf etilen ve katalist ile birlikte reaktöre beslenir. Polimerizasyon sırasında reaksiyona girmeyen etileni tekrar beslemek için sıvı önce kompresörle basılır, sonrasında soğutulup sisteme tekrar geri beslenir. Reaksiyondan gaz halinde çıkan ürün kurutulmak için gaz–lock odasına oradan da separatöre gönderilir. Ürün seperatörde nitrojen yardımıyla temizlenerek depolanır. Polimerizasyon süresi yaklaşık 3 – 5 saattir [44,42]. YYPE teknik özelliklerinden bir kısmı Tablo 2.6’da verilmiştir.

Tablo 2.6: Yüksek yoğunluklu polietilen teknik özellikleri.

Polietilen		
Özgül Ağırlık	0.94-0.97	g/cm ³
Elastik Modülü	0,41-1,24	GPa
Erime Noktası	127-137	°C
Dayanma Gücü /Mpa	21-38	°C

YYPE’nin günümüzde, boru, levha, ev eşyası, su, kağıt, oyuncak, ambalaj filmi, gaz bidonu, metal kaplama ve kumaş, atlet tipi poşet, file çuval gibi kullanım alanları vardır [44].

2.3.2.3. LAYPE Teknik Özellikleri

Lineer alçak yoğunluklu polietilen üretimi genellikle gaz fazı prosesinde düşük basınçlı otoklavda ya da tubular reaktörlerde gerçekleştirilmektedir. Polimerizasyon sonucu etilen alfa olefin kopolimeridir ve lineer bir yapıya sahiptir. Lineer alçak yoğunluklu polietilen özellikleri, alçak yoğunluklu polietilen malzemenin özelliklerinden farklıdır. Mekanik özelliklerinden kopma dayanımı ve kopmada uzama değeri AYPE’ye göre daha yüksek, darbe dayanımı ise daha düşüktür.

LAYPE’nin proses sırasında işlenmesi daha zordur. Ayrıca şeffaflık ve parlaklık daha kötüdür. LAYPE lineer bir yapıya sahip olduğundan dallanma içermez dolayısı ile son ürünün çekim yönündeki uzaması daha fazladır. [44].

Lineer alçak yoğunluklu polietilen ile alçak yoğunluklu polietilenin proses teknikleri aynı olmasına rağmen, LAYPE yalnız başına konvansiyonel AYPE ekstrüderi kullanılarak üretilmez. Yaklaşık %40 oranında alçak yoğunluklu polietilene karıştırılarak kullanılır. Eğer

karışım yerine sadece LAYPE ile üretim yapılmak isteniyorsa bu şekilde özel dizayn edilmiş ekstrüder kullanılmalıdır.

Günümüzdeki kullanım alanları çöp, market ve zirai amaçlı torbalar, branda, kırtasiye malzemeleri, şişirme ile kalıplama ürünleri, oyuncak ağır hizmet torbaları, elektronik sanayi bağlantı parçaları vs. gibi uygulamalardır [44].

2.3.2.4. Polietilen Termal Özellikleri

Plastikler, metallerin ve inorganik maddelerin aksine sıcaklığa karşı çok duyarlıdırlar. Bu yüzden kimyasal, elektriksel ve mekanik özellikleri sıcaklık değeri ile bağlantılıdır. Bir polimerin sahip olduğu termal özellikler kullanılacağı uygulamaları, mekanik özelliklerini ve işlenebilirliklerini belirler.

Polietilenin ortalama olarak çalışma sıcaklığı $-18/90$ °C aralığındadır. Dolayısı ile düşük sıcaklıklarda kırılma riski olmadan kullanılabilir. Bu özelliğinden dolayı eksi derecelerde olması gereken uygulamalarda daha çok tercih edilir. Örneğin; sıkıştırılmış havanın taşınması ve buz çözme alanlarında boru işlemlerinde kullanılmaktadır.

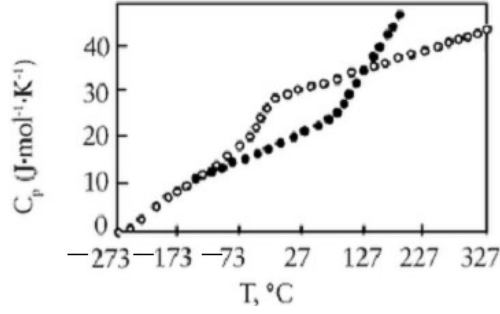
Polietilen dahil diğer polimerlerin termal özellikleri, polimerin çeşidine, moleküler ağırlığına, dallanma içerip içermediğine, kristalinitesine ve yoğunluğuna bağlıdır [42].

2.3.3. Isıl Özellikler ile İlgili Kavramlar

2.3.3.1 Özgül Isı

Özgül ısı diğer bir deyişle spesifik ısı, 1 gram maddenin sıcaklığını 1 C° arttırmak için verilmesi gereken enerji miktarıdır. S.I. sistemine göre madde miktarını 1 kg, maddenin sıcaklığını 1 K° arttırma olarak düşünülmelidir.

Polietilenin spesifik ısısı, polipropilenden daha yüksek olduğundan polietilen malzeme üreten enjeksiyon makinalarının sahip olduğu plastikleşme kapasitesi polipropilen kullanılan enjeksiyon makinasının sahip olduğu plastikleşme kapasitesinden daha düşüktür. Enjeksiyon makinasında belirli bir zaman diliminde eriyebilen ve arkasından plastikleşebilen malzeme miktarı plastikleşme kapasitesi olarak adlandırılır.



Şekil 2.25: Amorf (o) ve kristal (●) malzemelerin sıcaklıkla özgül ısılarının değişimi..

Kalıptaki parçanın soğuması termal özelliklerden özgül ısı ve entalpi tarafından kontrol edilmektedir. Soğutma sistemi ise ısı akışını dengelediğinden kalıp çekmesini en aza indirmektedir.

Özgül ısı genellikle polimerik malzemenin kristalinitesi ile ilgilidir. Şekil 2.25'te amorf ve kristal malzemelerin sıcaklık ile spesifik ısılarının değişimi verilmiştir.

2.3.3.2 Camsı Geçiş Sıcaklığı ve Kristalizasyon Sıcaklığı

Polimerlerin camsı geçiş sıcaklığının yüksekliği ya da düşüklüğü söz konusu polimerin mekanik özelliklerini etkilemektedir. Makromoleküller, düşük sıcaklıklarda, hareket etmezler. Sıcaklık arttırıldığında, hareket etmeyen makromoleküller hareketli hale geçerler. Tg'de moleküler kısımlar daha hareketli hale geçtikleri için malzemeler sert fazdan, yumuşak hale geçerler. Son derece belirleyici olan bu sıcaklık diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) veya dinamik mekanik termal analiz (DMTA) cihazı kullanılarak ölçülür [42].

Polimer ana zincirindeki bağlar etrafındaki dönme hareketi kolaylığı ile polimer zincirlerinin eğilip-bükülme hareketleri birbirleri ile doğrudan ilişkilidir. Bu sebeple ana zincirdeki bağların etrafında dönmesini etkileyen tüm nedenler Tg'yi de etkilemektedir.

Tg'yi etkileyen etmenler aşağıdaki gibidir;

- i) Mol kütlesi
- ii) Zincir esnekliği
- iii) Dallanma ve çapraz bağ
- iv) Moleküler yapı

Polimer zincirinin esnekliği ve serbest hacim artmasından dolayı dallanma, camsı geçiş sıcaklığını dūřurmektedir. Doğrusal yapıya sahip olma ve yüksek molekül ağırlığı ise Tg'yi yükseltmektedir. Zincir uzunluğu da molekülerin hareketini dūřürdüđu için Tg'yi artırma yönünde etki etmektedir [95].

2.3.3.3 Isıl Eğilme Sıcaklığı ve Yumuşama Noktası

Standart olarak belirlenmiş yük altında plastik test çubuğunun belirli bir miktarda eğilmiş olduğu andaki sıcaklığa ısıl eğilme sıcaklığı (HDT) denir. Standart olarak yük 0,45-1,8 Mpa olarak belirlenmiştir. Isıl eğilme sıcaklığı, malzemelerin düşük yükün olduğu uygulamalarda hangi sıcaklığa kadar kullanılması gerektiğini öğrenebilmek için belirlenmektedir.

Plastik malzemelerin kalıplama yöntemleri HDT değerini etkilemektedir, örneğin enjeksiyon yöntemi ile elde edilen son ürün basınç altında alınan son ürüne göre daha yüksek HDT değerine sahiptir. Malzeme cinslerine bakıldığında ise polietilenin HDT değeri, polipropilenin HDT değerinden daha düşüktür.

Üzerine 1kg ağırlık konulan 1 mm kalınlığında olan bir iğnenin sabit hızla ısıtılan test çubuğunun yüzeyine 1 mm derinliğinde girdiği andaki sıcaklık yumuşama sıcaklığını (VICAT) vermektedir. VICAT değeri üzerinde malzeme yavaşça yumuşamaya başlar.. Alçak yoğunluklu polietilenin VICAT değeri 85/100 °C, yüksek yoğunluklu polietilenin VICAT değeri 112 °C-132 °C' dir. Poliproilenin VICAT değeri ise 140/160 °C'dir.

2.3.3.4 Kırılğanlık ve Kırılma Noktası

Kırılğanlık sıcaklığı, plastiğin kalıcı olarak aktığı nokta olarak tanımlanır. Polimer malzemenin yüksek molekül ağırlığında olması kırılğanlık özelliğini azaltmaktadır. Polietilenin dar molekül ağırlığı dağılımında olması, bu malzemenin sağamlığını ve darbe dayanımını arttırmaktadır. Alçak yoğunluklu polietilenin kırılğanlık sıcaklığı -156°C, yüksek yoğunluklu polietilenin kırılğanlık sıcaklığı aralığı ise -150 °C ile -73 °C'dir. PP ise daha yüksek kırılğanlık sıcaklığına sahiptir, ortalama -40 °C'dir.

Düşük sıcaklıklarda plastikler kırılma eğiliminde olduklarından düşük sıcaklık gerektiren uygulamalarda düşük kırılma sıcaklığına sahip olan polimerler tercih edilirler. LDPE ve HDPE kırılma sıcaklıkları diğerlerine göre düşük olduğundan bu tür uygulamalarda tercih edilmektedirler [36].

2.3.3.5 Termal Genleşme

Sıcaklık değiştirildiğinde malzemenin boyutunda veya hacminde ortaya çıkan değişim termal genleşme katsayısı olarak tanımlanır. Plastiklerin termal genleşme katsayıları metallerden yaklaşık 10 kat kadar daha fazladır. Termal genleşme özelliği malzemenin ergitme işleminde de hacim değişimi sağlar.

2.3.3.6 Kristallenme

Malzemenin termal geçmişi kristalinite derecesi ve yapısını etkilemektedir. Tavlama şekli kristal oluşumunu etkilediğinden malzemenin daha tok ya da kırılabilir olmasını sağlarlar. Örneğin hızlı tavlama daha tok bir malzeme oluştururken yavaş şekilde tavlama daha kırılabilir bir malzeme oluşturmaya sebep olmaktadır. Kristalinitenin artması sadece tokluk özelliğini değil ayrıca mekanik özelliklerini, aşınma dayanımını ve kalıp çekme özelliklerini arttırmaktadır. Kristalinitenin düşük olması, şeffaflığı artırır, kolay işlenebilirlik sağlamaktadır.

$$C = \frac{d_c(d - d_a)}{d(d_c - d_a)} \quad (2.5)$$

C= Kristallenme ağırlıkça yüzde oranı

d= Ölçülen yoğunluk

d_a= Amorf bölge yoğunluğu

d_c= Kristal bölge yoğunluğu

Denklem 2.5’de verilen kristallenme ağırlıkça yüzde oranı formülünden de anlaşıldığı gibi yoğunluk, kristal bölge yoğunluğu ile ilişkilidir.

Kristallenme hesaplanmasında kullanılan diğer bir formül ise 2.6 nolu denklemde verildiği gibi entalpinin kullanıldığı formüldür. Bu formül ile DSC analizi ile elde edilen entalpi değerleri kullanılarak polimerin kristalinite yüzdesi hesaplanmaktadır.

$$X_c = \frac{\Delta H_m \text{ ölçülen}}{\Delta H_m^\circ \times (1 - \alpha)} \quad (2.6)$$

X_c= Kristalinite yüzdesi, %

ΔH_m ölçülen= Deneysel ölçülen erime entalpisi, J/g

ΔH_m° = Teorik erime entalpisi, J/g

α = Polimer dışında kalan miktar

ΔH_m° değeri PP için 209 J/g, PE için 293 J/g kabul edilmektedir.

Proses şartlarına bağlı olarak, bitmiş üründe 65-95% kristaliniteye ulaşılabilir. DSC’de erime sıcaklıkları ve entalpileri ölçülebilmektedir [42].

Kristallenebilen bir polimer olan polietilenin zincirleri düzenli olmadığından yani yapısında dallanma ya da komonomer olduğundan yarı kristal grubuna girmektedir. Dallanma miktarı arttıkça kristallenme azalır, kristallenme yüksek seviyeye ulaştığında düzensizlik daha da artacağına amorf yapıya gitmektedir. Alçak yoğunluklu polietilende kristallenme yaklaşık %50, yüksek yoğunluklu polietilende ise %60-90 arasında değişmektedir.

2.4 KAÜÇUK

Kauçuklar çapraz bağlanabilme özelliğine sahip fakat çapraz bağlanmamış polimerlerdir. Kauçuklar vulkanize olabilirler, deforme olabileceği yüklerde ve yüksek sıcaklıklarda viskoz akış meydana getirirler. Bu özellikleri de onların uygun şartlarda şekillendirilebilmesini sağlamaktadır.

Kauçuğun çapraz bağlanarak kimyasal yapısının değişmesi ve tersinmez şekilde elastik özelliklere sahip hale gelmesi olayına vulkanizasyon işlemi denir. Vulkanizasyon işlemi öncesinde malzeme plastik özellik gösterirken, bu işlem sonrası, malzeme elastik özellik göstermektedir [1].

2.4.1. Kauçuk Tarihçesi

Kauçuk ilk olarak Kristof Kolomb tarafından tanındığı tahmin edilmektedir. Kolomb, Amerika kıtasındaki ikinci bulunuşu sırasında Haiti adasında yaşayan insanların, ağaçtan elastik reçine elde ettiğini görmüştür. Bu elastik reçineyi kullanarak top ve kendilerine giyecek yaptıklarına şahit olmuştur. Yerlilerin bu ağaca ‘caa-o-chu’ yani ağlayan ağaç dediği bilinmektedir.

Kauçuk üretimi esas olarak *Hevea Brasiliensis* ağacından elde edilmektedir. Bu ağacın gövdesindeki yarıktan bir sıvı elde edilir ve süte benzeyen bu sıvıdan elastik malzemeler elde edilmektedir [45].

Kauçuğun tarihçesinin krolonojik sırası aşağıdaki gibidir:

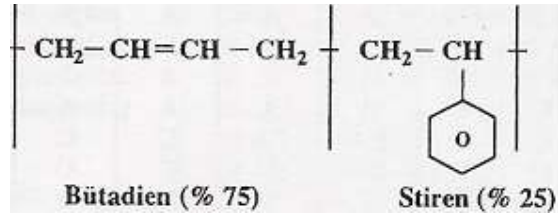
- 1751 Teknik alanda ilk kez kullanılmıştır.
- 1803 İlk kauçuk fabrikası Paris şehrinde kurulmuştur.
- 1839 Vulkanizasyon Charles Goodyear tarafından keşfetmiştir.
- 1909 İlk sentetik kauçuk üretilmiş,ilk patenti alınmıştır.
- 1912 %100 sentetik olan kauçuktan ilk defa otomobil lastiği üretilmiştir.
- 1916 150 ton/ay kapasiteli sentetik kauçuk tesisi üretime girmiştir.
- 1929 Butadien'den SBR ve NBR kauçukları Hermann Staudinger tarafından elde edilmiştir.
- 1937 Amerikada butil kauçuğu elde edilmiştir.
- 1963 EPDM kauçuğu ilk defa ticari olarak üretilmiştir.

2.4.2. Kauçuk Çeşitleri

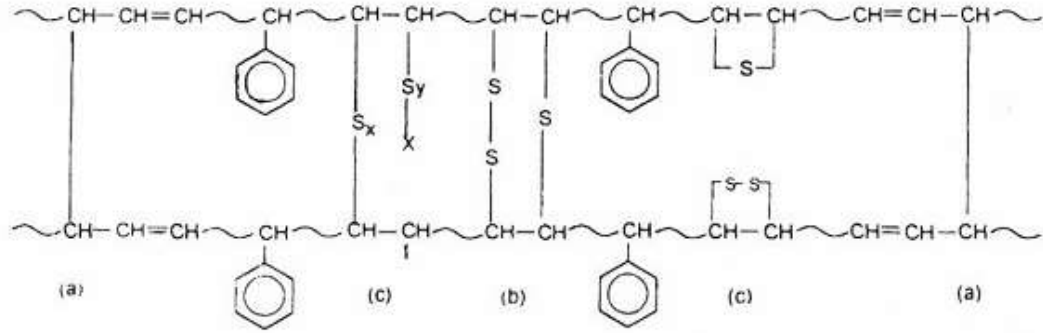
2.4.2.1. Stiren Butadien Kauçuğu (SBR)

SBR, diğer kauçuklara kıyasla en çok kullanılan sentetik kauçuktur. 1920 yılında stiren ve butadienin oranı 25/75 olan karışımın doğal kauçuğa benzediği bulunmuştur [2].

SBR, Şekil 2.26'da kimyasal formülleri gösterilen stiren ve bütadien monomerlerinin polimerizasyonu ile meydana gelmektedir. Şekil 2.27'de SBR'nin kükürt ile vulkanize olmuş yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.26: SBR' nin kimyasal formülü [2].



Şekil 2.27: SBR'nin kükürt ile vulkanizasyonu sırasında oluşan çapraz bağ türleri [46].

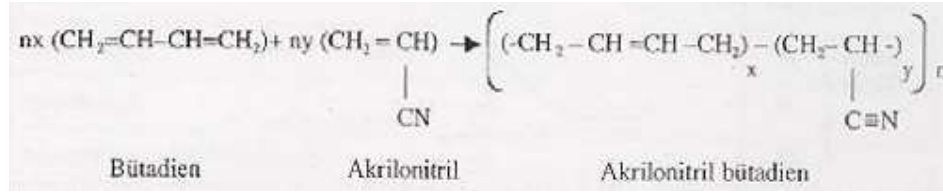
Tablo 2.7'de gösterildiği üzere SBR 0,94 g/cm³ yoğunlukta, güçlü aşınma dayanımına sahip, düşük hidrokarbon ve yağa dayanımı olan bir kauçuk çeşididir.

Tablo 2.7: SBR'nin genel özellikleri [46].

Test	Değer
Yoğunluk g/cm ³	0,94
Kopma mukavemeti	>21 Mpa
Sertlik shore A	40-100
Elastikiyet	iyi
Yırtılma	iyi
Aşınma dayanımı	mükemmel
Kalıcı deformasyon	orta-iyi
Konsanre asite dayanım	orta
Hidrokarbonlara dayanım	Zayıf
Yağlara dayanım	Zayıf

2.4.2.2. Akrilonitril Bütadien Kauçuğu (NBR)

Akrilonitril bütadien kauçuğu ilk kez 1934 yılında Almanya'da üretilmiştir. Şekil 2.28'de NBR kauçuğun oluşumundaki reaksiyon gösterilmiştir. NBR, akrilonitril ve bütadienin emülsiyon polimerizasyonu ile üretilmektedir.



Şekil 2.28: NBR'nin kimyasal formülü [2].

NBR, 1 g/cm³ yoğunlukta yüksek derecede yağlara dayanımı olan bir kauçuktur. Tablo 2.8'de NBR'nin mekanik, fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir.

Tablo 2.8: NBR'nin genel özellikleri [2].

Test	Değer
Yoğunluk g/cm ³	1,00
Kopma mukavemeti	>24 Mpa
Sertlik shore A	20-100
Elastikiyet	orta-iyi
Yırtılma	orta-iyi
Aşınma dayanımı	iyi
Kalıcı deformasyon	iyi
Konsanre asite dayanım	orta
Hidrokarbonlara dayanım	orta
Yağlara dayanım	mükemmel

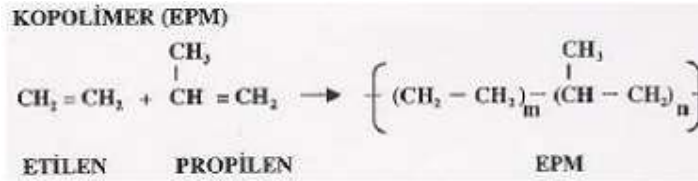
2.4.2.3. Etilen-Propilen (EPM) ve Etilen Propilen Dien Monomer (EPDM)

Etilen propilen ilk olarak 1963 yılında üretilmiştir. Etilen ile propilenin kopolimerizasyonu sonucunda EPM elde edilmektedir ve bu kauçuğun amorf ve tamamen doymuş bir yapısı vardır. Kopolimer EPM organik peroksit malzemeler ile çapraz bağlar oluşturmaya rağmen diğer polimerlerle karışabilme özelliğine sahip değildir. Vulkanize edilmiş kopolimer, oksidasyona, ısı ve ozon altında degradasyona oldukça dayanıklı hale gelmektedir.

EPM kauçuklarının özellikleri aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

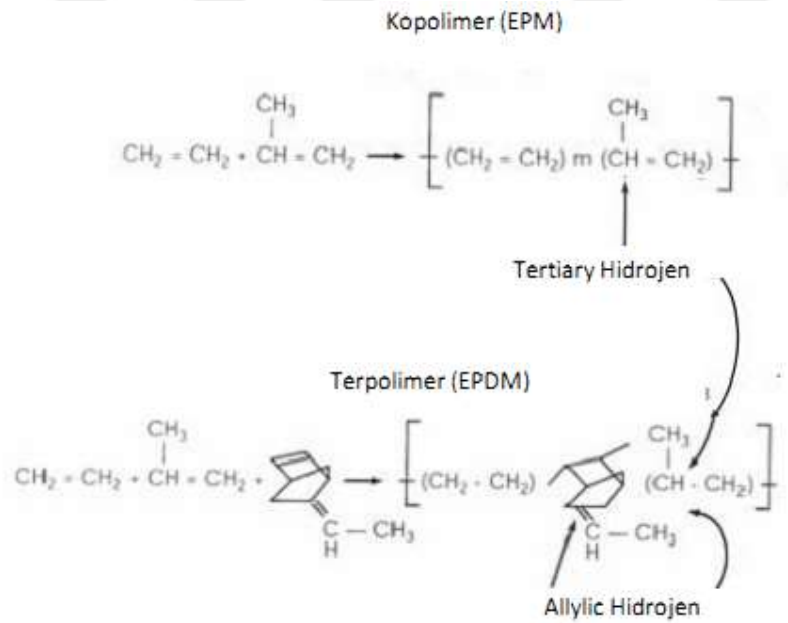
- Dış ortam ve ozona karşı dayanım,
- Isı ve oksidasyona karşı dayanım,
- Kimyasallara karşı dayanım,
- Etilen miktarı ile değişen düşük ısılarda iyi elastik özellikler,
- İyi elektrik izolasyonu,

- Ekonomik olması için kullanılan yüksek dolgu ile karıştırılabilme ve yağ alabilme özelliği,



Şekil 2.29: EPM'in kimyasal formülü.

Şekil 2.29'da görüldüğü gibi tamamen doymuş bir yapı olan yani çift bağ bulundurmeyen EPM, etilen ve propilenin kopolimerizasyonu sonucu oluşmaktadır. Terpolimer EPDM ise Şekil 2.30'da gösterildiği şekilde etilen ve propilenin yanında bir başka bir monomerin yani dienin reaksiyona katılması ile oluşmaktadır. Reaksiyona dien katıldığından, oluşan malzeme doymamışlık yani çift bağ içermektedir. Doymamışlık özelliği, peroksit ve kükürt ile vulkanize olmasını ve diğer polimerlerle karıştırılabilme olanağını sağlamaktadır [47,48].



Şekil 2.30: EPDM (dien monomer = Etilen norbornen (ENB))'in kimyasal formülü.

EPDM kauçukların genel özellikleri aşağıdaki şekilde sıralanmıştır [49]:

- Isı-ışık altında ve oksidasyona karşı dayanım,
- Düşük maliyet sağlayabilmek için yüksek dolgu ve yağ eklenebilme özelliği,
- Derişik asit ve alkalilere temasta dayanım,
- Düşük yoğunluk,
- İyi dielektrik özellik.

2.5 DOLGU MADDELERİ

Kauçuklara güçlendirici olarak ya da ekonomik olması için eklenen toz halinde olan küçük patikül boyutlu maddelere dolgu maddesi denir. Bu maddeler ayrıca kauçuğun işlenebilmesini kolaylaştırmak ya da renklendirebilmesi için kullanılmaktadır.

Güçlendirici türdeki dolgu maddeleri, kauçuğun hem fiziksel hem de mekaniksel özelliklerinde güçlendirici etki sağlarken, dolgu maddesi türündekiler ise formülasyon fiyatı düşürmek veya proses işlemini kolaylaştırmak için kullanılmaktadır.

Güçlendirici dolgu maddelerine örnek verecek olursak, dolgusuz saf SBR kauçuktan oluşan malzemenin kopma mukavemeti $25-30 \text{ kg/cm}^2$ olarak bulunmuş olmasına rağmen, karbon siyahı ile güçlendirilmiş SBR kauçuğu için bu değer 200 kg/cm^2 'ye ulaşmıştır. Malzeme içinde kullanılan dolgu maddesinin miktarının yanı sıra , partikül boyutu ve yapısı da oluşacak karışımın fiziksel ve mekanik özelliklerini etkilemektedir [49].

2.5.1. Dolgu Maddenin Sınıflandırılması

Dolgu maddelerini renklerine göre yani siyah ve beyaz dolgu maddeleri olarak ikiye ayırarak sınıflandırabiliriz. Daha önce de bahsedildiği gibi yapmış oldukları tesirlere göre de sınıflandırmak mümkündür.

- Güçlendirici dolgu maddeleri: çöktürülmüş silikalar ve karbon siyahı
- Kısmen güçlendirici dolgu maddeleri: kaolin, talk, silikat
- Güçlendirici etkisi olmayan dolgu maddeleri: kalsiyum karbonat

2.5.2. Dolgu Maddelerinin Tanımlanması

Dolgu maddelerini tanımlayan başlıca özellikler aşağıdaki gibidir:

- Spesifik gravite,
- Partikül büyüklüğü,
- Partikül yüzey alanı,
- Yapı özellikleri

Vulkanizasyon işlemi sırasında dolgu maddelerinin etkisinin bilinmesi önemlidir. Bu etkiler; ısıtıldıklarında oluşan ağırlık kaybı, kül miktarı, asidik ve bazik olması, nem miktarı ve suda çözünebilen madde miktarıdır.

2.5.2.1. Spesifik Gravite

Kauçuk ve dolgu maddesi ile oluşturulan karışımın son ağırlığının belirlenmesi için önem teşkil etmektedir. Yüksek spesifik gravite özelliğine sahip olan dolgu maddesinden yapılan ürünün yoğunluğu daha fazla olacaktır. Bu da son ürünün parça ağırlığının fazla olması demektir.

2.5.2.2. Tane Büyüklüğü Dağılımı

Dolgu maddelerinin en önemli özelliklerinden biri partikül büyüklüğü ve dağılımıdır. İçerisine katıldığı malzemenin güçlendirilmesindeki etkisini belirleyici bir özelliktir. Partikül büyüklüğü birimi nanometredir ve milimetrenin milyonda birine denk gelmektedir. Dolgu maddelerinin partikül büyüklüğü aralığı çok geniştir ve yaklaşık 1–5000 nanometre arasında değişmektedir. Güçlendirici dolgu maddelerinin tane büyüklüğü ise 1-100 nanometre arasında değişmektedir.

Karbon siyahı tane büyüklüğü küçüldükçe, birim hacimdeki yüzey alanı artacaktır ve bu da daha fazla adsorpsiyon anlamına gelmektedir. Dolayısı ile malzeme renginin daha da koyulaşmasını sağlayacaktır.

2.5.2.3. Yüzey Alanı

Dolgu maddelerinin güçlendirici özelliğine etki eden bir diğer etken ise yüzey alanıdır. Yüzey alanı gerçekte daha önce bahsedilen partikül büyüklüğü ve gözenekli yapıya bağlı bir özelliktir. Yüzey alanı, birim miktardaki dolgu maddesinin yüzey alanını ifade etmektedir ve m^2/g birimi ile ifade edilir.

2.5.2.4. Yapı Özelliği

Dolgu partikülleri birbirlerine eklenerek uzun zincirler şeklinde üç boyutlu kümeler oluştururlar ve bu şekilde yapısal özelliklerini kazanmaktadırlar. Güçlendirici dolgu maddesi olan karbon siyahı, yapısal özelliklerini üretim şartlarına bağlı olacak şekilde üretim sırasındaki gaz fazda oluşmaktadır. Diğer dolgu maddelerinde ise bu özellik, partiküllerin yuvarlak şekillerini kaybederek zarar görmesini ve ardından kümeler oluşurması ile meydana gelmektedir [50].

2.6 YUMUŞATICILAR

Yumuşatıcılar, kauçuk malzemelerde ya da karışımlarda dolgu maddelerinden sonra en fazla kullanılan hammaddedir. Malzeme içerisinde dolgu maddeleri ile birlikte iskeleti oluşturmaktadırlar. Genel kullanım nedeni karışım içerisinde işlem kolaylaştırıcı olmasıdır. Bu kolaylaştırıcı etkisini çeşitli kademelerde göstermektedirler.

- Yumuşatıcılar, karışım yapılırken kullanılan ana polimer veya dolgu maddelerinin ıslanmasını sağlayarak sürtünmeleri azaltır. Böylece sürtünme ile meydana gelebilecek mekanik aşınmalar azaltılmış olur.
- Karışımının viskozitesini düşürdüğünden, gereken karıştırma enerjisini azaltıp, proses sırasında enerji tasarrufu sağlanmış olur.
- Homojen karışım oluşmasına yardım ederler çünkü zor karışan dolgu maddelerinin ve kimyasallarının karışımını ve dağılımını kolaylaştırırlar.
- Karışımın akışkanlığını yükselttiğinden malzemenin işlenmesini kolaylaştırır.
- Karıştırma ısılarını düşürerek, ön vulkanizasyona engel olmaktadır.
- Karışımın maliyetini düşürür.
- Karışımın fiziksel ve mekaniksel özelliklerini etkiler [51].

2.6.1. Yumuşatıcıların Sınıflandırılması

Yumuşatıcılar, iki şekilde sınıflandırılabilir. Bunlardan birincisi polimerle yaptıkları etkileşim özelliklerine göre ikincisi ise menşesine göre de sınıflandırmadır. Polimer ile yaptıkları etkileşim özelliklerine göre fiziksel ve kimyasal yumuşatıcılar olarak ikiye ayrılmaktadır. Kimyasal yolla yumuşatılması olayına ‘peptizasyon’, bu proses sırasında ortama sokulan kimyasal maddelere ‘peptizer’ denmektedir. Peptizasyon sonucu karışımın akışkanlığı arttığından dolgu ve

kimyasalların karışım içinde dağılımı kolaylaşmaktadır. Alkil aril sülfonatlar, aromatik merkaptanlar difenil disülfid ve fenil hidrazin tuzları peptizer olarak kullanılan maddelerdir.

Fiziksel yumuşatıcılar, adından da anlaşılabilirdiği gibi karışım ile fiziksel olarak karıştırılırlar. 100 phr kauçuğa yaklaşık olarak 5-20 phr arasında eklenirler. Eğer 20 phr üzerinde kullanılırsa, kullanılma amacı ucuzlatma olarak düşünülebilir. Fiziksel yumuşatıcılar da üç sınıfa ayrılmaktadır.

2.6.1.1. Petrol Türevli Mineral Yağlar

Petrol türevli mineral yağlar, diğer yumuşatıcılardan daha ucuzdur ve polimer yapısına kolaylıkla katılabilmektedir. Bu nedenle en çok kullanılan yağ grubudur. Karbon atomlarının dizilişlerine göre üçe ayrılır:

- Parafinik yağlar
- Naftenik yağlar
- Aromatik yağlar

2.6.1.2. Tabii Yağlar

Tabii yağlar, ekstrüzyon kolaylaştırıcı olarak kullanılır ve yüzey parlaklığını sağlamaktadır. İki sınıfta incelenmektedir; hayvansal ve bitkisel yağlar. Fındık yağı, ay çiçek yağı, pamuk yağı, bitkisel yağlara örnektir, don yağı ise hayvansal yağlara örnek verilebilir.

2.6.1.3. Sentetik Yağlar

Pahalı olmasından dolayı mineral yağlara kıyasla tüketim oranları daha azdır. Polar yapıları vardır, bu yüzden polar NBR ve CR karışımlarında kullanılmaktadır. Sentetik yağlar, içerisinde kullanılan karışımın fiziksel özelliklerini ve işlenebilme özelliklerini etkilemektedir. Genellikle 100 phr kauçuğa 5-30 phr oranında eklenmektedirler.

Sentetik yağlar ester, thioeter, eter, fosfat gruplarından oluşurlar. Dibutil ftalat, dioktil ftalat ve diisononil ftalat en tercih edilen yağlardır [52].

2.7 PROSES KOLAYLAŞTIRICILAR

Hammadde depolanmasından, bu hammaddeler ile yapılacak olan malzemenin meydana gelmesine kadar olan işlemlerin her kademesinde farklı zorluklar çıkmaktadır. Karşılaşılan bu

zorlukları elimine etmek için proses kolaylaştırıcılar kullanılabilmektedir. Proses kolaylaştırıcıların görevi tiplerine göre farklılık göstermektedir. Genellikle malzemeye düşük miktarda eklenir ve bu nedenle fiziksel özelliklerini çok değiştirmezler.

Proses kolaylaştırıcıları aşağıdaki şekilde sıralayabiliriz:

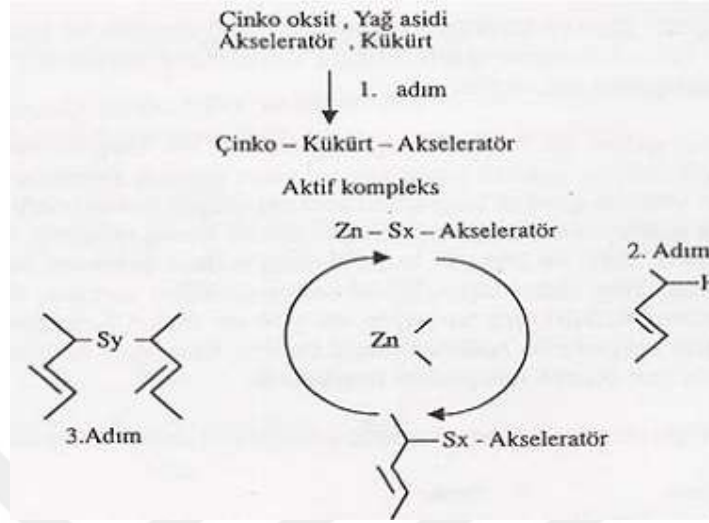
- Dağıtıcılar,
- Akışkanlık arttırıcılar,
- Peptizerler,
- Yapışkanlık arttırıcılar,
- Homojenizasyon sağlayıcı maddeler,
- Bazı kauçuk olan kimyasallar,
- Sentetik yumuşatıcılar
- Kalıp ayırıcılar [53].

2.8 AKTİVATÖRLER

Vulkanizasyon işlemi sırasında, bu işlemin gerçekleştirilebilmesi için organik madde olan hızlandırıcılara ihtiyaç vardır. Aktivatör adı verilen bu maddeler ile vulkanizasyon işlemi hızlanmaktadır. Çinko oksit, piyasada aktivatör olarak en çok kullanılan maddedir.

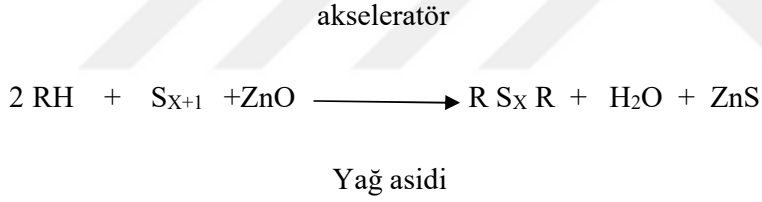
2.8.1. Çinko Oksit

Genellikle vulkanizasyon yapılacak karışıma 2-10 phr arasında eklenmektedir. Çinko oksitler yüksek derecede aktivasyon özelliğine sahiptir. Öncelerde dolgu maddesi olarak kullanılmaya başlanmış fakat daha sonra etkisi incelenmiş ve aktivatör olarak kullanılmaya devam etmiştir. Stearik asit, çinko oksidin, kauçuk içerisinde çözünürlüğünü arttırdığı için bu yapının bir parçası olmuştur. Vulkanizasyon sistemindeki çinko oksit aktifliği Şekil 2.31’de verilmiştir [2].



Şekil 2.31: Vulkanizasyon sistemindeki çinko oksit aktifliği [2].

Basitleştirilmiş reaksiyon:



RH : Kauçuk hidrokarbon

R S_x R : Kükürt ile çapraz bağlanmış kauçuk hidrokarbon

2.9 STABİLİZATÖRLER

Stabilizatörlerin kullanım amacı polimerlerin ya da polimerlerin içerisinde kullanıldığı compoundların yüksek sıcaklık veya UV gibi şartlar altında bozunmasını önlemek ve ömürlerini uzatmak için kullanılırlar. Bir çok çeşit antioksidant tipleri vardır. En yaygın olarak kullanılanlar 'hindered phenol ve amin' içeren stabilizatörlerdir. Bu tipte olanlara birincil antioksidant denmektedir. Tiyo bileşikler ve fosfitler ise ikincil antioksidant olarak tanımlanmaktadır [54]. Peroksit ile vulkanizasyon işlemi yapılacak ise, peoksitlerin bozunması sonucu ortaya çıkacak olan radikallerden dolayı antioksidantların kullanılması konusunda daha

dikkatli olunması gerekmektedir [55]. Bu şekilde ortaya çıkan radikaller vulkanizasyonda istenen çapraz bağlama verimini düşürmekte ve antioksidantların işlevselliğini kaybetmesine sebep olmaktadır [56]. Yüksek etkili stabilizatörler aynı zamanda peroksit kullanılarak yapılan çapraz bağları daha çok etilemektedir [57]. Antioksidanlar, proses ve ısı stabilizatörleri olmak üzere sınıflandırmak da mümkündür. Düşük miktarlarda kullanılan antioksidantlarla ısı ya da hava direnci az olan malzemelere bile bu şartlarda dayanım özelliği kazandırabilirler.

Peroksit kullanılarak yapılacak olan TPV'ler için stabilizatör seçiminde üç noktaya göre dikkat edilmelidir:

- 1) Peroksit ile etkileşim,
- 2) Yaşlanmaya karşı kararlılık,
- 3) Renk vermemesi [58].

2.10 VULKANİZASYON

Vulkanizasyon, dışarıdan alınan enerji ile plastik haldeki kauçuk karışımının, elastik hale dönüşmesidir.

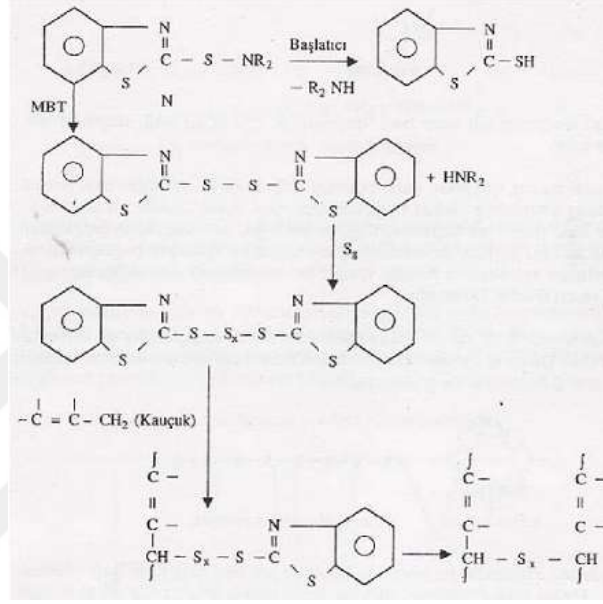
Vulkanizasyonun diğer bir tanımı da moleküllerin çapraz bağlarla birbirine bağlanıp oluşturduğu ağ örgüsü ile yer değiştirmeyen bir yapının meydana gelmesi işlemidir [59].

Yüksek molekül ağırlıklı, uzun zincirli ve amorf yapıda olan elastomerler kürlendirilmediklerinde hamurumsu yapıları vardır. Bu hamurumsu yapı iyi bir esneme ya da uzama özelliğine sahip değildir. Elastomerlerin bu negatif özelliğini iyileştirmek için yüksek molekül ağırlıklı moleküller ile kimyasal olarak çapraz bağlarla bağlanırlar. Vulkanizasyon ya da kürleşme adı verilen bu bağlanma için tüm karbon atomlarının bağ oluşum enerjisinin yeterli olması gerekmektedir [59].

Vulkanizasyon statik ve dinamik olmak üzere iki sınıfta incelenmektedir [60].

2.10.1. Statik Vulkanizasyon

Statik vulkanizasyon diğer bir adıyla konvensiyonel vulkanizasyon sülfür bazlı kimyasal ajanlar ile karbon-karbon ($C=C$) bağları arasında gerçekleşir. Şekil 2.32’te statik vulkanizasyon şeması gösterilmiştir.



Şekil 2.32: Konveksiyonel vulkanizasyon şeması.

Tablo 2.9: Bağ tipleri ve bağ enerjileri.

Bağ Tipi	Bağ Enerjisi(kcal/mol)
$-C-S_x-C$	<64
$-C-S-S-C$	64
$-C-S-C$	68
$-C-C$	84

Kısa çapraz bağlanmalar, vulkanizasyonda daha iyi sonuçlar ortaya çıkartmaktadırlar. (C-C) ve (C-S-C) şeklindeki bağlanmalar kısa çapraz bağlara örnek verilebilir.

Statik vulkanizasyonda, bağların bağlanabilmesi, yeterli bağ enerjisine ulaşılması ve kür sisteminin ağ yapması için gerekli olan şartlar yeterli ısı, basınç ve kayma gerilmeleridir. Tablo 2.9’da bağ tipleri ve bu tiplerin bağ enerjileri verilmiştir. Statik vulkanizasyon sonucunda oluşmuş olan ağ yapısı tersinir değildir [60].

2.10.2. Dinamik Vulkanizasyon

1962 yılında G. Fisher, dinamik vulkanizasyon tekniğini bulmuştur. Dinamik vulkanizasyon da statik vulkanizasyon prosesindeki gibi doymamış bağların kükürt, ya da metal oksit, peroksit gibi ajanlar ile belirli bir ısı ve basınç koşullarında birbirine bağlanması işlemidir [59].

Statik vulkanizasyonda, vulkanizasyon işlemi için uzun süren ısıtma ve basınç ihtiyaçları söz konusu iken dinamik vulkanizasyonda çapraz bağlanma için bunlara gerek yoktur. Meydana gelen çapraz bağlar uygun şartlarda tersinmez halde, kimyasal olarak bağlanmış olurlar. Daha önce de söz edildiği gibi çapraz bağlanmada bağların meydana gelmesi için üç etken vardır. Bunlardan birinci ısıtma işlemi diğerleri ise ısıtma süresi ve basınçtır. Dinamik vulkanizasyonda, polimerlerin işleme sıcaklığı dikkatte alınır ve ısınma işlemi bu sıcaklıkta yapılır. Bunun anlamı düşük sıcaklık kullanıldığıdır. Bunun yanı sıra karıştırma süresi daha uzun tutulmalıdır. Vulkanizasyon verimliliği ise oldukça iyidir [60].

Elastomerlerde vulkanizasyon işlemi ile tersinir bağ yapısının oluşturulması için kendileri ile birlikte termoplastik polimerler de kullanılmaktadır. Bu şekilde farklı özellikteki iki farklı faz bir araya gelir ve fiziksel bağlanma meydana getirirler. Oluşan yeni malzeme termoplastik malzemelerin özelliklerinden biri olan tekrar işlenebilme özelliğine, geri dönüşümü olabilme özelliğine ve aynı zamanda kauçuk özelliklerine sahip olmaktadır. Dinamik vulkanizasyon işleminin esasında öncelikle doymamış ve düşük enerjili çifte bağların yeterli ısı ve basınç yardımıyla kükürt, peroksit veya metal oksit gibi elementler kullanılarak bağlanması tekniği söz konusudur. Bu teknik sonrasında termoplastiklik özelliğini de katabilmek için uyumlu bir termoplastik sistem içine homojen bir şekilde dağıtılmalıdır [60].

2.10.3. Vulkanizasyon Sistemi

2.10.3.1. PP / EPDM Termoplastik Vulkanizatlar

Termoplastik elastomerler, hem termoplastiklerin eriyik halde ve tersinir bir şekilde şekillendirilebilme özelliğine hem de termosetlerin yüksek elastik ve mekanik özelliklerine sahiptirler. Termoplastik elastomerler ekstrüzyon ve enjeksiyon başta olmak üzere üfleme ve vakum ile kalıplama gibi farklı tekniklerle de proses edilebilmektedirler. Üretim ve işleme sırasında çıkan hurdalar ve son ürün artıkları geri dönüşümlü olarak tekrar kullanılabilirler. Termoplastik vulkanizatlar ise termoplastik elastomerlerin özel bir sınıfını [61].

TPV'ler polimer karışımı esasına dayalıdır ve termoplastik elastomerler gibi blok kopolimer değildirler. TPV'ler, kauçuk ve termoplastik karışımlarının dinamik vulkanizasyonu ile ortaya çıkmaktadır. Bu kısımda kauçuk ve termoplastik ısıtılıp eritildikten sonra karıştırılır ve çapraz bağlanırlar. Tüm bu proseslerin sonucunda çapraz bağ içeren kauçuk partikülleri termoplastik matris içerisinde dağılmış halde bulunurlar.

Bu şekilde oluşan TPV'ler kauçuktan elastiklik özelliğine, termoplastikten ise eriyik halde şekillendirilme özelliklerine sahip olmaktadır [62].

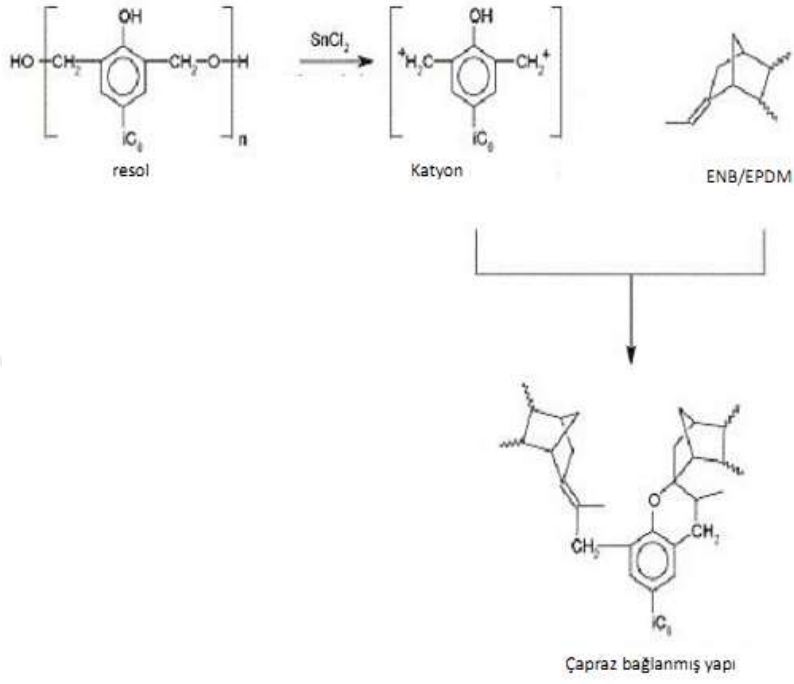
1963 yılında Gessler, ilk olarak dinamik vulkanizasyonu keşfetmiştir, 1973 yılında Fisher 1980 yılında Coran ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. 1980 yılının ortalarından başlayarak çok sayıda termoplastik elastomerik ürün üretilmiş ve ticari hale getirilmiştir [63].

Ticari olanların çoğunda EPDM ve PP karışımı esastır. PP, yüksek erime noktası ve yüksek kristaliniteye sahip bir poliolefin olduğundan daha çok tercih edilmektedir. PP kullanımı ile yüksek sıcaklıklarda daha dayanımlı TPV'ler oluşmaktadır. EPDM, oksijen ve ozon dayanımına sahip olduğundan, TPV'nin daha iyi ısı oksidasyonu ve ozon direncine sahip olmasını sağlamaktadır [64].

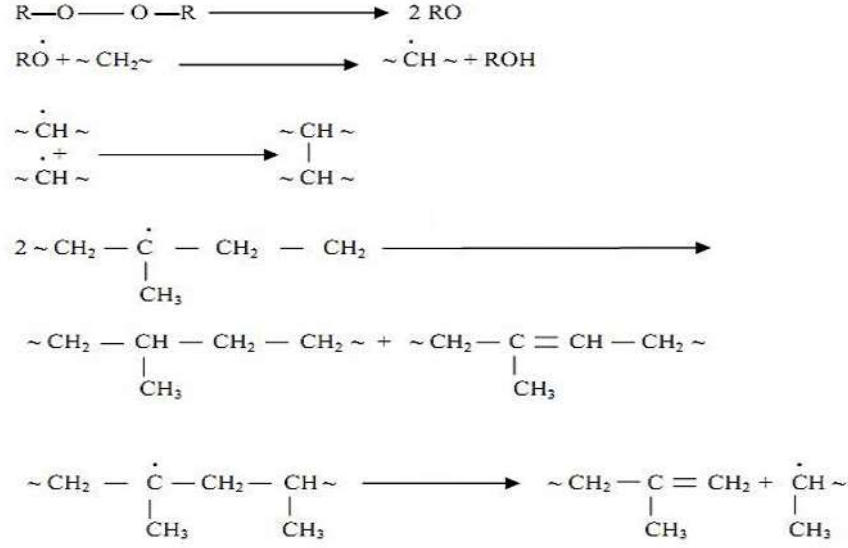
PP/EPDM karışımlarında, çapraz bağlanma sağlanması için çapraz bağlama ajanı kullanılmaktadır. Bu çapraz bağlama ajanları genellikle aktifleştirilmiş fenol formaldehit (FE/FA) reçineleri ve peroksitlerdir. Sıklıkla kullanılan bağlanma resol çapraz bağlamasıdır ve Şekil 2.33'te bu mekanizma yer almaktadır. Sık kullanılmasının sebebi doymamış yapıda olan elastomer kısmını seçimli çapraz bağlar ve termal stabilitesi olan çapraz bağlar oluşturmaktadır. Bu bağlanmada renk bozulmaları mevcuttur.

Peroksit ise renk bozulmalarına karşı dayanıklıdır dolayısı ile iyi renk ve daha hızlı çapraz bağlamaya sahiptir. Peroksitin dezavantajı ise kauçuğu çapraz bağlamasının yanında, PP'in bozunmasına neden olacağından oluşan son ürünün özelliklerinin düşmesine sebep olmaktadır. Bu dezavantajı azaltmak için triallil siyanürat, triallil izo-siyanürat gibi maddeler kullanılmaktadır. Bu malzemeler PP'nin bozunma dezavantajını ortadan kaldırdığı gibi çapraz bağlanma yoğunluğunu ve hızını da arttırmaktadır [65,66]. Şekil 2.34'te peroksit ile yapılan çapraz bağlama mekanizması verilmiştir. Teorik olarak çapraz bağlama mekanizmasında maksimum çapraz bağ oluştuğu ve polipropilenin hiç bozunmadığı durum beklenmektedir.

Fakat priatikte PP'nin bozunması engellenememektedir.



Şekil 2.33: SnCl_2 ile aktive edilmiş reçine ile ENB-EPDM'in çapraz bağlanma mekanizması [67].



Şekil 2.34: Bir peroksitin genel çapraz bağlama mekanizması [68].

TPV prosesi oldukça karmaşıktır çünkü birden fazla basamak gerektirmektedir ve bunların kontrolü son ürünün özellikleri açısından çok önemlidir. Bu basamaklar PP ve EPDM malzemesinin homojen dağılımını, EPDM'in çapraz bağlanarak faz dönüşümü oluşturmasını ve son olarak da polipropilen matrisinde çapraz bağlı EPDM taneciklerinin dağılımını içermektedir [71]. PP ve EPDM'in uyumunu sağlamak için herhangi bir uyumlaştırıcıya ya da ajana gerek yoktur, sadece EPDM partiküllerinin 1-3µm boyutunda olacak kadar ince olması yeterli olmaktadır [70].

TPV malzemelerde istenen düşük sertliğe ulaşmak ve proses sırasında işlenebilirliği kolaylaştırmak için belirli miktarda proses yağı kullanılmaktadır. Yağ ve PP/EPDM fazı arasındaki polarite farklılığı yağın, EPDM ve PP fazları arasında dağılmasına neden olur ve bu iki faz da yağ tarafından şişirilir. TPV'nin hem mekanik hem de reolojik özelliklerini anlamak için iki fazda bulunan yağ miktarının bilinmesi önemlidir [69]. Düşük sertliğe geçiş için termoplastik matris içinde bulunan elastomer fazının dağılımı da önemlidir [70].

Farklı özelliklere sahip değişik TPV'ler üretilebilmektedir bunun için TPV'yi oluşturan bileşenlerin ve oluşacak olan çapraz bağ yoğunluğunun farklılaşması gerekmektedir. Kauçuk, yağ, termoplastik bileşenlerinin yanı sıra bu karışıma dolgu maddeleri, renklendiriciler ve stabilizatörler de eklenebilmektedir. Bu şekilde TPV'ler farklılaştırılmaktadır [70].

2.10.4. Vulkanizasyon Teknikleri

Dört çeşit vulkanizasyon tekniği mevcuttur. Bunlar pres, açık, sürekli ve soğuk vulkanizasyon olarak sıralanabilmektedir[72].

2.10.4.1.Pres Vulkanizasyon

Pres vulkanizasyon için ısı ve basınç gereklidir bu nedenle ısı ve basınç gerektiren destekli kalıplar kullanılmaktadır. Hidrolik basınçla birbirinden ayrılan iki veya daha fazla plakanın bulunduğu bu kalıplarda vulkanizasyon gerçekleşmektedir. Plakalar buhar ya da elektrik yardımı ile ısıtılmaktadır [72].

Kalıplama prosesi, transfer kalıplama, enjeksiyon kalıplama ve basınç-sıkıştırma kalıplama şeklinde üç farklı şekilde sınıflandırılmaktadır [72].

2.10.4.2.Açık Vulkanizasyon

Açık vulkanizasyon, adından da anlaşıldığı üzere sıcak hava veya buhar içinde gerçekleştirilmektedir. Genellikle sıcak hava fırınları kullanılmaktadır. Fakat sıcak havanın düşük ısı transferine sahip olmasından ve havadaki oksijenden dolayı yaşlanmaya neden olduğu için uzun süreli olmak üzere düşük sıcaklıkta vulkanizasyon gerektirmektedir.

Buhar vulkanizasyonu; içine buhar verilebilen ısıtma ceketi bulunan geniş konteynırlarda gerçekleştirilmektedir. Bu konteynırın içerisine ilgili parça yerleştirilir. Sıcak hava vulkanizasyonunun düşük ısı tranferi dezavantajının aksine buhar vulkanizasyonu daha iyi ısı transferi sağlar. Bunun sonucunda yüksek sıcaklıklar kullanıldığı için daha kısa sürelerde pişirme söz konusudur. Bu yöntem genellikle kablo, şerit ve hortum gibi ekstrüzyon uygulamalarında kullanılır [72].

2.10.4.3.Sürekli Vulkanizasyon

Bu proste kauçuk parçası şekillendirildikten sonra tek-hat prosesi ile pişirilir. Bu tür vulkanizasyonda aynı ilkeye sahip olan birden fazla metod vardır. Şekil verilmiş ve pişmemiş ürün, pişirme yapılacak olan ortama doğru transfer edilir. Pişirme ortamı sıcak hava, mikrodalga, yüksek enerjili radyasyon ve buhar olabilmektedir. Sürekli vulkanizasyon da genellikle döşeme, elektrik tesisat kaplamaları ve konveyör kemerleri gibi ekstrüzyon sonucu oluşmuş ürünlerde kullanılır [72].

2.10.4.4. Soğuk Vulkanizasyon

Soğuk vulkanizasyonda, sülfür monoklorit buharları ile oda sıcaklığında temas ettirilerek vulkanizasyon işlemi gerçekleştirilmektedir. Sülfür monoklorit yerine daha farklı aktifleştiriciler de tercih edilmeye başlanmıştır [72].

TPV üretimleri, endüstriyel olarak çift vidalı ekstruderlerde gerçekleştirilmektedir. Bu üretim şekli de proses esnekliğine olanak sağlamaktadır [62]. Dinamik vulkanize edilmiş termoplastik ve elastomerin morfolojisi, bunların fiziksel karışımlarının özellikleriyle kıyaslamalı olarak incelenmiştir [74,75]. Bu çalışmalar sonucunda, elastomerin her ne kadar karışımda bulunma miktarı fazla olsa da dinamik olarak vulkanize olduğundan karışımdaki dağılmış faz olarak tanımlanmıştır. Bu duruma faz dönüşümü denmektedir. EPDM ve PP'nin eşit miktarda veya EPDM miktarının daha fazla olduğu durumlarda çapraz bağlanmadan önce EPDM/PP karışımı co-continuous morfolojiye sahiptir. SnCl_2 ile aktive edilen resol sistemi ile beraber EPDM sistem içerisine dağılmaktadır. Bu sebeple elastiklik ve işlenebilirlik için dinamik vulkanizasyon gereklidir.

Avgeropoulos ve arkadaşları ilk olarak aşağıdaki bilgileri bulmuştur [76];

- Yüksek hacim oranlı ve düşük viskoziteli fazın matriks fazı olduğunu,
- Düşük hacim oranlı ve yüksek viskoziteli fazın dağılmış fazı olduğunu,
- Eşit hacim oranları ve benzer viskozitelerin co-continuous morfolojiye sonuçlandığını.

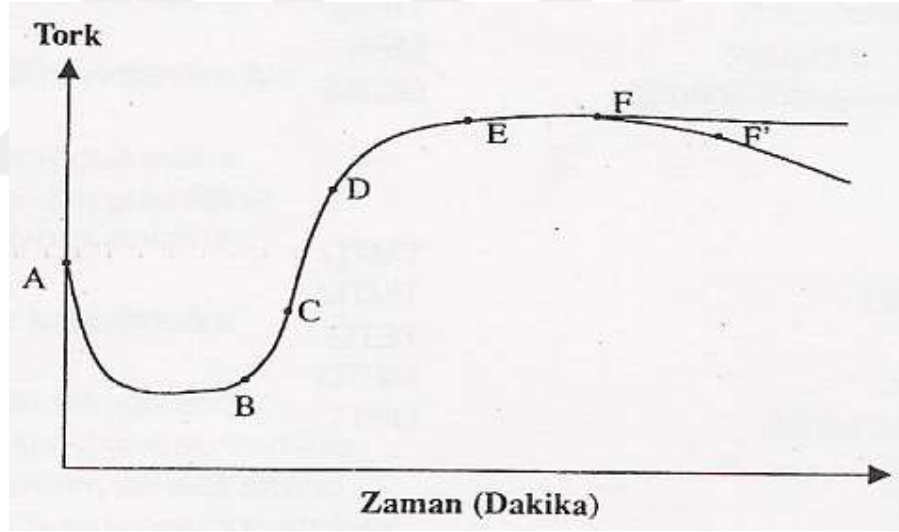
Kauçukta çapraz bağ oluşumu, viskozitesiyi arttırmak ve faz dönüşümüne sebep olmaktadır. Çift-vida ekstruderdeki TPV üretimi, diğer makinelere göre daha zordur. Vulkanizasyon basamakları olan termoplastığın erimesi, kauçuğun dağılması ve çapraz bağlanmaların hepsinin zaman içinde ekstrüder içinde gerçekleşmesi gerekmektedir. Termoplastik ve elastomer, ekstrüderde ana beslemeden beslenirken, diğer hammaddeler ana besleme ve/veya yan beslemelerden beslenmektedirler.

Yağ hem elastomer hem de EPDM/PP fazına yedirilmelidir. Çapraz bağ sisteminin çözünmesi ve elastomerin bağ yapması genelde aynı anda olur ve dolayısı ile karşılıklı olarak etkileşim içerisine girebilirler. Örneğin çapraz bağ oluşması karışımın viskozitesini etkilemektedir bu sebeple karışımın dağılımı da etkilenir. Eğer çapraz bağlanma, termoplastığın tamamen erimesinden önce oluşur ise karışımın dağılım süreci de etkilenebilir.

TPV ürün özellikleri, hem formülasyon kısmında değişiklik yapılarak hem de proses şartlarında yani ekstruderin sıcaklık, vida hızı ve kapasitesi gibi şartları değiştirilerek farklılaştırılabilir [77].

2.10.5. Vulkanizasyon Eğrisi

Şekil 2.35'te vulkanizasyon işleminde zamana karşı tork değişimini veren grafik verilmiştir. Bu eğrinin en önemli parçası CD ile gösterilmiş doğru parçasıdır. Bu parçanın eğimi hesaplanarak vulkanizasyon hızı bulunabilir. Eğimin büyük olması vulkanizasyon hızının o kadar yüksek olduğunu göstermektedir. AB doğru parçasının uzunluğu ise çalışma emniyetini ifade etmektedir [20].

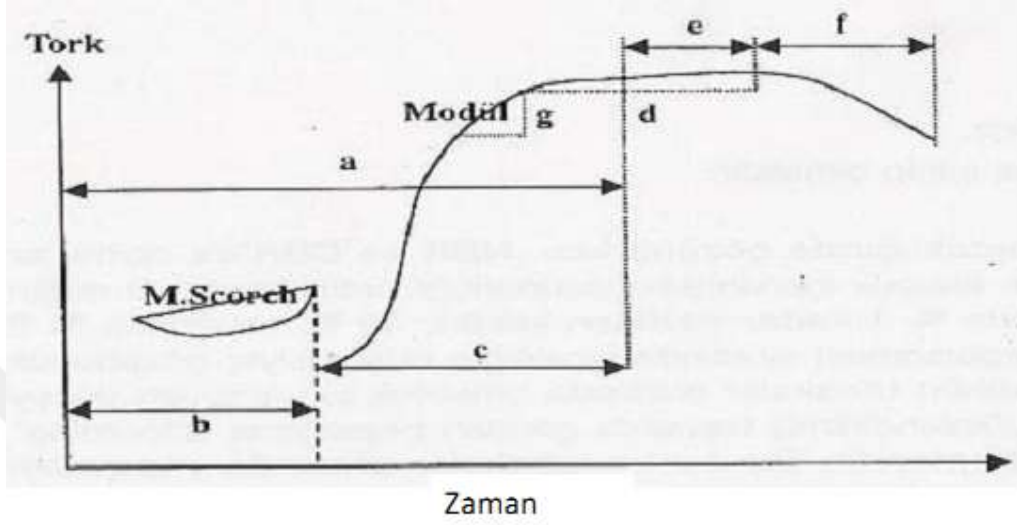


Şekil 2.35: Vulkanizasyon eğrisi [20].

AB parçası akma zamanını göstermektedir. Bu parça boyunca malzeme plastiktir. Yumuşayıp, kalıba akabilmektedir. BC parçası boyunca kükürt halkası açılmakta ve polimeri etkilemeye başlamaktadır. CD parçasında ise çapraz bağlanma başlamaktadır. Açılan kükürt halkaları yeni bağlar oluşturmaktadır.

Vulkanizasyon için en uygun zaman DE parçası ile başlamakta ve EF parçası boyunca ise kükürt bağları kısalmaya başlar. Bunun anlamı esnekliğin git gide azalmasıdır. Bu şekilde malzeme sertleşmeye başlamıştır. EF parçasında ise karbon-karbon bağları açılmaya başlamaktadır. Bu durumda fiziksel özelliklerde düşme gerçekleşmektedir.

2.10.6. Vulkanizasyon Değişkenleri



Şekil 2.36: Vulkanizasyon değişkenleri [20].

Vulkanizasyon eğrisinin değişkenlerinin gösterildiği Şekil 2.36'daki değişkenlerin açıklamalarını yapmak gerekirse;

Grafikte 'a' zaman aralığında malzeme optimum pişme seviyesine ulaşmaktadır. Sıfır zamanından başlayan 'b' zaman aralığı ise pişme başlangıcına gelene kadar olan zaman aralığı yani ısıtma zamanından pişmeye kadar olan zaman aralığıdır. Pişme başlangıcından optimum pişmeye kadar olan zaman aralığı ise 'c' ile gösterilmektedir. Vulkanizasyon zamanı olarak da tanımlanabilmektedir. Optimum pişme zamanının olduğu zaman aralığı ise 'd' ile gösterilmektedir. Bu aralıkta malzeme ulaşabileceği maximum çekme dayanımına oldukça yaklaşmaktadır. Gerilme 'e' zaman aralığında sabit kalmaktadır. Doymamış elastomerde yeterli pişme seviyesine ulaşmak için çok fazla vulkanizasyon ve ısıtma yapılması ile gerilim düşmektedir. Bunu 'f' zaman aralığında görmek mümkündür. Pişme hızı 'g' zaman aralığı ile gösterilmektedir. Genellikle hızlı olan reaksiyon noktasındaki eğim olarak hesaplanmaktadır [20].

2.10.7. Termoplastik Vulkanizat Çalışmaları

Naskar ve arkadaşları [69], farklı yapıdaki stabilizatörlerin katıldığı dikünil peroksit (DCP) ve triallil siyanürat (TAC) ile kürlenmiş PP/EPDM TPV'ların yaşlandırmadan sonraki fiziksel özelliklerini incelemişlerdir. Stabilizatör olarak octadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate (Irganox 1076), tris (2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite (Irgafos 168),

N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine (Santoflex 6PPD), benzenamine, N-{4-[(1,3-dimethylbutyl)imino]-2,5-cyclohexadien-1-ylidene} (Q-FlexQDI), 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline, polymerized (Flectol TMQ), poly{[6-[(1,1,3,3-tetramethylbutylamino)-1,3,5-triazine-4-piperidinyl)-imino] - 1,6-hexanediyl (2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)imino]} (hindered amine light stabilizer) (HALS) (Chimmassorb 944LD), bis(hydrogenated tallow alkyl)amines, oxidized (Irgastab FS042) stabilizatörlerini kullanmışlardır. TMQ stabilizatörünün en iyi performansı gösterdiğini fakat TPV ürünlerinin rengini bozduğunu görmüşlerdir. Irganox 1076 + Irgafos 168 + Chimmassorb 944 LD + Irgastab FS 042 grubunun yukarıdaki üç kritere göre en iyi stabilizatör grubunun olduğunu görmüşlerdir [78].

Chaihong ve arkadaşları[50], PP/EPDM TPV'ında yağ ve çapraz bağlanma vasıtasının dağılım katsayılarını, PP fazının erime noktasını (T_m) DSC kullanarak ölçüp hesaplamışlardır. PP/EPDM TPV, çift vidalı bir ekstruderde peroksit çapraz bağlayıcısı kullanılarak hazırlanmıştır. Peroksit, PP'in bozunmasına ve T_m'nin azalmasına yol açar. PP fazındaki yağ da, T_m'i düşürür. Saf PP'in ve PP/EPDM TPV'nın sikloheksan ile ekstraksiyonu öncesi ve sonrasında ölçülen T_m değerleri arasındaki farka dayanarak yağ dağılım katsayısı 0.537 olarak hesaplanmıştır. PP/EPDM TPV'nın T_m'inin saf PP'in T_m'ine göre azalması, PP'in bozunması ve PP fazında yağın varlığının sonucudur. İlaveeten, PP, yağ, çapraz bağlayıcının ilave sırasının da T_m üzerinde önemli etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir. Çapraz bağlayıcı dağılım katsayısı da 0.52 olarak hesaplanmıştır. Her iki katsayı birden küçüktür ve bunun hesaplanmasına dayanarak TPV'nın dizaynı, hammaddelerin kontrolü, ilave sırası ve proses parametreleri ile sağlanabilir [79].

Van Duin[71], EPDM esaslı TPV'larda, soğutma sırasında PP'in kristalizasyonu ve yağın tekrar dağılımına atfedilen bir morfoloji değişikliğine işaret etmiştir. Soğutma sonucunda PP fazı katılaşır ve kısmen kistallenir ve EPDM partikülleri katı haldeki malzeme özelliklerini büyük ölçüde belirler. Bu kauçumsu halde yağın büyük ölçüde EPDM fazı tarafından absorblandığına inanılmaktadır. Bir miktar yağ, PP fazının amorf bölgelerinde kalabilir ki bu da TPV'nın elastikliğini iyileştirir [80].

Ohlsson ve arkadaşları [81], dağılım katsayısı K'yı PP fazındaki yağ konsantrasyonunun elastomer fazındaki yağ konsantrasyonuna oranı olarak tanımlamış ve PP fazının T_g'indeki

alçalmaya dayanarak 0.47 olarak hesaplamışlardır. PP ve EPDM fazlarının Tg'leri çakışabilir, bu taktirde Tg'leri kullanarak hesaplama yapmak doğru olmaz [81].

Jayaraman ve arkadaşları[53], PP ve kauçuk fazları arasındaki yağ dağılımını TPV harmanlarının TEM görüntülerinden hesaplamışlardır [82].

Sengers ve arkadaşları[54], dielektrik spektroskopi ile dağılım katsayısını 0.63 olarak hesaplamışlardır. PP'in %45-50'si kristalin olduğundan ve yağ, kristalin bölgelerde bulunamayacağından, hesaplamada sadece amorf PP miktarı kullanılmış ve düzeltilmiş değer 0.89 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar, yağın katı haldeki dağılımını göstermektedir ve eriyik haldeki yağ dağılımından farklıdır. Eriyikte yağ muhtemelen her iki polimer fazında dağılmaktadır. Böylece düşük viskozite ve daha iyi işlenebilirlik elde edilir. Bu nedenle işleme şartlarında yağ dağılımının bilinmesi, opsiyonel işlenebilirliğe sahip TPV'ların rasyonel dizaynı için çok önemlidir. Eriyik haldeki yağ dağılımını tespit etmek için kantitatif NMR analizi yapılmıştır [83].

Poliolefin modifikasyonunu iyileştirmek için kullanılan en genel metodlardan biri maleik anhidritin (MAH) bir peroksit varlığında reaktif olmasıdır. Campos ve arkadaşları[55], bu prosesin asıl avantajlarının çözücünün bulunmaması, kısa reaksiyon zamanı ve en önemlisi sürekli bir proses oluşu olduğunu görmüşlerdir [84].

Murillo ve arkadaşları, PP ve EPDM fiziksel karışımında kimyasal uyumluluğu ve aralarındaki etkileşimi arttırmak için her iki polimeri maleik anhidrit (MAH) ile modifiye etmişler, solvent olarak ksilen ve başlatıcı olarak da dikünil peroksit kullanmışlardır. Karışımların kalitatif ve kantitatif analizlerini FTIR spektroskopisiyle yapmışlardır. PP/EPDM oranının etkisi, dolgu maddesi miktarının etkisi ve karıştırma hızının etkilerini incelemişlerdir. En yüksek darbe mukavemeti, PP/EPDM oranının 70/30, dolgu maddesinin %15 ve karıştırma hızının 60 rpm olduğu durumda bulunmuştur [85].

Çapraz bağ yoğunluğu elastomerlerin ve dinamik vulkanizatın en önemli parametrelerinden biridir. Mekanik özelliklerin birçoğu (modül, sertlik, yırtılma ve çekme mukavemeti, sürünme, gevşeme ve sıkıştırma eğilimi) çapraz bağ yoğunluğuna bağlıdır. Çapraz bağ yoğunluğunu ölçmek için kullanılabilir beş metod vardır. Geleneksel elastomer için denge-şişme ölçümleri, Mooney-Rivlin Plots [76] ile birleşiminde mekanik çekme testleri ve manyetik rezonans teknikleri (NMR) [77] bu amaç için kullanılır. Dinamik vulkanizatların daha kompleks ve

karmaşık morfolojilerinden dolayı bu yöntemler TPV'ın çapraz bağ yoğunluğunu ölçmede yetersiz ve elverişsiz kalır. Norbert Venneman ve arkadaşları[79], dinamik vulkanizatların çapraz bağ yoğunluğunu ölçmede Temperature Scanning Stress Relaxation (TSSR) adındaki yeni bir test metodunu kullanmışlardır. Bu test metodunun geleneksel şişme ölçümlerinden çok daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Bu metodun avantajı ölçümlerin kesin oluşudur. Şişme metodu ile yapılan ölçümler çok zaman almakta idi, fakat TSSR testlerinin hem daha kolay hem de daha hızlı uygulandığı görülmüştür. Ayrıca, TSSR ölçümlerinden PP fazının degradasyonu ve gevşeme davranışı hakkında da bilgi edinilmiştir [88].

Goharpey ve arkadaşları[80], TPV'ların morfolojileri ve reolojik özellikleri arasındaki ilişki EPDM/PP karışımlarındaki EPDM oranlarını değiştirerek incelemişlerdir. %20, 40 ve 60 oranında EPDM içeren karışımlar hazırlamışlardır. Örnekler motor hızı 60 rpm olan bir internal laboratuvar mikserinde hazırlanmıştır. Örneklerin morfolojileri Scanning Electron Microscopy'si (SEM) ile incelendi. Örneklerin eriyik viskoelastik özellikleri ve reolojik davranışları 220°C sıcaklıkta Rheometric Mechanical Spektrometry (RMS)'inde incelenmiştir. TPV örneklerinde önemli bir viskozite düzelmesi ve güçlü bir dinamik mekanik özellik görülmüştür ve en yüksek değerler EPDM'in %60 oranında olduğu örnekte görülmüştür. Bu sonuçlar örneklerin morfolojik özelliklerinde gösterilen pişirilmiş kauçuk partiküllerinin aralara dağılmasından kaynaklanan bir ağ yapısına sahip olmasına bağlanmıştır [89].

Fujio ve arkadaşları[90], sülfürün peroksit ile vulkanizasyon tekniği üzerine etkisini incelemiştir. Bu pişirimi incelemek için Divinil Benzen (DVB) ve EPDM bileşimlerini kullanmışlardır. Bu bileşimleri, maximum çapraz bağ yoğunluğu, bununla birlikte daha dayanıklı ve sert malzemeler hazırlayabilmek için tecih etmişlerdir. Kükürt miktarı az da olsa belirli bir oranda kullanıldığında bu bileşimin yaşlandırma sonrasındaki mekanik özelliklerini yüksek miktarda arttırmıştır. Bunun sebebi kükürt eklenmesi ile malzemedeki çapraz bağ yoğunluğunun artmış olmasıdır. Dispersiyonu incelemek için elektron mikroskopisi kullanmışlar ve bu test sonucunda sülfür barındıran vulkanizatların sülfür içermeyen vulkanizatlara göre daha iyi disperse olduklarını görmüşlerdir. Eğer sülfür gerektiğinden çok daha fazla kullanılırsa malzemelerin mekanik değerlerinin düştüğünü belirlemişlerdir. Bunun sebebinin ise fazla sülfür varlığında DVB polimerizasyonun etkilenmesi olduğunu kanıtlamışlardır. Bu durumda sülfür DVB polimerizasyonunu negatif etkileyen bir ajan gibi davranmıştır [90].

Pal ve arkadaşları [91], silan ile bağlanmış bir ajan varlığında kil ve silika içeren EPDM'in kesitini incelemişlerdir. Bu inceleme sırasında malzemelerin ağ yapısını, polimer-dolgu etkileşmesini gözlemlemişlerdir. Silan bağlı ajanların, bis(trietoksisil propil) tetrasülfid (Si-69), silika ve kil dolgulu doğal kauçuk sisteminin ağ yapısı ve sülfürasyon prosesi üzerinde önemli bir etkiye sahip olmamasına karşın polimer dolgu maddesi etkileşmesine bağlı olarak fiziksel özellikler değişik derecelerde geliştirilebilmiştir. Bis(trietoksisil propil) tetrasülfid eklendiğinde her iki tip dolgulu karışımda mooney viskozitesini düşürdüğünü gözlemlemişlerdir. Si- 69'un karışımların pişme sürelerini de etkilediğini kanıtlamışlardır. Kil dolgulu olan karışımın pişme süresinde artış görülmüştür. Si-69'un karışımların mekanik özelliklerinde pozitif etki yaptığını görmüşlerdir. Bunun yanında çapraz bağlanmayı arttırdığını hatta yaşlandırma sonrasındaki özelliklerin ve kararlılığın da iyileştiğini kanıtlamışlardır. Mekanik özelliklerden çekme dayanımı ve kopmada uzama değerlerinin de Si-69 içeren malzemelerde daha yüksek olduğu görülmüştür [91].

Van Den Berg ve arkadaşları [92], Etiliden norbornan'dan (ENBH) vulkanizasyon ürünlerinin yapısını tanımlamıştır. EPDM için model olan ve Etiliden norbornen (ENB) içeren ENBH'ın sülfür, çinko oksit, stearik asit, tetrametiltiuramdisülfid (TMTD) ve merkaptobenzotiazol (MBT) içeren sistemde vulkanizasyonu açıklamıştır. Vulkanizasyon işlemi belirli bir sıcaklıkta (140°C) ve bir saat süresince gerçekleştirilmiştir. Asıl ürün $C_9H_{13}-Sn-C_9H_{13}$ şeklinde gösterilmiştir. Malzemelerdeki bileşiklerin yapısını incelemek için sıvı kromatografisi (HPLC) ve bunun yanında proton magnetik rezonans (^1H-NMR) cihazları kullanılmıştır [92].

Van Den Berg ve arkadaşları tarafından[93], etildien norbornan'dan vulkanizasyon ürünleri üzerine sıcaklık ve zamanın etkisi araştırılmıştır. Vulkanize olmuş EPDM'de kükürt çapraz bağlanmaları üzerine vulkanizasyon sıcaklığının ve zamanın etkisi düşük moleküler model olarak ENBH (C_9H_{14}) bileşiği kullanılarak çalışılmıştır. Vulkanizasyon şartları 180 °C'den başlayarak yirmişer derece düşecek şekilde 120°C'ye kadar olan sıcaklık aralığında bir saat ve 140°C sıcaklıkta ise 1 saat , yarım saat, 15 ve 5 dakika olacak şekilde belirlenmiştir. Bu çalışma sonucunda yüksek sıcaklıklarda disülfidik çapraz bağlanmaların meydana geldiğini, daha düşük sıcaklıkta ve sürede ise pentasülfidik çapraz bağlanmaların çok daha yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir [93].

Abdel Aziz ve arkadaşları [94], EPDM kauçuğun radyasyon vulkanizasyonu üzerine farklı polifonksiyonel bileşiklerin etkisi araştırılmıştır. γ - radyasyon ile vulkanize olan kauçuğun

farklı antioksidantların ısıtıl yaşlandırma sonrası özelliklerine etkisi incelenmiştir. Hazırlanan vulkanizatların 100°C sıcaklıkta ve yirmi sekiz gün ısıtıl yaşlanması sonrasında sahip olduğu çekme dayanımı ve kopmada uzama değeri ölçülmüştür. Termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel tarama kalorimetri (DSC) kullanılarak, karışımda kullanılan antioksidan çeşitlerinin arasındaki farklılık, konsantrasyon ve verimlilik incelenmiştir [94].



3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1 MALZEME

3.1.1 Kullanılan Kimyasallar

Tez çalışmasında kullanılan kimyasalların isimleri, cas numaraları, tedarikçi isimleri ve özellikleri Tablo 3.1’de verilmiştir. Tüm kimyasallar, firmaların ticari ürünleridir.

Tablo 3.1: Kullanılan hammaddelerin özellikleri.

Polimer	CAS No	Tedarikçi	Yoğunluk g/cm ³	Özellik
EPDM	25038-36-2	Lanxess	0,87	ENB %4, Etilen %59
Talk	14807-96-6	Gülmer	2,75	D50 : 7µm
PPH	9003-07-0	Rompetrol	0,90-0,91	MFI:14 g/10min 230°C
HCPP	9003-07-0	Basell	0,89-0,91	MFI:20 g/10min 230°C
PPC	9010-79-1	Sabir	0,90-0,91	MFI:21 g/10min 230°C
YYPE	9002-88-4	Petkim	0,96-0,97	MFI:5 g/10min 190°C
AYPE	9002-88-4	Petkim	0,91-0,92	MFI:17-29 g/10min 190°C
SEBS	66070-58-4	TSRC	0,91	Stiren içeriği %32
Parafinik Yağ	8042-47-5	Petroyağ	0,84-0,88	Viskozite 65-72@40°C, cSt
Çinko oksit	1314-13-2	MELOS	2,91	Çinko oksit %91
Pişirici	50-00-0	SI Group	-	Fenolik bazlı
Birincil antioksidan	6683-19-8	BASF	1,04	Mn: 1178
İkincil antioksidan	2082-79-3	BASF	1,07	Mn: 531

3.1.2 Kullanılan Cihazlar

3.1.2.1 Çift vidalı ekstruder

Hem yarı mamül hem de kompond örneklerinin hazırlanmasında iki farklı çift vidalı ekstruder kullanılmıştır. Yarı mamülün yapımında yağın bir kısmının yan beslemeden verilmesi için kapasitesi 600kg/saat olan çift vidalı ekstruder tercih edilmiştir. TPV kompond örneklerinin hazırlanması için ise daha düşük 30 kg/saat kapasiteli çift vidalı ekstruder kullanılmıştır.

3.1.2.2 Yoğunluk Cihazı

ISO 2781 Standardına göre yoğunluk tayininde Metot A ve Metot B olmak üzere iki yöntem vardır. Bu çalışmada yoğunluk kontrolü AND GR-200 yoğunluk test cihazı kullanılarak Metot A'ya göre yapılmıştır. Granüller enjeksiyon makinesinde basılarak 60*60*3mm plakalar alınmış, alınan numune oda şartlarında en az 3 saat bekletilmiş ve plaka ortasından 2,5-5 gr ağırlığında parçalar kesilmiştir. Kesilen test numunesinin içinde gözenek ve hava kabarcığı olmamasına dikkat edilmiştir.

Öncelikle basılan parçaların ağırlığı ölçülmüştür. Aynı parçaya su içerisinde de aynı işlem uygulanmış ve otomatik hesap ile malzemenin yoğunluğu gr/cm^3 cinsinden bulunmuştur. Test 23 ± 2 °C'de 3 adet test numunesinden yapılmış ve ortalaması alınarak yoğunluk değeri hesaplanmıştır.

3.1.2.3 Sertlik Test Cihazı

Sertlik ölçümü Şekil 3.1'de gösterilen Zwick Dijital Shore metre kullanılarak yapılmıştır. ISO 868 standardına göre 60*60*3 mm ölçülerindeki iki adet basılmış, 24 saat şartlandırılmış, parça üst üste konularak 6mm kalınlığında test plakası oluşturulup cihazdaki sertlik ölçümü yapacak olan iğnenin altındaki metal yüzeye yerleştirilmiştir. Aynı plakalardan farklı yüzeylerden olmak üzere Shore A cinsinden 3 adet ölçüm alınıp, bu ölçümlerin ortalaması alınmıştır.



Şekil 3.1: Zwick sertlik ölçüm cihazı.

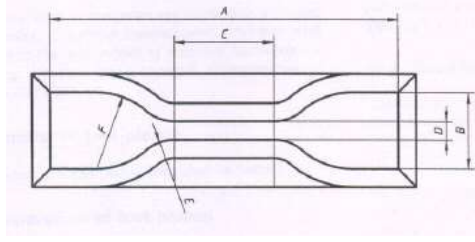
3.1.2.4 Mekanik Test Cihazı

Mekanik testler, Şekil 3.3'te gösterilen Zwick cihazı ile ISO 37 standardına göre 24 saat şartlandırma sonrası yapılmıştır. Malzemeye yönelik, kopmada uzama (%), çekme dayanımı (Mpa), %100 modül (Mpa) ve %300 modül (Mpa) gibi mekanik özellikler aynı ölçüm sonucunda elde edilmektedir.

ISO 37 standardına göre test çubuğu boyutları ve test çubuğunun şekilsel gösterimi, sırasıyla Tablo 3.2 ve Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Bu çalışmada Tip 1' ye uygun olacak şekilde test çubukları hazırlanmış ve 5 test sonucunun ortalaması alınarak değer hesaplanmıştır.

Tablo 3.2: ISO 37 test çubukları tipleri ve boyutları.

Tip	Tip1	Tip1A	Tip2	Tip3	Tip4
A = Kalıp boyu, mm	115	100	75	50	35
B= Kalıp genişliği, mm	25,0 ± 1,0	25,0 ± 1,0	12,5 ± 1,0	8,5 ± 0,5	6,0 ± 0,5
C= Dar bölgenin uzunluğu, mm	33,0 ± 2,0	20 +2/-0	25 ± 1,0	16 ± 1	12 ± 0,5
D= Orta bölge genişliği, mm	6,0 +0,4	5,0 ± 0,1	4,0 ± 0,1	4,0 ± 0,1	2 ± 0,1
E= Dış yarıçap, mm	14,0 ± 1,0	11,0 ± 1,0	8,0 ± 0,5	7,5 ± 0,5	3 ± 0,1
F= İç yarıçap, mm	25,0 ± 2,0	25,0 ± 2,0	12,5 ± 1,0	10,0 ± 0,5	3,0 ± 0,1



Şekil 3.2: Kaşık şeklindeki test çubuğunun şekilsel gösterimi.



Şekil 3.3: Zwick mekanik test cihazı.

3.1.2.5 Kalıcı Deformasyon Test Aparatı

Kalıcı deformasyon testi ISO 815 standardına göre Şekil 3.4'te gösterilen metal plakalar ve çubuklar kullanılarak yapılmıştır. Bu test sonucunda, belirlenmiş sıcaklıkta malzemenin %25'lik bir sıkışma sonrası başlangıç haline dönme yüzdesi hesaplanmaktadır.

ISO 815 standardına göre belirlenen ölçüler olan 13 mm çapında 6 mm kalınlığında düğmeler basılmıştır. Bu düğmeler 24 saat bekletilerek şartlandırıldıktan sonra Şekil 3.4'te gösterilen test aparatındaki iki metal plaka arasına konularak, %25 sıkışmayı sağlayacak ölçüdeki metal çubuklar ile sıkıştırılmıştır. Kalıcı deformasyon özelliğini görmek için istenen sıcaklıktaki etüve konularak istenen zaman diliminde etüvde yaşlandırılmıştır. Oda sıcaklığında yapılan testler dışındaki durumlarda etüvden çıkarılan plakalar açılıp, düğmeler tahta bir zeminde 23°C'de yarım saat bekletildikten sonra ölçümleri alınmıştır. 5 ölçüm ortalaması alınarak, boyutlarındaki yüzdesel değişim kalıcı deformasyon yüzdesi olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.4: Kalıcı deformasyon aparatı.

3.1.2.6 MFI Test Cihazı

Akışkanlık testi olan MFI testi ISO 1133 standardına göre belirli sıcaklık ve ağırlıklarda, termoplastik malzemelerin kütleli eriyik akış hızlarını tayin etmek için Şekil 3.5'te gösterilen CEAST marka 7024 model cihaz kullanılmıştır.

Cihazda, dikey konumda bulunan bir silindir, en az silindirin uzunluğunda olan ve üzerine konulacak ağırlıkları taşımak için çelik piston, ısı kontrol sistemi, nozül, 2,16kg 5kg ve 10kg ağırlıklarında olmak üzere metal ağırlıklar bulunmaktadır.



Şekil 3.5: MFI test cihazı.

3.1.2.7 Kapiler Reometre

Malzemelerin akış performanlarındaki farklılıkları test etmek için Şekil 3.6'da gösterilen Göttfert marka kapiler reometre cihazı kullanılmıştır. Kapiler reometrede, ısıtılan bir haznedeki eriyik materyal piston yardımıyla çapı ve uzunluğu bilinen bir kapilerden akıtılmıştır. Sabit kayma hızlarında eriyik malzemeyi kapilerden geçirmek için gereken kuvvet veya basınç kaydedilip, malzeme için akma eğrisi (görünür viskoziteye karşılık kayma hızı) belirlenmiştir.



Şekil 3.6: Kapiler reometre cihazı.

3.1.2.8 Enjeksiyon cihazı

Testleri gerçekleştirmek için kullanılacak test çubukları ve düğmelerinin basılması için Şekil 3.7’de gösterilen Arburg enjeksiyon cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.7: Arburg enjeksiyon cihazı.

3.1.2.9 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Cihazı (DSC)

TPV örneklerinin erime ve kristallenme sıcaklığı gibi bazı faz geçiş sıcaklıkları ve entalpilerinin belirlenmesinde Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Differential Scanning Calorimetry) cihazı kullanılmıştır. DSC analizleri, TETRATEK SII EXSTAR 6000 DSC 6200 markalı DSC cihazında gerçekleştirilmiştir. Analizler Al kroze içindeki 2,5-5 mg ağırlığında örneklerle 50 ml/dk. azot akımı altında gerçekleştirilmiştir. Analizde ısıtma, 0°C-220°C arasında 10 °C/dk ısıtma hızı ile yapılmış, soğutma ise 220 °C-0°C arasında yine 10 °C/dk soğutma hızı ile

yapılmıştır. Malzemelerin erime entalpileri (ΔH_m , J/g) bulunarak, kristallenme yüzdeleri hesaplanmıştır.

3.2 METHOD

3.2.1 Yarı Mamül Hazırlanması

Tüm karışımlarda kullanılmak üzere tek bir cins TPV yarı mamülü hazırlanmıştır. Bu vulkanizasyon işlemi için kapasitesi 600 kg/saat olan çift burgulu ekstruder kullanılmıştır. Ekstruderin L/D değeri 40 'tır ve çeşitli burgu tipinde ve kapasitede 8 adet yan beslemeye sahiptir.

Tablo 3.3: Yarı mamül olarak kullanılacak TPV MB formülasyonu.

EPDM	%56
PP	%12
Fenolik pişirici	%2,5
Primer ısı stab.	%0,1
Seconder ısı stab.	%0,1
Çinko oksit	%0,5
Talk	%13,8
Yağ	%15

Tablo 3.3'te yarı mamül olarak kullanılacak olan TPV MB'nin formülasyonu verilmiştir. Aynı beslemeden beslenecek olan dolgunun bir kısmı, çinko oksit ve stabilizatörler ile bir mikser yardımı ile karıştırılmış ve ön-mikser oluşturulmuştur. Aynı işlem bir miktar yağ ve pişirici için de yapılmıştır. Yığın halinde olan EPDM, bir miktar dolgu ile kırma cihazı yardımıyla ekstrudere beslenebilecek boyutlara küçültülmüştür. Hazırlanan bu besleme karışımları, küçük parçalar haline getirilmiş EPDM, polipropilen ve geriye kalan yağ uygun beslemelerden ekstrudere verilmiştir.

Ekstruder sıcaklık aralığı 180-210 °C olup 12 adet sıcaklık bölgesi ile kontrol edilmiştir. 700 rpm devir ve 600 kg/saat kapasitede çalışılmıştır. Ekstruderden çıkan makarnaların granül haline getirilmesi için deviri ayarlanabilen bıçağa sahip granülatör kullanılmıştır. Granülatörden çıkan granüller elek sisteminden geçirilerek belirli parçacık boyutlardaki TPV granülleri elde edilmiş ve siloda karıştırılmıştır.

3.2.2 Yarı Mamül İçin Yapılan Testler

Fenolik pişirme yöntemi ile yapılmış termoplastik vulkanizat yarı mamülüne, üretim sırasında stabilitesini kontrol etmek için fiziksel testler, mekanik testler ve kalıcı deformasyon testleri yapılmıştır. Bu testler, pişirmenin ve homojenizasyonun yeterli olup olmadığı hakkında bilgi vermektedir.

Sertlik, yoğunluk ve MFI testleri, 200kg, 400kg, 800kg, 1000kg olmak üzere üretim sırasında belirli periyotlarda; mekanik, kalıcı deformasyon, DSC ve reometre testleri ise üretim tamamlandığında bir defa yapılmıştır.

3.2.3 TPV Kompoundlarının Hazırlanması

TPV komponentleri, aynı lottaki yarı mamül TPV ile aynı miktarda farklı poliolefin cinslerinin ve bunların da karışımlarının çift burgulu ekstruderden geçirilmesi ile elde edilmiştir. Yarı mamül üretiminden daha küçük olan 30 kg/saat kapasiteseli L/D=40 olan bir ekstruder kullanılmıştır. Ekstruderden çıkan makarnalar granülatörden geçirilip, elek sistemine verilerek belirli boyutlardaki TPV komponentler elde edilmiştir. Tablo 3.4' te farklı poliolefin çeşitleri tek başına kullanılarak, Tablo 3.5, 3.6, 3.7, 3.8, 3.9, 3.10'da ise farklı iki poliolefin çeşitlerinin karışımı kullanılarak hazırlanmış komponentlerin bileşimleri verilmiştir.

TPV komponent numuneleri hazırlanırken öncelikle SEBS, dolgu, yağ olmak üzere sırası ile mikserde 3-4 dakika sabit hızda karıştırılmıştır. Bu karışımın üzerine diğer hammaddeler de eklenerek 2 dakika daha karışması sağlanmıştır. Elde edilen karışım çift burgulu ekstruderden geçirilmiş, granül halinde TPV komponentu elde edilmiştir.

Tablo 3.4: Tek cins poliolefin ile hazırlanan numuneler.

Hammaddeler /phr	P1	P2	P3	E1	E2
TPV Yarı mamül	80	80	80	80	80
SEBS	20	20	20	20	20
Yağ	20	20	20	20	20
PPC	17				
PPH		17			
Yüksek kristalinite PPH (HCPP)			17		
YYPE				17	
AYPE					17
Dolgu	15	15	15	15	15
Isı stab	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Isı stab	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
HALS	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
UV stab	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

Tablo 3.5: AYPE ve PPC'nin farklı oranları ile hazırlanan numuneler.

Hammaddeler /phr	P1E2-28	P1E2-46	P1E2-55	P1E2-64	P1E2-82
P/E	20/80	40/60	50/50	60/40	80/20
TPV Yarı mamül	80	80	80	80	80
SEBS	20	20	20	20	20
Yağ	20	20	20	20	20
PPC	3,4	6,8	8,5	10,2	13,6
AYPE	13,6	10,2	8,5	6,8	3,4
Dolgu	15	15	15	15	15
Isı stab	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Isı stab	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
HALS	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
UV stab	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

Tablo 3.6: AYPE ve PPH'ın farklı oranları ile hazırlanan numuneler.

Hammaddeler /phr P/E	P2E2-28 20/80	P2E2-46 40/60	P2E2-55 50/50	P2E2-64 60/40	P2E2-82 80/20
TPV Yarı mamül	80	80	80	80	80
SEBS	20	20	20	20	20
Yağ	20	20	20	20	20
PPH	3,4	6,8	8,5	10,2	13,6
AYPE	13,6	10,2	8,5	6,8	3,4
Dolgu	15	15	15	15	15
Isı stab	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Isı stab	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
HALS	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
UV stab	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

Tablo 3.7: YYPE ve PPH'ın farklı oranları ile hazırlanan numuneler.

Hammaddeler /phr P/E	P2E1-28 20/80	P2E1-46 40/60	P2E1-55 50/50	P2E1-64 60/40	P2E1-82 80/20
TPV Yarı mamül	80	80	80	80	80
SEBS	20	20	20	20	20
Yağ	20	20	20	20	20
PPH	3,4	6,8	8,5	10,2	13,6
YYPE	13,6	10,2	8,5	6,8	3,4
Dolgu	15	15	15	15	15
Isı stab	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Isı stab	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
HALS	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
UV stab	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

Tablo 3.8: AYPE ve Yüksek kristalinite PPH'ın farklı oranları ile hazırlanan numuneler.

Hammaddeler /phr P/E	P3E2-28 20/80	P3E2-46 40/60	P3E2-55 50/50	P3E2-64 60/40	P3E2-82 80/20
TPV Yarı mamül	80	80	80	80	80
SEBS	20	20	20	20	20
Yağ	20	20	20	20	20
HCPP	3,4	6,8	8,5	10,2	13,6
AYPE	13,6	10,2	8,5	6,8	3,4
Dolgu	15	15	15	15	15
Isı stab	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Isı stab	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
HALS	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
UV stab	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

Tablo 3.9: YYPE ve PPC'nin farklı oranları ile hazırlanan numuneler.

Hammaddeler /phr P/E	P1E1-28 20/80	P1E1-46 40/60	P1E1-55 50/50	P1E1-64 60/40	P1E1-82 80/20
TPV Yarı mamül	80	80	80	80	80
SEBS	20	20	20	20	20
Yağ	20	20	20	20	20
PPC	3,4	6,8	8,5	10,2	13,6
YYPE	13,6	10,2	8,5	6,8	3,4
Dolgu	15	15	15	15	15
Isı stab	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Isı stab	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
HALS	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
UV stab	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

Tablo 3.10: YYPE ve Yüksek kristalinite PPH'nin farklı oranları ile hazırlanan numuneler.

Hammaddeler /phr P/E	P3E1-28 20/80	P3E1-46 40/60	P3E1-55 50/50	P3E1-64 60/40	P3E1-82 80/20
TPV Yarı mamül	80	80	80	80	80
SEBS	20	20	20	20	20
Yağ	20	20	20	20	20
HCPP	3,4	6,8	8,5	10,2	13,6
YYPE	13,6	10,2	8,5	6,8	3,4
Dolgu	15	15	15	15	15
Isı stab	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Isı stab	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
HALS	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
UV stab	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

3.2.4 Enjeksiyon Kalıplama

Hazırlanmış olan örnek numuneler, nemli olabilme ihtimallerine karşı yaklaşık 2 saat boyunca 80°C'lik etüvde kurutulmuştur. Kurutulan numuneler, gerekli ölçülerde test çubukları elde etmek için ARBURG enjeksiyon makinasında 180°C-200°C sıcaklık aralığında basılmıştır.

Enjeksiyon ile kalıplamada enjeksiyon basıncı, hızı, ütüleme basıncı ve zamanı gibi bir çok parametre bulunmaktadır. Bu parametrelerdeki değişiklikler malzemenin kalıptaki

oryantasyonuna etki edeceğinden test sonuçlarını da etkilemektedir. Bu sebeple sabit proses şartları kullanmak, test sonuçlarını kıyaslamak açısından daha sağlıklı olmasını sağlamıştır.

3.2.5 TPV Kompound Numunelerine Yapılan Testler

Fenolik pişirme yöntemi ile yapılmış termoplastik vulkanizat yarı mamülünün kullanıldığı tüm TPV kompound numunelerine fiziksel, mekanik testler, kalıcı deformasyon, DSC ve reometre testleri yapılmıştır. Bu şekilde içerisinde kullanılan ve hammadde olarak tek değişken olan poliolefin çeşitlerinin, TPV kompound numunelerinin fiziksel, mekanik, reolojik ve kalıcı deformasyon özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. |

4. BULGULAR

4.1 YARI MAMÜL TEST SONUÇLARI

Yapılan 1000 kg yarı mamül TPV üretimine her 200 kg'da olmak üzere proses kontrol testleri yapılmıştır. Tablo 4.1'de proses sırasındaki sertlik, yoğunluk, MFI sonuçları yer almaktadır.

Tablo 4.1: Yarı mamül TPV'nin üretim sırasındaki fiziksel test sonuçları.

Test Adı	Standard	Birim	200kg	400kg	600kg	800kg	1000kg
Sertlik	ISO 868	ShoreA	53	55	55	54	54
Yoğunluk	ISO 1183	g/cm ³	0,97	0,96	0,97	0,97	0,97
MFI 190°C/10kg	ISO 1133	g/10min	18	15	20	22	20

Tablo 4.1'e göre TPV yarı mamül ortalama sertliği 55 ShoreA, ortalama yoğunluğu 0,97 gr/cm³, ortalama akışkanlığı ise 19 g/10min olarak kabul edilebilmektedir. Test sonuçlarının stabil olması üretimin homojen olduğunu göstermektedir

Tüm üretim siloda homojen bir şekilde karıştırıldıktan sonra malzemenin mekanik testleri ve kalıcı deformasyon testleri yapılmıştır. Tablo 4.2'de yarı mamül TPV'nin üretim sonunda mekanik ve kalıcı deformasyon test sonuçları verilmiştir.

Tablo 4.2: Yarı mamül TPV'nin üretim sonunda mekanik ve kalıcı deformasyon test sonuçları.

Test Adı	Standard	Birim	Sonuç
Çekme Dayanımı	ISO 37	Mpa	5,05
Kopmada Uzama	ISO 37	%	450
Kalıcı Deformasyon @72saat 23°C	ISO 815	%	18
Kalıcı Deformasyon @22saat 70°C	ISO 815	%	27
Kalıcı Deformasyon @22saat 100°C	ISO 815	%	35

4.2 TPV KOMPOUND NUMUNE TEST SONUÇLARI

4.2.1. TPV Kompound Numune Fiziksel Test Sonuçları

Tablo 4.3'te numunelerin sertlik, yoğunluk ve MFI test sonuçları verilmiştir. Tek bir cins poliolefin kullanılan numunelerde, poliolefinlerin fiziksel özelliklerinin farklılığının kompozunda yansımaları daha net gözlemlenmiştir.

Tablo 4.3: Tek cins poliolefin içeren numunelerin fiziksel test sonuçları.

Numune Test	Sertlik ISO 868 ShoreA	Yoğunluk ISO 1183 g/cm ³	MFI 190°C/10kg ISO 1133 g/10 min
P1	66	0,98	230
P2	67	0,98	220
P3	68	0,98	228
E1	65	0,99	150
E2	55	0,98	185

Alçak yoğunluklu polietilenin daha düşük sertliğe sahip olması E2 kompozundun özelliğine yansımıştır. Yüksek yoğunluklu polietilen içeren E1 formülasyonuna sahip kompozundun yoğunluğu, polipropilen cinslerine ve AYPE'ye kıyasla daha yüksek bulunmuştur. Bu da yine aynı şekilde içerisinde kullanılan YYPE'nin yoğunluğunun yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.

İki farklı poliolefin çeşidinin farklı oranlarda (80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80) kullanarak hazırlanan numunelerin sertlik, yoğunluk ve MFI gibi fiziksel özellikleri incelenmiştir. Tablo 4.4'te test sonuçları verilmiştir.

Tablo 4.4: PP ve PE çeşitlerinin farklı oranlarda kullanılması ile hazırlanan numunelerin fiziksel test sonuçları.

Numune	Poliolefin çeşidi	Poliolefin Karışım Yüzdesi	Sertlik ISO 868 ShoreA	Yoğunluk ISO 1183 g/cm ³	MFI 190°C/10kg ISO 1133 g/10 min
P1E2-28	PPC-AYPE	20/80	57	0,98	192
P1E2-82	PPC-AYPE	80/20	63	0,98	223
P1E1-28	PPC-YYPE	20/80	65	0,99	195
P1E1-82	PPC-YYPE	80/20	66	0,98	229
P2E1-28	PPH-YYPE	20/80	66	0,99	203
P2E1-82	PPH-YYPE	80/20	67	0,98	215
P2E2-28	PPH-AYPE	20/80	58	0,98	242
P2E2-82	PPH- AYPE	80/20	64	0,98	197
P3E1-28	HCPP-YYPE	20/80	66	0,99	225
P3E1-82	HCPP-YYPE	80/20	67	0,98	218
P3E2-28	HCPP-AYPE	20/80	58	0,98	255
P3E2-82	HCPP- AYPE	80/20	64	0,98	213

4.2.2. TPV Kompound Numune Mekanik Test Sonuçları

Tek cins poliolefin kullanılarak yapılan komponentlerin mekanik özelliklerini gözlemlemek üzere Zwick cihazında sabit çekme hızında çekme testleri yapılmış ve Tablo 4.5, 4.6, 4.7 ve 4.8’de bu test sonuçları verilmiştir.

Tablo 4.5: Tek cins poliolefin kullanılarak hazırlanan komponentlerin mekanik test sonuçları.

Test	P1	P2	P3	E1	E2
	PPC	PPH	HCPP	YYPE	AYPE
Çekme dayanımı, MPa	4,15	4,96	5,20	5,04	2,75
Kopmada Uzama,%	465	467	498	565	419

Tablo 4.6: PPC ve PE çeşitlerinin ikili poliolefin karışımları halinde hazırlanan komponentlerin mekanik test sonuçları.

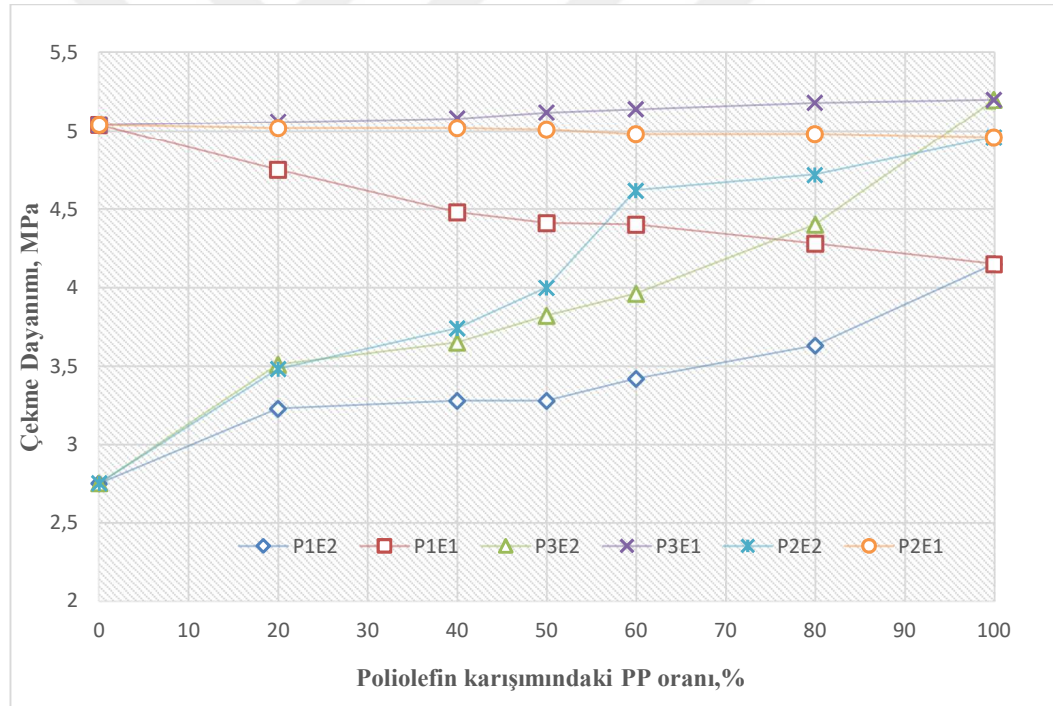
P1E2	20/80	40/60	50/50	60/40	80/20					
P1E1						20/80	40/60	50/50	60/40	80/20
Çekme dayanımı, Mpa	3,23	3,28	3,28	3,42	3,63	4,75	4,48	4,41	4,40	4,28
Kopmada Uzama,%	422	424	431	444	458	552	497	480	476	469

Tablo 4.7: Yüksek kristalinite PPH ve PE çeşitlerinin ikili poliolefin karışımları halinde hazırlanan komponentlerin mekanik test sonuçları.

P3E2	20/80	40/60	50/50	60/40	80/20					
P3E1						20/80	40/60	50/50	60/40	80/20
Çekme dayanımı, Mpa	3,51	3,65	3,82	3,96	4,40	5,18	5,14	5,12	5,08	5,06
Kopmada Uzama,%	432	442	452	465	473	562	558	557	500	500

Tablo 4.8: PPH ve PE çeşitlerinin ikili poliolefin karışımları halinde hazırlanan komponentlerin mekanik test sonuçları.

P2E2	20/80	40/60	50/50	60/40	80/20					
P2E1						20/80	40/60	50/50	60/40	80/20
Çekme dayanımı, Mpa	3,48	3,74	4,00	4,62	4,72	5,02	5,02	5,01	4,98	4,98
Kopmada Uzama, %	422	427	434	445	465	526	526	496	481	473



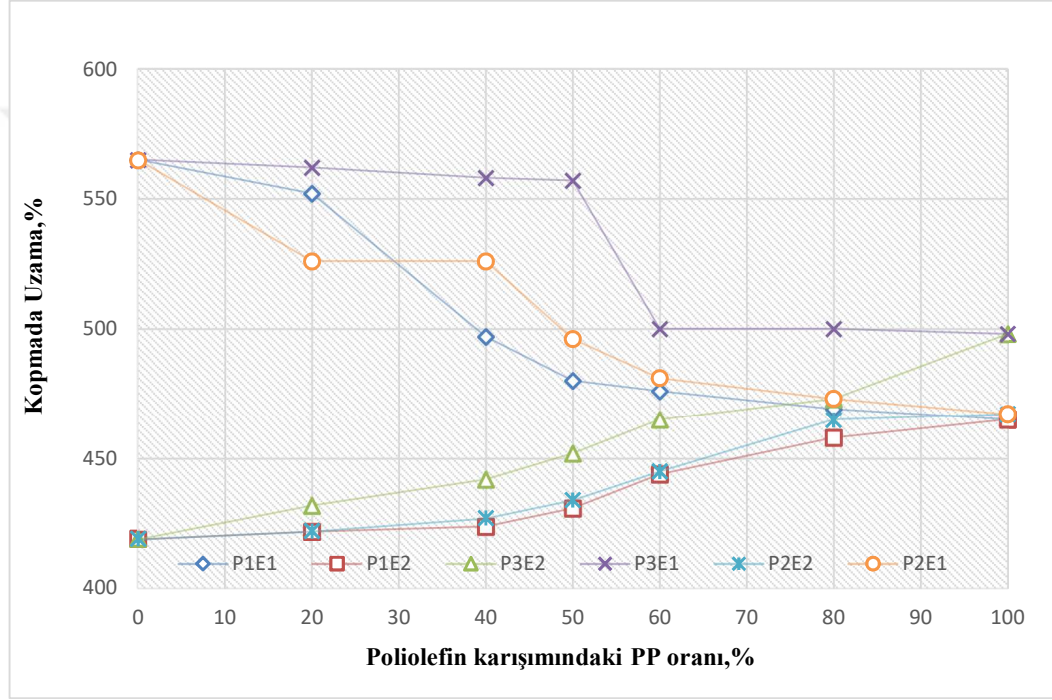
Şekil 4.1: Hazırlanan tüm komponentlerin çekme dayanımı sonuçları.

Şekil 4.1’de hazırlanan tüm komponentlerin çekme dayanımı sonuçları grafik halinde verilmiştir. Bu sonuçlara göre sadece AYPE içeren E2 numunesinin çekme dayanımının, YYPE içeren E1 ve polipropilen içeren numunelerin çekme dayanımlarından oldukça düşük olduğu gözlemlenmiştir.

E2 serisinde PP cinsi farketmeksizin miktarı arttıkça çekme dayanımı da artmaktadır. PP çeşitlerinden en yüksek çekme dayanımını yüksek kristalinite PP (HCPP) sağlamasına rağmen

PP-PE kombinasyonlarında P2 serisinin yaklaşık %80-20 kombinasyonlarına kadar daha yüksek dayanıma sahip olduğu söylenebilmektedir.

YYPE içeren E1 numunesinin çekme dayanımı, sadece HCPP içeren P3 numunesinin dışındaki tüm PP cinslerinden daha yüksektir, PPH ve PPC kombinasyonlarında PP miktarı arttıkça çekme dayanımının düştüğü gözlemlenmiştir.



Şekil 4.2: Hazırlanan tüm compoundların kopmada uzama sonuçları.

Şekil 4.2’de hazırlanan tüm compoundların kopmada uzama sonuçları grafik halinde verilmiştir. Sadece YYPE içeren E1 numunesinin kopmada uzama değeri en yüksek iken poliolefin karışımındaki PP miktarının artması ile bu değer düşmekte, en düşük kopmada uzama değerine sahip olan E2 numunesi durumunda ise, PP miktarının artması ile artmaktadır .

4.2.3. TPV Compound Numune Kalıcı Deformasyon Test Sonuçları

Tek cins poliolefin ile belirli ölçü standardında hazırlanan kalıcı deformasyon düğmeleri 23 °C, 70°C ve 100 °C’de sırasıyla 72 saat, 22 saat ve 22 saat boyunca etüvde bekletilerek kalıcı deformasyon yüzdeleri belirlenmiştir. Tablo 4.9’daki test sonuçlarına göre AYPE kullanılan numunenin 23 °C ’deki kalıcı deformasyon özelliğinin diğerlerine göre iyi olduğu söylenebilir. 70 °C’de yine E1, 100 °C’de ise P3 numunesi daha düşük kalıcı deformasyona sahiptir.

Tablo 4.9: Tek cins poliolefin türlerinin 23°C, 70 °C ve 100 °C kalıcı deformasyon test sonuçları.

Kalıcı Deformasyon	P1 PPC	P2 PPH	P3 HCPP	E1 YYPE	E2 AYPE
72saat 23°C,%	22,5	23,0	25,3	18,1	15,4
22saat 70°C,%	31,7	33	32	27,6	26,1
22saat100 °C,%	42,3	39,5	36,6	43,5	45

Polipropilen çeşitleri içeren P1, P2, P3 numunelerinin 23 °C ve 70 °C'deki kalıcı deformasyon özellikleri kendi aralarında çok değişmezken, PPH ve HCPP içeren P2 ve P3 numunelerin 100 °C'deki performanslarının polietilenlere göre oldukça iyi olduğu PPC içeren numunenin ise bu iki grup arasında bir değere sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Tablo 4.10, 4.11 ve 4.12'de PP ve PE cinslerinin farklı kombinasyonları ile oluşturulan numunelerin 23 °C, 70 °C ve 100 °C 'deki kalıcı deformasyon performansları verilmiştir. Tüm sıcaklık profillerindeki kalıcı deformasyon yüzdeleri kendi içinde bileşim oranlarına bağlı olarak önemli bir farklılık göstermemektedir.

Tablo 4.10: PPC ve farklı cins PE kombinasyonlarının 23°C , 70°C ve 100 °C kalıcı deformasyon sonuçları.

P1E2	20/80	40/60	50/50	60/40	80/20					
P1E1						20/80	40/60	50/50	60/40	80/20
72 saat 23°C,%	16,1	17,2	20,4	21	22,3	19,3	20,1	20,8	21,5	22,3
22 saat 70°C,%	28	29,3	30	30,6	31,2	27,6	28	29,3	30,1	31
22 saat 100 °C,%	44,5	43,7	43	42,6	42,3	43,1	43	43	42,7	42,5

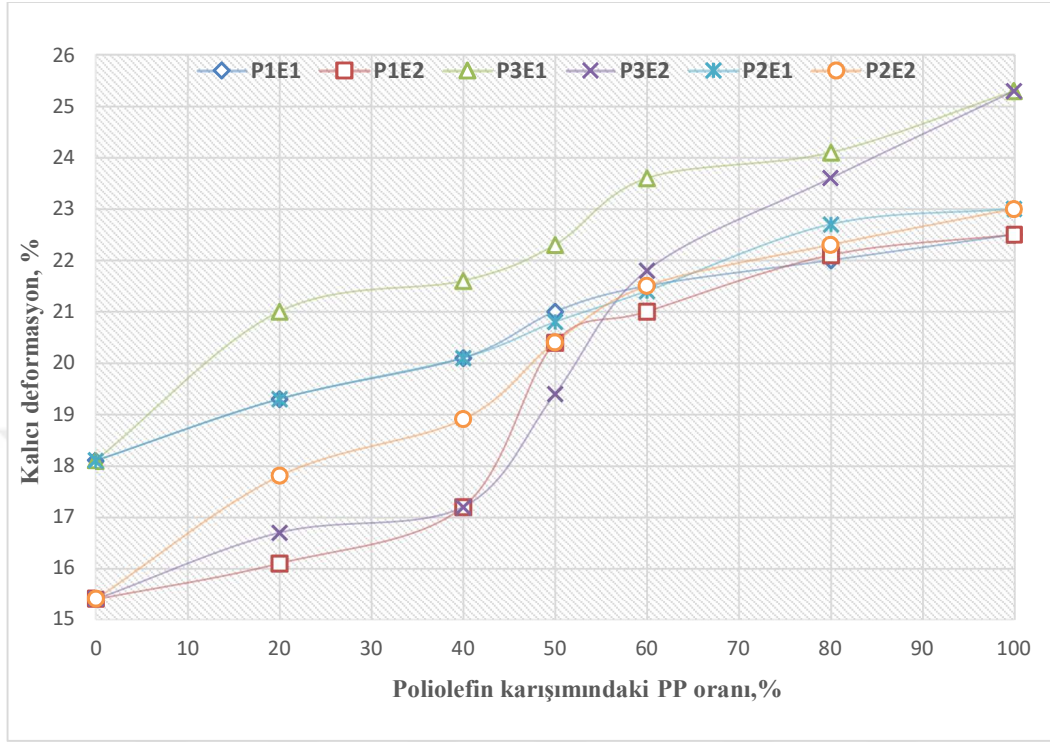
Tablo 4.11: Yüksek kristalinite PPH ve farklı cins PE kombinasyonlarının 23°C , 70°C ve 100 °C kalıcı deformasyon sonuçları.

P3E2	20/80	40/60	50/50	60/40	80/20					
P3E1						20/80	40/60	50/50	60/40	80/20
72 saat 23°C,%	16,7	17,2	19,4	21,8	23,6	21	21,6	22,3	23,6	24,1
22 saat 70°C,%	27,1	28,1	28,8	30	31,3	28,5	29,3	30	30,6	31,3
22 saat 100 °C,%	44,5	42,7	40,5	38,3	37,7	42,5	40	38	37,3	37

Tablo 4.12: PPH ve farklı cins PE kombinasyonlarının 23°C , 70°C ve 100°C kalıcı deformasyon sonuçları.

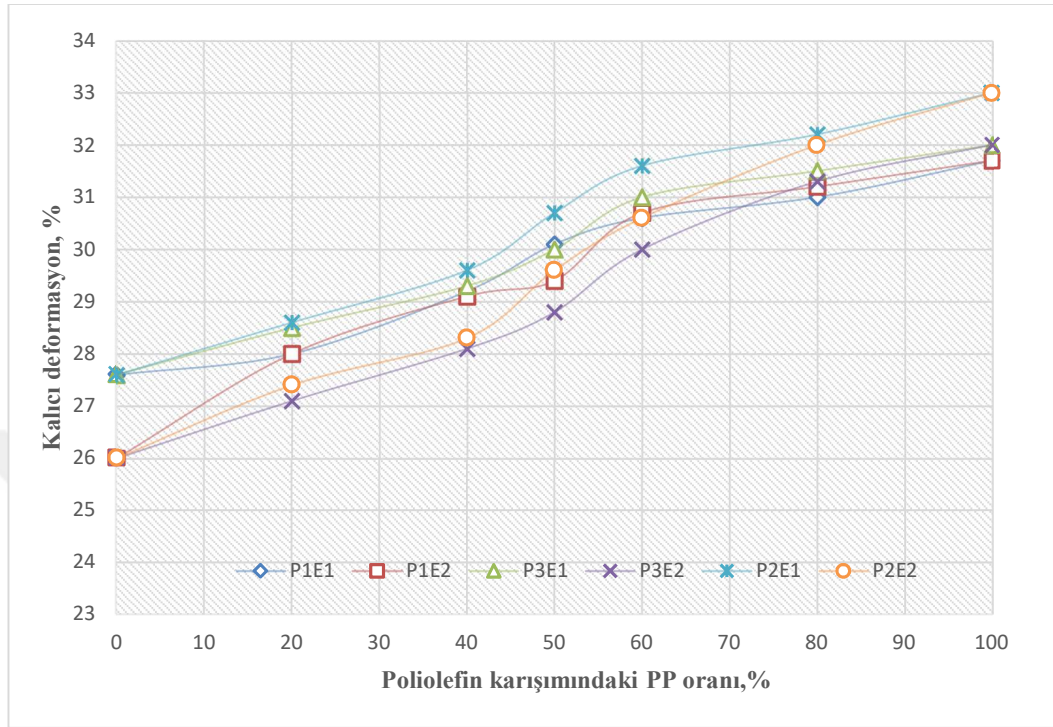
P2E2	20/80	40/60	50/50	60/40	80/20					
P2E1						20/80	40/60	50/50	60/40	80/20
72 saat 23°C,%	15,4	17,8	18,9	20,4	21,5	19,3	20,1	21	21,4	22,3
22 saat 70°C,%	27,4	28,3	29,6	30,6	32	28,6	29,6	30,7	31,6	32,2
22 saat 100°C,%	44	42,7	40,5	40	39,8	42,3	41,5	40,8	40,6	39,5

Hazırlanan tüm komponentlerin 23°C'deki kalıcı deformasyon sonuçları kıyaslamalı olarak Şekil 4.3'te verilmiştir. Grafikten de kolaylıkla görülebileceği gibi 23°C'deki en iyi kalıcı deformasyon sonucunu polipropilen içermeyen sadece polietilen içeren komponentler sağlamaktadır. Alçak yoğunluklu polietilenin, yüksek yoğunluklu polietilene göre daha iyi sonuç verdiği de gözlemlenmiştir. Bu grafikten yola çıkarak içerisinde polipropilenin kullanıldığı komponentlerin oda sıcaklığındaki kalıcı deformasyonunun, polietilen içeren komponentlere göre daha yüksek olduğu ve kauçuk yerleştirmelerinde tercih edilme önceliklerini yitirdikleri söylenebilir.



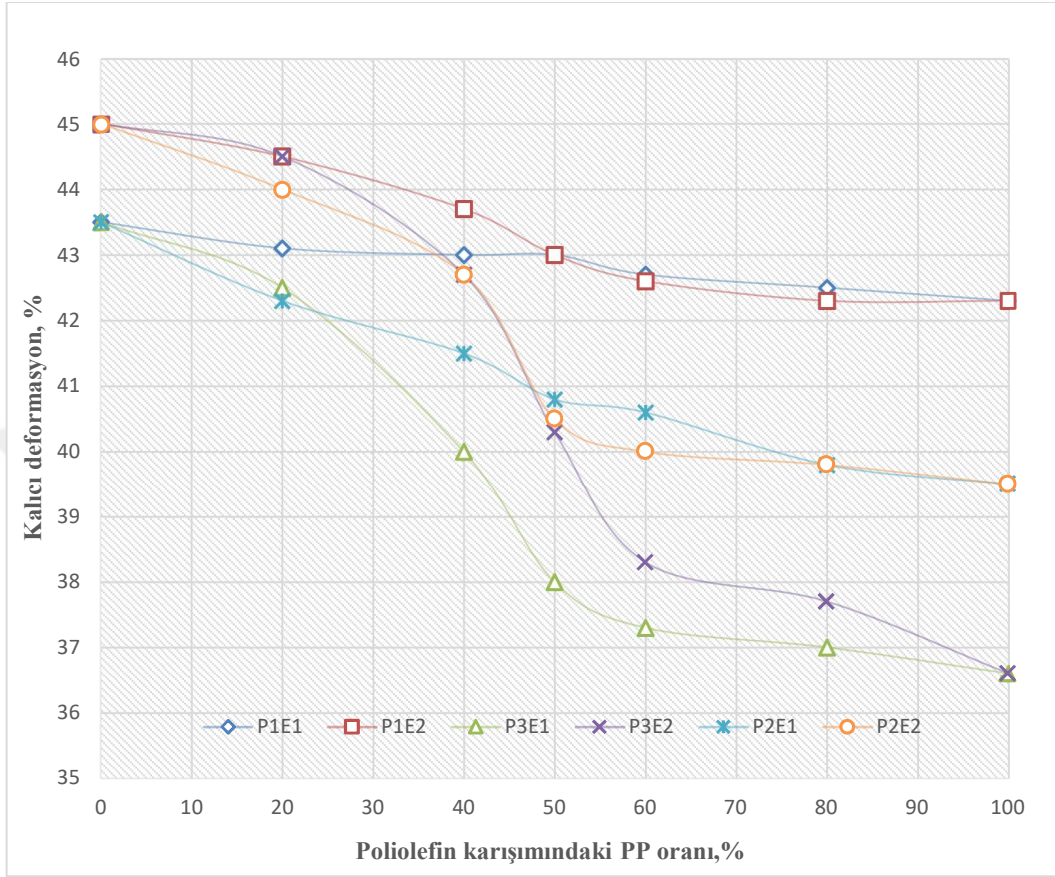
Şekil 4.3: Numunelerin 23°C'deki kalıcı deformasyon sonuçları.

Hazırlanan tüm komponentlerin 70°C'deki kalıcı deformasyon sonuçları kıyaslamalı olarak şekil 4.4'te grafik halinde verilmiştir. Grafikten kolaylıkla anlaşılabilmesi için 50/50 oranındaki sonuçlara bakılacak olursa 70°C'deki en iyi kalıcı deformasyon sonucunu P1E2, P2E2, P3E2 komponentlerinde olduğu gözlemlenmiştir. E2 numunesi PP cinsi farketmeksizin E1 numunesine kıyasla daha iyi kalıcı deformasyon performansına sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 4.4: Numunelerin 70°C'deki kalıcı deformasyon sonuçları.

Numunelerin 100°C'deki kalıcı deformasyon yüzdeleri Şekil 4.5'te verildiği şekilde incelendiğinde, oda sıcaklığı ve 70°C kalıcı deformasyon eğilimlerinin tersine PP miktarının artması ile kalıcı deformasyon yüzdelerinin düştüğü, diğer bir deyişle bu özelliğin iyileştiği gözlemlenmiştir. P3E1 ve P3E2 numune serilerinin kalıcı deformasyon yüzdeleri diğer numunelere kıyasla daha düşüktür. İki numunenin de ortak polipropilen tipinin yüksek kristalinite PP (HCPP) olduğu düşünülürse, bu poliolefinin, kullanıldığı compoundun 100°C'deki kalıcı deformasyon özelliğini iyileştirdiğini söylemek mümkündür.



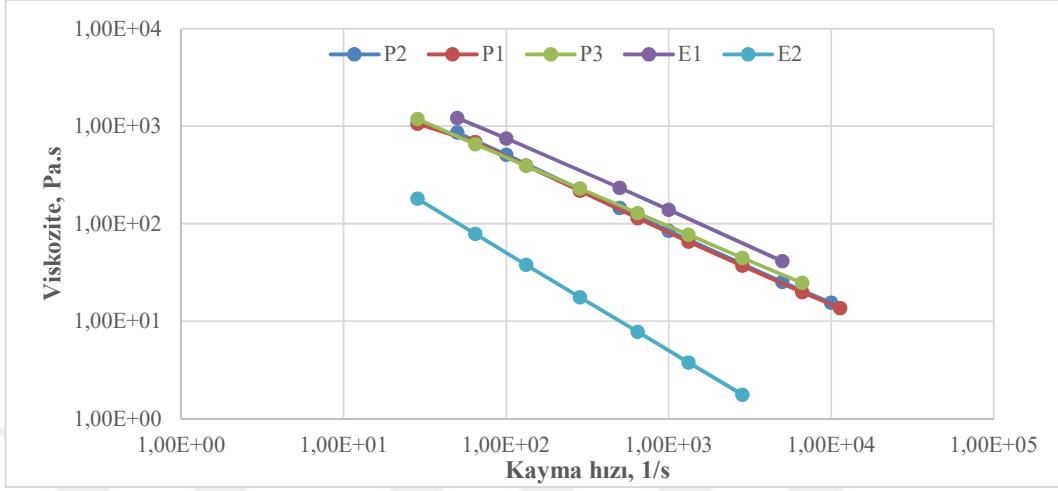
Şekil 4.5: Numunelerin 100°C'deki kalıcı deformasyon sonuçları.

4.2.4. TPV Kompound Numune Reolojik Davranışları

Kullanılan poliolefinin, komponentin akışkanlığını, diğer bir deyişle proses sırasında göreceği kayma hızına karşı viskozitedeki değişimini incelemek amacıyla kapiler reometrede analizleri gerçekleştirilmiştir.

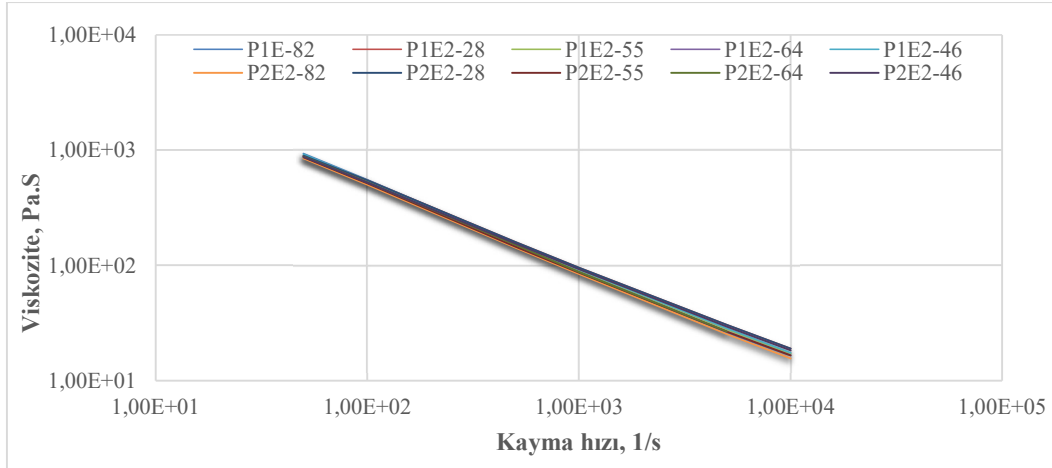
Şekil 4.6'da tek cins poliolefinin proses davranışına etkisi kıyaslamalı olarak verilmiştir.

E2 komponentinin, hazırlanan diğer komponentlere göre proses sırasında göreceği hem yüksek hem düşük kayma hızında düşük viskoziteye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Aradaki viskozite farkının yüksek kayma hızına doğru gittikçe açıldığı görülebilmektedir. P1, P2 ve P3 numunelerinin viskozite davranışlarının hem yüksek hem de düşük kayma aralığında birbirleri ile benzerlik gösterdiği gözlemlenmiştir.



Şekil 4.6: Tek cins poliolefin içeren örneklerin reolojik davranışları.

Şekil 4.6'da viskozite davranışının tek cins poliolefin ile farklılaştığını gözlemlediğimiz E2 numunesinde kullanılan poliolefin ile çeşitli miktarlarda karışım halinde kullanılarak hazırlanan numunelerin reolojik davranışları incelenmiştir. Şekil 4.7'de poliolefinlerin karışım halinde kullanıldığında akışkanlık davranışındaki farklılığın çok değişmediği, aynı viskozite değişimine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Farklı cins poliolefinin reolojik davranışa belirgin etkisi gözlemlenmediği için diğer karışımların reolojik test sonuçları grafik olarak verilmemiştir.



Şekil 4.7: Farklı oranlarda PP ve PE kullanılarak hazırlanan numunelerin reolojik davranışları.

4.2.5. Poliolefinlerin ve TPV Kompoundların DSC Analizi Sonuçları

Kullanılan poliolefinlerin ve hazırlanan numunelerin kristallenitelerini belirleyebilmek için DSC analizleri yapılmıştır. Kompounddaki etkilerini inceleyebilmek için öncelikle kullanılan poliolefinlerin DSC analizleri yapılmıştır. İlk ısıtma, soğutma ve ikinci ısıtma kademelerinde fazların erime sıcaklıkları, kristallenme sıcaklıkları, entalpileri ve bu bilgilerden yararlanılarak bölüm 2.3.3.6’da verilen 2.6 numaralı denklem ile hesaplanan kristalinite yüzdeleri Tablo 4.13’te verilmiştir.

Tablo 4.13: Poliolefinlerin DSC analizi sonuçları.

Örnek kodu	İlk Isıtma		Soğutma		İkinci Isıtma		İlk ısıtma	İkinci ısıtma
	T _m (°C)	ΔH _{m1} (J/g)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _m (°C)	ΔH _{m2} (J/g)	X _{c1} , %	X _{c2} , %
HCPP	169,4	85	127,3	115	166,2	114	40,7	54,5
YYPE	138,7	182	113,6	230	138,3	213	62,1	72,7
AYPE	107	103	85,2	113	106,4	106	35,2	36,2
PPC	173,2	59,2	125,7	83	166,6	75	28,3	35,9
PPH	167,8	74,4	108,3	101	164,8	85	35,6	40,7

$$HCPP, X_{c1} = \frac{85}{209} \times 100 = 40,7$$

$$HCPP, X_{c2} = \frac{114}{209} \times 100 = 54,5$$

$$YYPE, X_{c1} = \frac{182}{293} \times 100 = 62,1$$

$$YYPE, X_{c2} = \frac{213}{293} \times 100 = 72,7$$

$$AYPE, X_{c1} = \frac{103}{293} \times 100 = 35,2$$

$$AYPE, X_{c2} = \frac{106}{293} \times 100 = 36,2$$

$$PPC, X_{c1} = \frac{59,2}{209} \times 100 = 28,3$$

$$PPC, X_{c2} = \frac{75}{209} \times 100 = 35,9$$

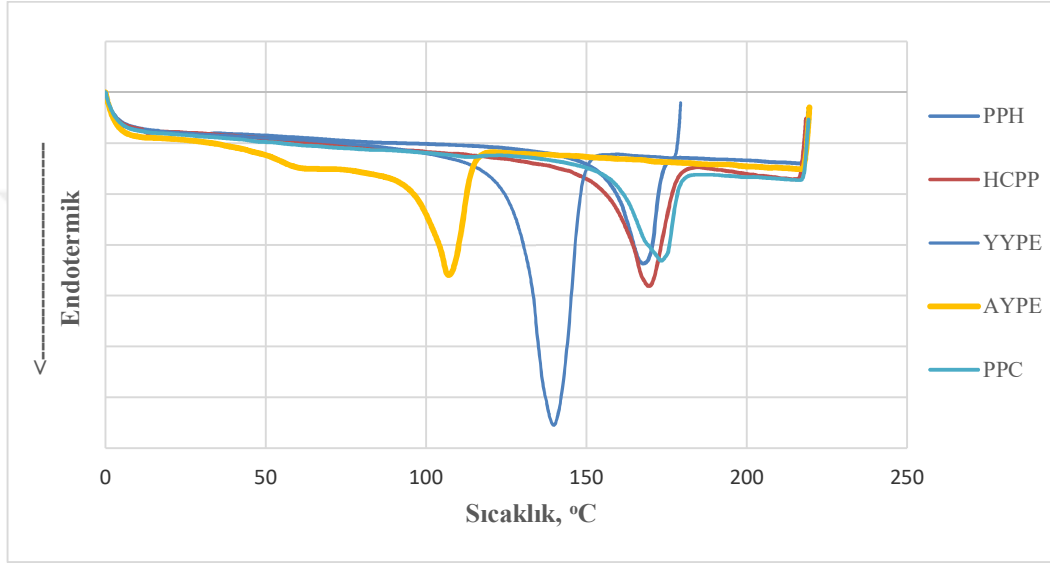
$$PPH, X_{c1} = \frac{74,4}{209} \times 100 = 35,6$$

$$PPH, X_{c2} = \frac{85}{209} \times 100 = 40,7$$

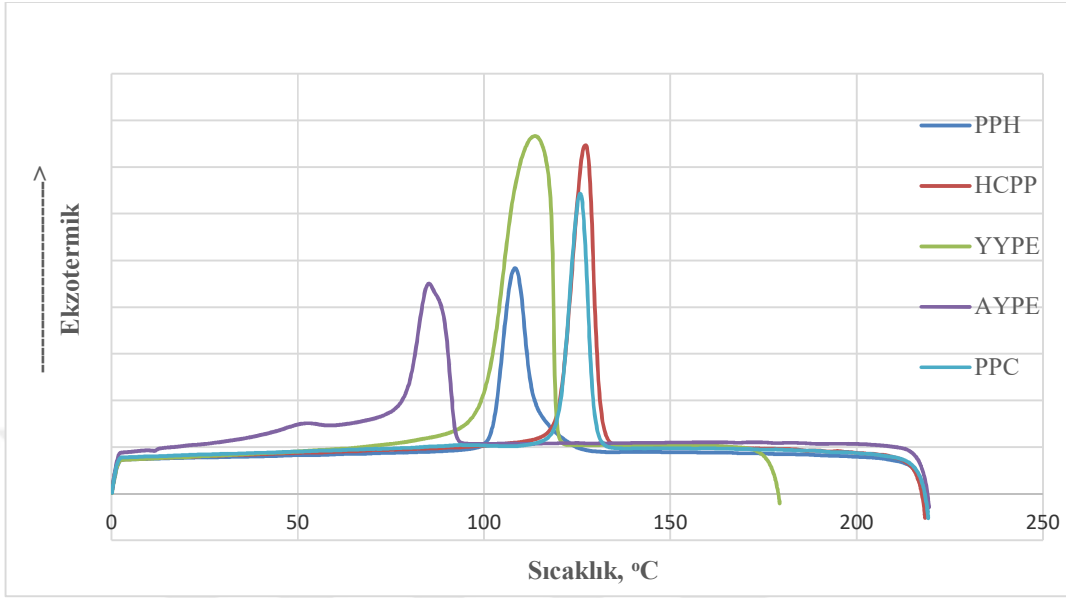
Tablo 4.13’te görüldüğü üzere ilk ısıtma ve ikinci ısıtma fazlarında kristalinite yüzdesi en yüksek olan poliolefin YYPE, en düşük olan poliolefin ise PPC’dir. En yüksek kristalizasyon sıcaklığına sahip olan HCPP ise YYPE’den sonraki en yüksek kristalinite oranına sahiptir.

İlk ısıtma ve ikinci ısıtmada kristalinite yüzdesinin değiştiği gözlemlenmiştir. Bunun sebebi polimerlerin termal geçmişlerinin farklı olmasıdır.

Tablo 4.13'te ilk ısıtma ve ikinci ısıtma fazlarındaki sıcaklık farklarının çok yüksek olmadığı ve kristalinite sıralamasının değişmediği görülmektedir. Bu sebeple sadece ilk ısıtma verileri kullanılarak Şekil 4.8'de verilen DSC grafiği çizilmiştir. Şekil 4.9'da soğutma kademesinde elde edilen kristallenme eğrileri, Şekil 4.10'da ise erime pikleri verilmiştir.

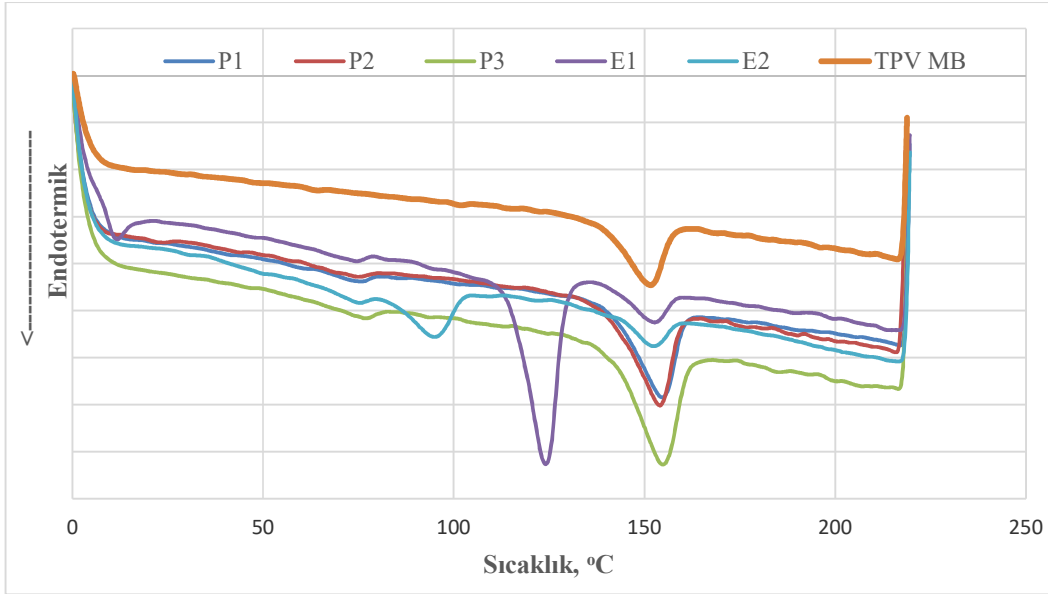


Şekil 4.8: Poliolefinlerin erime piklerini gösteren DSC eğrileri.



Şekil 4.9: Poliolefinlerin kristalizasyon sıcaklıklarını gösteren DSC eğrileri.

AYPE'nin en düşük sıcaklıkta kristallenmeye başladığı görülürken, HCPP'nin en yüksek sıcaklıkta kristallenmeye başladığı görülmüştür.



Şekil 4.10: TPV MB ve tek cins poliolefin içeren compoundların erime piklerinin verildiği DSC eğrileri.

Tablo 4.14: Tek cins poliolefin içeren komponentlerin DSC analizi sonuçları.

	İlk Isıtma		Soğutma		İkinci Isıtma		İlk ısıtma	İkinci ısıtma
Örnek kodu	T _m (°C)	ΔH _{m1} (J/g)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _m (°C)	ΔH _{m2} (J/g)	X _c , %	X _c , %
TPV MB	151,6	8,7	104,2	10,2	150,4	8,7	34,7	34,7
P1	154,5	11,4	106,4	14,3	153,4	11,4	32,1	32,1
P2	154	11,5	106,3	14,4	152,4	11,8	32,4	33,2
P3	155	12,2	107,4	15,1	153,8	12,6	34,3	35,5
E1	124	17,7	109	0,28	125	19,3	54,9	59,9
	153	3,2	98,5	26,8	154	3	25,5	23,9
E2	94,9	4,6	102,6	0,39	95,9	6,6	14,3	20,5
	152,4	2,2	77	9,35	153,5	3,2	17,5	25,5

TPV MB içerisinde %12 PPH olduğu göz önüne alınarak ve komponent içerisinde %52,5 TPV MB kullanıldığını düşünülerek, tüm son numunelerde TPV MB'den kaynaklı %6,3 PPH olduğu hesaplanmıştır.

P1,P2,P3 için toplam PP oranı TPV MB'den sağlanan 0,06 birim ve komponent içine eklenen 0,11 birim PP miktarının toplamı olarak 0,17 birim olarak hesaplanmıştır. α (polimer dışı fraksiyon) 0,83 birim olarak bulunmuştur.

E1 ve E2 gibi PE içeren komponentlerde ise komponent içine eklenen 0,11 birim PE' nin kristalinitesini hesaplamak için α , 0,89 olarak hesaplanmıştır. Bu komponentlerde P1,P2 ve P3 deki gibi TPV MB den gelen 0,06 birim PP olduğundan dolayı bu kristalinite ayrıca hesaplanmıştır.

$$TPV MB, X_c = \frac{8,7}{209 \times (1 - 0,88)} \times 100 = 34,7$$

$$P1, X_c = \frac{11,4}{209 \times (1 - 0,83)} \times 100 = 32,1$$

$$P2, X_c = \frac{11,8}{209 \times (1 - 0,83)} \times 100 = 33,2$$

$$P3, X_c = \frac{12,6}{209 \times (1 - 0,83)} \times 100 = 35,5$$

$$\left| E1, X_c = \frac{19,3}{293 \times (1 - 0,89)} \times 100 = 59,9 \right| \quad \left| E1, X_c = \frac{3,0}{209 \times (1 - 0,94)} \times 100 = 23,9 \right|$$

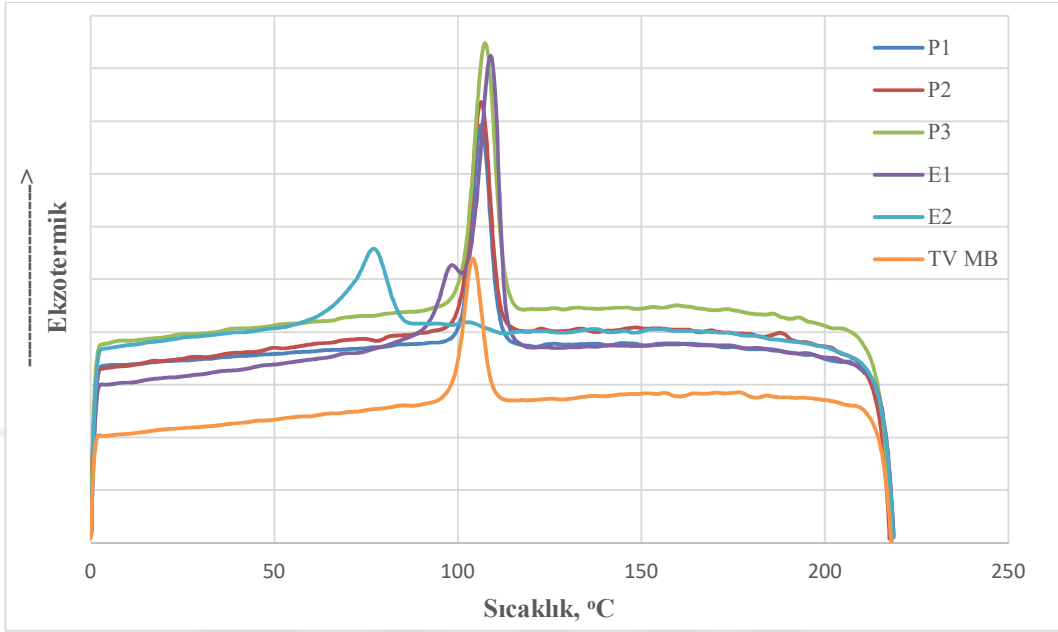
$$\left| E2, X_c = \frac{6,6}{293 \times (1 - 0,89)} \times 100 = 20,5 \right| \quad \left| E2, X_c = \frac{3,2}{209 \times (1 - 0,94)} \times 100 = 25,5 \right|$$

Kristalinite oranlarını daha önce hesapladığımız poliolefinler ile ayrı ayrı hazırlanan komponentlerin DSC sonuçları Tablo 4.14'te verilmiştir. Tabloya göre kristalinite oranı en yüksek komponent YYPE içeren E1, toplam kristalinite oranı en düşük komponent ise PPC içeren P1 numunesi olarak gözlemlenmiştir. Bu sonuç Tablo 4.13'te bulunan poliolefinlerin DSC sonuçları ile de desteklenmektedir.

PP içeren P1 ve P2 numunelerinde kristalinitelerinin, TPV MB'nin kristalinitesinden daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bunun aksine P3 numunesinin kristalinitesinin TPV MB'nin kristalinitesinden daha yüksek olduğu ve komponentte kristalinite anlamında pozitif bir etki yaptığı söylenebilmektedir.

Komponentlerin kristalizasyon sıcaklıklarına baktığımızda T_c'lerin çok farklı olmadığını söyleyebiliriz. E1 ve E2 komponentlerinin içerdiği YYPE ve AYPE'nin PP'nin kristalizasyon sıcaklığından farklı sıcaklıklarda kristallenmesi ve erimesi nedeni ile bu komponentlerin analizinde ilave pikler gözlenmiştir ve bu pikler ayrıca değerlendirilmiştir.

Poliolefinlerin erime sıcaklıklarının komponent içerisinde bir miktar düştüğü gözlemlenmiştir. Bunun sebebinin, komponent içerisinde kullanılan plastifiyan etkisi ya da polimerlerin hareketini artırıcı katkıların kullanılması ve ısı iletiminin değişmesi olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 4.11: TPV MB ve tek cins polliolefin içeren compoundların kristallenme piklerinin verildiği DSC eğrileri.

Şekil 4.11’de görüldüğü gibi E2 ve E1 compoundları TPV MB’den daha düşük sıcaklıkta kristalleşmeye başlarlar. Bu kristallenen faz PE fazıdır.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, fenolik reçine çapraz bağlayıcısı varlığında her numunede kullanılmak üzere taban olarak kullanılacak TPV MB hazırlanmıştır.

Vulkanizasyon işlemi ile hazırlanmış TPV MB numunesi, aynı cins ve aynı miktarda SEBS, yağ ve aynı miktarda, farklı poliolefin cinsleri (PPC, PPH, HCPP, YYPE, AYPE) ile ön karıştırma yapıp, ekstrüderden geçirilerek sırası ile P1, P2, P3, E1, E2 numuneleri hazırlanmıştır. Aynı TPV MB numunesi, diğer numuneler ile aynı cins ve miktarda SEBS, yağ ve PP/PE tiplerinin ikili kombinasyonlarının farklı yüzdeleri (80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80) kullanılarak yapılan ön karıştırma sonrası ekstrüderde çekilerek P1E1, P2E2, P2E1, P2E2, P3E1, P3E2 numuneleri hazırlanmıştır. Poliolefinlerin tek ve ikili kombinasyon olarak ilavelerinin, TPV'ın fiziksel, mekanik, kalıcı deformasyon ve reolojik davranışı üzerindeki etkisi incelenmiştir.

TPV MB'ye ilave edilen AYPE'nin diğer poliolefinlere kıyasla daha düşük sertliğe sahip olmasından kaynaklı olarak, bu poliolefin ile hazırlanmış E2 komponentinin sertliğinin diğer komponentlerden daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. E1 komponentinin yoğunluğunun, içerisindeki YYPE'nin yüksek yoğunluğundan dolayı diğer numunelerden daha yüksek olduğu görülmüştür.

Mekanik test sonuçlarından, düşük çekme dayanımına ve yüksek uzama değerine sahip SEBS ve yağ ile, bunlarla birlikte sisteme ilave edilen ve SEBS'den daha yüksek çekme dayanımına ve daha düşük uzama değerine sahip poliolefinlerin, TPV MB'nin bu özelliklerine etkisi değerlendirilmiştir. Çekme dayanımı sonuçlarına göre, sadece P3 numunesinde, TPV numunesine ikinci kademe ilave edilen SEBS ve yağın son ürünün çekme dayanımını düşürücü etkisine rağmen tüm numunelerde çekme dayanımının HCPP'in katkısı ile arttığı gözlemlenmiş ve bu grup ürünlerin(P3 ve P3E2) TPV MB'den daha yüksek çekme dayanımına sahip olduğu belirlenmiştir. Uzama sonuçlarına göre, E2 numunesindeki AYPE poliolefininin uzamadaki negatif etkisi, SEBS ve yağın uzamadaki yükseltici etkisini geride bırakarak, komponent TPV MB'nin uzama değerlerinden daha düşük çıkmasına neden olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç HCPP ve AYPE'nin birlikte kullanımının değerlendirilmesini öncelikli kılmıştır.

Hazırlanan tek poliolefin içeren TPV numunelerine, oda sıcaklığında kalıcı deformasyon testi yapılmış ve en iyi sonuca AYPE içeren E2 numunesinin sahip olduğu görülmüştür. E2'nin TPV MB'ine kıyasla daha düşük oranda kauçuk içermesine rağmen bu komponent, oda sıcaklığındaki kalıcı deformasyon özelliği açısından TPV MB'den daha iyi performans göstermiştir. E2 numunesinden sonra en düşük kalıcı deformasyon özelliğine sahip numune ise YYPE içeren E1 numunesidir. Bu sonuca istinaden polietilen cinsinden bağımsız olarak polipropilen cinslerinden oda sıcaklığında daha iyi kalıcı deformasyon performansına sahip oldukları görülmüştür. Polietilen cinslerinden sonra en iyi kalıcı deformasyon özelliği gösteren komponent, PPC içeren P1 numunesidir ve onu sırasıyla P2 ve P3 numuneleri takip etmektedir.

İki cins poliolefin kombinasyonlarının oda sıcaklığındaki kalıcı deformasyon sonuçlarına göre, en iyi performansı tek poliolefin ilaveli komponentlerin test sonuçlarından oluşan beklentilere paralel olarak AYPE içeren P3E2 numunesinin gösterdiği, sonrasında ise AYPE içeren diğer poliolefin kombinasyonlarının takip ettiği görülmüştür. Bu sonuçlara bakıldığında polietilen cinsinin numuneye katmış olduğu daha düşük kalıcı deformasyon özelliğinin, polipropilenin bu sıcaklıktaki negatif etkisini engellediği söylenebilir. Sadece PE ve PP içeren numune sonuçları dikkate alındığında PE/PP oranına paralel bir değişim gözlemlenmektedir.

70°C sıcaklığındaki kalıcı deformasyon sonuçlarına göre, tek cins poliolefin performanslarına bakıldığında oda sıcaklığındaki sonuçlar ile kısmen paralel olduğu görülmüştür. E2, E1 ve P1 numuneleri sırasıyla çok daha iyi kalıcı deformasyon özelliği gösterirken P2 numunesinin, oda sıcaklığında en yüksek değere sahip olan P3 numunesinden daha yüksek 70°C kalıcı deformasyon değerine sahip olduğu gözlemlenmiştir. İkili kombinasyonlarda ise oda sıcaklığındaki özelliklere paralel sonuçlar çıktığı söylenebilir. Polipropilenin negatif etkileri oda sıcaklığında gözlemlendiğimiz gibi polietilen tarafından elimine edildiği için P3E2 en düşük kalıcı deformasyona sahip iken P3E1'in en yüksek kalıcı deformasyon değerine sahip olduğu gözlemlenmiştir. TPV MB'nin 70 °C'deki kalıcı deformasyon sonucunu göz önüne aldığımızda E2 ve P3E2 numunelerinin kısmen yakın sonuçları verdiği görülmektedir.

100 °C sıcaklığındaki kalıcı deformasyon sonuçlarına göre, tek cins poliolefin içeren numunelerde en yüksek performansa sahip numunenin, yüksek kristalinite PP içeren P3 numunesi olduğu gözlemlenmiş ve sonrasında diğer polipropilen çeşitlerini içeren P2 ve P1

numunelerinin geldiği görülmüştür. Bu sonuç ile kalıcı deformasyon sıralaması oda sıcaklığındaki kalıcı deformasyon sıralamasının tam tersi olduğu yorumu yapılabilir.

İkili kombinasyon numunelerinde de yüksek kristalinite PP içeren sırasıyla P3E1 ve P3E2 numuneleri en yüksek kalıcı deformasyon performansına sahip olan numunelerdir.

Elde edilen bu sonuçlar değerlendirildiğinde; düşük sıcaklıklarda test esnasında uygulanan sıkıştırma ile moleküller üzerinde kalan gerilim nedeni ile zamanla kristallerde meydana gelen kırılmalar kalıcı deformasyonu artırırken, sıcaklık arttıkça bu gerilimin amorf kısımlar tarafından daha kolay absorblanması ile kırılmaların daha az ve buna paralel olarak kalıcı deformasyonun daha düşük kaldığı düşünülmektedir. Amorf yapılarda serbest hacim oranının daha yüksek olduğu ve buna bağlı olarak test esnasında yapılan sıkıştırma işleminde (%25) yapıya uygulanan gerilim değerinin de farklı olacağı dikkatten kaçırılmamalıdır. Ayrıca yapısal faktörler dikkate alındığında (PP/PE için) elastik modül farklılıklarının da belirli oranda sıkıştırma(%25) için uygulanan gerilimin farklılığını belirleyici bir unsur olduğu değerlendirilmelidir.

Bütün bu özellikler çerçevesinde AYPE durumunda dallanma nedeni ile serbest hacim oranının yüksek olması ve zincir dolanmalarının çok daha fazla olması dikkate alınınca, özellikle düşük sıcaklıklarda plastik deformasyonun düşük kalacağı buna karşılık yüksek sıcaklıklarda Tg değeri de dikkate alınınca plastik deformasyonun hızla artacağı beklenebilir. Analiz neticesinde de düşük sıcaklıklarda en düşük kalıcı deformasyon AYPE'nin kullanıldığı E2 ve E2 serisi ürünlerde gözlenirken, yapısal olarak benzer (aynı Tg) ancak serbest hacim değeri daha düşük olan, daha yüksek kristallenme oranına sahip E1 ve E1 serisi ürünlerin yakın bir değer olmakla birlikte biraz daha yüksek kalıcı deformasyon değerlerine sahip oldukları belirlenmiştir.

Polipropilenlerin kullanılması durumunda ise, polietilenlerle karşılaştırıldığında, özellikle zincir hareketliliğinin daha düşük olması (daha yüksek Tg) nedeni ile kristal yapı kırılmalarına da paralel olarak düşük sıcaklıklarda daha yüksek kalıcı deformasyon gösterdikleri, bu etkinin de yapıdaki kristallenme oranı arttıkça arttığı düşünülmektedir.

Test sıcaklığının artması ile, yukarıda belirtildiği gibi aynı sıkıştırma oranı (%25) için farklı büyüklüklerde gerilime maruz kalan örneklerde bu farkın azalması PE ve PP arasındaki yapısal farklılığı ve PP türleri arasındaki kristalinite (bunlara bağlı olarak rijidite) farklılığının etkisini ortaya koymaktadır. AYPE için test sıcaklığındaki artış ile kalıcı deformasyon değeri %15,5

den %45'e yaklaşık olarak %300 artarken daha yüksek kristaliniteye sahip YYPE kullanılması durumunda numuneye ait bu değerler %18'den %43,5'e %240 artış göstermiştir. Bu artış oranları bir kopolimer olan PPC için %187(%22,7'den %42,4'e), homopolimer olan PPH için %172(%23'den %39,5'e) 'ye azalmış ve yüksek kristal polipropilen, HCPP, için ise %145(%25,3'den %36,7'ye) değerinde kalmıştır.

Özet olarak yapıların rijitliği ve test esnasında başlangıç kademesinde ve test sıcaklıklarına bağlı olarak maruz kaldıkları gerilimin büyüklüğüne paralel bir kalıcı deformasyon gözlemlendiği, yapıların rijidliğine etki eden parametreler ve bınların sıcaklıkla değişim hızlarının kalıcı deformasyon için ana belirleyici etmenler olduğu düşünülmektedir.

Bu sonuçlara göre düşük sıcaklıklarda düşük kalıcı deformasyon istenen malzemeler için AYPE kullanımının, yüksek sıcaklıklarda düşük kalıcı deformasyon istenen malzemeler için ise kristal oranı yüksek polipropilen kullanımının daha uygun olacağını veya yapısal açıdan değerlendirildiğinde ilki için kristal oranı düşük, dallanmış ve Tg değeri düşük katkıların, ikincisi için ise kristallenme oranı daha yüksek, rijit yapılı katkıların kullanımının uygun olacağını söylemek mümkündür.

Bundan sonraki çalışmalarda TPV MB'in vulkanizasyon işlemi bu tez kapsamında kullanılan farklı poliolefin türleri kullanılarak gerçekleştirilecektir. Bu şekilde farklı poliolefinlerin yapısal ve ısısal özelliklerinin vulkanizasyon sırasındaki etkileri ve sonuçları değerlendirilecektir.

KAYNAKLAR

- [1]. Dannenberg, E. M., 1975, *Rubber chem. technol.*, 48-410
- [2]. Savran, H., Ömer, M., 1988, *Elastomer teknolojisi 1*, Kauçuk Derneği Yayınları, İstanbul.
- [3]. ASTM D 1556, 1997, *Standard terminology relating to rubber*, American society for testing and material, Philadelphia, PA, Vol. 9.01.
- [4]. Saçak, Prof. Dr. M., 2002, *Polimer kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara, 483 s.
- [5]. Baysal, B., 1994, *Polimer kimyası*, 2. Baskı, ODTÜ Basım İşliğı, 19.
- [6]. Basan, S., 2001, *Polimer kimyası*, Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları, 12-16.
- [7]. Kalpakjian, S., 1989, *Manufacturing engineering and technology*, First edition, Addison-Wesley Publishing Company, 211-234.
- [8]. Pişkin, E., 1987, *Polimer teknolojisine giriş*, 2. Baskı, İnkılap Kitabevi, 1-35, 147-153.
- [9]. Kalpakjian, S., 1989, *Manufacturing engineering and technology*, First edition, Addison-Wesley Publishing Company, 211-234.
- [10]. Crawford, R., J., 1987, *Plastics engineering*, Second edition, Pergamon Press, 3-22, 42-43.
- [11]. Saçak, M., 2006, *Polimer kimyası*, 3. Baskı, Gazi Kitabevi, 33-35.
- [12]. Savaşçı, Ö., T., Uyanık, N., Akovalı, G., 2002, *Plastikler ve plastik teknolojisi*, 2. Baskı, Pagev Yayınları, 17-18, 257-260.
- [13]. Gürü, M., Yalçın, H., 2006, *Malzeme bilgisi*, 2. Baskı, Palme Yayıncılık, 328.
- [14]. Şahin, Ş., Şahin, T., 2007, *Kalsiyum karbonat katkılı polipropilen random kopolimer malzemenin mekanik özelliklerine soğuk çekmenin etkisi*, 8. Uluslar Arası Kırılma Konferansı, Yıldız Teknik Üniversitesi, 320-329.
- [15]. Savaşkan, T., 1999, *Malzeme bilgisi ve muayenesi*, Beta Yayıncılık, 53-54.
- [16]. Beşergil, B., 2003, *Polimer kimyası*, Gazi Kitabevi, 29-30, 82-85, 105-112.
- [17]. Roff, W., J., 1971, *Fibres, plastics and rubbers*, First edition, Butterworths Scientific Publications, 10-11, 21-28.
- [18]. O' Connor, G. E. And Fath, M.A, 1982, *Rubber world*.
- [19]. Brown, R. P., 1987, *Physical testing of rubber*, Second edition, Elsevier, London.

- [20]. Dick, J. S., 2001, *Rubber technology compounding and testing for performance*, Hanser, Munich, 264-283.
- [21]. ASTM D 6388, 1998, *Standard classification for highly crosslinked thermoplastic vulcanizates*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, Vol. 8.03.
- [22]. Holden, G and Legge, N. R., 1996, *Thermoplastic Elastomers*, In: Legge, N. R., Holden, G., Quirk, R. P. And Schroeder, H. E. (ed), Chapter 3, Hanser Publishers, Munich.
- [23]. Halper, W. M. And Holden, G., 1988, *Handbook of Thermoplastic Elastomers*, In: Walker, B. M. and Rader, C. P. (ed.), Second edition, Chapter 2, Van Nostrand Reinhold, New York, NY.
- [24]. Adams, R. K., Hoeschele, G. K and Witsiepe W. K., 1996, *Thermoplastic elastomers*, In: Legge, N. R., Holden, G., Quirk, R. P. and Schroeder, H. E. (ed.), Chapter 8, Hanser Publishers, Munich.
- [25]. Sheridan, T. W., 1988, *Handbook of thermoplastic elastomers*, In: Walker, B. M. and Rader, C. P. (ed.), Second Edition, Chapter 6, Van Nostrand Reinhold, New York, NY.
- [26]. Meckel, W., Goyert, M. and Wieder, W., 1996, *Thermoplastic elastomers*, In: Legge, N. R., Holden, G., Quirk, R. P. And Schroeder, H. E. (ed.), Chapter 2, Hanser Publishers, Munich.
- [27]. Ma, E.C., 1988, *Handbook of thermoplastic elastomers*, In: Walker, B. M. and Rader, C. P. (ed.), Second Edition, Chapter 7, Van Nostrand Reinhold, New York, NY.
- [28]. Nelb, R. G. And Chen, A. T., 1996, *Thermoplastic elastomers*, In: Legge, N. R., Holden, G., Quirk, R. P. And Schroeder, H. E. (ed.), Hanser Publishers, Munich,.
- [29]. Farrissey, W. J. and Shah, T.M., 1988, *Handbook of thermoplastic elastomers*, In: Walker, B. M. and Rader, C. P. (ed.), Second Edition, Chapter 8, Van Nostrand Reinhold, New York, NY.
- [30]. Kresge E. N., 1996, *Thermoplastic elastomers*, In: Legge, N. R., Holden, G., Quirk, R. P. And Schroeder, H. E. (ed.), Chapter 5, Hanser Publishers, Munich.
- [31]. Hofmann, G. H., 1996, *Thermoplastic elastomers*, In: Legge, N. R., Holden, G., Quirk, R. P. And Schroeder, H. E. (ed.), Chapter 6, Hanser Publishers, Munich.
- [32]. Shedd, C. D., 1988, *Handbook of thermoplastic elastomers*, In: Walker, B. M. and Rader, C. P. (ed.), Second Edition, Chapter 3, Van Nostrand Reinhold, New York, NY.
- [33]. ASTM D 5593, 1998, *Standard classification for thermoplastic elastomers olefinic (TEO)*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, Vol. 8.03.
- [34]. Abdou-Sabet, S., Puydak, R. C. And Rader, C. P., 1996, *Rubber chem. technol.*, 476-494.
- [35]. Coran, A. Y. And Patel, R. P., 1980, *Rubber chem. technol.*, 53, 141.
- [36]. Tripathi, D., 2002, *Practical guide to polypropylene*, First edition, Rapra Technology Limited, 211-234, ISBN 1-85967-282-0.

- [37]. Karian, H., 1999, *Handbook of polypropylene and polypropylene composites*, First edition, Marcel – Dekker Inc., 211-234, ISBN 0-8247-1949-2.
- [38]. Roff, W., J., 1971, *Fibres, plastics and rubbers*, First edition, Butterworths Scientific Publications, 10-11, 21-28.
- [39]. Ezdeşir, A., Erbay, E., Taşkıran, İ., Yağcı, M., A., Cöbek, M., Bilgiç, T., 1999, *Polimerler*, 2. Baskı, Pagev Yayınları, 57-71.
- [40]. Birlik, M., 1994, *Petrokimya özel ihtisas komisyonu raporu*, T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı, DPT: 2367-ÖİK: 433, DPT Yayınları Ankara, 136, 591-595.
- [41]. Vasile C., 2000, *Handbook of polyolefins*, Second edition, Marcel – Dekker Inc., 211-234, ISBN 0-8247-8603-3.
- [42]. Vasile, C., Pascu, M., 2005, *Practical guide to polyethylene*, First edition, Rapra Technology Limited, 211-234, ISBN 1-85957-493-9.
- [43]. A.J. Peacock, 1999, *Handbook of polyethylene, structure, properties and applications*, Marcel Dekker, New York, NY, USA.
- [44]. ASTM D746, 2004, *Plastiklerin ve elastomerlerin kırılma sıcaklık tayin test metodu*.
- [45]. Erkek, S., 2007, *Karbon siyahı/yağ ve karbon siyahı/dolgu maddesi oranının farklı vulkanizasyon sistemlerinde EPDM, NBR ve SBR elastomerlerinin fiziko-mekaniksel özellikleri üzerine etkisi*, Çukurova Üniversitesi.
- [46]. George, S.C., Knorren, M., Thomas, S., 1999, *Effect of nature and extent of crosslinking on swelling and mechanical behavior of styrene-butadiene rubber membranes*, Journal of Membrane Science, 163, 1-17.
- [47]. Savran, H., 2002, *Etilen propilen kauçuklar*, PAGEV, İstanbul.
- [48]. Tokita, N. And Scott, R., 1968, *Rheological properties and molecular structure of elastomers*, Untroyal Research Center, New Jersey.
- [49]. Cho, D., 1997, *Polymer journal*, 29(9), 705.
- [50]. Machado, A. V., Covas, J. A., Van, Duijn M. J., 1990, *Thermoplastic elastomers from rubber plastic blends*, Polym. sci. Polym., Bhowmick AK, New York.
- [51]. Khairi, N., 1993, *Rubber as engineering material*, Hanser Publishers, Munich, Vienna, New York, Barcelona, 302 s.
- [52]. Ellul, M. D., 1998, *Plasticization of polyolefin elastomers, semicrystalline plastics and blends crosslinked insitu during melt mixing*, Rubber chem. Technol., 71(2), 244-274.
- [53]. Johnson, P. S., 2001, *Rubber processing*, Hanser Publishers, Munich, 145.
- [54]. Zweifel, H., 1997, *Stabilization of polymeric materials*, Heidelberg, Springer.

- [55]. Akzo Nobel Company Brochure, *Compounding characteristics for peroxide cure*.
- [56]. Dluzneski, P. R., 2001, *Rubber chem. technol.*, 74, 451.
- [57]. Yamazaki, T., Seguchi, T., 2000, *Polym. sci. part a polym. chem.*, 38, 3092.
- [58]. Rque, D. P., 1983, *Elastomerics*, 15-17.
- [59]. Utracki, L. A., 1989, *Introduction to polymer alloys and blends thermo dynamics and rheology*, Research Council of Canada, Hanser Pub., ISBN 3-445-14.
- [60]. Holden, G., Legge N., Quirk, R., Schroeder, H., *Thermoplastics elastomers*, 2nd Edition, Hanser Publisher, New York.
- [61]. Karger, Kocsis J., 1999, *Thermoplastic rubbers via dynamic vulcanisations*, Polymer blends and alloys, In: Simon GP (ed.), Marcel Dekker, New York, 125-153.
- [62]. Macromol Symp., 2006, *Fillers, filled polymers and polymer blends*, 233, 11-16.
- [63]. Abdou, Sabet S., Patel, R. P., 1991, *Morphology of elastomeric alloys*, Rubber chem. technol., 64 (4), 769-779.
- [64]. Coran, A. Y., Patel R. P., 1980, *Rubber-thermoplastic compositions part I EPDM-polypropylene termoplastic vulcanizates*, Rubber chem. technol., 53 (1), 141-150.
- [65]. Oikland, H.G., Hulskotte, R. J. M., 1993, *The mechanism of EPDM peroxide vulcanization in the presence of trially cyanrate as a coagent*, Kantschuk Gummi Kunststoffe, 46 (8), 608-673.
- [66]. Dizhen, Wang, Xiang, Tang, Shan, H., 1999, *Improvement of peroxide-crosslinked EPDM properties with TMPTA*, Rubber Ind., 46(4), 201-203.
- [67]. An, Duin M., *Kautsch, gummi kunstst.*, 2002, 55,150.
- [68]. Hofmann, W., *Kautsch, gummi kunstst.*, 1987, 40,308.
- [69]. Pat, 2007, 18:999-1003.
- [70]. Machado, A. V., Covas, J. A., Van, Duin M. J., 1990, *Thermoplastic elastomers from rubber plastic blends*, Polym. sci. polym., Bhowmick AK, NewYork.
- [71]. Ellul, M. D., Tsou, A. H., Hu, W., 2001, *160th rubber division meeting*, ACS fall technical meeting, Cleveland, OH, 85.
- [72]. Hofmann, W., 1965, *Vulkanization und vulkanization schilfsmittel*, Bayer AG, Leverkusen.
- [73]. Legge, N. R., 1987, *A comprehensive review*, Thermoplastic elastomer, In: Holden, G. and Schroeder, H. E. (ed.), Hanser Publishers, Munich.
- [74]. Abdou, Sabet, Puydak, R. C. and Rader, C. P., 1996, *Rubber chem. technol.*, 69, 479.

- [75]. D'orazio, L., Mancarella, C., Martuscelli, E., Ghisellini, R., 1994, *J. appl. polym. sci.*; 53, 387.
- [76]. Avgeropoulos, G. N., Weissert, F. C., Biddison, P. H., 1976, *Rubber chem. technol.*, 49, 93.
- [77]. Van, Duin M., Sou, Phontong, 1996, *A rubber chem. technol.*, 68, 717.
- [78]. Naskar, K., Kokot, D., Noordermeer, J. W. M., 2004, *Influence of various Stabilizers on aging of dicumyl peroxide-cured polypropylene/ethylene-propylene-diene thermoplastic vulcanizates*, *Polymer degradation and stability*, 85, 831-839.
- [79]. Chaihong, Lei, Xianbo, Huang and Zhong, Fang, 2007, *The Distribution coefficient of oil and curing agent in PP/EPDM TPV*, *Polym. Adv. Technol.*, 18, 999-1003.
- [80]. Van, Duin M., 2006, *Recent developments for EPDM-based thermoplastic vulcanisates*, *Macromol Symp.*, 233 (1), 11-16.
- [81]. Ohlsson, B., Hassander, H., Tornell, B., 1996, *Blends and thermoplastic interpenetrating polymer networks of polypropylene and polystyrene-block-poly (ethylene-stat-butylene)-block-polystyrene triblock copolymer*, 1. Morphology and structure related properties, *Polym. Eng. Sci.*, 36 (4), 501-510.
- [82]. Jayaraman, K., Kolli, G. V., Kang, S. Y., 2004, *Shear flow behavior and oil distribution between phases in thermoplastic vulcanizates*, *J. Applied Polym. Sci.*, 93 (1), 113-121.
- [83]. Sengers, V. G. F., Wubberhorst, M., Picken, S. J., 2005, *Distribution of oil in olefinic thermoplastic elastomer blends*, *Polymer* 2005, 46 (17), 6391-6401.
- [84]. Campos, D., Fontini, M., Braz, D. J. P., 2004, *Chem. Soc.*, 15, 4, 532.
- [85]. Murillo, Edmin A., Lopez, Betty L., 2006, *Study of the impact resistance of physically and dynamically vulcanized mixtures of PP/EPDM*, *Macromol Symp.*, 242, 131-139.
- [86]. Eisele, U., 1979, *Progr. Colloid & Polymer Sci.*, 66, 59.
- [87]. Garbaraczyk, M., Grinberg, F., Nestle, N., Kuhn, W., 2001, *J. Polym. Sci.*, 39, 2207.
- [88]. Vennemann, Norbert, Bökamp, Klaus, Bröker, Dirk, *Crosslink density of peroxide cured TPV*, *Macromol Symp.*, 245-246, 641-650.
- [89]. Goharpey, F., Katbab, A. A. and Nazockdast, H., 2005, *Relationship between the rheology and morphology of dynamically vulcanized thermoplastic elastomers based on EPDM/PP*, *Polymer Engineering and Science*.
- [90]. Fujio, R., Kitayama, M., Kataoka, N., Anzai, S., 1978, *Effects of sulfur on the peroxide cure of EPDM and divinylbenzene compounds*, Research Division, Bridgestone tire Co. LTD., Japan.

- [91]. Pal, P. K. and Des, K., 1983, *Studies of polymer-filler interaction, network structure, physical properties and fracture of silica and clay filled EPDM rubber in the presence of a silan coupling agent*, Rubber Technology Center, Indian Institute of Technology, India.
- [92]. Van Den Berg, J. H. M., Beulen, J. W., Duynstee, E. F. J. and Nelissen, H. L., 1983, *Model vulcanization of EPDM compounds PART- I: Structure determination of vulcanization products from ethylidene norbornane*, DSM Research and Patents, 165-274, Netherlands.
- [93]. Van Den Berg, J. H. M., Beulen, J. W., Duynstee, E. F. J. and Hacking, J. M. H., 1984, *Model vulcanization of EPDM compounds PART- II: Influence of temperature and time on the vulcanization products from ethylidene norbornane*, DSM Research and Patents, Netherlands.
- [94]. Abdel Aziz, M. M., Basfar, A. A., 2000, *Aging of ethylene-propylene dien rubber (EPDM) vulcanized by radiation*, Polymer testing, 19, 591-602.
- [95]. Saçak, M., 2002, *Polimer kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler		
Adı Soyadı	Saadet ÇINARBAŞI	
Doğum Yeri	KADIKÖY	
Doğum Tarihi	30.11.1987	
Uyruğu	☒ T.C. ☐ Diğer:	
Telefon	(506) 451 92 09	
E-Posta Adresi	saadetkynk@gmail.com	
Web Adresi		

Eğitim Bilgileri		
Lisans		
Üniversite	İstanbul Üniversitesi	
Fakülte	Mühendislik Fakültesi	
Bölümü	Kimya Mühendisliği	
Mezuniyet Yılı	2009	

Yüksek Lisans		
Üniversite	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa	
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü	
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı	
Programı	Kimyasal Teknolojiler Programı	

Makale ve Bildiriler		