



T.C.
OSMANIYE KORKUT ATA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sabiha SARIASLAN

EPDM BAZLI KAUÇUK KARIŞIMLARINA
FARKLI BİTKİSEL YAĞLARIN ETKİSİNİN
İNCELENMESİ

KİMYA ANABİLİM DALI

OSMANIYE – 2017

T.C.
OSMANIYE KORKUT ATA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS

EPDM BAZLI KAUÇUK KARIŞIMLARINA FARKLI
BİTKİSEL YAĞLARIN ETKİSİNİN İNCELENMESİ



Sabiha SARIASLAN

KİMYA
ANABİLİM DALI

OSMANIYE
EKİM-2017

TEZ ONAYI

EPDM BAZLI KAUCUK KARIŞIMLARINA FARKLI BİTKİSEL YAĞLARIN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Sabiha SARIASLAN tarafından Doç. Dr. Mustafa KELEŞ danışmanlığında Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya** Anabilim Dalı'nda hazırlanan bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Mustafa KELEŞ
Kimya Anabilim Dalı, OKÜ

.....

Üye: Doç. Dr. Hülya KELEŞ
Kimya Anabilim Dalı, OKÜ

.....

Üye: Doç. Dr. Cahit DEMETGÜL
Kimya Anabilim Dalı, MKÜ

.....

Yukarıdaki jüri kararı Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve /..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Doç. Dr. Coşkun ÖZALP
Enstitü Müdürü, **Fen Bilimleri Enstitüsü**

.....

Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, bu çalışma sonucunda elde edilmeyen her türlü bilgi ve ifade için ilgili kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını ve bu tezin Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlandığını bildiririm.

Sabiha SARIASLAN



ÖZET

EPDM BAZLI KAUCUK KARIŞIMLARINA FARKLI BİTKİSEL YAĞLARIN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Sabiha SARIASLAN
Yüksek Lisans, Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Mustafa KELEŞ

Ekim 2017, 53 sayfa

Bu tez çalışmasında EPDM (etilen propilen dien monomer) bazlı kauçuk karışımlarında kullanılan parafenik yağ yerine aynı oranda altı farklı bitkisel yağ kullanılarak sertlik, kopma mukavemeti ve kopma-uzama, kalıcı deformasyon ve mooney viskozite özelliklerinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. İncelenen değişimler sonucunda kauçuğun sertliğinin ve kopma mukavemetinin düşüş gösterdiği, yine kauçuğun deformasyona uğradığı tespit edilmiştir. Ayrıca kopma-uzama özelliğinin endüstriyel olarak kullanımının uygun olduğu anlaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: EPDM, Kauçuk, Bitkisel yağ

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE EFFECTIVENESS OF DIFFERENT VEGETABLE OILS IN EPDM BASED RUBBER COMPOUNDS

Sabiha SARIASLAN
M.Sc., Department of Chemistry
Supervisor: Assos. Prof. Dr Mustafa KELEŞ

October 2017, 53 pages

In this thesis, changes in hardness, tensile strength, rupture-elongation, permanent deformation and mooney viscosity properties were investigated by using six different vegetable oils instead of paraffinic oil used in EPDM (ethylene propylene diene monomer) based rubber mixtures. As a result of the changes investigated, it has been found that the stiffness of the rubber and the tensile strength of the rubber are decreased and the rubber is deformed again. It has also been found that industrial use of the rupture-elongation feature is appropriate.

Key Words: EPDM, Rubber, Vegetable oil



Çok kıymetli aileme ve emeği geçen herkese...

TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenerek, Yüksek Lisans eğitimimi tamamlamamda desteğini, deneyimini, tecrübesini esirgmeden paylaşan, akademik olarak yetişmemi sağlayan ve bu tezin ortaya çıkmasında en büyük pay sahibi olan değerli hocam Doç. Dr. Mustafa KELEŞ'e,

Laboratuvar deneylerimde bana her türlü yardımı ve desteği sağlayan çalışma arkadaşım Kimya Mühendisi Gözde ADIKUTLU YAZGAN'a ve Golday Kauçuk San. ve Tic. Ltd. Şti.,

Bugünlere gelmemi sağlayan ve her zaman olduğu gibi bu süreçte de yanımda olan, eğitim hayatım boyunca ilgisini ve desteğini benden esirgemeyen sevgili aileme,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAYI	
TEZ BİLDİRİMİ	
ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
İTHAF SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR	ix
GİRİŞ.....	1
1.1 Kauçuğun Tarihçesi	1
1.2 Kauçuk ve Elastomer Kavramı	2
1.3 Kauçukların Sınıflandırılması	5
1.3.1 Doğal kauçuk	7
1.3.2 Sentetik Kauçuk	8
1.4 Kauçuk Karışımlarında Yer Alan Maddeler ve Vulkanizasyon.....	14
1.4.1 Dolgu Maddeleri	15
1.4.2 Yumuşatıcılar (Plastikleştiriciler).....	22
1.4.3 Koruyucu-Yaşlanma Önleyici Maddeler (Antioksidanlar)	24
1.4.4 Vulkanizasyon Kimyasalları	24
1.4.5 Vulkanizasyon.....	27
1.5 Yağlar	30
1.5.1 Yağ Asitlerinin Sınıflandırılması	30
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	32
3. MALZEME VE YÖNTEM	37
3.1 Kullanılan Cihazlar	37
3.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler	37
3.3 EPDM Kauçuk Karışımı Hazırlanması	37
3.4 Test Plakalarının ve Disklerin Hazırlanması.....	38
3.4.1 Plakanın Hazırlanması.....	38
3.4.2 Disklerin Hazırlanması.....	38
3.5 Plaka ve Disklere Uygulanan Testler.....	38

3.5.1	Sertlik Testi	38
3.5.2	Kalıcı Deformasyon Testi	38
3.5.3	Kopma Mukavemeti ve Kopma-Uzama Testi	39
3.5.4	Mooney Viskozite Testi	39
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA	40
4.1	Karışım Hazırlama	40
4.1.1	Silindir (açık) karıştırıcılar	40
4.2	Test Sonuçları	41
4.2.1	Mooney Viskozite Testi	41
4.2.2	Kalıcı Deformasyon Testi	42
4.2.3	Sertlik Testi	44
4.2.4	Kopma Mukavemeti ve Kopma-Uzama Testi	45
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	48
	KAYNAKLAR	49
	ÖZGEÇMİŞ	53

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Çapraz bağlanmamış polimerin vulkanizasyon sonucu çapraz bağlanması ve özelliklerinde olan değişim	3
Çizelge 1.2 Kauçukların kullanım alanlarına göre sınıflandırılması	6
Çizelge 1.3 Karışım reçetesinde yer alan maddeler ve ortalama miktarları	15
Çizelge 1.4 Kauçuk sanayinde kullanılan bazı dolgu maddelerinin spesifik graviteleri	17
Çizelge 1.5 Dolgu maddelerinin kapladıkları yüzey alanları.....	18
Çizelge 2.1 Hammaddelerin katılma sırası ve banburide karışım.....	33
Çizelge 2.2 Banburide karıştırma sırasının değiştirilmesi sonucu elde edilen test sonuçları.....	34
Çizelge 2.3 Orijinal EPDM hamuruna MDF tozu, PE, hurda tozu ilavesi ile elde edilen sonuçlar	34
Çizelge 2.4 NBR formülasyonlarının test sonuçları	35
Çizelge 2.5 CR formülasyonlarının test sonuçları	36
Çizelge 3.1 Test sonuçları.....	39
Çizelge 4.1 Mooney viskozite test sonucu.....	42
Çizelge 4.2 Kalıcı deformasyon test sonucu	43
Çizelge 4.3 Sertlik test sonucu	45
Çizelge 4.4 Kopma mukavemeti ve kopma-uzama test sonucu.....	46

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1	Çapraz bağlanmamış ve çapraz bağlanmış polimerik yapılar.....	3
Şekil 1.2	Polimerlerin çapraz bağ yoğunluğu	4
Şekil 1.3	Polimerlerin elastiklik modülünün sıcaklığa göre değişimi	5
Şekil 1.4	Doğal kauçuğun yapısı.....	7
Şekil 1.5	Etilen propilen kauçuğun yapısı (EPM).....	8
Şekil 1.6	Etilen propilen dien kauçuğun yapısı (EPDM).....	9
Şekil 1.7	Nitril kauçuğun yapısı.....	10
Şekil 1.8	ACN değişimiyle NBR' deki değişimler.....	10
Şekil 1.9	Neopren elde etme reaksiyonu	11
Şekil 1.10	Stiren-Bütadien Kauçuk gösterimi.....	12
Şekil 1.11	Bütadien kauçuğun yapısı	13
Şekil 1.12	Bütül kauçuğun yapısı	13
Şekil 1.13	Karbon siyahının yapısı	18
Şekil 1.14	Çinko oksitin vulkanizasyon sistemindeki aktifliği	25
Şekil 1.15	Kükürt atomu, kükürt halkası ve uçları açık kükürt molekülü	27
Şekil 1.16	Polimer zincirlerinde kükürt köprülerinin oluşumu.....	28
Şekil 1.17	Bağ tiplerinin bağ enerjileri	30
Şekil 1.18	Bir yağ asidinin genel formülü	30
Şekil 4.1	Silindir (açık) karıştırıcı	41
Şekil 4.2	Mooney viskozite.....	41
Şekil 4.3	Kalıcı deformasyon sıkıştırma düzeneği.....	43
Şekil 4.4	Shoremetre	44
Şekil 4.5	Tensometre.....	45

SİMGELER ve KISALTMALAR

ACN	Akrilonitril bütadien
BR	Bütadien kauçuk
CBS	N-sikloheksil-2 benzothiazil sülfenamid
CR	Kloropren kauçuk
C-Siyahı	Karbon siyahı
dk	Dakika
ENB	Etilen nor boren
EPM	Etilen propilen monomer
EPDM	Etilen propilen dien monomer
G	Gram
gr/cm ³	Gram/santimetreküp
HNBR	Hidrojene Nitril Kauçuk
IIR	İzobütülen izopren kauçuk
MBTS	2,2-dibenzothiazole disulfide
Mpa	Mega pascal
mm	Milimetre
NBR	Akrilonitril bütadien kauçuk
nm	Nanometre
PEG 4000	Poli etilen glikol
Phr	Parts per hundred of rubber
SBR	Stiren bütadien kauçuk
TMTD	Tetramethyl thiuram disulfide
Tg	Camsı geçiş sıcaklığı
°C	Santigrat derece

1. GİRİŞ

Kauçuk esaslı malzemeler olan elastomerler başta otomotiv sanayi olmak üzere tekstil, gıda, hayvancılık, armatür, inşaat vb. gibi pek çok sektörde geniş kullanım alanına sahip olması nedeniyle günümüzde sanayide kullanılan önemli hammaddeler arasındadır. Her geçen gün teknolojinin ilerlemesiyle birlikte gelişen iş dünyası, sahip olduğumuz hammaddeleri hızla tüketmektedir ve bu hammaddelerin çoğunun geri dönüşümü olmaması nedeniyle ne yazık ki kaynaklarımız giderek azalmaktadır. Bu nedenlerden dolayı kullanılan malzemenin çok iyi tanınması, statik, dinamik, termal, fiziksel, kimyasal vb. özelliklerinin kullanım alanlarına göre çok iyi analiz edilmesi büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada otomotiv, tekstil, gıda, hayvancılık, armatür, inşaat vb. gibi pek çok sektörde geniş kullanım alanına sahip olan kauçuk esaslı malzemelerin yapısal özelliklerini geliştirmek amacıyla EPDM kauçuk karışımlarında farklı bitkisel yağlar kullanılarak etkinlikleri incelenmiştir.

1.1. Kauçuğun Tarihçesi

Kauçuğu tanıyan ilk beyazın Kristof Kolomb olduğu bilinmektedir. Kıtalara ve adalara seyahatleri sırasında yerlilerin, kestikleri ağaçlardan akan süte benzer sıvıdan günlük kullanım malzemelerini yaptıklarını görmüştür. Amerikan kıtasında, Haiti adasında ve Amazon nehri kenarlarında yaşayan yerlilerin bu ağaca "caa-o-chu" demektedirler. Yerliler "caa" kelimesini odun-tahta, "o-chu" kelimesini de akmak-ağlamak anlamında kullanmışlardır. Yerliler ağlayan ağaç anlamını vermişlerdir. Hevea Brasiliensis ağacının gövdesinin kesilen bir yerinden süte benzer bir sıvı alınarak esnek ve yumuşak malzemeler üretimi yapılmaktadır ve bu ağaç her ülkede bulunmaktadır [1]. 18.yy.ın ortalarında Fransız Bilimler Akademisi üyesi Charles de Condamine, Peru'da ilgisini çeken, yerlilerin ağlayan ağaç dedikleri ağaçtan elde edilen koyu renkli reçinemsî maddeyi Avrupa'ya göndermesiyle başlamıştır. Önceleri oyuncak top, hortum, ayakkabı, kurşun kalem ve mürekkep silgisi, su geçirmez kumaş üretiminde kullanılmıştır. Charles de Condamine, kauçuğun bir çok farklı kullanım için önerilerde bulunmuş, fakat yine de kauçuğun kullanımı 1839 yılında vulkanizasyon işleminin keşfine kadar sınırlı kalmıştır. Doğal kauçuk 19. yüzyılda kauçuk endüstrisine girmiş ve gelişim sürecine başlamıştır. İngiliz Thomas Hancock mastikasyonu 1820 yılında keşfederek, kauçuk üzerinde deneme çalışmaları

sonucunda kauçuğun yumuŖatılmasını ve kauçuğa dolgu maddelerinin homojen Ŗekilde alınmasını gerekleŖtirmiŖtir. 1823 yılında Mackintosh su geçirmez giysiler yapmak için bazı denemeler yapmıŖtır. Kauçuk, gneŖ iŖıęında yumuŖaması ve soğukta sertleŖmesinden dolayı bu alıŖmalar sınırlı kalmıŖtır. Vulkanizasyonu 1839 yılında Charles Goodyear'ın buluşu ile sorunlar ortadan kalkmıŖtır. Bu nedenle Charles Goodyear kauçuğu ısıtarak ve kükürt ilave ederek, oluŖan karıŖımı incelemiŖ ve endüstride kullanılmak üzere uygun özelliklere sahip ürünler elde etmiŖtir. Bu rnler geniŖ oranda piyasaya girmeye baŖlamıŖtır. Faraday, doğal kauçuğun 1829 yılında ampirik formülünün C_5H_8 olduğunu ifade etmiŖtir. 1860 'da Liebig ve arkadaŖları doğal kauçuğun damıtılması (distile) ile saf, berrak bir ürün elde etmiŖlerdir ve bu ürüne isopren adını vermiŖlerdir. 1879'da Bouchardat'ın bu ürünü polimerleŖtirilmesi ile kauçuğa benzer yeni bir ürün elde etmiŖtir. Strange ve Matthews ise 1910 yılında Butadieni polimerize ederek ilk kauçuk ürünü elde etmiŖlerdir [2]. 1930'lu yıllarda sentetik kauçukların esas geliŖimi olmuŖtur. Ayrıca Almanya CK 3 adıyla ilk karbon siyahını üretirken Amerikalılar birkaç sene sonra kanal siyahını imal etmiŖlerdir. Klorlu kauçuklar ile ilgili ilk patent 1931'de Fransa'da verilmiŖtir. 1935'de I.G.Farbenindustrie ilk NBR Perbunanı retmiŖ 1931'de Fransa'da bulunan Neopren Dupont tarafından kırk yıl sonra 1970 baslarında piyasaya ıkarılmıŖtır [2]. Güney Doğu Asya'yı, 2. Dünya SavaŖı'nda Japonların iŖgal etmeleri nedeni ile Amerika'nın doğal kauçuk temininde zorluklarla karŖılaŖmasından dolayı sentetik kauçuk araŖtırmalarına girmek zorunda kalmıŖlardır [2].

1.2. Kauçuk ve Elastomer Kavramı

Plastikler; termoplastikler, termosetler ve elastomerler olmak üzere üç grupta toplanır. Elastomerler, oda sıcaklığında yumuŖak kalan polimerlerdir [3]. Elastomerler, oda sıcaklığında gerilim uygulandığında ilk boyutunun en az iki katı uzayabilen, bu gerilim kalktığında hızla ilk boyutuna dneabilen, elastisite modülleri çok dŖk, seyrek çapraz bağlı polimer malzemelerdir [4]. Kauçuklar, apraz baęlanmamıŖ yapıdadır. Çapraz bağlanabilen polimerlerdir. Maksimum ısıda ve basıncılı bir ortamda, yoğun sıvı Ŗeklinde aktığı görülmektedir. Uygun Ŗartlar altında kolayca Ŗekillendirilebilirler [1]. Elastomerler, kauçukların çapraz bağlanması sonucu elde edilirler. Kauçuklardan farklı olarak, yüksek sıcaklıklarda dahi plastik

şekil değişimi göstermezler. Kauçuklar karmaşık halde duran molekül zincirlerinin uzayabilen özellik göstermesinden dolayı, oda sıcaklığında önemli bir kauçuk elastikliğine sahiptirler. Ancak sıcaklık arttıkça, malzemenin akışkanlığı artar ve giderek termoplastik davranış gösterirler [1,4].



Çapraz
bağlanmamış yapı



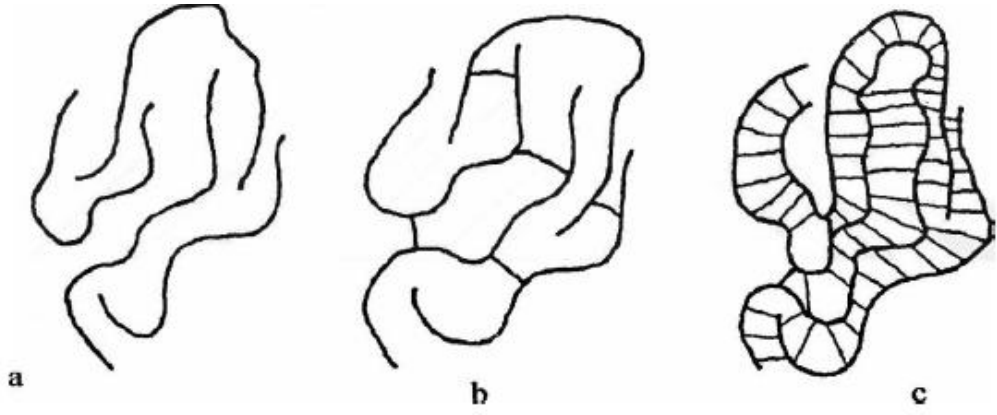
Çapraz bağlanmış yapı

Şekil 1.1. Çapraz bağlanmamış ve çapraz bağlanmış polimerik yapılar [1]

Çizelge 1.1. Çapraz bağlanmamış polimerin vulkanizasyon sonucu çapraz bağlanması ve özelliklerinde olan değişim [1]

Çapraz Bağlanmamış (Çiğ)	Çapraz Bağlanmış (Pişmiş, Vulkanize olmuş)
Yumuşak	Daha Sert
Yapışkan	Yapışkan Değil
Düşük Mukavemet	Yüksek Mukavemet
Yüksek Kalıcı Defotmasyon	Düşük Kalıcı Deformasyon
Çözünme	Çözünmez veya az çözünür
Isıdan etkilenme	Isıdan daha az etkilenme
Termoplastik Özellikler	Elastik Özellikler

Elastomerler, çapraz bağ yoğunluğu bakımından, plastomerler ve duromerler arasında yer alır [4].



Şekil 1.2. Polimerlerin çapraz bağ yoğunluğu [4]

a) Plastomerler (termoplastikler): çapraz bağ yok

b) Elastomerler: seyrek çapraz bağlı

c) Duromerler (sert kauçuk, termosetler): sık çapraz bağlı

Bazı polimerler yapısal özelliklerinden dolayı yüksek elastikiyet gösterebilmektedirler. Doğal kauçuk bunlara örnektir. İnsanların yararlandığı ilk elastikiyeti yüksek olan polimerdir. Dünya elastomer tüketimindeki payı %30 düzeyindedir. Araç iç ve dış lastiklerinin yapımında ve %85 oranında elastomerler tüketilir. Kauçuklardan terlik, ayakkabı, teknik parçalar, keçe, hortum, taşıyıcı bant conta, gibi çok farklı ürünler yapılmaktadır.

Kauçuksal davranış gösteren polimerler aşağıda sıralanan temel özellikleri taşırlar;

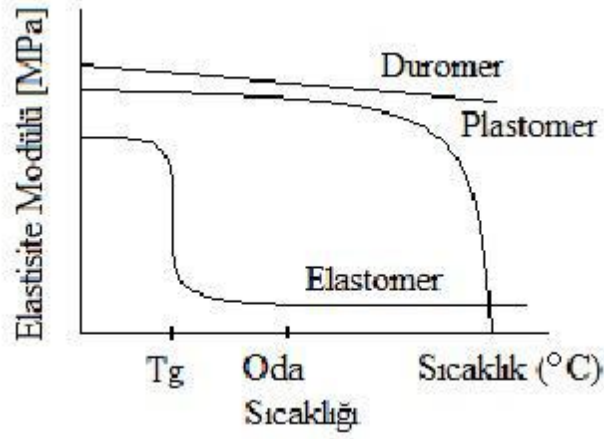
1) Camsı geçiş sıcaklığı üzerinde bulunma

2) Ana zincir üzerindeki bağlar etrafında dönme kolaylığı (esnek zincirler)

3) Kolay kristallenmeme

4)Yüksek gerilimlerde plastik deformasyona dayanım (az oranda çapraz bağ karşılar)

[5].



Şekil 1.3. Polimerlerin elastiklik modülünün sıcaklığa göre değişimi [4]

Elastomerler ısı genleşme katsayısının eksi olmasından dolayı, çekme uygulandığında ısı yayarlar, gevşetilince ısıyı absorbe ederler. Sabit yük altında çekilmiş elastomerin ısıtılınca boyu kısalmış, soğutulduğunda ise boyu uzar [4]. Özetle kauçuklar, amorf yapılı, sıkıştırılmaz, lineer olmayan davranış gösteren, deformasyon ile birlikte iç enerjisi değişmeyen, deformasyon sırasında toplam gerilmesi, entropi değişiminden meydana gelen, termodinamik açıdan entropik olan, çekilme esnasında ısınan, sabit yük altında ısıtılınca kısalan, soğutulunca uzayan, büyük elastik şekil değişimi (%600) meydana gelen, karmaşık hasar söz konusu olan, çekme ve basma durumlarındaki mekanik davranışları farklı olan, oda sıcaklığında inelastik davranış gösteren (sünme, gerilme gevşemesi, histerezis, mullins etkileri, kalıcı deformasyon) viskoelastik bir malzemedir [6].

1.3. Kauçukların Sınıflandırılması

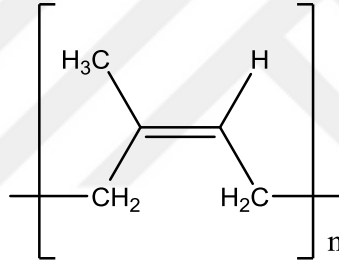
Kauçuklar, doğal ve sentetik kauçuklar olarak iki sınıfta sınıflandırılabilir. Kullanım yaygınlığına göre de sınıflandırma yapılır. Kauçuklar, genel kullanım kauçukları ve özel kullanım kauçukları olarak iki grupta sınıflandırılabilir. Kauçukların kullanım alanlarına göre sınıflandırılmaları ve kısaltmaları çizelge 1.2’de verilmiştir [7].

Çizelge 1.2. Kauçukların kullanım alanlarına göre sınıflandırılması [8]

Genel Kullanım Kauçukları	
NR	Doğal Kauçuk
IR	Sentetik İzopren Kauçuğu
BR	Bütadien Kauçuğu
SBR	Stiren Bütadien Kauçuğu
IIR	Bütil (zobuten-zopren) Kauçuğu
EPM	Etilen Propilen Kopolimeri
EPDM	Etilen Propilen Dien Termopolimeri
Özel Kullanım Kauçukları	
NBR	Nitril (Akrilnitril Butadien) Kauçuk
CR	Kloropren Kauçuk
ACM	Poliakrilik Kauçuk
EACM	Etilen-Akrilat Kauçuğu
CM	Klor Polietilen Kauçuğu
CSM	Klorsulfonlanmış Polietilen Kauçuk
EVM	Vinilasetat Etilen Kauçuğu
CO	Epiklorhidrin Homopolimeri
ECO	Epiklorhidrin Kopolimeri
AU	Poliester Üretan Kauçuğu
EU	Polieter Üretan Kauçuğu
T	Polisülfür Kauçuğu
Q	Silikon Kauçuk
MVQ	Metil- Vinil Silikon Kauçuk
MPVQ	Metil-Fenil-Vinil Silikon Kauçuk
MFQ	Florosilikon Kauçuğu
T.P.E	Termoplastik Elastomerler
FKM	Karbonlanmış Floro Kauçuk

1.3.1. Doğal kauçuk

Hevea brasiliensis ağacının lateksinden doğal kauçuk elde edilmektedir. Güney Amerika'da, Amazon ormanlarında, Malezya ve Endonezya'da yetişmektedir. Lateks, bu ağacın gövdesinin özel bir bıçakla kesilerek ve özel bir kaptan toplanarak elde edilir. Elde edilen latekse koruyucu madde eklenerek, akışkan kalması sağlanır ve iki şekilde kauçuk elde edilir. İlk metod konsantrasyon yöntemidir. Konsantrasyon yönteminde ağaçtan %30'luk sıvı alınır ve bu sıvının yoğunluğu artırılarak %60'lık hale getirilir ve %60 kauçuk içeren lateks elde edilir. İkinci metod ise pıhtılaştırma yöntemidir. Lateks, formik asit yardımıyla pıhtılaştırılır. Pıhtılaştırılarak elde edilen lateksin dumanla, açık havada ve sıcak hava fırınlarında kurutulması ile kauçuk elde edilir [9]. 1826 yılında Faraday, doğal kauçuğun ampirik formülünü $[C_5H_8]_n$ olarak ifade etmiştir. Kimyasal adı cis-1,4-poliizopren olan doğal kauçuk şekil 1.1.'de gösterilmiştir [1].



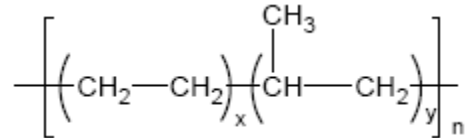
Şekil 1.4. Doğal kauçuğun yapısı [1]

Doğal kauçuk, 200 000 - 400 000 ortalama molekül ağırlığı arasında olmasından dolayı mükemmel işlenebilme özelliği gösterir. Molekül yapısında çift bağlar ve α -metilen grupları bulundurmasından dolayı oldukça aktiftir. Aktif çift bağlar kükürt ile kolaylıkla vulkanizasyon olabilirler. Doğal kauçuğun ısı dayanımı düşük olduğu için, vulkanizasyon sırasında geri dönüşüm eğilimi göstermektedir. Vulkanizasyon işlemi düşük sıcaklıklarda yapılarak geri dönüşüm önlenir [9]. Kullanım alanları, otomotiv parçaları, hortum, ayakkabı tabanı, kablo, yer döşemesi, sünger imalatı, yapışkan imalatı, demiryolu desteği, konveyör bant, gıda sanayinde contalar, sağlık ürünleri ve balonların yapımında kullanılır [9].

1.3.2. Sentetik Kauçuk

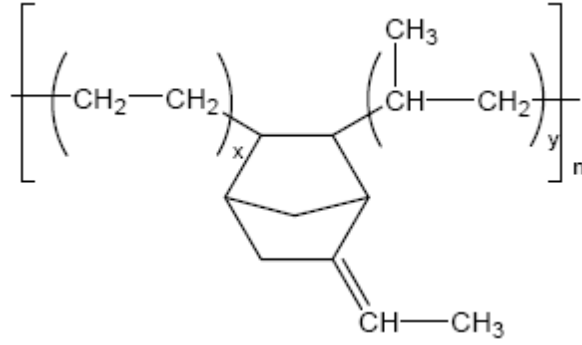
19. yüzyılın yarısından sonra dünya nüfusunun hızla artışı karşısında toplumun giderek artan ihtiyacını karşılayabilmek için, hızla artan sanayii ve teknolojik gelişmeler sonucu yeni teknolojik ürünlerin oluşmasına neden olmuştur ve bu durum kauçuk malzeme kullanımını da arttırmıştır. Doğal kauçuktaki üretimin belli başlı ülkelerde olması nedeni ile her alanda kauçuğa ihtiyaç duyulmasından dolayı, sentetik kauçuk için araştırmacılar gerekli çalışmaları bu yönde yapmışlardır. Sentetik kauçuklar doğal kauçuğun özelliklerine sahip olmamakla beraber çok miktarda üretilmeye başlanmış ve bununla birlikte farklı özelliklere sahip yeni sentetik kauçukların araştırılmasına sebep olmuştur. [2].

Etilen Propilen Kauçuk (EPM / EPDM): Etilen propilen kauçuk iki farklı yapıda kauçuğu meydana getirmektedir. Bunlardan birincisi kopolimer EPM (etilen propilen)'dir. EPM'nin üretimi 1961 yılında olmuştur. İkinci yapıda olan kauçuk EPDM (etilen propilen dien)'dir. EPDM kükürtle pişirilerek 1963 yılında üretimi yapılmıştır [10]. EPM kauçuk, etilen ve propilenin kopolimerizasyonu ile üretilmektedir. Reaksiyonda çift bağ olmadığı için tamamen doymuş bir yapıya sahip olmakla birlikte kauçuğun ozon ve oksijene karşı dayanıklı olmasını sağlar [11].



Şekil 1.5. Etilen propilen kauçuğun yapısı (EPM) [10]

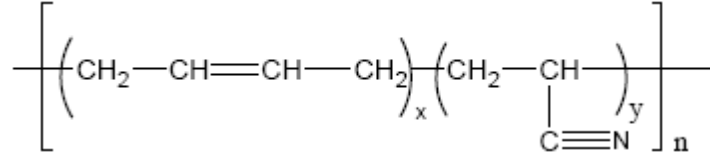
EPDM kauçuk; etilen, propilen ve doymamış dienin kopolimerizasyonu ile üretilen bir çeşit elastik polimer maddedir [12]. EPDM terpolimeri etilen ve propilen monomerlerinin yanında dien içeren üçüncü bir monomere sahip olduğundan, peroksitle ve kükürtle vulkanize olabilir. Üçüncü polimer; 1-4 heksadien, disiklopentadien veya etilendien 5-norbornen-2 olabilir [7].



Şekil 1.6. Etilen propilen dien kauçuğun yapısı (EPDM) [10]

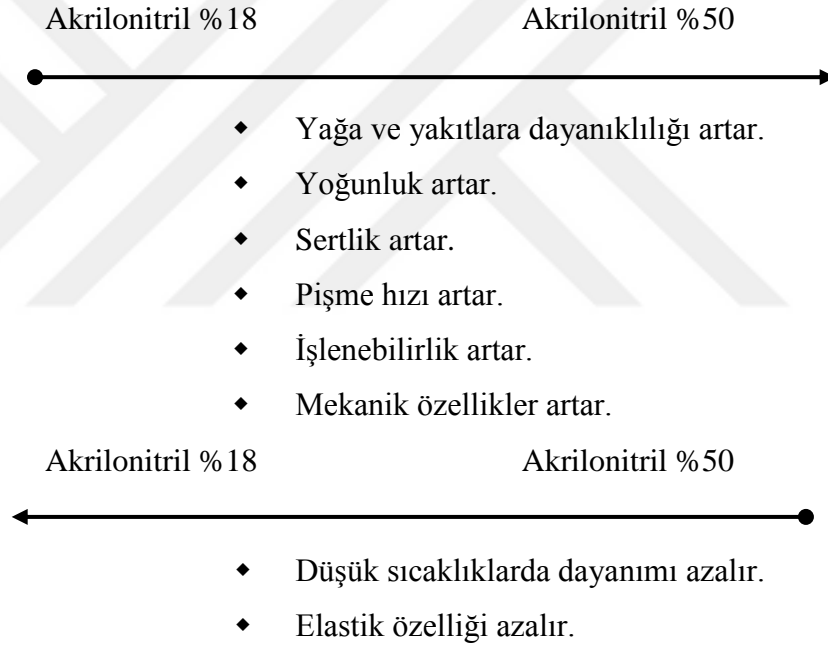
Etilen propilen kopolimeri (EPM) organik peroksit veya radyasyonla vulkanize olurken, EPDM ter polimeri etilen ve propilen monomerlerinin yanında dien ihtiva eden üçüncü bir monomere sahip olduğundan, peroksitle ve kükürtle vulkanize olabilir. Camsı geçiş sıcaklığı T_g , propilen oranına göre -54°C ile -64°C arasında değişmektedir. Bu nedenle düşük sıcaklık özellikleri iyidir [7]. EPM ve EPDM kauçukları ısı, ışık ve oksidasyona karşı dayanımları mükemmeldir. Çok miktarda dolgu maddesi yağ emme kapasitesinden dolayı düşük maliyetli karışımlar oluşturur. Düşük yoğunlukta olup hafif malzemeler üretilebilir [13]. EPDM, mekanik özellikleri bozmadan, ozon dayanımını arttırmak için, SBR ve NR karışımlarına ilave edilebilir. Yine aynı şekilde EPDM düşük sıcaklıklarda esneme özelliklerini iyileştirmek amacıyla, otomotivde tampon imalatında, polipropilen veya polietilen ile birlikte kullanılmaktadır [7].

Nitril kauçuk (NBR): Nitril kauçuk, akrilonitril ile bütadienin kopolimerizasyonu sonucu edilmektedir. Bütadienin, kopolimer içindeki görevi, temel kauçuksu özellikleri sağlamak ve vulkanizasyon için çift bağ oluşturmaktır. Akrilonitrilin kopolimer içindeki görevi ise polar nitril grubu sağlayarak hidrokarbonlarda çözünürlüğü azaltmaktır [10]. Nitril kauçuk içerisinde %25-40 akrilonitril içerir. Açıkta kalan gruplar kristalize olmayı engeller. $\text{C}=\text{N}$ gruplarının artması ile yağa dayanımını artırır, esnekliğini azaltır [14]. Nitril kauçuk, güneş ışığı ve ozona karşı zayıf dayanım göstermektedir ve havada yaşlanma özellikleri iyi değildir [15].



Şekil 1.7. Nitril kauçuğun yapısı [10]

Nitril kauçuğun özelliklerini Acrylo Nitrile (ACN) oranı etkiler. Bu oran %18 - %50 arasında değişmektedir [9]. Polimer akrilonitril birimlerindeki polar nitril gruplarından dolayı yağlara ve çözücülere karşı dirençlidir. İstenilen özelliklerde farklı kullanım alanları için yeni elastomerler hazırlamada, kauçuk içindeki akrilonitril oranı ayarlanarak yapılabilir. Nitril gruplarının sayısı arttıkça yakıtlarda, yağ ve greslerde şişme özelliği azalır. [5].



Şekil 1.8. ACN değişimiyle NBR' deki değişimler [9]

NBR, iyi mekanik özellikleri yanında yağa, benzine, yaşlanmaya, ısıya ve aşınmaya dayanıklılığının istendiği uygulamalarda kullanılmaktadır. Tipik kullanım alanları;

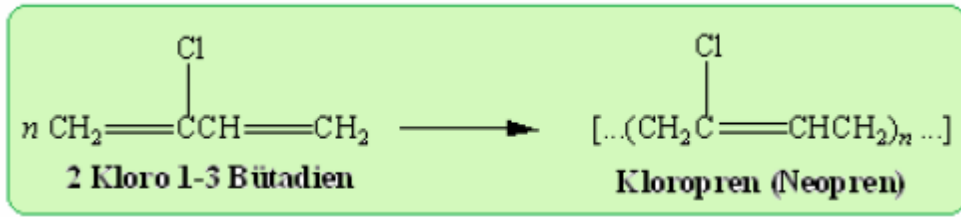
a) Contalar (O-ring, sızdırmazlık contası, ventil)

b) Hortumlar (yağ, soğutucu hortumları, pnömatik ve hidrolik sistemler için yüksek basınç hortumları, süt, boya püskürtme hortumları)

c) Mil ve silindirler

- d) Bağlama parçaları
- e) Taşıyıcı bantlar
- f) Kaplamalar
- g) Kablolar [1,16]

Kloropren Kauçuğu (CR): Kloropren kauçuk, Neopren ve GR-M (Government Rubber-Monovinyl acetylene) olarak da adlandırılır. Carothers ve arkadaşları tarafından 1930 - 1931 yıllarında kütle polimerizasyonu ile Amerika' da üretilmiş ve ilk üretildiğinde yağa dayanıklı kauçuk olarak Duprene adı altında piyasaya sunulmuştur [9]. Arthur Niewland (1879 - 1936) asetilen kimyası üzerine çalışırken, asetilen üzerine bakır tuzlarını uygulayarak patlayıcı vinil asetileni elde etmiştir. Carothers ve Collins ise vinil asetilene hidrojen klorür ilave ederek 2-klorür-1,3-bütadieni üretmişlerdir. 2- kloro-1,3-bütadien' in emülsiyon polimerizasyonundan ise kloropreni elde etmişlerdir [17].

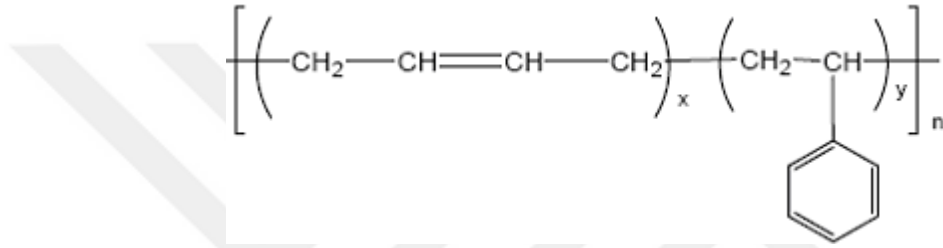


Şekil 1.9. Neopren elde etme reaksiyonu

Kloropren'in en önemli özelliklerinden bir tanesi dolgu maddesi olan karbon siyahı katmadan iyi bir kopma dayanımına sahip olmasıdır. Kloropren kauçuğu içerisine karbon siyahı ve diğer katkı maddeleri ilave edilerek yırtınma ve aşınma dayanımı artırılır [18]. Ozona ve oksijene karşı dayanıklılık gösterir. Yapısında klor atomunun bulunması, polar özelliklerinin artmasına neden olur. Polaritelerden dolayı, birçok yağa dayanıklıdır ve yanmaya karşı direnç gösterir. Su ve kimyasallara uzun süreli dayanıklıdır. Düşük gaz geçirgenliğine sahip olup tekstil ve metallere yapışması kuvvetlidir [1]. Tüm bu olumlu özellikler, doğal kauçuğun yetersiz kaldığı uygulama alanlarında kloropren kauçuğunun kullanılabilmesine imkan sağlamaktadır. Yüksek donma noktasına sahip olmaları ve maliyetinin yüksek olması kloropren kauçuğunun kullanımını sınırlamaktadır [18]. Günlük kullanımda yukarıdaki iki olumsuz yönüne rağmen kloropren kauçuğu hortum imalatı (yüksek

basınçlı hidrolik ve fren hortumları), conta, motor takozları, tamponlar, silecek lastikleri, membranlar, elektrik kablo izolasyonu silindir kaplamalarında kullanılmaktadırlar [1].

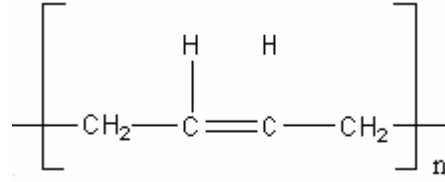
Stiren-Bütadien Kauçuklar (SBR): Stiren-bütadien kauçuk, Buna-S ve GR-S (Government Rubber-Styrene) olarak da adlandırılır ve günümüzde endüstride en çok tüketimi olan kauçuk malzemesidir [11]. SBR, bütadien ve stirenin kopolimerizasyonu ile elde edilir [15]. Genellikle %25 bağıl stiren içerir. Stiren grupları yüksek iç kuvvetleri dolayısı ile hareketliliği ve kristallenmeyi önler. Çift bağlar reaktivite ve kısmi hareketlilik sağlar [14].



Şekil 1.10. Stiren-Bütadien Kauçuk gösterimi

Stiren-bütadien kauçuğu havaya zayıf dayanım ve yaşlanma özellikleri gösterir. Güneş ışığı bozulmasına neden olur. Bununla birlikte doğal kauçuktan daha iyi suya karşı dayanım gösterir [15]. SBR, tekstile yapışma özelliği doğal kauçuktan kötü olduğundan, doğal kauçukla birlikte kullanıldığında veya yapışkanlığı artırıcı reçinelerin ilavesi ile iyileşir. SBR kuvvetlendirici dolgu maddeleri ile takviye edildiğinde, doğal kauçuğa yakın mekanik özelliklere ulaşır. Elastiklik özelliği kötü olduğundan, dinamik uygulamalarda çok fazla iç ısınma olur. Bu yüzden ağır araç lastiği üretiminde kullanılmamalıdır. SBR, NR' a göre yorulma, yaşlanma ve ısıya dayanıklılık özellikleri daha iyidir, fakat her durumda antiozonan kullanılmalıdır [7]. En çok kullanım alanı ağır ve hafif oto sektörüdür. Fren hortumlarında, debriyaj ve fren balatalarında, kayışlarda kullanılır. [10].

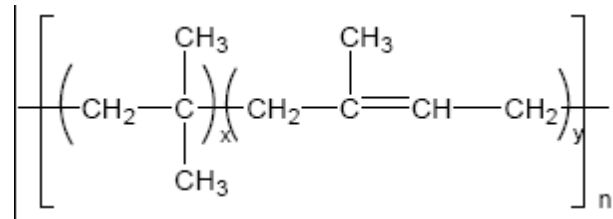
Bütadien Kauçuk (BR): Bütadien doymamış iki bağ içerir ve kolaylıkla polimerize olur [15]. Polibütadien, alkali metalleri katalizör olarak kullanılarak, bütadienin kütle polimerizasyonu yöntemi ile elde edilir [10]



Şekil 1.11. Bütadien kauçuğun yapısı [10]

Bütadien kauçuğun kopma dayanımı, yırtılma dayanımı ve tekrarlanan esneme gerilmelerine dayanımı Stiren-bütadien ve doğal kauçuğa göre kötüdür. Diğer yandan, iç ısınma özellikleri doğal kauçuktan bile daha azdır, ayrıca düşük sıcaklık dayanımı çok iyidir. Aşınmaya karşı dayanımı iyidir. Islak zemin üzerinde tutunma özelliği kötüdür. Bundan dolayı yuvarlanma bantları üretiminde Stiren-bütadien ve doğal kauçuk ile kullanılır. Yaşlanma özellikleri SBR ile aynıdır. Yağlara ve solventlere dayanımı NR ve SBR ile aynıdır [7]. Bütadien kauçuğun yüksek bir oranı tekerlek imalatında, diğer kısımları ise teknik malzemeler olan sanayi, inşaat, ayakkabı vb. sektörlerde kullanılmaktadır [11].

İzobütilen İzopren (Bütil) Kauçuk (IIR): Bütil kauçuklar, izobütilenin (%97 - 99), az miktarda izopren (%0,5 - 3) ile kopolimerizasyonu sonucunda elde edilir. İzobütilen ve izopren polimerizasyonu metilen klorür çözeltisi içerisinde çözülmüş bulunan alüminyum klorür katalizörü etkisiyle -90°C sıcaklıkta gerçekleştirilir. İzopren kükürtle vulkanizasyon için gerekli çift bağları oluşturması nedeniyle reaksiyona katılmaktadır [10].



Şekil 1.12. Bütil kauçuğun yapısı

Ticari butil kauçuğu kopolimer olarak %5 bütadien içerebilir. Fiziksel özellikleri düşük hava geçirgenliği ve yüksek enerji absorpsiyonu olan genel amaçlı bir sentetik kauçuktur [15]. Sulama hortumu, tank kaplama, orta ve yüksek voltaj kablo imalatı,

iç lastik, düşük voltaj izolasyonu, şok emiciler ve sportif eşya yapımında, sünger, konveyör kayışı, ayakkabı altı ve mekanik parça yapımında kullanılmaktadır [11].

Hidrojene Nitril Kauçuk (HNBR): NBR kauçukları hidrojenasyon (hidrojen ilavesi) işlemi ile HNBR kauçuğunu oluştururlar. Bu yeni formasyon (HNBR) ile NBR kauçuğundaki zayıf ozon dayanımı artırılır ve daha yüksek sıcaklıkta (150°C) ısı dayanım özellikleri elde edilir [19].

Akrilik Kauçuk: Akril asidi esterlerinin, komonomerlerle kopolimerizasyonu sonucu ile yüksek polarite ve doymuşlukla amorf polimerler oluşmaktadır. Meydana gelen polimerler, akrilik kauçuk adını alır. 1948 yılında Goodrich tarafından Amerika' da geliştirilerek üretimine başlanmıştır. Yüksek polaritelerinden dolayı çok iyi yağ ve ısı dayanıklılığı gösterirler. Isı, oksijen ve ozona, yağ ve yakıtlara dayanıklıdır. Düşük gaz geçirgenliği verirler. Elastikiyet özellikleri iyidir. Mekanik özellikleri su, asit ve alkalilere mukavemeti zayıftır. Yüksek ısıya dayanıklı O-Ring, conta ve keçeler, yağ ve yakıt hortumları, silindir kaplamaları kullanım alanları arasındadır [7].

1.4. Kauçuk Karışımlarında Yer Alan Maddeler ve Vulkanizasyon

Kauçuk karışımı, kauçuk, dolgu maddeleri ve diğer katkı malzemelerinden oluşan, istenilen özelliklerde hazırlanan, vulkanize edilebilen bir karışımdır. Kauçuk ürünlerinin günlük hayatta kullanım alanı bulunmaktadır. Bu ürünler birbirine uygun oranlarda kullanılan hammaddelerin karışımlarından oluşur [20]. Amaca uygun olarak seçilmiş ve birbirleriyle oransal bir bütünlük sağlamış maddeler topluluğu reçete veya formül olarak adlandırılır [7]. Reçeteye elastomer veya elastomerlerin toplamı 100 olacak şekilde konulur. Elastomer dışı tüm katkılar phr olarak reçeteye konur. Phr " parts per hundred of rubber ", "yüz kısım kauçuk" olarak ifade edilir [10]. Kauçuklar hiç bir zaman yalnız olarak kullanılmazlar. Bir kauçuk karışımı (hamuru) genellikle ağırlıkça %0 oranında kauçuk içerir [14] Karışımlarda kullanılan hammaddelerin genel kullanım aralığı çizelge 1.3.'de gösterilmiştir [1]

Çizelge 1.3. Karışım reçetesinde yer alan maddeler ve ortalama miktarları [1]

Hammadde	Miktar (phr)
Kauçuk	100
Vulkanizasyon maddeleri	6-10
Dolgular	20-100
Yumuşatıcılar	0-30
Proses kolaylaştırıcılar	0-10
Yaşlanma önleyiciler	0-10

Kauçuk, hamur içindeki en önemli katkı maddesidir [7]. Dolgu maddeleri, ya karışımı takviye etmek veya maliyet düşürmek için kullanılır. Yumuşatıcılar, hamura işleme esnasında yumuşaklık vermek ve daha sonra da istenilen esnekliği ve düşük sıcaklık esnekliğini kazandırmak için gereklidir. Proses kolaylaştırıcılar, gerek işleme esnasında gerekse parçanın kullanımında karışımı bozulmaktan korurlar. Diğer katkı maddeleri (yağlayıcılar, şişiriciler, yapışkanlaştırıcılar, manyetik dolgular vs.) ihtiyaç olduğunda ilave edilebilirler [14]

Bir kauçuk karışımından beklenen özellikler aşağıdaki gibi sıralanabilir[7].

- ◆ Bitmiş mamulün çalışacağı ortama uygun özellikler yaratılması
- ◆ Karışımın uygulanacağı proses metot ve makinelere uygun olması
- ◆ Rekabet edilebilmesi için maliyet özellikleri

Performansı iyileştirmek için kauçuklara maddelerin katılması günümüzde hala birinci derecede önemlidir. Bileşimlendirme yapmadan çok az sayıda kauçuk ticari değerde yararlı olabilmektedir [21].

1.4.1. Dolgu Maddeleri

Kauçuklara, kuru toz halinde ilave edilen çok küçük tane boyutlu maddeler, güçlendirici ya da dolgu maddeleri olarak tanımlanır [7]. Elastomerlerin ticari uygulamaları genellikle istenilen katkıyı sağlayabilmek için dolgu maddelerinin kullanımını gerektirir [22]. Çoğu elastomerin kullanımı belirli dolgu maddelerinin güçlendirici özelliği olmadan mümkün değildir [23]. Dolgu maddelerinin kullanılmasının ana amacı; bileşimin belirli özelliklerini iyileştirmek ve ucuzlatmaktır [24]. Elastomerlerin dolgu maddeleri ile desteklenmesi sayısız

araştırmada derinlemesine çalışılmış; zayıf mekanik dayanımın çeşitli tipteki dolgular eklenerek iyileştirilmesi dolgu maddesi ve matris etkileşimine bağlanmıştır [23,25].

Dolgu Maddelerinin Sınıflandırılması: Dolgu maddeleri, rengine ve yaptıkları etkiye göre iki ayrı şekilde sınıflandırılmaktadır. Rengine göre siyah ve beyaz dolgu maddeleri olarak ikiye ve yapmış oldukları etkiye göre de e ayırmak mümkündür.

- 1) Aktif dolgu maddeleri (Güçlendirici)
- 2) Yarı aktif dolgu maddeleri (Kısmen güçlendirici)
- 3) İnkaktif dolgu maddeleri (Güçlendirici etkisi olmayan)

Dünyada kauçuk sanayiinde tüketilen karbon siyahları diğer dolgu maddelerinin tüketiminden üç kat fazladır. Tüketim bakımından karbon siyahlarını sırasıyla, kaolin, kalsiyum karbonat ve silika türleri izlemektedir [1].

Dolgu Maddelerini Tanımlayan zellikler: Kauuklarda kullanılan dolgu maddelerini tanımlayan başlıca özellikler aşağıda sıralanmıştır:

- 1) Spesifik gravite,
- 2) Tanecik büyüklüğü,
- 3) Yüzey alanı,
- 4) Yapı zellikleri

Bunlara ilave olarak dolgu maddelerinin vulkanizasyon işlemine etkisi bakımından aşağıdaki özelliklerinde bilinmesinde fayda vardır.

- a. Isıtıldıkları zaman meydana gelen ağırlık kaybı,
- b. Kül miktarı,
- c. Suda znebilir madde miktarı,
- d. Asidik veya bazik olması,
- e. Nem miktarı

Bu zellikler dolgu maddelerinin vulkanizasyon üzerine etkisi bakımından önemlidir [1].

Spesifik gravite: Kauçuktan elde edilen ürünün son ağırlığının belirlenmesi için önem taşır. El topları örnek verilebilir. Ürünün maliyetini bu özellik önemli ölçüde etkiler. Nasıl etkilediğine bakılırsa spesifik gravitesi yüksek olan bir dolgu

maddesinden yapılan ürünün, spesifik gravitesi düşük olan dolgu maddesinden yapılmış ürüne göre daha fazla dolgu maddesi harcadığı için ağırlığı fazla olacaktır. Bu nedenle maliyeti yüksek olacaktır [1].

Çizelge 1.4. Kauçuk sanayinde kullanılan bazı dolgu maddelerinin spesifik graviteleri [1]

Dolgu Maddesi Sp.Gr	(gr/cm³)
Karbon siyahları	1.8
Silikalar	2.0
Kalsiyum karbonatlar	2.7
Kaolin	2.6
Barit	4.4
Talk	2.7
Magnezyum karbonat	2.2
Alüminyum hidroksit	2.4

Tane büyüklüğü ve dağılımı: Dolgu maddelerinin kauçuğu güçlendirmesi yönünde önemli bir etkidir. Dolgu maddelerinin tane büyüklüğü, nanometre cinsinden ifade edilir ve 1 - 5000 nanometre arasında tane büyüklüğü değişmektedir. 1-100 nanometre arasında tane büyüklüğüne sahip olanlar kauçuğu güçlendirirler. Karbon siyahı taneleri ufaldıkça, birim hacimdeki yüzey artacağı için, daha kolay ve daha fazla absorbe edileceğinden, renk koyulaşır, bu nedenle küçük taneli karbon siyahları, daha koyu renkte olurlar.

Yüzey alanı: Birim hacimdeki dolgu maddesinin yüzey alanını ifade eden hacimsel spesifik alanda kullanılmaktadır (m²/cm³).

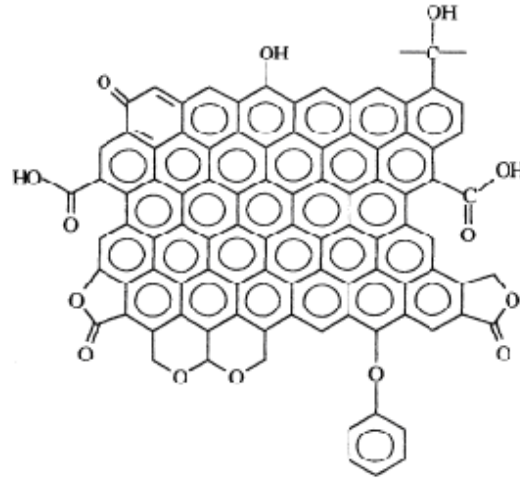
Yapı özelliği: Dolgu maddelerini oluşturan tanecikler birbirlerine eklenir ve uzun zincirler halinde üç boyutlu kümeler oluşturarak yeni bir yapı oluşmaktadır. Dolgu maddesi olan karbon siyahının kullanımında bu yapının üretimi esnasında gaz faza geçişi ve üretim şartlarına göre değişim gösterir. Karbon siyahı dışındaki dolgu maddelerinde ise bu yapı, taneciklerin küresel şekillerini kaybederek, deforme olarak ve yeni kümeler meydana getirerek oluşur. Kümelerin ve deformelerin oluşumu yapıyı etkilemektedir [1].

Çizelge 1.5. Dolgu maddelerinin kapladıkları yüzey alanları [1]

Tip Yüzey alanı	(m ² /g)
N 550 Karbon siyahı	20-45
N 330 Karbon siyahı	65-150
Pirojenik silis asidi	45-175

◆ Karbon Siyahı ve Sınıflandırılması (Siyah Dolgular)

Karbon siyahı başta doğal gaz ve ham petrol olmak üzere, katran, damıtma artığı yağların tamamlanmamış yanması ile elde edilir. Karbon siyahlarının kuvvetlendirici pigment olarak keşfi, Mote, Mathews ve arkadaşları tarafından İngiltere'de 1904 yılında gerçekleştirilmiştir. Karbon siyahları bu gelişme sonucunda, 1910 yılında oto lastiği üretimine girerek lastiğin kalitesini arttırmıştır. Üretilen karbon siyahlarının %95'i kauçuk sanayiinde tüketilmekte ve plastik, boya maddesi, matbaa mürekkebi ve adsorban madde olarak da kullanılmaktadır. [1]



Şekil 1.13. Karbon siyahının yapısı [26]

Karbon siyahı yarı grafitik yapıda amorf bir karbondur [27]. Birbirlerine zincir şeklinde bağlanarak, yığınlar oluşturan karbon siyahı taneleri üzüm salkımı görünümünü almaktadır. Yığınlaşma arttıkça, yapı o derece artar [10]. Karbon siyahları; fırın siyahları, kanal siyahları ve termal siyahlar olarak isimlendirilen üretim sisteminin ürünleridir.

Fırın siyahları: Orta büyüklükte, tanecik büyüklüğü 18 - 85 nanometre arasında olan karbon siyahlarının elde edilmesinde kullanılır. Fırın siyahları hidrokarbonların ön ısıtmadan geçmesi ile kısıtlı oksijen içeren fırınlarda 1200 - 1600°C sıcaklıkta yakılmasıyla elde edilir. pH değerleri 6,5 - 10 arasında değişmektedir. Fırın siyahları, kauçuk sanayiinin kullandığı temel karbon siyahıdır. Karbon siyahı üretiminin %95 ' ini oluşturmaktadır [1]. Önemli fırın siyahları aşağıda verilmektedir [14]

- SAF Süper Aşınma Fırın Siyahı
- ISAF Orta Süper Aşınma Fırın Siyahı
- HAF Yüksek Aşınma Fırın Siyahı
- HMF Yüksek Modül Fırın Siyahı
- FEF Hızlı Ekstrüzyon Fırın Siyahı
- SRF Yarı-takviye Fırın Siyahı
- GPF Genel Maksat Fırın Siyahı
- CF İletken Fırın Siyahı
- FF İnce Fırın Siyahı

Kanal siyahları: Diğer bir adıyla baca siyahlarıdır. Bu metotla üretilen karbon siyahı doğal gazın demir plakalar üzerinde kısıtlı oksijen ile yakılmasıyla elde edilir. Verimi düşük olması ve çevre kirliliğine yol açması sebebiyle sınırlı miktarlarda üretilmektedir. pH değeri yaklaşık 5 civarındadır. Tane büyüklükleri 15 - 40 nanometre arasındadır. Oksijen karbosilik gruplar halinde bulunduğundan bu tür karbon siyahları suda daha iyi dağılmaktadır. Bu nedenle matbaa mürekkeplerinde ve suda çözünen boya yapımında kullanılır.

Belli başlı üç kanal siyahı vardır; aşağıda verilmektedir [14].

- EPC : Kolay Proses Kanal Siyahı
- MPC : Orta Proses Kanal Siyahı
- CC : İletken Kanal Siyahı

Termal siyahlar: Hidrokarbonların ısı tesiri ile bozunması sonucu elde edilen karbon siyahlarıdır. Orta tane büyüklüğünde karbon siyahı elde edilmesinde kullanılır. 800 - 1000°C sıcaklıkta ekzotermik bozunma sonucu elde edilmektedir. Karbon siyahı yüzeyinde bulunan oksijenler yüzey aktiviteyi etkilemektedir. Kanal siyahları yüzeyinde fazla oksijen bulundurur bundan dolayı yüksek yüzey aktivitesi

gösterir. Fırın ve termal siyahları ise, yüzeyinde az oksijen bulundurur normal yüzey aktivitesine sahiptir [1]. Karbon siyahı ihtiva eden vulkanize olmuş kauçuğun özellikleri; karbon siyahının tane büyüklüğüne, yapısına, karbon siyahı oranına ve elastomer tipine bağlıdır. Tane büyüklüğü küçüldükçe, yani yüzey alanı arttıkça, kopma dayanımı, aşınma ve yorulma dayanımı artar ayrıca tane büyüklüğü arttıkça karışımın işlenebilirliği kolaylaşmasına rağmen fiziksel özellikleri arttırmak için tane büyüklüğünün küçük olması gerekmektedir. Karbon siyahının yapısı, karbon siyahı tanesindeki tesirsiz hacmin oranı olarak ifade edilebilir. Karbon siyahının yüksek, normal ve düşük olmak üzere 3 farklı yapısı vardır. Yüksek yapı yüksek tesirsiz hacim oranına tekabül eder. Karbon siyahı miktarı, ağırlıkça 100 birim elastomer miktarına (pphr: pieces per hundred rubber) göre, 80 birime kadar kopma dayanımını arttırır, bu değerden sonra artan karbon miktarı ile azalmaya baslar. Yırtılma dayanımı 80 birime kadar artar, bu değerden sonra azalmaya baslar. Modül %200 (%200 sekil değişim oranına karşılık gelen gerilme değeri) karbon miktarının artmasıyla artar [28].

◆ Beyaz Dolgular

Kauçuk karışımlarında karışımın, mekanik ve fiziksel özelliklerini iyileştirmek ve maliyeti düşürmek için kullanılır [10]. Bu özellikler, karbon siyahı ile beraber karıştırılarak veya açık renkli ürünler için sadece dolgu maddesinin tek başına kullanılması ile sağlanabildiği gibi, birlikte kullanılan bir kaç beyaz dolgu maddesi ile de elde edilebilir. Pek çok çeşit mineral dolgu tipi vardır ve bunlar iki ana sınıfta toplanabilirler.

- Takviye edici
- İnert (etkisiz, ucuzlatıcı)

Tane büyüklüğü ufak olan dolgular (takviye ediciler) ile daha yüksek kopma kuvveti gerilim değeri ve sertlik elde edilir. Tane büyüklüğü fazla olan mineral dolgular (inert) daha küçük değerler gösterirler ve genellikle kötü derecede yırtılma dayanımı, esneme ve aşınma dayanımına sahiptirler. Dolgu maddesinin tipi kadar kullanılan miktar da karışımın fiziksel özelliklerini etkiler. İnce taneli hidrat silika hariç, mineral dolgu maddeleri genellikle proses esnasında karbon siyahlarından çok daha az açığa çıkarlar. Mineral dolgu maddeleri daha düşük gerilim değeri ve kötü kalıcı

deformasyona yol açarlar [14]. Beyaz dolgu maddeleri, kalsiyum karbonat, talk, kaolin, kil ve silikadır [10].

Kalsiyum Karbonat (Tebeşir): Çok kullanılan, ucuz bir beyaz dolgu maddesidir. Karışımlarda maliyeti düşürmek için kullanılmaktadır. Doğada bol miktarda, kireç taşı adıyla bulunmaktadır. Kalsiyum karbonatla yapılan ürünlerin, yırtılma ve aşınma dayanımları düşüktür [10]. Bütün çökelti karbonatları, birçok beyaz dolguda olduğu gibi kalkerden elde edilir. Fakat büyük kristalleri mekanik taşlama ile parçalamak yerine burada yapılan işlem kimyasaldır. Karbonat ilk olarak başka bir kalsiyum bileşiğine dönüştürülür ve bu da daha sonra parça büyüklüğünün kontrolüne izin veren şartlar altında yapılan bir üretimle tekrar karbonata dönüştürülür [14].

Kaolin: En çok kullanılan ve tüketim yapılan bir dolgu maddesidir. Sertliği, kopma mukavemetini ve aşınma dayanımını arttırmada etkinlik gösterir. Kauçuk sanayiinde sert kaolinler (hard clay) ve yumuşak (soft clay) olmak üzere iki tipte kullanılmaktadır. Sert kaolinler, yumuşak olanlara göre daha fazla kopma dayanımı ve modülüs değerleri vermektedir. Sert kaolinlerin yüzey alanları 22 - 26 m²/g iken, yumuşak olanların yüzey alanı 8 - 15 m²/g ' dır. Kauçuk karışımlarına oldukça kolay katılabilmektedir. Asidik özelliğe sahip olduğundan, vulkanizasyon reaksiyonunu geciktirirler [7]. Kaolinleri kauçuk ve kuru mamul karışımlarla karıştırmak güç değildir. Pişmeyi geciktirmeye eğilimlidirler. Çünkü bazı akseleratörleri absorbe ederler ve genellikle asit pH ' sına sahiptirler. Bu eğilim karışımda az miktarda trietanolamin veya dietilen glikol kullanılmasıyla giderilebilir. Sert kaolinin kullanılmasında sık sık ortaya çıkan problem, yüksek yüzey yapışkanlığının artması ve mile yapışma nedeniyle düzgün çekilememe ve zor işlenebilmesidir. Bu durum kısmen veya tamamen kaolinin diğer mineral dolgularla değiştirilmesiyle ayarlanabilir [14].

Kil: Kil, doğadaki alüminyum silikat minerallerinin ısısal parçalanması ile elde edilir. Beyaz dolgu maddesi olan kil, kalsiyum karbonat gibi çok kullanılmaktadır. Kauçuğun sertliğini arttırarak, aşınma ve dayanıklılığını arttırır. Kopma dayanımına etkisine bakıldığında, kalsiyum karbonata göre daha azdır. Kalsiyum karbonat içeren karışımlara kil ilave edildiğinde, kopma dayanımı ve modülü yükselir [10].

Silika: Kauçuk endüstrisinde, karbon siyahının dışında silikalar kauçuk karışımına belirli özellikleri vermek için kullanılan diğer güçlendirici bir dolgu maddesidir [22]. Silika karbon siyahı olmayan dolgular içerisinde kauçuklara en yüksek desteği verir [27].

1.4.2. Yumuşatıcılar (Plastikleştiriciler)

Yumuşatıcılar, polimerlere esnekliğini ve işlenebilirliğini iyileştirmek amacı ile eklenen organik maddelerdir. Polimerlerin yumuşaklığını, uzamasını, düşük sıcaklıkta esnekliğini arttırmaları. Moleküller arası kuvvetlerin konsantrasyonunu ve camsı geçiş sıcaklığını düşürürler [29]. Yumuşatıcılar, kauçuk malzemeleri üretiminde, dolgu maddeleri kadar önemlidir. Karbon siyahı ile birlikte yüksek oranda kullanıldığında, karışımın maliyetini düşürürler. Yumuşatıcılar, karışımda akıcılığı iyileştirir. Karışım içinde dolgu maddelerinin dağılımını kolaylaştırır. Kauçuk karışımının işlenmesini kolaylaştırır ve yapışkanlığı iyileştirir [10]. Yumuşatıcılar işlem kolaylaştırıcı olarak ele alınabilir. İşlem kolaylaştırma, prosesin çeşitli kademelerinde karşımıza çıkmaktadır. Bunları aşağıdaki gibi sıralayabiliriz [7].

- ◆ Yumuşatıcılar, polimer ve dolgu maddelerini ıslatarak, karıştırma sırasında meydana gelen sürtünmeleri azaltır. Böylece mekanik aşınmalar azalmış olur.
- ◆ Karıştırma sırasında, karışımın viskozitesini düşürerek, karıştırma enerjisini azaltır. Bu şekilde enerji tasarrufu sağlanmış olur.
- ◆ Dolgu maddelerinin ve kimyasalların karışım içerisinde kolayca dağılımını sağlayarak, homojen karışımlar oluşmasını sağlar.
- ◆ Karışımın akışkanlığını arttırarak, işlenmesini kolaylaştırır.
- ◆ Karışımın yapışkanlığını arttırır.
- ◆ Düşük karıştırma ısıları sağlayarak, ön vulkanizasyon tehlikesini azaltır.
- ◆ Yüksek oranda dolgu maddeleriyle birlikte kullanıldığında, karışımın maliyetini düşürür.
- ◆ Karışımın fiziksel özelliklerinde değişiklikler meydana getirir (sertlik, uzama, elastikiyet ve düşük sıcaklık özellikleri). Karışımdaki yumuşatıcı oranı arttıkça; karışımın sertliği azalır, viskozite düşer, uzama oranı artar ve kopma ve yırtılma dayanımı azalır.

Yumuşatıcılardan, elastomerle uyuşma, düşük uçuculuk, vulkanizasyon sistemi ile karışma yapmama, düşük ayrışma, yani yağ ve yakıt dayanımı arttırma, kirlilik yapmama ve zehirli olmama özellikleri istenir [7]. Polimerlere eklenen plastikleştirici miktarı istenen etkiye bağlı olarak değişir. Polimer ergiyiğinin işlenebilirliğini iyileştirmek için az miktarda plastikleştirici ilavesi yeterlidir. Ürünün özelliklerini özel maksatlarla tamamen dönüştürmek için fazla miktarda katkı yapılır. Plastikleştirilmemiş polivinil klorür (PVC-U) pencere profilleri gibi uygulamalarda kullanılır. Plastikleştirici ilavesiyle otomobil iç döşemeleri, kablo izolasyonu ve PVC döşeme malzemeleri gibi alanlar elde edilir [30]. Kauçuğa etkileri yönünden yumuşatıcılar iki grup halinde olurlar. Birinci grupta bulunanlar, kimyasal etkiye sahiptirler, karışım sırasında kauçuğa kimyasal olarak etki ederler. Kauçuk karışımının viskozitesinin düşmesine neden olurlar. Bu grup bileşiklere peptizörler denir. Kauçuk içinde çok az veya hiç çözünmeyen yumuşatıcılar ise ikinci grubu oluştururlar. Bunlar, kauçuk molekülleri arasında kaydırıcı görevi görürler. Karışımın viskozitesini değiştirmeden, işlenmesini kolaylaştırırlar. Mineral yağlar, parafin, bu gruptan bileşiklerdir. Fiziksel yumuşatıcılar olarak adlandırılır [10].

Mineral Yağlar: Birçok kauçuk türü ile uyum sağlaması nedeniyle ve ucuz olduğu için en çok kullanılan yumuşatıcı maddelerdir. Petrol esaslı maddeler olan mineral yağlar, aromatik, naftenik, parafinik hidrokarbonların karışımı halindedirler. Karışımında bu hidrokarbonların hangisinin oranı en fazla ise, yağ o hidrokarbonun özelliğini taşır. Yağın özellikleri, kullanılan kauçuğun cinsi için çok önemlidir. Yağ, kauçuk ile uyum içinde olmalıdır. Polar yapıdaki yumuşatıcı, polar yapıdaki bir kauçuk ile polar olmayan yumuşatıcı ise, yine polar olmayan kauçuk ile kullanılmalıdır [10].

Hayvansal ve Bitkisel Yağlar: İşlem kolaylaştırıcı olarak yağ asitleri kullanılır. Stearik, oleik ve palmitik asitler bunlara örnektir. Reçetelerde az miktarda kullanıldığında vulkanizasyon aktivatörü olarak görev yapar ve reaksiyonu hızlandırır. Fazla miktarda kullanıldıklarında yumuşatma etkisi yaparlar. Stearik asit en çok kullanılanıdır. Stearik asidin iki ayrı fonksiyonu vardır. Uzun, düz zincirli parafinik molekülleri, kaydırıcı özellik verirler. Moleküldeki asit grupları ise, polar özellik gösterirler ve kimyasal reaksiyon verirler. Bu nedenle stearik asit, hem aktif

pigment ıslatıcı ve hem de çinko oksit veya bazik hızlandırıcılar ile reaksiyona girerek aktivatör görevi yapar [10].

Sentetik Yumuşatıcılar: Bu gruptaki maddeler, sentetik organik bileşiklerdir. Ftalik asit esterleri, fosforik asit esterleri, klorlu parafin ve tiyoeterler yumuşatıcı olarak kullanılırlar. Bunlardan başka, polimerik reçineler (kumaron reçineleri), petrol reçineleri, fenolik reçineler sayılabilir. Alifatik ve aromatik reçineler aynı zamanda vulkanizasyon öncesi yani çiğ yapışmayı arttırmaları. Bunun yanında viskoziteyi düşürürler, dolguların hızlı dağılımını sağlarlar ve düşük karıştırma sıcaklığı sağlarlar [10].

1.4.3. Koruyucu-Yaşlanma Önleyici Maddeler (Antioksidanlar)

Tüm elastomer malzemeler zamanla bozulmaya uğrarlar. Yapılarına bağlı olarak bu bozulma zincir ayrılması, çapraz bağlanma ya da oksijen içeren fonksiyonel grup oluşumudur [31]. Bu bozulma yaşlanma olarak adlandırılır. Yaşlanma ozon, oksijen, sıcaklık ya da mekanik gerilim katalizli bir serbest radikal zincir reaksiyonudur [32]. Yaşlanma, fiziksel ve mekanik özelliklerde değişmeye yol açar. Polimerdeki doymamışlık oranı arttıkça, yaşlanmaya karşı hassasiyet de artar. Çünkü çift bağlar, oksijen, ozon ve diğer reaktif maddelere karşı hassastırlar. Oksijen polimer bağlarının parçalanmasına neden olur. Ayrıca, kükürt ile reaksiyonu devam ederek sertleşmeye sebep olurlar. Sentetik kauçuklarda polimerizasyonun devamı veya moleküller arası çapraz bağlanma, sertleşmeye ve kırılabilirliğe yol açabilir. Yüksek sıcaklık, oksijensiz ortamlarda bile çeşitli bozulmalara yol açabilir. Mesela, çapraz bağların termik olarak parçalanması, moleküller arası ve moleküllerin kendi içinde çapraz bağlanması veya çapraz bağların yer değiştirmesi gibi. Güneş ışığı oksijenin etkisini arttırmaları ve okside olmuş kauçuktan oluşan bir film oluştururlar. Bu tabaka, geliş güzel doğrultuda, birbiriyle birleşen oluklardan oluşur [1].

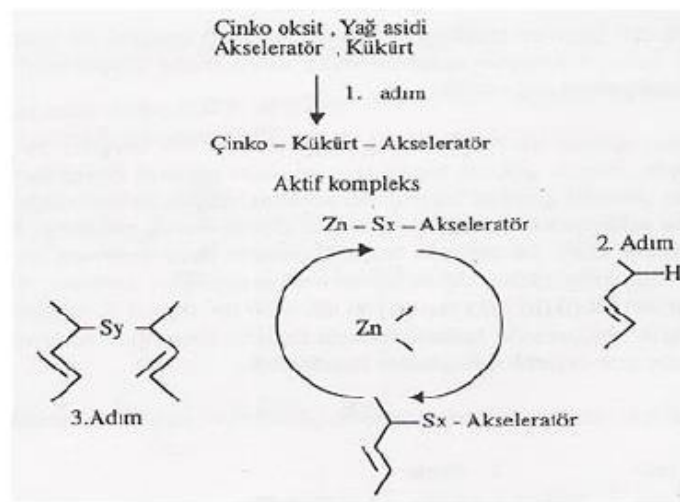
1.4.4. Vulkanizasyon Kimyasalları

Kauçuk veya elastomerik madde genellikle çapraz bağlayıcı ajanlar, hızlandırıcılar, aktivatörler ve geciktiricilerden oluşan vulkanizasyon sistemi kullanılarak üretilir. Vulkanizasyon sisteminin bileşimi vulkanize edilmiş maddenin ve çapraz bağlanma prosesinin özelliklerini belirler [33].

◆ Aktivatörler

Aktivator, hızlandırıcı ve kükürt arasında bağ kurulmasını sağlayan maddelerdir [10]. Aktivatorler vulkanizasyon ajanları ile birlikte, vulkanizasyon hızını arttırarak çapraz bağlanma süresini azaltır [34]. Aktivatorler doğal kauçuğa CaO, MgO, PbO, ZnO gibi metal oksitlerle takviye etmek veya boyamak isteğiyle, tesadüfen bulunmuştur. Aktivatorler karışım içindeki pişiricileri aktif hale getirmek için kullanılır. Günümüzde en çok kullanılan çinko oksittir. Metal oksitler dışında, stearik asit de aktivator olarak kullanılmaktadır [14]. Aktivator grubu olan yağ asitleri çinko oksitler ile birlikte kullanılmalıdır. Çünkü yağ asidi olan stearik asit çinko oksiti çözmektedir. Aktivatorler, kükürt halkasını açarak polisülfid iyonları oluştururlar. Polisülfid iyonlarının oluşumu vulkanizasyon oranını arttırır fakat vulkanizasyon etkinliğinde az etkilidir. Çinko-hızlandırıcı-yağ asidi komplekslerini oluşturan aktivatorler, bu oluşan kompleks kauçuk sülfirizasyonun, polisülfür çapraz bağlarının disülfid ve monosülfid bağlarının oluşumundan ve vulkanizasyon veriminin artmasından sorumludurlar [10].

Çinko oksit: Kauçuk karışımına katılma oranı genellikle 2 - 10 phr arasındadır. Genellikle 5 phr oranında kullanılır ve yüksek derecede aktive etme özelliğine sahiptir. Çinko oksidin görevi, kauçukta çözünürlüğünü arttırmaktır. Şekil 1.14.'de Çinko oksitin vulkanizasyon sistemindeki aktifliği gösterilmiştir [1]



Şekil 1.14. Çinko oksitin vulkanizasyon sistemindeki aktifliği [1]

◆ Vulkanizasyon Ajanları

Vulkanizasyon ajanları polimer zincirleri arasında çapraz bağları meydana getirir [34]. En fazla kullanılan kükürttür ve sekizli halkalı yapıda element şeklinde bulunur. 8 tane S atomu, birbirlerine belli bir enerji ile bağlıdır. Bu enerjinin üzerinde bir etki ile bu bağ kırılabilir. Kauçuğun uzun polimer zincirleri vulkanizasyon sırasında kükürt köprüleri yardımı ile bir birleriyle çapraz bağlanırlar [10].

◆ Hızlandırıcılar (Akseleratörler)

Kükürt yardımıyla polimer zincirleri arasında oluşan çapraz bağlanmayı hızlandırmada kullanılırlar [10]. Hızlandırıcılar, aktivatörler ile kimyasal bileşikler oluşturup, vulkanizasyon hızını arttırarak ve son ürün özelliklerini iyileştirerek sisteme yarar sağlar [34]. Çeşitli hızlandırıcılar, kauçuk karışımlarına değişik pişmeye başlama (skorç) ve pişme karakterleri ve vulkanize olmuş parçalara da değişik fiziksel ve yaşlanma özellikleri kazandırır. Belli başlı hızlandırıcıların vulkanizasyon hızına göre sınıflandırmaları aşağıdaki şekildedir [14].

- ◆ Yavaş hızlandırıcılar: Aldehit-amin
- ◆ Orta hız hızlandırıcıları: Guanidin
- ◆ Yarı - ultra hızlandırıcılar: Tiazol-sülfenamidler
- ◆ Ultra hızlandırıcılar: Tiuramlar, ditiokarbamatlar, ksantatlar

Bugün en yaygın olan hızlandırıcılar asidik tip olanlardır. Mekraptobenzotiazol (MBT) ve ondan elde edilen hızlandırıcılar, düşük miktarlarda tiuram ve ditiokarbamatlarla takviye edilerek genel kauçuk işlerinde geniş olarak kullanılırlar. Sülfenamidler merkaptobenzotiazolden daha emniyetlidir ve ilk "gecikmeli hareket hızlandırıcısı" olarak dikkate alınmalıdırlar. Bu tip hızlandırıcılar difenilguanidin veya tiuramların ilavesiyle takviye edilebilirler. Tetrametil tiuram disülfid, tiuram gruplarının en popüler olanıdır ve tiazol tiplerini takviye edici ikincil akseleratör olarak veya iyi ısı dayanımı, düşük kalıcı deformasyon elde etmek için düşük oranla kükürt pişmelerinde birincil hızlandırıcı olarak kullanılır. Ditiokarbamat serisinin en önemli üyesi ise çinko dietil ditiokarbamattır. Bu hızlandırıcı, tiuramlarla veya birincil hızlandırıcılarla (MBT gibi) kullanılarak butil kauçuk, EPDM ve diğer genel maksatlı kauçuklar için çok etkin akseleratör sistemleri oluşturur [14]. Elastomerlerin

cinsine ve istenilen performans özelliklerine göre hızlandırıcı ve diğer kimyasalların seçimi yapılabilir [10].

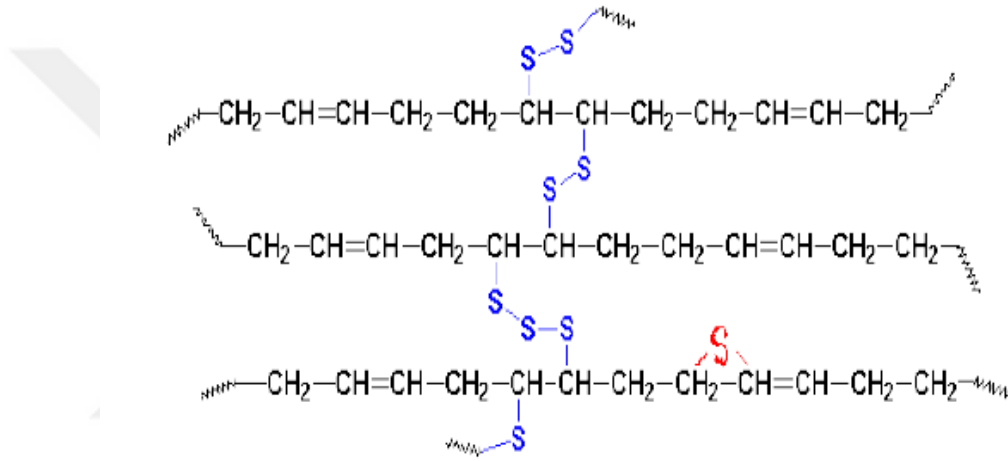
1.4.5. Vulkanizasyon

Vulkanizasyon, uzun kauçuk zincirlerinin çapraz bağlanarak üç boyutlu bir elastik yapı oluşturmasıdır. Vulkanizasyon, kükürt veya peroksit ile yapılır [35]. Charles Goodyear 1939 yılında vulkanizasyonu keşfetmiştir. Doğal kauçuğu kükürt ile vulkanize ederek, soğukta kırılğan olmayan sıcakta ise yapışkan olmayan bir maddeye dönüştüğünü gözlemlemiştir. 1843 yılında Hancock ise bu çalışmaları ilerleterek İngiliz kükürt vulkanizasyonunun patentini almıştır [36]. Kükürt, polimerlerin karbon atomları arasındaki çapraz bağ köprülerini sağlamaktadır. Köprünün kurulabilmesi için, köprünün uçlarının bağlanacağı uygun yerlerin olması gerekir ve her bir noktada karbon atomları vardır. Uzayda karbon atomlarının dört kolu vardır. İki kolu polimerdeki komşu karbon atomuna, diğer iki kolu ya başka atomlara ya da polimerin yan kollarındaki komşu atomlara bağlı olabilir. Bir diğer şık, bu kollardan birinin komşu karbon atomu ile ikinci bir bağ kurmasıdır. Karbon atomları arasındaki tek kollu bağ, doymuşluk; çift kollu bağ, doymamışlık durumunu ifade eder. Vulkanizasyon reaksiyonu, çift kollu; yani, doymamış C atomları üzerinde olur. Köprü başları bu karbon atomlarıdır. İkinci bağ, birincisinden daha zayıftır ve kopabilir. Kopmaya hazır hale gelen bu bağların azlığı ve çokluğu, vulkanizasyon kabiliyetini gösterir. Polimerdeki bu bağları koparabilecek, bu noktalara kendisini bağlayacak ve köprüler kurabilecek maddelere ihtiyaç vardır. Vulkanizasyon için kullanılan en önemli madde kükürttür. Kükürt, mono-sülfidik veya poli-sülfidik yapıda çapraz bağlar oluşturabilir. Mono- yapı tek kükürt atomundan oluşan bir bağı, poli- yapı ise birden fazla sayıdaki kükürt atomundan oluşan bir bağı tanımlar. Kükürt molekülü sekiz atomlu (S₈) halka şeklindedir.



Şekil 1.15. Kükürt atomu, kükürt halkası ve uçları açık kükürt molekülü [1]

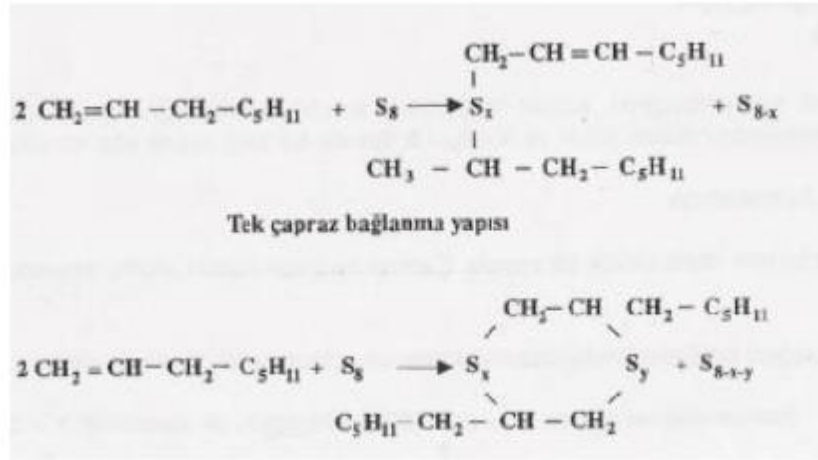
Kükürt atomu, Kükürt halkası, Uçları açılmış kükürt molekülü vulkanizasyon işlemi sırasında, bu enerjinin üzerinde bir etki oluşur ve bağ kırılması meydana gelir. Halka şekli bozularak, düz bir zincir yapısı oluşur. Kükürt aktif hale gelir. Uçları açık ve aktif kükürt atomları doymamış (=C=) bağlarını kırarak bir enerjiye sahiptir. Kükürt zinciri kırılan doymamış bağın boşalan C atomuna bağlanır; zincirin diğer ucundaki aktif kükürt, başka veya komşu polimerdeki uygun bir karbon atomuna bağlanırsa köprü kurulur. Köprüdeki kükürt atomu birden fazla olabilir (S_x) [1]. Kauçuk polimerine transfer olan kükürdün bir çoğu, çok atomlu kükürt köprüleri oluşturarak polimer zincirlerini birbirine çapraz bağlar.



Şekil 1.16. Polimer zincirlerinde kükürt köprülerinin oluşumu [1]

Ancak bazı kükürtler ise köprü oluşturmadan sadece polimer zincirlerine bağlanırlar. Bu son duruma sülfürizasyon denilir. Sülfürizasyon, vulkanizasyon için işlevsizdir; üstelik kolay oksidasyona sebep olduğu için de zararlıdır. Bir kükürt köprüsündeki kükürt sayısı arttıkça belirleyen önemli bir parametredir [1].

◆ Vulkanizasyonun Mekanizması



Çapraz bağ yoğunluğu lastiğin sağlamlığını belirleyen en önemli parametredir. Polimer zincirlerini bağlayan çapraz bağların sayısı arttıkça ortaya çıkan yapı daha sağlam olduğu için sertlik, kopma, yırtılma gibi değerler hızla yükselir. Çapraz bağ yoğunluğu arttıkça lastik sertleşir fakat esnekliğini kaybeder; uzaması azalır, modülüsü yükselir. Çapraz bağ yoğunluğu çok yükselen lastik sonunda esnekliğini tamamen kaybederek ebonitleşir. Bu nedenle lastik ürünleri seyrek çapraz bağlar ile bağlanmış ürünler olarak tanımlanır. Vulkanizasyon ile oluşturulan çapraz bağlar ne sağlamlık zaafi yaratacak kadar az ne de esneklik kaybettirecek kadar çok olmamalıdır. Genel olarak vulkanizasyon, kükürt ile polimer zincirleri arasında oluşan çapraz bağlanma reaksiyonu olarak bilinir ve R-S_x-R tipinde bir bağ yapısı söz konusudur.

R= Kauçuk hidrokarbon,

x= Bir veya birden daha büyük bir sayıdır. Çapraz bağdaki kükürt atomu sayısını belirtir. Ortalama x değeri, kullanılan hızlandırıcının tipine ve miktarına bağlı olarak değişir.

C-SX-C : Konvansiyonel sistem veya polisülfür vulkanizasyon sistemidir. X>2

C-S-S-C : Yarı etkili vulkanizasyon sistemi (semi-EV), disülfür çapraz bağlanma şeklindedir.

C-S-C : Etkili vulkanizasyon sistemi (EV), düşük kükürt ile veya kükürt olmaksızın kükürt vericilerle sağlanan, mono sülfür veya disülfür çapraz bağlanma şeklidir.

C-C : Peroksitle yapılan vulkanizasyon sistemidir. Karbon-karbon çapraz bağlanma şeklidir.

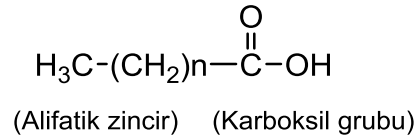
Bağ Tipi	Bağ Enerjisi (kcal/mol)
-C -SX -C	<64
-C -S - S - C	64
-C - S - C	68
-C - C	84

Şekil 1.17. Bağ tiplerinin bağ enerjileri [1]

Kalıcı deformasyon, baskı altında kalıcı deformasyon, ısı stabilitesi, reversiyon dayanımı gibi özelliklerin elde edildiği en iyi sonuçlar (C-C) veya (C-S-C) şeklinde, kısa çapraz bağlanmalar yoluyla sağlanır. Kopma mukavemeti, aşınma dayanımı, yorulmaya karşı dayanım gibi özelliklerinse alındığı en iyi sonuçlar (C-Sx - C) şeklinde uzun çapraz bağlanmalar sonucunda elde edilir [1].

1.5. Yağlar

Yağı meydana getiren iki öge bulunmaktadır. Bunlardan birincisi gliseroldür. Gliserol bütün yağ bitkilerinde, İkincisi yağ asitleridir. Yağ asitleri, birbirinden farklı yağ bitkilerinde farklı türde bir kompozisyonda bulunmaktadır [37]. İçerdikleri yağ asitleri kompozisyonu bu yağların kullanım alanlarını belirlemektedir. Yağ asidi, yapısında karboksil grubu (-COOH) taşıyan düz bir hidrokarbon zinciri olup, yağın en önemli ögesidir [38,39].



Şekil 1.18. Bir yağ asidinin genel formülü

1.5.1. Yağ Asitlerinin Sınıflandırılması

Doğada hayvansal ve bitkisel olarak buluna yağ asitleri genelde alifatik yapıda düz bir zincire sahip karboksilik asitler olup, doymuş (saturated fatty acids) ve doymamış (unsaturated fatty acids) yağ asitleri olmak üzere 2 şekilde gruplandırılır.

Doymuş Yağ Asitleri: Karbon-karbon (-C-C) bağları tek bağdan oluşan yağ asitleri, doymuş yağ asitleri olarak adlandırılırlar. Genel formülleri R-COOH olarak gösterilir [40].

Doymamış Yağ Asitleri: Karbon zinciri üzerinde çeşitli konumlarda, karbon-karbon arasında bir veya daha fazla kovalent çift bağ içeren yağ asitleri doymamış yağ asitleri olarak adlandırılır [38]. Doymamış yağ asitleri doymuş yağ asitlerine göre daha reaktif özellik gösterir, bunun nedeni yapılarında çift bağlar bulundurmasıdır. Yağ asidi zincirindeki çift bağ sayısı arttıkça reaktivite de artar [38].

Tekli Doymamış Yağ Asitleri: Yapılarında bir çift bağ içeren yağ asitleri tekli doymamış (monounsaturated) yağ asitleri olarak adlandırılır. Palmitoleik asit (C16:1) ile oleik asittir (C18:1) tekli doymamış yağ asitlerinin en önemlileridir. [39].

Çoklu Doymamış Yağ Asitleri: Birden fazla çift bağ içeren yağ asitleri çoklu doymamış (polyunsaturated) yağ asitleri olarak adlandırılır. Çoklu doymamış yağ asitlerinin en önemlileri; Linoleik (C18:2), linolenik (C18:3), araşhidonik (C20:4), eikosapentaenoik (C22:5) ve dokosaheksaenoik (C22:6) asitlerdir [38].

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Berna Boşnak (2010), EPDM kauçuk hamurunun mekanik özelliklerinde meydana gelen değişimleri incelemiştir. Bunun için kauçuk üretiminde hammaddelerin banburide karışım sıralarının değiştirilmesiyle elde edilen hamurun yanı sıra orijinal EPDM hamuruna MDF tozu, PE, hurda tozu ve kanola yağı ilaveleriyle numuneler hazırlanarak, kopma gerilmesi, uzama, sertlik, yoğunluk ve aşınma deneyleri yapmıştır. Banburide hammaddelerin sırasını ve karışım sürelerini değiştirerek 3 hamur üzerine çalışmıştır. Bu hamurların karışım sıraları ve süreleri çizelge 2.1’de verilmiştir. 3 ayrı hamurun testlerini yaparak farklı mekanik özellikler elde etmiştir. Testlerin sonuçları çizelge 2.2’ de gösterilmiştir [41].



Çizelge 2.1. Hammaddelerin katılma sırası ve banburide karışım Süreleri [41]

	Katılma sırası	Karıştırma süresi
1. Hamur	EPDM	2 dk
	FEF (1/2)	
	Zn	2 dk
	Parafinik yağ (1/3)	
	FEF (1/2)	
	Parafinik yağ (2/3)	
	Kalsit	4 dk
	Stearin	
	PEG 4000	
	BW 42	
2. Hamur	FEF (1/2)	
	Parafinik yağ (2/3)	
	Kalsit	2 dk
	Stearin	
	PEG 4000	
	BW 42	
3. Hamur	EPDM	
	FEF (1/2)	6 dk
	Zn	
	Parafinik yağ (1/3)	
	EPDM	
	FEF	
	Parafinik yağ	
	Zn	8 dk
	Kalsit	
	Stearin	
PEG 4000		
BW 42		

Çizelge 2.2. Banburide karıştırma sırasının değiştirilmesi sonucu elde edilen test sonuçları [41]

Deneyleyler	1. Hamur	2. Hamur	3. Hamur
Kopma gerilmesi (N/mm ²)	8,09	7,15	7,62
Uzama (%)	375	421	421
Sertlik (Shore A)	71	64	68
Yoğunluk (g/cm ³)	1,2215	1,1897	1,2084
Aşınma	79	81	80

Banburide karışım sıraları ve sürelerinin değiştirilmesi komponentlerin birbirleri ile etkileşimlerini farklılaştırdığından nihai ürünün mekanik özelliklerinde değişimlere neden olduğunu açıklamıştır. Banburide bu işlemi yaptıktan sonra orijinal EPDM hamuruna MDF tozu, PE tozu, %10 ve %20 hurda tozu ilaveleriyle yeni hamurlar elde etmiştir. Bu hamurlara sertlik, kopma gerilmesi, uzama, yoğunluk ve aşınma testleri uygulamıştır. Test sonuçları çizelge 2.3.'de gösterilmiştir [41].

Çizelge 2.3. Orijinal EPDM hamuruna MDF tozu, PE, hurda tozu ilavesi ile elde edilen sonuçlar [41]

Deneyleyler	Orijinal Hamur	%10 MDF Tozu İlaveli	%10 PE İlaveli	%10 Hurda Tozu İlaveli	%20 Hurda Tozu İlaveli
Kopma gerilmesi (N/mm ²)	9,45	5,24	5,59	4,59	4,01
Uzama (%)	430	192	257	245	258
Sertlik (Shore A)	60	72	73	67	65
Yoğunluk(gr/cm ³)	1,2118	1,2389	1,2302	1,2963	1,2132
Aşınma	60	95	77	82	85

Genel olarak bakıldığında yapılan ilavelerin mekanik özellikleri olumsuz yönde etkilediği görülmektedir. Ancak uygulama alanına göre kopma gerilmesi ve uzama değerlerinin öngörülen toleranslar dahilinde olması koşulunda yüksek sertlik istenen durumlarda, bu katkıların ilavesi ekonomik bir çözüm olarak kullanılabilir olduğunu ifade etmiştir [41].

Neşe Ergüler (2011), nitril ve kloropren kauçuklarının kullanıldığı bu çalışmada fındık yağının değişik oranlarda karışımları hazırlanarak plastikleştirici etkisi incelemiştir. Bu plastikleştirici etkinin kauçuk karışımının fiziksel özelliklerdeki değişimlere yansımalarını gözlemlemiştir. Ham fındık yağı ve epoksitli fındık yağı kullanmıştır. İlk olarak NBR kauçuğa yağları uygulamıştır. Arkasından CR kauçuğa uygulamıştır. Uygulanan testlerin sonuçları çizelge 2.4.'de ve 2.5.'de gösterilmiştir [42].

Çizelge 2.4. NBR formülasyonlarının test sonuçları [42]

Formülasyon	phr	Sertlik (Shore A)	Kopma dayanımı (MPa)	Kopmada uzama (%)	Elastik modül 50 %	Elastik modül 100 %
1 FY	0	76	17,17	212,30	3,02	6,45
2 FY	5	70	12,56	246,40	2,18	4,14
3 FY	10	67	9,72	236,30	2,02	3,62
4 FY	15	64	7,21	296,40	1,85	2,92
2 EFY	5	72	19,31	339,10	2,40	4,89
3 EFY	10	69	17,78	357,40	2,29	4,42
4 EFY	15	60	9,17	314,40	1,44	2,39

Fındık yağının plastikleştirici olarak kullanıldığı 1FY - 4FY arası formülasyonlarda uzama değerleri artan plastikleştirici oranıyla birlikte hafifçe artarken, kopma ve sertlik değerleri de hafifçe azalmaktadır. Ayrıca 1FY - 4FY arasındaki formülasyonların elastik modülleri beklenildiği gibi artan plastikleştirici oranıyla birlikte azalma göstermiştir. Epoksitli fındık yağının plastikleştirici olarak kullanıldığı 2EFY - 4EFY arası formülasyonlarda da benzer bulgular elde etmiştir. Burada epoksit gruplarının karbon yüzeyindeki polar gruplarla etkileşime girerek bir nevi çapraz bağlanma olayına karıştığı, çapraz bağ yoğunluğunu arttırdığı görülmektedir. Bunun doğal sonucu olarak da kopma değerlerinde bir yükselme görülmektedir. Kabul edilebilir mekanik değerler göz önüne alındığında her iki yağda da 15 phr'a kadar plastikleştirici olarak kullanımı olduğunu ifade etmiştir [42].

Çizelge 2.5. CR formülasyonlarının test sonuçları [42]

Formülasyon	phr	Sertlik (Shore A)	Kopma Dayanımı	Kopmada uzama (%)	Elastik modül 50 %	Elastik modül 100 %	Viskozite
1 FY	0	75	17,542	168,20	3,84	8,72	72,3
2 FY	10	60	14,78	261,4	1,674	3,32	66,2
3 FY	20	65	14,053	267,2	1,646	3,12	45,7
4 FY	30	50	12,382	262,0	1,257	2,51	25,2
5 FY	40	45	14,657	345,9	0,946	1,84	10,14
6 FY	50	37	13,693	379,7	0,831	1,58	4,52
2 EFY	10	62	13,326	272,1	1,580	3,16	64,5
3 EFY	20	57	14,047	310,8	1,458	2,8	44,4
4 EFY	30	51	8,425	312,9	1,018	1,90	37,4
5 EFY	40	40	7,771	341,2	0,734	1,35	22,4
6 EFY	50	35	5,043	331,8	0,521	0,91	15,8

CR kauçuk hamuru formülasyonlarında plastikleştirici olarak eklenen fındık yağının göstermiş olduğu viskozite değeri, hiç kullanılmayan 1FY formülasyonuna göre 2FY ile 6FY arasında olan formülasyonlarda değerlerin azaldığı görülmüştür. Aynı şekilde plastikleştirici olarak epoksitli yağın kullanılmış olduğu 2EFY - 6EFY arasındaki karışım hamurlarında viskozite giderek düşmüştür. CR kauçuk hamurlarında kabul edilebilir mekanik değerler göz önüne alındığında fındık yağının 50 phr'a kadar, epoksitli fındık yağının ise 30 phr'a kadar plastikleştirici olarak kullanımını ifade etmiştir [42].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Cihazlar

Shoremetre: Sertlik deneyinde kullanılan shoremetre Sundoo markadır. Okuma duyarlılığı ± 0.5 ve 0-100 Shore arası sertlikleri okumada kullanılır.

Tensometre: GLK3000-T5 marka Tensometre (Kopma Mukavemeti ve Kopma-Uzama Test Cihazı) kullanılmıştır.

Yoğunluk Kiti: MH-300DR markalı olup, yoğunluk ölçmede kullanılmıştır.

Etüv: Haida International marka olup, kalıcı deformasyon testlerinde kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

- ◆ EPDM Suprene 512 F (Etilen-propilen dien monomer (EPDM) kauçuk; dien monomer: etilen nor boren (ENB), etilen oranı: %60, ENB oranı : %5,5)
- ◆ C-siyahı (Yaroslavl FEF N 550)
- ◆ Bitkisel Yağ (Zeytin Yağı, Soya Yağı, Ayçiçek Yağı, Mısır Yağı, Pamuk Yağı, Kanola Yağı)
- ◆ Aktif çinko oksit (Brüggeman)
- ◆ Stearik asit (Musim Mass)
- ◆ Poli etilen glikol(PEG 4000) (EOA)
- ◆ Kalsiyum oksit (Kezadol GR) (Kettlitz)
- ◆ N-sikloheksil-2 benzothiazil sülfenamid (CBS) (Deltagran)
- ◆ 2,2-dibenzothiazole disulfide (MBTS) (Deltagran)
- ◆ Tetramethyl thiuram disulfide (TMTD) (Deltagran)
- ◆ Kükürt (Deltagran)

3.3. EPDM Kauçuk Karışımı Hazırlanması

Karışımlar, aşağıda açıklanan formül esas alınarak her bir bitkisel yağ ayrı ayrı hazırlanarak açık karıştırıcıda hazırlandı. 5000 g EPDM (etilen propilen dien) kauçuk 10 dk. açık karıştırıcıdan geçirildi. Ardından 6000 g C-siyahı, 3000 g bitkisel yağ ile birlikte, ezilen kauçuk üzerine ilave edildi. Elde edilen heterojen karışım açık karıştırıcıda homojen olana kadar karıştırıldı. Homojen karışım üzerine aktivatör grubu olan 250 g aktif çinko oksit, 100 g stearik asit, 100 g PEG 4000 (polietilen

glikol) ilave edilerek karıştırma işlemine devam edildi. Akseleratör grubu (pişirici grubu) olan 50 g CBS, 30 g TMTD, 50 g MBTS, 75 g kükürt eklenerek karıştırılma işlemi gerçekleştirildi.

3.4. Test Plakalarının ve Disklerin Hazırlanması

3.4.1. Plakanın Hazırlanması

16 saat dinlenmiş olan hazırlanan karışımdan pres makinasında 2 mm kalınlığında 220 mm x 220 mm boyutunda metal kalıba alınarak 180°C sıcaklıkta, 150 bar basınçta, 1200 saniye süre ile plakalar hazırlandı.

3.4.2. Disklerin Hazırlanması

16 saat dinlenmiş olan hazırlanan karışımdan pres makinasında 6 mm kalınlığında 30 mm çapında olan kalıba alınarak 180°C sıcaklıkta, 150 bar basınçta, 1200 sn süre ile diskler hazırlandı.

3.5. Plaka ve Disklere Uygulanan Testler

3.5.1. Sertlik Testi

6 mm kalınlığında 30 mm çapında olan disk numuneler kullanıldı. Numuneler shoremetre cihazına yerleştirildi ve iğnenin batması için sıkıştırıldı. Sertlik, cihazın ölçme yüzeyi ile numunenin temasından 3 saniye sonra okundu. Test sonucu çizelge 3.1.' de gösterilmiştir.

3.5.2. Kalıcı Deformasyon Testi

6 ± 0.5 mm kalınlığında ve 30 ± 0.5 mm çapında 3'er disk numune kullanıldı. Alınan disklerin kalınlığı ölçülerek not edildi. Bu numuneler basit bir vida-somun sisteminden oluşan sıkıştırma düzeneği ile ara plaka uzunluğu dijital kumpas ile 9.4 mm olacak şekilde ayarlandı. Sıkıştırılan numuneler 70°C'deki etüve konuldu ve 24 saat bekletildi. Bu süre sonunda etüvden çıkarılarak vidalar açıldı. Diskler laboratuvar ortamında 30 ± 3 dk süreyle kondisyonlandıktan sonra tekrar kalınlıkları ölçülerek

not edildi. Elde edilen veriler, aşağıdaki formülde yerine konularak numunelerin kalıcı deformasyonu hesaplandı.

$$C = (L_o - L) / (L_o - L_s)$$

Burada;

C = Kalıcı deformasyon miktarı (%)

L_o = Diskin başlangıç kalınlığı (mm)

L = Diskin son kalınlığı (mm)

L_s = Ara plaka uzunluğu (9.4 mm) (Ara plaka: Sıkıştırma düzeneğinin alt ve üst çelik diskleri arasındaki yüksekliği belirleyen metal parça)

Ölçüm sonuçlarının ortalaması alınarak o deneme için ortalama kalıcı deformasyon hesaplandı. Test sonucu çizelge 3.1.' de gösterilmiştir.

3.5.3. Kopma Mukavemeti ve Kopma-Uzama Testi

2 mm kalınlığında olan plakadan papyon şeklinde 3'er numune hazırlandı. Numuneler sırayla tensometre cihazına yerleştirilerek test edildi. Her bir numunenin kopma mukavemeti ve kopma uzaması kaydedildi. Test sonucu çizelge 3.1.' de gösterilmiştir.

3.5.4. Mooney Viskozite Testi

16 saat dinlenen karışımdan 30 ± 0,3 gr numune alındı. 100°C'de (1+4) dk süre ile mooney test cihazında test edildi. Test sonucu çizelge 3.1.' de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Test sonuçları

	Ayçiçek	Mısır	Zeytin	Kanola	Pamuk	Soya
Mooney Viskozite (lb-in)	33.31	31.17	32.21	32.52	30.01	33.15
Sertlik (shA)	53	52	53	52	51	53
Kalıcı Deformasyon (%)	34.03	35.21	34.16	36.01	37.12	35.10
Kopma Dayanımı (MPa)	6.22	6.15	6.24	6.18	6.23	6.20
Kopma Uzama (%)	314.5	315.9	314.4	318.1	319.4	317.4

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmasında EPDM (etilen propilen dien monomer) bazlı kauçuk karışımlarında kullanılan parafenik yağ yerine aynı oranda altı farklı bitkisel yağ kullanılmıştır. Sertlik, kopma mukavemeti ve kopma-uzama, yoğunluk, kalıcı deformasyon ve mooney viskozite özelliklerinde meydana gelen değişimler incelenmiştir.

4.1. Karışım Hazırlama

Karıştırmanın amacı, kauçuk karışımına ilâve edilen bütün katkı maddelerinin homojen bir kütle haline gelmesini sağlamaktır. İlave edilen bütün bileşenlerin en az değişiklikle kauçuk karışımını oluşturması gerekmektedir. Tozların düzenli bir şekilde dağılımı sağlanmalıdır. Kauçuk hamuru bileşenleri birbirleri içerisinde homojen olarak dağılması için uygun sistemlerle etkili bir karıştırma yapılır. En yaygın olarak kullanılan karıştırıcılar silindir (açık) ve banburi (kapalı) tipindeki karıştırıcılardır. Bu çalışmada silindir karıştırıcı kullanılmıştır.

4.1.1. Silindir (açık) karıştırıcılar

Silindir karıştırıcılar, kauçuk sanayinde kullanılan en eski tip karıştırma makineleridir. Silindir karıştırıcılar birbirine doğru dönen, paralel iki silindirden oluşur. Silindirler karıştırma sırasında ayrıca ısıtılırlar ve dönme hızları genelde aynıdır. Elde edilecek ürün kalınlığına göre silindirler arasındaki aralık ayarlanır ve ham kauçuk iki silindir arasına beslenir. Kauçuk, silindirlerin birkaç turundan sonra düz bir bant şeklinde silindirlerden birisi etrafında toplanır. Genelde hızlı dönen veya daha sıcak olan silindir etrafında hamur sarılır. Silindir karıştırıcılar az miktardaki karışımları hazırlamak için uygundur.

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

homojen olmayan pürüzlü bir karışım oluşmuştur. Bitkisel yağ EPDM kauçuk ile çapraz bağ kuramadığı için pürüzlü heterojen karışım oluşturmuştur. Elde edilen pürüzlü karışımın standartlara uygun olup olmadığı ayrıca mekanik testler yapılarak incelenmiştir.



Şekil 4.1. Silindir (açık) karıştırıcı

4.2. Test Sonuçları

4.2.1. Money Viskozite Testi

16 saat dinlenen karışımdan 30 ± 0.3 gr numune alındı. 100°C 'de (1+4) dk süre ile mooney test cihazında test edildi. Test sonucu çizelge 4.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Mooney viskozite

Çizelge 4.1. Mooney viskozite test sonucu

	Parafinik	Ayçiçek	Mısır	Zeytin	Kanola	Pamuk	Soya
Mooney Viskozite (lb-in)	42.13	33.31	31.17	32.21	32.52	30.01	33.15

Mooney viskozite ham kauçukları tanımlamada kullanılmaktadır. Mooney viskozite değerini, polimerdeki etilen ve dien monomer oranı ve molekül ağırlığı gibi parametreler etkiler. Dien monomer oranı yüksek olan kauçukların mooney viskozitesi yüksek, etilen oranı yüksek olan kauçukların mooney viskozitesi düşüktür. Buna ek olarak karışıma ilave edilen dolgu maddelerinin türleri ve oranı da viskozite değerlerini değiştirir. Genel olarak yumuşak hamurların viskozitesi düşük, sert hamurların viskozitesi yüksektir.

EPDM kauçuk karışımında, parafinik yağ ve bitkisel yağların mooney viskozite sonuçları çizelge 4.1’de verilmiştir. Parafinik yağın mooney viskozitesinin 42.13 lb-in olduğu, bitkisel yağların mooney viskozitesinin ise 30.01 - 33.31 lb-in arasında değiştiği görülmüştür. Sonuçlar karşılaştırıldığında parafinik yağın mooney viskozitesinin yüksek, bitkisel yağların mooney viskozitesinin düşük olduğu görülmüştür. Yukarıda da belirttiğimiz gibi yumuşak hamurların viskozitesi düşük, sert hamurların viskozitesi yüksektir. Buradan bitkisel yağ kullanılarak yapılan EPDM karışımının yumuşak olduğu görülmüştür.

4.2.2. Kalıcı Deformasyon Testi

6 ± 0.5 mm kalınlığında ve 30 ± 0.5 mm çapında 3'er disk numune kullanıldı. Alınan disklerin kalınlığı ölçülerek not edildi. Bu numuneler basit bir vida-somun sisteminden oluşan sıkıştırma düzeneği ile ara plaka uzunluğu dijital kumpas ile 9.4 mm olacak şekilde ayarlandı. Sıkıştırılan numuneler 70°C 'deki etüve konuldu ve 24 saat bekletildi. Bu süre sonunda etüvden çıkarılarak vidalar açıldı. Diskler laboratuvar ortamında 30 ± 3 dk. süreyle kondisyonlandıktan sonra tekrar kalınlıkları ölçülerek not edildi. Elde edilen veriler, aşağıdaki formülde yerine konularak numunelerin kalıcı deformasyonu hesaplandı.

$$C = (L_0 - L) / (L_0 - L_s)$$

Burada;

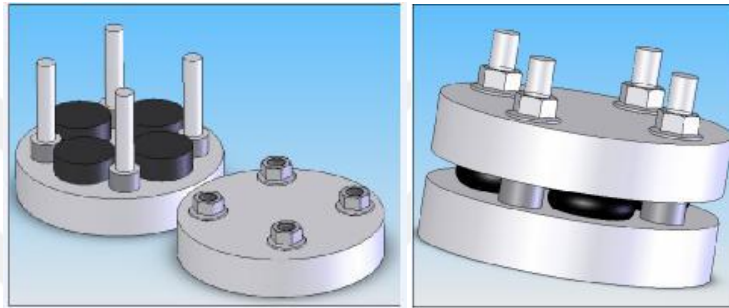
C = Kalıcı deformasyon miktarı (%)

L₀ = Diskin başlangıç kalınlığı (mm)

L = Diskin son kalınlığı (mm)

L_s = Ara plaka uzunluğu (9.4 mm) (Ara plaka: Sıkıştırma düzeneğinin alt ve üst çelik diskleri arasındaki yüksekliği belirleyen metal parça)

Ölçüm sonuçlarının ortalaması alınarak o deneme için ortalama kalıcı deformasyon hesaplandı. Test sonucu çizelge 4.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Kalıcı deformasyon sıkıştırma düzeneği

Çizelge 4.2. Kalıcı deformasyon test sonucu

	Parafinik	Ayçiçek	Mısır	Zeytin	Kanola	Pamuk	Soya
Kalıcı							
Deformasyon	15.13	34.03	35.21	34.16	36.01	37.12	35.10
(%)							

Kalıcı deformasyon; belli bir sıcaklık, basınç ve süre sonunda elastomer malzemede meydana gelen kalıcı şekil bozukluğudur. Elastomer malzemenin sızdırmazlık özelliği kalıcı deformasyon testi ile belirlenir ve oldukça önemlidir. Basınç altında tutulan lastiklerde fiziksel ve kimyasal özelliklerinde bazı değişiklikler meydana gelir. Bundan dolayı basınç kaldırıldıktan sonra eski haline dönmesi mümkün olmaz. Bu ezilme, uygulanan basınca ve zamana bağlı olduğu kadar, basıncın ve sıcaklığın düşürülme sürelerine de bağlıdır. Yüksek sıcaklıklarda kimyasal değişiklikler önem kazanır ve bundan dolayı kalıcı ezilme için ölçümler numuneler oda sıcaklığına getirildikten sonra yapılabilir. Düşük sıcaklıklarda ise değişiklikler, cam sertleşmesi

veya kristallenme meydana gelir ve sıcaklığın yükseltilmesiyle bu etkiler tersine döneceğinden bütün ölçümlerin deney sıcaklığında yapılması gerekir.

EPDM kauçuk karışımlarında kullanılan parafenik yağ ve bitkisel yağlarla yapılan kauçukların kalıcı deformasyon test sonuçları çizelge 4.2’de verilmiştir. Endüstriyel kullanım için kalıcı deformasyon sonuçları TS 4595 standardına göre belirlenmiştir. Standarda göre kalıcı deformasyon maksimum %20’dir. Çizelge 4.2’deki test sonuçlarına bakıldığında parafenik yağın kalıcı deformasyon sonucu %15.13, bitkisel yağların kalıcı deformasyon sonucu %34.03 - %36.01 arasında olduğu görülmüştür. Parafenik yağın kalıcı deformasyonun düşük, bitkisel yağların kalıcı deformasyonları yüksek olduğu görülmüştür. TS 4595 standardına göre parafenik yağın bu şartları sağladığı, bitkisel yağların bu standarda uygun olmadığı görülmüştür. Buradan bitkisel yağlarla yapılan EPDM karışımın endüstriyel kullanım için uygun olmadığı anlaşılmaktadır.

4.2.3. Sertlik Testi

6 mm kalınlığında 30 mm çapında olan disk numuneler kullanıldı. Numuneler Shoremetre cihazına yerleştirildi ve iğnenin batması için sıkıştırıldı. Sertlik, cihazın ölçme yüzeyi ile numunenin temasından 3 saniye sonra okundu. Test sonucu çizelge 4.3.’de gösterilmiştir.



Şekil 4.4. Shoremetre

Çizelge 4.3. Sertlik test sonucu

	Parafinik	Ayçiçek	Mısır	Zeytin	Kanola	Pamuk	Soya
Sertlik (shA)	65	53	52	53	52	51	53

Kauçuk malzemenin sertliği, genel anlamda onun, metal bir çubuk, bilye veya iğnenin batmasına karşı gösterdiği direncin ölçümüdür. Sertlik, istenilen özelliklere ve kullanıma göre ayarlanır. Reçetede dolgu maddeleri olan karbon siyahı ve yağ miktarları istenilen sertlikte kauçuk karışımları hazırlamak için ayarlanır.

EPDM kauçuk karışımların sertliklerinin tayini TS 1324 standardına göre yapılmıştır ve 65 ± 5 shA'dır. Parafinik yağ ve bitkisel yağlarla yapılan EPDM kauçuk karışımların sonuçları çizelge 4.3'de verilmiştir. Parafinik yağ kullanılarak yapılan karışımın sertliği 65 shA, bitkisel yağ ile yapılan karışımın sonuçları 51 - 53 shA olduğu görülmüştür. Reçete 65 shA sertliğe göre yapılmıştır. Ancak bitkisel yağ ile yapılan karışımların 65 shA sertlikten düşük olduğu görülmüştür.

4.2.4. Kopma Mukavemeti ve Kopma-Uzama Testi

2 mm kalınlığında olan plakadan papyon şeklinde 3'er numune hazırlandı. Numuneler sırayla tensometre cihazına yerleştirilerek test edildi. Her bir numunenin kopma mukavemeti ve kopma uzaması kaydedildi. Test sonucu çizelge 4.4.' de gösterilmiştir.



Şekil 4.5. Tensometre

Çizelge 4.4. Kopma mukavemeti ve kopma-uzama test sonucu

	Parafinik	Ayçiçek	Mısır	Zeytin	Kanola	Pamuk	Soya
Kopma Dayanımı (MPa)	9.57	6.22	6.15	6.24	6.18	6.23	6.20
Kopma Uzama (%)	454.5	314.5	315.9	314.4	318.1	319.4	317.4

Kopma mukavemeti, kopma anında kauçuğa uygulanan kuvvettir. Kauçuğun kopmaya karşı dayanımını gösterir. Kopma dayanımı mega pascal (MPa) olarak ifade edilir. Kauçuk endüstrisinde kopma mukavemetinin 9 MPa'ın altında olmaması istenir. Kopma uzaması ise; kopma anında, kauçuğun ilk boyuna oranla uzama miktarıdır. Yüzde (%) uzama cinsinden ifade edilir. Kauçuk endüstrisinde kopma uzamanın minimum %300 olması istenir. Bu test vulkanizasyon hızı ve vulkanize olmasını sağlayan bileşenleri, bileşenlerin hamur üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla uygulanmaktadır. İmalat şartlarındaki değişikliklere duyarlıdır ve vulkanizasyon hatalarını, kötü dağılımı ve karışımdaki yabancı maddeleri ortaya çıkarabilir. Yine aynı şekilde kopma mukavemeti ve kopma-uzama testleri, yağ ve kimyasal ürünlerin etkisini tespit etmek amacıyla uygulanmaktadır. Az oranda bir bozulma bile, kopma mukavemetinde ve kopma-uzama özelliklerinde önemli değişikliklere neden olmaktadır.

EPDM kauçuk karışımlarına iki tür test uygulanmıştır. Kopma mukavemeti ve kopma-uzama testleridir. Kopma mukavemeti ve kopma uzama TS 1967 standardına göre belirlenmiştir. İlk olarak kopma mukavemeti test sonuçlarını karşılaştırdığımızda TS 1967 standardına göre kopma mukavemetinin 9 MPa'dan düşük olmaması gerekmektedir. EPDM kauçuk karışımlarında kullanılan parafenik ve bitkisel yağların kopma mukavemeti sonuçları çizelge 4.4'de verilmiştir. Bu sonuçlardan parafinik yağın kopma mukavemeti 9.57 MPa, bitkisel yağların kopma mukavemeti 6.15 - 6.24 MPa arasında değiştiği görülmüştür (Çizelge 4.4). Parafinik yağın kopma mukavemeti yüksek, bitkisel yağların kopma mukavemetinin düşük olduğu saptanmıştır. Bitkisel yağların kopma mukavemetleri standardın altında olmasından dolayı endüstride kullanıma uygun değildir.

İkinci testimiz olan kopma-uzama test sonuçlarına bakıldığında parafenik yağın kopma-uzama sonucu %454.5, bitkisel yağların kopma-uzamaları %314.4 - 319.4 olduğu görülmüştür. TS 1967 standardına göre kopma-uzama miktarı %300'den düşük olmamalıdır. Bitkisel yağ ile yapılan EPDM kauçuk karışımları bu standardı sağlamıştır. Ancak kopma mukavemetleri düşük olmasından dolayı endüstride kullanımı uygun değildir.



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

EPDM kauçuk karışımında ayçiçek yağı, mısır yağı, zeytin yağı, kanola yağı, pamuk yağı ve soya yağı kullanılarak sertlik, yoğunluk, kalıcı deformasyon, çekme-kopma ve mooney testleri yapılmıştır.

- ♦ Mooney viskozite testi karışımın akışkanlığını belirler. Karışımın viskozitesi ne kadar düşükse karışım o kadar akışkandır. Viskozite yüksek ise karışım serttir. Ayçiçek yağı 33.31 lb-in, mısır yağı 31.17 lb-in, zeytin yağı 32.21 lb-in, kanola yağı 32.52 lb-in, pamuk yağı 30.01 lb-in, soya yağı 33.15 lb-in viskozitedir. Sonuçlardan karışımın akışkan olduğu ortaya çıkmıştır.
- ♦ Sertlik testi, karışımın sertliğini belirler. Karışımın sertliği kullanım yerlerine göre belirlenir. Ayçiçek yağı 53 shA, mısır yağı 52 shA, zeytin yağı 53 shA, kanola yağı 52 shA, pamuk yağı 51 shA, soya yağı 53 shA sertliktedirler.
- ♦ Kalıcı deformasyon testinde karışımdaki deforme olma oranı ortaya çıkar. Ayçiçek yağı %34.03, mısır yağı %35.21, zeytin yağı %34.16, kanola yağı %36.01, pamuk yağı %37.12, soya yağı %35.10 oranında deformasyon olmuşlardır.
- ♦ Kopma dayanımı, kopma anında ölçülen kuvvetin başlangıçtaki kesitine oranıdır. Ayçiçek yağı 6.22 MPa, mısır yağı 6.15 MPa, zeytin yağı 6.24 MPa, kanola yağı 6.18 MPa, pamuk yağı 6.23 MPa, soya yağı 6.20 MPa kopma dayanımı göstermişlerdir.
- ♦ Kopma uzama, kopma anında ölçülen uzunluk değişiminin başlangıçtaki uzunluğa oranıdır. Ayçiçek yağı %314.5, mısır yağı %315.9, zeytin yağı %314.4, kanola yağı % 318.1, pamuk yağı %319.4, soya yağı %317.4 kopma uzamaları göstermişlerdir.

Sonuçlar tek tek incelenerek TS standartlarına uymadıkları elde edilen sonuçlardan görülmektedir. Kullanılan bitkisel yağların parafenik yağa göre maliyeti yüksek olmasından dolayı endüstride kullanımı uygun olmadığı anlaşılmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Savran, H.Ö., Elastomer teknolojisi 1, Kauçuk Derneği Yayınları, İstanbul, 19-73, 2001.
- [2] Vahapoğlu, V., Kauçuk türü malzemeler I. Doğal Kauçuk, C.B.Ü. Fen Bil. Dergisi, 3.(1), 57-70, 2007.
- [3] Başbudak, S.M., Isıyla oluşan plastikler termosetler, Plastik ve Ambalaj Teknolojisi Dergisi, 66, Mart 1997.
- [4] Smith, L.P., The language of rubber, Butterworth Heinemann, London, 1993.
- [5] Saçak, M., Polimer teknolojisi, Gazi kitapevi, Ankara, Ağustos 2005.
- [6] Vahapoğlu, V., Kauçuk türü malzemelerin enelastik özelliklerinin deneysel olarak incelenmesi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Trabzon, 2006.
- [7] Soyubol, B., Elastomerlerin statik ve dinamik özelliklerinin incelenmesi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Bursa, 2006.
- [8] Mc Kenna, G.B., Waldron Jr., W.K., Horkay, F., Elastomer seal compatibility, evaluation of alternative In-Flight fire suppressants for full-scale testing in simulated aircraft engine nacelles and Dry Bays. Section 8., 729-763, 1994.
- [9] Savran, H.Ö., Elastomer teknolojisi 2, Kauçuk Derneği Yayınları, İstanbul, 93- 116-131-154, 2002.
- [10] Öztürk, E., Farklı kauçuk karışımlarının vulkanizasyonuna hızlandırıcıların etkisi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya, 2008.
- [11] Vahapoğlu, V., Kauçuk türü malzemeler II. sentetik kauçuk, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen ve Mühendislik Dergisi, 9(1),Kahramanmaraş, 2006b.
- [12] Zhao, Q., Li, X., Gao, J. ve Jia, Z., Degradation evaluation of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) rubber in artificial weathering environment by principal component analysis, materials letters, 63, 116-117, 2008.

- [13] Vahapoğlu, V., Kauçuk türü malzemelerin inelastik özelliklerinin deneysel olarak incelenmesi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü , Doktora Tezi, Trabzon, 2006a.
- [14] DPT, Kauçuk ürünleri sanayii özel ihtisas komisyonu raporu, Devlet Planlama Teşkilatı, 2001a.
- [15] Schweitzer, P. A., Corrosion of polymers and elastomers, Corrosion Engineering Handbook, CRC Press, New York, 2006.
- [16] Taşdem, R.M., Nitril kauçuk (NBR), Plastik ve Ambalaj Teknolojisi Dergisi, 54-59, Ocak 1992.
- [17] Kauffman, G.B., Seymour, R.B., Elastomers II. synthetic rubber. Journal of Chemical Education, 68(3), 217-220, 1991.
- [18] Anonim, Encyclopedia of science and technology, vol. 11, Mc-Graw Hill, New York, 634-647, 1961.
- [19] Kısacık, F., İki komponentli kauçuk hortum, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli, 2006.
- [20] Loyd, D.G., Rubber chemicals as a means of making polymers work, plastics and rubber, 1(4), 1976.
- [21] Nichetti, D., Determination of mechanical properties of silica compounds using a curing kinetic model, European Polymer Journal, 40, 2401-2405, 2004.
- [22] Park, S. ve Cho, K., Filler-Elastomer interactions: influence of silane couplin agent on crosslink density and thermal stability of silica/rubber composites, journal of colloid and interface science, 267, 86-91, 2003.
- [23] Mostafa, A., Abduel-Kasem, A., Bayoumi, M.R. ve El-Sebaie, M.G., The influence of CB loading on thermal aging resistance of SBR and NBR rubber compounds under different aging temperature, materials and design, 30, 791-795, 2008a.
- [24] Arroyo, M., Lopez-Manchado, M.A. ve Herrero, B., Organo-montmorillonite as substitute of carbon black in natural rubber compounds, polymer, 44, 2447-2453, 2003.
- [25] Park, S., Seo, M., ve Nah, C., Influence of surface characteristics of carbon blacks on cure and mechanical behaviours of rubber matrix compoundings, journal of colloid and interface science, 291, 229-235, 2005.

- [26] Edge, M., Allen, N.S., Gonzalez-Sanchez, R., Liauw, M.C., Read, S.J., ve Whitehouse, R.B., The influence of cure and carbon black on the high temperature oxidation of natural rubber I. correlation of physico-chemical changes, polymer degradation and stability, 64, 197-205, 1998.
- [27] Semaan, M.E., Quarles, C.A. ve Nikiel, Leszek, Carbon black and silica as reinforcers of rubber polymers: doppler broadening spectroscopy results, polymer degradation and stability, 75, 259-266, 2001.
- [28] Metais, J., Notions sur les caoutchoucs, Modyn Yayınları, Nantes, 1998.
- [29] Dasgupta, S., Agrawal, S.L., Bandyopadhyay, S., Charakraborty, S., Mukhopadhyay, R., Malkani, R. K. ve Ameta, S.C., Characterisation of eco-friendly processing aids for rubber compound: part II , polymer testing, 27, 277-283, 2007.
- [30] Wadey, B.L., Plasticizers, encyclopedia of polymer science and technology, volume 3, John Wiley & Sons, 2005.
- [31] Encyclopedia in polymer science and technology, vol. 14. New York, Interscience, 29, 1970.
- [32] Fredric, R.E., Science and technology of rubber. New York, Academic Press, 292, 1978.
- [33] Tonpheng, B. ve Andersson, O., Crosslinking, Thermal properties and relaxation behaviour of polyisoprene under high-pressure, European Polymer Journal, 44, 2865-2873, 2008.
- [34] EPA, Profile of the rubber and plastics industry, 2nd edition, EPA office of compliance sector notebook project, Washington, 2005.
- [35] Coran, A.Y., Vulcanization internal technical review, monsanto chemical company, 1988.
- [36] Shaw, D., People who made it possible, European Rubber Journal, 25, June 1989.
- [37] Baydar, H., Bitkilerde yağ sentezi, kalitesi ve kaliteyi artırmada ıslahın önemi, Ekin Dergisi, 11, 50-57, 2000.
- [38] Nas, S., Gökalp, Y.H., Ünsal, M., Bitkisel yağ teknolojisi. Pamukkale Üniversitesi Mimarlık Fakültesi Matbaası, Pamukkale, 322, 2001.
- [39] Kayahan, M., Yağ kimyası, ODTÜ Yayıncılık, 2003.

- [40] Yamık, H., Dizel motorlarında alternatif yakıt olarak yağ esterlerinin kullanılma imkanlarının araştırılması, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara, 2002.
- [41] Boşnak, B., Kauçuktan yarı mamül üretim teknolojileri, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 2010.
- [42] Ergüler, N., Kauçuk karışımlarında bitkisel yağların plastikleştirici etkisinin incelenmesi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya, 2011.



ÖZGEÇMİŞ

- 1. Adı Soyadı** :Sabiha SARIASLAN
2. Doğum Tarihi :18.09.1990
3. Ünvanı :Kimyager
4. Öğrenim Durumu :

Derece	Bölüm	Üniversite	Bitirme Yılı
Lisans	Kimya	Kafkas Üniversitesi	2013
Yüksek Lisans	Kimya	Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi	2017

- 5. İş Tecrübesi** :

Görev Unvanı	Görev Yeri	Yıl
Kimyager	Akoni Kimya A.Ş.	2014-2015
Kimyager	Golday Kauçuk San. ve Tic. Ltd. Şti.	2015-2016