



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



YÜKSEK LİSANS TEZİ

FLUOROKARBON ELASTOMER ESASLI
KARIŞIMLARININ GÜÇ AKTARIM SİSTEMLERİNDE
KULLANIMININ İNCELENMESİ

EBRU YILMAZ

DANIŞMAN
DOÇ. DR. SERKAN EMİK

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYASAL TEKNOLOJİLER PROGRAMI

İSTANBUL-2019

Bu alışma 12.06.2019 Tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Programı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

TEZ JÜRİSİ



Doç. Dr. Serkan EMİK
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Gülten GÜRDAĞ
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Aysel Figen KANTÜRK
Yıldız Teknik Üniversitesi
Kimya Metalurji Fakültesi



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

ÖNSÖZ

Lisans eğitimimden 12 yıl sonra çıktığım bu yolda yaşadığım zorlukları aşmamda bana yardımcı olan, tez yazım sürecinde bana anlayış gösteren, öğrencisi olduğum için gurur duyduğum değerli danışman hocam Doç. Dr. Serkan Emik'e bana duyduğu güven için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Profesyonel iş hayatımda üzerinde çalıştığım projelerim ile lisansüstü eğitimimi paralel yürütmeme olanak sağlayan, tüm imkanlarından faydalandığım, üretim hatlarını kullandığım, deneysel çalışmalarımın tamamını gerçekleştirdiğim ve üyesi olduğum SKT Yedek Parça ve Makina San. ve Tic. A.S. ailesinin değerli yöneticilerine ve çalışanlarına teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışmamda büyük emeği olan değerli çalışma arkadaşım Cansu Ünver ve triboloji testlerinin gerçekleştirilmesinde desteğini esirgemeyen çalışma arkadaşım Semih Ceyhan'a teşekkür ederim.

Bilgi ve tecrübesiyle beni aydınlatan değerli hocam Dr. Kılıçaslan Noyan Bayraktar'a çalışmalarımda verdiği destek ve yardımları için teşekkür ederim.

Beni tüm yaşamım boyunca destekleyen, motive eden çok sevgili annem, babam ve kardeşlerim başta olmak üzere tüm aileme teşekkür ve sevgilerimi sunarım.

Haziran 2019

Ebru YILMAZ

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ	vii
TABLO LİSTESİ.....	xi
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xiii
ÖZET	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR.....	3
2.1. FLOROKARBON ELASTOMERLERİN DOĞASI VE MONOMERLERİ.....	3
2.1.1. VDF	5
2.1.2. TFE	5
2.1.3. HFP	5
2.1.4. PMVE	5
2.1.5. Olefinler: Etilen ve Propilen.....	6
2.1.6. Çapraz Bağ Noktası (Cure Site) Monomerler	6
2.2. FLOROKARBON ELASTOMERLERİN MONOMER BİLEŞİMLERİ (KOMPOZİSYONLARI) VE ÖZELLİKLERİ.....	7
2.3. FLOROKARBON ELASTOMERLERİN BAŞLICA KULLANIM ALANLARI	12
2.4. FLOROKARBON ELASTOMERLERİN TARİHÇESİ	14
2.5. FLOROKARBON ELASTOMERLERDE KÜRLENME.....	16
2.5.1. Diamin Kürlenme	17
2.5.2. Bisfenol Kürlenme.....	19
2.5.3. Peroksit Kürlenme	23
2.6. FLOROKARBON ELASTOMERLERİN GÜÇ AKTARIM SİSTEMLERİNDE KULLANIMI	27
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	33
3.1. TESTLER İÇİN KAUÇUK NUMUNE HAZIRLAMA	33
3.1.1. FKM Kauçuk Karışımı Reçete Tasarımı	33
3.1.1.1. Polimer Özellikleri.....	33

3.1.1.2. Dolgu Özellikleri	34
3.1.1.3. Metal Oksit Özellikleri.....	36
3.1.1.4. Peroksit Pişirici Özellikleri	37
3.1.1.5. Çapraz Bağlayıcı Özellikleri	38
3.1.2. FKM Kauçuk Karışımı Üretimi.....	40
3.1.3. FKM Kauçuk Test Numunesi Üretimi	41
3.2. FKM KAUCUK TEST METOTLARI	43
3.2.1. Sertlik Ölçümü.....	43
3.2.2. Kopma Mukavemeti-Kopma Uzaması-Modulus Testleri	44
3.2.3. Yoğunluk Ölçümü	45
3.2.4. Yırtılma Dayanımı Testi.....	46
3.2.5. Elastikiyet Testi	47
3.2.6. Aşınma Testi.....	48
3.2.7. Kalıcı Deformasyon Testi.....	49
3.2.8. Yağda Yaşlandırma Testi	50
3.2.9. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile Camsı Geçiş Sıcaklığı Analizi.....	52
3.2.10. Termogravimetrik Analiz (TGA)	53
3.2.11. MDR (Moving Die Rheometer) ile Reolojik Özelliklerin Tayini	54
3.1.12. Baskı Altında Gerilim Gevşemesi Testi	57
3.2.13. Triboloji Testi.....	58
4. BULGULAR.....	60
4.1. KARIŞIMLARIN REOLOJİK ÖZELLİKLERİ.....	60
4.2. KARIŞIM VULKANİZATLARININ MEKANİK ÖZELLİKLERİ.....	62
4.3. KARIŞIM VULKANİZATLARININ KALICI DEFORMASYON VE BASKI ALTINDA GERİLİM GEVŞEMESİ VE ÖZELLİKLERİ	69
4.4. KARIŞIM VULKANİZATLARININ YAĞDA YAŞLANMA ÖZELLİKLERİ.....	73
4.5. TERMAL ANALİZ	77
4.6. TRİBOLOJİK ÖZELLİKLER	82
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	87
KAYNAKLAR.....	90
EKLER	93
EK 1. Floreloastomer monomerlerinin özellikleri [4].....	93
ÖZGEÇMİŞ	94

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1: Florokarbon monomerlerinin kimyasal yapısı.....	4
Şekil 2.2: VDF bazlı floroelastomerlerin M15 sıvı direnci ve düşük sıcaklık esnekliği	9
Şekil 2.3: VDF/HFP/TFE monomerlerinin kompozisyonları	10
Şekil 2.4: VDF/HFP/TFE monomerlerinin kompozisyonları	11
Şekil 2.5: VDF/ PMVE /TFE monomerlerinin kompozisyonları	11
Şekil 2.6: O-Ring sızdırmazlık performansının korunması	13
Şekil 2.7: Tipik floroelastomer ürünler	13
Şekil 2.8: Viton floroelastomerlerin gelişim tarihçesi	14
Şekil 2.9: Heksametilendiamin karbamat	17
Şekil 2.10: Diamin aktivasyonu	18
Şekil 2.11: Dehidroflorinasyon	18
Şekil 2.12: Çapraz bağlanma (yer değiştirme tepkimesi)	18
Şekil 2.13: Diaminin reaktivasyonu	19
Şekil 2.14: Bisfenol AF.....	20
Şekil 2.15: Trifenilbenzil-fosfonyum klorür	20
Şekil 2.16: Polimer ile nükleofilik reaksiyon için çözünebilir bisfenol monofosfonyum tuzunun oluşumu	21
Şekil 2.17: FKM polimerinin çözünür baz (bisfenol monofosfonyum) reaksiyonuyla polimer zincirinde dien fonksiyonelliğinin yaratılması (dehidroflorinasyon).....	21
Şekil 2.18: İki polimer zincirinin çapraz bağlanması	22
Şekil 2.19: Kurlenme monomeri içeren bir floroelastomer zinciri	24
Şekil 2.20: 2,5-dimetil- 2,5-Di-(tbutilperoksi) hekzan.....	24
Şekil 2.21: TAIC	24

Şekil 2.22: t-bütoksi radikali oluşumu, metil radikaline ve asetona beta ayrılması ve metil radikaline TAIC'in eklenmesi	25
Şekil 2.23: Polimer zincirinden bromun alınması.....	26
Şekil 2.24: Polimer radikalinin TAIC ile reaksiyonu	26
Şekil 2.25: Oluşan koajanın sağladığı potansiyel 3 bağlanma noktası ile çapraz bağlanmanın sağlanması.....	26
Şekil 2.26: Döner mil keçelerinin dizaynı.....	28
Şekil 2.27: Döner mil keçesi (yağ sızdırmazlık keçesi).....	28
Şekil 2.28: Döner mil keçesi örneği (rotary shaft seals)	28
Şekil 2.29: Döner mil keçeleri için mil çapı x devir grafiği.....	29
Şekil 2.30: Keçe dudağında oluşan kırılma nedeniyle yağ kaçağına sebep olan döner mil keçesi [SKT Yedek Parca ve Makina San. ve Tic. A.S./415219]	30
Şekil 2.31: VDF/HFP/TFE floroelastomer için bisfenol kürlenme reaksiyon başlangıcı.....	31
Şekil 3.1: Açık karıştırıcı.	40
Şekil 3.2: Vulkanizasyon presi.....	41
Şekil 3.3: Vulkanizasyon kalıpları.	42
Şekil 3.4: 2mm'lik plakadan kesme kalıpları.....	42
Şekil 3.5: Madde 3.2'de tanımlanan tüm testler için gerekli numune seti.....	42
Şekil 3.6: Mikro IRHD sistem dijital elektronik test cihazı.....	43
Şekil 3.7: Kopma mukavemeti-kopma uzaması-modulus test numunesi	45
Şekil 3.8: Zwick/Roell Z010 statik malzeme test makinesi	45
Şekil 3.9: Mettler Toledo MS204S/01 analitik denge ve yoğunluk kiti.	46
Şekil 3.10: Ay şeklinde yırtılma numunesi	47
Şekil 3.11: Elastikiyet test cihazı ve çalışma prensibi.	48
Şekil 3.12: Aşınma direnci test cihazı.....	49
Şekil 3.13: Kalıcı deformasyon test aparatı.	50
Şekil 3.14: Yağda yaşlandırma için hazırlanmış test tüpü.	51
Şekil 3.15: Netzsch DSC 214 Polyma.	53

Şekil 3.16: Netzsch TG 209 F1 Libra.	54
Şekil 3.17: Bir salınım için tork sinyalinin bileşenleri.....	55
Şekil 3.18: Alpha Technologies MDR 2000.....	56
Şekil 3.19: Tipik bir vulkanizasyon eğrisi.	56
Şekil 3.20: Elastocon gerilim gevşemesi cihazı.....	58
Şekil 3.21: CETR Tribometre.	59
Şekil 4.1: FKM-01;05 reometre eğrileri.....	60
Şekil 4.2: FKM-06;10 reometre eğrileri.....	61
Şekil 4.3: Karışım vulkanizatlarının IRHD sertlik değerleri.	63
Şekil 4.4: Karışım vulkanizatlarının yoğunluk değerleri.	65
Şekil 4.5: Karışım vulkanizatlarının kopma mukavemeti değerleri.....	65
Şekil 4.6: Karışım vulkanizatlarının kopma uzaması değerleri.	66
Şekil 4.7: Karışım vulkanizatlarının %100 modulus değerleri.	67
Şekil 4.8: Karışım vulkanizatlarının yırtılma direnci değerleri.	67
Şekil 4.9: Karışım vulkanizatlarının elastikiyet değerleri.	68
Şekil 4.10: Karışım vulkanizatlarının aşınma dayanımı indeksi değerleri.	69
Şekil 4.11: Karışım vulkanizatlarının kalıcı deformasyon değerleri.	70
Şekil 4.12: CSR testinde ilk 30 dk'daki kuvvet değişimi.	70
Şekil 4.13: CSR testinde %R (gerilim gevşemesi) değerinin zamana göre değişimi.	72
Şekil 4.14: Karışım vulkanizatlarının yağda yaşlandırma sonrası IRHD sertlik değişimleri.	73
Şekil 4.15: Karışım vulkanizatlarının yağda yaşlandırma sonrası kopma mukavemeti değişimleri.	74
Şekil 4.16: Karışım vulkanizatlarının yağda yaşlandırma sonrası kopma uzaması değişimleri.	74
Şekil 4.17: Karışım vulkanizatlarının yağda yaşlandırma sonrası M100 değişimleri.	75
Şekil 4.18: Karışım vulkanizatlarının yağda yaşlandırma sonrası hacim değişimleri.	76
Şekil 4.19: Yağda yaşlandırma sonrası görsel kontrol.....	76

Şekil 4.20: FKM-01; FKM-05 TGA eğrileri.	78
Şekil 4.21: FKM-06; FKM-10 TGA eğrileri.	80
Şekil 4.22: FKM-02;FKM-05 CoF-Sıcaklık-Zaman Grafiği.	83
Şekil 4.23: FKM-07;FKM-10 CoF-Sıcaklık-Zaman Grafiği.	84
Şekil 4.24: FKM-02; FKM-05 15 N, 1000 rpm, 30 dk triboloji testi sonrası aşınma miktarları.	85
Şekil 4.25: FKM-07; FKM-10 15 N, 1000 rpm, 30 dk triboloji testi sonrası aşınma miktarları.	86



TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Ticari floroelastomerlerin ana monomerleri	4
Tablo 2.2: Ana monomerler tarafından değişen floroelastomer özellikleri.....	8
Tablo 2.3: Chemours marka bazı polimerlerin %VDF, %Flor ve Tg~TR10 özellikleri.....	9
Tablo 2.4: Floroelastomer üreten firmalar.....	16
Tablo 2.5: Peroksit ile kürlenme sırasında oluşan uçucu maddeler.....	27
Tablo 2.6: 160°C 168 saat motor yağında yaşlandırma sonrası %100 modulus değişimi	32
Tablo 3.1: Polimer 1 sertifika bilgileri.	33
Tablo 3.2: Polimer 2 sertifika bilgileri.	34
Tablo 3.3: MT karbon siyahı (N990) sertifika bilgileri.....	34
Tablo 3.4: Kalsiyum metasilikat (CaSiO ₃) sertifika bilgileri.	35
Tablo 3.5: Baryum sülfat (BaSO ₄) sertifika bilgileri.....	35
Tablo 3.6: Kalsine Diatomit (SiO ₂) sertifika bilgileri	36
Tablo 3.7: Çinko Oksit (ZnO) sertifika bilgileri.....	36
Tablo 3.8: Magnezyum oksit (MgO) sertifika bilgileri.	37
Tablo 3.9: Kalsiyum hidroksit (Ca(OH) ₂)sertifika bilgileri.	37
Tablo 3.10: Peroksit pişirici sertifika bilgileri.....	38
Tablo 3.11: Çapraz bağlayıcı sertifika bilgileri.	38
Tablo 3.12: Karışım reçeteleri.	39
Tablo 3.13: Açık karıştırıcı (two-roll mill) özellikleri.....	40
Tablo 3.14: Vulkanizasyon ve post-cure parametreleri.....	41
Tablo 3.15: Kopma mukavemeti-kopma uzaması-modulus test numunesi ölçüleri.....	44
Tablo 3.16: Mobilube LS 85W-90 (SAE 85W-90 API GL-5) özellikleri.....	52

Tablo 4.1: Karışımların 195°C, 6 dakika için reometre sonuçları.....	60
Tablo 4.2: Karışım vulkanizatlarının mekanik özellikleri.....	62
Tablo 4.3: Karışım vulkanizatlarının 200°C, 24 saat sonrası kalıcı deformasyon sonuçları.	69
Tablo 4.4: Karışım vulkanizatlarının 150°C’de, 96 saat, Mobilube LS 85W-90 transmisyon yağında yaşlandırma sonuçları.....	73
Tablo 4.5: Karışım vulkanizatlarının DSC ve TGA sonuçları.	77
Tablo 4.6: Karışım vulkanizatlarının triboloji testi sonrası aşınma ve sürtünme katsayısı sonuçları.	82



SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
cm	: Santimetre
dk	: Dakika
F	: Kuvvet (N)
F₀	: İlk kuvvet (N)
g	: Gram
Hz	: Hertz
J	: Joule
K	: Kelvin
km	: Kilometre
kN	: Kilonewton
L	: Litre
m	: Metre
MH	: Maksimum tork (lbf.in)
ML	: Minimum tork (lbf.in)
ml	: Mililitre
mm	: Milimetre
MPa	: Megapascal
mpg	: Miles per gallon (Galon başına mil)
MU	: Mooney viskozite
M100	: %100 Modulus Değeri (MPa)
N	: Newton
pH	: Asitlik/bazlık derecesini veren ölçü birimi - Power of hydrogen (hidrojenin gücü)
phr	: Parts per hundred rubber (Yüz kısım kauçuk için gerekli madde miktarı)
ppm	: Parts per million (Milyonda bir)
R	: Baskı altında gerilim gevşemesi (%)
rpm	: Revolution per minute (Dakikada devir sayısı)
S'	: Elastik tork
S''	: Viskoz tork
S*	: Kompleks tork

T	: Sıcaklık
tanδ	: Delta açısının tanjantı
Tg	: Camlı geçiş sıcaklığı (°C)
TR10	: Düşük sıcaklık dayanımının göstergesi (°C)
ts2	: Scorch zamanı (dk)
t50	: Maksimum tork değerinin %50'sine ulaşılan zaman (dk)
t90	: Maksimum tork değerinin %90'ına ulaşılan zaman (dk)
t95	: Maksimum tork değerinin %95'ine ulaşılan zaman (dk)
µm	: Mikrometre
Ø	: Çap (mm)
°C	: Derece santigrat
°	: Derece
δ	: Delta
BaSO₄	: Baryum sülfat
CaO	: Kalsiyum oksit
Ca(OH)₂	: Kalsiyum hidroksit
CaSiO₃	: Kalsiyum metasilikat
CF₃	: Triflorometil
CH₂	: Metilen
Cl	: Klor
CO₂	: Karbondioksit
F	: Flor
H	: Hidrojen
HF	: Hidrojen florür
H₂O	: Su
MgF₂	: Magnezyum florür
MgO	: Magnezyum oksit
N	: Nitrojen
O	: Oksijen
R₄P⁺F⁻	: Trifenilbenzilfosfonyum florür
Si	: Silisyum
SiO₂	: Silisyum dioksit
ZnO	: Çinko oksit

Kısaltmalar	Açıklama
ACM	: Poliakrilat kauçuk
ADİ	: Aşınma direnci indeksi
APA	: Advanced polymer architecture (İleri polimer mimarlığı)
API	: American Petroleum Institute (Amerikan Petrol Enstitüsü)
ASTM	: American Society for Testing Materials (Amerikan Test Materyalleri Topluluğu)
BTFB	: 4-bromo-3,3,4,4-tetraflorobuten-1
BTFE	: Bromotrifloroetilen
BTPPC	: Benziltrifenilfosforyum klorür
COF	: Coefficient of friction (Sürtünme katsayısı)
CRI	: Cure rate index (Kür hızı katsayısı)
CSM	: Cure site monomer (Çapraz bağ monomeri)
CSR	: Compression stress relaxation (Baskı altında gerilim gevşemesi)
DIN	: Deutsches Institut für Normung (Alman Standartlar Enstitüsü)
DSC	: Differential scanning calorimeter (Diferansiyel taramalı kalorimetre)
E	: Etilen
EGR	: Exhaust gas recirculation (Egzoz gazı devridaimi)
FKM	: Floroelastomer kauçuk
FMVQ	: Florosilikon kauçuk
FUEL C	: %50 toluen + %50 isooktan
GHG	: Greenhouse gas (Sera gazı)
GL	: Gear lubricant (Dişli yağı)
HFP	: Heksafloropropilen
HMDC	: Heksametilendiamin karbamat
IRHD	: International rubber hardness degree (Uluslararası kauçuk sertlik değeri)
ISO	: International Organization for Standardization (Uluslararası Standart Teşkilatı)
ITFB	: 4-iyot-3,3,4,4-tetraflorobuten-1
KM	: Kopma mukavemeti (MPa)
KU	: Kopma uzaması (%)
LS	: Limited slip (Sınırlı kayma)
MDR	: Moving die rheometer (Hareketli kalıp reometresi)
M15	: %85 fuel C+ %15 metil alkol

NBR	: Nitril kauçuk
NOX	: Azot oksitler
P	: Propilen
PMVE	: Perflorometilvinileter
SAE	: Society of Automotive Engineers International (Amerikan Otomotiv Mühendisleri Birliği)
TAC	: Trietil siyanürat
TAIC	: Trietil izosiyanürat
TFE	: Tetrafloroetilen
TGA	: Termogravimetric analysis (Termogravimetrik analiz)
TMAIC	: Trimetalil izosiyanürat
VDF	: Viniliden florür

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FLUOROKARBON ELASTOMER ESASLI KARIŞIMLARININ GÜÇ AKTARIM SİSTEMLERİNDE KULLANIMININ İNCELENMESİ

Ebru YILMAZ

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Serkan EMİK

Bu çalışmada güç aktarım sistemlerinde sızdırmazlık elemanı olarak görev yapan döner mil keçelerinin üretimi için kullanılacak floroelastomerlerin özellikleri incelenmiştir. Doğru karışım reçetesinin hazırlanabilmesi için floroelastomerleri oluşturan monomerler, bu monomerlerin kombinasyonları ve elde edilen kombinasyonların özellikleri, floroelastomerde kullanılan kür sistemleri, kür sistemlerinin vulkanizat özelliklerine olan etkileri, transmisyon yağlarında kullanılan katkıları ve transmisyon yağlarının floroelastomer ile etkileşiminden doğan sonuçlar hakkında bilgi verilmiştir.

Farklı polimerler, farklı kür sistemleri ve farklı dolgular ile karışım denemeleri yapılmıştır. Elde edilen karışımlardan numuneler hazırlanmış, bu numunelerin reolojik özellikleri, mekanik özellikleri, kalıcı deformasyon ve baskı altında gerilim gevşemesi özellikleri, transmisyon yağında yaşlandırıldıktan sonra değişen özellikleri, DSC ve TGA cihazı ile termal davranışları ve tribolojik özellikleri tanımlanmıştır.

Çalışmalar neticesinden bazı dolguların floroelastomerden üretilen vulkanizatın mekanik özelliklerini değiştirdiği ve tribolojik testler sırasında sıcaklık artışına sebep olduğu, kür sistemi seçiminin yağda yaşlandırma sonrasında mekanik özelliklerin ve gerilim gevşemesi özelliklerinin korunmasında etkin rol oynadığı, bazı pişirici sistemi ve dolgu seçimi eşleşmelerinin TGA ile yapılan çalışmalarda kalıntı miktarlarını değiştirdiği belirlenmiştir.

Haziran 2019, 94 sayfa.

Anahtar kelimeler: Floroelastomer, transmisyron yağı, döner mil keçesi, güç aktarım sistemleri



SUMMARY

M.Sc. THESIS

INVESTIGATION THE USAGE OF FLUOROCARBON ELASTOMER BASED COMPOUNDS IN POWERTRAIN SYSTEMS

Ebru YILMAZ

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Serkan EMİK

In this work, the properties of fluoroelastomers which are used for rotary shaft seals in powertrain systems were investigated. To have the appropriate compound formulation, informative researches for the monomer type included in fluoroelastomers, combination of these monomers and the characteristics of resulting monomer combination, curing systems for fluoroelastomers and the effect of curing systems on fluoroelastomer vulcanizates, the additives in transmission oils and probable results of interaction of fluoroelastomers and transmission oils were given.

Different polymer types, curing systems and filler types were used for compound trials. The rheological, mechanical, compression set and compression stress relaxation properties, the property changes after aging in transmission oil, the thermal properties by DSC and TGA and tribological characteristics were evaluated.

In the light of this thesis, it was observed that some of the fillers affect the mechanical properties of fluoroelastomer vulcanizates and cause temperature rise during the tribological tests. Besides it was seen that the choice of the curing system has an impact on retaining of mechanical properties after aging in an oil and compression stress relaxation property. It has been also reported that some curing agent and filler type combinations give different amount of ash by TGA.

June 2019, 94 pages.

Keywords: Fluoroelastomer, transmission oil, rotary shaft seal, powertrain systems



1. GİRİŞ

Otomotiv endüstrisinin yüksek devirlere çıkmak için geliştirdiği yeni teknolojiler nedeniyle güç aktarım sistemlerinde kullanılan özel formüle edilmiş yağlayıcılar yüksek sıcaklıklara maruz kalır. Bu koşullarda amin bazlı ya da amin oluşumuna sebep olabilecek katkıları içeren özel formüle edilmiş yağlar floreoelastomerden üretilen döner mil keçelerinin performansının zaman içinde azalmasına sebep olur. Keçe yüzeyinde sertleşme ve elastomerik özelliklerde azalma sonucu döner mil keçesi maruz kaldığı yüklerle direnç gösteremez, kırılabilir ve yağ kaçak problemleri oluşur. Bu problemlerin önüne geçebilmek için otomobil üreticileri tarafından tanımlanan yeni koşullara dayanabilecek yeni kauçuk reçeteleri geliştirilerek döner mil keçelerinin gelişen teknolojiye adaptasyonu sağlanır.

Tezin Genel Kısımlar Bölümü'nde floreoelastomerlerin üretiminde kullanılan monomerler, monomerlerin vulkanizata olan etkileri, kombinasyonları ve bu kombinasyonların özellikleri hakkında bilgi verilmiştir. Ayrıca floreoelastomerlerin başlıca kullanım alanları, 1957'den başlayarak günümüze kadar gelen gelişim serüveni ve tüm dünyanın floreoelastomer ihtiyacını karşılayan üreticilerden bahsedilmiştir. Floreoelastomerden üretilen vulkanizattan beklenen özelliklerin sağlanabilmesi için kullanılacak kür sistemleri, kür sistemlerinin avantajları ve dezavantajları belirtilmiştir. Son olarak bu tezin konusu olan güç aktarım sistemlerinde sızdırmazlığı sağlayan, floreoelastomerden üretilmiş döner mil keçelerinin performansında etkili olan transmisyon yağı-sıcaklık-monomer etkileşimleri ve bu etkileşimler sonrasında floreoelastomer özelliklerinde meydana gelen değişiklikler hakkında bilgi verilmiştir.

Malzeme ve Yöntem Bölümü'nde güç aktarım sisteminde çalışacak döner mil keçeleri için 10 farklı karışım reçetesi tasarlanmış, kullanılacak hammaddelerin özellikleri ve karışım hazırlama prosesi ile ilgili bilgiler paylaşılmıştır. Kauçuğun performansını belirleyebilmek için gerekli olan mekanik ve yağda yaşlandırma testleri, testler için gerekli test plakalarının hazırlanması ve test metotları tanımlanmıştır.

Bu çalışmada transmisyon yağlarında çalışacak floreoelastomer özelliklerinin korunmasına katkı sağlayabilecek bazı hammaddeler kauçuk karışımları içinde kullanılarak incelenmiştir. Hammaddelerin aşınma, sürtünme katsayısı, sürtünme sırasında oluşan sıcaklıklar, mekanik özellikler ve yaşlandırma sonrasında kaybedilen özelliklere etkilerini gösteren bulgular

optimum kauçuk reçetesi çalışmaları için kaynak niteliğindedir. Yapılan literatür araştırmalarında transmisyon yağlarında çalışacak döner mil keçeleri için reçete hazırlama konusunda herhangi bir çalışmaya rastlanmamış olması da tez çalışmasının özgün bir değere sahip olmasını sağlamıştır.



2. GENEL KISIMLAR

2.1. FLOROKARBON ELASTOMERLERİN DOĞASI VE MONOMERLERİ

Polimerlerin elastomerik davranış sergileyebilmesi için yaklaşık 0°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, esnek ve uygulanan deformasyon sonrası geri dönebiliyor olması gerekir. Buna göre polimerin camsı geçiş sıcaklığı üzerindeki sıcaklıklarda esasen amorf olması gerekir, böylece stres sonrası malzemenin orijinal haline dönebilmesi için yeterli hareket kabiliyetine sahip olunabilir. Elastomerler, uygulanan stres kalktığında geri dönüşü maksimize edecek ve plastik deformasyonu minimize edecek üç boyutlu ağ formuna sahiptirler. Eğer uygulanan stres kalktığında deformasyon oluşmuş ise geri dönüş için itici güç, zincir bölümlerinin daha yüksek entropi ile daha düzensiz şekilde geri dönüşüne eğilimlidir. Genel olarak florokarbon zincirleri hidrokarbon zincirlerine göre nispeten daha az hareketlidir, bundan dolayı floreoelastomerler daha yavaş geri dönüş verirler ve daha yavaş gerilimden kurtulurlar.

Floroelastomerlerin polimerleri iki ya da daha fazla monomerden oluşur (Şekil 2.1). Bir ya da daha fazla monomer düz zincir segmenti oluşturur, bu segmentler eğer yeterince uzunlarsa kristalize olma eğilimindedirler. Bir monomer eğer büyük yan grup (bulky side group) içeriyorsa söz konusu kristallenme eğilimini kırar ve esasen amorf elastomerler oluşur. Geleneksel florokarbonelastomerler vinil monomerlerinin serbest radikal polimerizasyonu ile elde edilirler.

Düz zincir segment monomerleri;

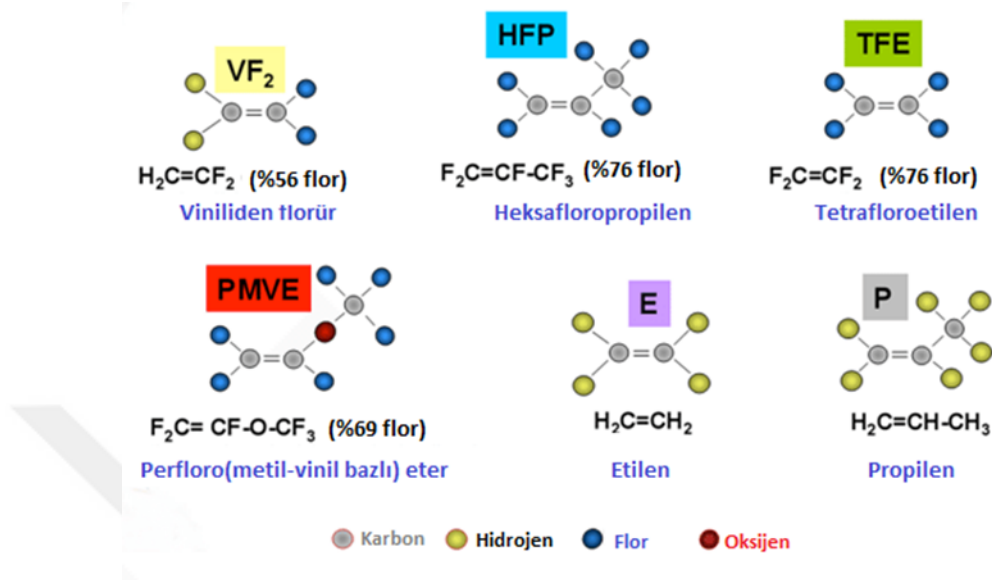
- viniliden florür (vinylidene fluoride, VDF (VF_2), $CH_2=CF_2$),
- tetrafloroetilen (tetrafluoroethylene, TFE, $CF_2=CF_2$)
- etilen (ethylene, E, $CH_2=CH_2$).

Büyük yan grup içeren monomerler;

- heksafloropropilen (hexafluoropropylene, HFP, $CF_2=CF-CF_3$)
- perfloro (metil vinil eter), [(perfluoro(methyl vinyl ether), PMVE, $CF_2=CF-O-CF_3$)]
- propilen (propylene, P, $CH_2=CH-CH_3$).

Florokarbon monomerlerin kombinasyonları ile pratik kullanımda karşılaşılan sıcaklıklarda elastomerik davranış için yeterince düşük camsı geçiş sıcaklıklarına sahip ve büyük ölçüde

amorf yapıda polimerler üretilmektedir. Birkaç ticari ürün grubunda kullanılan monomer kombinasyonları Tablo 2.1’de de gösterilmiştir [1].



Şekil 2.1: Florokarbon monomerlerinin kimyasal yapısı [2].

Tablo 2.1: Ticari floroelastomerlerin ana monomerleri [1]

Büyük Yan Grup İçeren Monomerler	Düz Zincir Segment Monomerleri			Ticari Örnek
	VDF	TFE	E	
HFP	[Grey bar representing VDF, TFE, and E segments]			Viton A-Chemours Viton B-Chemours
PMVE	[Grey bar representing VDF, TFE, and E segments]			Viton GLT-Chemours Viton ETP-Chemours Kalrez
P	[Grey bar representing VDF and TFE segments]			Aflas 100 Aflas 200

Floroelastomerlerde kullanılan monomerlerin yaklaşık yarısını VDF oluşturur. TFE ve HFP floroelastomerlerde diğer ana monomerlerdir. PMVE ise özel floroelastomerler oluşturmak için

kullanılır. Ayrıca az miktarda da olsa bazı çapraz bağ noktası (cure site) monomerlerin ve florlanmış zincir transfer ajanlarının üretiminde de floromonomerler kullanılır. EK-1'de floroelastomer monomerlerinin özellikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

2.1.1. VDF

VDF, ağırlıkça %30-65 oranında, HFP veya TFE monomerleri ile kopolimer oluşturulmasında ve aynı şekilde benzer oranlarda PMVE veya TFE monomerleri ile kopolimer yapımında kullanılır. İyi elastomerik özellikler elde edilmesi için düşük camsı geçiş sıcaklıklarının sağlanmasına katkı yapar. Uzun dizilimli VDF birimleri varsa kristalleşme oluşur ki elastomerlerde bu kristallenme istenmez.

2.1.2. TFE

TFE, VDF içeren floroelastomerlere %30 mol oranına kadar katılır. TFE'nin oransal olarak VDF ile değiştirildiği kopolimerler yüksek oranda flor içerir ve daha iyi sıvı dayanımına sahip olurlar. TFE perfloroelastomerlere ve propilen, etilen gibi olefin içeren floroelastomerlere daha yüksek oranda katılır, bu oran %40-70 moldür.

2.1.3. HFP

HFP kristallenmeye neden olacak monomer dizilimini engellemek için VDF veya TFE monomerleri ile kopolimer oluşturulmasında %15-25 mol oranında kullanılır. HFP camsı geçiş sıcaklığının yükselmesine neden olmasına rağmen amorf elastomerler elde edilmesine olanak sağlar.

2.1.4. PMVE

PMVE, VDF/TFE/PMVE elastomerlerde %17-23 mol oranında düşük camsı geçiş sıcaklığı olan özel floroelastomerler elde etmek için kullanılır. Perfloroelastomerler TFE ile olan kopolimerin içinde %25-40 mol oranında yer alır. E/TFE/PMVE içine katılan %25 mol PMVE makul seviyede düşük sıcaklık karakteristikleri sergileyen amorf polimerler elde edilmesini sağlar. Diğer perfloroelastomerler daha yüksek molekül ağırlıklı perfloro (alkoksialkil vinil eterler) ile yapılırlar.

2.1.5. Olefinler: Etilen ve Propilen

Etilen ve propilen gibi olefin monomerler, alkali dayanımı yüksek floreoelastomerler için kullanılırlar. İyi düşük sıcaklık karakteristikleri gösteren alkali dayanımı yüksek floreoelastomerler elde etmek için, etilen, TFE ve PMVE ile %20-35 mol oranında polimerize edilir. Propilen ise TFE/P kopolimerlerde ve TFE/P/VDF terpolimerlerde %30-50 mol oranında kullanılır.

2.1.6. Çapraz Bağ Noktası (Cure Site) Monomerler

VDF/HFP ve VDF/HFP/TFE gibi ana floreoelastomer grupları, içinde herhangi bir çapraz bağ noktası bulunmasına gerek olmaksızın bisfenol kür sistemi ile kürlenebilirler. Bu polimerlerdeki özel polimer dizilimi çapraz bağlanma için az miktarda çapraz bağ noktası sağlar. Peroksit gibi serbest radikal sistemi ile başlatılan farklı kür sistemlerinde ise daha reaktif çapraz bağ noktası bulunması gerekir, polimer zinciri boyunca düzenli aralıklarla yer alan ya da zincir sonuna eklenmiş iyot ve brom bu görevi yerine getirir. Floreoelastomerin sentezinde, çapraz bağ noktalarını oluşturacak monomerler, yüksek çapraz bağ yoğunluğu elde edebilmek için ana polimer zincir yapısına düzenli bir şekilde bağlanabilecek şekilde toplam monomer miktarının molce %1'i civarında kullanılır. Bu durum yaklaşık 100 monomer birimi aralığında bir çapraz bağ oluşmasını sağlar. Birçok floreoelastomerde ortalama polimerizasyon derecesi 500-2000 monomer birimidir ve her bir zincir ağ yapısına birden çok noktadan bağlanır.

Peroksitle kürlenebilen bazı floreoelastomer aileleri için brom içeren olefinler,

- BTFB, 4-bromo-3,3,4,4-tetraflorobuten-1, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{Br}$
- BTFE, bromotrifloroetilen, $\text{CF}_2=\text{CFBr}$
- 1-bromo-2,2-difloroetilen, $\text{CF}_2=\text{CHBr}$
- Vinil bromür, $\text{CH}_2=\text{CHBr}$
- Perfloroallil bromür, $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2\text{Br}$
- 3,3-difloroallil bromür, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CF}_2\text{Br}$
- 4-bromo-perflorobuten-1, $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{Br}$

şeklinde sıralanabilir.

Bu monomerlerden en fazla kullanılanı BTFE'dir. Polimerizasyon süresince katılmış bromun transfer etkinliğine bağlı olarak aşırı dallanmadan kaçınmak için polimerizasyon koşulları ayarlanarak kontrol altında tutulmalıdır. Diğer monomerlerin çoğu daha düşük dönüşümlerde

katılma eğilimindedirler ya da daha reaktif brom kısımları polimerizasyon sırasında aşırı dallanma ve jel oluşumu eğilimi gösterirler.

Benzer şekilde iyot içeren monomerler (ITFB) daha reaktif iyot içeren kısımların genellikle birçok polimerizasyon koşulunda aşırı dallanma vermesi nedeni ile çok kullanışlı değildir. Bunu engellemek için iyot genellikle iyot içeren transfer ajanları kullanılarak zincirin en sonuna eklenir [3].

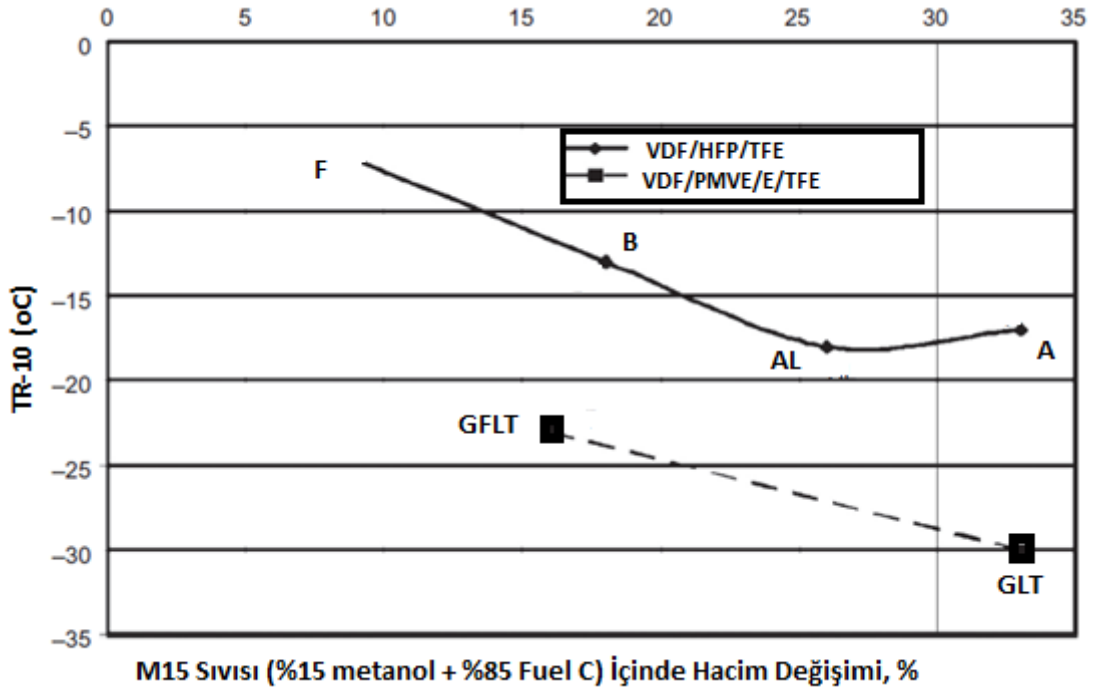
2.2. FLOROKARBON ELASTOMERLERİN MONOMER BİLEŞİMLERİ (KOMPOZİSYONLARI) VE ÖZELLİKLERİ

Floroelastomerlerin kompozisyonları istenen özelliklere göre belirlenmektedir. Kompozisyondan etkilenen en önemli karakteristikler sıvı direnci, yüksek sıcaklıkta kararlılık ve düşük sıcaklık esnekliğidir. İşlenebilirlik ve kürlenme kompozisyon ile değişmektedir. Ana monomerlerin neden olduğu önemli florokarbon elastomer özellikleri Tablo 2.2’de gösterilmektedir. VDF, TFE ve E monomerleri belirli bir zincir uzunluğuna ulaştıklarında nihai polimerin kristalinitesinin artmasına neden olurlar. HFP, PMVE ve P ise kristalliğe engel olur ve amorf polimerler sentezlenebilmesini sağlar. VDF ve PMVE düşük camsı geçiş sıcaklığı elde edilmesini sağlar ve böylece iyi düşük sıcaklık esnekliği elde edilir. Bütün fluoroelastomerler hidrokarbonlara iyi dayanım gösterirler. VDF yarı polardır, özellikle PMVE monomerine komşu olarak yerleştiğinde düşük molekül ağırlıklı polar solventlerde şişme ve alkalilere karşı duyarlılık oluşur. Etilen ve propilen birimleri hidrokarbonlarda şişmeye yol açar fakat polar sıvılara ve bazlara dayanıklılık artar. VDF ve HFP’den oluşan kopolimerler fluoroelastomerlerin en büyük satış grubunu oluşturur. Yüksek oranda kullanılan VDF kristallenmeyi ve düşük oranda kullanılan VDF’de camsı geçiş sıcaklığını artırır, her iki durumda da düşük sıcaklık esnekliği kötüleşir. VDF, HFP ve TFE’nin terpolimeri ile düşük sıcaklık dayanımı özelliklerinde azalma olmadan sıvılara dayanım sağlanabilmektedir. VDF %30’a yakın kullanılarak yüksek flor içerikli (~%71) ve daha iyi sıvı direnci olan terpolimerler üretilebilir. Bunların birçoğu bisfenol kür sistemi ile kürlenmektedir fakat bazı TFE içeren polimerler serbest radikal (peroksit) kür ile kürlenebilmektedirler.

Tablo 2.2: Ana monomerler tarafından değişen floroelastomer özellikleri [4].

Monomer	Formül	Katkı				
		Tg	Kristallik	Dayanım		
				Hidrokarbonla r	Polar Solventler	Bazlar
VDF	CH ₂ =CF ₂	↓	↑	↓	↑	↓
HFP	CF ₂ =CF-CF ₃	↑	↓	↑	↑	-
TFE	CF ₂ =CF ₂	↑	↑	↑	↑	-
PMVE	CF ₂ =CF-O-CF ₃	↓	↓	↑	↑	-
E	CH ₂ =CH ₂	↑	↑	↓	↑	↑
P	CH ₂ =CH-CH ₃	↑	↓	↓	↑	↑

Polimerleşme sırasında küçük bir miktar çapraz bağ noktası eklenmesi peroksitli sistemlerde kürlenmeyi kolaylaştırır. PMVE kullanılan elastomerler HFP içeren polimerlere göre 10-20°C daha düşük sıcaklıklarda kullanılabilirler. Şekil 2.2 VDF/HFP/TFE ve VDF/PMVE/TFE üretilen ve farklı flor oranına sahip vulkanizatların sıvı direncini ve düşük sıcaklık esnekliğini göstermektedir. Bütün bu elastomerler birçok sıvıya dayanıklıdırlar. Fakat bu karşılaştırmada VDF oranı yüksek (F% oranı düşük) polimerlerin (Tablo 2.3) M15 sıvısında (%15 metanol + %85 Fuel C) büyük hacim artışlarına sahip olduğu görülmektedir. TR10 testleri vulkanize olmuş şeritler ile yapılmaktadır, bu değer düşük sıcaklık dayanımının bir göstergesidir. Orta sertlikteki vulkanizatlar için TR10 değeri camsı geçiş sıcaklığına yakındır. TR10 değeri VDF içeriği arttıkça düşer hatta PMVE içeren monomerlerde TR10 değeri daha düşüktür.



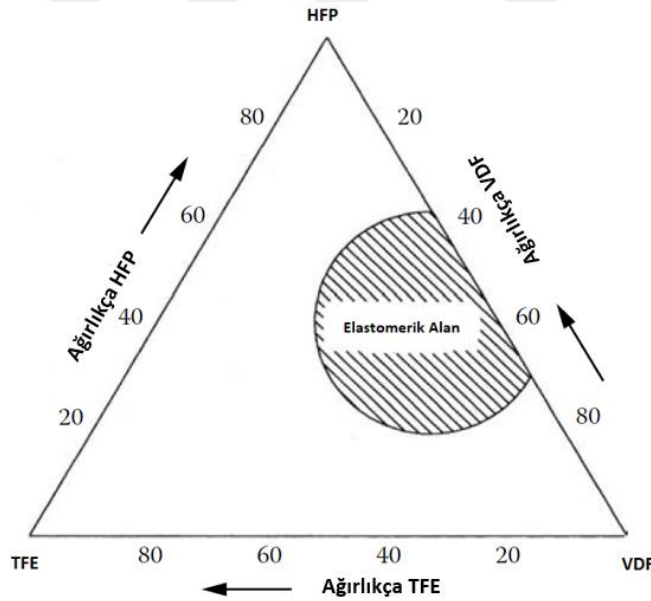
Şekil 2.2: VDF bazlı fluoroelastomerlerin M15 sıvı direnci ve düşük sıcaklık esnekliği [4].

Tablo 2.3: Chemours marka bazı polimerlerin %VDF, %Flor ve T_g -TR10 özellikleri [4].

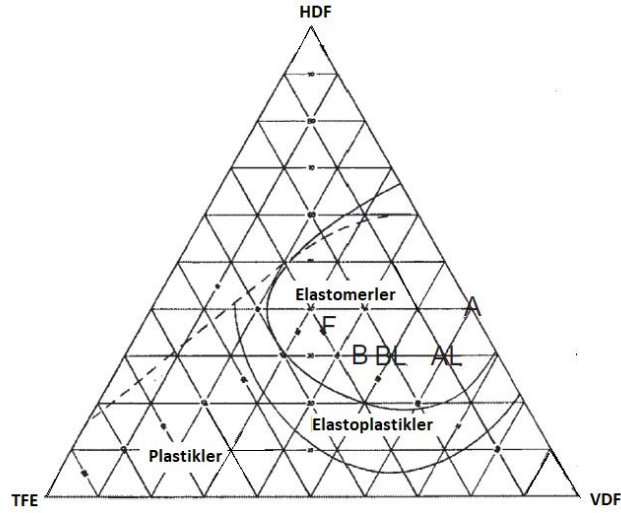
Type	% VDF	% F	T_g (°C)
VDF/HFP			
A	60	66	-18
VDF/HFP/TFE			
AL	60	66	-21
BL	50	68	-18
B	45	69	-13
F	36	70	-8
VDF/PMVE/TFE			
GLT	54	64	-29
GFLT	36	67	-23

VDF/HFP/TFE monomerlerinin olabilecek kompozisyonları Şekil 2.3 ve Şekil 2.4'de gösterilmiştir. Polimerler camsı geçiş sıcaklıkları 20°C'den düşük, kristalin erime noktası 60°C'den düşük ve füzyon ısısı 5 J/g'dan daha düşük ise elastomer olarak tanımlanırlar. Yüksek HFP hedeflendiğinde düşük VDF, yüksek kristallik hedeflendiğinde düşük HFP, yüksek VDF ve TPE kullanmak gerekir. Yüksek miktarda VDF ya da TFE kullanıldığında yüksek kristallik elde edilir, füzyon ısısı 10 J/g'ın ve erime noktası 120°C'nin üzerinde olur ve plastik bölgede

yer alırlar. Şekil 2.3'te gösterilen elastoplastik bölgenin içinde bulunan polimerler 60-120°C'de kristallik erimesi gösterirler. Bunlar oldukça sert polimerlerdir ve elastomere göre yüksek modüle sahiptirler. Elastoplastikler genellikle genel kullanım için yeterli mekanik özelliklere sahip değildirler. Yüksek HFP'nin olduğu işaretlenmemiş alan yüksek Tg ve düşük kristalliğe sahiptir, yüksek HFP'nin düşük polimerizasyon yeteneğinden dolayı pratikte kullanımı yaygın değildir. Ticari polimerlerde yüksek kristallikten kaçınmak için yüksek HFP seçilir fakat düşük sıcaklık esnekliği ve proses karakteristikleri göz önünde bulundurularak HFP oranı mümkün olduğunca düşük tutulur. Bütün bu polimerler çok yönlü bisfenol kürlenme sistemi ile kürlenirler ve iyi proses karakteristikleri ve mükemmel vulkanizat özellikleri verirler. Bu floroelastomerlerin aromatik hidrokarbon, klorlanmış çözücüler, gazolinler, motor yağları ve hidrolik sıvılarda kullanılması önerilir. Yüksek flor içeren türleri alkol içeren sıvılarda kullanılır. Sıcak su, buhar ve asitlere dayanım, peroksit kürlenme ve yüksek flor oranı olan polimerler ile sağlanır. Bu elastomerlerin yüksek seviye hacimsel şişme özelliklerinden dolayı düşük molekül ağırlıklı ketonlar ve esterler ile kullanımı önerilmemektedir. Bu polimerler yüksek sıcaklıkta güçlü bazlardan ve konsantre aminlerden etkilenirler.

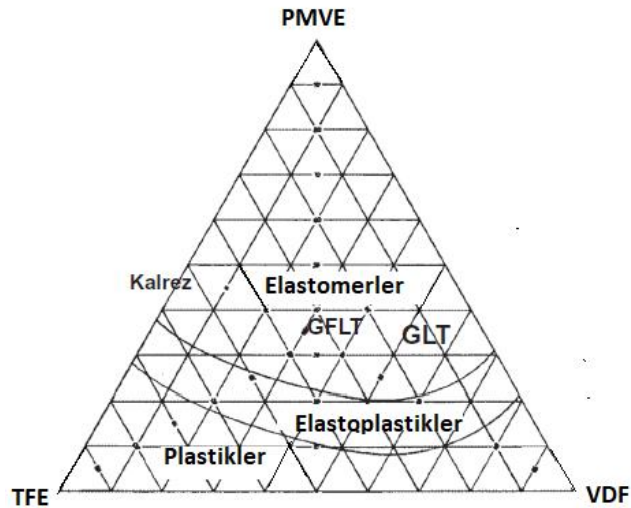


Şekil 2.3: VDF/HFP/TFE monomerlerinin kompozisyonları [5].



Şekil 2.4: VDF/HFP/TFE monomerlerinin kompozisyonları [4].

VDF/PMVE/TFE monomerlerinin olabilecek kompozisyonları Şekil 2.5'te gösterilmiştir. Düşük VDF içeren ya da hiç içermeyen düşük Tg'li polimerlerin amorf yapılarından dolayı bu sistem için elastomerik bölge daha geniştir. VDF içeren Viton GLT ve GFLT üçlü diyagramda gösterilmiş ve Tablo 2.3'te listelenmiştir. Bu terpolimerler bisfenol ile kürlenemezler, düşük miktarda brom ya da iyot çapraz bağ noktası eklendiğinde peroksit ile kürlenebilirler. Sıvı dayanımı özelliği HFP içeren polimerlerdeki gibi VDF oranına bağlıdır. Fakat PMVE içeren polimerler HFP içeren polimerlere göre çok daha düşük Tg değerleri verirler.



Şekil 2.5: VDF/ PMVE /TFE monomerlerinin kompozisyonları [4].

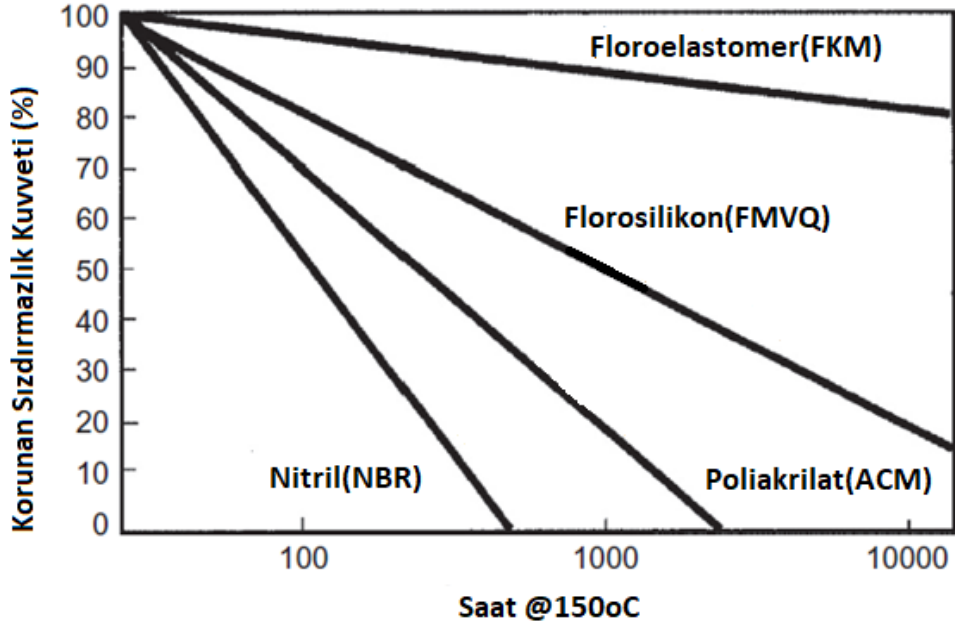
Perfloroelastomerler TFE ve PMVE ya da perfloro (alkoksialkil vinil eter) kopolimerleridir ve birçok sıvıya mükemmel dayanım sağlarlar. Kendilerine özel kür sistemleri vardır ve 300°C'nin üzerinde uzun servis verirler. Diğer elastomerlerin dayanmadığı zor koşullara dayanırlar.

Etilen ve propilen ile polimerize edilen iki floroelastomer grubu vardır. TFE'nin propilen ile olan kopolimeri polar sıvılara ve bazlara dayanır fakat hidrokarbonlarda yüksek seviyede şişme verirler. VDF'nin artırılması yağ dayanımını artırır. TFE, PMVE ve VDF kullanılan polimerlerde VDF yerine etilen kullanıldığında bazlar ve aminler de dahil olmak üzere birçok çözücüye ve polar sıvılara mükemmel dayanım elde edilir [4].

2.3. FLOROKARBON ELASTOMERLERİN BAŞLICA KULLANIM ALANLARI

Viton (DuPont Floroelastomer) 1957'de geliştirildiğinde, havacılık endüstrisinin yüksek performanslı sızdırmazlık elemanı gereksinimlerinin karşılanması amaçlanmıştır. Bu tarihten itibaren yüksek performanslı floroelastomerlerin kullanımı, özellikle otomotiv, akışkan sistemleri, cihaz ve kimyasal alanlarda ve diğer birçok sektörde artış göstermiştir. Günümüzde dünya genelinde ~35.000 ton FKM floroelastomer talebi olduğu belirtilmektedir. Bu floroelastomerlerin dağılımı %30 Avrupa, %30 Çin ve SAE ülkeleri, %15 Japonya, %20 USA ve %5'i dünyanın geri kalanı şeklindedir. Floroelastomerler %65 otomotiv endüstrisinde, %15 mekanik uygulamalarda, %10 kimyasal proses endüstrisinde, %7 havacılıkta ve %3 diğer uygulamalarda kullanılmaktadır [1].

Kanıtlanmış performansıyla floroelastomerler yüksek sıcaklıklarda birçok sıvıya olağanüstü dayanıklıdır ve sızdırmazlık performansının artırılması gereken uygulamalarda diğer elastomerlerin yerini alırlar (Şekil 2.6). Otomotiv uygulamaları, özellikle sızdırmazlık elemanları (aks keçeleri, döner mil keçeleri, o-ringler vb.), hortumlar (yakıt hortumları, turbo şarj hortumları, havalandırma hortumları vb.) ve küçük komponentlerin (hava emme manifoldu contaları, yakıt contaları, enjektör contaları vb.) üretimi florokarbon elastomer kullanımının yarısından fazlasını oluşturmaktadır. Floroelastomerden yapılan bazı tipik ürünler Şekil 2.7'de gösterilmiştir. O-ring sızdırmazlık elemanları floroelastomer tüketiminin üçte birini, özellikle güç aktarım sistemleri için döner mil keçesi üretimi floroelastomer tüketiminin çeyreğini oluşturmaktadır. Diğer kalıplanmış ve yakıt hortumu gibi ekstrüzyon ile üretilmiş parçalar floroelastomer tüketiminin çoğunu oluşturmaktadır [1].



Şekil 2.6: O-Ring sızdırmazlık performansının korunması [1].



Şekil 2.7: Tipik fluoroelastomer ürünler [6].

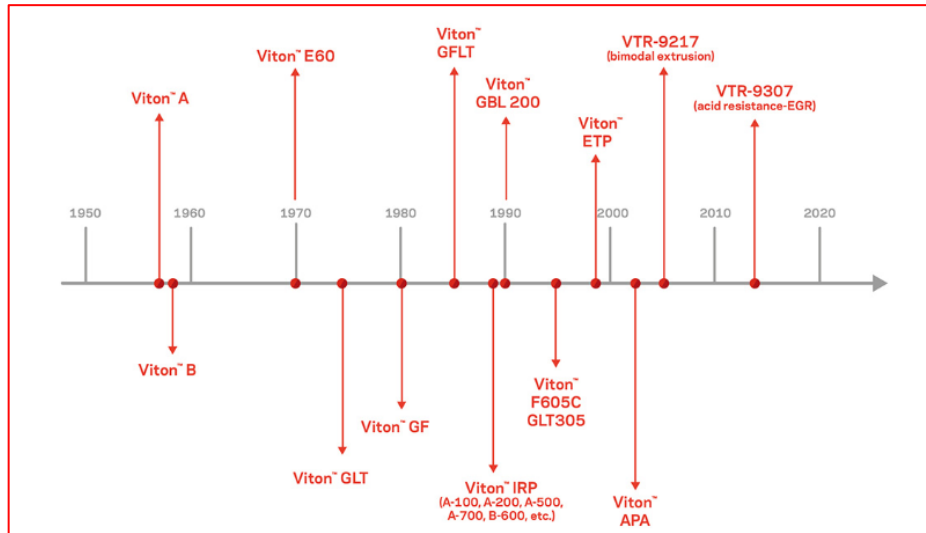
Küresel emisyon düzenlemeleri daha sıkı hale geldikçe ve daha yüksek performanslı fluoroelastomerler için talep arttıkça, otomotiv üreticilerinin zorlu koşullardaki uygulamaları için bulunan fluoroelastomer çözümlerini değerlendirme oranı artış göstermektedir. Ulusal Karayolu Trafik Güvenliği İdaresi, otomotiv filolarının Kurumsal Ortalama Yakıt Ekonomisinin 2016 yılında 31mpg'den (veya ~ 7.6L/100km) artarak 2025 yılına kadar 46.3mpg'ye (veya ~ 5.1L/100km) yükseleceğini bildirmiştir. Bu tahmin, son zamanlarda katı küresel emisyon düzenlemelerinin uygulanması ile otomotiv sektöründe yeniliklere yol açmıştır. Üreticiler, yeni düzenleyici talepleri karşılamak için turboşarjı azaltmakta, hafifletmekte ve buharlaşan emisyonları azaltmaktadır. Örneğin, normalde fluoroelastomer

hortum uygulamalarında VDF/HFP kopolimerler kullanılmıştır fakat düşük emisyon standartları gereği yüksek flor içerikli terpolimerlerin kullanılması ya da kaplama kalınlıklarının artırılması gerekmiştir. Bu alanda oluşan yüksek maliyetlerden dolayı bazı uygulamalarda termoplastiklerin kullanımına geçilmiştir. Fakat kalıplanan hortumlar, özellikle yakıt tankı içindeki bazı parçalar hala floroelastomerler ile üretilmektedir [7].

Küresel araç üretiminin 2021 yılına kadar %25 oranında artması öngörüsü ile birlikte floroelastomerlere yönelik küresel talebin artması beklenmektedir. Otomotiv üreticileri sektördeki düzenleyici baskıları (yakıt ekonomisi, performans, GHG emisyonları vb.) karşılamak için yeni aktarma organları teknolojilerinden alternatif yakıtlara kadar her türlü yeniliği değerlendirmektedir. Bu hedeflere yönelik son gelişmeler, daha sert kimyasal koşullar altında daha yüksek sıcaklıklarda performans gösteren ve mevcut malzemelerin performansını zorlaştıran güç aktarma organları ile sonuçlanmıştır. Bununla birlikte, floroelastomerler bu yeni koşullar altında geniş bir uygulama yelpazesinde kullanılacak çok yönlü çözümler sunmaktadır [7].

2.4. FLOROKARBON ELASTOMERLERİN TARİHÇESİ

DuPont firması tarafından ticarileştirilen floroelastomer grubu Viton'un gelişim tarihçesi Şekil 2.8'de verilmiştir.



Şekil 2.8: Viton floroelastomerlerin gelişim tarihçesi [7].

VDF ve HFP'nin kopolimeri Viton A DuPont tarafından 1957 yılında bulunmuş ve 1958 yılında ticarileştirilmiştir. 1970 yılına kadar diamin kür sistemi kullanılmıştır. Bu pişirici sistemi işleme ve şekillendirme sıcaklıklarında kısa scorch (erken kürlenme) süresi, kalıpta yavaş kürlenme, kalıba yapışma ve kirlenme problemlerinin hurda oranlarının artması nedeniyle günümüzde kullanılmamaktadır [1].

VDF/HFP ve TFE'nin terpolimeri DuPont tarafından 1960 yılında Viton B olarak sunulmuştur. 1970 yılına kadar diamin kür sistemi kullanılmıştır [1].

1970 yılında bisfenol kür sistemi içine katılmış olan ilk polimer Viton® E-60C geliştirilmiştir. Bisfenol AF ile birlikte floroelastomerlerde kürlenme hızı ve scorch süresi artmıştır. Bisfenol kür sistemi ile gelişen kalıcı deformasyon özellikleri sayesinde yüksek performansa sahip sızdırmazlık elemanları üretilmeye başlanmıştır [8].

DuPont 1970'ler boyunca buhar ve asit direnci yüksek, peroksit ile kürlenebilen polimerleri sunmuştur. Bu kür sistemi bisfenol sistemi ile kürlenmesi zor olan yüksek %F içeren polimerler için kullanılmaktadır. Bu kür teknolojisi ayrıca düşük sıcaklık uygulamaları için geliştirilen VDF/PMVE/TFE polimerinin kürlenmesi için de kullanılmaktadır [1].

PMVE/TFE/E monomerlerinin birleşiminden oluşan Viton ETP-S elastomerler sert kimyasal ortamlarda daha iyi performans gösterecek şekilde tasarlanmıştır. ASTM D1418'e göre FEPM olarak tanımlanmıştır ve bu floroelastomer sınıfı, yüksek pH'lı ortamlarda kullanılmaktadır [9].

Viton üretim teknolojisi olan APA (Advanced Polymer Architecture) DuPont tarafından 2003 yılında geliştirilmiştir. APA üretim teknolojisi ile polimerlerin son kullanım performansından ödün vermeden daha iyi moleküler ağırlık dağılımı, polimer zincir dallanması ve çapraz bağ noktası kontrolü elde edilmiştir. Böylece floroelastomerlerin akış, kürlenme ve kalıptan kolay çıkabilme gibi işlenebilirlik özellikleri geliştirilmiştir. APA floroelastomer teknolojisinde benzersiz ve tescilli bir ilerlemedir. APA teknolojisi ile üretilen Viton türleri peroksit kür sistemi ile kürlenebilen GF-, GBL-, GLT-, GFLT-, ETP- floroelastomerlerdir. APA teknolojisi ile Viton polimerlerin ticari isimlerinde "S" kodu kullanılır (Viton GF200-S vb) [8].

VTR 9217 pişirici sistemi içinde olarak, %69 flor içeren Viton B tipi floroelastomerden üretilen karışımdır. Bu karışım bisfenol kür sistemi ve peroksit kür sistemi ile kürlenebilir. Yakıt

hortumu ve yakıt dolum borusu gibi ince kesitli ekstrüzyon parçaların üretiminde kullanılmak üzere tasarlanmıştır [10].

VTR-9307 için MgO ve Ca(OH)₂'den oluşan geleneksel bisfenolik kür sistemi kullanıldığında polimer, asitler ile etkileşim gösterir, ester bazlı biyoyakıtların hidrolizinden oluşan organik asitler ile reaksiyona girer ve %200'e varan hacimsel değişimler söz konusu olur. Çözüm için DuPont tarafından MgO ve Ca(OH)₂ içermeyen peroksit kür sistemine alternatif yeni bir kür sistemi geliştirilmiştir. Bu polimer özellikle EGR (egzoz gazı devir daimi) sistemlerinde kullanılmak için tasarlanmıştır. EGR dizel motorlardan kaynaklanan NOX (azot oksit) emisyonunu azaltmada kullanılan etkili araçlardan biridir. Kür sisteminin geliştirilmesi ile organik ve inorganik asitler, formaldehit ve egzoz gazını oluşturmak için gerekli olan diğer kimyasallara dayanım artmıştır [11].

Tablo 2.4: Floroelastomer üreten firmalar [1].

Firma ve Genel Merkez	Ticari İsim	Üretim Yeri
Asahi Glass Co. Ltd, Tokyo, Japonya	Aflas	Ichihara (Chiba) Japonya
Chemours Company, Wilmington, Delaware, ABD	Viton, Kalrez	Deepwater, New Jersey, ABD Dordrecht, Hollanda
Daikin Industries Ltd, Osaka, Japonya	Dai-el	Settsu (Osaka), Japonya
Dyneon LLC, Oakdale Minnesota	3M Dyneon Fluoroelastomer	Decatur, Alabama, ABD Zwijndrecht (Antwerp), Belçika
HaloPolymer, Kirovo-Chepetsk, LLC, Kirovo-Chepetsk, Rusya	SK, Elaftor	Kirovo-Chepetsk, Rusya Perm, Rusya
Solvay Solexis SpA, Bollare, İtalya	Tecnoflon	Spinetta-Marengo, İtalya Thorofare, New Jersey, ABD Changshu (Jiangsu), Çin

2.5. FLOROKARBON ELASTOMERLERDE KÜRLENME

VDF/HFP kopolimerlerinde ve VDF/HFP/TFE terpolimerlerinde ticari olarak kullanılan üç sistem vardır. İki sistem reaktif HFP-VDF dizinlerinin polimer zincirinde çift bağ oluşturmak için dehidrofloranmasına dayanır, bunu nükleofilik diaminin ya da bisfenolün çapraz bağ oluşturma reaksiyonu takip eder. Yüksek flor içeren VDF/HFP/TFE elastomerler için brom ya da iyot çapraz bağ noktasından yararlanılarak peroksit kür sistemleri geliştirilmiştir.

2.5.1. Diamin Kürlenme

Diamin türevleri ve MgO, VDF/HFP floroelastomerler için kullanılan ilk kür sistemidir. Diamin dehidroflorinasyon ajanı ve çapraz bağlayıcı olarak görev yapmakta, magnezyum oksit ise HF oluşturmaktadır. Diaminler (örneğin heksametilenediamin) düşük sıcaklıkta çok reaktiftir, diaminlerin türevleri ise bu yüksek aktifliği hafifleterek proses güvenliğini sağlamaktadır. En yaygın olarak kullanılan diamin türevi heksametilendiaminin karbamat tuzudur ($^+H_3N-(CH_2)_6-NH-COO^-$) ve DuPont tarafından Diak No. 1 adı ile ticarileştirilmiştir. Karışımdaki genel asit giderici nispeten büyük tanecik boyutlu MgO'dur.

Diamin kürü için önerilen mekanizma, HF'yi yok etmek için amin bazının polimer zinciri ile reaksiyonunu içerir ve çift bağlar oluşur, ardından nükleofilik diaminin çift bağlarla reaksiyona girmesi imin yapısı ile çapraz bağlar oluşturur. HF'ün MgO ile nötralizasyonu sırasında su oluşur, bu su havalandırılmalı fırında post-cure yapılarak uzaklaştırılır. Yüksek sıcaklıklarda çapraz bağların hidrolizi ile vulkanizatlarda su oluşur, amin çapraz bağlayıcıların yeniden oluşması ile polimer zincirinde karbonil yapıları oluşur [12].

Diamin reaksiyon mekanizması aşağıdaki gibidir.

Çapraz bağlayıcı: Heksametilendiamin karbamat (HMDC)

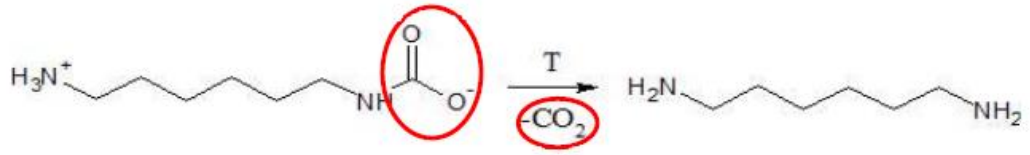
Akseleratör: Gerekli değil

Aktivator: Düşük aktiviteli MgO (Suyun, HF ve CO₂'in absorpsiyonu)

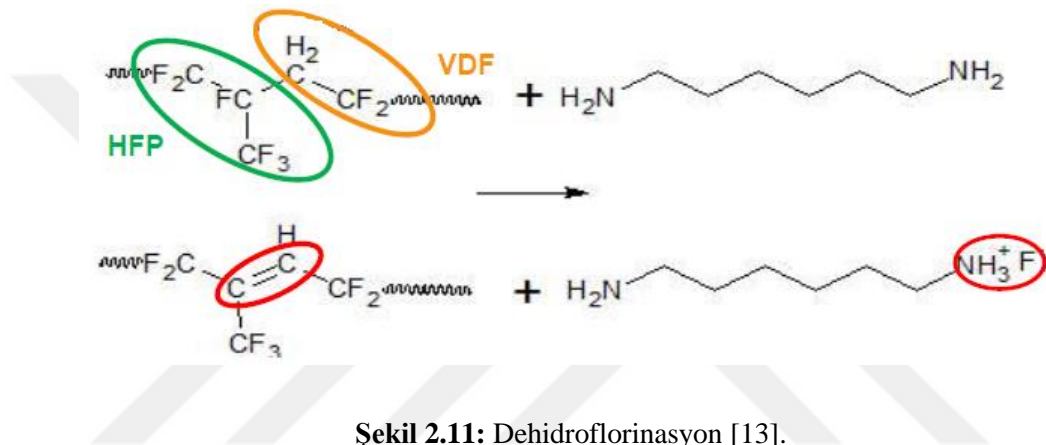


Şekil 2.9: Heksametilendiamin karbamat [13].

- Reaksiyon Mekanizması I

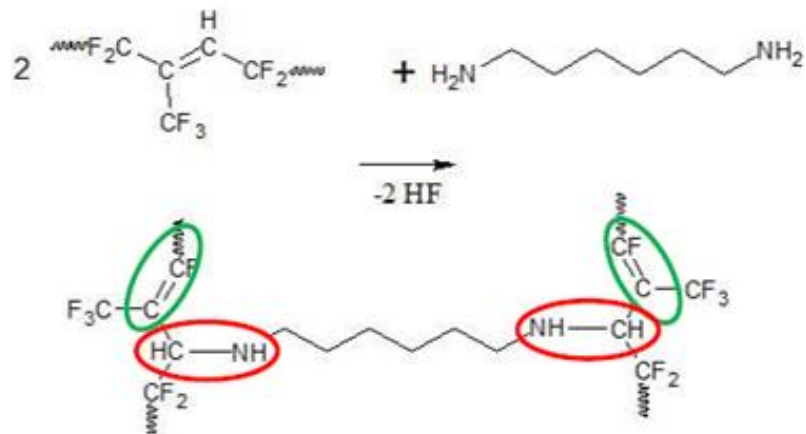


Şekil 2.10: Diamin aktivasyonu [13].

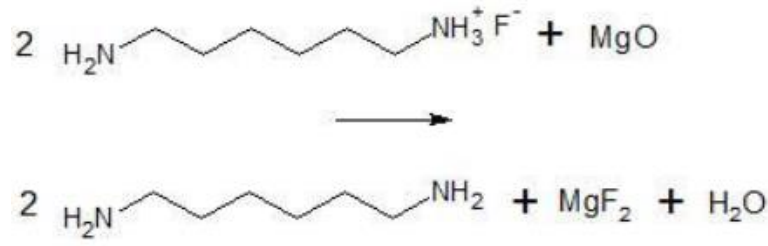


Şekil 2.11: Dehidroflorinasyon [13].

- Reaksiyon Mekanizması II



Şekil 2.12: Çapraz bağlanma (yer değiştirme tepkimesi) [13].



Şekil 2.13: Diaminin reaktivasyonu [13].

Buradaki çapraz bağlanma reaksiyonu, bir çift bağa katılma tepkimesi değil, yer değiştirme tepkimesidir. Bu nedenle yapıdaki çift bağ çapraz bağlanmadan sonra da korunur.

Diamin sistemi önemli ölçüde proses eksiklikleri vardır, 100-140°C’lerde erken kürlenme (scorch) gösterir ve 160-180°C’lerde nispeten daha yavaş kürlenirler. Vulkanizat özellikleri iyidir fakat yüksek sıcaklıklarda kalıcı deformasyon özellikleri çok kötüdür ve uzun süre 200°C’nin üzerindeki sıcaklıklara maruz kaldığında fiziksel özelliklerin korunması zayıftır.

Diamin ile kürlenmiş VDF/HFP/TFE floroelastomerler yüksek sıcaklıklarda uzun süreli otomotiv yağlarına maruz kaldığında sızdırmazlık elemanlarında kırılma (çatlama) problemi oluşur. Motor yağları ve transmisyon yağları yüksek miktarda metal korozyon önleyiciler ve dispersantlar içerirler. Bu korozyon önleyiciler ve dispersantlar bozularak (multi-functional) poliaminleri oluştururlar. Oluşan bu poliaminler floroelastomer ile tepkimeye girerek ilave çapraz bağlar oluşturmaktadır ve bu da sertliğin aşırı artmasına ve sızdırmazlık elemanlarında hatalara neden olur. VDF/HFP/TFE elastomerlerden yapılan sızdırmazlık elemanlarının gerçek performans otomotiv yağlarında mükemmeldir fakat olağanüstü zor servis koşullarında uygun olarak çalışmayabilirler. Yüksek flor içeren terpolimerler yağda hacim artışı ve aminlerin saldırılarını büyük oranda azaltır böylece ilave çapraz bağlar oluşmaz ve sızdırmazlık elemanları uzun ömürlü olur [12].

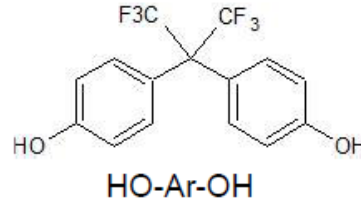
2.5.2. Bisfenol Kürlenme

Schmiegel [14] bisfenollerin, onyum tuzları (fosfonyum, amonyum vb.) olan hızlandırıcıların, aktivatör olarak metal bileşenler ile kombinasyonları olmadan polimerler ile reaksiyona girmediklerini bulmuştur. Bisfenol, fosfonyum iyonu ile reaksiyona giren fenolat iyonunu vermek üzere metal oksit ile reaksiyona girer. Burada oluşan ara ürün ($\text{R}_4\text{P}^+\text{OArOH}$), polimerler ile uyumlu olan kuvvetli bazlardır ve polimer yapısından H ve F ayırırlar.

Polimer zincirindeki çift bağlar tekrar sıralanırlar ve ikinci HF molekülü, dien yapısı oluşturmak için polimerden ayrılabilir. Bu tür reaksiyonlar ancak polimerdeki CH₂ grubunun, CF₂ ya da CF(CF₃) gruplarının yanında olması ile hidrojen atomlarının bazlar tarafından alıkonabilmesi için yeterince asidik olduğunda mümkün olur. Ortaya çıkan anyon, bir florür iyonu alır ve bir çift bağ, sonuç olarak bir dien oluşturur. Bisfenol ile oluşan fenolat (-OArOH) oluşan dien yapısına saldırır ve çapraz bağlanma oluşur. Bu tepkime bir yer değiştirme reaksiyonudur. Polimer yapısındaki doymamışlığın oluşumu kürlenme reaksiyonunun hızının belirlendiği basamaktır.

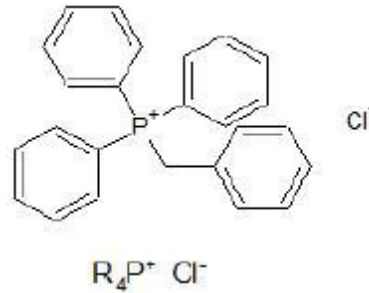
Oluşan R₄P⁺F⁻ Ca(OH)₂ yüzeyine nüfuz eder ve reaksiyon mekanizması I'de gösterilen reaksiyonlar çevrimli olarak bisfenolün tamamı tükenene dek devam eder [15].

Çapraz bağlayıcı: Bisfenol AF (bisfenol hydroquinone), 2,2-bis-(4-hydroxyphenly)-hexafluoropropane, HOϕ-C(CF₃)₂-ϕOH gibi aromatik dihidroksi birleşikleri [13].



Şekil 2.14: Bisfenol AF [13].

Akseleratör: Fosfonyum klorür tuzları (Trifenilbenzil-fosfonyum klorür (ϕ₃P+CH₂ϕCl₂⁻ (BTPPC)) [14].

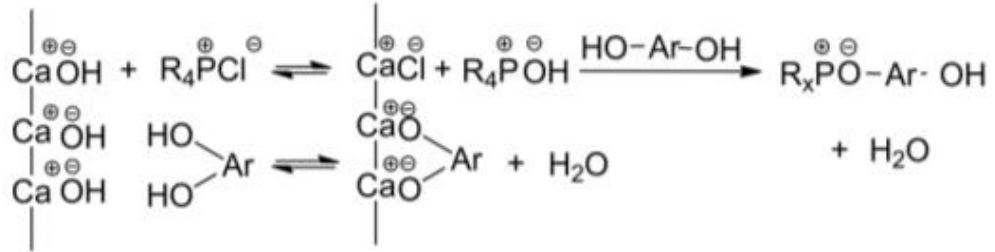


Şekil 2.15: Trifenilbenzil-fosfonyum klorür [13].

Aktivatör: Küçük tanecik boyutlu Ca(OH)₂ (Çapraz bağlanma başlatıcı, fosfonyum tuzu reaktivasyonu) ve küçük tanecik boyutlu MgO (Su ve HF'in absorpsiyonu)

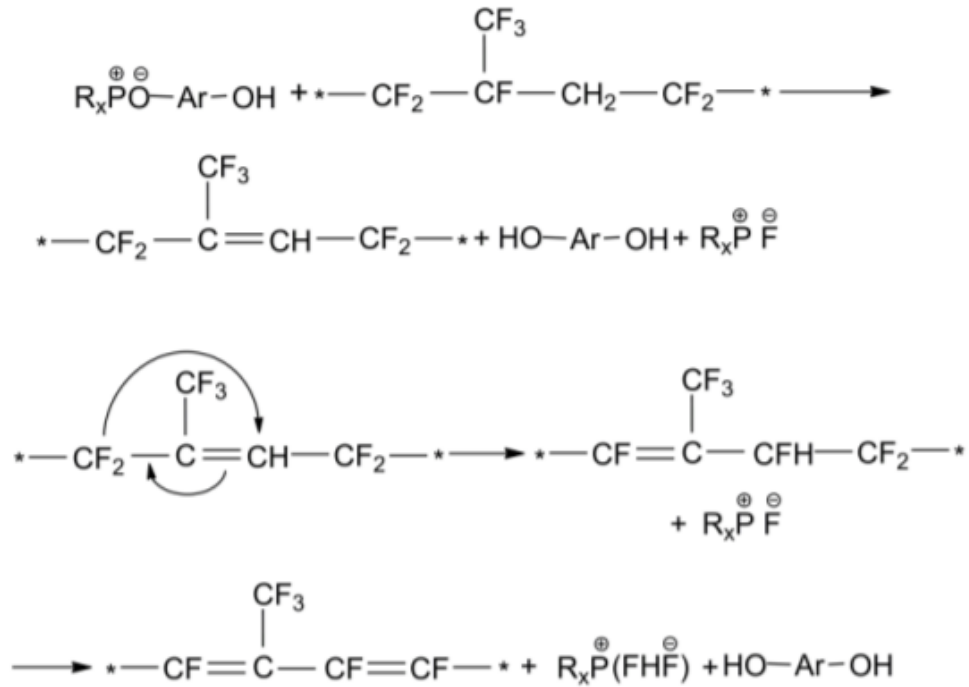
Reaksiyon mekanizması sırası ile aşağıdaki gibidir.

- Reaksiyon Mekanizması I



Şekil 2.16: Polimer ile nükleofilik reaksiyon için çözünebilir bisfenol monofosfonyum tuzunun oluşumu [14].

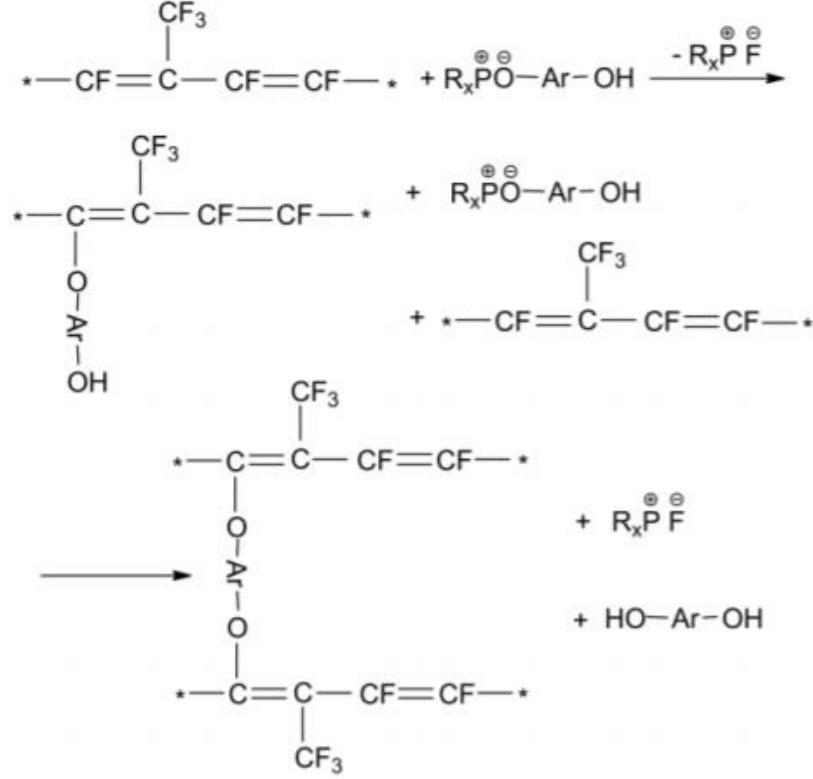
- Reaksiyon Mekanizması II



Şekil 2.17: FKM polimerinin çözünebilir baz (bisfenol monofosfonyum) reaksiyonuyla polimer zincirinde dien fonksiyonelliğinin yaratılması (dehidroflorinasyon) [14].

Gerçekleşen bu reaksiyonlar HFP-VDF-HFP zincir diziliminde izole edilmiş VDF birimlerinin son derece seçici dehidroflorlamasını ve bununla birlikte muhtemel dien yapısı oluşumlarını içermektedir. Hidroksit ile yapılan saldırı, HFP'nin tersiyer florunun ve VDF'nin bitişik asidik hidrojeninin ayrılmasıyla oluşturulan bir çift bağ ile sonuçlanır [16].

- Reaksiyon Mekanizması III



Şekil 2.18: İki polimer zincirinin çapraz bağlanması [14].

Reaksiyon sistemini kısaca özetlemek gerekirse bisfenol, fosfonyum tuzu ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ polimer yapısına saldıracak bazik bir ara ürün (fenolat iyonu) oluşturmaktadır. Oluşan bu yapı, polimerdeki CH_2 grubuna bağlı CF_2 ya da $\text{CF}(\text{CF}_3)$ yapıları olması nedeniyle asidik davranan polimer zincirinden H ve F atomunu çekerek dien yapısı oluşmasını sağlar. Polimerlerin oluşturduğu dien yapıları fenolat iyonu sayesinde çapraz bağlanırlar.

Bisfenol kür sistemi, sızdırmazlık elemanlarında mükemmel proses güvenliği, yüksek seviyede hızlı kürlenme, düşük seviyede kalıpta akış problemleri, iyi kalıptan çıkma özellikleri, mükemmel ısı dayanımı ve özellikle yüksek sıcaklıklarda düşük kalıcı deformasyon gibi avantajlara sahiptir.

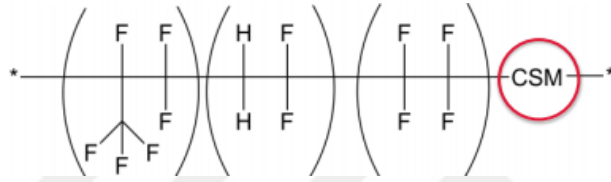
Bisfenol ile kürlenmiş floroelastomerlerde 232°C 'de 3000 saatin üzerinde 260°C 'de ise 1000 saatin üzerinde tutarlılığı olan uzun servis süreleri gerçekleştirilmektedir. 275°C 'de çapraz bağlardaki kırılmalardan dolayı kopma mukavemetinde az da olsa azalma, kopma uzamasında ise artış gözlenmektedir [12].

2.5.3. Peroksit Kürlenme

Peroksit radikalleri genelde kauçuk zinciri üzerinden H kopararak çapraz bağlanmayı başlatırlar. Ancak floreoelastomerlerde bulunan güçlü C-F bağları nedeniyle, polimer zincirden H koparılması çok zordur ve bu şekilde çapraz bağlanma verimi düşer. Floreoelastomerlerin peroksit ile verimli bir şekilde k rlebilmesi için, floreoelastomere polimerizasyon sırasında, serbest radikallerin polimer zincirine bağlanmasını sağlayan çapraz bağ noktası monomeri (CSM) olarak brom ya da iyot gibi reaktif kısımlar katılır. Bu nedenle brom içeren floreoelastomerlerin peroksit kürlenme çalışmasında, DuPont alışanları Atochem'de Luperco 101XL ve Luperco 130XL (inert destek üzerinde %45 aktif içerik) olarak bulunan alifatik 2,5-dimetil-2,5-di (t-butilperoksi) heksan ve 2,5-dimetil-2,5-di (t-butilperoksi) heksan-3 gibi k rleyiciler ile memnun edici sonuçlar almışlardır. Bu peroksitler 170°C'de sırası ile 0.8 ve 3.4 dk yarı ömre sahiptir. Di-t-butylperoxide gibi d şuk molekül ağırlıklı alifatik peroksitlerin aktif ancak çok uçucu olduğu ve karıştırma sırasında kısmen kaybedildiği bulunmuştur. Aromatik sübstitüentlere sahip peroksitler (orneğin, dikumil peroksit), muhtemelen floreoelastomer matriksi içinde aşırı asit katalizörlü ayrışma nedeniyle değişken sonuçlar vermiştir. Test edilen radikal gruplardan en etkili çapraz bağlayıcı, kürlenme durumu ve vulkanizatların kalıcı biçim değişikliği tarafından değerlendirildiğinde triallylisosiyan rat (TAIC) koajanıdır. Diğer etkili çapraz bağlayıcılar, engellenmemiş alil veya N, O veya Si'ye bağlı vinil grupları içerir; hepsi elektronca zengin gruplardır. M-fenilen-bis-maleimid gibi hidrokarbon elastomerlerinde etkili elektron bakımından zayıf tutucular, floreoelastomerlerde etkisizdir. Etkili radikal tutucular olan TAIC, trimetalilisosiyan rat (TMAIC) ve triallyl siyan rattır (TAC). Etkili alternatif tutucu TMAIC, TAIC gibi homopolimerleşmez, bu nedenle daha yavaş kürlenme verir. TAC iyi kürlenme hızı ve durumunun yanı sıra TAIC veya TMAIC ile çapraz bağlanmış vulkanizatlardan daha d şuk termal stabilite sağlar.

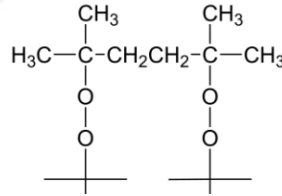
İyotlu apraz bağ noktası monomer içeren floreoelastomerler kalıplama sırasında brom içerenlere göre daha hızlı bir şekilde yüksek kürlenme durumlarına ulaşır ve yüksek sıcaklıklarda uzun post-cure sürelerine gerek duyulmaz. Brom içeren floreoelastomerlerin peroksitle kürlenmesinde kalıba yapışma ve kalıp kirlenmesi sıklıkla görülür. Genellikle proses yardımcılar ve kalıp ayırıcılar kalıplama problemlerini en aza indirmek için karışımlara dahil edilir. [12].

Peroksit çapraz bağlanma basitçe serbest radikal prosesidir. Peroksidin termal bozunması ile oluşan t-bütoksi serbest radikali, metil radikali ve aseton oluşturmak için β-kesilmesine uğrar. Metil radikallerinin büyük bir kısmı radikal eklentileri oluşturmak üzere TAIC koajanın alil gruplarına eklenirler. Metilin yalnızca küçük bir kısmı ise, polimer zincirindeki floroalkil brom kısımları ile metil bromür ve polimerik radikaller oluşturmak üzere transfer reaksiyonuna katılırlar. Radikal tutucu (TAIC) oranı azaltılırsa, oluşan metil bromür oranı artmaktadır ancak bu oran yine de oluşan toplam metil radikallerinin oranına göre azdır. Oluşan koajan eklentileri polimerik radikaller oluşturmak üzere polimer zincirindeki bromür çapraz bağ noktaları ile reaksiyona girer. Allil grupları da bu radikallere katılarak çapraz bağlanma sağlarlar [12]



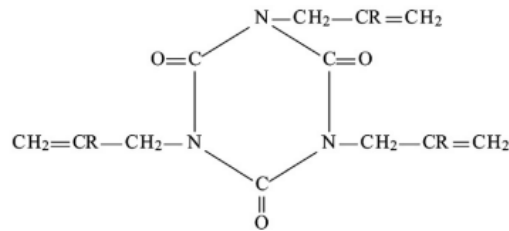
Şekil 2.19: Kurlenme monomeri içeren bir floroelastomer zinciri [14].

Peroksit pişirici: 2,5-dimetil- 2,5-Di-(tbutilperoksi) hekzan



Şekil 2.20: 2,5-dimetil- 2,5-Di-(tbutilperoksi) hekzan [14].

Çapraz bağlayıcı: TAIC (trialilisosiyanurat) koajanı

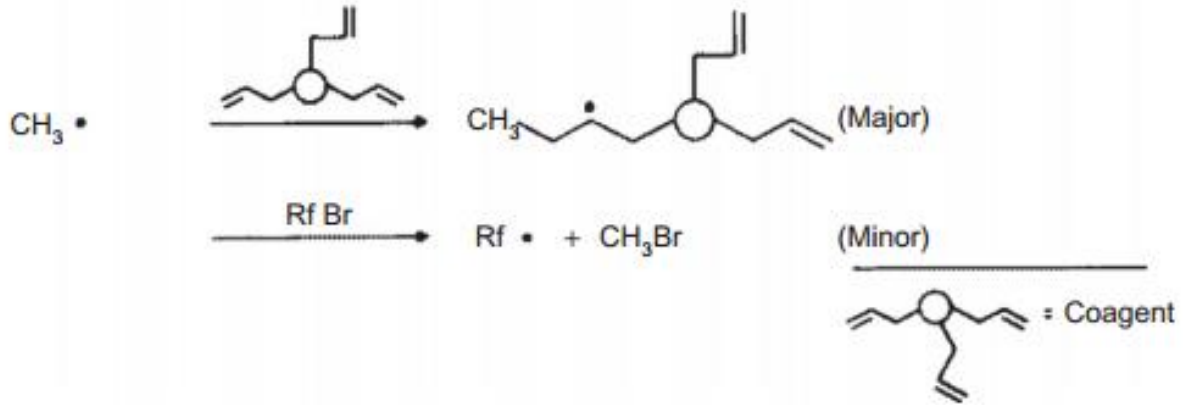
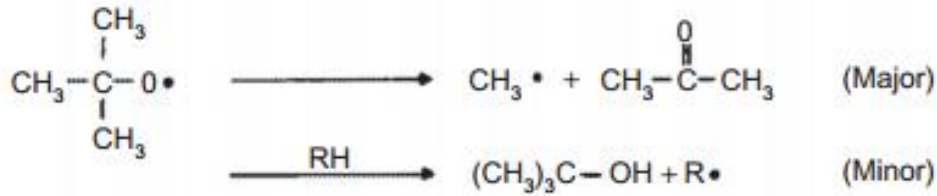
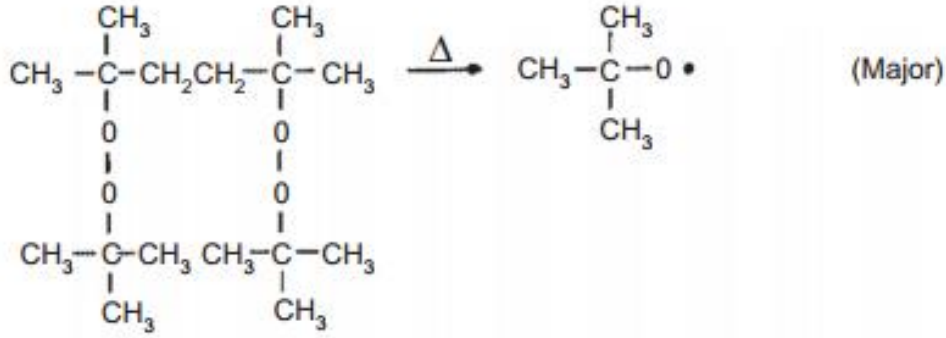


TAIC R = H
TMAIC R = CH₃

Şekil 2.21: TAIC [12].

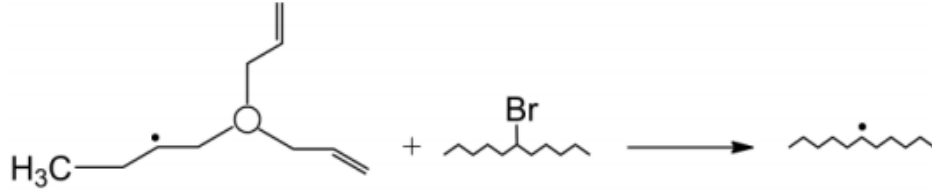
Alkil peroksit ile gerçekleşen bir çapraz bağlanma mekanizması aşağıdaki gibidir.

• Reaksiyon Mekanizması I



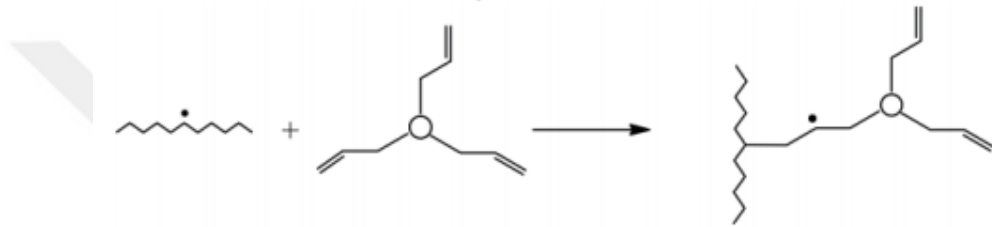
Şekil 2.22: t-bütoksi radikali oluşumu, metil radikaline ve asetona beta ayrılması ve metil radikaline TAIC'in eklenmesi [12].

- Reaksiyon Mekanizması II

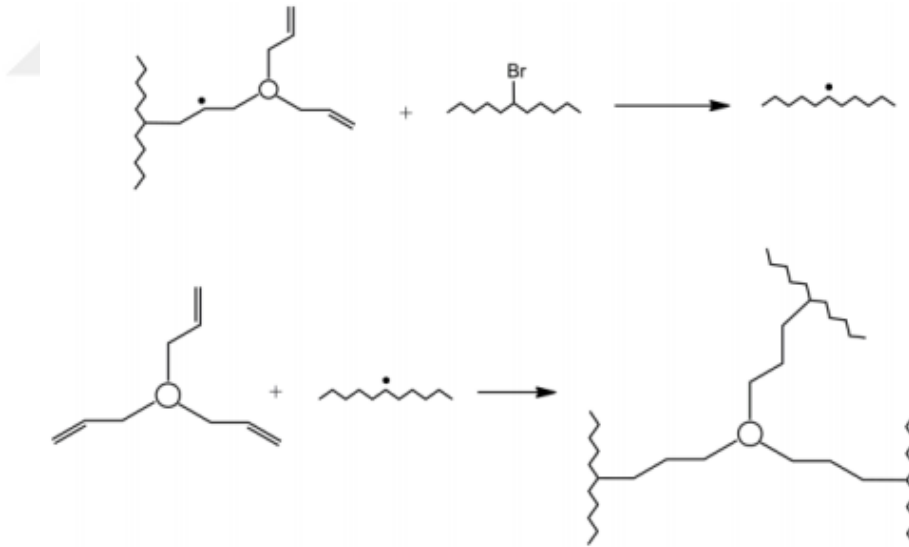


Şekil 2.23: Polimer zincirinden bromun alınması [14].

- Reaksiyon Mekanizması III



Şekil 2.24: Polimer radikalının TAIC ile reaksiyonu [14].



Şekil 2.25: Oluşan koajanın sağladığı potansiyel 3 bağlanma noktası ile çapraz bağlanmanın sağlanması [14].

Reaksiyon sırasında uçucu ürünler oluşur. Örneğin 4 phr peroksit pişirici (2,5-dimetil- 2,5-Di-(tbutilperoksi) hekzan) + 4 phr çapraz bağlayıcı (TAIC) kullanılan ve peroksit seviyesi 60 mmol/kg olan bir karışımda reaksiyon sonrası oluşan uçucu ürünler Tablo 2.5'te listelenmiştir.

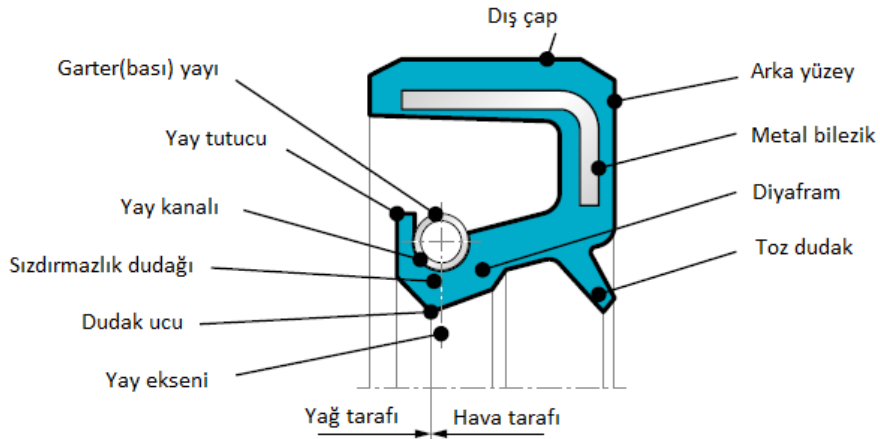
Tablo 2.5: Peroksit ile kürlenme sırasında oluşan uçucu maddeler [12].

Bileşik	mmol / kg polimer
aseton	94,5
t-butanol	7,8
isobütan	3,9
metil bromür	1,8
metan	26,8
etan	2,6
propan+propilen	4,1
su	166

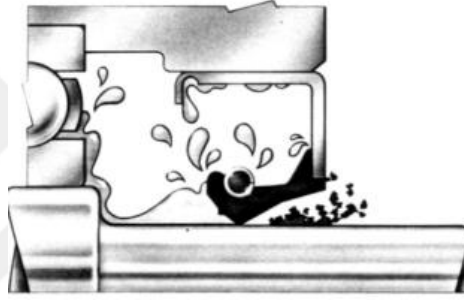
Peroksit ya da serbest radikaller ile kürlenmiş floroelastomerler bisfenol ile kürlenmiş floroelastomere göre gelişmiş buhar, sıcak su ve sulu asitlere karşı dayanım sergilerler. Peroksit kürlü karışımlar genellikle fazla doymamışlık ve inorganik bazlar içermedikleri için sulu akışkanların saldırısına daha az duyarlıdırlar. Buna karşın, çapraz bağlayıcı ajanlar bisfenollere göre daha az termal stabilite sağlarlar [12].

2.6. FLOROKARBON ELASTOMERLERİN GÜÇ AKTARIM SİSTEMLERİNDE KULLANIMI

Floroelastomerler uygulanan gerilim kaldırıldığında ilk haline diğer elastomere göre nispeten daha yavaş dönerler. Bu nedenle birçok dinamik uygulama için uygun değildirler. Floroelastomerler çoğunlukla hızlı geri dönüşün gerekli olmadığı o-ring, conta, hortum gibi statik sızdırmazlık ve bariyer uygulamalarında kullanılır. Floroelastomerler döner mil keçelerinde (rotary shaft seals) dizaynından dolayı hızlı geri dönüşe gerek olmadığı için fonksiyonu yerine getirebilirler (Şekil 2.26). Sızdırmazlık performansı döner mil keçelerinde, milin keçe dudağı ile temasını sürdürecektir garter yayı kullanıldığı için floroelastomerin kalıcı biçim değişikliği özelliğine çok fazla bağımlı değildir.



Şekil 2.26: Döner mil keçelerinin dizaynı [17].



Şekil 2.27: Döner mil keçesi (yağ sızdırmazlık keçesi) [18].



Şekil 2.28: Döner mil keçesi örneği (rotary shaft seals) [17].

Güç aktarım sistemlerinde kullanılan döner mil keçelerinin dizaynında farklı elastomer türleri tercih edilebilir. Bu seçimlerde Şekil 2.29'da gösterilen döner mil keçeleri için mil çapı x devir grafiğinden faydalanılır. Örneğin 100 mm çapında, 2500 rpm'de çalışacak olan döner mil keçesinin çevresel hızı aşağıdaki formülasyon kullanılarak 13 m/s hesaplanmıştır. Grafikte mil

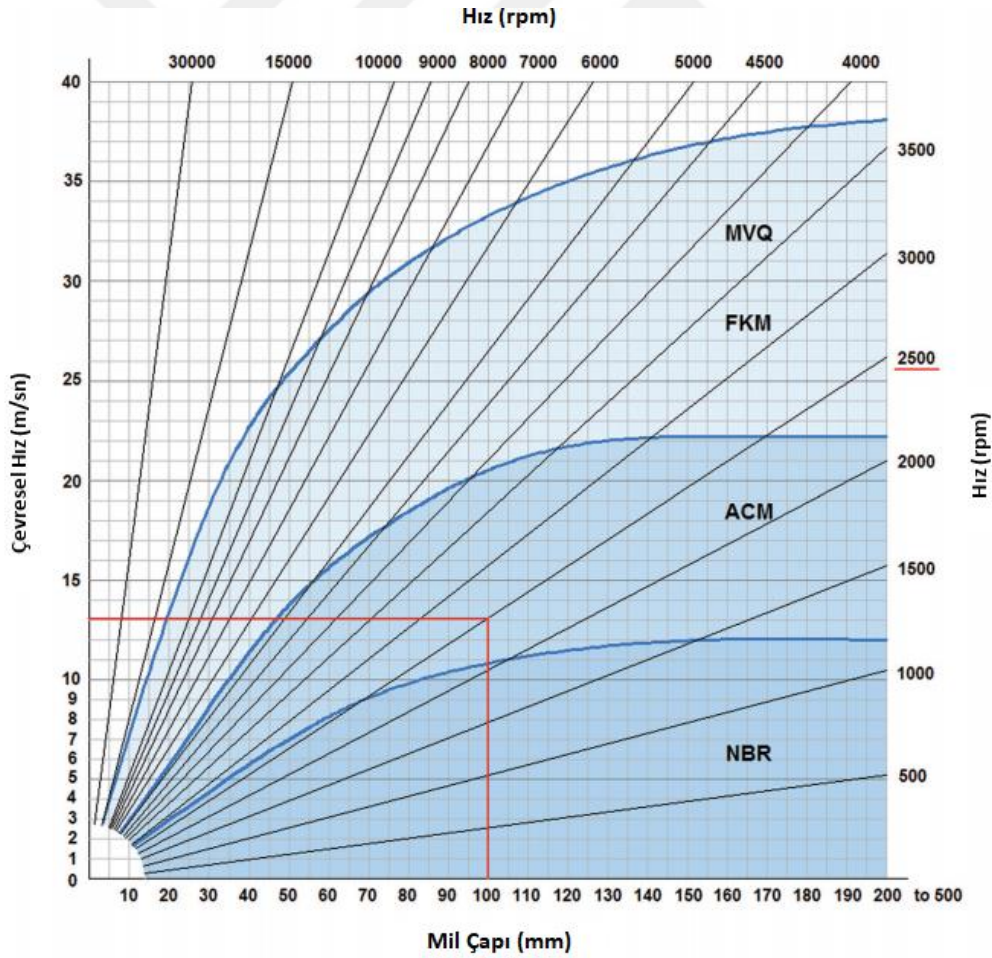
çapı x devir sayısı x çevresel hız eğrileri kesiştirildiğinde kullanılması gereken malzemenin ACM (polyacrylate rubber) olduğu görülmektedir. Malzeme seçiminde dikkat edilmesi gereken diğer özellikler ise kullanılacak elastomerin sıcaklık dayanım aralığı, transmisyon yağına dayanımı, aşınma özellikleri ve fiyatıdır [19]. Transmisyon sistemleri için tasarlanan döner mil keçelerinde tüm kriterler değerlendirilerek genellikle ACM elastomerler ya da floroelastomerler kullanılmaktadır.

$$V = \pi \times D \times N / 60000 \quad (2.1)$$

V=çevresel hız (m/sn)

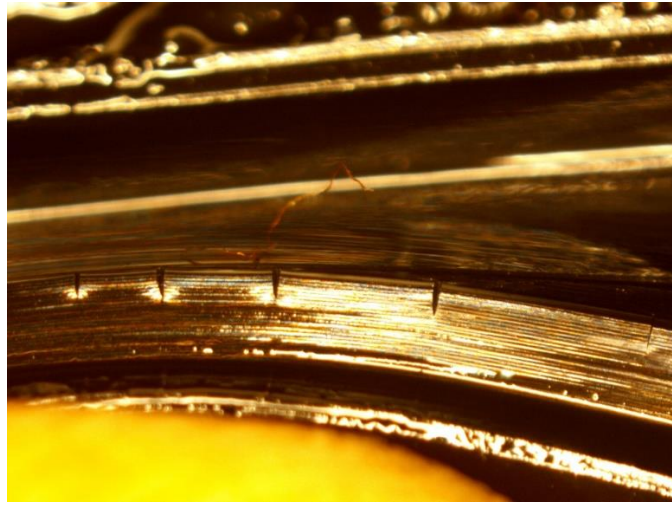
D=mil çapı (mm)

N = devir sayısı (rpm)



Şekil 2.29: Döner mil keçeleri için mil çapı x devir grafiği [19].

Özellikle sıcaklığın arttığı ve daha iyi performans sağlamak için özel yağlayıcıların formüle edildiği otomotiv güç aktarma sistemlerinde (diferansiyel, aks ve tekerlek rulman keçeleri) kullanılması ile floroelastomer döner mil keçesi üretim miktarı artış göstermiştir. Transmisyon sistemleri için mevcut API sınıflandırmasına uygun yağların birçoğu floroelastomere zararlı olan yüksek miktarda katkı maddesi içerir. Yağ katkılarının ana fonksiyonları; metal parçaları korumak, birikintileri önlemek, yağın bozulmasını en aza indirmek ve akışkan viskozitesini ayarlamaktır. Dişli ve tekerlek rulman yağlarında ve otomatik şanzıman yağlarında bulunan deterjanlar (fenolatlar), dispersanlar (süksinimidler, alkilfenol aminler), antioksidanlar (aminler, sülfidler, engellenmiş fenoller) ve diğer katkılar amin üretirler ve bu aminler yüksek sıcaklıklardaki VDF monomer içeren polimerlerde zincir yapısının bozulmasına sebep olur. Bu etki floroelastomerlerin dehidrofluorine olması ve çapraz bağlanması sonucu sertlik artışı, uzama kaybı ve son olarak Şekil 2.30'da gösterildiği gibi kırılması (çatlaması) şeklinde olur. Transmisyon yağlarının katkı maddeleri motor yağlarındakine benzerdir ancak genellikle daha yoğundur, çünkü bu yağlar motor yağları gibi sık aralıklarla değiştirilmezler. Düşük flor içerikli kopolimerler ve terpolimerleri yağ katkı saldırılarına karşı daha hassastır. Transmisyon yağları VDF içeren floroelastomere karşı son derece agresiftir ve transmisyon sistemlerinde motor sistemlerinde olduğu gibi katkı maddelerinin etkilerini hafifletecek hiçbir havalandırma yoktur. Bauerle ve Bruhnke yaptığı çalışmada HFP monomeri içeren floroelastomerlerde yağda yaşlandırma sırasında uygulanan havalandırmanın elastomerin özelliklerinin korunmasını sağladığını tespit etmiştir [18].



Şekil 2.30: Keçe dudığında oluşan kırılma nedeniyle yağ kaçağına sebep olan döner mil keçesi [SKT Yedek Parca ve Makina San. ve Tic. A.S./415219]

Standart %68-69 oranında flor içerikli bisfenol ile kürlenene VDF/HFP/TFE terpolimer floreoelastomerler yaklaşık 160°C'ye kadar yağda iyi performans sergilerler. Daha şiddetli ortamlarda güvenilir uzun süreli performans için daha dayanıklı floreoelastomerler gereklidir. VDF oranı düşük olan ya da hiç VDF içermeyen floreoelastomerler birçok ağır koşul için değerlendirilmektedir. Daha çok çapraz bağ noktası sağlayan iyot veya brom uç gruplarına sahip peroksit ile kürlenene VDF/HFP/TFE floreoelastomerler ile yapılan transmisyon keçeleri, genellikle benzer bileşimlere sahip olan bisfenolle kürlenene terpolimerler ile yapılan keçelerden daha uzun servis ömrüne sahiptir. Peroksit ile kürlenene floreoelastomerlerde yağ katkılarıyla reaksiyona girerek yeni çapraz bağların oluşumu büyük ölçüde zincir uçlarındaki orijinal çapraz bağların kırılması ile dengelenir, böylece fiziksel özellikler yavaşça değişir ve sızdırmazlık etkisi daha uzun süre korunur [18].

Peroksit ile kürlenene VDF/PMVE/TFE floreoelastomerler, VDF/HFP/TFE polimerlerine göre yağ katkı maddeleri ile çapraz bağlanmaya karşı daha az hassastır. Bu nedenle, PMVE içeren tiplerle yapılan keçeler, HFP içeren polimerlerin çoğunda olduğu gibi yüzey kırılması/çatlamasına ve gevrekleşmeye uğramadığından başarısız olmazlar. Bunun yerine, bağ kırılması yavaşça meydana geldiğinden keçeler kademeli olarak yumuşar ve uzun keçe ömrü elde edilir [18].

Yüksek florin içerikli VDF/PMVE/TFE elastomerleri, TFE/olefin FEPM elastomerleri ile birlikte, yağ katkı maddelerinin saldırılarına karşı daha az hassastır. FEPM elastomerler, katkı maddeleri tarafından gerçekleşen kimyasal saldırıya daha dirençli olduğundan, daha ağır şartlarda yetecek uzun süreli performans sağlayabilirler [18].

W.M.Grootaert, R.E.Kolb, A.T.Worm yaptıkları çalışmalarda geleneksel VDF/HFP/TFE floreoelastomerlerde yağ dayanımını arttırmak için HFP monomerini propilen monomeri ile yer değiştirmişlerdir. Sulu emülsiyon radikal polimerizasyonu ile üretilen bütün geleneksel floreoelastomerde HFP'nin homopolimerizasyon için aşırı düşük eğilimi HFP birimlerinin TFE birimlerine ya da VDF birimlerine bitişik olarak bitmesine sebep olur [16].



Şekil 2.31: VDF/HFP/TFE floreoelastomer için bisfenol kürlenme reaksiyon başlangıcı [16].

Polimer zincir yapısında kuvvetli elektron çeken CF_3 grubu kimyasal reaktivite açısından iki önemli etkiye sebep olur. Bu etkilerden ilki β -methylene biriminin (VDF monomerinin interpolimerleştirilmesi sonucu oluşur) asitliğinin güçlü şekilde artmasıdır. İkinci olarak dehidroflorinizasyon olduğunda ortaya çıkan olefin CF_3 ün α -pozisyonundaki karbon atomunda (karbon atomunu taşıyan) güçlü bir pozitif polarizasyon sergilemesidir. Bu karbon atomu nükleofilik ataklar için çok elverişli hale gelir. Bu kimyasal değerlendirmeden floroelastomerdeki HFP varlığının yüksek pH ortamlarındaki uygulamalar için zayıf nokta olduğu sonucu çıkarılabilir. Yüksek sıcaklıklarda uzun süre yüksek pH'a maruz kalması sonucunda bu polimerlerin yüzeyinde dehidroflorinizasyon olur. Sonuç olarak gerildikten sonra çatlayan kırılabilir malzeme oluşur. VDF/HFP/TFE floroelastomerde HFP monomeri propilen ile yer değiştirdiğinde geleneksel floroelastomerlerin aksine polimer dehidroflorizasyona karşı dayanıklı hale gelir. HFP'deki CF_3 grubunun aksine propilendeki CH_3 grubu elektron vericidir. Bitişikteki metilenin düşük asitliği tek sonuç değildir fakat ekstrem koşullarda dehidroflorinizasyonun oluşması durumunda ortaya çıkan doymamışlık, nükleofilik saldırılara daha az duyarlıdır (Tablo 2.6) [16].

Tablo 2.6: 160°C 168 saat motor yağında yaşlandırma sonrası %100 modulus değişimi [16].

Yağ	Yağ Tipi	EXP-59 TFE/P/VDF	FKM 1 VDF/HFP(Bis.AF)	FKM 2 VDF/HFP/TFE (peroxide)
1	10W30 SG/CD	-2	+25	+21
2	10W30 SG/CC	-6	+35	+11
3	10W30 SG/CC	+9	+29	+31
4	10W30 SG/CC	+1	KU <100%	+34
5	15W40 SG/CE	-8	+36	+8

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. TESTLER İÇİN KAÜÇUK NUMUNE HAZIRLAMA

3.1.1. FKM Kauçuk Karışımı Reçete Tasarımı

FKM kauçuk karışımı reçete tasarımında 2 tip polimer, 4 tip dolgu, 3 tip metal oksit, 1 tip pişirici ve 1 tip çapraz bağlayıcı kullanılmıştır. Kullanılan hammaddelerin özellikleri kısaca aşağıdaki gibidir.

3.1.1.1. Polimer Özellikleri

Polimer 1 orta seviye viskozite ve flor oranına sahip, organik peroksit ile kürlenebilen floroelastomerdir. Peroksit ya da serbest radikaller ile kürlenmiş floroelastomerler iyonik ya da bisfenol ile kürlenmiş floroelastomere göre gelişmiş buhar, sıcak su ve sulu asitlere karşı dayanım gösterirler.

Tablo 3.1: Polimer 1 sertifika bilgileri.

ÖZELLİK	DEĞER
Flor oranı (%)	67
Yoğunluk (g/cm ³)	1,83
Viskozite ML (1+10) @121°C (MU)	44
Camsı Geçiş Sıcaklığı (°C)	-18,3
Kompozisyonu	VDF/HFP/TFE
Kürleme Şekli	Organik peroksit

Polimer 2 orta seviye viskozite ve nispeten yüksek flor oranına sahip ve iyonik ya da bisfenol kür sistemi polimerizasyon sırasında ilave edilmiş floroelastomerdir. Bisfenol kür sistemi ile elde edilen vulkanizatların termal kararlılığı serbest radikal kür sisteminde kullanılan çapraz bağlayıcı ajanların bisfenollere göre daha az termal kararlılık sağlamaları nedeni ile daha iyidir.

Tablo 3.2: Polimer 2 sertifika bilgileri.

ÖZELLİK	DEĞER
Flor oranı (%)	68,2-68,8
Yoğunluk(g/cm ³)	1,85
Viskozite ML (1+10) @121°C (MU)	44-56
Camsı Geçiş Sıcaklığı (°C)	-14,6
Kompozisyonu	VDF/HFP/TFE ve Bisfenol AF+Fosfonyum tuzu
Kürlenme Şekli	Bisfenol

3.1.1.2. Dolgu Özellikleri

MT karbon siyahı (N990) doğal gazın termal dekompozisyonu ile elde edilir ve yüzeyinde az sayıda reaktif grup bulunan nispeten büyük tanecik boyutlu bir üründür.

Tablo 3.3: MT karbon siyahı (N990) sertifika bilgileri.

ÖZELLİK	YÖNTEM	DEĞER
325 Mesh Elek Kalıntısı (%), max,	ASTM D 1514	0,0015
Nitrojen Yüzey Alanı (m ² /g),	ASTM D 6556	7-12
pH,	ASTM D 1512	9-11
Isı Kaybı (%),	ASTM D 1509	0,1

Kalsiyum metasilikat (CaSiO₃) doğal wollastonitten üretilmiş ve yüzeyi epoksisilan ile kaplanmıştır.

Tablo 3.4: Kalsiyum metasilikat (CaSiO_3) sertifika bilgileri.

ÖZELLİK	DEĞER
Yoğunluk (g/cm^3)	2,85
BET Yüzey Alanı (m^2/g)	4
pH	10
SiO_2 (%)	51
CaO (%)	45

Baryum sülfat (BaSO_4) asit ve bazlara karşı dayanıklıdır, su ve organik çözücülerde çözünmez.

Tablo 3.5: Baryum sülfat (BaSO_4) sertifika bilgileri.

ÖZELLİK	DEĞER
BaSO_4 (%)	~99
Elektrik İletkenliği ($\mu\text{S/cm}$)	~300
pH	~9
105°C de Ağırlık Kaybı (%)	<0,2

Kalsine Diatomit (SiO_2); diatom toprağı olarak isimlendirilen bu mineral, su yosunları sınıfından tek hücreli mikroskopik alglerin fosilleşmiş silisli kavkılarında oluşmuş poröz yapıya sahip bir çökeldir. Birçok kimyasala karşı inerttir, HF'den etkilenir.

Tablo 3.6: Kalsine Diyatomit (SiO₂) sertifika bilgileri

ÖZELLİK	DEĞER
Nem (%)	0,5
pH (%10 sulu karışım)	6,5
BET Yüzey Alanı (m ² /g)	9
Orta Tanecik Büyüklüğü (µm)	8
Yoğunluk (g/cm ³)	2,20

3.1.1.3. Metal Oksit Özellikleri

Çinko oksit (ZnO) peroksit ile kürlenmiş FKM karışımlarında yaşlanma etkisini azaltmak ve daha etkin kürlenmeyi sağlayabilmek için kullanılmıştır.

Tablo 3.7: Çinko Oksit (ZnO) sertifika bilgileri.

ÖZELLİK	DEĞER
Görünüm	Beyaz toz
ZnO (%), min	99,8
105°C de Isı Kaybı (%), max	0,2
PbO (ppm), max	0,01

Magnezyum oksit (MgO) bisfenol ile kürlenmiş FKM karışımlarında kür aktivatörü olarak kullanılmıştır. İnorganik metal oksit olan MgO başlatılan florokarbon kürlenme reaksiyonu sırasında oluşan su ve hidroflorik asitin absorpsiyonunu sağlar.

Tablo 3.8: Magnezyum oksit (MgO) sertifika bilgileri.

ÖZELLİK	DEĞER
Görünüm	Beyaz toz
MgO (%), min	96
CaO (%), max	1,5
Cl (%), max	0,5
325 Mesh Elek Kalıntısı (%),max	0,5

Kalsiyum hidroksit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) bisfenol ile kürlenmiş FKM karışımlarında kür aktivatörü olarak kullanılmıştır. Aktif bir hidroksit olan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ florokarbon bisfenol kürlenme reaksiyonunun aktivatörü olan fosfonyum tuzunu (organo-onium) yeniden aktive ederek kürlenme reaksiyonunun başlamasını sağlar.

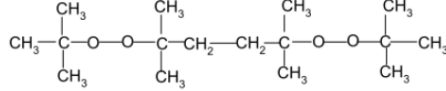
Tablo 3.9: Kalsiyum hidroksit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)sertifika bilgileri.

ÖZELLİK	DEĞER
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (%)	95,0-100,0
Görünüm	Beyaz toz
20°C de Yoğunluk(g/cm^3)	2,24
Tanecik Büyüklüğü $\geq 40 \mu\text{m}$ (%)	0,1

3.1.1.4. Peroksit Pişirici Özellikleri

Peroksit pişirici FKM karışımlarında radikal kürlenme reaksiyonu için vulkanizasyon kimyasalı olarak kullanılmıştır. Peroksit pişirici kür hızını kontrol eder, FKM karışımdan üretilen vulkanizatın sıcak suya ve antifriz çözeltisi gibi diğer sulu çözeltilere dayanımı sağlar, yüksek ve düşük pH'lı ortamlara dayanımını artırır.

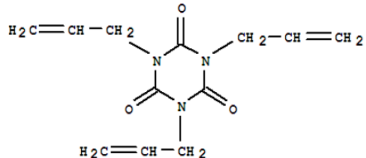
Tablo 3.10: Peroksit pişirici sertifika bilgileri.

ÖZELLİK	DEĞER
Kimyasal İsim	2,5-dimethyl- 2,5-Di-(tbutylperoxy) hexane
Kimyasal Formülasyon	
Görünüm	Beyaz toz
Safılık(%)	43,5-47,0
Aktif Oksijen(%)	4,79-5,18
Taşıyıcı	CaCO ₃

3.1.1.5. Çapraz Bağlayıcı Özellikleri

Çapraz bağlayıcı TAIC (triallilisosiyannurat) FKM karışımlarında radikal kürlenme reaksiyonu için çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır, çapraz bağ sayısını kontrol eder. TAIC'in kullanım miktarındaki artış ile modülüsü yüksek, kopma uzaması düşük vulkanizatlar elde edilir. Su, benzen, etil alkol, aseton ve heptan içinde çözünür.

Tablo 3.11: Çapraz bağlayıcı sertifika bilgileri.

ÖZELLİK	DEĞER
Kimyasal İsim	TAIC (triallylisocyanurat)
Kimyasal Formülasyon	
Safılık(%),±3	47,0-53,0
20°C de Yoğunluk(g/cm ³)	1,48

Transmisyon yağının bulunduğu aktarma organlarında çalışacak döner mil keçelerinde kullanılacak kauçuğun sertliği için 70 ± 5 IRHD referans alınmış olup dolgu miktarları belirtilen sertlik aralığında vulkanizat elde edilecek şekilde hesaplanmıştır. Polimer 1 ve Polimer 2’de monomerler VDF/HFP/TFE olarak aynı seçilmiştir, monomer oranları üretici tarafından açıklanmadığı için farklılık gösterebilir. Transmisyon yağı ile pişirici sistemi arasındaki etkileşimi ifade edebilmek için peroksit ve bisfenol kürlenme sisteminin her ikisini de içerecek şekilde Tablo 3.12’de belirtilen 10 farklı karışım reçetesi oluşturulmuştur. Reçetelerden ikisi kontrol reçeteleri (FKM-01 ve FKM-06) olarak kurgulanmış ve herhangi bir dolgu içermemektedir. Diğer 8 reçetede ise referans sertlik değerini sağlayacak şekilde farklı dolgu tip ve miktarları kullanılmıştır.

Tablo 3.12: Karışım reçeteleri.

Hammadde (phr)	FKM-01	FKM-02	FKM-03	FKM-04	FKM-05	FKM-06	FKM-07	FKM-08	FKM-09	FKM-10
Polimer 1	100	100	100	100	100					
Polimer 2						100	100	100	100	100
MT Karbon Siyahı (N990)		30					27			
Kalsiyum Metasilikat			30					45		
Baryum Sülfat				56					44	
Kalsine Diyatomit					20					22
Çinko Oksit	5	5	5	5	5					
Magnezyum Oksit						6	6	6	6	6
Kalsiyum Hidroksit						3	3	3	3	3
Peroksit Pişirici	2	2	2	2	2					
Çapraz Bağlayıcı	4	4	4	4	4					
Toplam	111	141	141	167	131	109	136	154	153	131

3.1.2. FKM Kauçuk Karışımı Üretimi

Karışımların hazırlanması için Şekil 3.1’de gösterilen laboratuvar çalışmalarına uygun ölçülerde açık karıştırıcı (two-roll-mill) kullanılmıştır. Açık karıştırıcı özellikleri Tablo 3.13’te verilmiştir. Karışım yapımına polimerin mastikasyonu ile başlanmıştır, sonrasında dolgular ve metal oksitler karıştırılarak yavaş yavaş polimere eklenmiş ve çapraz karıştırma yapılarak homojen masterbatch elde edilmiştir. Son olarak pişirici ve çapraz bağlayıcı birlikte ilave edilerek milde sıfırlama yapılmış ve 50-55°C sıcaklıkta karışım milden alınmıştır. Karışımın mile yapışmaması ve operatörün milde homojen karışım sağlayabilmesi için kauçuk karışımının operatörün bulunduğu taraftaki milin üzerinde kalması sağlanmıştır. Proses sırasında karışımın hızlı ve sıcak olan milde kalma yönündeki genel eğilimi, millerin hızı (operatör tarafı hızlı), sıkıştırma oranı (sıkıştırma oranı düşük) ve sıcaklığı kontrol altında tutularak engellenmiştir [20].

Tablo 3.13: Açık karıştırıcı (two-roll mill) özellikleri.

Mil Boyutları(mm)	Ø160 X 400
Millerin hızı(rpm)	21,25 / 17
Sıkıştırma Oranı	1,25:1,00
Mil Su Sıcaklığı(°C)	20-25
Mil Dönüş Yönü	Merkeze doğru ters dönüş
Mil Soğutma Şekli	Çevresel (peripherally drilled rolls)



Şekil 3.1: Açık karıştırıcı.

3.1.3. FKM Kauçuk Test Numunesi Üretimi

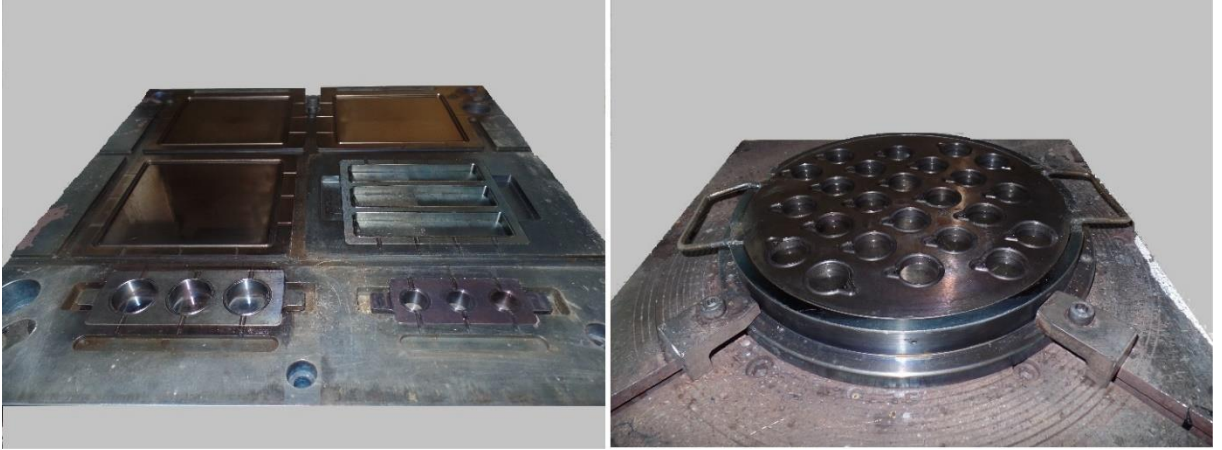
10 farklı FKM kauçuk karışımı için test numuneleri Tablo 3.14'te tanımlanan vulkanizasyon parametrelerinde, Şekil 3.2'de gösterilen vulkanizasyon presi kullanılarak hazırlanmıştır. Temelde kalınlık/kesit alan mutlaka kabul edilebilir seviyede kürlenmelidir. Floroelastomerlerde ısı iletim özelliği düşüktür [21]. Testler için bölüm 3.1.4'te detaylı olarak tanımlanan test yöntemlerine uygun test numunesi elde edilebilecek Şekil 3.3'te gösterilen kompresyon kalıplar kullanılmıştır. Madde 3.1.4.2 ve 3.1.4.4'de belirtilen test numunelerinin hazırlanması için Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'de gösterilen kesme kalıpları kullanılmıştır. Tüm testler için gerekli olan numuneler Şekil 3.5'te gösterilmiştir.

Tablo 3.14: Vulkanizasyon ve post-cure parametreleri.

Karışım Kodu	FKM-01	FKM-02	FKM-03	FKM-04	FKM-05	FKM-06	FKM-07	FKM-08	FKM-09	FKM-10
Vulkanizasyon Sıcaklığı (°C)	160	160	160	160	160	180	180	180	180	180
Vulkanizasyon Süresi (dk)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Vulkanizasyon Basıncı (bar)	~ 2mm 170 > 6 mm 195	~ 2mm 170 > 6 mm 195	~ 2mm 170 > 6 mm 195	~ 2mm 170 > 6 mm 195	~ 2mm 170 > 6 mm 195	~ 2mm 170 > 6 mm 195	~ 2mm 170 > 6 mm 195	~ 2mm 170 > 6 mm 195	~ 2mm 170 > 6 mm 195	~ 2mm 170 > 6 mm 195
Post-cure Sıcaklığı (°C)	230	230	230	230	230	200	200	200	200	200
Post-cure Süresi (sa)	4	4	4	4	4	24	24	24	24	24



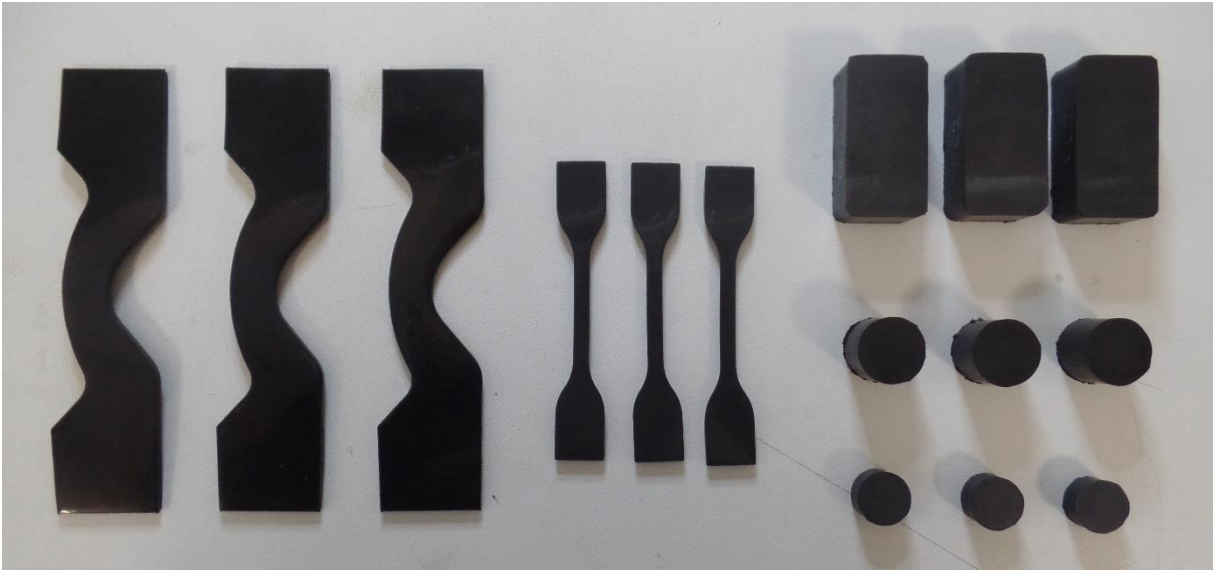
Şekil 3.2: Vulkanizasyon presi.



Şekil 3.3: Vulkanizasyon kalıpları.



Şekil 3.4: 2mm'lik plakadan kesme kalıpları.



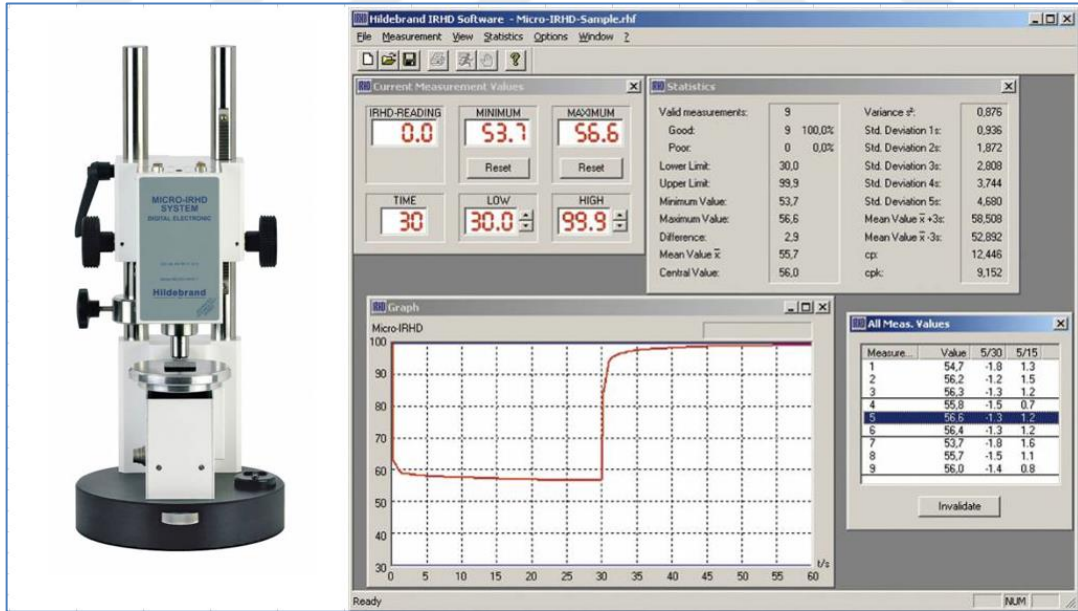
Şekil 3.5: Fiziksel testlerde kullanılan numune seti.

Test numunelerin şartlandırılması ISO 23529’da tanımlandığı şekilde yapılmıştır [22]. Vulkanizasyon operasyonunu takiben test numunelerine post-cure operasyonu uygulanmış olup test numunelerinin hazırlanması ile testin yapılması arasında minimum 16 saat, maksimum 4 hafta olacak şekilde $23\pm 2^{\circ}\text{C}$, $\%50\pm 10$ bağıl nemin olduğu laboratuvarında, ışık, toz, kontaminasyon olmayacak şekilde bekletilmiştir.

3.2. FKM KAUÇUK TEST METOTLARI

3.2.1. Sertlik Ölçümü

Sertlik testi ISO 48 Metot M’ye göre, Şekil 3.6’da gösterilen Mikro IRHD Sistem Dijital Elektronik Test Cihazı ile yapılmıştır. Sertlik ölçümü için 3 adet, $2\text{ mm}\pm 0,5\text{ mm}$ kalınlıkta numune kullanılmış olup ölçüm noktası numunenin uç kısımlarından minimum 2mm içeride olacak şekilde belirlenmiştir. Ölçüm test numunesi üzerine cihaz tarafından 30 saniye süresince uygulanan kuvvetin cihazın programı yardımı ile IRHD sertlik birimine dönüştürülmesi esasına dayanır. ISO 48 Metot M’ye göre sertlik ölçümü IRHD biriminde, orta değer alınarak ve en yakın tam sayıya tamamlanarak ifade edilmiştir [23].



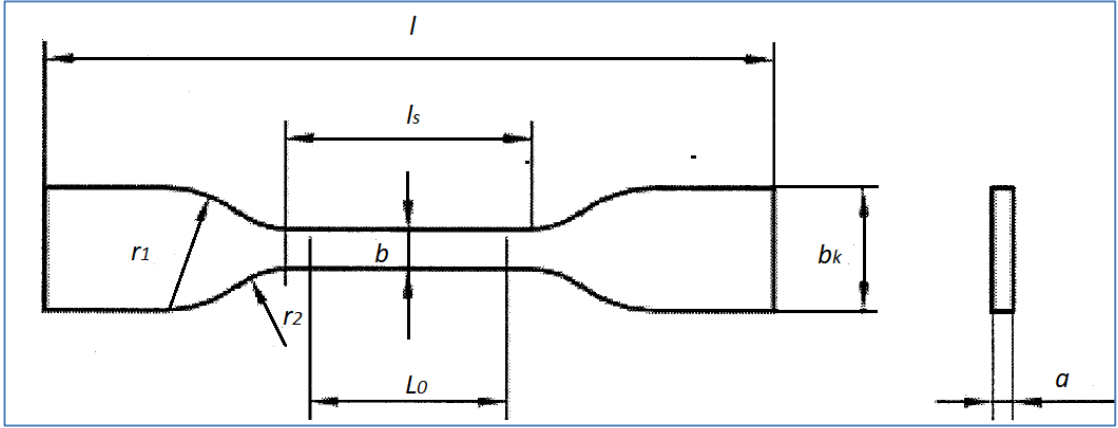
Şekil 3.6: Mikro IRHD sistem dijital elektronik test cihazı [24].

3.2.2. Kopma Mukavemeti-Kopma Uzaması-Modulus Testleri

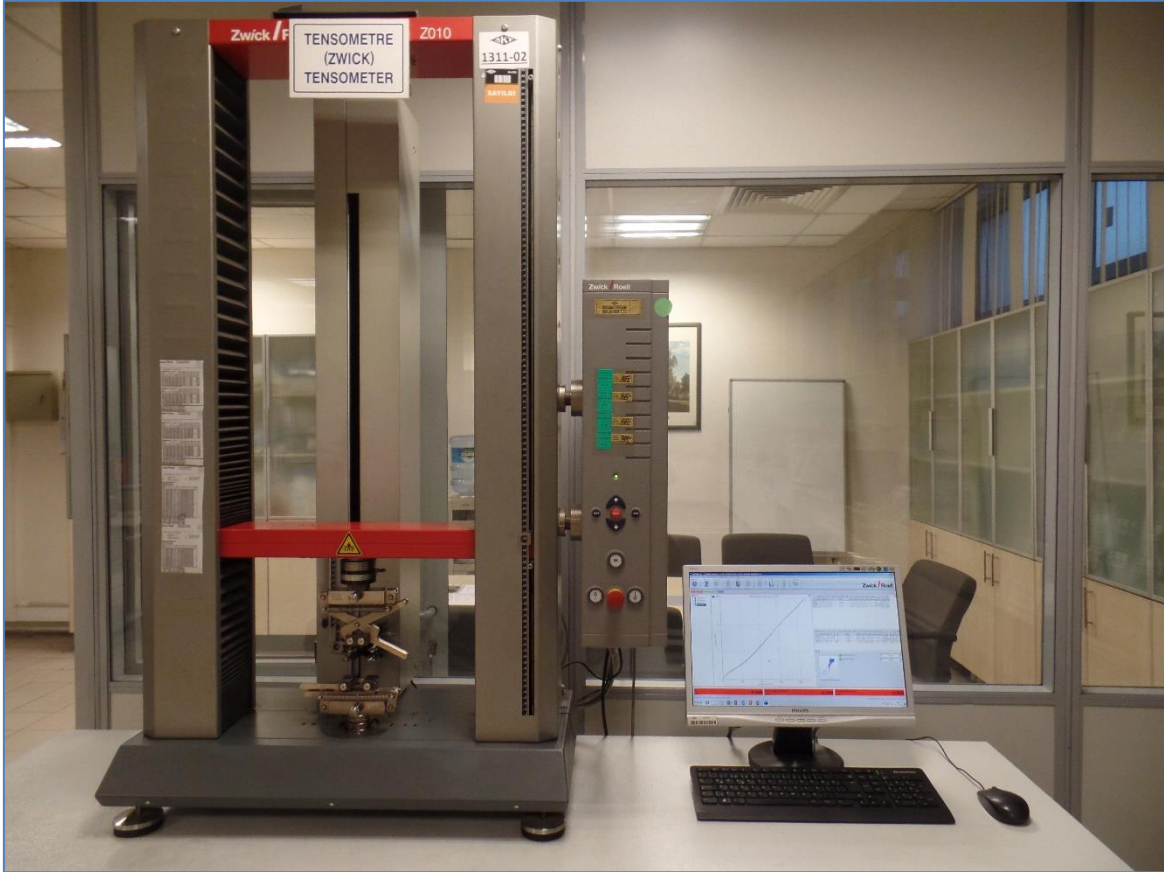
Kopma mukavemeti, kopma uzaması ve modulus testleri DIN 53504'e göre, Tip 2 test numunesi ile yapılmıştır. Testler sırasında Tablo 3.15'te verilen ölçülerdeki Şekil 3.7'de gösterilen 3 adet test numunesine 200mm/dk'luk çekme hızı uygulanmıştır. Testlerde ekstensometre özelliği bulunan, 10 kN kapasiteli, 0,001-1000 mm/dk. aralığında çekme hızı ayarlanabilen, test alanı yüksekliği maksimum 1050 mm olan Zwick Roell Z010 statik malzeme test makinası kullanılmıştır. Kopma mukavemeti ve modulus testleri MPa biriminde, kopma uzaması testleri % biriminde ifade edilmiştir. Kopma mukavemeti ve modulus testinde ortalama değer alınmış ve 0,1 ondalıklı olarak raporlanmıştır. Kopma uzama testinde ise ortalama değer alınmış ve en yakın tam sayıya tamamlanmıştır.

Tablo 3.15: Kopma mukavemeti-kopma uzaması-modulus test numunesi ölçüleri [25].

Ölçü	S2 Numune Tipi (mm)
Minimum genel uzunluk(l)	75
Uçların genişliği (b_k)	12,5
Dar Kısımın Uzunluğu(l_s)	25
Dar Kısımın Genişliği(b)	4
İçerideki Geçiş Yarıçapı(r_1)	12,5
Dışarıdaki Geçiş Yarıçapı(r_2)	8
Kalınlık(a)	2±0,2
İlk Test Uzunluğu(L_0)	20



Şekil 3.7: Kopma mukavemeti-kopma uzaması-modulus test numunesi [25].



Şekil 3.8: Zwick/Roell Z010 statik malzeme test makinesi.

3.2.3. Yoğunluk Ölçümü

Yoğunluk ölçümü TS EN ISO 1183-1 Metot A'ya uygun ölçüm yapabilen yoğunluk kitli terazi (Şekil 3.9) ile yapılmıştır [26]. Ölçüm için 0,0001 g hassasiyette yoğunluk kitli terazi kullanılmış olup ölçüm hesaplaması için aşağıdaki formülasyonu kullanılmıştır [27]. Ölçümler

3 numune ile $23^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de yapılmış ve sonuçların ortalaması alınarak g/cm^3 biriminde raporlanmıştır.

$$\rho = [A/(A-B) * (\rho_0 - \rho_A) + \rho_A] \quad (3.1)$$

ρ : ölçüm yapılan numunenin yoğunluğu

A: numunenin havadaki ağırlığı

B: numunenin deiyonize sudaki ağırlığı

ρ_0 : deiyonize suyun yoğunluğu

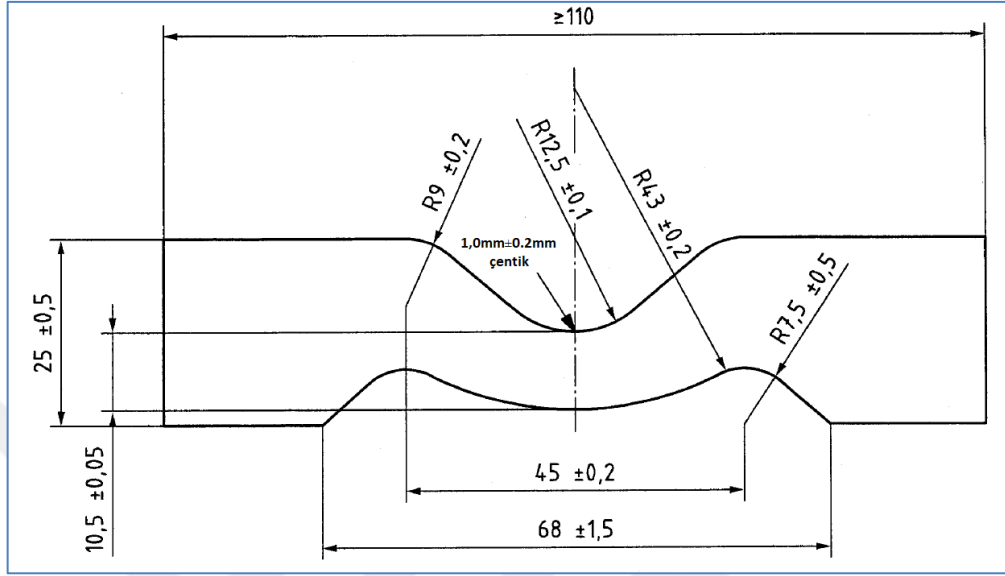


Şekil 3.9: Mettler Toledo MS204S/01 analitik terazi ve yoğunluk kiti.

3.2.4. Yırtılma Dayanımı Testi

Yırtılma dayanımı testi ISO 34-1 Metot C'ye uygun olarak yapılmıştır. Testlerde 10 kN kapasiteli, 0,001-1000 mm/dk. aralığında çekme hızı ayarlanabilen, test alanı yüksekliği maksimum 1050 mm olan Zwick Roell Z010 statik malzeme test cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.8). Testler sırasında Şekil 3.10'da gösterilen 3 adet test numunesine 500mm/dk \pm 50mm/dk'lık çekme hızı uygulanmıştır. Test numunesinin kalınlığı 2 mm \pm 0,2mm ve Şekil 3.10'da gösterilen

çentik bölgesine $1,0\text{mm}\pm 0,2\text{mm}$ ölçülerinde çentik atılmıştır. Sonuçlar N/mm biriminde, ortalama değer alınarak ve mm başına en yakın tam değere tamamlanarak raporlanmıştır [28].



Şekil 3.10: Ay şeklinde yırtılma numunesi.

3.2.5. Elastikiyet Testi

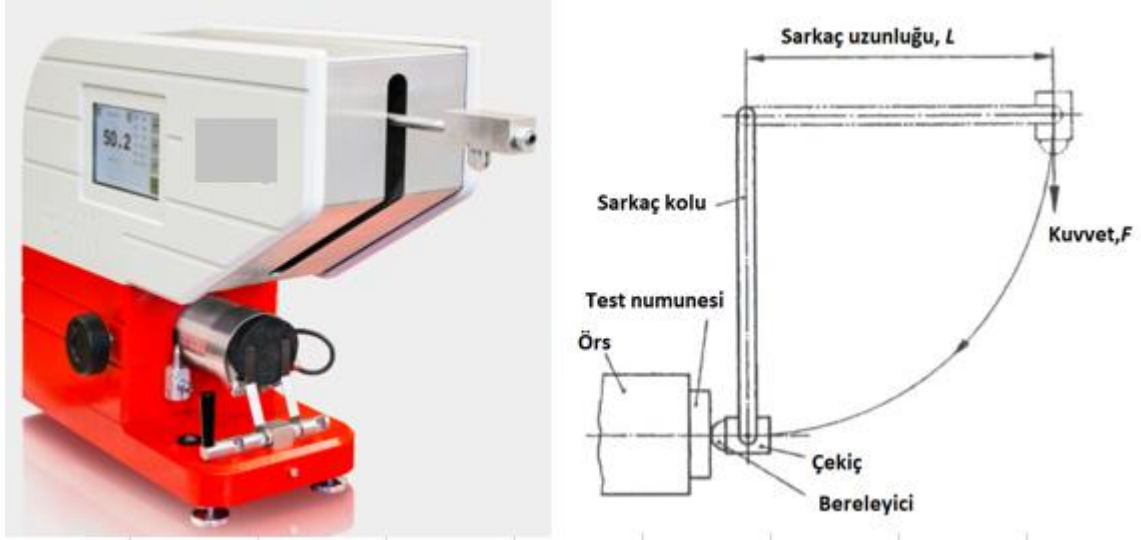
Elastikiyet testi ISO 4662 standardına uygun olarak yapılmıştır. Elastikiyet geri dönen enerjinin uygulanan ilk enerjiye oranı olarak tanımlanmıştır. Şekil 3.11’de gösterilen basit cihaz ile kauçuğun dinamik özelliklerine dair kabaca fikir edinilmesi amaçlanmıştır. Numune boyutları $\varnothing 29\text{mm} \times 12,5\text{mm}\pm 0,5\text{mm}$ ’dir. Bir test için 6 kez darbe gerçekleştirilmiştir, ilk üç darbe numunenin mekanik olarak koşullandırılması olarak değerlendirilmiş son üç darbe ise elastikiyet değeri olarak tanımlanmış ve orta değer alınarak kaydedilmiştir. Ölçüm hesaplaması aşağıdaki formüle göre yapılmıştır. Elastikiyet testi için minimum 2 numune kullanılmıştır, aritmetik ortalama alınarak en yakın tam sayıya tamamlanmış ve % birimi ile raporlanmıştır [29].

$$R = h/H * 100 \quad (3.2)$$

R: elastikiyet

h: sekme yüksekliği

H: ilk düşme yüksekliği



Şekil 3.11: Elastikiyet test cihazı ve çalışma prensibi.

3.2.6. Aşınma Testi

Aşınma testi ISO 4649 Metod A'ya göre $150\text{mm} \pm 0,2\text{mm}$ ölçülerinde $40\text{rpm} \pm 1\text{rpm}$ hızı ile dönen silindire sahip olan Şekil 3.12'deki cihazda yapılmıştır. Test süresince numune $10\text{N} \pm 0,2\text{N}$ 'luk kuvvet altında, 84 dönüş yaparak $40\text{m} \pm 0,2\text{m}$ 'lik yol almıştır. Numune boyutları $\text{Ø}16\text{mm} \pm 0,2\text{mm} \times 13\text{mm}$ 'dir. Ölçüm hesaplaması 3.3 eşitliğine göre yapılmıştır. Aşınma testi için 2 adet referans numune ve 3 adet test numunesi kullanılmış, ortalama değer alınarak ADİ% biriminde raporlanmıştır. ADİ değeri arttıkça aşınma direnci de artmaktadır [30].

$$\text{ADİ} = (\Delta m_r * \rho_t) / (\Delta m_t * \rho_r) * 100 \quad (3.3)$$

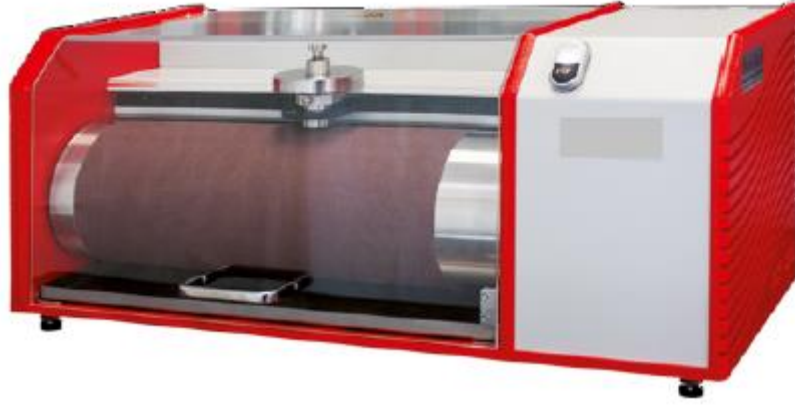
ADİ: aşınma direnci indeksi

Δm_r : referans karışımın ağırlık değişimi,

ρ_r : referans karışımın yoğunluğu

Δm_t : test karışımının ağırlık değişimi

ρ_t : test karışımının yoğunluğu



Şekil 3.12: Aşınma direnci test cihazı.

3.2.7. Kalıcı Deformasyon Testi

Kauçuğa uygulanan bir kuvvet etkisiyle kauçuğun şeklinde değişiklik olmasına kalıcı deformasyon (plastik deformasyon) denir. Kalıcı deformasyon testi ISO 815-1 Type B Method A'ya göre $\varnothing 13\text{mm} \pm 0,5\text{mm} \times 6,3\text{mm} \pm 0,3\text{mm}$ ölçülerinde numune kullanılarak yapılmıştır. Test $200^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ de $24\text{saat} \pm 2/0\text{saat}$ süre için hava ortamında yapılmış, 70 IRHD FKM kauçuk karışımı için $25\% \pm 2\%$ sıkıştırma oranı Şekil 3.13'te gösterilen kalıcı deformasyon test aparatı ile sağlanmıştır. Hesaplamalar eşitlik 3.4'e göre yapılmıştır. Test bittiğinde Metot A'da tanımlandığı şekilde numuneler etüvden çıkarılmış ve hızlı bir şekilde serbest bırakılmıştır, $30\text{dk} \pm 3\text{dk}$ laboratuvar sıcaklığında bekletildikten sonra ölçüm alınmıştır. Testlerde 3 adet numune kullanılmış, ortalama değer alınmış, tam sayıya tamamlanmış ve % biriminde raporlanmıştır [31].

$$\text{Kalıcı Deformasyon} = (h_0 - h_1) / (h_0 - h_s) * 100 \quad (3.4)$$

h_0 : test numunesinin ilk kalınlığı

h_1 : test numunesinin son kalınlığı

h_s : %25 sıkışmayı sağlayan ara parçanın kalınlığı



Şekil 3.13: Kalıcı deformasyon test aparatı.

3.2.8. Yağda Yaşlandırma Testi

Sıvıların kauçuk vulkanizat ile etkileşimi 3 şekilde olur.

- Sıvının kauçuk vulkanizat tarafından absorpsiyonu
- Kauçuk vulkanizatın içindeki çözünen maddelerin ekstraksiyonu
- Sıvı ve kauçuk vulkanizat arasındaki kimyasal reaksiyon

Yağda yaşlandırma testi ISO 1817 standardına uygun olarak 3 adet numune ile gerçekleştirilmiştir [32]. Kauçuk vulkanizatın yağda yaşlandırması için Mobilube LS 85W-90 (SAE 85W-90 API GL-5) transmisyon yağı kullanılmıştır. Mobilube LS 85W-90 (SAE 85W-90 API GL-5) 'in özellikleri Tablo 3.16'da tanımlanmıştır. Numuneler test tüpüne Şekil 3.14'te gösterildiği şekilde yerleştirildikten sonra 220-225 ml yağ eklendikten sonra 150°C'de 96 saat yağ banyosunda bekletilmiştir. Testten çıkan numuneler 23±2°C sıcaklıkta 30 dk süre ile laboratuvar ortamında bekletilmiştir. Yağda yaşlandırma sonrasında sertlik değişimi, kopma mukavemeti değişimi, kopma uzaması değişimi, %100 modulus değişimi ve hacim değişimi kontrol edilmiştir. Sertlik değişimi eşitlik 3.5'e göre hesaplanmış, ortalama değer alınarak IRHD biriminde raporlanmıştır.

$$\Delta H = H_i - H_0 \quad (3.5)$$

H_0 : ilk sertlik

H_i : yaşlanma sonrası sertlik

Kopma mukavemeti, kopma uzaması ve %100 modulus değişimleri aşağıdaki formülasýona göre hesaplanmış, orta değer alınarak % biriminde raporlanmıştır.

$$\Delta X = (X_i - X_0) / X_0 * 100 \quad (3.6)$$

X_0 : özelliğin test öncesi değeri

X_i : özelliğin test sonrası değeri

Hacim değişimi aşağıdaki formülasýona göre hesaplanmış, orta değer alınarak % biriminde raporlanmıştır.

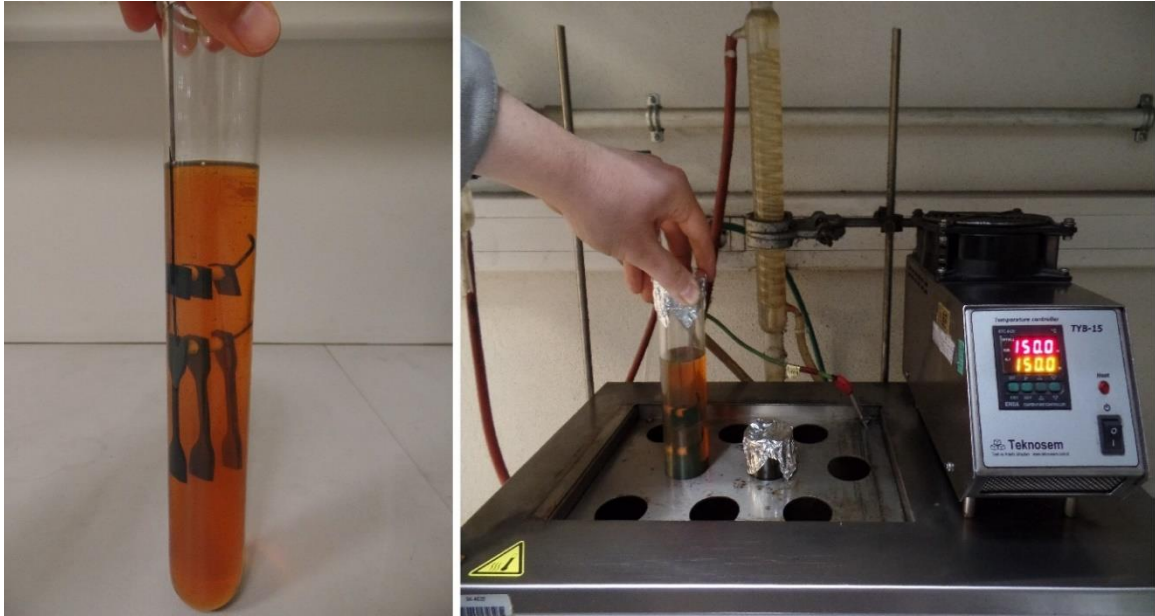
$$\text{Hacim Değişimi} = (((M_4 - M_3) - (M_2 - M_1)) / (M_2 - M_1)) * 100 \quad (3.7)$$

M_1 =Deney öncesi sudaki ağırlık

M_2 =Deney öncesi havadaki ağırlık

M_3 =Deney sonrası sudaki ağırlık

M_4 =Deney sonrası havadaki ağırlık



şekil 3.14: Yağda yaşlandırma test düzeneği ve ekipmanları.

Tablo 3.16: Mobilube LS 85W-90 (SAE 85W-90 API GL-5) özellikleri.

Özellik	Veri	Birim	Test Metodu
Yağ Türü	Mineral baz yağlar ile gelişmiş bir katık sisteminden formüle edilmiş, sınırlı kayma özellikli dişli yağı	-	-
SAE Kodu	85W-90	-	-
API Grubu	GL-5	-	-
Kinematik Viskozite @40°C	153	mm ² /s	ASTM D 445
Kinematik Viskozite @ 100°C	15,3	mm ² /s	ASTM D 445
Yoğunluk @ 15°C	0,9	g/ml	ASTM D 4052
Viskozite İndeksi	100	-	ASTM D 2270
Parlama Noktası	216	°C	ASTM D 92
Akma Noktası	-36	°C	ASTM D 97
Kullanım Yeri	Sınırlı kayma özellikli diferansiyeller, akslar, son tahrik üniteleri, yol şartlarında çalışan hafif ve ağır hizmet kamyonları, otobüsler, minibüsler ve araçlar. Arazi şartlarının bulunduğu inşaat, taşocakları ve tarım alanları. Yüksek hız/darbeli yük, yüksek hız/düşük tork ve/veya düşük hız/yüksek torklu çalışma şartlarındaki hipoid ve diğer dişlilerin bulunduğu diğer endüstriyel ve otomotiv uygulamaları.	-	-

Sıvıda yaşlanma sonrası kauçuk vulkanizatın özelliklerindeki değişim ile servis koşullarında yaşlanması sonrası değişimleri arasında, sıvının vulkanizat üzerine etkisinin atmosferik oksijen ile değişiklik göstermesi nedeni ile direk ilişki kurulamamaktadır [32].

3.2.9. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile Camı Geçiş Sıcaklığı Analizi

Diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı ile karışımların camı geçiş sıcaklıkları belirlenmiştir. Camı geçiş sıcaklığı analizi ISO 11357-2 standardına göre yapılmıştır. Ölçüm sonuçları bu standartta yer alan inflection-point (dönüm noktası) metoduna göre °C olarak ifade edilmiştir. Inflection point, DSC sinyali türevinin maksimum sıcaklık noktası bulunarak elde edilir, bu nokta camı geçiş bölgesinde DSC sinyalinin eğiminin en dik olduğu noktadaki sıcaklığa karşılık gelmektedir [33, 34]. Analizler sırasında, -180°C ila 600°C sıcaklıkları arasında

çalışabilen, 0,001-500 K/dk ısıtma ve soğutma hızı olan Netzsch marka DSC 214 Polyma model cihaz kullanılmıştır. DSC analizleri, malzemelerin uğradığı fiziksel dönüşümlerin (camsı geçiş, faz geçişleri, erime ve kristalizasyon), kimyasal reaksiyonların, oksidasyon stabilitesi, spesifik ısı kapasitesi gibi özelliklerin, numune içeren kroze ve referans kroze; belirli bir atmosferde (%99,999 N₂) kontrollü olarak aynı sıcaklık programına tabi tutulduğunda aralarındaki ısı akışı farkının sıcaklığa veya zamana karşı fonksiyonu olarak elde edilmesi prensibine dayanır [35, 36]. Numuneler -70°C ile 50°C arasında iki ısıtmalı bir program yazılarak test edilmiştir. Polimerlerin DSC analizleri malzemenin termal geçmişinden büyük ölçüde etkilenmektedir. Bu nedenle Tg analiz sonuçları ilk ısıtmadan değil ikinci ısıtmadaki verilerden belirlenmiştir [33]. Analiz sonuçları °C olarak raporlanmıştır.

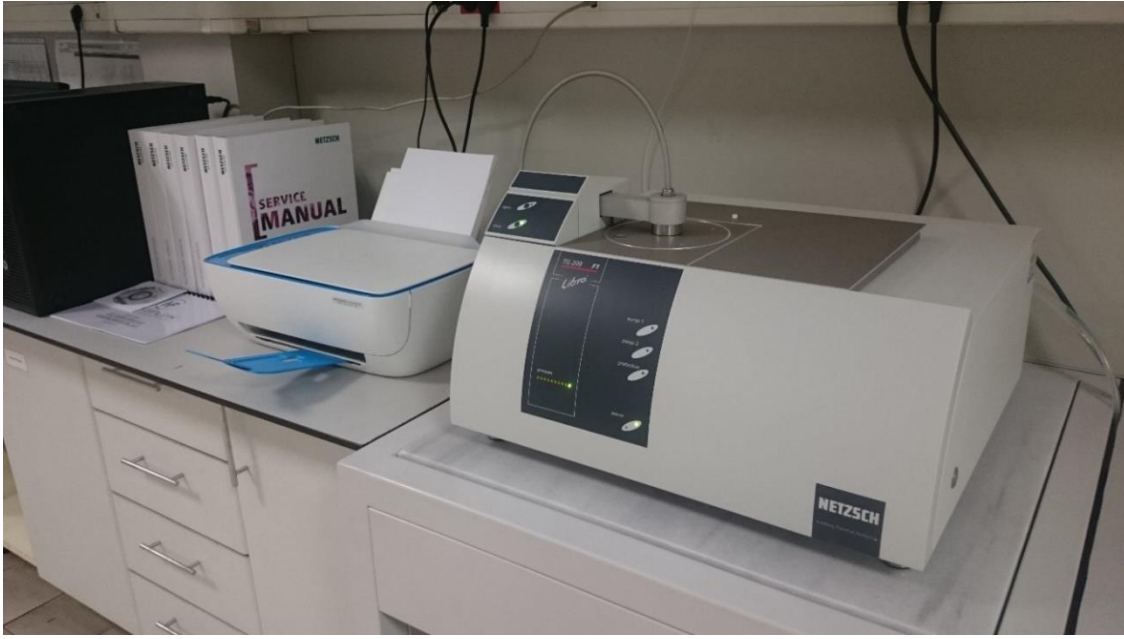


Şekil 3.15: Netzsch DSC 214 Polyma.

3.2.10. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz ile karışımların vulkanize olmuş test plakaları üzerinden kompozisyonları belirlenmiştir. Bu analiz ISO 9924-3 prosedür B'ye göre düzenlenerek yapılmıştır. TGA; bir numunenin, bir termobalans üzerinde kütle değişiminin, sıcaklığın ya da zamanın bir fonksiyonu olarak, belirli bir atmosferde (%99,999 N₂, %99,5 O₂, kuru hava) ve kontrollü bir sıcaklık programıyla ölçülerek, karışımın içindeki bileşenlerin tayin edilmesinde kullanılan bir termal analiz cihazıdır [37]. Test sonucunda karışımın içerdiği organik bileşenler (polimer, yağlar, plastikleştiriciler, antioksidanlar gibi organik katkıları), karbon siyahı ve kül

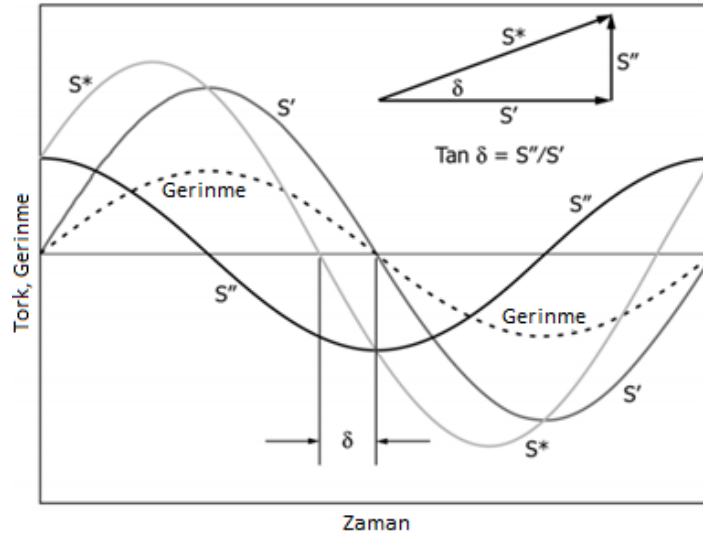
miktarı (uçucu olmayan bileşenler, ZnO, talk gibi inorganikler) yüzdesel olarak ve bunların dekompozisyon sıcaklıkları °C olarak tespit edilmiştir [38]. Dekompozisyon sıcaklıkları TG eğrisinin birinci türevi alınarak pik noktaları olarak belirlenmiştir [35, 36]. Numuneler 20°C ile 1100°C arasında bir program yazılarak test edilmiştir. Analizler sırasında, 20°C ila 1100°C sıcaklıkları arasında çalışabilen, 0,001-200 K/dk ısıtma ve 1100°C'den 100°C'ye kadar 12 dk soğutma hızı olan Netzsch marka TG 209 F1 Libra model cihaz kullanılmıştır.



Şekil 3.16: Netzsch TG 209 F1 Libra.

3.2.11. MDR (Moving Die Rheometer) ile Reolojik Özelliklerin Tayini

Reometre birçok sektörde reolojik özellikleri belirlemek için kullanılan bir cihaz türü olmasına karşın kauçuk sektöründe kullanılan reometre aslında vulkanizasyon özelliklerinin belirlenmesi için kullanılan bir “Vulkametre”dir. Yani reolojik özelliklere ilişkin veri sağlamaz. Kauçuğun vulkanizasyon karakteristikleri Alpha Technologies marka MDR 2000 cihazı ile ASTM D5289 standardına göre test edilmiştir. Hazırlanmış kauçuk karışımları MDR kalıp boşluğuna konularak basınç altında, belirlenmiş bir yüksek sıcaklıkta izotermal olarak teste tabi tutulmuştur. Kalıp boşluğu iki kalıptan oluşmaktadır, kalıplardan biri düşük bir rotasyonel salınım yapar, bu da test numunesi üzerinde sinusoidal bir gerinim (strain) ve sinusoidal bir kayma torku oluşturur. Ölçülen tork, vulkanizasyon devam ettikçe, buna bağlı olarak çapraz bağ yoğunluğu arttıkça artar ve reaksiyon tamamlandığında dengeye veya maksimum değere ulaşır. [39]. Kalıbın salınım frekansı 1,67 Hz olup, salınım büyüklüğü (amplitude) $\pm 0,5^\circ$ dir.



Şekil 3.17: Bir salınım için tork sinyalinin bileşenleri.

S' torku malzemenin elastik davranışı ile ilgilidir, bir salınım döngüsünde en yüksek (pik) gerinim (strain) noktasında tork dönüştürücü tarafından ölçülen değerdir. Uygulanan gerinim ile aynı fazda yanıt verir. Vulkanizasyon prosesi nedeniyle çapraz bağlanmaların oluşumu ile birlikte bu değer artar [39, 40].

S'' torku malzemenin viskoz davranışı ile ilgilidir, bir salınım döngüsünde sıfır gerinim noktasında tork dönüştürücü tarafından ölçülen değerdir. Uygulanan gerinim fazının 90° dışında yanıt verir [39, 40].

S^* , kompleks torku salınım döngüsünde tork dönüştürücü tarafından ölçülen maksimum değerdir. S^* , S' ve S'' arasındaki bağıntı aşağıdaki denklem ile verilir.

$$S^* = \sqrt{(S')^2 + (S'')^2} \quad (3.8)$$

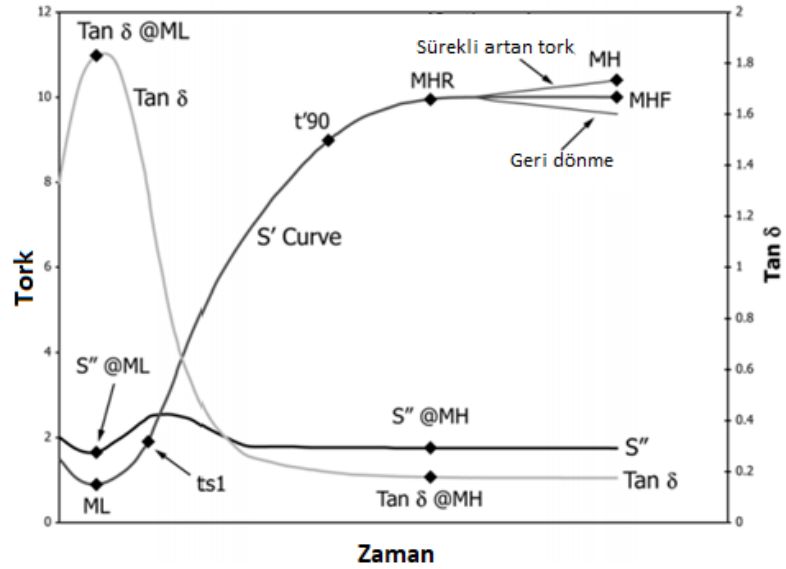
Faz açısı δ , bir salınım döngüsündeki sinusoidal gerinim ve sinusoidal S^* tork arasındaki kayma açısı olarak ifade edilir. Viskoz ve elastik davranışın ilişkisi tanjant delta ($\tan \delta$) değeri ile gösterilir. Bu değer viskoz torkun elastik torka oranıdır [39]. $\tan \delta$ kürlenmemiş durumda kauçuğun işlenebilirliği ile ilişkilidir, kürlenmiş halde ise, kauçuktaki histerezis ve geri dönme esnekliği ile alakalıdır [40].

$$\tan \delta = S''/S' \quad (3.9)$$



Şekil 3.18: Alpha Technologies MDR 2000 reometre cihazı.

MDR'dan alınan vulkanizasyon eğrisi aşağıdaki gibidir.



Şekil 3.19: Tipik bir vulkanizasyon eğrisi.

Vulkanizasyon sırasında S' eğrisinden MH, ML, ts2, t50, t90, t95, tan δ değerleri elde edilir.

ML: Test sıcaklığında ve süresinde ölçülen minimum S' tork değeridir. Birimi Ibf.in'tir.

MH: Test sıcaklığında ve süresinde ölçülen maksimum S' tork değeridir. Birimi lbf.in'tir.

ts2: Scorch süresi olarak adlandırılır. Minimum torkun 2 birim artması için gereken süredir, kauçuk pişmeye başlamadan önce pişme sıcaklığında çalışabilen son süredir. Birimi dakikadır.

t50: Maksimum tork değerinin %50'sine ulaştığı zamandır. Birimi dakikadır.

t90 : Maksimum tork değerinin %90'ına ulaştığı zamandır. Birimi dakikadır.

t95 : Maksimum tork değerinin %95'ine ulaştığı zamandır. Birimi dakikadır.

Tan δ @MH : S' torkunun MH değerinde ölçülen tan δ değeridir.

Kürlenme durumu %X olduğu andaki süre aşağıdaki bağıntı ile hesaplanabilir.

$$t_x = (ML + x(MH - ML)) / 100 \quad (3.10)$$

Eğriden elde edilen değerler ile kürlenme hızı katsayısı (cure rate index) hesaplanabilir [39].

$$\text{Kürlenme hızı katsayısı (CRI)} = 100 / (t_{90} - t_{s2}) \quad (3.11)$$

Kauçuk endüstrisinde ΔM (tork) değeri çoğunlukla kimyasal çapraz bağlanma derecesi ile ilişkilendirilir [40].

$$\Delta M = MH - ML \quad (3.12)$$

3.1.12. Baskı Altında Gerilim Gevşemesi Testi

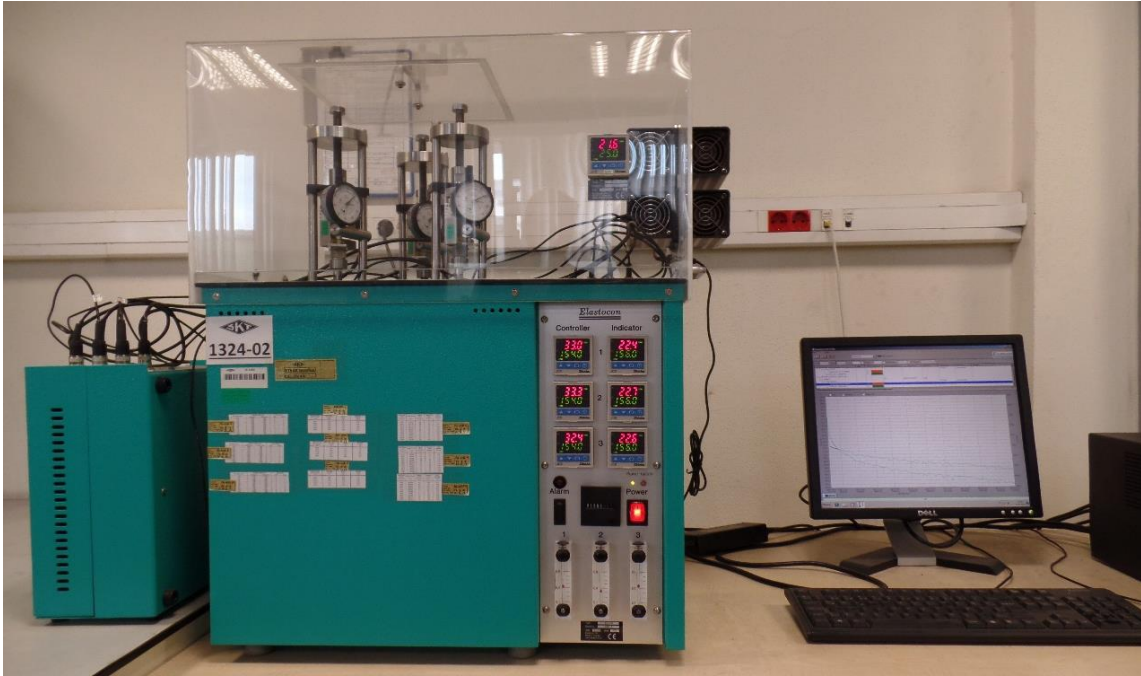
Gerilim gevşemesi testi baskı altında ISO 3384-1 Method B'ye göre 15 mm \pm 0,2 mm iç çaplı, 2,0 mm \pm 0,2 mm kalınlık ve radyal genişlikli vulkanize edilmiş halka numuneler kullanılarak yapılmıştır. İlk olarak hazırlanan numuneler etüvde 70°C'de 3 saat boyunca bekletilmiştir. Termal kondisyonlamadan sonra numuneler 16 saatten az olmamak ve 48 saatten de fazla olmamak koşuluyla laboratuvar ortamında bekletilmesinin ardından 0,01 mm hassasiyetle kalınlıkları ölçülmüştür. Test parçaları, laboratuvar ortamında 5 kez 25% \pm 2% oranında sıkıştırılıp gevşetilmiştir. Mekanik kondisyonlamadan sonra da numuneler 16 saatten az olmamak ve 48 saatten de fazla olmamak koşuluyla laboratuvar ortamında bekletilmiştir. 70 IRHD FKM kauçuk karışımı için gerilim gevşemesi testi Mobilube LS 85W-90 (SAE 85W-90 API GL-5) test sıvısı içinde 130°C'de yapılmıştır. Ölçüm hesaplaması için eşitlik 3.13

kullanılmıştır. ISO 3384-1 Method B'ye göre her test için minimum 3 adet numune kullanılması, ortalama değer alınması ve % biriminde raporlanma yapılması gerekmektedir [41]. Test cihazında aynı anda sadece 3 test yapılabildiği ve test süreleri uzun olduğu için testler 1 numune ile gerçekleştirilmiştir.

$$\text{Baskı Altında Gerilim Gevşemesi; } R(t) = (F_0 - F_t) / F_0 * 100 \quad (3.13)$$

F_0 : 30 dk sonra ölçülen ilk karşı kuvvet

F_t : belirlenen (t) test süresinden sonra ölçülen karşı kuvvet



Şekil 3.20: Elastocon gerilim gevşemesi cihazı.

3.2.13. Triboloji Testi

Tribolojik özelliklerin değerlendirilmesi için, 39,20mm x 19,65mm x 12,5mm ölçülerinde vulkanize olmuş plakalar, CETR marka UMT Multi-Specimen Test System tribometre kullanılarak test edilmiştir. Bu test ile, numuneleri oda sıcaklığında 15 N yük altında 30 dakika boyunca 1000 rpm'de kuru sürtünmeye tabi tutarak numunelerin aşınma oranını, sürtünme katsayısını ve ulaşılan maksimum sıcaklığı görmek amaçlanmıştır. Sürtünme testi başlatılmadan önce numunelerin ağırlığı hassas terazi ile ölçülerek kaydedilmiştir. Test tamamlanınca numunelerin ağırlığı tekrar ölçülmüş ve aşınma miktarları mm³ olarak

hesaplanmıştır. Test boyunca sürtünme bölgesinde oluşan sıcaklıklar termal kamera ile kaydedilmiş ve ulaşılan maksimum sıcaklıklar $^{\circ}\text{C}$ olarak raporlanmıştır. Zamana bağlı sürtünme katsayısı (CoF-coefficient of friction) grafikleri de test programında grafiksel olarak kaydedilmiş olup, sürtünme katsayısı, rejime ulaştığı bölgedeki değer olarak raporlanmıştır. Her karışım kodu için en az üç numuneden test yapılmış ve sonuçların ortalama değerleri alınmıştır.



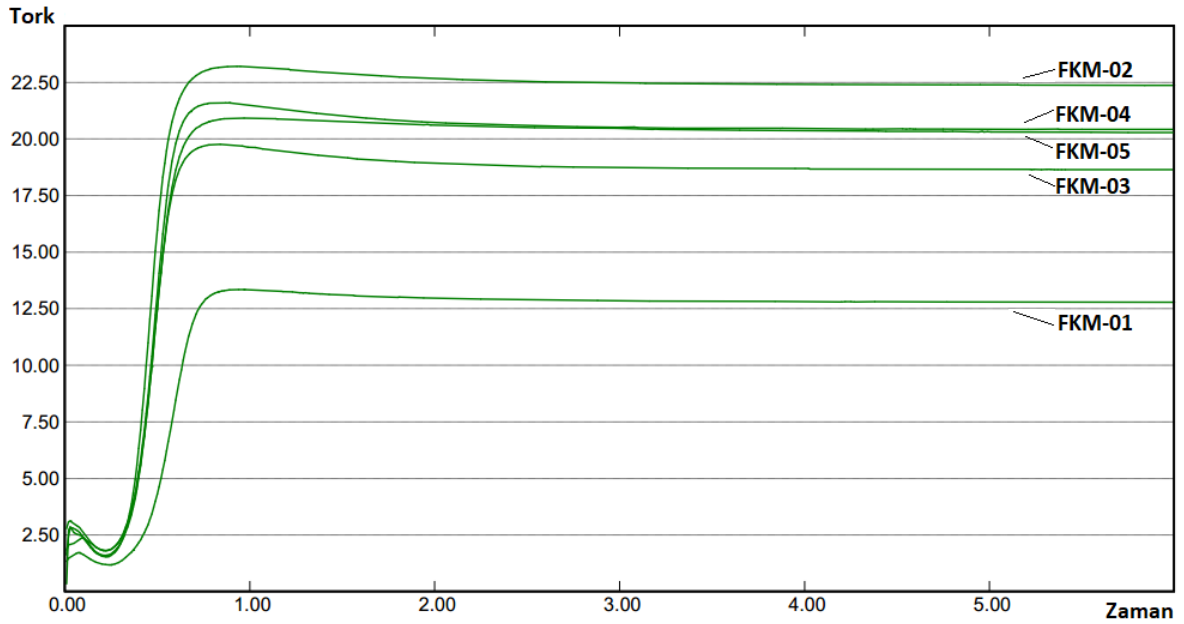
şekil 3.21: CETR Tribometre.

4. BULGULAR

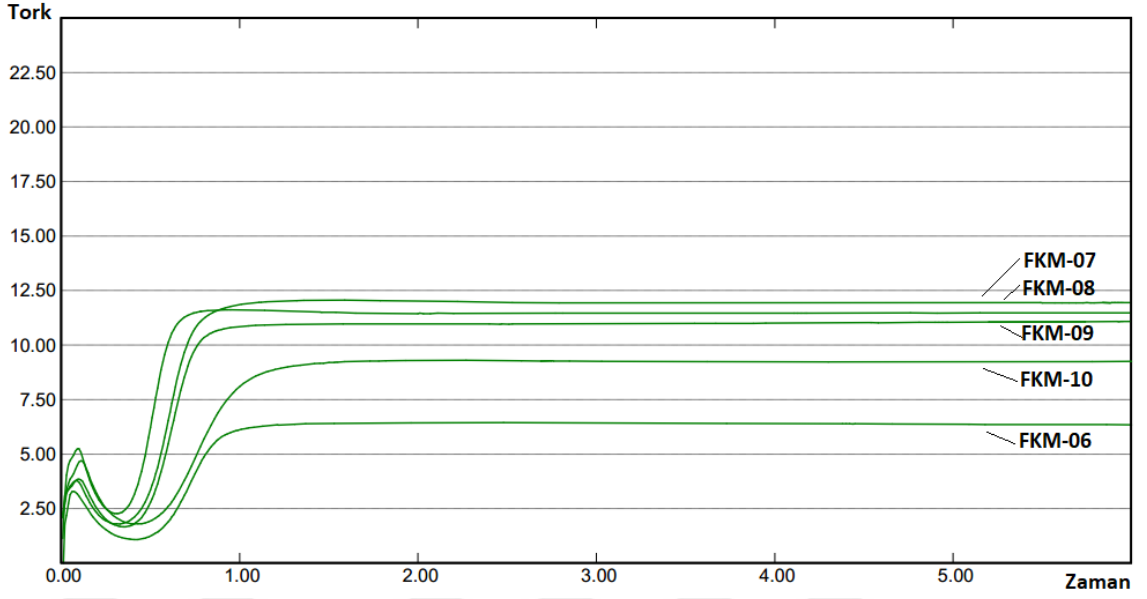
4.1. KARIŞIMLARIN REOLOJİK ÖZELLİKLERİ

Tablo 4.1: Karışımların 195°C, 6 dakika için reometre sonuçları.

Özellikler	Birim	FKM-01	FKM-02	FKM-03	FKM-04	FKM-05	FKM-06	FKM-07	FKM-08	FKM-09	FKM-10
ML	Lbf.in	1,18	1,54	1,6	1,82	1,81	1,05	1,79	2,27	1,67	1,8
MH	Lbf.in	13,35	23,21	19,76	21,59	20,93	6,43	12,06	11,62	11,08	9,3
ts2	min	0,46	0,35	0,37	0,37	0,37	0,7	0,52	0,45	0,54	0,69
t50	min	0,58	0,46	0,48	0,49	0,49	0,74	0,61	0,52	0,62	0,79
t90	min	0,71	0,58	0,59	0,6	0,62	0,91	0,77	0,63	0,78	1,08
t95	min	0,75	0,64	0,63	0,63	0,66	0,98	0,86	0,67	0,85	1,22
Kürlenme hızı katsayısı	min ⁻¹	400,00	434,78	454,55	434,78	400,00	476,19	400,00	555,56	416,67	256,41
Çapraz bağ yoğunluğu	Lbf.in	12,17	21,67	18,16	19,77	19,12	5,38	10,27	9,35	9,41	7,50



Şekil 4.1: FKM-01;05 reometre eğrileri.



Şekil 4.2: FKM-06;10 reometre eğrileri.

ML değeri karışımın vulkanizasyon başlamadan önce kalıbı doldurabilmesi için önemli bir değerdir, karışımın viskozitesi konusunda fikir verir. Tork, yani MH değeri karışımın sertliği konusunda fikir verir. Ts2 değeri karışımın vulkanizasyonunun başladığı süredir. Karışım kalıba yerleştirildikten sonra vulkanizasyon presinin hareketleri, kalıbın kapanması ve presin basınca girmesi için harcanan zaman ts2 süresini geçemez, geçmesi durumunda hurda ürün oluşma olasılığı yüksektir.

FKM-01;05 karışımlarında dolguları hariç diğer tüm hammaddeleri ve miktarları sabit çalışıldığı gibi FKM-06;10 karışımlarında da dolguları hariç tüm hammaddeleri ve miktarları sabit çalışılmıştır. Dolgu kullanılmamış olan FKM-01 ve FKM-06 karışımları hariç tüm karışımlarda 70 ± 5 IRHD sertliği hedeflendiği için reçete tasarımı sırasında dolgu miktarları değişkenlik göstermiştir. FKM-01;05 karışımlarında peroksitli kür sistemi tercih edilmiş olup tüm reçete peroksitli kür sistemine uygun olarak tasarlanmıştır. FKM-06;10 karışımlarında ise bisfenol kür sistemi tercih edilmiş olup tasarım bu doğrultuda yapılmıştır.

FKM-01;05 karışımları ve FKM-06;10 karışımlarının reolojik testleri yapıldığında peroksit ile kürlenmiş FKM-01;05 karışımları ile bisfenol ile kürlenmiş FKM-06;10 karışımlarının farklı reolojik davranışlar sergiledikleri görülmektedir.

FKM-01;05 karışımlarının MH karşılaştırmaları yapıldığında en yüksek MH değerinin sertliği 72 IRHD olan FKM-02 karışımına en düşük MH değerinin ise sertliği 56 IRHD olan FKM-01

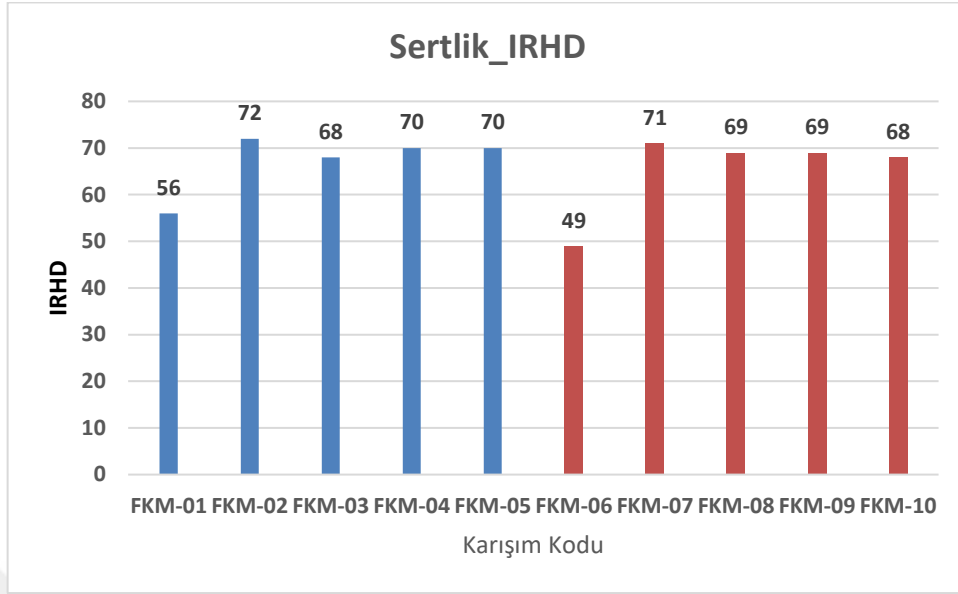
karışımına ait olduğu görülmektedir. FKM-01;05 karışımlarının sertliği ile reometre grafiğinde görülen MH sıralaması paralellik göstermektedir. Herhangi bir dolgunun kullanılmadığı FKM-01 karışımının ts2, t50, t90, t95 değerleri dolgu kullanılan diğer karışımlara göre daha uzundur. Herhangi bir dolgunun eklenmesinin ML ve MH değerini yükselttiği ve ts2, t50, t90, t95 değerlerini kısalttığı gözlenmiştir. ML ve MH değerlerinin dolgu kullanılması durumunda dolgu kullanılmayan FKM-01 karışımına göre daha yüksek olması karışım içinde kauçuk oranının azalması nedeni ile beklenen bir durumdur. Dolgu türlerinin ve miktarlarının değiştirilmesinin peroksit ile kürlenme zamanına (ts2, t50, t90, t95) olumsuz etkisi olmadığı gözlenmiştir.

FKM-06;10 karışımlarının MH karşılaştırmaları yapıldığında en yüksek MH değerinin sertliği 71 IRHD olan FKM-07 karışımına en düşük MH değerinin ise sertliği 49 IRHD olan FKM-06 karışımına ait olduğu görülmektedir. FKM-06;10 karışımlarının sertliği ile reometre grafiğinde görülen MH sıralaması paralellik göstermektedir. Herhangi bir dolgunun eklenmesinin ML ve MH değerini yükselttiği görülmektedir. Dolgu türlerinin ve miktarlarının değiştirilmesinin ts2, t50, t90, t95 değerleri üzerinde etkili olduğu yani bisfenol kür sisteminin dolgulardan etkilendiği görülmektedir. En büyük etki kalsine diatomit dolgu kullanılan FKM-10'da gerçekleşmiş, ts2, t50, t90, t95 değerleri dolgu kullanılmamış olan FKM-06'dan bile uzun olarak sonuçlanmıştır. ts2, t50, t90, t95 süreleri en fazla FKM-08 karışımında kısalmıştır, bunun sebebinin epoksi silan kaplı kalsiyum metasilikatta bulunan epoksi uç gruplarının da reaksiyona girerek çapraz bağ oluşumunu hızlandırması olduğu düşünülmektedir.

4.2. KARIŞIM VULKANİZATLARININ MEKANİK ÖZELLİKLERİ

Tablo 4.2: Karışım vulkanizatlarının mekanik özellikleri.

Özellikler	Birim	FKM	FKM	FKM	FKM	FKM	FKM	FKM	FKM	FKM	FKM
		-01	-02	-03	-04	-05	-06	-07	-08	-09	-10
Sertlik	IRHD	56	72	68	70	70	49	71	69	69	68
Özgül Ağırlık	g/cm ³	1,895	1,886	2,049	2,344	1,918	1,92	1,9	2,122	2,287	1,926
Kopma Mukavemeti	MPa	22,5	23,2	17,4	20	20,5	12,3	13,8	11,3	12,2	10,7
Kopma Uzaması	%	442	329	404	436	422	485	408	325	432	462
M100	MPa	1,3	3,9	3,4	3,1	4,2	1	2,4	3,5	1,9	2,6
Yırtılma Direnci	N/mm	14	27	26	24	31	14	31	31	24	33
Aşınma Dayanımı İndeksi	%	131	127	82	87	88	85	83	84	75	92
Elastikiyet	%	13	9	10	10	10	14	11	10	10	10



Şekil 4.3: Karışım vulkanizatlarının IRHD sertlik değerleri.

Dolgu kullanılmadan hazırlanan FKM-01 ve FKM-06 karışımlarında yapılan ölçümler sonrasında polimerlerin sertlikleri IRHD cinsinden tespit edilmiştir. Kullanılan 4 çeşit dolgunun özelliklerinin birbirinden farklı olması nedeni ile 70 ± 5 IRHD toleransını sağlayabilmek için dolgular farklı miktarlarda kullanılmıştır. Dolgu miktarlarını belirlemek için yapılan hesaplamalarda polimerlerin dolgusuz haldeki sertlikleri referans alınmıştır. Dolgu kullanılan karışımlarda 68-72 IRHD aralığında değerler elde edilmiştir.

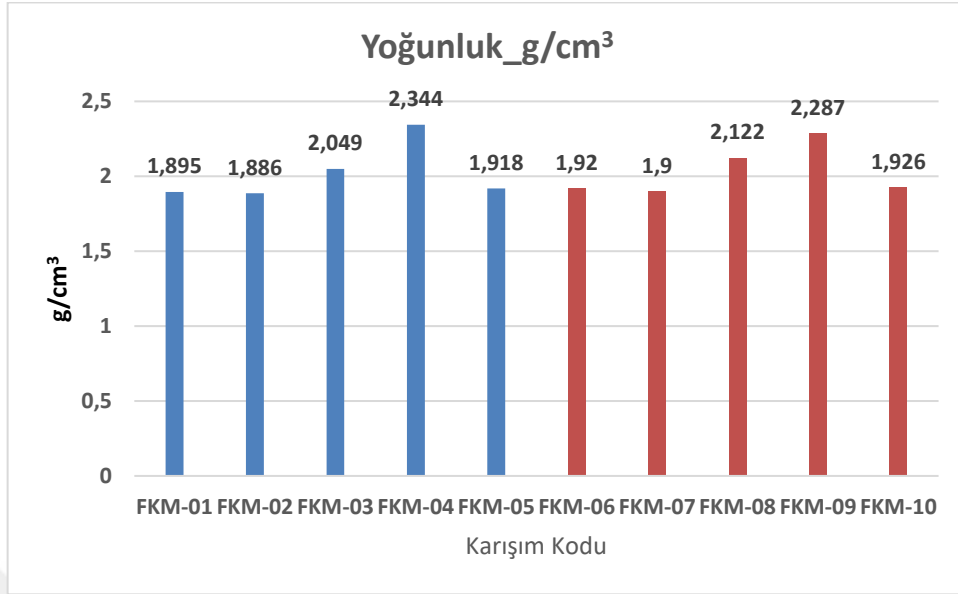
FKM-02 ve FKM-07'nin sertlik değerleri karşılaştırıldığında FKM-02'de sertliği 1 IRHD yükseltmek için 1,9 phr dolgu, FKM-07'de ise 1,22 phr dolgu kullanıldığı, FKM-02'nin sertliğinin FKM-07'ye göre 1 IRHD fazla olduğu, FKM-02'nin polimer ML'sinin 44, FKM-07'nin polimer ML'sinin 40 olduğu değerlendirilmiştir. Polimerin ML değerinin yüksek olması aynı sertliğe ulaşabilmek için daha fazla dolguya ihtiyaç olacağı teorik olarak bilinmektedir. Tüm veriler değerlendirildiğinde FKM-07'de kullanılan bisfenol kür sisteminin karbon siyahı kullanılan karışımlarda daha etkin olduğu görülmüştür. Buna karbon siyahı üzerinde bulunan bisfenol kür sistemi ile reaksiyona girebilecek fonksiyonel grupların sebep olduğu düşünülmektedir [42]. Karbon siyahı kullanılan FKM-02 ile FKM-07'nin karışımlarında pişirici sistemleri etkinliği aynı olsaydı FKM-07 karışımında 42 phr karbon siyahı kullanılmış olması gerekirdi.

FKM-03 ve FKM-08'in sertlik değerleri karşılaştırıldığında FKM-03'de sertliği 1 IRHD yükseltmek için 2,6 phr dolgu, FKM-08'de ise 2,2 phr dolgu kullanıldığı, FKM-08'in sertliğinin

FKM-03'e göre 1 IRHD fazla olduğu, FKM-03'te kullanılan polimer ML'sinin FKM-08'de kullanılan polimer ML'sinden fazla olduğu değerlendirilmiştir

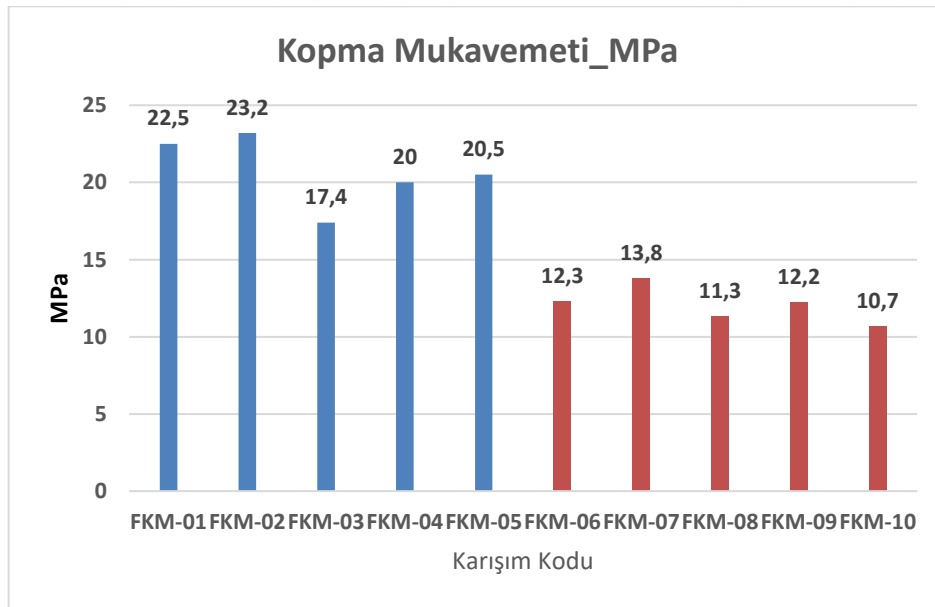
FKM-04 ve FKM-09'un sertlik değeri karşılaştırıldığında FKM-04'te sertliği 1 IRHD yükseltmek için 3,9 phr dolgu, FKM-09'da ise 2,21 phr dolgu kullanıldığı, FKM-04'ün sertliğinin FKM-09'a göre 1 IRHD fazla olduğu, FKM-04'te kullanılan polimer ML'sinin FKM-09'da kullanılan polimer ML'sinden fazla olduğu değerlendirilmiştir. Tüm veriler değerlendirildiğinde FKM-09'da kullanılan bisfenol kür sisteminin baryum sülfat kullanılan karışımlarda daha etkin olduğu görülmüştür. Baryum sülfat kullanılan FKM-04 ile FKM-09 karışımlarında pişirici sistemleri etkinliği aynı olsaydı FKM-09 karışımında 78 phr baryum sülfat kullanılmış olması gerekirdi.

FKM-05 ve FKM-10'nun sertlik değeri karşılaştırıldığında FKM-05'te sertliği 1 IRHD yükseltmek için 1,4 phr dolgu, FKM-10'da ise 1,13 phr dolgu kullanıldığı, FKM-05'in sertliğinin FKM-10'a göre 2 IRHD fazla olduğu, FKM-05'te kullanılan polimer ML'sinin FKM-10'da kullanılan polimer ML'sinden fazla olduğu değerlendirilmiştir. Kalsine diyatomit kullanılan FKM-05 ile FKM-10 karışımlarında pişirici sistemleri etkinliği aynı olsaydı FKM-10 karışımında 27 phr kalsine diyatomit kullanılmış olması gerekirdi. Bu değerlendirmeler ile birlikte FKM-10 karışımının ts2, t50, t90, t95 verileri de analiz edilmiştir. Sertlik ölçüm sonuçları FKM-10'da kullanılan bisfenol kür sisteminin etkinliğinin FKM-05'te kullanılan peroksitli kür sisteminin etkinliğinden fazla olduğunu gösterirken reolojik veriler kalsine diyatomit dolgusu kullanılan FKM-10 karışımında t90, t95 sürelerinin belirgin şekilde uzadığını göstermektedir. t90, t95 sürelerinin uzaması çapraz bağ yoğunluğunun azaldığını ve dolayısı ile dolgunun kür etkinliğini azalttığını göstermektedir.



Şekil 4.4: Karışım vulkanizatlarının yoğunluk değerleri.

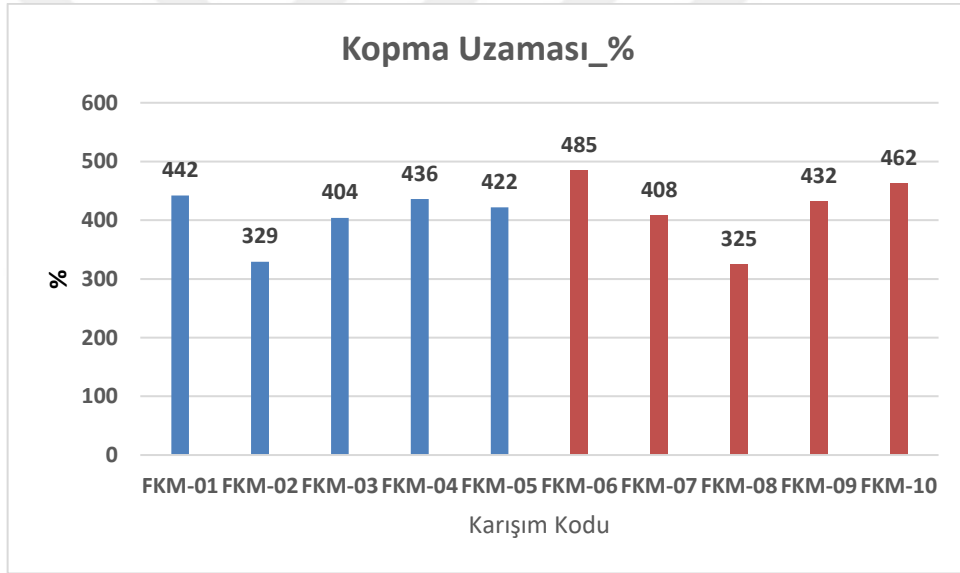
En fazla yoğunluk artışının baryum sülfat kullanılan FKM-04 ve FKM-09 karışımlarında gerçekleştiği görülmektedir. Bu sonuç 44-56 phr kullanılan baryum sülfatın yoğunluğu ~%20 arttırdığını göstermektedir. Tüm karışımlarda elde edilen yoğunluk değerleri kullanılan dolgunun yoğunluğu ve miktarı ile orantılı olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 4.5: Karışım vulkanizatlarının kopma mukavemeti değerleri.

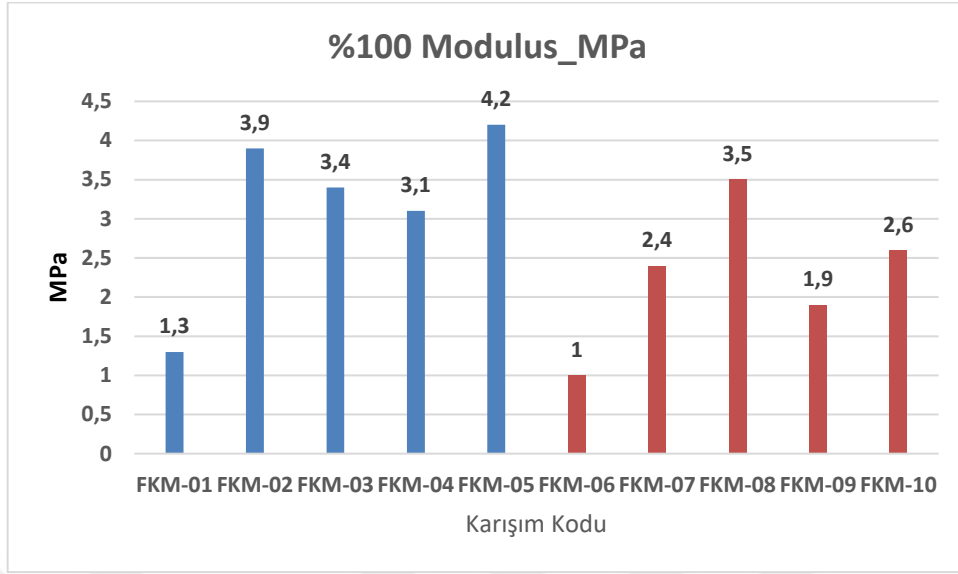
Peroksit ile kürlenmiş FKM-01; FKM-05 karışımlarında elde edilen kopma mukavemeti değerlerinin bisfenol ile kürlenmiş FKM-06; FKM-10 karışımlarından yüksek olduğu tespit edilmiştir. FKM-01; FKM-10 karışımlarının kopma mukavemeti sonuçları değerlendirildiğinde

en yüksek kopma mukavemetinin karbon siyahı kullanılan FKM-02 ve FKM-07 karışımlarında elde edildiği görülmektedir. FKM-03 ve FKM-08’de kullanılan kalsiyum metasilikatın kopma mukavemetini düşürdüğü gözlenmektedir. Kalsine diyatomit kullanılan FKM-05 ve FKM-10’un kopma mukavemeti değerlerinin paralellik göstermediği tespit edilmiştir. Bu farklılığın FKM-10’un reometre verilerinde de görülmekte olan t90 ve t95 değerlerindeki uzunluk sebebi ile FKM-06; FKM-10 karışımlarının tamamı için uygulanan vulkanizasyon koşullarının FKM-10 karışımı için yeterli olmamış olabileceği düşünülmektedir. FKM-04 ve FKM-05’in çapraz bağ yoğunlukları 19,77’ye 19,7 olarak gerçekleşmiştir, benzer değerlendirme FKM-09 ve FKM-10 için yapıldığında çapraz bağ yoğunluğunun 9,41’e 7,50 olarak gerçekleştiği görülmektedir. Bu karşılaştırma FKM-10 karışımının vulkanizasyonunun yetersiz olma olasılığını desteklemektedir.



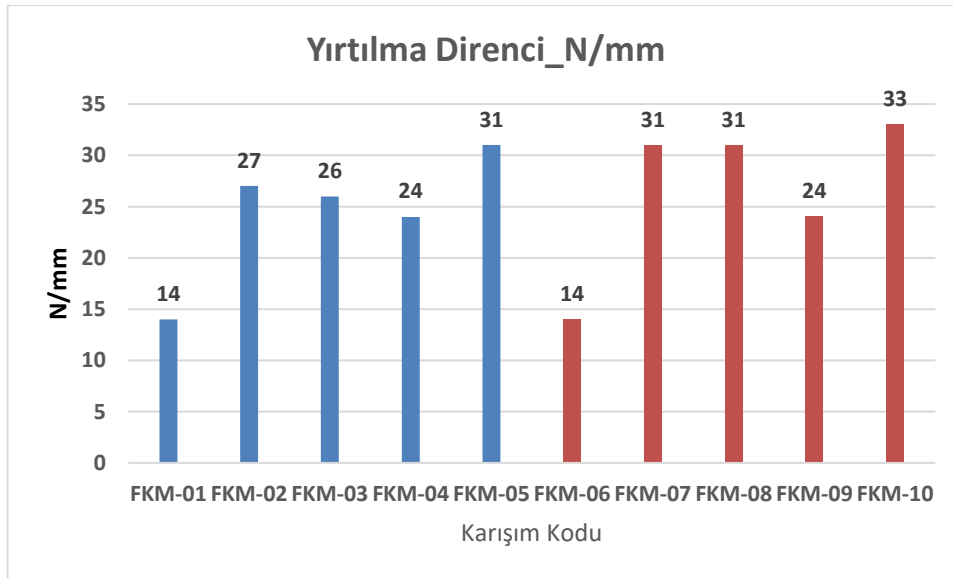
Şekil 4.6: Karışım vulkanizatlarının kopma uzaması değerleri.

FKM-01; FKM-10 karışımlarının kopma uzamaları karşılaştırıldığında sertlik değerleri de en düşük olan dolgu kullanılmamış karışımların en yüksek kopma uzama değerlerini verdiği görülmektedir. Karbon siyahı kullanılarak hazırlanmış olan ve en yüksek kopma mukavemeti veren FKM-02 ve FKM-07 karışımlarının kopma uzamaları dolgu kullanılmamış olan FKM-01 ve FKM-06’ya göre düşüş göstermektedir. Kalsiyum metasilikat içeren FKM-08 karışımının FKM-03’den farklı davranış sergilemesinin sebebinin kullanılan kalsiyum metasilikat miktarının 15 phr artış göstermesi olduğu düşünülmektedir.



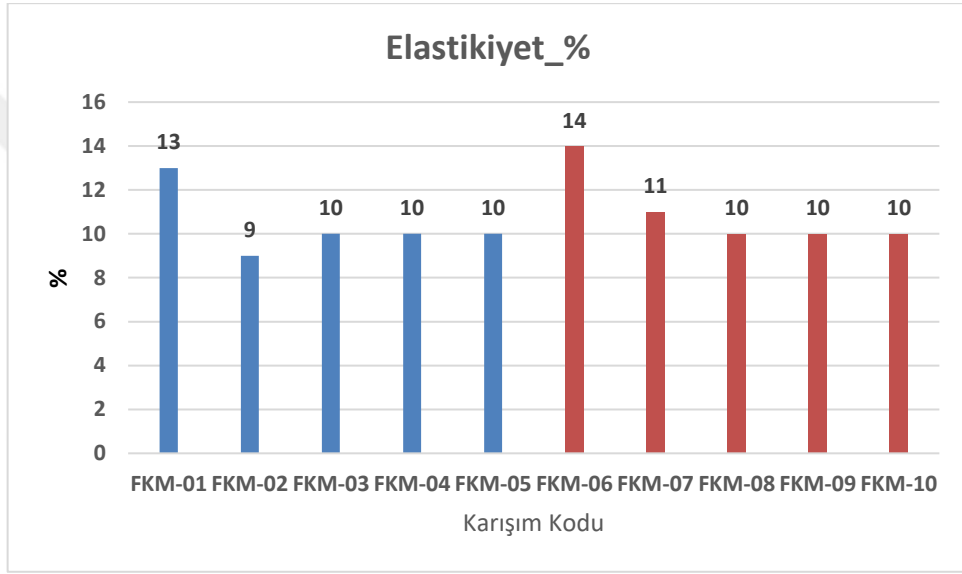
Şekil 4.7: Karışım vulkanizatlarının %100 modulus değerleri.

Elastomerin % 100 uzama anındaki mukavemet değerini ifade eden %100 modulusun FKM-01 ve FKM-06 karışımlarında en düşük olduğu görülmektedir. Bunun sebebinin her iki karışımda da kopma uzaması değerlerinin yüksek olması olduğu tespit edilmiştir. Kopma uzaması değeri düşük olan FKM-08’de ise beklendiği gibi %100 modulus yüksek olarak gerçekleşmiştir. FKM-05 karışımında hem kopma mukavemeti hem de kopma uzaması yüksek olduğu için %100 modulus değerinin yüksek olarak gerçekleştiği görülmektedir.



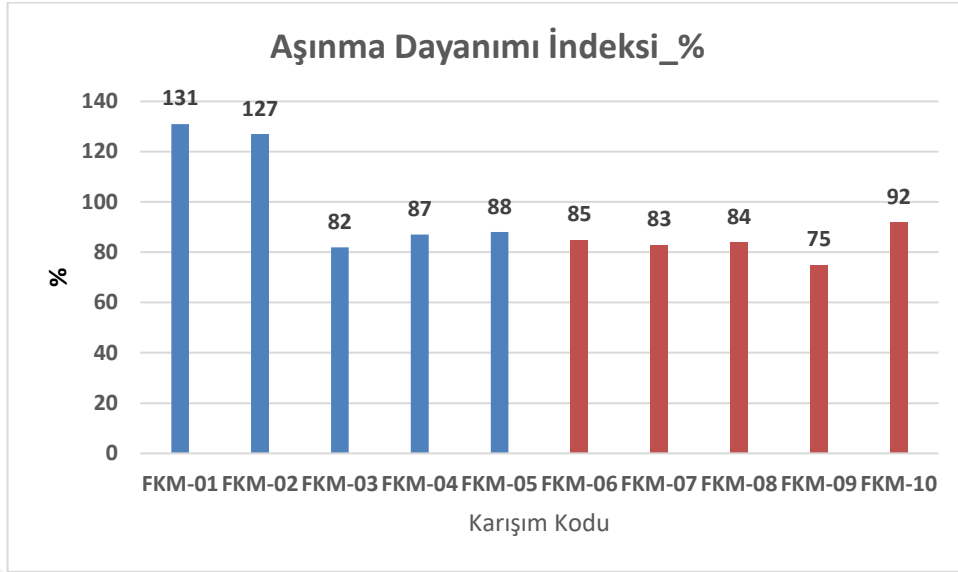
Şekil 4.8: Karışım vulkanizatlarının yırtılma direnci değerleri.

Floroelastomerin yırtılma direnci üretilen döner mil keçesinin sıcak halde kalıptan çıkarılması sırasında ve şanzımana montaj aşamasında maruz kalacağı kuvvetler neticesinde yırtılmaması, transmisyon sistemi içinde çalışması süresince maruz kalacağı kuvvetler sonucunda kopmaması için büyük önem taşımaktadır. FKM-01; FKM-10 karışımlarının yırtılma direnci test sonuçları incelendiğinde FKM-01; FKM-05 ve FKM-06; FKM-10 karışımlarında dolguların benzer etkiler gösterdiği tespit edilmiştir. En düşük yırtılma dayanımları dolgu kullanılmadan hazırlanan FKM-01 ve FKM-06 karışımlarında elde edilmiştir. En yüksek yırtılma dayanımına kalsine diyatomit kullanılan FKM-05 ve FKM-10 karışımlarında ulaşılmıştır.



Şekil 4.9: Karışım vulkanizatlarının elastikiyet değerleri.

FKM-01; FKM-10 karışımlarının elastikiyet değerleri incelendiğinde dolgu kullanılmamış olan FKM-01 ve FKM-06 karışımlarının diğer karışımlara göre daha fazla elastik özellik gösterdiği tespit edilmiştir. Çalışmalarda kullanılan dolguların ve dolgu miktarlarının elastikiyet özelliği üzerinde belirgin etkilerinin olmadığı tespit edilmiştir. %9-11 aralığında çıkan elastikiyet sonuçları benzerlik göstermektedir.



Şekil 4.10: Karışım vulkanizatlarının aşınma dayanımı indeksi değerleri.

FKM-01; FKM-10 karışımlarının aşınma dayanımları incelendiğinde dolgu kullanılmadan hazırlanan FKM-1 ve FKM-06 karışımları ile karbon siyahı kullanılarak hazırlanan FKM-2 ve FKM-07 karışımlarının benzer aşınma dayanım değerleri verdiği gözlenmiştir. Peroksit ile kürlenmiş FKM-01; FKM-05 grubunda kullanılarak hazırlanan karışımlar içinde en iyi aşınma dayanımına FKM-02 karışımında ulaşılmıştır. Bisfenol ile kürlenmiş FKM-06; FKM-10 grubu incelendiğinde en zayıf aşınma dayanımının baryum sülfat ile hazırlanan FKM-09 karışımında olduğu görülmüştür.

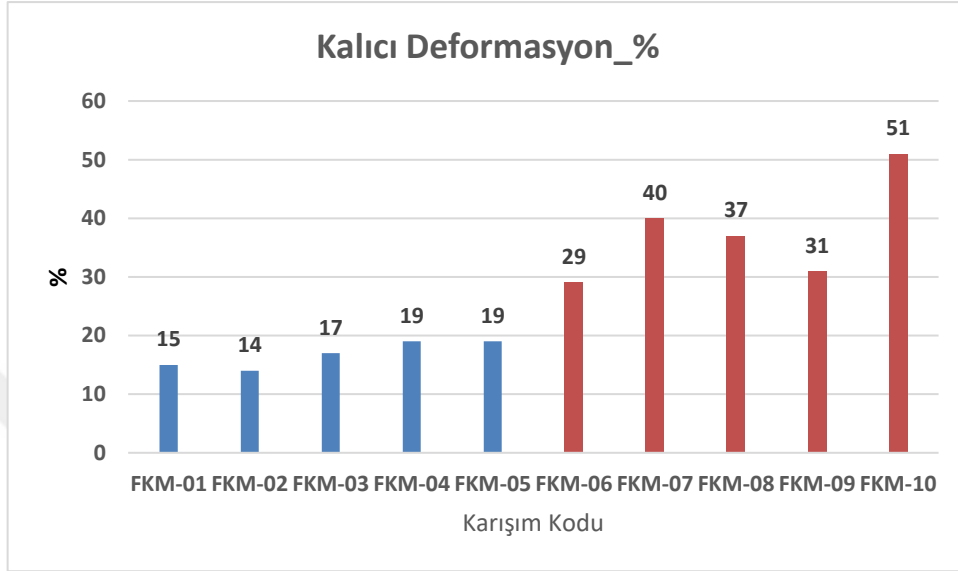
4.3. KARIŞIM VULKANİZATLARININ KALICI DEFORMASYON VE BASKI ALTINDA GERİLİM GEVŞEMESİ VE ÖZELLİKLERİ

Tablo 4.3: Karışım vulkanizatlarının 200°C, 24 saat sonrası kalıcı deformasyon sonuçları.

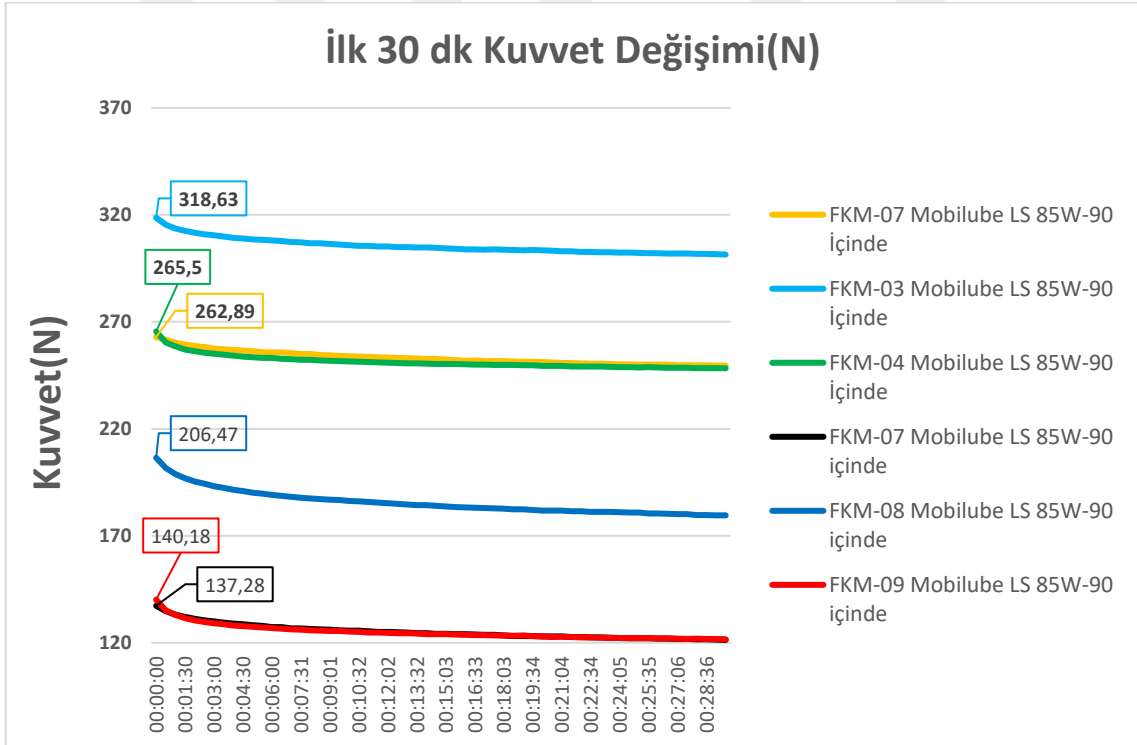
Özellikler	Birim	FKM-01	FKM-02	FKM-03	FKM-04	FKM-05	FKM-06	FKM-07	FKM-08	FKM-09	FKM-10
Kalıcı Deformasyon	%	15	14	17	19	19	29	40	37	31	51

FKM-01; FKM-10 karışımlarının kalıcı deformasyon sonuçları değerlendirildiğinde dolgu kullanımının kalıcı deformasyonu arttırdığı gözlenmiştir. Peroksit ile kürlenmiş FKM-01; FKM-05 karışımlarının %14-19 arasında gerçekleşen kalıcı deformasyon değerleri dikkate alındığında kullanılan dolguların ve miktarlarının kalıcı deformasyon özellikleri üzerinde büyük etkisi olmadığını göstermektedir. Bisfenol ile kürlenmiş FKM-06; FKM-10 karışımları

incelendiğinde kalsine diyatomit kullanılan FKM-10 karışımının en yüksek kalıcı deformasyona sahip olduğu gözlenmiştir. Bu veri kalsine diyatomit dolgusu ile bisfenol kür sistemi arasındaki etkileşimi teyit eder niteliktedir.



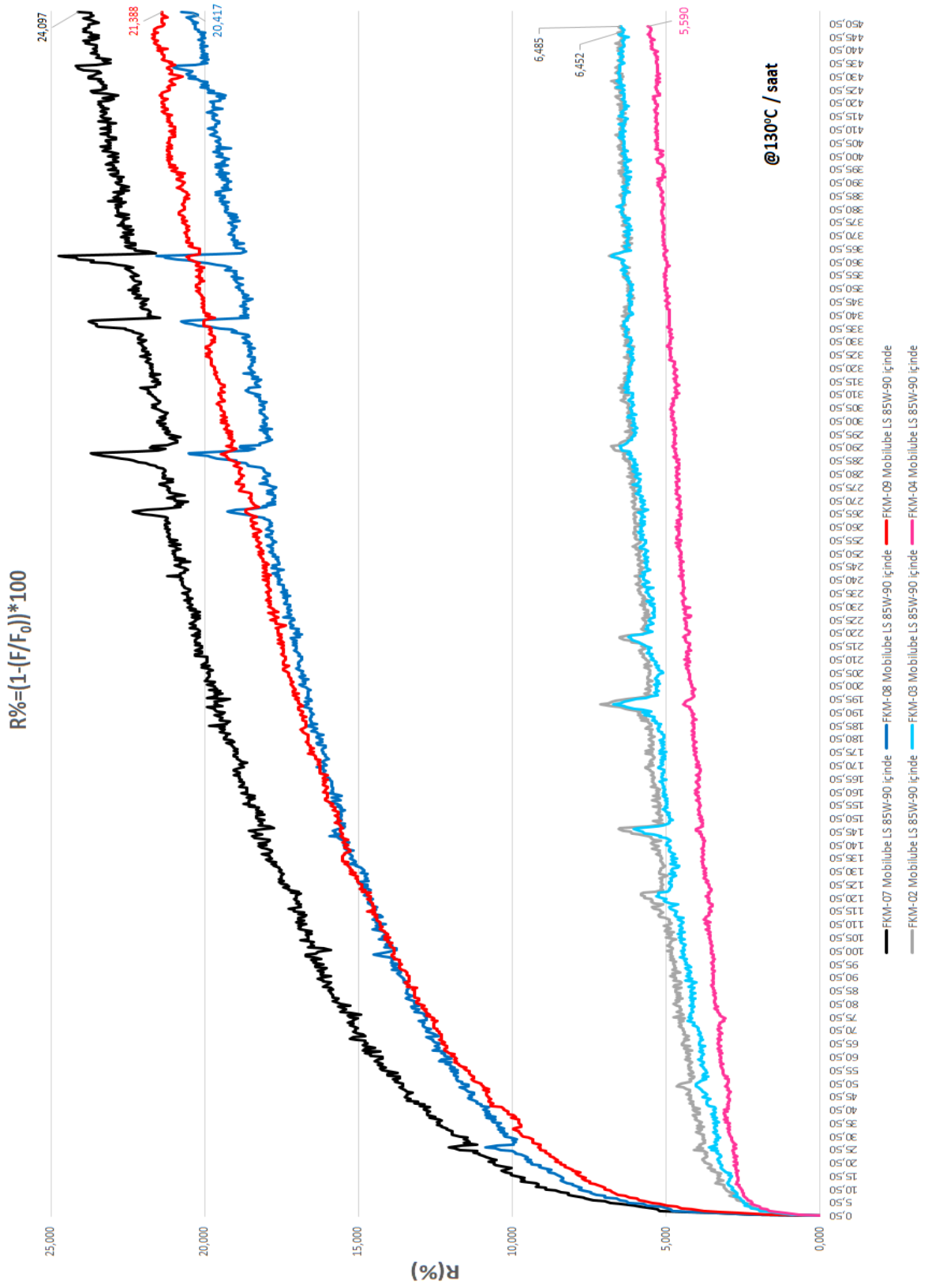
Şekil 4.11: Karışım vulkanizatlarının kalıcı deformasyon değerleri.



Şekil 4.12: CSR testinde ilk 30 dk'daki kuvvet değişimi.

CSR (Baskı Altında Gerilim Gevşemesi) testinde test ekipmanının kapasitesi nedeni ile FKM-01; FKM-05 karışımlarından sadece FKM-02, FKM-03 ve FKM-04 karışımları test edilebilmiştir. FKM-06; FKM-10 karışımlarından ise FKM-07, FKM-08 ve FKM-09 karışımları test edilebilmiştir. CSR test cihazından alınan ilk 30 dk'lık kuvvet verileri incelendiğinde 2 mm kalınlığındaki test numunesini %25 sıkıştırmak için gerekli olan F_0 kuvveti FKM-02; FKM-04 ve FKM-07; FKM-09'da farklılık göstermektedir. Bisfenol ile kürlenmiş FKM-02; FKM-04'te F_0 kuvveti peroksit ile FKM-07; FKM-09'a göre daha fazladır. Aynı zamanda her iki grupta kalsiyum metasilikat dolgu kullanılarak hazırlanan FKM-03 ve FKM-08 karışımlarının F_0 kuvvetleri diğer dolgular ile hazırlanan karışımlara göre daha yüksektir. FKM-02 FKM-04 ile, FKM-07 ise FKM-09 ile benzer davranışlar sergilemektedir.

CSR testleri 2 mm'lik numunelerin, %25 sıkıştırılması sonrasında, Mobilube LS 85W-90 transmisyon yağı içinde, 130°C'de, 455 saat süresince uygulanan kuvvet altında yaşlandırılması esasına dayanmaktadır. Kauçuk malzemenin yaşlanmasına bağlı olarak numune üzerine uygulanan kuvvet zamanla azaldığı için gerilim gevşemesi değeri zamana bağlı olarak artış göstermektedir. Zamana bağlı %R sonuçları incelendiğinde FKM-02; FKM-04 karışımlarının FKM-07; FKM-09 karışımlarına göre daha iyi performansla sahip oldukları görülmektedir. Ayrıca baryum sülfat dolgusu kullanılan FKM-04 ve FKM-09 karışımlarının test verilerinde gürültü oluşumuna sebep olabilecek dış etkenlerden daha az etkilendiği tespit edilmiştir. Bu tespit FKM-04 ve FKM-09 karışımlarından hazırlanan döner mil keçe dudağının fonksiyon testi sırasında mil ile arasında düzgün bir yağ filmi oluşturması ve mili takip edebilme özelliklerinin belirlenmesi açısından önemli bir tespit niteliği taşımaktadır. %R değerinin düşük olması keçe için kullanılan elastomerin özelliklerini koruduğunu, döner mil keçesinde yay kanalına takılan yay ile keçe arasında tasarım aşamasında hesaplanarak uygulanan sıkılığın korunacağını yönünde bilgi vermektedir.

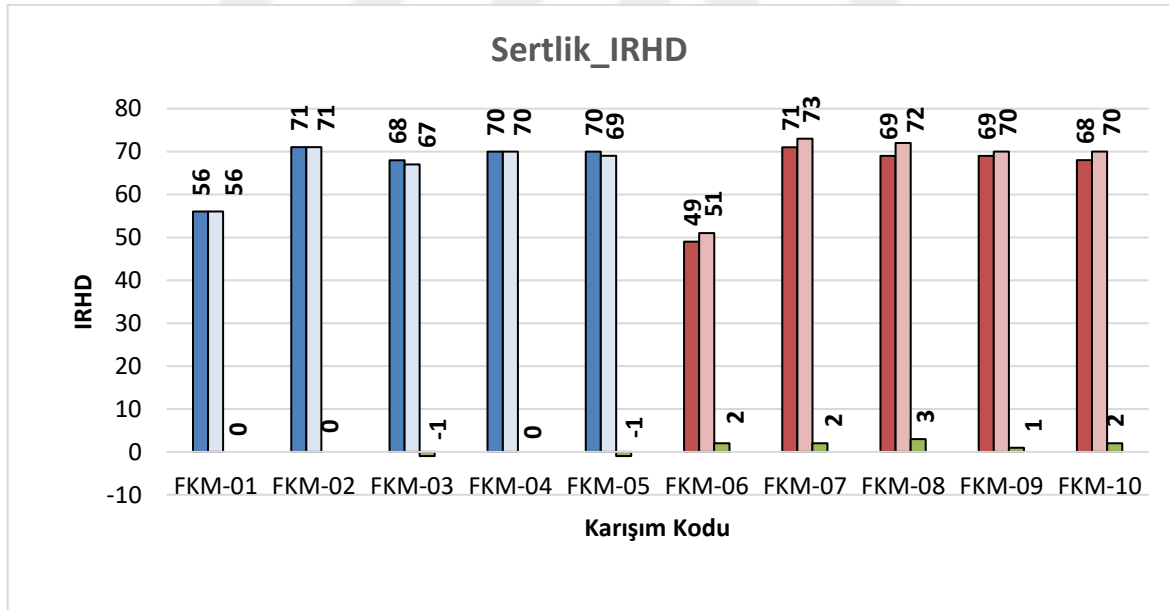


Şekil 4.13: CSR testinde %R (gerilim gevşemesi) değerinin zamana göre değişimi.

4.4. KARIŞIM VULKANİZATLARININ YAĞDA YAŞLANMA ÖZELLİKLERİ

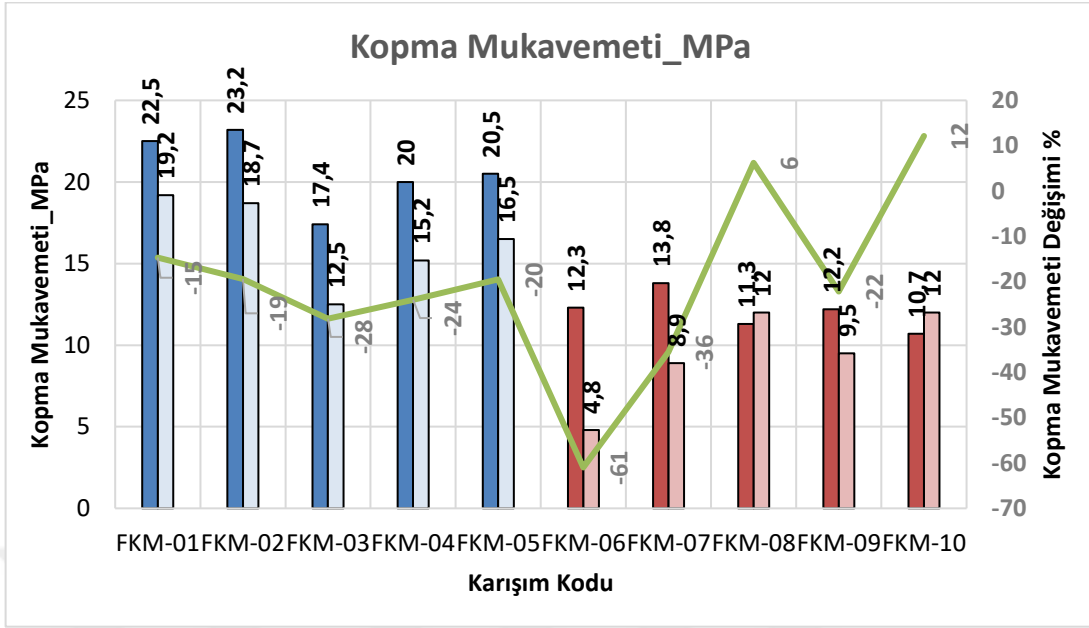
Tablo 4.4: Karışım vulkanizatlarının 150°C’de, 96 saat, Mobilube LS 85W-90 transmisyon yağında yaşlandırma sonuçları.

Mekanik Değerler	Birim	FKM	FKM	FKM	FKM	FKM	FKM	FKM	FKM	FKM	FKM
		-01	-02	-03	-04	-05	-06	-07	-08	-09	-10
Sertlik	IRHD	56	71	68	70	70	49	71	69	69	68
Yaşlandırma- Sertlik	IRHD	56	71	67	70	69	51	73	72	70	70
Sertlik Değişimi	IRHD	0	0	-1	0	-1	2	2	3	1	2
Kopma Mukavemeti	MPa	22,5	23,2	17,4	20	20,5	12,3	13,8	11,3	12,2	10,7
Yaşlandırma – K.M.	MPa	19,2	18,7	12,5	15,2	16,5	4,8	8,9	12	9,5	12
K.M. Değişimi	%	-15	-19	-28	-24	-20	-61	-36	6	-22	12
Kopma Uzaması	%	442	329	404	436	422	485	408	325	432	462
Yaşlandırma – K.U.	%	420	314	353	415	411	232	254	153	277	276
K.U. Değişimi	%	-5	-5	-13	-5	-3	-52	-38	-53	-36	-40
M100	MPa	1,3	3,9	3,4	3,1	4,2	1	2,4	3,5	1,9	2,6
Yaşlandırma- M100	MPa	1,4	3,7	3,5	2,9	4,2	1,2	3,2	6,5	2,7	4,4
M100 Değişimi	%	8	-5	3	-6	0	20	33	86	42	69
Yaşlandırma- Hacim Değişimi	%	1,79	1,48	1,07	1,71	1,3	1,51	0,98	1,04	1,14	0,73

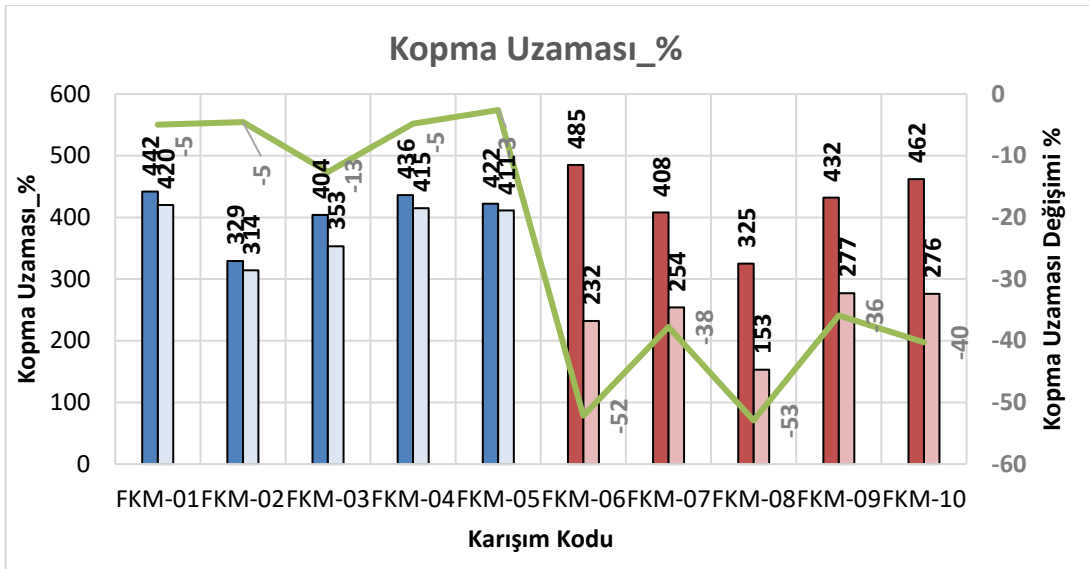


Şekil 4.14: Karışım vulkanizatlarının yağda yaşlandırma sonrası IRHD sertlik değişimleri.

FKM-01; FKM-10 karışımlarının transmisyon yağında yaşlandırılması sonrasında sertlik değişimleri incelendiğinde peroksit ile kürlenmiş FKM-01; FKM-05 karışımlarının sertliğin değişmemesi ya da azalması yönünde davranış sergilerken bisfenol ile kürlenmiş FKM-06; FKM-10 karışımlarının sertliğin artması yönünde davranış gösterdiği tespit edilmiştir.

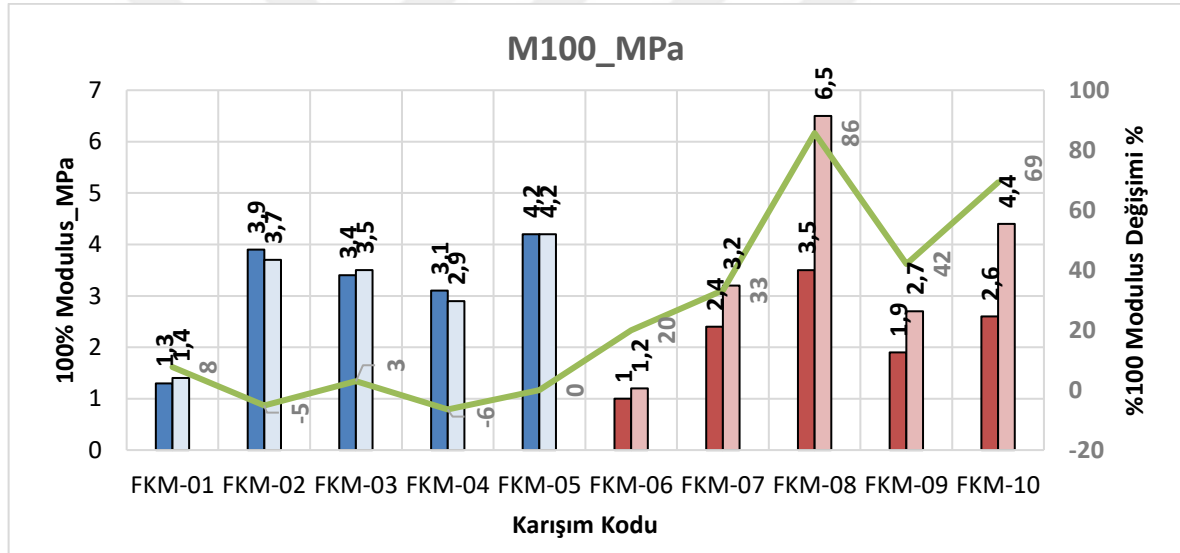


Şekil 4.15: Karışım vulkanizatlarının yağda yaşlandırma sonrası kopma mukavemeti değişimleri. FKM-01; FKM-10 karışımlarının transmisyon yağında yaşlandırılması sonrasında kopma mukavemet değişimleri incelendiğinde peroksit ile kürlenene FKM-01; FKM-06 karışımlarında en fazla kopma mukavemeti azalışının kalsiyum metasilikat kullanılan FKM-03 karışımında olduğu gözlenmiştir. Bisfenol ile kürlenene FKM-06; FKM-10 karışımlarında ise dolgu kullanılmadan hazırlanan FKM-06 karışımının en fazla kopma mukavemeti azalışı verdiği, FKM-08 ve FKM-10 karışımlarında ise kopma mukavemetinin artış gösterdiği tespit edilmiştir.



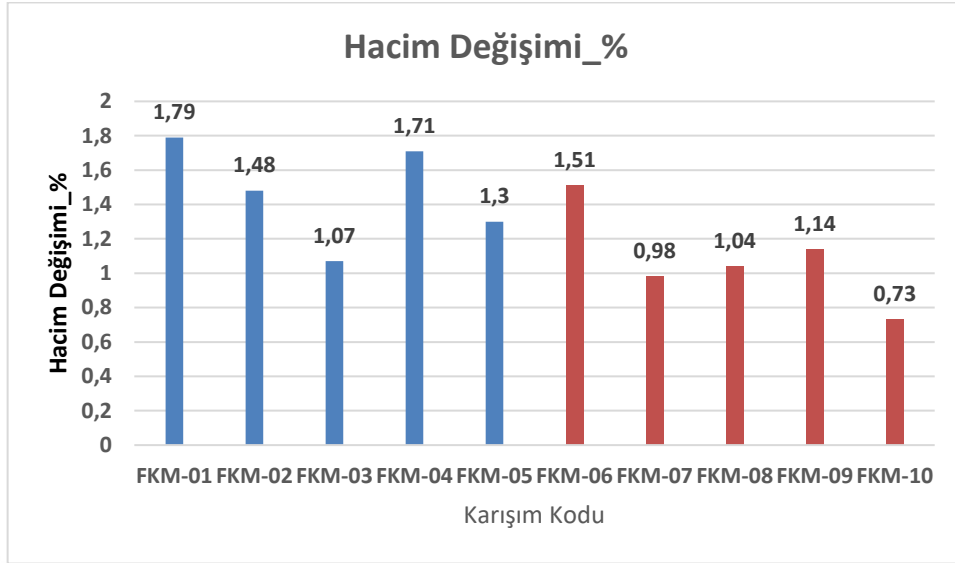
Şekil 4.16: Karışım vulkanizatlarının yağda yaşlandırma sonrası kopma uzaması değişimleri.

FKM-01; FKM-10 karışımlarının transmisyon yağında yaşlandırılması sonrasında kopma uzaması değişimleri incelendiğinde peroksit ile kürlenmiş FKM-01; FKM-06 karışımlarında kopma uzaması değişim değerlerinin bisfenol ile kürlenmiş FKM-06; FKM-10 karışımlarına göre belirgin derecede az olduğu gözlenmektedir. FKM-01; FKM-05 karışımlarında kopma uzaması değişimlerinin -%3 ile -%13 arasında, FKM-06; FKM-10 karışımlarında ise -%26 ile -%53 arasında gerçekleştiği tespit edilmiştir. FKM-04 ve FKM-08 karışımlarda kullanılan kalsiyum metasilikatın kopma uzaması değerinin azalmasına en fazla etki eden dolgu olduğu görülmektedir. FKM-06; FKM-10 karışımlarındaki sertlik artışının, transmisyon yağına katılan ya da yağın yaşlanması sonrasında oluşan aminlerin yüksek sıcaklıkta floroelastomerin zincir yapısını bozması, bunu takiben floroelastomerin dehidroflorine olmasından yani yeni dien yapıları oluşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.17: Karışım vulkanizatlarının yağda yaşlandırma sonrası M100 değişimleri.

FKM-01; FKM-10 karışımlarının transmisyon yağında yaşlandırılması sonrasında %100 modulus değişimleri incelendiğinde peroksit ile kürlenmiş FKM-01; FKM-06 karışımlarında %100 Modulus değişimi değerlerinin bisfenol ile kürlenmiş FKM-06; FKM-10 karışımlarına göre belirgin derecede az olduğu gözlenmektedir. FKM-01; FKM-05 karışımlarında %100 Modulus değişimlerinin %6 azalma ile %3 artış aralığında, FKM-06; FKM-10 karışımlarında ise %20 ile %86 artış aralığında gerçekleştiği tespit edilmiştir. FKM-04 ve FKM-08 karışımlarda kullanılan kalsiyum metasilikatın %100 modulus değerlerinin artmasında en fazla etki eden dolgu olduğu görülmektedir.



Şekil 4.18: Karışım vulkanizatlarının yağda yaşlandırma sonrası hacim değişimleri.

FKM-01; FKM-10 karışımlarının transmisyon yağında yaşlandırılması sonrasında hacim değişimleri incelendiğinde peroksit ile kürlenmiş FKM-01; FKM-05 karışımlarında hacim artışının bisfenol ile kürlenmiş FKM-06; FKM-10 karışımlarına göre daha fazla olduğu görülmektedir. Bunun sebebinin FKM-01; FKM-05 karışımlarında kullanılan Polimer 1'in flor içeriğinin %67, FKM-06; FKM-10'da kullanılan Polimer 2'nin flor içeriğinin %68,5 olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir, %F içeriğindeki artış yağ dayanımını arttıran özelliklerden biridir. En yüksek hacimsel artışın baryum sülfat ile yapılan FKM-04 ve FKM-09'da olduğu tespit edilmiştir.

Karışım vulkanizatları yağda yaşlandırma sonrası görsel olarak da kontrol edilmiştir. FKM-01; FKM-10 karışımlarında çatlak gözlenmemiştir.

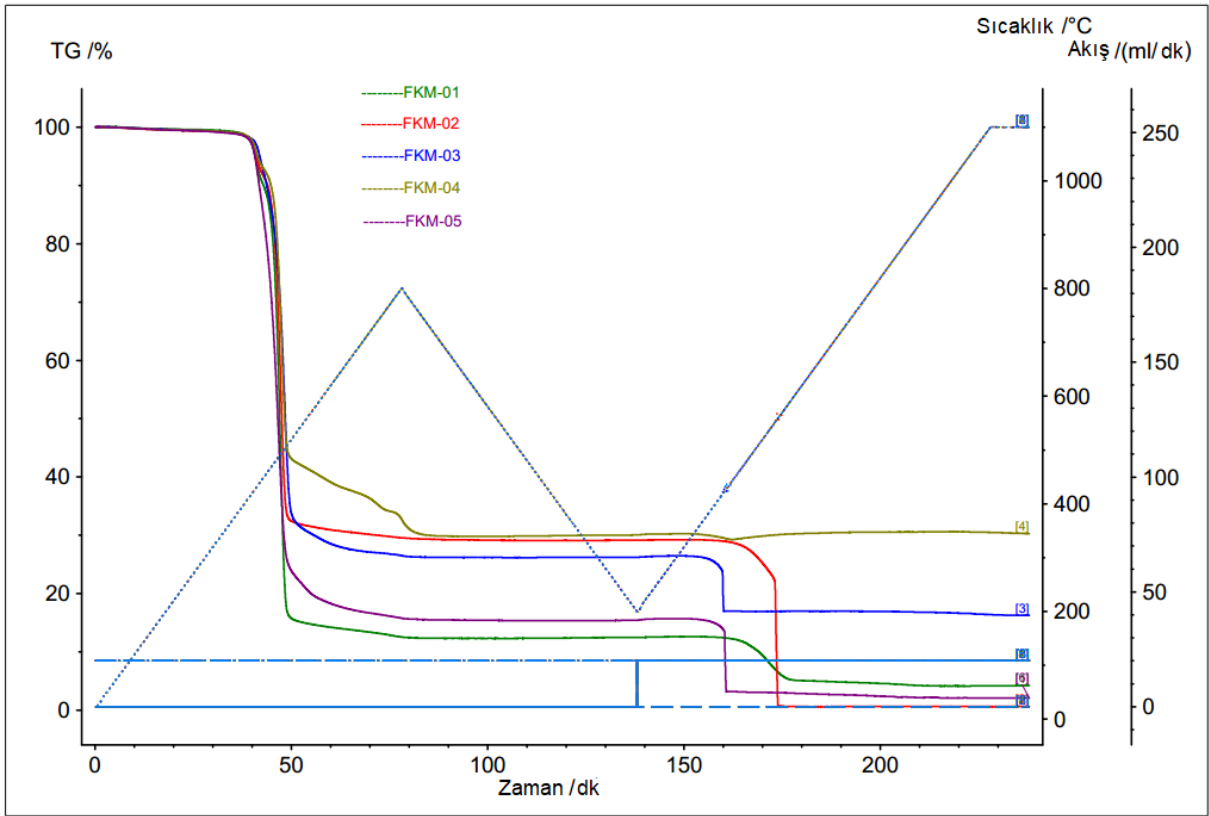


Şekil 4.19: Yağda yaşlandırma sonrası görsel kontrol.

4.5. TERMAL ANALİZ

Tablo 4.5: Karışım vulkanizatlarının DSC ve TGA sonuçları.

Sonuçlar		Birim	FKM -01	FKM -02	FKM -03	FKM -04	FKM -05	FKM -06	FKM -07	FKM -08	FKM -09	FKM -10
TGA												
20°C » 800°C (N ₂)	1. Kütle Değişimi	%	-9,35	-7,64	-7,43	-7,38	-13,9	-	-	-	-	-
	1. Bozunma Piki	°C	425,4	431	436,6	428,3	437,2	-	-	-	-	-
	2. Kütle Değişimi	%	-77,9	-62,2	-60,3	-50,5	-62,5	-89,7	-70,9	-62,6	-63,4	-74,1
	2. Bozunma Piki	°C	492,1	492,9	503,2	489,1	488,9	486,1	494,7	489,9	495,2	499
	3. Kütle Değişimi	%	-	-	-5,23	-5,24	-7,98	-	-	-	-	-
	3. Bozunma Piki	°C	-	-	600,7	608,2	550,4	-	-	-	-	-
200°C » 1100°C (O ₂)	4. Kütle Değişimi	%	-	-	-	-3,5	-	-	-	-	-	-
	4. Bozunma Piki	°C	-	-	-	735,7	-	-	-	-	-	-
	5. Kütle Değişimi	%	-	-	-	-5,76	-	-	-	-	-7,31	-
	5. Bozunma Piki	°C	-	-	-	793,6	-	-	-	-	800,4	-
	6. Kütle Değişimi	%	-8,4	-6,1	-9,37	-0,14	-1,71	-1,51	-3,17	-1,48	-	-1,54
	6. Bozunma Piki	°C	533,6	503,2	422,1	-	418,8	491,9	505,3	478,3	-	497,6
1100°C	7. Kütle Değişimi	%	-	-22,4	-	+1,81	-10,8	-	-19	-	+0,11	-
	7. Bozunma Piki	°C	-	558,7	-	484,5	428,1	-	560	-	-	-
	8. Kütle Değişimi	%	-	-	-0,74	-0,14	-1,08	-1,9	-1,33	-1,48	-0,76	-4,37
	8. Bozunma Piki	°C	-	-	-	-	-	-	-	982	-	922,3
1100°C	Kalıntı	%	4,2	0,67	16,28	28,82	2,09	6,64	5,33	31,34	28,62	19,66
DSC												
-70°C » 50°C (N ₂)	Tg	°C	-16,6	-17,2	-16,6	-17,2	-17,4	-12,6	-13,6	-13,2	-13,3	-14



Şekil 4.20: FKM-01; FKM-05 TGA eğrileri.

TGA testinde numuneler $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ile 800°C 'ye kadar N_2 ortamında ısıtılmış ardından 200°C 'ye soğutulmuştur. Bu sıcaklıktan itibaren ortam O_2 'ye dönüştürülmüş ve $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ile 1100°C 'ye ısıtılmıştır.

Karışımların sıcaklığa bağlı ısıl bozunma karakteristikleri TGA cihazı ile incelenmiştir. Karışımlar önce N_2 ortamında pirolize uğratılmış, daha sonra O_2 ortamına tabi tutulmuştur. Azot ortamında organik malzemeler termal kırılmaya uğrayarak piroliz olur, karbon bileşenleri ise oksijen ortamında yanarak bozunmaktadır.

Peroksitli FKM-01; FKM-05 floreoelastomer karışımlarının inert (N_2) ortamda bozunma eğrilerinin iki basamaklı olarak gerçekleştiği görülmüştür. Bu karışımlarda bulunan polimer ve pişirici sisteminin dahil olduğu ve polimerin tamamının bozunduğu organik maddeler $489\text{-}503^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkları arasında dekompozisyona uğramaktadır. En düşük organik madde dekompozisyon sıcaklığı FKM-05'te, en yüksek organik madde dekompozisyon sıcaklığı FKM-03'te elde edilmiştir.

Dolgusuz peroksitli FKM-01 karışımı için, polimer ile pişirici sisteminin bulunduğu %87,28 oranında organik madde bozunmuştur. Bozunmanın en hızlı olduğu sıcaklık 492°C bulunarak, dekompozisyon sıcaklığı olarak raporlanmıştır. Karışım reçetesinde polimer oranı yaklaşık %90 olmasına rağmen, pirolize uğrayan organik madde miktarının bu orandan daha az bulunması florokarbon polimerlerinin piroliz olurken karbonlaştığını göstermektedir. Oluşan karbon oksijen ortamında %8,4 oranında yanarak bozunmaktadır. İnorganik madde olan ZnO %4,23 oranında kül olarak kalmıştır.

İçerisinde N990 tipi karbon siyahı içeren FKM-02 karışımının azot ortamında bozunan organik madde bileşeni %69,9 olarak bulunmuştur. Oksijen ortamında, polimerin karbonlaşmasından gelen karbon miktarı 503,2°C'de %6,1 oranında, karışıma katılan karbon siyahı 559°C'de %22,4 oranında yanmıştır. Kalıntı %0,67 olarak bulunmuştur.

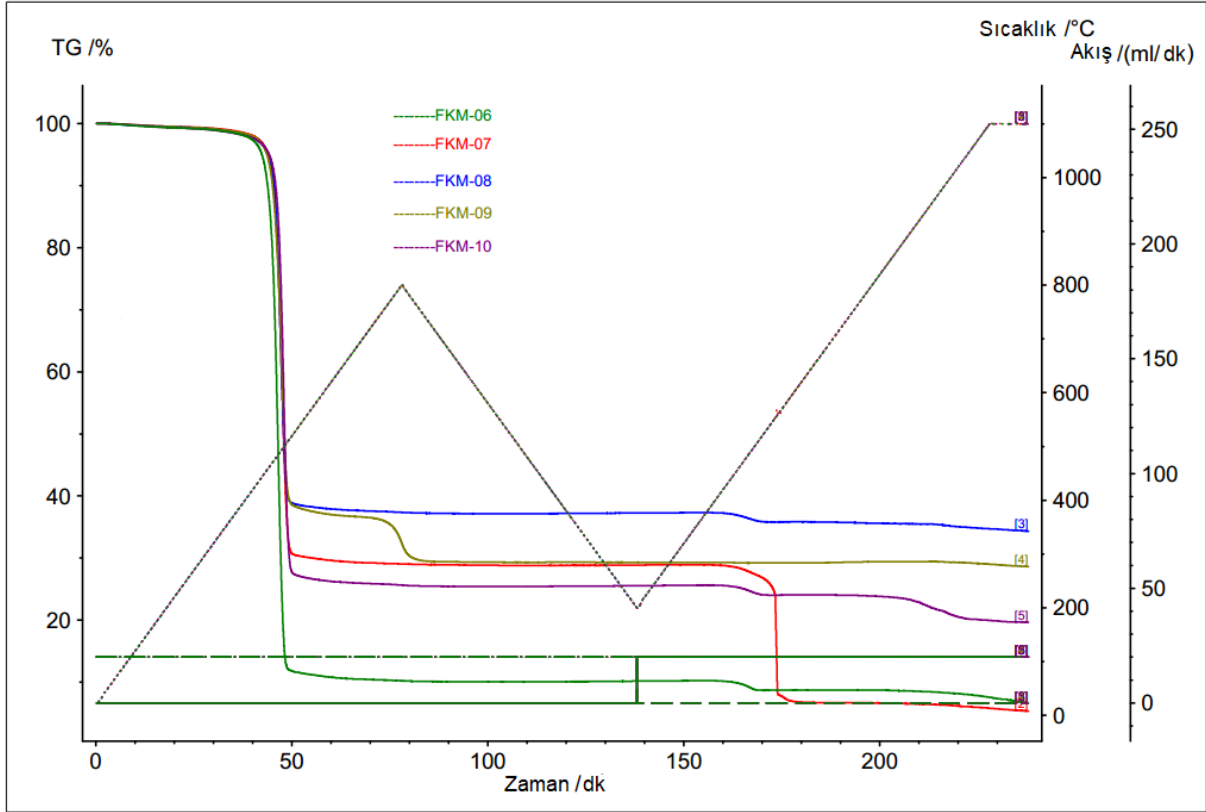
Yapısında kalsiyum metasilikat (CaSiO_3) içeren FKM-03 kodlu karışım azot ortamında %73 oranında pirolize uğramıştır. Kalsiyum metasilikatın bir kısmının oksijen ortamında bozunduğu tespit edilmiştir. Karbonlaşan polimer ile birlikte yanıcı madde miktarı %10,1, dolgu ve ZnO bileşenlerinin oluşturduğu kalıntı miktarı %16,6 olarak saptanmıştır.

Dolgu olarak baryum sülfat (BaSO_4) kullanılan FKM-04 karışımının %72,4'ünün pirolize uğradığı görülmüştür. Polimer ve pişirici sisteminin oluşturduğu organik madde miktarı %63,5 olduğu halde, bu basamakta ağırlık kaybının fazla olması, baryum sülfatın polimerin pirolizi sonucunda karbonlaşan kısmı ile indirgenmesinden kaynaklanmaktadır [43]. Oksijen ortamında yine dolgu kaynaklı olduğu düşünülen %1,82'lik ağırlık artışına sebep olacak bir oksidasyon gerçekleşmiştir. Dolgudan ve ZnO bileşenlerinden kalan kül miktarı %28,82 olarak bulunmuştur.

Kalsine diyatomit dolgusu ile hazırlanan FKM-05 karışımının %84,30'u pirolize uğramıştır. %13,60'ı da oksijen ortamında yanmaya uğramıştır. Peroksitli FKM polimeri ile kalsine diyatomat dolgusunun etkileşimi sonucunda dolgunun tamamının bozunduğu görülmüştür. Kalıntı miktarı %2,09'dur.

Bisfenollü FKM-06; FKM-10 floroelastomer karışımlarının inert (N_2) ortamda bozunma eğrileri, peroksitli karışımlardan farklı olarak tek basamaklı olarak gerçekleşmiştir. Karışımlarda kür sistemi dahil polimerin 486-499°C sıcaklıkları arasında dekompozisyona

uğradığı görülmüştür. En düşük polimer dekompozisyon sıcaklığı FKM-06'da, en yüksek polimer dekompozisyon sıcaklığı FKM-10'da elde edilmiştir.



Şekil 4.21: FKM-06; FKM-10 TGA eğrileri.

Dolgunsuz bisfenollü FKM-06 karışımı için, polimerin bulunduğu piroliz basamağında %89,70 oranında organik madde bozunmuştur. Bozunmanın en hızlı olduğu sıcaklık 486,1°C bulunarak, dekompozisyon sıcaklığı olarak raporlanmıştır. Karışım reçetesinde polimer oranı yaklaşık %91,74 olmasına rağmen, pirolize uğrayan organik madde miktarının bu orandan daha az bulunması florokarbon polimerlerinin piroliz olurken karbonlaştığını göstermektedir. Oluşan karbon oksijen ortamında %1,51 oranında yanarak bozunmaktadır. İnorganik madde olan metal oksitlerin %1,90 oranındaki kısmı oksijen ile bozunmuş, %6,64'lük bir kısmı kül olarak kalmıştır.

İçerisinde N990 tipi karbon siyahı içeren FKM-07 karışımının bozulan polimer bileşeni %70,9 olarak bulunmuştur. Oksijen ortamında, polimerin karbonlaşmasından gelen karbon 505,3°C'de %3,17 oranında, karışıma katılan karbon siyahı 560°C'de %19 oranında yanmıştır. İnorganik madde olan metal oksitlerin %1,33 oranındaki kısmı oksijen ile bozunmuş, %5,33'lük bir kısmı kül olarak kalmıştır.

Yapısında kalsiyum metasilikat (CaSiO_3) içeren FKM-08 kodlu karışım azot ortamında %62,61 pirolize uğramıştır. Piroliz sırasında polimerin karbonlaşması ile oluşan karbon $478,3^\circ\text{C}$ 'de %1,48 oksijen ortamında yanmıştır. Metal oksitler ve dolgunun da %1,48'lik oranı oksijen ortamında yanarak uzaklaşmıştır. İnorganik madde olan metal oksitler ve kalsiyum metasilikat %34,34 oranında kül olarak kalmıştır.

Dolgu olarak baryum sülfat (BaSO_4) kullanılan FKM-09 karışımının %70,71'inin pirolize uğradığı görülmüştür. Polimerin oluşturduğu organik madde miktarı %63,40 olduğu halde, bu basamakta ağırlık kaybının fazla olması, baryum sülfatın polimerin pirolizi sonucunda karbonlaşan kısmı ile indirgenmesinden kaynaklanmaktadır [43]. Oksijen ortamında yine dolgu kaynaklı olduğu düşünülen %0,11'lik ağırlık artışına sebep olacak bir oksidasyon gerçekleşmiştir. İnorganik madde olan metal oksitlerin %0,76 oranındaki kısmı oksijen ile bozunmuş, bozunmayan metal oksitler ve baryum sülfat %28,62 oranında kül olarak test sonunda kalmıştır.

Kalsine diyatomit dolgusu ile hazırlanan FKM-10 karışımının %74,1'i pirolize uğramıştır. Polimer oranı %76,34 olan bu karışımın, oksijen ortamında 497°C 'de yanan %1,54'ü polimerin karbonlaşan miktarından gelmiştir. Bisfenollü FKM polimeri ile kalsine diyatomat dolgusunun etkileşimi sonucunda dolgunun ve metal oksitlerin bir kısmı %4,37'lik oranda oksijen ortamında bozunmuştur. kalsine diyatomit ve inorganik madde olan metal oksitler %19,66 oranında kül olarak kalmıştır.

İki polimerin dekompozisyon sıcaklığına dolguların etkisi net bir şekilde görülememiştir. Dolgusuz polimerler kıyaslandığında peroksitli karışımlarda bulunan pişiriciler nedeniyle bozunma 420°C 'lerde başlamıştır, yani peroksitli karışımların dekompozisyon sıcaklıkları daha düşüktür. Peroksitli polimerlerin piroliz sırasında bisfenollü polimere göre çok daha fazla karbonlaştığı tespit edilmiştir. Kalsiyum metasilikat, baryum sülfat, kalsine diyatomit gibi mineral dolguların da organik ve karbon bileşenleri ile birlikte sıcaklıkla birlikte az da olsa bozunduğu tespit edilmiştir. Özellikle kalsine diyatomit ve kalsiyum metasilikat dolgusu ile yapılan formülasyonlarda dolgunun bozunma davranışının çok farklı olduğu görülmüştür.

Elastomerik malzemelerin düşük sıcaklıklarda kullanımını belirleyen en önemli özellik camsı geçiş sıcaklığıdır. Malzeme camsı geçiş sıcaklığının altındaki bir sıcaklıkta elastomerik özelliğini kaybederek camsı hale geçer ve kırılma başlar. Karışımların camsı geçiş sıcaklıkları

DSC ile tespit edilmiştir. Dolguların, karışımın camsı geçiş sıcaklığını çok az da olsa düşürdüğü gözlemlenmiştir.

FKM-01;05 karışımlarının camsı geçiş sıcaklıkları $-16,6^{\circ}\text{C}$ ile $-17,4^{\circ}\text{C}$ arasında değişmektedir. En düşük camsı geçiş sıcaklığı $-17,4^{\circ}\text{C}$ ile kalsine diyatomit dolgu içeren FKM-05 karışımında elde edilmiştir. En yüksek camsı geçiş sıcaklığı $-16,6^{\circ}\text{C}$ ile dolgunsuz FKM-01 ve kalsiyum metasilikat içerikli karışım olan FKM-03'te alınmıştır.

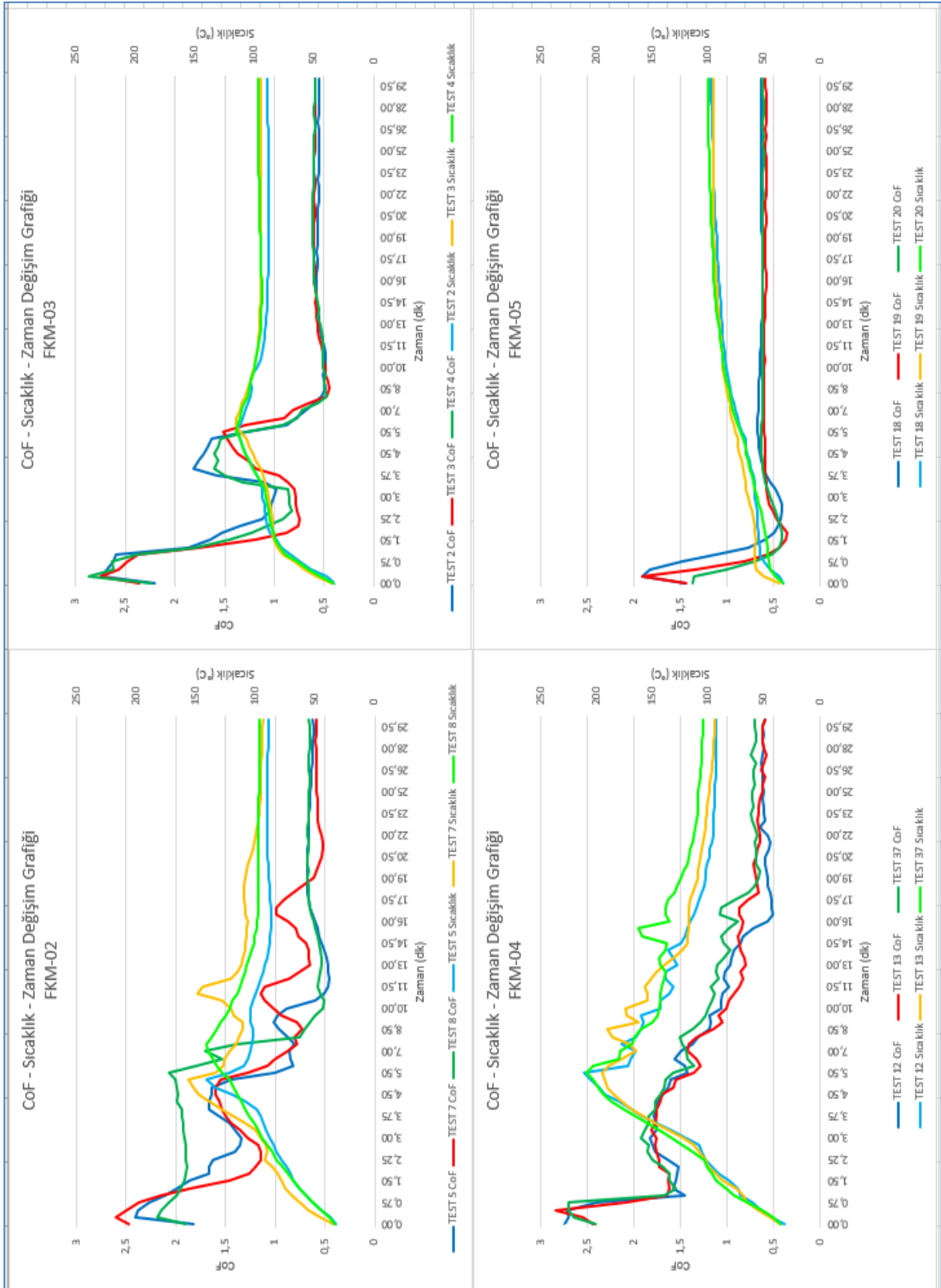
FKM-06;10 karışımlarının camsı geçiş sıcaklıkları $-12,6^{\circ}\text{C}$ ile $-14,0^{\circ}\text{C}$ arasında değişmektedir. En düşük camsı geçiş sıcaklığı $-14,0^{\circ}\text{C}$ ile kalsine diyatomit dolgu içeren FKM-10 karışımında elde edilmiştir. En yüksek camsı geçiş sıcaklığı $-12,6^{\circ}\text{C}$ ile dolgunsuz FKM-06 karışımında gözlemlenmiştir.

4.6. TRİBOLOJİK ÖZELLİKLER

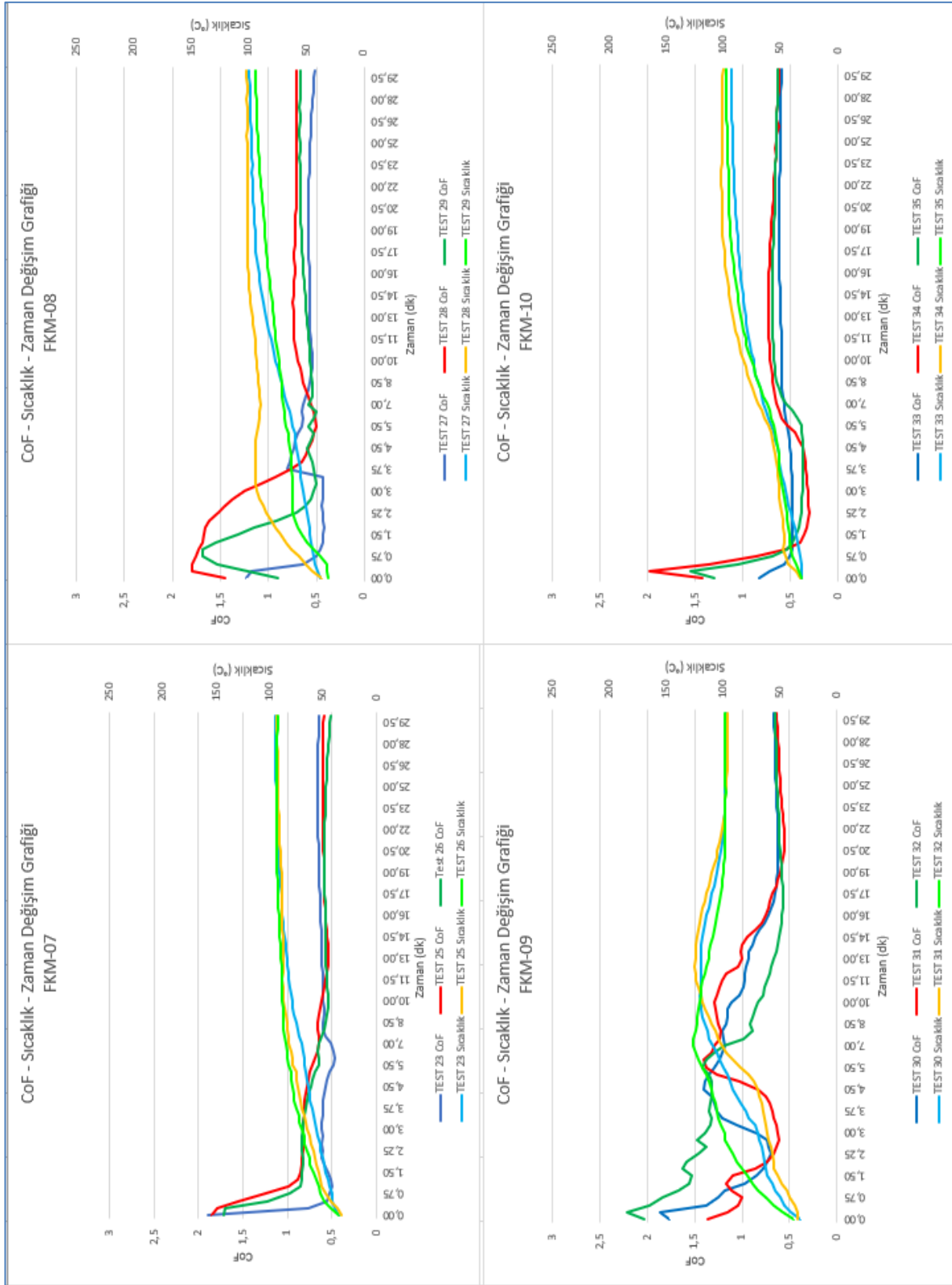
Tablo 4.6: Karışım vulkanizatlarının triboloji testi sonrası aşınma ve sürtünme katsayısı sonuçları.

Özellikler	Birim	FKM-02	FKM-03	FKM-04	FKM-05	FKM-07	FKM-08	FKM-09	FKM-10
CoF	-	0,62	0,58	0,63	0,61	0,58	0,68	0,65	0,61
Aşınma	mm^3	6,85	4,31	34,24	0,57	0,46	0,69	11,32	0,62

FKM-01 ; FKM-10 karışımlarından hazırlanan numuneler 15 N kuvvet altında 1000 rpm'de 30 dakika süresince triboloji testine tabi tutulmuştur. Dolgu kullanılmamış olan FKM-01 ve FKM-06 numunelerinin dönen mil üzerinde çamurlaşma yaparak milin yüzeyini kaplama eğilimi gösterdiği tespit edilmiştir. Peroksit kür sistemi ile kürlenmiş FKM-02; FKM-05 karışımları içinde en düşük sürtünme katsayısı 0,58 olarak FKM-03 karışımında, en yüksek sürtünme katsayısı ise 0,63 olarak FKM-04 karışımında elde edilmiştir. Bisfenol kür sistemi ile kürlenmiş FKM-07; FKM-10 karışımları içinde ise en düşük sürtünme katsayısı 0,61 olarak FKM-10 karışımında, en yüksek sürtünme katsayısı ise 0,68 olarak FKM-08 karışımında gözlemlenmiştir.



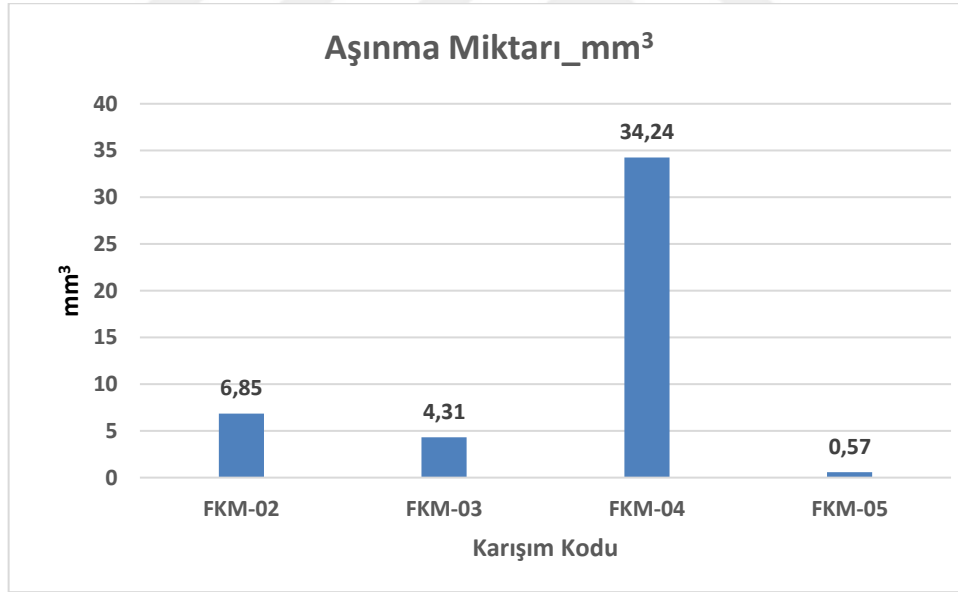
Şekil 4.22: FKM-02; FKM-05 CoF-Sıcaklık-Zaman Grafiği.



Şekil 4.23: FKM-07; FKM-10 CoF-Sıcaklık-Zaman Grafiği.

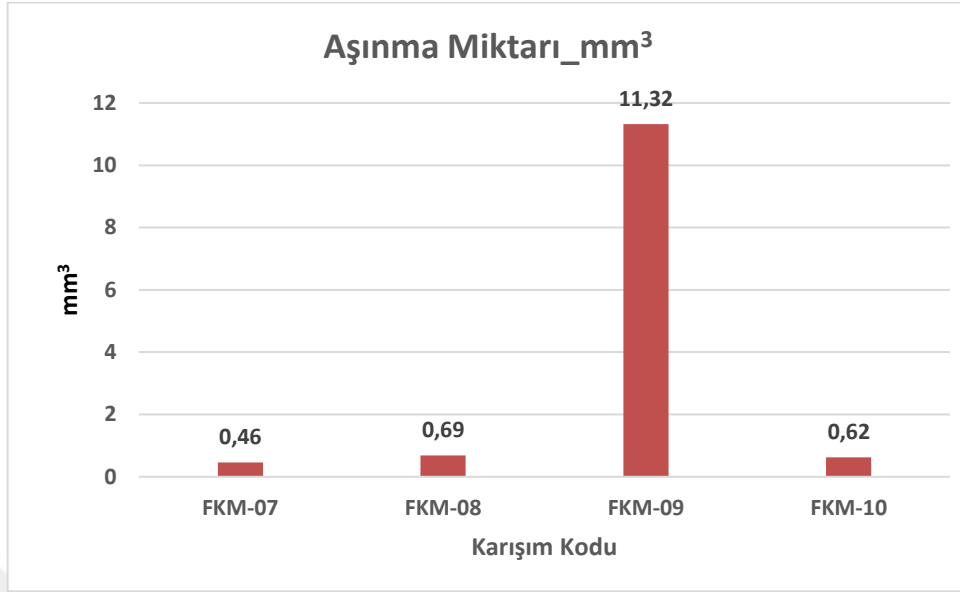
Triboloji testleri sırasında sürtünme nedeniyle kauçuk numune ve mil yüzeyi arasında sıcaklık oluşmaktadır. Yüksek sıcaklık transmisyon yağının bozulmasına sebep olduğu için döner mil keçesi uygulamalarında keçe dudağı ile mil arasındaki sürtünme sıcaklığının yükselmesi istenmemektedir. FKM-02 ; FKM-05 karışımları incelendiğinde en yüksek pik sıcaklıklarının 196-220°C arasında baryum sülfat dolgu ile hazırlanan FKM-04 karışımında olduğu gözlenmiştir, karbon siyahı ile hazırlanan FKM-02 karışımında ise pik sıcaklıkları 141-156°C arasında değişmiştir. FKM-02 ve FKM-04 karışımlarında ulaşılan bu sıcaklıkların transmisyon yağının bozulması hızlandıracağı düşünülmektedir. FKM-03 ve FKM-05 karışımlarında oluşan sıcaklıkların kabul edilebilir seviyede olduğu tespit edilmiştir.

FKM-06; FKM-10 karışımlarında ulaşılan sıcaklıklar incelendiğinde en yüksek pik sıcaklığının 121-126°C olarak baryum sülfat dolgu kullanılan FKM-09'da olduğu gözlenmiştir. FKM-07, FKM-08, FKM-10 karışımlarında oluşan sıcaklıkların kabul edilebilir seviyede olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.24: FKM-02; FKM-05 15 N, 1000 rpm, 30 dk triboloji testi sonrası aşınma miktarları.

FKM-02; FKM-05 karışımlarının aşınma değerleri incelendiğinde baryum sülfat dolgu kullanılarak hazırlanan FKM-04 karışımının 32,2383 mm³ olarak en yüksek aşınmayı verdiği görülmektedir, en düşük aşınma değeri ise kalsine diyatomit dolgu kullanılan FKM-05 karışımı ile 0,5735 mm³ olarak sağlanmıştır.



Şekil 4.25: FKM-07; FKM-10 15 N, 1000 rpm, 30 dk triboloji testi sonrası aşınma miktarları. FKM-07; FKM-10 karışımlarının aşınma değerleri incelendiğinde baryum sülfat dolgu kullanılarak hazırlanan FKM-09 karışımının 11,3249 mm³ olarak en yüksek aşınmayı verdiği görülmektedir, en düşük aşınma değeri ise kalsine diyatomit dolgu kullanılan FKM-10 karışımı ile 0,6231 mm³ olarak sağlanmıştır.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında, döner mil keçesi üretiminde kullanılabilir 70±5 IRHD sertlik değerini sağlayabilen 10 farklı kauçuk karışım reçetesi hazırlanmış ve karışım reçetelerinde kullanılan her bir dolgu tipinin fiziko-mekanik özellikler üzerine olan etkileri belirlenerek sonuçlar karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Karışımların hazırlanmasında, farklı 2 polimer, 2 pişirici sistemi, 4 dolgu tipi, metal oksitler ve kalsiyum hidroksit kullanılmıştır.

DeneySEL çalışmalarda kullanılan floreoelastomerin monomer yapısı VDF/HFP/TFE olup, içerdikleri flor oranları sırasıyla %67 (Polimer 1) ve %68,5 (Polimer 2)'dir. VDF/HFP/TFE monomerlerinin karışım oranları üretici tarafından gizli tutulmakla birlikte polimerlerin flor içeriklerindeki farklılık monomer karışım oranlarının aynı olmadığını göstermektedir. Floreoelastomerlerin seçiminde belirleyici unsur Polimer 1'in peroksit kür sistemine Polimer 2'nin ise bisfenol kür sistemine uygun olmasıdır. Kür sistemi vulkanizatın mekanik özelliklerini, kalıcı deformasyon özelliklerini, yağ, su, buhar, asit, baz gibi agresif kimyasallara ve yüksek sıcaklığa dayanımını belirlemektedir. Döner mil keçelerinde kullanılacak karışımlarda mekanik özellikleri geliştirmek, düşük aşınma, düşük sürtünme katsayısı, kauçuk ile mil arasında düşük ısı oluşumu elde edebilmek, yağda yaşlandırma sonrası özelliklerin korunmasını sağlamak için dolgu kullanılmaktadır. Dolgu olarak karbon siyahı, kalsiyum metasilikat, baryum sülfat ve kalsine diatomit kullanılmıştır.

Peroksitli kür sisteminde hazırlanan FKM-01; FKM-05 karışımlarında farklı dolgu tiplerinin reolojik özellikler üzerinde etkisi belirgin olarak gözlenmezken bisfenol ile kürlenmiş FKM-06; FKM-10 karışımlarında farklı dolguların reolojik sonuçları etkilediği tespit edilmiştir. Bu tespit doğrultusunda bisfenol kür sistemi ile yapılan çalışmalarda vulkanizasyon sürelerinin hedeflenen seviyelerde kalabilmesi için Ca(OH)₂ ve MgO miktarlarında değişiklik gerekliliği doğmaktadır. Peroksitli kür sistemi ile hazırlanan karışımlarda sertliği 1 IRHD arttırmak için gerekli olan dolgu miktarlarının bisfenol kür sistemi ile hazırlanan karışımlara göre daha fazla olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu sonuçlar bisfenol kür sisteminin peroksit kür sistemine göre daha etkin olduğunu, benzer çalışmalarda ya da birçok dolgunun birlikte kullanılacağı optimizasyon karışımı hesaplamalarında bu bilginin değerlendirilmesi gerekliliğini göstermektedir.

Dolguşuz olarak hazırlanan FKM-01 ve FKM-06 karışımlarında yırtılma direncinin dolgu kullanılan karışımlara göre daha düşük olduğu gözlenmiştir. Yırtılma direnci, vulkanizasyonu tamamlanan döner mil keçesinin sıcak halde kalıptan çıkarılması sırasında ve şanzımana montaj aşamasında maruz kalacağı kuvvetler neticesinde yırtılmaması, transmisyon sistemi içinde çalışması süresince oluşan kuvvetlere dayanabilmesi için büyük önem taşımaktadır. Bu sonuç güç aktarım sistemleri için tasarlanan kauçuk reçetelerinde dolgu kullanımının gerekli olduğunu göstermektedir. Ayrıca kalsine diyatomit kullanılan FKM-05 ve FKM-10 karışımlarında en yüksek yırtılma dayanımına ulaşılmıştır. Kalsine diyatomitin profili grift olan döner mil keçelerinde kalıptan çıkarma sırasında yaşanan sıcak yırtılma problemlerinin çözümünde kullanılabilecek bir dolgu olduğu görülmüştür.

Baskı altında gerilim gevşemesi testlerinde bisfenol ile kürlenen karışımların peroksit ile kürlenen karışımlara göre anlamlı seviyede daha fazla kuvvet kaybettiği tespit edilmiştir. Kauçuk malzemenin yaşlanmasına bağılı olarak numune üzerine uygulanan kuvvet zamanla azaldığı için gerilim gevşemesi değeri zamana bağılı olarak artış göstermektedir. Zamana bağılı %R sonuçları incelendiğinde baryum sülfat dolgusu kullanılan FKM-04 ve FKM-09 karışımlarının test verilerinde gürültü oluşumuna sebep olabilecek dış etkenlerden daha az etkilendiği tespit edilmiştir. Bu tespit FKM-04 ve FKM-09 karışımlarından hazırlanan döner mil keçe dudağının fonksiyon testi sırasında mil ile arasında düzgün bir yağ filmi oluşturması ve mili takip edebilme özelliklerinin belirlenmesi açısından önemli bir tespit niteliği taşımaktadır. %R değerinin düşük olması keçe için kullanılan elastomerin özelliklerini koruduğunu, döner mil keçesinde yay kanalına takılan yay ile keçe arasında tasarım aşamasında hesaplanarak uygulanan sıklılığın korunacağını yönünde bilgi vermektedir.

FKM-01; FKM-10 karışımlarının transmisyon yağında yaşlandırılması sonrasında sertlik değışimleri incelendiğinde peroksit ile kürlenen FKM-01; FKM-05 karışımlarının sertliğin değışmemesi ya da azalması yönünde davranış sergilerken bisfenol ile kürlenen FKM-06; FKM-10 karışımlarının sertliğin artması yönünde davranış gösterdiği tespit edilmiştir. Bisfenol ile kürlenen FKM-06; FKM-10 karışımlarındaki sertlik artışının, transmisyon yağına katılan ya da yağın yaşlanması sonrasında oluşan aminlerin yüksek sıcaklıkta floroelastomerin zincir yapısını bozması, bunu takiben floroelastomerin dehidroflorine olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Döner mil keçesi dudağında sertleşme dudağın mili takibini zorlaştırdığı ve dudakta zamanla kırılmaya neden olduğu için istenmemektedir. Transmisyon yağının içeriği ya

da döner mil keçesinin geometrisinden dolayı sertlik artışının fazla olduğu geliştirme çalışmalarında peroksit ile kürlenmiş polimerler kullanılarak problemlerin azaltılması ya da ortadan kaldırılması söz konusu olabilir.

FKM-01; FKM-10 karışımlarının transmisyona yağında yaşlandırılması sonrasında kopma uzaması ve %100 modülüs değişimleri incelendiğinde peroksit ile kürlenmiş FKM-01; FKM-05 karışımlarındaki değişimlerin bisfenol ile kürlenmiş FKM-06; FKM-10 karışımlarına göre az olduğunu görülmektedir. FKM-06; FKM-10 karışımlarındaki %100 modülüs artışının, transmisyona yağına katılan ya da yaşlanması sonrasında oluşan aminlerin yüksek sıcaklıkta florelastomerin zincir yapısını bozması, bunu takiben florelastomerin dehidroflorine olmasından yani yeni dien yapıları oluşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bisfenol ile kürlenmiş karışımlarda değişimler kabul edilemez seviyelerde gerçekleşmiştir. %100 modülüs değeri döner mil keçesinde yay kanalına takılan yay ile keçe arasında hesaplanarak uygulanan sıkılığın, dolayısıyla ile çapsal yükün belirlenebilmesi ve korunması için önemli bir özellik niteliği taşımaktadır. %100 modülüs değişiminde gözlenen artış florelastomerin elastik özelliklerini kaybetmesinin bir göstergesidir. Özellikle kalsiyum metasilikat dolgusu içeren karışımlardaki değişimler diğer dolguların kullanıldığı karışımlara göre daha fazladır. Güç aktarım sistemlerinde çalışacak karışımlarda kalsiyum metasilikatın başka dolgu veya dolgular ile birlikte kullanılması elastik özelliklerin korunması için uygulanabilecek bir sonuç olarak değerlendirilmiştir.

FKM-01; FKM-10 karışımları için tribolojik veriler incelendiğinde dolgu kullanılmadan hazırlanan FKM-01 ve FKM-06 karışımlarına ait numunelerin sürtünme testinin yapıldığı mile sardığı ve testlerin tamamlanamadığı görülmüştür. Elde edilen bu veri yırtılma dayanımında sonuçlarında da tespit ettiğimiz gibi döner mil keçesi üretimi için hazırlanan reçetelerde dolgu kullanımının zorunlu olduğunu göstermiştir. Baryum sülfat kullanılarak hazırlanan FKM-04 ve FKM-09 karışımlarında test sırasında ulaşılan sıcaklıklar ve aşınma değerleri diğer dolguların kullanıldığı karışımlara göre daha yüksektir. Bu sonuç baryum sülfatın başka dolgu veya dolgular ile birlikte kullanılmasının düşük aşınma değerlerinin sağlanabilmesi için uygulanabilecek bir sonuç olarak değerlendirilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1]. Fundamentals_2016_Fluoroelastomers-Handbook-Second-Edition (The Definitive User's Guide and Databook, Albert L.Moore, Sc.D, Wilmington, Delaware, 17 May,2016, Section 1
- [2]. <https://www.polycomp.nl/fkm-advantages/> (Ziyaret tarihi: 20.03.2019)
- [3]. Fundamentals_2016_Fluoroelastomers-Handbook-Second-Edition (The Definitive User's Guide and Databook, Albert L.Moore, Sc.D, Wilmington, Delaware, 17 May,2016, Section 4
- [4]. Fundamentals_2016_Fluoroelastomers-Handbook-Second-Edition (The Definitive User's Guide and Databook, Albert L.Moore, Sc.D, Wilmington, Delaware, 17 May,2016, Section 3
- [5]. Technology of Fluoropolymers-Second Edition, Jiri George Drobny, CRC Press , 19 Eyl 2008
- [6]. <http://www.chemourscg.com/global/detail278> (Ziyaret tarihi: 21.03.2019)
- [7]. <https://www.chemours.com/businesses-and-products/fluoroproducts/viton-high-performance-fluoroelastomers/> (Ziyaret tarihi: 21.03.2019)
- [8]. https://www.chemours.com/Viton/en_US/assets/downloads/viton-selection-guide.pdf (Ziyaret tarihi: 27.03.2019)
- [9]. https://www.chemours.com/Viton/en_US/products/Viton_Extreme.html (Ziyaret tarihi: 27.03.2019)
- [10]. https://www.chemours.com/Viton/en_US/assets/downloads/viton-vtr-9217-technical-information.pdf (Ziyaret tarihi: 27.03.2019)
- [11]. <http://www.chemourscg.com/nbfile/activitytempfile/160808/1608080110224094.pdf> (Ziyaret tarihi: 27.03.2019)
- [12]. Fundamentals_2016_Fluoroelastomers-Handbook-Second-Edition (The Definitive User's Guide and Databook, Albert L.Moore, Sc.D, Wilmington, Delaware, 17 May,2016, Section 6
- [13]. Bieringer R., Ulrich G., 2018, Educational Symposium Vulcanization Part II, 04.07.2017, Nürnberg
- [14]. Lückmann M., Steinhoff W., 2014, Crosslinking of fluoroelastomer and the influence on final properties, 13.02.2014, Dupont
- [15]. Ameduri, B., Boutevin, B., Kostov, G., 2001, Fluoroelastomers: synthesis, properties and applications, *Progress in Polymer Science*, 105-187

- [16]. Grootaert WM, Kolb RE, Worm AT. A novel fluorocarbon elastomer for high-temperature sealing applications in aggressive motor oil environments. In: Paper presented at ACS Rubber Division meeting, Detroit, MI; October 17_20, 1989
- [17]. <https://docplayer.net/21766422-Trelleborg-sealing-solutions-rotary-seals-your-partner-for-sealing-technology.html> (Ziyaret tarihi: 27.03.2019)
- [18]. Fundamentals_2016_Fluoroelastomers-Handbook-Second-Edition (The Definitive User's Guide and Databook, Albert L.Moore, Sc.D, Wilmington, Delaware, 17 May,2016, Section 14
- [19]. <https://ceetak.com/wp-content/uploads/2017/03/Ceetak-Rotary-Shaft-Seals-Product-Brochure.pdf> (Ziyaret tarihi: 27.03.2019)
- [20]. The Vanderbilt Rubber Handbook, 14.Edition, page 678
- [21]. Dyneon Fluoroelastomers Curing Fluoroelastomers, Dyneon 2001, 05/01, A 3M Company
- [22]. ISO 23529, Rubber-General procedures for preparing and conditioning test pieces for physical test methods, Switzerland, 2010-10-15
- [23]. ISO 48-2010, Rubber, vulcanized or thermoplastic – Determined of hardness (hardness between 10 IRHD and 100 IRHD, Switzerland, 2010-09-15
- [24]. <https://www.hildebrand-gmbh.de/en/produkte-2/haertepruefung/irhd-systeme/macro-irhd-system.html>,(Ziyaret tarihi: 05.01.2019)
- [25]. DIN 53504:2009-10, Testing of rubber-Determination of tensile strength at break, tensile stress at yield, elongation at break and stress values in a tensile test, Berlin, 2009-10
- [26]. TS EN ISO 1183-1:2013-06, Plastikler-Gözeneksiz plastiklerin yoğunluk tayini metotları-Bölüm 1: Daldırma metodu,sıvı piknometre metodu ve titrasyon metodu, Haziran 2013
- [27]. www.mt.com/dam/non-indexed/po/labtec/12_Miscellaneous/Library-pages/AN_Density_Plastic_Parts_EN.pdf, (Ziyaret tarihi: 05.01.2019)
- [28]. ISO 34-1:2010(E), Rubber, vulcanized or thermoplastic-Determination of tear strength-Part 1: Trouser, angle and crescent test pieces, Switzerland, 2010-09-15
- [29]. ISO 4662: 2009, Rubber, vulcanized or thermoplastic-Determination of Rebound Resilience, Switzerland, 2009-08-15
- [30]. ISO 4649:2017(E), Rubber,vulcanized or thermoplastic-Determination of abrasion resistance using a rotating cylindrical drum dvice, Switzerland, 2017-09
- [31]. DIN ISO 815-1:2010-09, Rubber,vulcanized or thermoplastic-Determination of compression set-Part 1: At ambient or elaveted temperatures (ISO 815-1:2008) English translation of DIN ISO 815-1:2010-09, Berlin, September 2010

- [32]. ISO 1817:2011(E), Rubber, vulcanized or thermoplastic-Determination of the effect of liquids, Switzerland, 2011-09-15
- [33]. ISO 11357-2:2013, Plastics-Differential scanning calorimetry (DSC) Part 2: Determination of glass transition temperature and glass transition step height, 2013-05-01
- [34]. ISO 11357-1:2016, Plastics-Differential scanning calorimetry (DSC) – Part 1: General principles, 2016-09-15
- [35]. Schawe E.K.J., 2002, *Mettler Toledo Collected Applications Thermal Analysis Elastomers Application Handbook, Volume 1*, Schwerzenbach
- [36]. Schawe E.K.J., 2002, *Mettler Toledo Collected Applications Thermal Analysis Elastomers Application Handbook, Volume 2*, Schwerzenbach
- [37]. ISO 11358-1: 2014, Thermogravimetry (TG) of polymers – Part 1: General principles, 2014-07-15
- [38]. ISO 9924-3: 2009, Rubber and rubber products-Determination of the compositions of vulcanizates and uncured compounds by thermogravimetry – Part 3: Hydrocarbon rubbers, halogenated rubbers and polysiloxane rubbers after extraction, 2009-03-15
- [39]. ASTM D5289-17, Standard test method for rubber property – Vulcanization using rotorless cure meters
- [40]. Dick, J.S., 2003, *Basic Rubber Testing: Selecting Methods for a Rubber Test Program*, Bridgeport, NJ, ISBN 0-8031-3358-8
- [41]. ISO 3384-1: 2011, Rubber, vulcanized or thermoplastic - Determination of stress relaxation in compression – Part 1: Testing at constant temperature, 2011-12-01
- [42]. Salehi, M., Khalkhali, T., Soleyman, R., Barari, M., 2016, Effect of Carbon Black Type on the Thermal Properties of Fluoroelastomer, *European Journal of Advances in Engineering and Technology*, 3 (2), 27-30.
- [43]. Balintova M., Demcak, S., Estokova, A., Holub, M., Pavlikova, P., 2017, Study of Thermal Reduction of Barium Sulphate for Barium Sulphide Preparation, *10th International Conference „Environmental Engineering“*, 27-28 April 2017 Lithuania, eISBN: 978-609-476-044-0

EKLER

EK 1. Floroelastomer monomerlerinin özellikleri [4].

Özellikler	Birim	VDF	TFE	HFP	PMVE	E	P
Molekül ağırlığı	-	64,038	100,02	150,021	166	28,08	42,08
Kaynama noktası	°C	-84	-	-	-	-	-
Kaynama noktası (@101,3 kPa)	°C		-76,3	-29,4	-21,3	-104	-47
Donma noktası	°C	-144	-142,5	156,2	-	-169	-185
Sıcaklığa karşı sıvı yoğunluğu	(°C)(g/mL)						
-100 < t < -40	(°C)(g/mL)	-	1,202-0,0041t	1,202-0,0041t	-	-	-
-40 < t < 8	(°C)(g/mL)	-	1,1507-0,0069t-0,000037t ²	1,1507-0,0069t-0,000037t ²	-	-	-
8 < t < 30	(°C)(g/mL)	-	1,1325-0,0029t-0,00025t ²	1,1325-0,0029t-0,00025t ²	-	-	-
Buhar basıncı (@21°C)	kPa	3683	-	-	-	-	-
Buhar basıncı (@25°C)	kPa	-	-	-	590	-	-
Buhar basıncı (@T K)	kPa						
196,85 < T < 273,15	kPa	-	$\log P_{kPa}=6,4593-875,14/T$	$\log P_{kPa}=6,6938-1139,156/T$	-	-	-
273,15 < T < 306,45	kPa	-	$\log P_{kPa}=6,4289-866,84/T$	-	-	-	-
Kritik basınç	MPa	4,434	3,92	3,254	3,41	5,14	4,6
Kritik sıcaklık	°C	30,1	33,3	85	96,15	9,6	91,4
Kritik yoğunluk	kg/m ³	417	0,58	0,6	-	-	-
Dielektrik sabiti (@28°C)	-						
@101,3 kPa	-	-	1,0017	-	-	-	-
@858 kPa	-	-	1,015	-	-	-	-
Kaynama noktasında sıvı yoğunluğu	g/mL	-	-	-	-	0,57	0,61
Sıvı yoğunluğu	g/mL						
@60°C	g/mL	-	-	1,105	-	-	-
@20°C	g/mL	-	-	1,332	-	-	-
@0°C	g/mL	-	-	1,419	-	-	-
@-20°C	g/mL	-	-	1,498	-	-	-
Termal iletkenlik (@30°C)	mW/mK	-	15,5	-	-	-	-
Oluşum ısısı	kJ/mol	-345,2	-	-	-	-	-
İdeal gaz için oluşum ısısı, ΔH (@25°C)	kJ/mol	-	-635,5	-1078,6	-	-	-
Yanma ısısı	kJ/mol	-	-	879	-	-	-
Polimerizasyon ısısı	kJ/mol	-474,2	-	-	-	-	-
Katı polimere polimerizasyon ısısı, ΔH (@25°C)	kJ/mol	-	-172,0	-	-	-	-
Patlayıcılık sınırları (havada)	%hacim	5,8-20,3	-	-	-	-	-
Alev alabilirlik sınırları (havada)	%hacim	-	-	-	7,5-50	-	-
Alev alabilirlik sınırları (@101,3 kPa havada)	%hacim	-	14-43	Hava ve HFP'nin bütün karışımları için tutuşmaz özelliktedir.	-	-	-
Toksiklik, LC ₅₀ (rat), 4 h ^a	ppm	-	-	3000	-	-	-
Toksiklik, ortalama ölümcül konsantrasyon (Average lethal concentration_ALC)	ppm	-	-	-	10000	-	-
Suda çözünme (@25°C, 1kPa)	cm ³ /100 g	6,3	-	-	-	-	-
Polimerizasyon aktivasyon enerjisi, E ₀	kJ/mol	161	-	-	-	-	-

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Ebru Yılmaz
Doğum Yeri	Bursa
Doğum Tarihi	24.04.1979
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	-
E-Posta Adresi	yilmazebru@yahoo.com.tr
Web Adresi	-



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Gazi Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Mimarlık Fakültesi
Bölümü	Kimya Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	24.06.2002

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

Makale ve Bildiriler	