

**BİZMUT OKSİT KATKISININ EPDM  
KAUÇUĞUNUN MEKANİK VE ISIL  
ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ**

**DENİZ KÖLELİ**

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ  
ANA BİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**MERSİN  
AĞUSTOS – 2016**

**BİZMUT OKSİT KATKISININ EPDM  
KAUÇUĞUNUN MEKANİK VE ISIL  
ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ**

**DENİZ KÖLELİ**

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ  
ANA BİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Danışman  
Prof. Dr. Tonguç ÖZDEMİR**

**MERSİN  
AĞUSTOS – 2016**

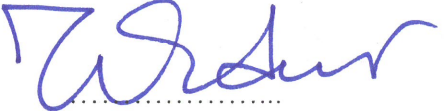


Deniz KÖLELİ tarafından Prof. Dr. Tonguç ÖZDEMİR danışmanlığında hazırlanan “Bizmut Oksit Katkısının EPDM Kauçuğunun Mekanik ve Isıl Özellikleri Üzerine Etkisi” başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

İmza

Prof. Dr. Tonguç ÖZDEMİR (Danışman)

Prof. Dr. Ayla ÖZER

Yrd. Doç. Dr. Ersan EYİLER

Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 23.09.2016 tarih ve 2016-967/34 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Ayla ÇELİK  
Enstitü Müdürü



## **BİZMUT OKSİT KATKISININ EPDM KAUCUĞUNUN MEKANİK VE ISIL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ**

**Deniz KÖLELİ**

### **ÖZ**

Bu çalışmanın amacı bizmut oksit ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) katkılı Etilen Propilen Dien Monomer (EPDM) kauçuğunun elde edilip mekanik ve ısıl özelliklerinin incelenmesidir. Etilen propilen dien monomer kauçuğu günlük hayatımızda sıklıkla kullandığımız organik yapıli sentetik bir kauçuktur. Etilen propilen dien monomer kauçuğu sahip olduğu morötesi kararlılığı, ısıl kararlılık, hidrofobik yapı gibi özelliklerinden dolayı kullanımı vazgeçilemez bir malzeme olarak günlük hayatımıza girmiştir. Etilen propilen dien monomer kauçuğunu güçlendirmek ve kullanım alanını arttırmak için hızlandırıcı ajanlar, yaşlanmayı önleyici maddeler, çapraz bağlayıcı ajanlar kullanılmaktadır. Bizmut periyodik çizelgenin 5A grubunda yer alan yüksek moleköl ağırlıklı bir elementtir. Bizmut oksitin kullanılmasındaki en önemli etmen kurşun kullanımına alternatif bir malzeme olmasıdır. Kurşuna göre daha çevre dostu ve zehirsizdir. Yapılan bu çalışmada kütlece  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  oranının arttırılması EPDM kauçuğunun mekanik ve ısıl özelliklerini arttırmış, böylece yapısal olarak daha sağlam bir hal aldığı tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** EPDM, Bizmut Oksit, Isıl Özellikler, Mekanik Özellikler

**Danışman:** Prof. Dr. Tonguç ÖZDEMİR, Mersin Üniversitesi, Kimya Mühendisliği  
Ana Bilim Dalı

## **STUDY OF MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES OF BISMUTH OXIDE DOPED WITH EPDM RUBBER**

**Deniz KÖLELİ**

### **ABSTRACT**

The aim of this study is to research mechanical and thermal properties of bismuth oxide ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) doped EPDM (ethylene propylene diene monomer) rubber. EPDM is widely used organic structured synthetic rubber. It has UV and thermal stability and hydrophilic character. Accelerators, antiaging agents, cross-bonding materials are used to consolidate the main structure. Bismuth which has high molecular weight locates at the 5A group on the periodic table. The most preferred compound of bismuth is  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . It is non-toxic, environmental friendly and also lighter than lead. The capacity of radiation shielding of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  is quite close to lead compound. In this study, increase of the mass ratio of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  improves the mechanical and thermal properties of EPDM rubber. Thus, it was determined that doping  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , consolidates the structure of EPDM.

**Key Words:** EPDM, Bismuth Oxide, Thermal Properties, Mechanical Properties

**Advisor:** Prof. Dr. Tonguç ÖZDEMİR, Department of Chemical Engineering, University of Mersin

## TEŞEKKÜR

Yaptığım çalışmalarda ve yüksek lisans eğitimim boyunca emeği geçen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Tonguç ÖZDEMİR'e,

Yardımlarıyla ve fikirleriyle destek olan sayın bölüm başkanımız Prof. Dr. Ayla ÖZER'e, Yrd. Doç. Dr. Onur DÖKER'e ve Kimya Mühendisliği Bölümü'ndeki değerli hocalarıma,

Deneylerimde ve analizlerimde desteğini ve yardımını hiç esirgemeyen değerli ekip arkadaşım Ümit CÖMERTPAY'a, Habil UZUN'a ve Fethiye TAKADAŞ'a,

Destekleriyle ve yardımlarıyla yanımda olan Çevre Mühendisliği Bölümü'ndeki değerli hocam Doç. Dr. Mehmet Ali MAZMANCI'ya, Arş. Gör. Ezgi BEZİRHAN ARIKAN'a, Erdoğan TÜRKER'e ve arkadaşlarım H. Cankut ERGÜN ve Başak ÖZER'e,

MEİTAM'da yaptığım deneylerde fikirleriyle destek olan, Uzm. Cihan GEÇGEL'e,

Ve hayatım boyunca desteklerini benden hiç esirgemeyen ve hep yanımda olan aileme teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZ</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iv</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>v</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>vi</b>
<b>SİMGE VE KISALTMALAR</b> .....	<b>vii</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2 KAYNAK ARAŞTIRMALARI</b> .....	<b>3</b>
2.1. POLİMER.....	3
2.1.1. Polimerlerin Sınıflandırılması.....	3
2.1.1.1. Termoplastik polimerler.....	5
2.1.1.2. Termoset polimerler.....	5
2.1.1.3. Elastomerler.....	5
2.1.2. Camsı geçiş sıcaklığı.....	6
2.2. KAUÇUK VE KAUÇUK MALZEMELER.....	6
2.3. VULKANİZASYON İŞLEMİ.....	8
2.3.1. Kauçuğun Hazırlanması İçin Gerekli Malzemeler.....	9
2.3.2. Kauçuğun Vulkanizasyona Hazırlanması.....	12
2.3.3 Vulkanizasyon Mekanizması.....	13
2.4. SENTETİK KAUÇUKLAR.....	14
2.4.1. Sentetik Kauçuk Türleri.....	14
2.4.1.1 Stiren bütadien kauçuklar (SBR).....	14
2.4.1.2. İzopren kauçuklar (IR).....	15
2.4.1.3. İzobütülen-izopren kauçuklar (IIR).....	16
2.4.1.4. Polibütadien kauçuklar (BR).....	16
2.4.1.5. Kloropren kauçuklar (CR).....	17

2.4.1.6. Akrilonitril bütadien kauçuklar (NBR).....	18
2.4.1.7. Etilen propilen kauçuklar (EPM ve EPDM) .....	18
2.5. BİZMUT-BİZMUT OKSİT.....	21
2.6. BİZMUT OKSİTİN KAUKUK İLE KULLANIMI.....	22
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>	<b>27</b>
3.1. MATERYAL.....	27
3.2. YÖNTEM.....	28
3.2.1. Kauçuğun Hazırlanması.....	28
3.2.2. Numunelere Uygulanan Testler ve Analizler.....	29
3.2.3. Vulkanizasyon Kinetiği.....	30
<b>4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....</b>	<b>33</b>
4.1. ÇEKME KOPMA SONUCU ELDE EDİLEN DEĞERLER.....	33
4.2. DİFFERANSİYEL TARAMALI KALORİMETRE İLE VULKANİZASYON.....	34
4.3. VULKANİZE OLMUŞ ÖRNEKLERE UYGULANAN DİFFERANSİYEL TARAMALI KALORİMETRE ANALİZ SONUÇLARI ...	35
4.4. DİNAMİK MEKANİK ANALİZ.....	36
4.5. TGA/DTA.....	38
4.6. HAREKETLİ KALIP REOMETRE.....	39
4.7. FT-IR.....	40
4.8. VULKANİZASYON KİNİTİĞİ ÇALIŞMASININ SONUÇLARI.....	41
4.9. ÇAPRAZ BAĞLANMA ORANLARI.....	42
<b>5. SONUÇLAR.....</b>	<b>43</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>45</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>51</b>



## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b><u>Sayfa</u></b>
Çizelge 2.1. Vulkanizasyon işlemi ile kauçuk özelliklerinin değişimi.....	10
Çizelge 2.2. Bizmut oksitin radyasyondan korunma amacıyla kullanıldığı literatür araştırması çizelgesi.....	23
Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan bizmut oksit katkı EPDM kauçuk reçetesi.....	27
Çizelge 4.1. Numunelerin mekanik özellikleri.....	33
Çizelge 4.2. Diferansiyel taramalı kalorimetre ile elde edilen ekzotermik piklerin başlama ve bitiş sıcaklıkları.....	34
Çizelge 4.3. DSC analizi ile elde edilen camsı geçiş sıcaklığı (T <sub>g</sub> ) değerleri....	35
Çizelge 4.4. DMA camsı geçiş sıcaklıkları tablosu.....	37
Çizelge 4.5. Orta ağırlık sıcaklıkları.....	39
Çizelge 4.6. MDR analizleri sonucu.....	40
Çizelge 4.7. Coran metoduna göre belirlenen hız sabitleri tablosu.....	42
Çizelge 4.8. Ekstraksiyon sonucu çapraz bağlanma oranları.....	42

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b><u>Sayfa</u></b>
Şekil 2.1. Etilenin polimerleşme tepkimesi sonucu polietilen oluşumu.....	3
Şekil 2.2. Zincir yapılarına göre polimerlerin sınıflandırılması.....	4
Şekil 2.3. Vulkanizasyon eğrisi.....	11
Şekil 2.4. Kükürt kullanımı ile gerçekleşen vulkanizasyon işlemi mekanizması.....	13
Şekil 2.5. Stiren-bütadien kauçuğunun kimyasal yapısı.....	14
Şekil 2.6. İzobütülen-izopren kauçuğunun kimyasal yapısı.....	16
Şekil 2.7. Kloropren kauçuğunun kimyasal yapısı.....	17
Şekil 2.8. Akrlonitril-bütadien kauçuğunun kimyasal yapısı.....	18
Şekil 2.9. Etilen-propilen kauçuklarının kimyasal yapısı.....	20
Şekil 3.1. (a) Kneader tipi kapalı karıştırıcı, (b) Açık karıştırıcı.....	28
Şekil 3.2. Vulkanizasyon işleminin gerçekleştiği hidrolik pres cihazı.....	29
Şekil 3.3. Coran metodunda elde edilen değerler eğrisi.....	31
Şekil 4.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre ile yapılan vulkanizasyon işlemi sonucu elde edilen ısı akışı.....	34
Şekil 4.2. DSC termogramları.....	35
Şekil 4.3. Depolama modülü değerleri.....	36
Şekil 4.4. Kayıp modülü değerleri.....	36
Şekil 4.5. tan(delta) değerlerinin sıcaklık ile değişimi.....	37
Şekil 4.6. %TG grafiği.....	38
Şekil 4.7. DTG grafiği.....	38
Şekil 4.8. Değişik oranda bizmut katkısı içeren numunelerin MDR analizi grafiği.....	39
Şekil 4.9. FT-IR spektrumu.....	40
Şekil 4.10. Coran metoduna göre tork değerlerinin zamana karşı değişim grafiği.....	41

## SİMGELER ve KISALTMALAR

Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bizmut Oksit
EPDM	Etilen Propilen Dien Monomer
SBR	Stiren-Bütadien Kauçuğu
BR	Bütadien Kauçuğu
IIR	ButilKauçuğu
IR	İzopren Kauçuğu
CR	Kloropren Kauçuğu
BR	Bütadien Kauçuğu
NBR	Akrilonitril Bütadien Kauçuğu
EPM	Etilen-PropilenKauçuğu
FTIR	Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrometresi
DMA	Dinamik Mekanik Analiz
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
TGA/DTA	Termogravimetrik Analiz / Diferansiyel Termal Analiz
ODR	Salınımlı Disk Reometresi
MDR	Hareketli Kalıp Reometresi
ZBB	Çinko Bizmut Borat
NR	Doğal Kauçuk
BBS	Bizmut Borat Silikat

## 1. GİRİŞ

Polimerler, monomer adı verilen bir çok tekli birimden meydana gelen yüksek molekül ağırlıklı ve uzun zincirli moleküllerin genel adıdır. Polimerler, günlük hayatta oldukça sık karşımıza çıkan malzemelerdir. En çok kullanılan polimerlere örnek olarak poliester (PE), polivinilklorür (PVC), polikarbonat (PC) verilebilir.

Polimerlerin bir çok sınıflandırılması mevcuttur. Zincir yapılarına göre polimerler üç alt sınıfta incelenir:

1. Termoset Polimerler
2. Termoplastik Polimerler
3. Elastomerler

Elastomerlerin alt grubu olan kauçuklar doğal ve sentetik kauçuk olarak iki alt gruba ayrılır. Doğal kauçuk, sütleğengiller familyasında bulunan kauçuk ağacından elde edilen lateksin (özsuyunun) kurutulması ile elde edilir. Kauçuğun kullanımı günümüzde oldukça yaygındır. Motorlu araç malzemelerinde, teksitl sektöründe, inşaat sektöründe oldukça yaygın bir kullanım alanına sahiptir.

Kauçuğun kükürt ile vulkanize olabildiğini, bir diğer deyişle piştiğini, ilk kez 1839 yılında Charles Goodyear keşfetmiştir. Goodyear'ın bu keşfi kauçuğun kullanım alanını genişletmiştir. Vulkanize olmuş kauçuğun vulkanize olmamış kauçuğa göre daha dayanıklı olduğunu da göstermiştir.

Sentetik kauçuklar, doğal kauçukların kullanımının yetersiz kaldığı koşullarda keşfedilmiş ve günümüze kadar kullanım alanı genişleyerek gelmiştir. Günümüzde bir çok sentetik kauçuk türü mevcuttur. Bunlara örnek olarak en yaygın kullanılan sentetik kauçuklar, Stiren-Bütadien kauçuğu (SBR), İzopren kauçuğu (IR), Butilkauçuğu (IIR), Bütadien kauçuğu (BR), Kloropren kauçuğu (CR), Akrilonitril-Bütadien kauçuğu (NBR), Etilen-Propilen (EPM ve EPDM) kauçuklarıdır.

Etilen-propilen kauçuklar etilen ve propilenin kopolimerizasyon tepkimesi sonucu meydana gelmektedir. Polimer zincirinde çift bağ olmadığından tamamen doymuş bir yapıya sahiptir. Bu doymuşluk yapıya ozona ve oksidasyona karşı dayanıklılık kazandırmaktadır. EPDM kauçukları otomotivde, inşaat sektöründe,

beyaz eşya parçalarında, elektrik endüstrisinde ve teknik parça olarak hortum, konveyör kayış ve keçe yapımında kullanılırlar.

Bu tez çalışmasının amacı, EPDM kauçuğu içerisine değişik oranlarda (kütlece %0, 10, 20, 30, 40)  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  katkılayarak EPDM kauçukları üretmek ve üretilen bu  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  katkılı EPDM kauçuklarının mekanik ve ısıl özelliklerinin incelenmesidir.

Tez çalışmasında yapılan analizler kapsamında mekanik test cihazı ile çekme-kopma, DMA (Dynamic Mechanical Analysis), DSC (Differential Scanning Calorimetry), TGA/DTA (Thermogravimetric Analysis / Differential Thermal Analysis) yöntemleri kullanılmış ve MDR (Moving Die Rheometer) analizleri ve FTIR (Fourier Transferred Infra Red) spektrum ölçümleri ve çapraz bağlanma oranlarını bulmak amacıyla Soxhlet ve mikrodalga ekstraksiyonu yapılmıştır.

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

### 2.1. POLİMER

Polimer terimi, latince çok anlamına gelen *poly* kelimesi ile birim anlamına gelen *meros* kelimesinden türetilmiş olup, en basit anlamda polimer kelimesi benzer bir yapının çok sayıda tekrar eden birimlerinden oluşan uzun zincirli bir molekül olarak ifade edilir (Fried, 2014). Polistiren, polietilen ve naylon dahil olmak üzere diğer pek çok polimer sadece sentetik yollarla üretilirken proteinler, selüloz ve ipek gibi bazı polimerler, doğal olarak bulunurlar. Sentetik poliizopren olarak da bilinen doğal kauçuk, doğal polimerlere önemli bir örnektir (Fried, 2014; Harris, 1981). Monomerler, polimerizasyon tepkimesi sonucu birbirleriyle kimyasal bağ yaparlar ve polimer moleküllerine dönüşürler (Saçak, 1998). Örnek olarak, etilenin polimerleşme tepkimesinden polietilene dönüşümü Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1. Etilenin polimerleşme tepkimesi sonucu polietilen oluşumu

Polietilen örneğinde olduğu gibi çok sayıda küçük molekülün art arda kimyasal bağlarla bağlanması uzun, zincir yapılı iri bir molekül oluşturur (Saçak, 1998).

Pek çok polimer hidrojen ve karbon esaslı iken bazıları oksijen (akrilik), nitrojen (naylon), flor (floroplastik) ve silisyum (silikon) içerirler (Aran, 2008). Polimerik malzemelerin genel özellikleri aşağıda sıralanan şekilde özetlenebilir:

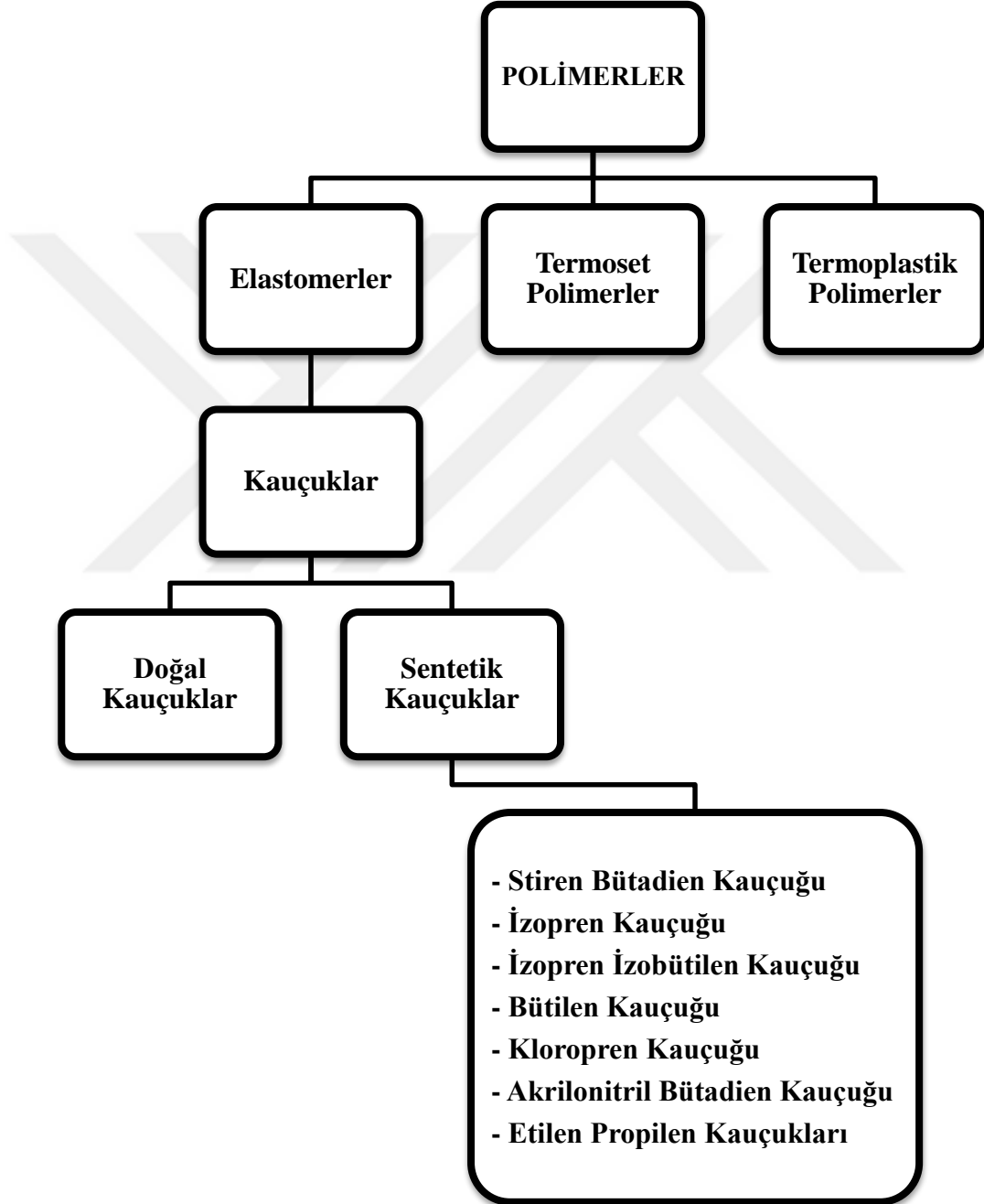
1. Polimerler esnek, hafif ve ucuz malzemelerdir.
2. Yapılarındaki bağların karakteri nedeniyle dayanımları düşüktür.
3. İkincil bağ içeren türleri kolay şekillendirilebilirler ve düşük sıcaklıkta yumuşar ve erirler.
4. Elektriksel olarak yalıtıcıdır.

#### 2.1.1. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimer zincirlerinin biçimleri polimer özelliklerini doğrudan etkiler. Polimer zincirleri doğrusal, dallanmış veya çapraz bağlı olabilir. Doğrusal ve dallanmış zincirlere sahip polimerleri eritmek ve uygun çözücü ortamında çözmek mümkündür.

Çapraz bağlı polimerlerin ise eritilmesi veya çözücü ile çözülmesi olası değildir (Saçak, 1998).

Polimerlerin kimyasal yapılarına, fiziksel özelliklerine, zincir yapılarına göre farklı şekillerde sınıflandırılmaları mümkündür. Zincir yapılarına göre polimerlerin sınıflandırılması Şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2. Zincir yapılarına göre polimerlerin sınıflandırılması

Şekil 2.2’de belirtildiği gibi, zincir yapılarına göre polimerler termoplastik polimerler, termoset polimerler ve elastomerler olmak üzere üç alt grupta incelenebilir:

#### 2.1.1.1. Termoplastik polimerler

Termoplastik polimerler günlük hayatta karşımıza en çok çıkan polimer türüdür. Doğrusal veya dallanmış zincir yapısına sahiptirler. Isı ile eritilip yeniden şekillendirilebilirler veya uygun bir çözücü ortamında kolaylıkla çözünebilirler. En sık kullanılan termoplastik polimerler, Poliamid (PA), Polikarbonat (PC), Polietilen (PE), Polivinil klorür (PVC) ve Polipropilen (PP)’dir.

#### 2.1.1.2. Termoset polimerler

Termoset polimerler, yoğun çapraz bağ içeren sert polimerlerdir. Şekillendirilmeden önce sıvı halinde bulunur. Çeşitli katkı maddeleri ile kalıplandırdıktan sonra ısı veya radyasyon ile çapraz bağlı hale getirilip termoset olarak elde edilmiş olur. Daha sonrasında tekrar ısı ile eritilemezler ve yeniden şekillendirilemezler. Yüksek sıcaklıklarda zincir ve bağ kırılmaları sonucu parçalanarak bozunmaya uğrarlar.

#### 2.1.1.3. Elastomerler

Polimerlerin alt grubu olan elastomerler esnek ve elastik yapılı malzemelerdir (Bunn, 1942). Elastomerler, oda sıcaklığında çekme kuvveti uygulandığında yüksek oranda uzama gösterirler ve bu kuvvet kaldırıldığında hızla ilk boyutlarına dönerler. Bu yetenekleri polimer zincirleri arasındaki çapraz bağlanmanın az olmasından kaynaklanır. Elastomerik malzemeler düşük zincirler arası kuvvete, düzensiz (gelişigüzel) zincir yapısına ve uygun şartlar altında çapraz bağlanma özelliğine sahiptir (Yalım, 2010).

Diğer taraftan, elastomerler yüksek sıcaklıkta ve deforme edici kuvvetlerin etkisi altında akışkan özelliği gösterirler. Böylelikle uygun şartlar altında şekillendirilebilirler. Elastomerlerde çapraz bağlanma vulkanizasyon işlemi ile



gerçekleşir. Vulkanizasyon işleminden sonra elastomerlerin yapısı tersinmez olarak değişir ve sonrasında sıcaklık uygulandığında erimesi söz konusu olmaz (Rosca vd., 2003).

Elastomerler günlük hayatımızda yapıştırıcılarda, ev aletlerinde, kaplamalarda, köpüklerde, ambalaj malzemelerinde, tekstil ve spor malzemelerinde, tıbbi ve optik cihazların imalatında kullanılır (Akçakale, 2009).

### 2.1.2. Camsı Geçiş Sıcaklığı

Amorf veya yarı kristalin yapıya sahip polimerler yeterince düşük sıcaklıklarda sert ve cam gibi kırılırlar. Böyle bir polimer ısıtıldığında camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) adı verilen bir sıcaklıkta yumuşar ve kauçuğumsu özellik gösterir (Ebewele, 2000). Polimerin elastik davranışlarda bulunabilmesi için, en önemli belirleyici özelliği olan camsı geçiş sıcaklığının düşük olması ve yapısının amorf olması gerekir. Ayrıca, polimer zincirlerinin çeşitli devinimleri kolayca yapabilmesi ve moleküller arası çekim kuvvetlerinin düşük olması gereklidir. Bu durum kauçuklar için de geçerlidir.

## 2.2. KAUKUKVE KAUKUK MALZEMELER

Elastomerlerin alt sınıfı olan kauçuk, günümüzde kullanımı gittikçe artan bir malzemedir. Doğal kauçuk daha çok sütleğengiller (*Euphorbiaceae*) familyası bitkilerinde, ayrıca *Compositae*, *Apocynaceae* ve *Asclepiadaceae* familyaları bitkilerinde bulunan lateksin kurutulmasıyla elde edilen üründür. Kauçuğun adı, Amazon bölgesi yerlilerinin dilinden gelir (caa-o-cu: ağlayan ağaç) (Batır, 2015). Anavatanı Güney Amerika olan kauçuk ağacı (*Hevea brasiliensis*), günümüzde daha çok Brezilya, Seylan, Meksika, Cava Adası, Orta ve Doğu Afrika'da yetişir. Doğal kauçuk yüzlerce yıldan beri, kauçuk ağacına çizikler atılması suretiyle lateks halinde akan özsuyu toplayarak, bu lateksi kurumaya ve sertleşmeye bırakıldıktan sonra çeşitli işlemler sonucunda elde edilmektedir (Niyogi, 2007).

Kauçuk malzemelerin yapısının amorf olması ve camsı geçiş sıcaklığının düşük olması çapraz bağlanabilme özelliğini etkiler. Genel anlamda, çapraz bağlar esnekliğin tersinir olmasını sağlar. Kauçukların esnekliği gerilme, uzama, yırtılma gibi mekanik özellikleri belirlenebilir. Kauçukların mekanik özellikleri gerilme-uzama eğrisine bakılarak ortaya çıkartılır. Bu yöntemle belli bir doğrultuda gerilen kauçuğun kopma noktasına kadar uzaması sırasındaki davranışı gözlenir. Gerilme, kauçuğun birim alanına uygulanan kuvveti; uzama ise kauçuğun bu etkisi ile uzama miktarını belirtir. Gerilme ile zincirler, uygulanan kuvvet doğrultusunda yönlenir ve hatta bir miktar kristallenir. Böylece uzamaya karşı gittikçe artan bir direnç belirir.

Kauçuğun tarihçesinde önemli kilometre taşları aşağıda verilen şekilde sıralanabilir (Akdeniz,1992; Savran, 1997):

- ✓ 1751 İlk kez teknik anlamda kullanılmıştır.
- ✓ 1761 Herrisant ve Macquer kauçuk çözücüsü olarak terebentin ve eteri keşfetmiştir.
- ✓ 1791 Samuel Pearl su geçirmez kauçuk bezi imal etmiştir.
- ✓ 1803 Paris'te ilk kauçuk fabrikası kurulmuştur.
- ✓ 1839 Charles Goodyear vulkanizasyonu keşfetmiştir.
- ✓ 1888 John Boyd Dunlop tarafından ilk havalı bisiklet lastiği üretilmiştir.
- ✓ 1909 Almanya'da Bayer Laboratuvarlarında F. Holman tarafından ilk sentetik kauçuk üretilmiş ve dünyada ilk patenti alınmıştır.
- ✓ 1912 Almanya'da %100 sentetik kauçuktan ilk otomobil lastiği üretilmiştir.
- ✓ 1929 Hermann Staudinger butadienden SBR ve NBR kauçuklarını elde etmiş ve bu kauçukların üretimine başlanmıştır.
- ✓ 1937 Amerikalı kimyagerler Sperks ve Thomas tarafından Butil kauçuğu elde edilmiştir.
- ✓ 1963 EPDM kauçuğu ilk kez ticari olarak üreilmeye başlanmıştır.

Kauçuk malzemelerin yapısının amorf olması ve camsı geçiş sıcaklığının düşük olması çapraz bağlanabilme özelliğini etkiler. Genel anlamda, çapraz bağlar esnekliğin tersinir olmasını sağlar. Kauçukların esnekliği gerilme, uzama, yırtılma gibi mekanik özellikleri belirlenebilir. Kauçukların mekanik özellikleri gerilme-uzama

eğrisine bakılarak ortaya çıkartılır. Bu yöntemle belli bir doğrultuda gerilen kauçuğun kopma noktasına kadar uzaması sırasındaki davranışı gözlenir. Gerilme, kauçuğun birim alanına uygulanan kuvveti; uzama ise kauçuğun bu etkisi ile uzama miktarını belirtir. Gerilme ile zincirler, uygulanan kuvvet doğrultusunda yönlenir ve hatta bir miktar kristallenir. Böylece uzamaya karşı gittikçe artan bir direnç belirir.

### 2.3. VULKANİZASYON İŞLEMİ

Kauçuğun kullanıldığı çoğu alanda, vulkanize olmayan kauçuk kullanımı tercih edilmez. Bunun nedeni, vulkanize olmayan kauçukların deforme edici faktörler söz konusu olduğunda şekil değişikliğine uğraması ve yapışkan bir hal alacak olmasından dolayıdır. Bir başka ifade ile, vulkanize olmayan kauçuk sakız gibi olur (Coran, 1989).

Vulkanizasyon, kauçuğun kimyasal yapı değişikliğine uğrayarak (çapraz bağlanma reaksiyonu) elastik özelliklere sahip bir duruma getirilmesi işlemidir (Kenar, 2013). Kauçuklarda vulkanizasyon esnasında ağırlıklı olarak çapraz bağların oluşması tercih edilir. Bu bağlamda çapraz bağ oranını arttırmak için malzemenin vulkanizasyon diye adlandırılan bir işlemde geçirilmesi gerekir. Diğer bir ifadeyle, vulkanizasyon öncesi zayıf ve yapışkan özellikler gösteren kauçuklar, vulkanizasyon sonrası yerini elastik özelliklere bırakır. Kauçuğun kükürt ile vulkanize olabileceğini ilk kez Charles Goodyear tarafından 1839 yılında keşfetmiştir. Goodyear'ın bu buluşu kauçuk endüstrisinin önünü açmıştır. Bu buluşla vulkanize olmuş kauçuğun, vulkanize olmamış kauçuğa oranla daha sağlam ve kullanışlı olduğu görülmüştür (Erkek, 2007).

Vulkanizasyon genelde kauçuklar ve elastomerler için kullanılan bir prosestir. Bu malzemeler büyük bir mekanik deformasyona uğradıktan sonra zorla ilk şekillerini alır. Vulkanizasyon işlemi malzemenin eski şeklini almasını kolaylaştırıp deformasyon oranını azaltan bir işlemdir (Toki vd., 2002).

### 2.3.1. Kauçuğun Vulkanizasyon İşlemine Hazırlanması İçin Gerekli Malzemeler

Kauçuğun vulkanizasyon işlemine hazırlanması için eklenmesi gereken katkı malzemeleri vardır. Bütün malzemeler 100 kısım kauçuk veya kauçuk karışımları baz alınarak ifade edilir ve “phr” (per hundred of rubbers) olarak kısaltılır. Böylece çok değişik reçeteleri karşılaştırırken, bir malzemenin oran değişikliğinin karışımın fiziksel özelliklerini nasıl etkilediği kolayca takip edilebilir.

Katkı malzemeleri son ürünü güçlendirmek veya fiziksel özelliklerini iyileştirmek amacıyla kullanılmaktadır. Ayrıca vulkanizasyonda kullanılan katkı malzemeleri ürünün maliyetini düşürmek için de kullanılmaktadır. Açık ve kapalı karıştırıcılarda gerçekleşen karıştırma işlemleri de bu prosese yardımcı işlemlerdir. Yıllar boyunca geleneksel olarak kullanılan açık millerin yanında, modern uygulamalardan olan kapalı karıştırıcılar yer almıştır.

Vulkanizasyon işlemi için kullanılan kimyasal malzemeler aşağıda kısaca açıklanmıştır.

**Dolgu maddeleri:** Karbon siyahı kullanılan en yaygın kuvvetlendirici malzemedir. Bu nedenle genelde kauçukların rengi siyahtır (Niyogi, 2007). Karbon siyahının yanında talk, mika gibi malzemeler de kullanılabilir.

**Plastikleştiriciler:** Plastikleştirici malzemeler kauçuk bileşiklerinde önemli rol oynarlar. Plastikleştiricilerin kullanım nedeni, proses boyunca kauçuğun akışkanlığını geliştirmek, dolgu maddelerinin kauçuk içerisindeki dağılımını sağlamak ve düşük sıcaklıklarda vulkanizatların fiziksel etkilerinin arttırmaktır. Mineral yağlar ve parafin yağları yaygın olarak kullanılan plastikleştiricilerdir.

**Hızlandırıcılar:** Vulkanizasyon hızını arttıran ve ürün üzerinde olumlu etkiler yapan maddelere hızlandırıcı denir. Hızlandırıcı ajanlar kükürt ile kullanıldığında çapraz bağlanma oranını optimum seviyeye getirir. Bu sayede kauçuğun ısı dayanımı, dinamik ve yaşlanma özelliklerinde iyileşmeler sağlanır.

**Aktivatörler:** Vulkanizasyon işlemi aktive ederek hızlandırıcıların tam verimle reaksiyona etki etmesini sağlayan malzemelerdir. Çinko oksit ve stearik asit aktivatörlere verilebilecek örneklerdir. Erkek (2007), kauçuk karışımına çinko oksit ve


stearik asitin katılma oranının 2-10 phr arasında olduğunu ve çoğunlukla 5 phr oranında kullanıldığında yüksek derecede aktive etme özelliğine sahip olduklarını bildirmiştir. Stearik asit aktivasyonun bir parçası olup, işlevi çinko oksidin kauçukta çözünürlüğünü arttırmaktır (Erkek, 2007).

**Antioksidanlar:** Birçok kauçuk ürünün yüzey alanları açık havaya maruz kaldığı için bu ürünlerin oksidasyona karşı korunması gerekmektedir. Açık renkli kauçukların zamanla birlikte veya açık hava koşullarında renklerinde kararma meydana gelmektedir. Bu kararmayı önlemek için hindered fenoller (stirenli fenol) gibi antioksidanlar kullanılmalıdır (Zorge, 2002).

**Yumuşatıcılar:** Malzeme karışımını kolaylaştırmak, viskoziteyi düşürmek, yapışkanlığı arttırmak veya kauçuğun hidrokarbon kısmının kısmen yerine geçen maddeler yumuşatıcı olarak adlandırılırlar. Yumuşatıcılar, ürünün fiziksel özelliklerinde de negatif bir etki yapmazlar.

Vulkanize olmuş ve vulkanize olmamış kauçuğun özelliklerinin değişimi Çizelge 2.1’de verilmiştir.

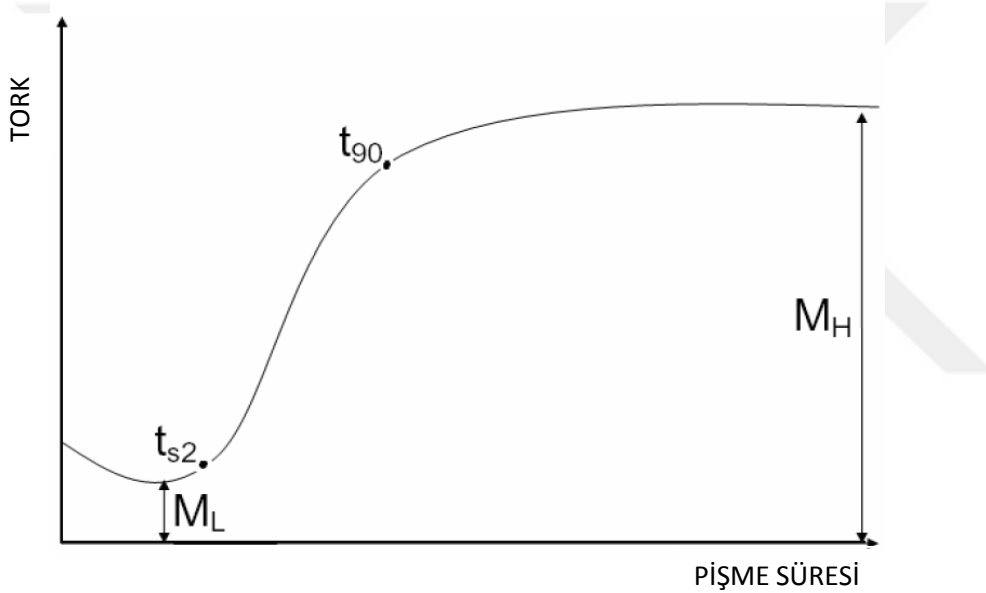
Çizelge 2.1. Vulkanizasyon işlemi ile kauçuk özelliklerinin değişimi

Vulkanize olmamış		Vulkanize olmuş
Yumuşak		Sert
Yapışkan		Yapışkan olmayan
Düşük mukavemet		Yüksek mukavemet
Yüksek kalıcı deformasyon		Düşük kalıcı deformasyon
Çözünme		Çözünmez ya da az çözünür
Isıdan etkilenme		Isıdan az etkilenme
Termoplastik özellikler		Elastik özellikler

Bir kauçuğun vulkanizasyon özellikleri genellikle reometre kullanılarak takip edilir. Reometreler kauçuk hamurunun akma özelliklerini tespit eder. Hamura yüksek sıcaklık ve basınç altında salınım gerilimi uygulanır ve bu sırada reometre, çapraz bağ yoğunluğundaki artışın sonucu olarak torktaki artışı zamanın bir fonksiyonu olarak gösterir (Babapour, 2013).

Kauçuk endüstrisinde kullanılan başlıca üç çeşit reometre vardır. Bunlar;

1. Doğrusal (Lineer) reometre,
2. Salımlı disk reometresi (ODR)
3. Hareketli kalıp reometresi (MDR)



Şekil 2.3. Vulkanizasyon eğrisi (Çavdar, 2007)

Şekil 2.3'te, hareketli kalıp reometresinden elde edilen tork-zaman değişimi verileri örnek olarak olarak verilmiştir. Hareketli kalıp reometresinde ölçülen parametreler aşağıda kısaca açıklanmıştır.

**M<sub>L</sub>**: Testin yapıldığı sıcaklıktaki en düşük tork değeridir. Çapraz bağlanma bu noktada başlar. Tam anlamıyla çapraz bağlanma söz konusu olmadığından bu noktadaki tork değeri hamurun sertliği hakkında bilgi verir.

**M<sub>H</sub>**: Maksimum miktarda vulkanizasyonun gerçekleştiği andaki tork değeridir. M<sub>H</sub> değeri dolgu maddesinin artmasıyla artmakla ve toplam çapraz bağ yoğunluğunun artmasıyla artış gösterir.

$t_{s2}$ : Kauçuk hamurunun vulkanizasyon sürecinin ilk safhasıdır ve pişmeye başlama süresi hakkında bilgi verir. Bu sürenin belirli aralıklarda olması gerekmektedir.  $t_{s2}$  değeri düşük olursa erken vulkanizasyon sorununa neden olur ve hamurun şeklinin bozulmasına yol açar. Bu değer belirlenen aralığın üstünde olursa vulkanizasyon süresinin uzamasına yani yetersiz vulkanize olmasına neden olur.

$t_{90}$ : En yüksek vulkanizasyon süreci torkuna ulaşmak için geçen sürenin %90'ıdır. Diğer bir anlatımla optimum vulkanizasyon süresidir. Kauçuk hamurunun ne kadar vulkanizasyon hattında kalması gerektiğini belirlemek için gerekli olan önemli bir parametredir. Kauçuk hamuru belirlenen süreden daha kısa kalmış olursa pişme işlemi tamamlanmamış olur. Pişme işleminin tamamlanmaması kauçuğun deformasyona uğramasına ve fiziksel / mekanik özelliklerinde düşmelere neden olur.

### 2.3.1. Kauçuğun Vulkanizasyona Hazırlanması

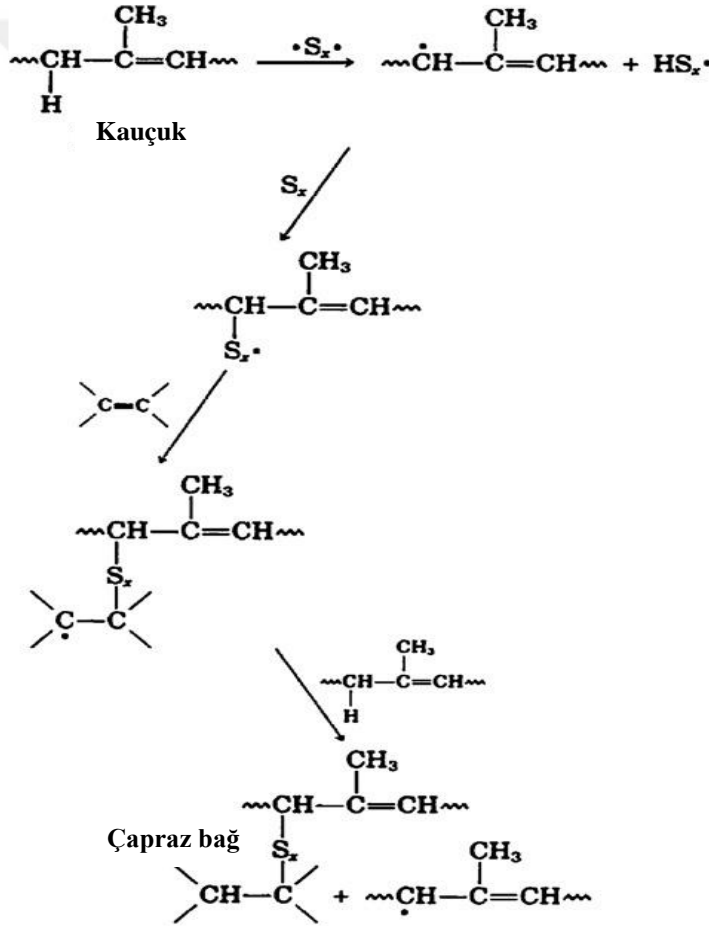
Belirtildiği üzere vulkanizasyon, bir çapraz bağlanma işlemidir. Polimerin, karbon atomları arasındaki çapraz bağ yapıları, vulkanizasyonda kükürt veya peroksit ile sağlanmaktadır. Çapraz bağ yapılarının oluşabilmesi için, uygun yapıların uçlarının bağlanacağı yerlerin var olması gerekir.

Karbon atomları dört bağ yapabilmektedir. İki bağ polimerdeki komşu karbon atomuna, diğer iki bağ ya başka atomlara ya da polimerin yan kollarındaki komşu atomlara bağlı olabilir. Bir diğer seçenek, bu bağlardan birinin komşu karbon atomu ile ikinci bir bağ kurmasıdır.

Karbon atomları arasındaki tek bağlar 'doymuşluk'; çift bağlar 'doymamışlık' durumunu ifade eder. Vulkanizasyon reaksiyonu, çift bağlar yani, doymamış karbon atomları üzerinde olur. İkinci bağlar birincisinden daha zayıftır ve kopabilir. Kopmaya hazır hale gelen bu bağların azlığı veya çokluğu, malzemenin vulkanizasyon kabiliyetini gösterir. Vulkanizasyon işleminde polimerdeki bu çift bağları koparabilecek, bu noktalara kendisini bağlayacak ve köprüler kurabilecek kimyasal yapılara ihtiyaç vardır. Bu kimyasal yapılara ana vulkanizasyon maddesi denir ve en sık kullanılan malzeme kükürttür.

### 2.3.2. Vulkanizasyon Mekanizması

Kauçuğun çapraz bağlanma özelliği, vulkanizasyonu sağlayan maddelerin miktarına, aktivitesine ve reaksiyon süresine bağlıdır. Bu durum, vulkanizasyon derecesi ve çapraz bağlanma yoğunluğu olarak ifade edilir (Erkek, 2007). En çok kullanılan kükürt vulkanizasyonunda, diğer katkı maddelerinin, özellikle kullanılan hızlandırıcıların cins ve miktarına bağlı olarak farklı çapraz bağlanma şekilleri oluşabilmektedir. Vulkanize kauçuğun özellikleri büyük ölçüde çapraz bağlanma şekline ve yoğunluğuna bağlıdır. Kükürt kullanılarak yapılan vulkanizasyon işleminin mekanizması Şekil 2.4'te verilmiştir.



Şekil 2.4. Kükürt kullanımı ile gerçekleşen vulkanizasyon işlemi mekanizması (Coran, 1998)



## 2.4. SENTETİK KAUKUKLAR

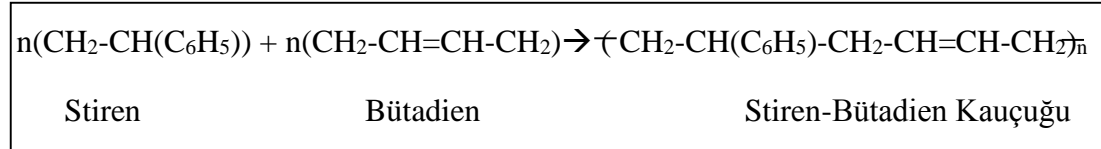
1900'lü yıllardan itibaren hızla artan teknolojik gelişmeler, kauçuk malzeme kullanımını da hızlı bir şekilde artmasına sebep olmuştur. Farklı alanlarda artan kauçuk ihtiyacı, araştırmacıları değişik özelliklerde sentetik kauçuk üretimine yöneltmiştir (Quirk vd., 2013).

Günümüzde en fazla kullanılan sentetik kauçuk türleri Stiren-Bütadien kauçuğu (SBR), İzopren kauçuğu (IR), Butilkauçuğu (IIR), Bütadien kauçuğu (BR), Kloropren kauçuğu (CR), Akrlonitril-Bütadien kauçuğu (NBR), Etilen-Propilen (EPM ve EPDM) kauçuklarıdır.

### 2.4.1. Sentetik Olarak Üretilen Kauçuklar

#### 2.4.1.1 Stiren bütadien kauçuklar (SBR)

1929 yılında E. Tchunkur ve A. Bock isimli kimyacılar, 75/25 oranında bütadien/stiren karışımlarını emülsiyon polimerizasyonu ile kopolimerleştirerek doğal kauçuğa benzer bir yapı elde etmişlerdir. Stiren bütadien kauçuğunun sentez reaksiyonu Şekil 1.4'te verilmiştir.



Şekil 2.5. Stiren ve bütadienin sentez reaksiyonu sonucu SBR kauçuğunun kimyasal yapısı

Stiren-bütadien kauçuğu (SBR), çoğu zaman doğal kauçuğun yerine kullanılmaktadır. SBR kauçuk ile karışım, doğal kauçuğa göre daha kolay ve daha kısa sürede hazırlanır. Aşınma, yaşlanma ve ısıya karşı dayanımı doğal kauçuktan daha iyidir. SBR kauçuğu polar olmayan çözücülere, seyreltilmiş asitlere ve bazlara dayanıklıdır. Diğer bir taraftan, yakıt ve yağlara dayanıklı değildir. Uygun dolgu maddesi ile takviye edildiklerinde doğal kauçuk gibi iyi bir kopma mukavemeti gösterebilirler. Elastikiyet özellikleri doğal kauçuk kadar iyi değildir bu yüzden yüksek elastikiyet istenilen durumlarda diğer kauçuklar ile karıştırılarak kullanılabilirler.

Yaşlanma ve aşınma dayanımı bakımından doğal kauçuktan daha iyi sonuçlar verirler. Elektrik izolasyonu bakımından doğal kauçuğa yakındırlar ama elektriksel uygulamalarda kullanılmazlar.

SBR kauçuklarının üretim alanları oldukça geniştir. Otomobil sektöründe tekerlek lastiği dışında özellikle kloropren kauçuk ile birlikte hidrolik fren hortumlarında kullanılmaktadırlar. Açık ya da koyu renkli teknik malzemeler, şeffaf teknik elastomer parçalar, V-kayışları, debriyaj balataları, yapıştırıcılar, konveyör bantları, yer döşemeleri, tank paletleri diğer kullanım alanlarıdır (Yasin vd., 2003).

#### 2.4.1.2. İzopren kauçuklar (IR)

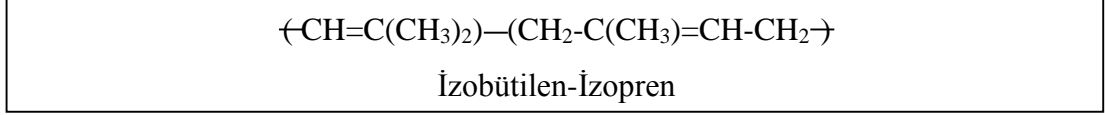
İzopren kauçuğu (IR), doğal kauçuk yerine kullanılan sentetik bir kauçuktur. İzopren kauçuğu, izoprenin polimerleştirilmesi ile üretilir. 1950’li yılların ortalarında araştırmacılar monomerlerin düzenli bir şekilde sıralandığı yeni bir tip kataliz yöntemi keşfetmişlerdir (Vahapoğlu, 2006). Karl Ziegler’in etilenin polimerizasyonundaki yeniliklerinden kısa bir süre sonra, benzer kataliz yöntemleri izopren için de geliştirildi. Bu “stereospesifik” kataliz yöntemleriyle doğal kauçuğun kimyasal yapısına en yakın (cis-1,4 yapısı) bir sentetik kauçuk elde edilmiştir. Poliizopren kauçuğu üretimi Ziegler-Natta katalizörü yardımıyla gerçekleşir (Gao vd., 2007).

Sentetik poliizoprendeki cis bağlanma oranının doğal kauçuğa oranla daha düşük olması nedeniyle sentetik poliisopren, doğal kauçuktan daha yavaş vulkanize olur ve sıcakta mekanik dayanımı zayıflar. Poliizoprenin kopma dayanımı ve elastikiyeti yüksektir. Poliisopren kauçuğu suda daha az şişer ve işlenmesi kolaydır. Ancak doğal kauçuğa göre yapışma özellikleri daha düşüktür.

IR kauçukları otomobil lastiği, motor kılıfı, kayış, conta, ayakkabı tabanı, akü separatörü, yer döşeme malzemesi ve yapıştırıcı olarak kullanılabilir. Dolgusuz karışım olarak, kauçuk film, biberon emziği ve çeşitli tıbbi malzeme yapımında kullanılmaktadır.

#### 2.4.1.3. İzobütülen-izopren kauçuklar (IIR)

Bütül kauçuklar, yüksek oranda izobütülen ile az miktarda izopren kopolimerizasyonu sonucu elde edilir. 1930'lu yıllarda Spark ve Thomas isimli kimyacılar izobütülene az miktarda izopren ilave ederek kopolimerizasyonu gerçekleştirmişlerdir (Ciesielski, 1999). IIR kauçuğunun kimyasal yapısı Şekil 1.6'da verilmiştir.



Şekil 2.6. İzobütülen-izopren kauçuğunun kimyasal yapısı

İzoprenin içerdiği çift bağlar, vulkanizasyon için gereklidir. Doymamışlık oranına bağlı olarak bütül kauçuğunun ne oranda kullanılacağı belirlenebilmektedir. Doymamışlık oranı 1,5-2,0 mol yüzdesinde olanlar en çok kullanılan sentetik kauçuklardır. İzoprenin yapısındaki çift bağlar aynı zamanda klor, brom gibi halojenlerle reaksiyona girerek bromobütül ve klorobütüli oluşturur. Bu şekilde ozona, kimyasallara ve ısıya dayanımları artar (Vahapoğlu, 2006).

İzopren kauçuklarının başlıca kullanım alanları; iç lastik, pişirme tulumları, eczacılık tapaları, demiryolu desteği, kablo imalatı, tank kaplama, hortum, konveyör kayış, yapııştırıcı, endüstriyel ayakkabı malzemeleri olarak sıralanabilir.

#### 2.4.1.4. Polibütadien kauçuklar (BR)

Polibütadien, bütadienin yığın (bulk) polimerizasyonu yöntemi ile elde edilir. Bütadien polimerleştiğinde, cis ve trans-polibütadien karışımı polimer elde edilebilir. Her iki izomerik yapı tipi, kendine has, ayrı özellikler taşır. Stiren bütadien kauçuktan sonra kullanımı en fazla olan sentetik kauçuk polibütadien (BR) kauçuktur. BR polimerizasyonunda en önemli parametre katalizördür. Katalizörün cinsi, bütadienin polimer içindeki yapısını belirler. Üründe istenen özelliklere göre kullanılan yapı miktarı tercih edilir. Polibütadien çok miktarda trans birimler içerirse sert ve kristal yapı kazanır, 80°C civarında erimeye başlar.

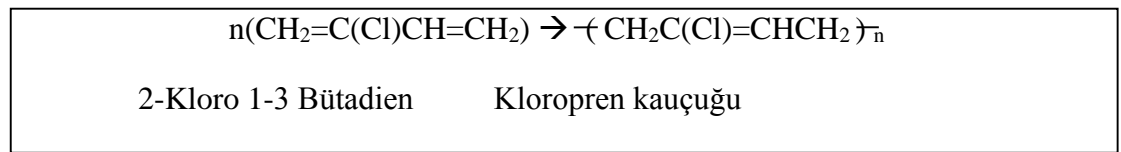
Polibütadien kauçuklarının kopma mukavemeti oldukça düşük olduğu için doğal kauçuk ve stiren bütadien kauçukla birlikte kullanılır. Doğal kauçuk ve stiren bütadien kauçukla birlikte kullanılmasının bir başka nedeni işlenme zorluğudur.

BR kauçukları aşınma ve çatlama karşı çok dirençli olduğundan araba dış lastik imalatında kullanılmaktadır. Düşük sıcaklıklarda çok iyi elastik özellik verir. BR kauçukları büyük oranda araç lastiği üretiminde kullanılır. Konveyör bant, ayakkabı tabanı, hortum, golf topları, yer döşemesi imalatı diğer kullanım alanlarıdır.

#### 2.4.1.5. Kloropren kauçuklar (CR)

2-kloro-1,3-butadienin (kloropren) polimerizasyonu, ilk defa 1930 yılında, W.H Carothers ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir (Vahapoğlu, 2006).

Polimerizasyon sırasında kullanılan katkı maddesine göre birçok farklı kloropren kauçuğu elde edilmektedir. Kloropren yaygın olarak sülfür ile vulkanize edilmesine rağmen magnezyum oksit veya çinko oksit ile de vulkanize edilebilmektedir. Kloropren'in en önemli özelliklerinden bir tanesi karbon siyahı katkı maddesi katmadan iyi bir çekme dayanımına sahip olmasıdır. İhtiyaç olması durumunda, özellikle yırtınma ve aşınma dayanımını arttırmak için kloropren kauçuğu içerisine karbon siyahı ve diğer katkı maddeleri katılmaktadır (Vahapoğlu, 2006). Kloropren kauçuğunun kimyasal formülü Şekil 1.8'de verilmiştir.



Şekil 2.7. Kloropren kauçuğunun kimyasal yapısı

CR kauçukları, doğal kauçuk ile karıştırılarak elastikiyet ve yırtılma dayanımı arttırılmaktadır. CR kauçuklarına nitril kauçuk karıştırılmasıyla yağ ve yakıt dayanıklılığı arttırılmaktadır.

Hortum (yüksek basınçlı hidrolik hortumları, fren hortumları, tekstil örgülü hortumlar, yakıt hortumları), membran, silecek lastikleri, contalar, konveyör kayışları, V kayışları, inşaat ve otomotiv sanayi için profiller, ayakkabı sanayi, tank kaplama, sünger üretimi, tekstil parçaları başlıca kullanım alanlarıdır.

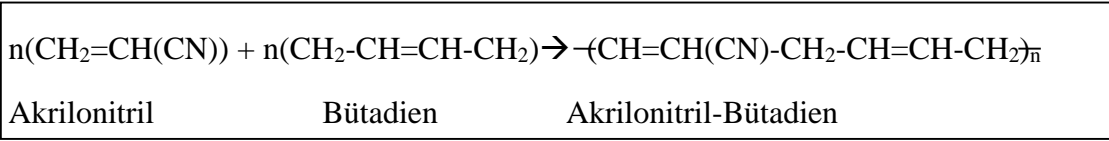
#### 2.4.1.6. Akrilonitril bütadien kauçuklar (NBR)

Akrilonitril ile bütadienin kopolimerizasyonu sonucu bu sentetik kauçuk elde edilir. İlk defa 1930'lu yıllarda akrilonitril kopolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Kimyasal formülü Şekil 1.9'da verilmiştir. Üretimi 1934 yılında Almanya'da başlamıştır.

Kauçuk içerisindeki nitril oranı ayarlanarak çok farklı amaçlarda kullanılabilen elastomerler hazırlanabilir. Örneğin nitril sayısı arttıkça NBR'nin yağ ve çözücülere karşı direnci, diğer polimerlerle karışma özelliği, gaz geçirgenliği artar, kopma dayanımı yükselir (Vahapoğlu, 2006).

Akrilonitrilin, kopolimer içindeki görevi polar nitril grubu sağlayarak hidrokarbonlarda çözünürlüğü azaltmaktır. Nitril kauçuğun özellikleri, sahip olduğu akrilonitril oranına bağlı olarak değişir. Akrilonitril miktarı arttıkça yağa ve yakıtlara dayanıklılığı, yoğunluğu, sertliği, pişme hızı, işlenebilirliği ve mekanik özellikleri artar. Düşük sıcaklıklara dayanım, gaz geçirgenliği ve kalıcı deformasyon değerleri ise azalır (Savran, 2001).

Otomobil sektöründe özellikle yakıt hortumu, egzoz emisyon kontrol hortumları ve havalandırma hortumlarında kullanılırlar. Contalar, ayakkabı tabanı (askeri ve güvenlik botları), fren parçaları, konveyör kayışları, koruyucu giyim eşyaları, kapı ve pencere profilleri, gıda ile temas eden parça uygulamaları diğer kullanım alanlarıdır.



Şekil 2.8. Akrilonitril-bütadien kauçuğunun kimyasal yapısı

#### 2.4.1.7. Etilen propilen kauçuklar (EPM ve EPDM)

Etilen-propilen kauçuklar (EPM) ticari olarak ilk kez 1963 yılında üretilmeye başlanmıştır. 1985 yılından itibaren de büyük bir üretim artışı olmuş ve genel kullanım amaçlı bir kauçuk türü haline gelmiştir.

Etilen-propilen kauçuklar iki farklı kauçuğu ifade etmektedir. EPM, etilen ve propilenin kopolimerizasyon tepkimesi sonucu meydana gelmektedir. Polimer zincirinde çift bağ olmadığından tamamen doymuş bir yapıya sahiptir. Bu doymuşluk yapıya ozona ve oksidasyona karşı dayanıklılık kazandırmaktadır. Ancak, diğer polimerlerle karıştırılması mümkün olmadığından peroksitler dışında vulkanize edilemezler (Durmuş vd., 2005). Etilen-propilen kauçukların önemini arttıran etmenleri şu şekilde sıralanabilir:

- Isı, ışık ve ozona karşı dayanım,
- Kimyasallara dayanım,
- Düşük sıcaklıklarda elastikiyetini koruyabilme,
- Yüksek miktarda dolgu malzemesi ve yağ alabilme kabiliyeti (Savran, 1997).

Etilen ve propilenin bir katalizör etkisinde kopolimerizasyonu ile elde edilen EPM'ye, kopolimerizasyon sırasında etilen ve propilene üçüncü bir monomer olarak bir dien ilave edildiğinde üç monomerli bir kopolimer oluşturmakta ve elde edilen sentetik kauçuk EPDM olarak adlandırılmaktadır. EPDM diğer polimerlerle kolaylıkla karışabilmekte ve peroksit dışında kükürt ve kükürt verici yapılarla vulkanize edilebilmektedir (Savran, 1997). EPM ve EPDM kauçuğundan üretilen mamullerin hava, ozon ve polar sıvılara karşı dayanımı yüksek, mukavemet ve elastikiyetlerini korunduğu sıcaklık aralığı (-40°C ile 150°C arası) geniş ve yalıtkanlık özellikleri iyidir (Durmuş vd., 2005). EPM ve EPDM'nin kimyasal yapısı Şekil 1.10'da verilmiştir.

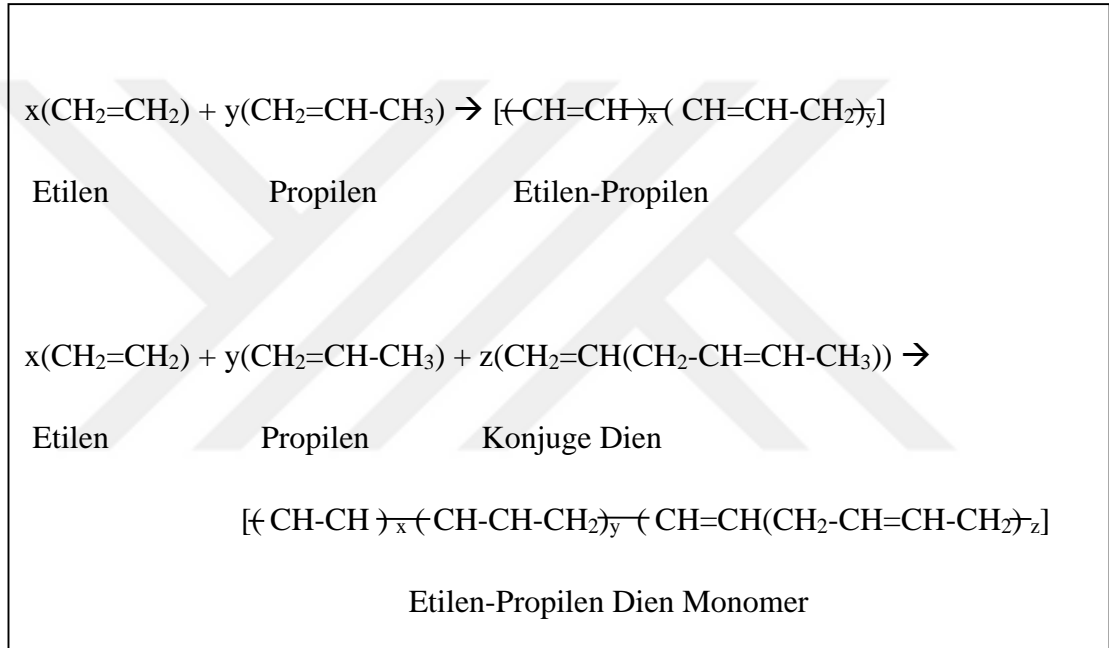
EPDM kauçukların genel özellikleri:

- Isı, ışık ve oksidasyona karşı mükemmel dayanıklılık gösterir.
- Yüksek dolgu ve yağ alabilme özelliğinden dolayı düşük maliyette karışımlar oluştururlar.
- Sulu ve konsantre asit ve alkalilere dayanıklılık gösterirler.
- Düşük yoğunluklu olduğu için hafif malzemeler üretmek mümkündür.
- İyi dielektrik özellikler vermektedir.

EPDM, yüksek oranda doymamış yapılar içermekte ve NR, BR, SBR, NBR ile karıştırılabilmektedir. Karıştırılma sonucunda bu kauçukların ozon dayanımları

arttırılmış olmaktadır. Yağ dayanımlarını arttırmak için ise NBR ile karıştırmak mümkündür.

EPDM kauçukları otomotivde; radyatör, ısıtma ve emici hortumlar, pencere ve kapı profilleri, fren sistem elemanları, silecek lastikleri ve paspas yapımında, inşaat sektöründe; kapı ve pencere profilleri, yer ve çatı kaplama malzemeleri, beyaz eşyada; çamaşır ve bulaşık makinesi körükleri, conta, hortum yapımında, elektrik endüstrisinde; koruyucu kaplar, kablo imalatında, teknik parça olarak; hortum, konveyör kayış ve keçe yapımında kullanılırlar.

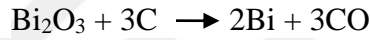


Şekil 2.9. Etilen-propilen kauçuklarının kimyasal yapısı

## 2.5. BİZMUT-BİZMUT OKSİT

Bizmut, periyodik çizelgenin 5A grubun son elementi olup zayıf bir metaldir. Çok eskiden beri bilinmekle birlikte 1450'ye kadar kalay ve kurşunla karıştırılmış, bunlardan ayrılığı kesin olarak anlaşılmamıştır. İlk kez 1737'de Hillot tarafından elementel biçimde elde edilmiştir. 1753'te ise Claude Geoffroy Jr. tarafından kurşundan ayrı bir element olduğu gösterilmiştir.

1595'de bizmut oksitin karbon ile indirgenmesi ile bizmut üretilmiştir. Ancak, 1753 yılına kadar bizmut bir element olarak sınıflandırılmamıştır. Bizmut genellikle kurşun ve bakır cevherlerinin işlenmesi sırasında bir yan ürün olarak ele geçer. Ayrıca Bolivya ve Çin'de doğrudan filizlerinden elde edilmesi yoluna gidilmişse de yan ürün olarak elde edilmesi daha ucuza gelir. Filizlerinden elde edilmesinde sülfürlü filizler önce kavrularak oksit biçimine dönüştürülür. Bu yolla hazırlanan oksit ya da doğrudan oksitli filizler karbonla indirgenir (Cornelius vd., 2006).



Bizmut, sahip olduğu yüksek özgül ağırlığı ( $9,8 \text{ g/cm}^3$ ) ve toksik olmayan yapısından dolayı kurşunun bir alternatifi olarak kullanılmaktadır. Geleneksel olarak kullanılan radyasyon zırhlayıcı malzemeler kurşun içeren malzemelerdir. Çünkü kurşun X ve gama ışınlarının sahip olduğu enerjiyi azaltan özelliğe sahiptir (Aral, 2015). Bunun da nedeni kurşunun kütle numarası çok yüksektir ( $Z_{\text{Pb}} = 82$ ). Fakat kurşunun zehirli olması, çevresel kirliliğe yol açması, ağır olmasından dolayı çabuk kırılıyor olması kurşuna alternatif element arayışına sebep olmuştur.

Bizmut-polimer kompozitleri son zamanlarda radyasyon zırhlamasında yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Kullanılan polimer kompozitleri arasında polietilen, poliüretan, doğal kauçuk (NR), sentetik kauçuk (EPDM), silikon kauçuk (LSR) gibi malzemeler yer almaktadır.



## 2.6. BİZMUT OKSİTİN KAUÇUK İLE KULLANIMI

Bizmutun bileşikleri arasında en çok tercih edilen bizmut oksittir. Bizmut oksitin en geniş kullanım alanı radyasyon ışınlarını zırlamasıdır. Yüksek kütle numarası ve yüksek yoğunluklu olması, neredeyse kurşun kadar iyi bir zırlama malzemesi olmasına sebep olmaktadır. Bizmut oksit ( $8,9 \text{ g/cm}^3$ ) ile kurşun oksitin ( $9,8 \text{ g/cm}^3$ ) yoğunluklarının birbirine çok yakın olması matriks içinde birbirleri ile 1:1 oranında yer değiştirebilme imkânı sağlamaktadır.

Bizmut, kurşun-geçirmez yeleklerin yapımında ve balıkçılıkta ağılara ağırlık olması için de kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra doğal kauçuk içerisine bizmut oksit katkılayarak radyasyondan koruma özelliği bakımından diğer elementlere göre daha koyucu olduğu görülmüştür. Aynı zamanda bizmutun zehirli olmaması çevreye zarar vermemesi, elastik yapısı ve radyasyondan koruma konusundaki yeterliliğinden dolayı dünyada kurşun kullanımının azaltılmasına yönelik çabalar sürdürülmektedir (Oyar vd., 2012). Bu doğrultuda yapılan çalışmalar Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Bizmut oksitin radyasyondan korunma amacıyla kullanıldığı literatür araştırması çizelgesi

No	Makale Adı/Dergi	Yazar/lar	Yılı	Özet
1	Characteristic of natural rubber composites absorbing X-radiation COMPOSITE INTERFACES	Kusiak vd.	2012	Yapılan çalışmada doğal kauçuk içerisinde X-ışınlarını zırlayan dolgu maddelerinin (Bi, Sb, W, Gd oksitleri) özellikleri incelenmiştir. Doğal kauçuğun polimer matrisi ve sülfür çapraz bağlı sistem incelenmiş, dolgu maddelerinin özellikleri, tanecik boyutundan ve zeta potansiyelinden belirlenmiştir.
2	Elastomers containing bismuth compounds protecting against X-rays PRZEMYSŁ CHEMICZNY	Kusiak vd.	2010	Doğal kauçuk içine $Bi_2O_3$ , $Bi_2CO_3$ , $BiOCl$ ve $BiVO_4$ eklenmiş ve kükürt ile $150^\circ C$ derecede vulkanize edilmiştir. En iyi zırlama sırasıyla $Bi_2O_3$ , $Bi_2CO_3$ ve $BiOCl$ 'de görülmüştür.
3	Electrical and mechanical properties of bismuth oxide nanowire/ poly(vinylacetate), JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE	Mahmoud vd.	2010	$Bi_2O_3$ yüklü PVAc nanoçubuklar düşük sıcaklık ve ortam basıncında hazırlanmıştır. XRD ve TEM, ürünlerin tayininde kullanılmıştır. Bizmut oksit konsantrasyonu arttıkça nanoçubukların boylarının ve çaplarının arttığı görülmüştür.
4	Bismuth oxychloride-containing natural rubber composites for X-ray protection, PRZEMYSŁ CHEMICZNY	Kusiak vd.	2012	Doğal kauçuğun içinde $BiOCl$ eklenmiş ve kükürt ile vulkanize edilmiştir. Hızlandırıcı maddeler ile $150^\circ C$ ve 15 MPa'da 1mm'lik tabaka haline getirilmiş ve gama zırlaması ölçülmüştür.

Çizelge 2.2. Bizmut oksitin radyasyondan korunma amacıyla kullanıldığı literatür araştırması çizelgesinin devamı

No	Makale Adı/Dergi	Yazar/lar	Yılı	Özet
5	Luminescence efficiency growth in wide band gap semiconducting Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> doped Cd <sub>0.4</sub> Pb <sub>0.1</sub> B <sub>0.5</sub> glasses and effect of gamma-irradiation,  JOURNAL OF MOLECULAR STRUCTURE	Marzouk vd.	2014	Cd-Pb-B camlarına farklı konsantrasyonlarda Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> doplanmıştır. UV-vis, XRD ve fotoluminisans spektrumu ile doplanmış camların yapısına bakılmıştır. Lüminisans ve yarı iletken davranışlarındaki gelişmeler izlenmiştir. Bizmut iyonlarının yapıdaki etkisi ve yapı grupları FTIR ile incelenmiştir. Gama saçılmasından kaynaklanan zararlar araştırılmıştır.
6	Elastomer shields reducing X-radiation doses in computed tomography techniques  POLIMERY	Kusiak vd.	2013	Yapılan çalışmada bilgisayarlı tomografi teknikleri (CTT)'deki radyasyon dozunun azaltılması incelenmiştir. Bu çalışma Bİ, W ve Gd oksitlerinin dolgu maddesi olmasına dayandırılmıştır. Metal oksitleri içeren doğal kauçuk bileşikleri yüksek miktarda gamma absorbe etmiştir.
7	Comparative study of gamma ray shielding and some properties of PbO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> and Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> glass systems  RADIATION PHYSICS AND CHEMISTRY	Singh vd.	2013	Camlar gerekli oranlarda hazırlanmıştır. X-ray, DSC, UV-vis ve ultrasonik teknikler sistemin yapısal özelliklerini tayin etmede kullanılmıştır. Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> içeren camların koruma özelliğinin daha fazla olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 2.2. Bizmut oksitin radyasyondan korunma amacıyla kullanıldığı literatür araştırması çizelgesinin devamı

No	Makale Adı/Dergi	Yazar/lar	Yılı	Özet
8	Evaluation of gamma-ray exposure buildup factors and neutron shielding for bismuth borosilicate glasses  RADIATION PHYSICS AND CHEMISTRY	Singh vd.	2013	Bizmut bor silikat camlarında gamma ve nötrona karşı korunmasına bakılmıştır. Mol oranı olarak %20 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> içeren camların daha iyi koruduğu belirlenmiştir.
9	Gamma radiation shielding and optical properties measurements of zinc bismuth borate glasses  ANNALS OF NUCLEAR ENERGY	Yasaka vd.	2013	Farklı konsantrasyonlarda çinko bizmut borat (ZBB) camları hazırlanmış ve optik özellikleri tayin edilmiştir. Yapılan deneyler sonucu ZBB camlarının radyasyon korunmasında çok iyi bir koruyucu olduğu belirlenmiştir. Mol oranı olarak %15 ve %20 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> içeren camların çelik-magnetit maddesine göre daha iyi koruyucu özellik gösterdiği belirtilmiştir.
10	Preparation and properties of novel, flexible, lead-free X-ray shielding materials containing tungsten and bismuth (III) oxide  APPLIED POLYMER	Chai vd.	2015	Özgün, esnek, kurşunsuz X-ışını kalkını bileşikler tungsten ve bizmut oksitli dolgu malzemeleri içeren yüksek işlevli metilvinil silikon kauçuk ile hazırlanmıştır. Kurşunsuz malzemenin özelliklerini doğrulamak ve kıyaslama yapmak için aynı silikon kauçuk (VMQ) kurşun oksit ile hazırlanmıştır. X-ışını enerji aralığı 45 keV'tan 185 keV'a yükseldikçe W/Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /VMQ bileşiğinin daha yüksek radyasyon zırhladığı görülmüştür. Dolguların hacimleri azaldıkça bileşiğin gerilme kuvvetinde, uzama miktarında, yırtılma kuvvetinde ve esnekliğinde artış gözlenmiştir.

Çizelge 2.2. Bizmut oksitin radyasyondan korunma amacıyla kullanıldığı literatür araştırması çizelgesinin devamı

No	Makale Adı/Dergi	Yazar/lar	Yılı	Özet
11	Lead-free elastomers composites as X-ray radiation-absorbing materials  PRZEMYSŁ CHEMICZNY	Kusiak vd.	2011	Doğal ve silisyum kauçukları 50 phr ve 200 phr olacak şekilde Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ile dolgulanmıştır. Kauçuk karışımları vulkanize edilmiş ve X-ışını absorpsiyonu incelenmiştir. Gerilme kuvvetlerinin sırasıyla 15 MPa ve 5 MPa olduğu; uzama miktarlarının %300'den fazla olduğu görülmüştür. Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> içeren doğal kauçuğun silisyum kauçuktan %33 daha fazla X-ışını absorbe ettiği belirlenmiştir.
12	Replacement of lead bricks with nn-hazardous polymer-bismuth for low-energy gamma shielding  JOURNAL OF RADIOANALYTICAL AND NUCLEAR CHEMISTRY	Plionis vd.	2009	Kurşun yok edilmesi gereken, çevresel kirliliğe neden olan zararlı bir maddedir. Kontamine olduğu durumlarda temizlenmesi ve yok olması oldukça zor ve masraflı bir süreç gerektirmektedir. Bizmut ise kurşunla benzer yapısal özellikler gösteren fakat zararsız ve çevresel etki yaratmayan bir maddedir. Gama ışınlarını kurşun kadar iyi zırhlayabilir. Yapılan çalışmada kurşun ve bizmut içeren tuğlalara düşük enerjili gama ışını uygulanmış, bizmut ile kurşun kıyaslanmıştır. Çalışmanın sonucunda bizmutun kurşunla eşdeğer ölçüde radyasyonu zırhladığı görülmüştür.
13	Optimization of the heavy metal (Bi-W-Gd-Sb) concentrations in the elastomeric shields for computer tomography  JOURNAL OF RADIOANALYTICAL AND NUCLEAR CHEMISTRY	Szajerski vd.	2014	Yapılan çalışmada bizmut, tungsten, gadolyum ve antimon içeren doğal kauçuklar hazırlanmış ve tomografi esnasındaki koruma kalkanı özellikleri incelenmiştir. Referans olarak katkısız doğal kauçuk alınmıştır. İçerisine belirli oranlarda Bi, W, Gd ve Sb katkılanmış doğal kauçuklar X-ışınlarına maruz bırakılarak radyasyonu ne kadar absorbe ettikleri ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlarda %15 Bi içeren kauçuğun radyasyonu en iyi absorbe ettiği görülmüştür.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1 MATERYAL

Deneyleerde, Keltan 9650Q EPDM, çinko oksit, mineral yağlar, stearik asit, karbon siyahı, peroksit ve kütlece değişik oranlarda bizmut oksit kullanılmıştır. Kullanılan malzemelerin reçetesi Çizelge3.1’de verilmiştir.

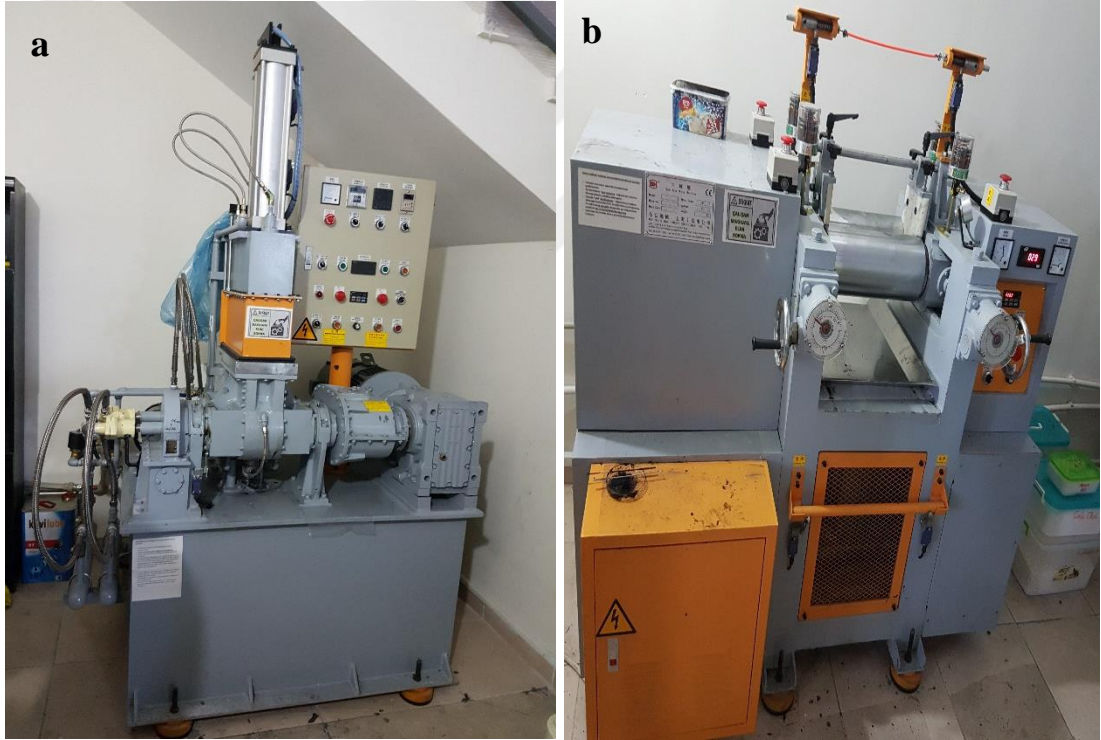
Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan bizmut oksit katkılı EPDM kauçuk reçetesi

Malzemeler	Miktar (phr)
EPDM Kauçuğu (Keltan 9650Q)	100
Karbon Siyahı N330 (30 nm)	30
Çinko Oksit	1,5
Mineral Yağ	32
Stearik Asit	1
TAC/50	1
Peroksit (Perkadox 14-4QK-PD)	3
<b>Bizmut Oksit</b>	<b>Kütlece %0, 10, 20, 30, 40</b>

### 3.2.YÖNTEM

#### 3.2.1. Kauçuğun Hazırlanması

Bizmut oksit katkılı EPDM kauçuğu hazırlanırken, Çizelge 3.1’de sunulan malzemeler peroksit ve bizmut oksit eklenmeden kapalı Şekil 3.1 (a)’da gösterilen Kneader tipi kapalı karıştırıcı içerisinde hamur haline gelene kadar karıştırılmış ve bir kauçuk hamuru elde edilmiştir. Bu hamur dikkatli bir şekilde karıştırıcıdan çıkartılıp üzerine azar azar peroksit eklenerek Şekil 3.1 (b)’de gösterilen açık karıştırıcıdan geçirilerek şekillendirilmiştir. Bu yolla peroksitin kauçuk hamuru içinde homojen dağılması sağlanmıştır. Peroksit hamura tamamen yedirildikten sonra, aynı işlem bizmut oksit için tekrarlanmıştır.



Şekil 3.1. (a) Kneader tipi kapalı karıştırıcı, (b) Açık karıştırıcı

Bizmut oksit de hamurun içine homojen bir biçimde yedirildikten sonra 28x28 cm bir kalıp içine yerleştirilerek iki metal levha arasında, Şekil 3.2’de verilen hidrolik presle 10 MPa basınç altında 5 dakika boyunca 180°C de vulkanize edilmiştir.



Şekil 3.2. Vulkanizasyon işleminin gerçekleştiği hidrolik pres cihazı

### 3.2.2. Numunelere Uygulanan Testler ve Analizler

Mekanik testler: ‘Dogbone’ şeklinde kesilen numuneler, Shimadzu AGS-X Tensile Testing Machine test cihazında dakikada 50 mm uzayacak şekilde kuvvet uygulanarak çekme kopma testleri yapılmıştır.

Isıl analizler: Numuneler 5-10 mg olacak şekilde şeritler halinde ayarlanmıştır. Hazırlanan numunelerin Perkin Elmer Diamond model cihazla Diferansiyel Tarama Kalorimetresi, Setaram Labsys model cihazla Diferansiyel Termal Analiz / Termogravimetrik Analizi, Perkin Elmer Pyris model cihazla Dinamik



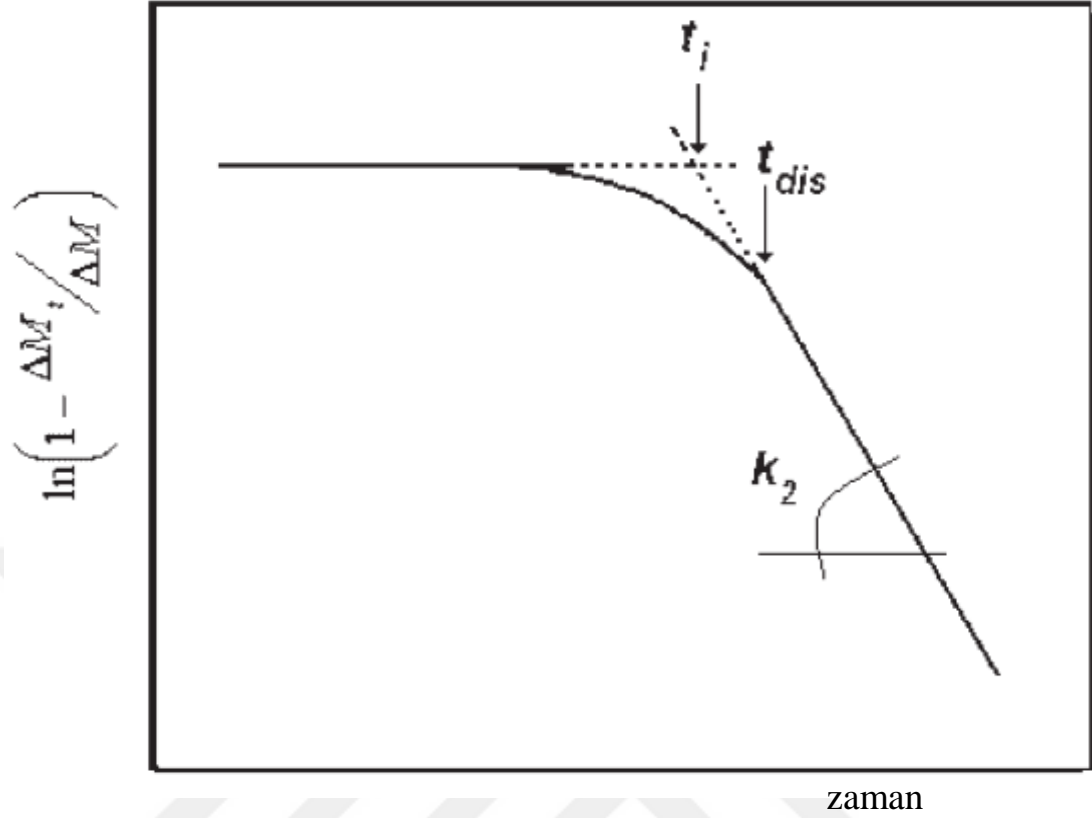
Mekanik Analizi ve Alpha 2000 model MDR cihazında vulkanizasyon testleri yapılmıştır.

FTIR: Numuneler, Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji, Eğitim Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde (MEİTAM) Perkin Elmer Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrometresi'nde 4000-450  $\text{cm}^{-1}$  aralığında spektrum alınmıştır.

Çapraz bağlanma oranları tayini: Hazırlanan EPDM kauçuklarının vulkanizasyon işleminden sonra çapraz bağlanma oranı ekstraksiyon yöntemi ile tayin edilmiştir. Bu analiz ile, çözücü içerisinde bekletilen kauçukların çapraz bağlanmayan kısımları çözücüye geçerek, geriye kalan kütlenin miktarını ölçülmesi ve bu yolla çapraz bağlanma yüzdesi bulunması amaçlanmıştır. Çalışma kapsamında iki ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. Bunlar sokslet ve mikrodalga ekstraksiyon yöntemleridir. Mikrodalga ekstraksiyonunda yaklaşık 0,5 gram alınan kauçuk numuneleri 50 mL ayrı ayrı kloroform ve n-hekzan çözücüleri içinde 800 watt güç uygulanarak, 80°C sıcaklıkta 4 saat bekletilmiştir. Sokslet ekstraksiyonunda ise 0,5 gram alınan kauçuk numuneler çözücü içerisinde 8 saat kadar bekletilmiştir. Her iki ekstraksiyon sonunda örnekler süzülerek kalan kauçuk kütlesi tartılıp çapraz bağlanma yüzdeleri hesaplanmıştır.

### 3.2.3. Vulkanizasyon Kinetiği

Bugüne kadar farklı yaklaşımlarla vulkanizasyon işlemi modellenmeye çalışılmıştır. Bu yaklaşımlardan Coran (1954) metodu temel yaklaşım olarak kükürt ile yapılan vulkanizasyon işlemi için geliştirilmiş olsa da peroksit kullanımı ile yapılan vulkanizasyon reaksiyonlarına da uyarlanmıştır. Coran metoduna hesaplanan kinetik değerlerinin elde edildiği tork-zaman eğrisi Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.3. Coran metodunda göre tork-zaman eğrisi (Sirqueira vd., 2007)

Söz konusu metotla vulkanizasyon işlemi temel olarak 1 ve 2 no'lu reaksiyonlarda verildiği gibi 4 aşamada tamamlanmaktadır. Son iki aşama birbirine bağlı ve çok hızlı gerçekleşmektedir. İlk iki aşamada,  $k_1$  hız sabiti hızlandırıcı ajanın çapraz bağlayıcı ajana dönüşme hızını,  $k_2$  ise çapraz bağlayıcı ajanın aktifleşme hızını belirtmektedir. Bundan yola çıkılarak  $k_2$ , Şekil 3.1'deki indüksiyon süresinden sonra gelen eğrinin negatif eğimine karşılık gelmektedir ve Eşitlik 2.1 ve Eşitlik 2.2'den yola çıkılarak hesaplanabilir.  $k_2$ 'den yola çıkılarak ise Eşitlik 2.3 kullanılarak Z değeri hesaplanır ve bu hesaptan  $k_1$  hesaplanır.



$$\ln(1 - (\Delta M_t / \Delta M)) = k_2 \cdot t \quad (\text{Eşitlik 2.1})$$

$$k_1 \cdot t_{dis} - \ln k_1 = k_2 \cdot t_{dis} - \ln k_2 \quad (\text{Eşitlik 2.2})$$

$$k_2 \cdot t_{dis} = - \ln Z / (1 - Z) \quad (\text{Eşitlik 2.3})$$

$$\Delta M_t : M_t - M_L$$

$$\Delta M = M_H - M_L$$

$k_1, k_2$  : Reaksiyon hız sabitleri

$$Z = k_1 / k_2$$

$t_{dis}$  : eğri kısmın (tükenmenin) başladığı zaman

$t_i$  : Eğri kısmın eğimi ( $k_2$ ) ile düz kısmın kesim noktasıdır.

A : Reaksiyonu hızlandıran ajan

B : Çapraz bağ öncüsü

B\* : Aktive edilmiş B

Vu : Çapraz bağlanmış kauçuk

$\alpha, \beta$  : Stokiyometrik parametreler

Coran metoduna göre; Eşitlik 2.1'deki değerler, reometre analizinden elde edilmiş verilerden yola çıkılarak yerine konulduğunda  $k_2$  değerleri; Şekil 3.1'de verilen grafikten yola çıkılarak bulunan  $t_{dis}$  değerleri, Eşitlik 2.3'te yerine konulduğunda Z değeri belirlenir. Bulunan Z değerlerinden yola çıkılarak  $k_1$  değerleri hesaplanır.

#### 4. BULGULAR ve TARTIŞMA

##### 4.1. ÇEKME KOPMA SONUCU ELDE EDİLEN DEĞERLER

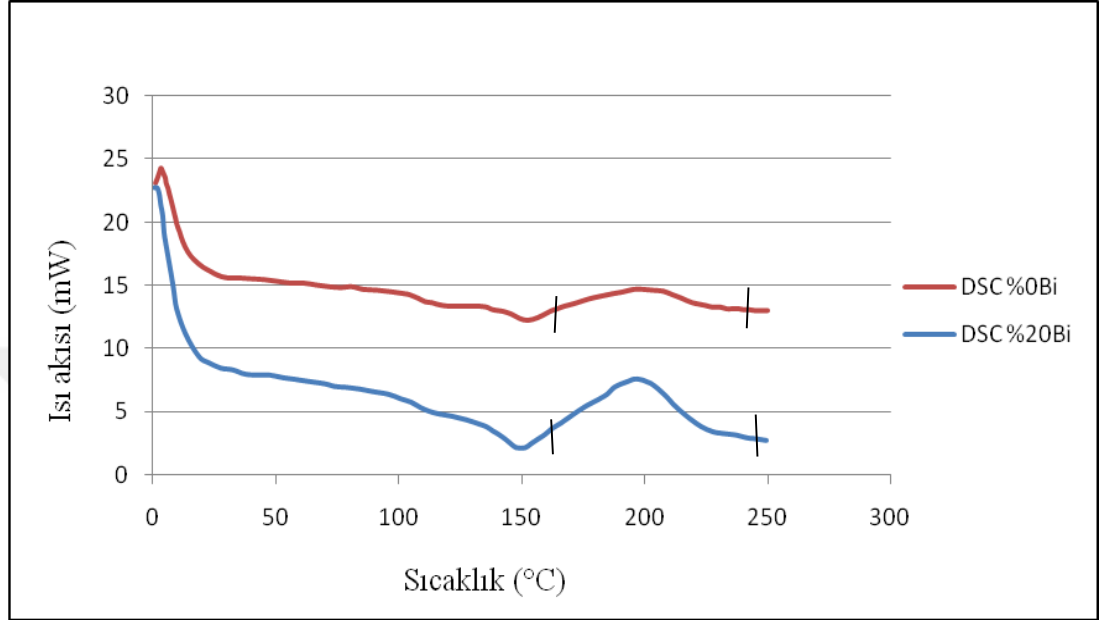
Yapılan çekme-kopma mekanik analizleri sonucunda, kauçuk numunesinin kopması için gereken maksimum kuvvet ve enerji miktarlarının %20 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren kauçukta olduğu görülmüştür. %20 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren kauçuk numunelerinin en yüksek uzama ve gerilme miktarına da sahip olduğu görülmüştür. Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi bizmut oksit miktarının %20’den fazla olması durumunda değerlerde düşüş gözlenmiştir.

Çizelge 4.1. Numunelerin mekanik özellikleri

Mekanik Testler	Bizmut Oksit Miktarı	%0 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%20 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%40 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Maksimum Kuvvet (N)		39,6	48,4
Maksimum Gerilme (N/mm <sup>2</sup> )		2,5	3,1	1,8
Maksimum Uzama (mm)		144,4	168,8	84,7
Maksimum Yüzde Uzama (%)		169,0	197,2	98,7
Enerji (J)		2,7	3,8	1,3

#### 4.2. DİFERANSİYEL TARAMALI KALORİMETRE İLE VULKANİZASYON

Diferansiyel taramalı kalorimetre panına konulan kauçuk numunelerinin, vulkanize olması için gerekli sıcaklık aralığı değerleri belirlenmiştir.



Şekil 4.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre ile yapılan vulkanizasyon işlemi sonucu elde edilen ısı akışı

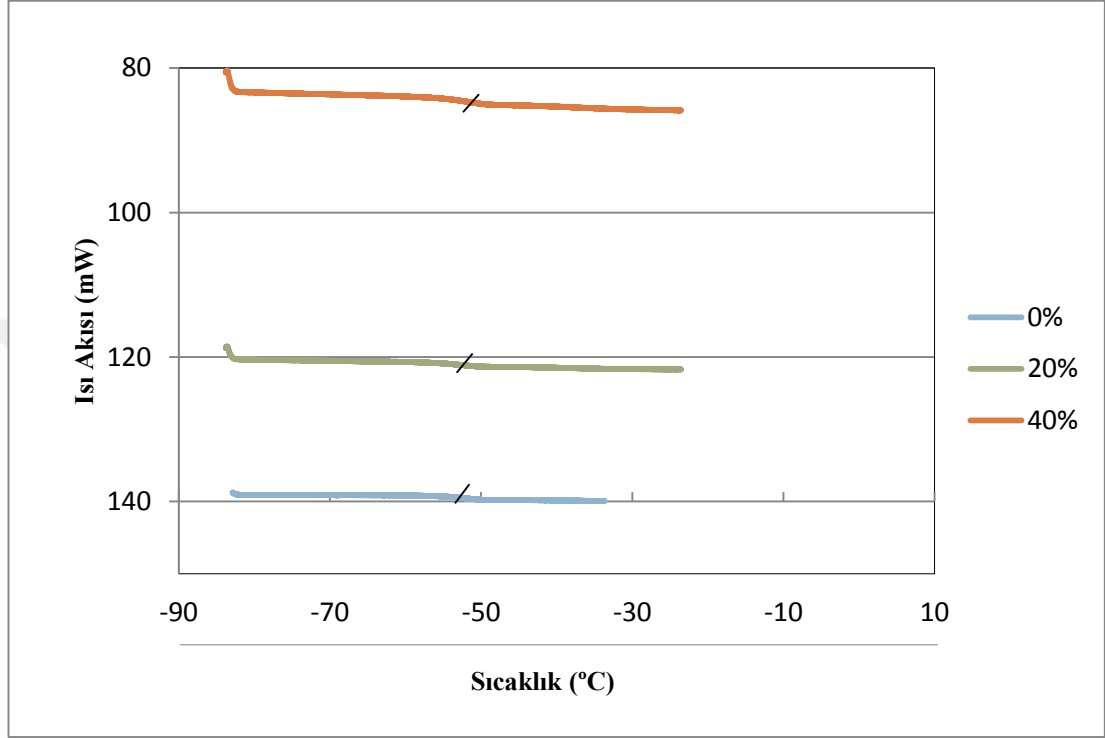
Şekil 4.1’de verilen diferansiyel taramalı kalorimetre ile vulkanizasyon grafiğinde bizmut oksit katkısı ile vulkanizasyon sıcaklık aralığını daraltmıştır. Vulkanizasyon işlemi sıcaklık aralığı Çizelge 4.2’de verilmiştir. Vulkanizasyon işlemi öncesinde ekzotermik (erime) pikleri görülmüştür.

Çizelge 4.2. Diferansiyel taramalı kalorimetre ile elde edilen ekzotermik piklerin başlama ve bitiş sıcaklıkları

Bizmut Oksit Miktarı	T <sub>başlama</sub>	-	T <sub>bitiş</sub>
%0 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	169,5	-	228,2
%20 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	171,8	-	224,3

#### 4.3. VULKANİZE OLMUŞ ÖRNEKLERE UYGULANAN DİFERANSİYEL TARAMALI KALORİMETRE ANALİZ SONUÇLARI

Vulkanize olmuş kauçuk numunelerine uygulanan DSC metodu termogramları Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2. DSC termogramları

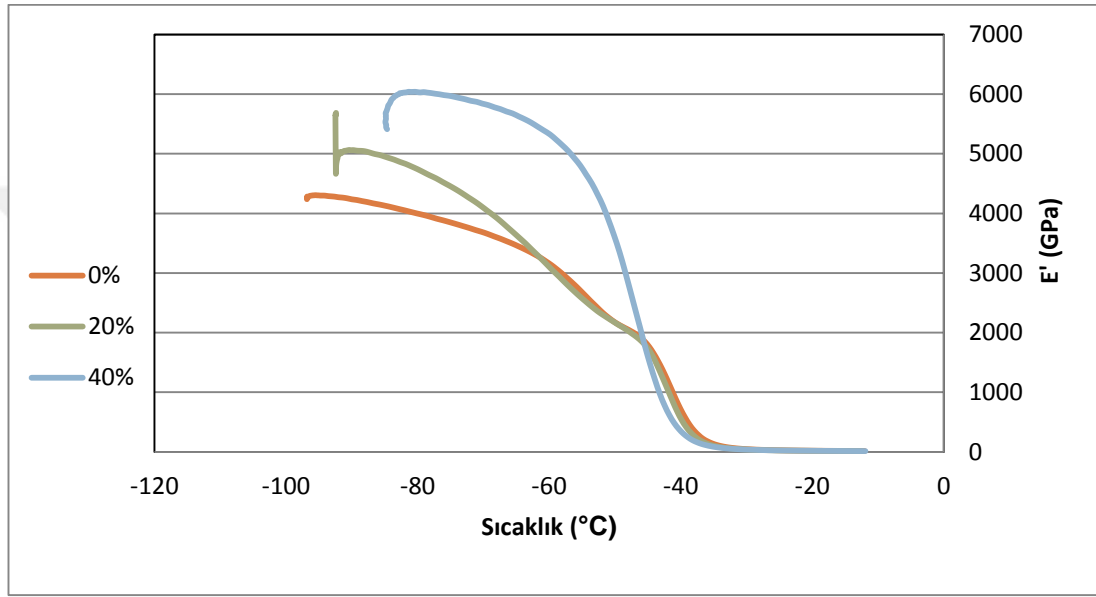
Şekil 4.2’de verilen DSC termogramlarında bizmut oksit miktarının artması camsı geçiş sıcaklığının azalmasına neden olmuştur. Camsı geçiş sıcaklıkları değerleri Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3. DSC analizi ile elde edilen camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) değerleri

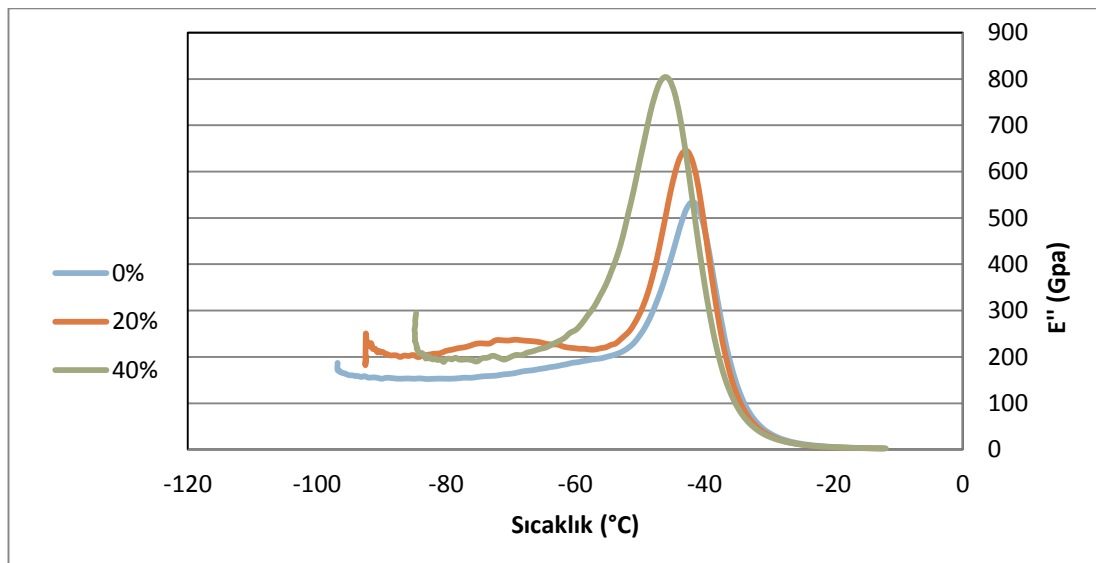
Bizmut Oksit Miktarı	Camsı Geçiş Sıcaklığı ( $T_g$ )
%0 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-50,8°C
%20 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-52,6°C
%40 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-53,5°C

#### 4.4. DİNAMİK MEKANİK ANALİZ

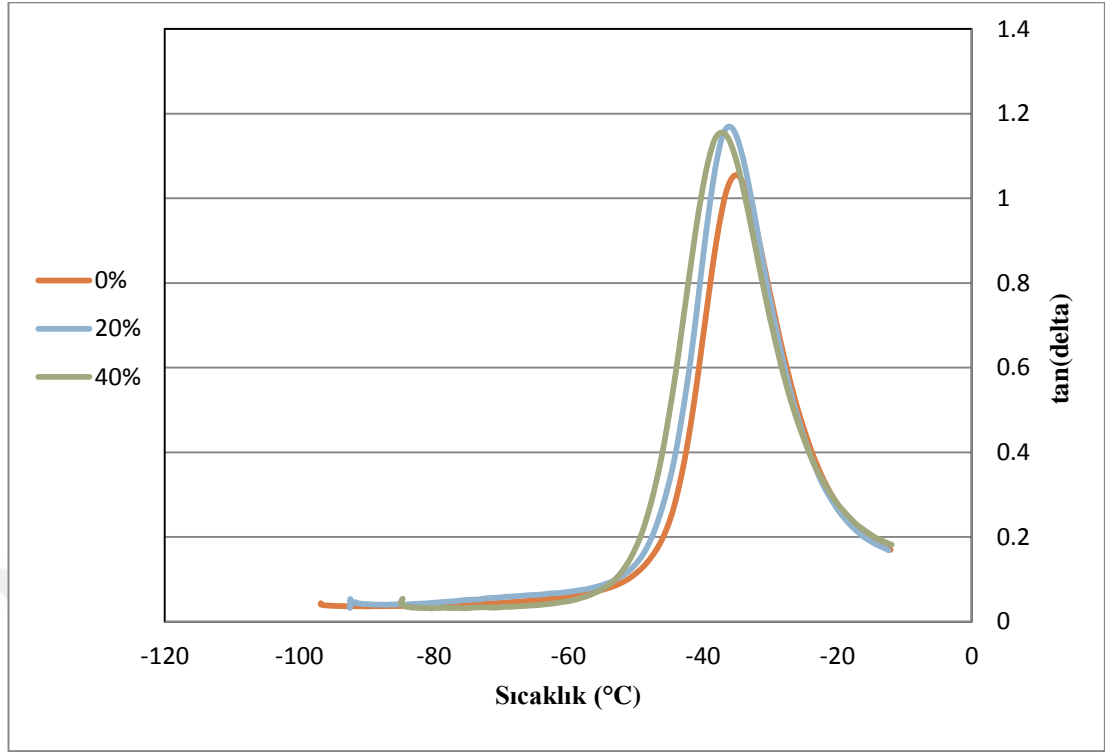
DMA, polimer çözeltiler, kompozitler ve katılar gibi geniş aralıkta malzemelerin kuvvet, gerilim, gerinim, frekans ve sıcaklık ölçümleri gibi fiziksel özelliklerini tayin eden, analitik aletlerdir. Malzemelere uygulanan mekanik stres nedeni ile deforme edilirken uygulanan kuvvete göre yer değiştirmedeki faz kayması ölçülerek enerji kaybı özellikleri (depolama modülü, kayıp modülü) tayin edilir.



Şekil 4.3. Depolama modülü değerleri



Şekil 4.4. Kayıp modülü değerleri



Şekil 4.5. tan(delta) değerlerinin sıcaklık ile değişimi

Şekil 4.3'te görüldüğü üzere, depolama modülü bizmut oksit miktarı ile artış göstermiştir. Şekil 4.4'te verilen kayıp modülü grafiğinde bizmut oksit katkısıyla kayıp modülün pik değerleri artmıştır.

Şekil 4.5'de görüldüğü gibi tan(delta) pikinin oluştuğu sıcaklık camsı geçiş sıcaklığına eş değer olarak düşünüldüğünde, bizmut oksit katkısıyla Çizelge 4.4'te verilen  $T_g$  değeri azalmıştır. Elde edilen bu sonuç Çizelge 4.3 tarafından desteklenmektedir. Hem DSC'de hem DMA'da bizmut katkısıyla  $T_g$ 'nin azaldığı görülmüştür.

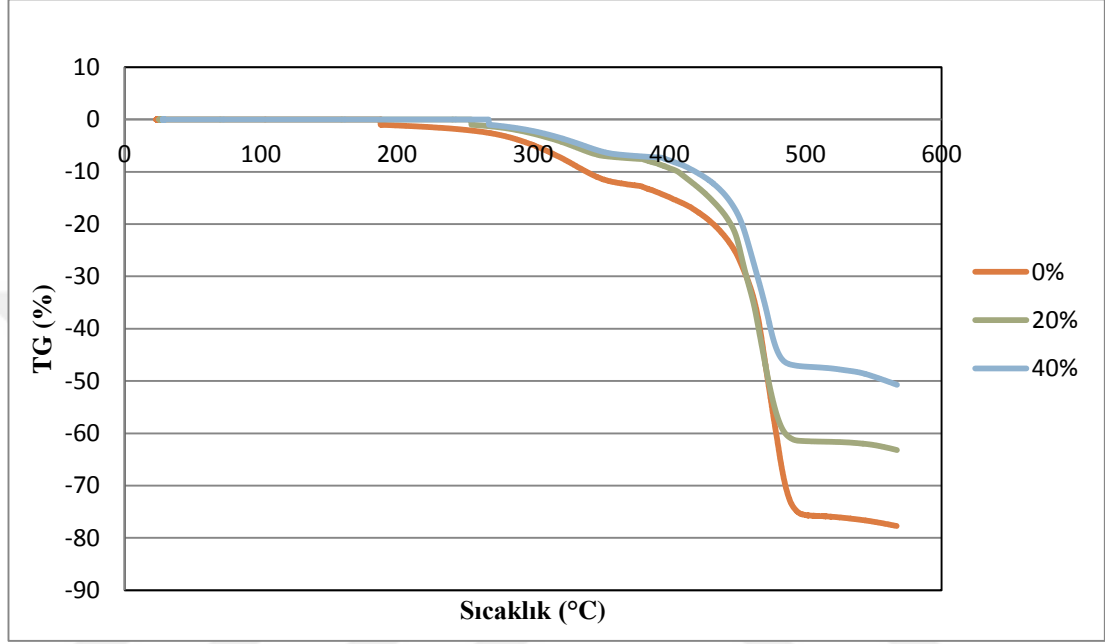
Çizelge 4.4. DMA ile elde edilen camsı geçiş sıcaklıkları tablosu

Bizmut Oksit Miktarı	Camsı Geçiş Sıcaklıkları ( $T_g$ )
%0 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-42,1°C
%20 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-43,2°C
%40 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-46,9°C

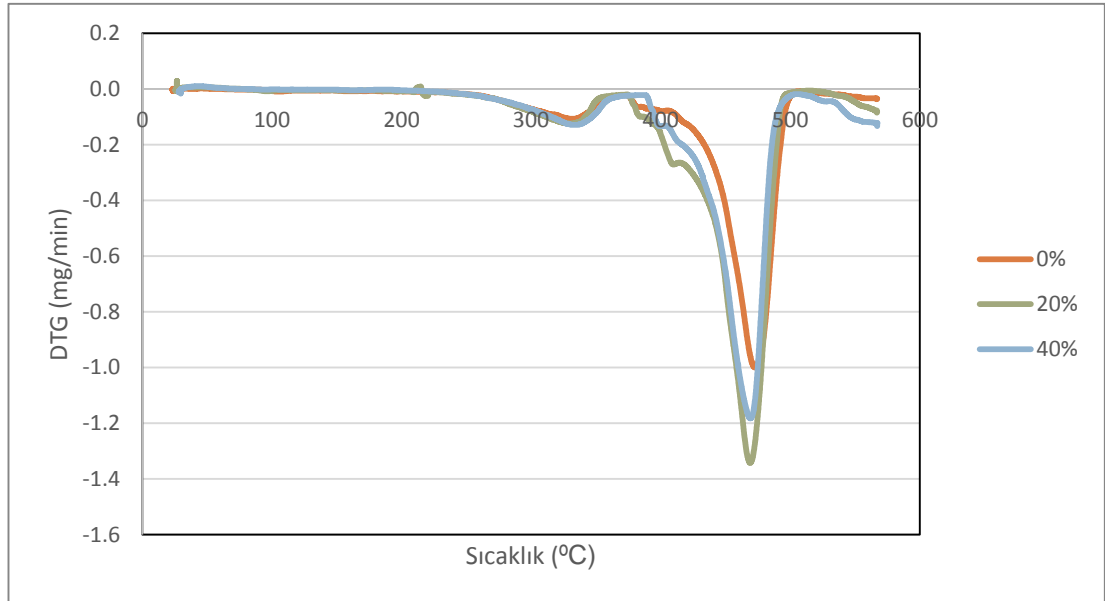


#### 4.5. TGA / DTA

TGA, malzemede sıcaklığa bağlı olarak meydana gelebilecek kütle kaybını /kazanımını belirlemek amacıyla kullanılmaktadır. DTA veya DSC ile birlikte kullanılır.



Şekil 4.6. %TG grafiği



Şekil 4.7. DTG grafiği

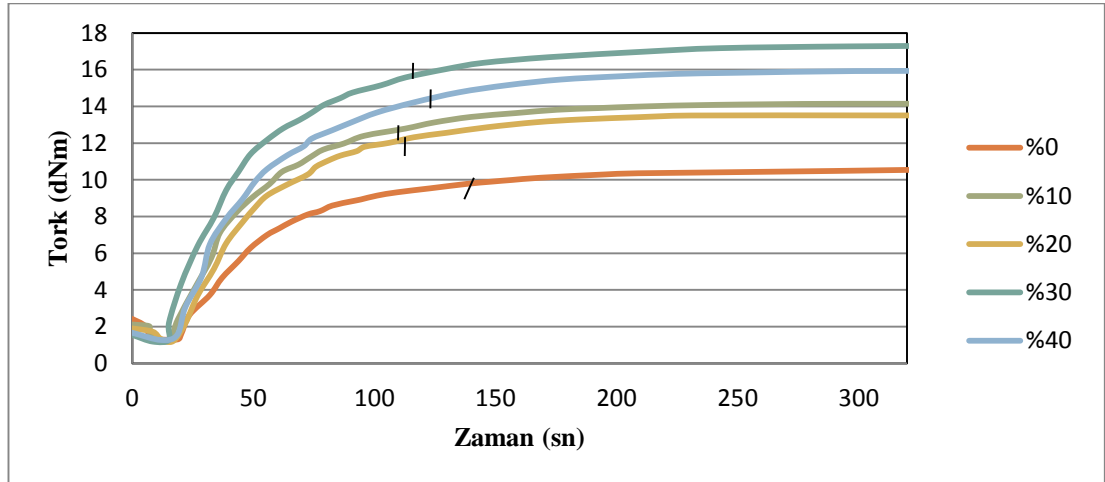
Yapılan TGA/DTA testi sonucu bizmut oksit miktarının artmasıyla Şekil 4.6'da verilen %TG grafiğindeki numune miktarlarının sıcaklık değerleriyle arttığı görülmüştür. Bu testler sonucunda Şekil 4.7'de görüldüğü gibi bizmut oksit miktarının artması bizmut oksit katkılı EPDM kauçuğunun %50'sinin kalması için gereken sıcaklığı arttırdığı görülmüştür. TGA/DTA testleri sonucu elde edilen orta ağırlık sıcaklıkları (mid-weight temprature) Çizelge 4.5.'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Orta ağırlık sıcaklıkları

Bizmut Oksit Miktarı	T <sub>50</sub>
%0 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	470°C
%20 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	475°C
%40 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	560°C

#### 4.6. HAREKETLİ KALIP REOMETRE

Hareketli kalıp reometresinde gerçekleşen vulkanizasyon işlemi için gerekli tork değerleri zamana karşı grafiği Şekil 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.8. Değişik oranda bizmut katkısı içeren numunelerin MDR analizi grafiği

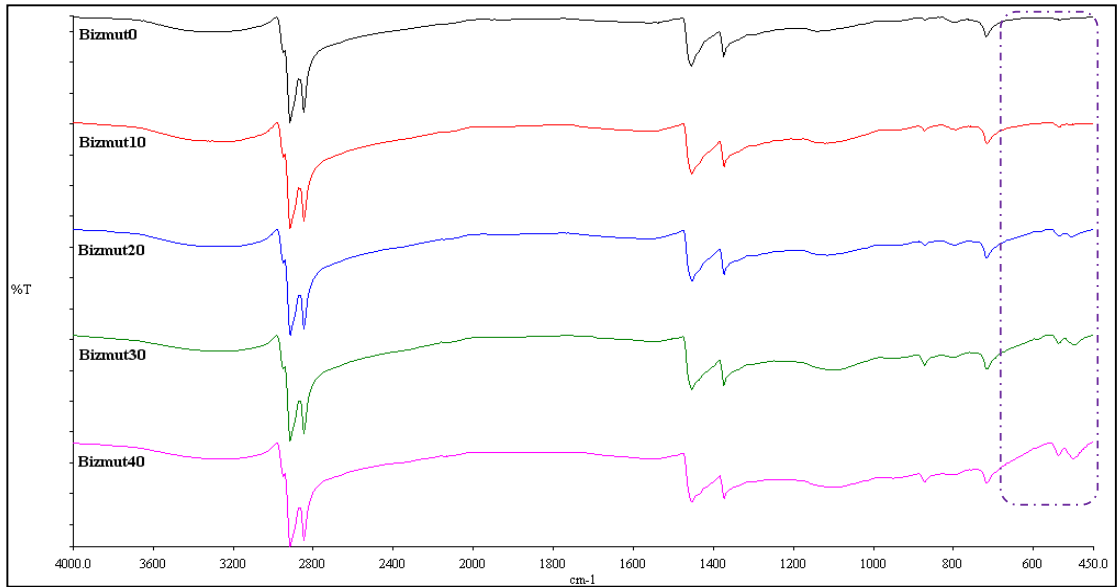
Şekil 4.9'da verilen MDR analizi grafiğinde de görüldüğü gibi,  $M_H-M_L$  değerlerinin bizmut oksit miktarının artmasıyla yükselmiştir. MDR analizleri sonucu Çizelge 4.6.'da verilmiştir. Ayrıca, bizmut varlığı ile  $t_{90}$  değerlerinde azalma görülmüştür.

Çizelge 4.6. MDR analizleri sonucu

Bizmut Oksit Miktarı	%0	%10	%20	%30	%40
$M_H-M_L$ (Nm)	9,5	12,3	12,4	16,0	14,8
$t_{90}$ (sn)	134,4	111,6	114,6	115,2	121,8

#### 4.7. FT-IR

FT-IR katı, sıvı veya gaz numunelerden, kızılötesi (infrared) spektrumu elde edilen bir tekniktir. FT-IR spektrometre cihazları ile aynı anda geniş bir spektrum aralığında spektral veriler almak mümkündür. Bu teknik ile organik veya inorganik yapıdaki katı, sıvı ve gaz örneklerin, IR aktif molekül özellikleri kullanılarak kalitatif ve kantitatif analizlerini yapmak mümkündür.

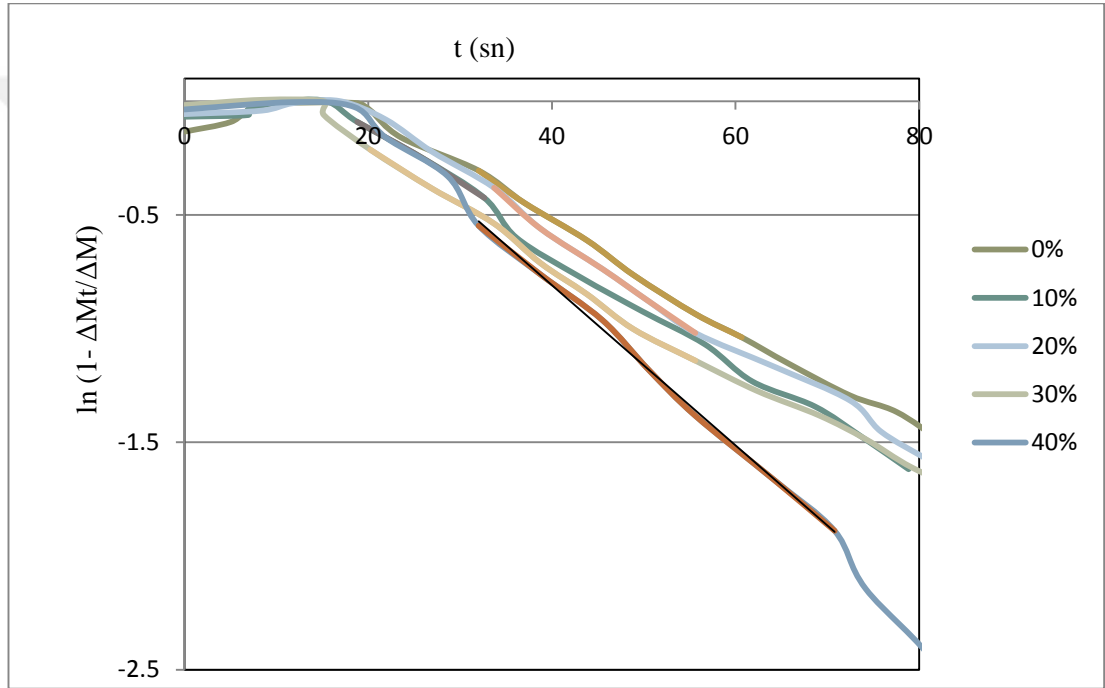


Şekil 4.9. FT-IR spektrumu

Şekil 4.10'da verildiği gibi yapılmış olan FT-IR analizinde termal analiz sonuçlarını destekler şekilde bizmut oksit miktarının artmasıyla  $650 - 450 \text{ cm}^{-1}$  arasında piklerin arttığı gözlemlenmiştir.

#### 4.8. Vulkanizasyon kinetiği çalışması sonuçları

Coran metoduna göre, MDR yöntemiyle elde edilen tork değerlerinin zamana karşı kinetik grafiği Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.10. Coran metoduna göre tork değerlerinin zamana karşı değişim grafiği

Bölüm 3.2.3'de özetlendiği üzere, Coran metodu ile yapılan çalışma sonucunda,  $\ln(1 - \Delta M_t / \Delta M)$  değerlerinin zamana bağlı değişimi Şekil 4.11'de verilmiştir. Aynı şekilde, söz konusu metot ile hesaplanan Z,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $t_i$  ve  $t_{dis}$  değerleri Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Coran metodu ile belirlenen hız sabitleri tablosu

<b>Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Z</b>	<b>k1</b>	<b>k2</b>	<b>t<sub>i</sub></b>	<b>t<sub>dis</sub></b>
0%	1,5367	0,038418	0,025	20,60	32,02
10%	3,2206	0,090177	0,028	15,29	18,81
20%	1,1212	0,031394	0,028	20,35	33,71
30%	3,0314	0,081848	0,027	12,69	20,22
40%	0,7926	0,027741	0,035	17,08	32,02

#### 4.9. ÇAPRAZ BAĞLANMA ORANLARI

Sokslet ve mikrodalga ekstraksiyonu ile yapılan deneylerde çapraz bağlanma oranları belirlenmiştir. Her iki ekstaksiyon metodunda da çapraz bağlanma oranlarının Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarıyla doğru orantılı bir şekilde arttığı gözlemlenmiştir. Ekstraksiyon sonucunda elde edilen çapraz bağlanma oranları Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Ekstraksiyon çalışması sonucu elde edilen yüzde çapraz bağlanma oranları

<b>Bizmut Oksit Miktarı</b>	<b>Sokslet Ekstraksiyonu</b>		<b>Mikrodalga Ekstraksiyonu</b>	
	Kloroform	n-Hekzan	Kloroform	n-Hekzan
%0 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%71	%72	%73	%72
%20 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%74	%75	%76	%77
%40 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%79	%80	%82	%83

## 5. SONUÇLAR

Çekme-kopma mekanik testleri sonucunda bizmut oksit miktarının %20 olduğu durumda diğer numunelere kıyasla mekanik özelliklerin olumlu yönde değişimler olduğu görülmüştür. Bizmut oksit miktarı %20'den fazla olduğu zaman yapıdaki dayanıklılığın arttığı ve bunun da yapısal sertliğe ve kırılganlığa yol açtığı görülmüştür.

Yapılmış olan MDR analizi sonucunda bizmut oksit miktarı arttıkça vulkanizasyonun gerçekleştiği sıcaklık aralığında daralma görülmüştür. Bu durumun nedeni,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 'ün yapı içerisinde tutunarak (farklı bileşikler yaparak) ısıyı daha çabuk absorbe etmesi ve gerçekleşen reaksiyonlarda katalizör görevi görmesi olduğu sonucuna varılmıştır (Pretti vd., 2013).

Yapılan DSC analizinde  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  miktarı arttıkça camsı geçiş sıcaklıklarının azaldığı görülmüştür. DMA analizi sonuçlarında ise, DSC analizini destekler şekilde  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  miktarı artışının camsı geçiş sıcaklıklarını düşürdüğü görülmüştür. Bunun nedeni  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 'ün ısıyı absorbe etmesi ve reaksiyonu hızlandırmış olmasıdır. Bizmut oksit yapıya elastiklik katar ve kırılganlığı da azaltır. Bu da camsı geçiş sıcaklığının düşmesinde rol oynar. Depolama modülü grafiğinde de görüldüğü üzere bizmut oksit miktarı arttıkça depolama modulünde artış görülmüştür. Bu durumda bizmut oksit, numune içerisinde bir güçlendirici katkı madesi olarak davranmıştır. Kayıp modülü değerlerinde görüldüğü üzere, bizmut oksit miktarıyla numunenin kayıp modülü piklerinde artış gözlenmiştir. Bu durum, uygulanan etkinin malzeme içinde sönmelenmesinin arttığını yani harcandığını ve bizmut katkısı olmayan EPDM yapısındaki sürekli olan sürekli olan morfolojik yapının bizmut ile kesintiye uğradığını göstermektedir.

Yapılan TGA/DTA analizi sonucunda, bizmut oksit miktarı arttıkça numunenin ağırlığının yarısının kaldığı sıcaklıklarda ( $T_{50}$ ) artış görülmüştür. Bunun da nedeni  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 'ün sıcaklık arttıkça yapıya daha fazla tutunması ve dayanıklılığı arttırması (Jiang vd., 2014) şeklinde değerlendirilmiştir. 220-375°C dereceleri arasındaki ağırlık kaybı pikin uçucu organik çözücülerin ağırlık kaybına, 375-510°C

sıcaklıkları arasındaki numunenin polimer tarafındaki ağırlık kaybına bağlı olduğu sonucuna varılmıştır.

MDR analizinde EPDM kauçuğunun %50'sinin pişmesi için gerekli sürenin  $Bi_2O_3$  miktarı arttıkça azaldığı görülmüştür.  $Bi_2O_3$  miktarı arttıkça  $M_H - M_L$  değerlerinin arttığı görülmüştür. Bunun da nedeni bizmut miktarının katkısı daha sağlam bir yapı oluşturmuştur.

Vulkanizasyon kinetiğinde Coran metodundan faydalanarak hesaplanan  $Z$  değerlerinden yola çıkılarak  $k_2$  değerleri hesaplanmış ve yapılan hesaplamalarla bizmut oksit varlığında  $k_2$  değerlerinde değişimler gözlenmiştir. Bunun da nedeni bizmut varlığı vulkanizasyon reaksiyonunu hızlandırmıştır.

FTIR spektrum sonuçlarından yola çıkarak  $2800\text{ cm}^{-1}$  ve  $1400\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pikler yapı içerisindeki düz zincirli C-H piklerinin gerilmeleridir.  $Bi_2O_3$  miktarının artmasıyla yapıda yeni bağlar oluştuğu düşünülmektedir.  $650-450\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki pik oluşumları da bu kanıyı desteklemektedir (Saddeek vd., 2015)

Yapılan ekstraksiyon denemeleriyle yapı içerisindeki çapraz bağlanma oranları tayin edilmiştir. Sokslet ekstraksiyonu ile mikrodalga ekstaksiyonu ile elde edilen çapraz bağlanma oranlarının oldukça yüksek olduğu ve sonuçların birbirine paralel olduğu görülmüştür.  $Bi_2O_3$  miktarının artışı çapraz bağlanma oranlarını bir diğer deyişle sağlamlığını arttırmıştır. İki metot arasındaki oransal farklılıklarının nedeni ısı transferi yöntemlerinin ve süreleri arasındaki farklılıklardan kaynaklanmaktadır.

Yapılan analizlerde bizmut oksit katkısı ile hazırlanan numunelerin mekanik test ve termal test sonuçlarının birbirlerini desteklediği görülmüştür.

## KAYNAKLAR

- Akçakale, N., Demirer, A., Özsert, İ., “NR/SBR Tipi Elastomer Esaslı Malzemenin Mekanik Özelliklere Mika Tozu Etkisinin İncelenmesi”, 5. Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu, (2009).
- Akdeniz, H., *Kauçuk Dergisi*, Kauçuk Derneği Yayın Organı, Sayı 2, İstanbul, (1992).
- Allen, N. S., Barcelona, A., Edge, M., Wilkinson, A., Merchan, C. G., and Santa Quiteria, V. R. “Aspects of the thermal and photostabilisation of high styrene–butadiene copolymer (SBC)”, *Polymer Degradation and Stability*, 91(6), 1395-1416, (2006).
- Aral, N., Nergis F. B., Candan C., “An Alternative X-ray shielding material based on coated textiles”, *Textile Research Journal*, (2015).
- Aran, A., *Malzeme Bilgisi Ders Notları*, İstanbul Teknik Üniversitesi, (2008).
- Babapour, A., “Doğal Kauçuk/Bütadien Kauçuk Esaslı Silecek Lastiği Malzemelerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu”, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 108 s, (2013).
- Batır, B. “*Türkiye için kullanılmış lastik yönetimi araştırması*”, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, (2015).
- Bunn, C. W., “*Molecular Structure and Rubber-like Elasticity*”, The Royal Society Publishing, (1942).
- Chai, H., Tang, X., Ni, M., Chen, F., Zhang, Y., Chen, D., Qui, Y., “Preparation and properties of novel, flexible, lead-free X-ray-shielding materials containing
- Ciesielski, A., “*An Introduction to Rubber Technology*” Rapra Technology Ltd., 1999.
- Coran, A. Y., “Chapter 7: Vulcanization” *The Science and Technology of Rubber* 4th ed., (1989).



- Cornelius, T.W., Toimil-Molares, M.E., Neumann, R. and Karim, S., “Finite-size effects in the electrical transport properties of single bismuth nanowires”, *Journal of Applied Physics*, 100(11), 114-307, (2006).
- Çavdar, S., “Effect of different compositions on rheological and mechanical properties on EPDM rubber”, *Middle East Technical University Department of Polymer Science and Technology, Master Science Thesis*, p.77, (2007).
- Dubey, K.A., Chaudhari, C.V., Suman, S.K., Raje, N., Mondal, R.K. , Grover, V., Murali, S., Bhardwaj, Y.K., Varshney, L., “Synthesis of flexible polymeric shielding materials for soft gamma rays: Physicomechanical and attenuation characteristics of radiation crosslinked polydimethylsiloxane/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites”, *Polymer Composites*, (2016).
- Durmuş, A., Ülkü, S., Güden, M., Otnar, Ö. F., “Kauçuk/metal yapışma mukavemetinin belirlenmesi”, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, (2005).
- Ebelewe, R. O., “*Polymer Science and Technology*”, CRC Press, (2000).
- Erkek, S., “Karbon Siyahı/Yağ ve Karbon Siyahı/Dolgu Maddesi Oranının Farklı Vulkanizasyon Sistemlerinde EPDM, NBR ve SBR Elastomerlerinin Fiziko-mekaniksel Özellikleri Üzerine Etkisi”, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2007).
- Fried, J. R. “*Introduction to Polymer Science*”, *Polymer Science and Technology*, 3rd ed. (Editör: Fried, J. R.), Pearson Education, 1-24, (2014).
- Gao, W. and Cui, D. “Highly cis-1,4 selective polymerization of dienes with homogeneous Ziegler–Natta catalysts based on NCN-pincer rare earth metal dichloride precursors”, *Journal of the American Chemical Society*, 130, 4984-4991 (2008).
- Harris F. W., “*Introduction to Polymer Chemistry*”, Vol: 58, No: 11, (1981).

- Jiang, S., Gui, Z., Shi, Y., Zhou, K., Yuan, B., Bao, C., ... & Hu, Y., "Bismuth subcarbonate nanoplates for thermal stability, fire retardancy and smoke suppression applications in polymers: a new strategy", *Polymer Degradation and Stability*, 107, 1-9, (2014).
- Kenar, V. "Kauçuk Sektörü Yazı Dizisi: Günümüzde Kauçuk Kaynakları ve Kullanım Alanları" (2013). <http://www.kimyablog.com/kaucuk-sektoru-yazi-dizisi-gunumuzde-kaucuk-kaynaklari-ve-kullanim-alanlari/> (26.06.2016).
- Kusiak, E. and Zaborski, M. "Characteristic of natural rubber composites absorbing X-radiation", *Composite Interfaces*, 19(7), 433-439, (2012).
- Kusiak, E., Zaborski, M., Staniszevska, M.A., Bem, H., Szajerski, P. and Baryn, W. "elastomer shields reducing x-radiation doses in computed tomography techniques", *Polimery*, 58(7-8), 519-523, (2013).
- Kusiak, E., Zaborski, M., Baryn, W. "Bismuth Oxychloride-Containing Natural Rubber Composites for X-Ray Protection" *Przemysl Chemiczny*, 91(5): 834-836, (2012).
- Kusiak, E., Zaborski, M., Baryn, W. "Lead-free elastomers composites as X-ray radiation-absorbing materials" *Przemysl Chemiczny*, 90(5), 874-872, (2011).
- Kusiak, E., Zaborski, M., Bem, H., et al. "Elastomers Containing Bismuth Compounds Protecting Against X-Rays", *Przemysl Chemiczny*, 89(4): 454-456, (2010).
- Mahmoud, W.E., Al-Ghamdi, A.A. "Electrical and Mechanical Properties of Bismuth Oxide Nanowire/Poly(Vinylacetate)", *Journal of Applied Polymer Science*, 118(3): 1598-1605, (2010).
- Marzouk, M.A., Ibrahim, S. and Hamdy, Y.M. "Luminescence efficiency growth in wide band gap semiconducting Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped Cd 0.4 Pb 0.1 B 0.5 glasses and effect of c-irradiation", *Journal of Molecular Structure*, 1076, 576-582, (2014).
- Matador Rubber, "Rubber Chemistry", (2007). [http://laroverket.com/wp-content/uploads/2015/03/rubber\\_chemistry.pdf](http://laroverket.com/wp-content/uploads/2015/03/rubber_chemistry.pdf) (12.04.2016)

- Niyogi, U. K., “Introduction to Fibre Science and Rubber Technology-Natural and Synthetic Rubber”, (2007).
- Oyar, O., Kışlalıoğlu, A., “How Protective Are The Lead Aprons We Use Against Ionizing Radiation?”, *General radiology*; 18:147–152, (2012).
- Plionis, A. A., Garcia, S. R. Gonzales, E. R. Porterfield, D.R. and Peterson D.S. “Replacement of lead bricks with non-hazardous polymer-bismuth for low-energy gamma shielding”, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 282(1), 239-242, (2009).
- Pretti, C., Oliva, M., Mennillo, E., Barbaglia, M., Funel, M., Yasani, B. R., Martinelli, E. and Galli, G. “An Ecotoxicological Study on Tin- and Bismuth-catalysed PDMS Based Coatings Containing a Surface-active Polymer”, *Ecotoxicology Environmental Safety*, 98, 250-256, (2013).
- Quirk, R.P., Pickel, D.L., “Chapter 2: Polymerization: Elastomer Synthesis” *The Science and Technology of Rubber*, 4th ed., (1989).
- Rosca, I. D., Vergnaud, J. M., “Rheometers With Square Root of Time-Temperature Programming For The Cure of Rubbers”, *Polymer*, (2003).
- Saçak, M., “Polimer Kimyasına Giriş”, Ankara (1998).
- Saddeek, Y. B., Mohamed, G. Y., Hassan, H. S., & Mostafa, A. M. A. (2015). Effect of gamma irradiation on the FTIR of cement kiln dust–bismuth borate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 419, 110-117.
- Savran, H.Ö., *Kauçuk Dergisi*, Kauçuk Derneği Yayın Organı, Sayı 14, İstanbul, (2001).
- Savran, H.Ö., *Kauçuk Dergisi*, Kauçuk Derneği Yayın Organı, Sayı 11, İstanbul, (1997).
- Singh K.J., Vishwanath P., Badiger, N.M., Chanthima, N., “Evaluation Gamma-Ray Exposure Build Up Factors and Neutron Shielding for Bismuth Borosilicate Glasses”, *Radiation Physics And Chemistry*, 98: 14-21, (2013).

- Singh, K.J., Kaur, S., Kaundal, R.S. “Comparative Study of Gamma Ray Shielding and Some Properties of PbO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Glass Systems”, *Radiation Physics and Chemistry*, 96: 153-157, (2013).
- Singh, V.P., Badige, N.M., Chanthima, N. and Kaewkhao, J. “Evaluation of gamma-ray exposure buildup factors and neutron shielding for bismuth borosilicate glasses”, *Radiation Physics and Chemistry*, 98, 14-21, (2014).
- Sirqueira, A. S., and Soares, B. G., “The effect of functionalized ethylene propylene diene rubber (EPDM) on the kinetics of sulfur vulcanization of normal rubber/EPDM blends”, *Macromolecular Materials and Engineering*, 292(1), 62-69, (2007).
- Szajerski, P., Zaborski, M., Bem, H., Baryn, W. and Kusiak, E. “Optimization of the heavy metal (Bi-W-Gd-Sb) concentrations in the elastomeric shields for computer tomography (CT) ”, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 300(1), 385-391, (2014).
- Toki, S., Sics, I., Ran, S., Liu, L., Hsiao, B., “New Insights into Structural Development in Natural Rubber During Uniaxial Deformation by In Situ Synchrotron X-ray Diffraction”, *American Chemical Society*, (2002).
- Vahapoğlu, V., “Kauçuk Türü Malzemeler II: Sentetik Kauçuklar”, *Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, No:9(1), (2006).
- Vahapoğlu, V., “Kauçuk türü malzemeler: sınıflandırma”, *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 4(1), 25-34, (2013).
- Yalım, N., “Polipropilen (PP)/ Etilen Propilen Dien Monomer (EPDM) Termoplastik Vulkanizatların Hazırlanması ve Karakterizasyonu”, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi*, 2010.

Yasaka, P., Pattanaboonmee, N. and Kim, H.J. “Gamma radiation shielding and optical properties measurements of zinc bismuth borate glasses”, *Annals of Nuclear Energy*, 68, 4-9, (2014).

Yasin, T., Ahmed, S., Yoshii F., Makuuchi, K., “Effect of Acc-Rylonitrile Content on Physical Properties of Electron Beam Irriated Acrylonitrile-Butadiene Rubber”, *Reactive and Functional Polymers*, 57(2), 113-118 (2003).

Zorge Industrial, “Rubber Technology”, 2002.

<http://www.zorge.com/assets/Documents/Rubber-technology.pdf> (25.05.2017)



## ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ

Adı Soyadı: Deniz KÖLELİ

Doğum Tarihi: 09/06/1990

Öğrenim Durumu:

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lise	Fen Bilimleri	Yusuf Kalkavan Anadolu Lisesi	2004 - 2008
Lisans	Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Institut für Chemie (Chemistry Department)	Çukurova Üniversitesi Carl von Ossietzky Universität - Chemie (Oldenburg University	2011-2012 2010-2011
Yüksek Lisans	Kimya Müh. Ana Bilim Dalı	Mersin Üniversitesi	2013- 2016

### ESERLER (Makaleler ve Bildiriler)

1. Köleli, D., Cömertpay, Ü., Güngör, A., Akbay, İ. K. and Özdemir, T. "Rubber for gamma and neutron radiation protection", Conference: European Polymer Federation Congress At Dresden, Germany, (2015). DOI: 10.13140/RG.2.1.2459.8243.
2. Köleli, D. and Özdemir, T., "Bismuth oxide and EPDM composite for X/gamma radiation shielding", Conference: European Polymer Federation Congress At Dresden, Germany, (2015). DOI: 10.13140/RG.2.1.2459.8243.