

**TRİMETOKSİSİLİL İLE MODİFİYE EDİLMİŞ
POLİBÜTADİEN KATKISININ ETİLEN PROPİLEN
DİEN MONOMER (EPDM) KAUCUĞUNUN MEKANİK
VE ISIL ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN
İNCELENMESİ**

ÜMİT CÖMERTPAY

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MERSİN

HAZİRAN – 2016

**TRİMETOKSİSİLİL İLE MODİFİYE EDİLMİŞ
POLİBÜTADİEN KATKISININ ETİLEN PROPİLEN
DİEN MONOMER (EPDM) KAUCUĞUNUN MEKANİK
VE ISIL ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN
İNCELENMESİ**

ÜMİT CÖMERTPAY

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Danışman

Prof. Dr. Tonguç ÖZDEMİR

MERSİN

HAZİRAN – 2016

Ümit CÖMERTPAY tarafından Prof. Dr. Tonguç ÖZDEMİR danışmanlığında hazırlanan “Trimetoksisilil ile Modifiye Edilmiş Polibütadien Katkısının Etilen Propilen Dien Monomer (EPDM) Kauçuğunun Mekanik ve Isıl Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

İmza

Prof. Dr. Tonguç ÖZDEMİR

Doç. Dr. Nimet KARAGÜLLE

Yrd. Doç. Dr. Ali Sinan DİKE

Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 05/08/2016 tarih ve 2016.29/840 sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Prof. Dr. Ayla ÇELİK
Enstitü Müdürü

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

**TRİMETOKSİSİLİL İLE MODİFİYE EDİLMİŞ POLİBÜTADİEN
KATKISININ ETİLEN PROPİLEN DİEN MONOMER (EPDM)
KAUÇUĞUNUN MEKANİK VE ISIL ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN
İNCELENMESİ**

ÜMİT CÖMERTPAY

ÖZ

EPDM (Etilen Propilen Dien Monomer) kauçuğu günlük hayatımızda sıklıkla kullandığımız organik yapıli sentetik bir kauçuktur. EPDM kauçuğu sahip olduğu UV kararlılığı, ısıli kararlılık, hidrofilik yapı gibi özelliklerinden dolayı kullanımı vazgeçilemez bir malzeme olarak günlük hayatımıza girmiştir. Kauçuk malzemelerin özelliklerini kullanıma uygun hale getirmek amacıyla katkı ve bağlayıcı maddeler kullanılmaktadır. Bu bağlamda, silan bağlayıcılar kauçuk malzemeleri modifiye etmek için sıklıkla kullanılırlar. Silan bağlayıcılar ile kauçuk malzemelerin aşınma direncinde, elastik modülünde, sıkışma eğiliminde (compression set) ilerlemeler sağlanmaktadır. Bu çerçevede silan bağlayıcıların rolü kritik öneme sahiptir.

Bu çalışmada trimetoksisilyl ile modifiye edilmiş polibütadien (TMSMPB) katkısının EPDM kauçuğu üzerine etkisi incelenmiştir. Söz konusu silan bağlayıcının EPDM'nin ısıli ve mekanik özellikleri üzerine etkisini inceleyen bir çalışmaya literatürde rastlanmamıştır. Bu kapsamda EPDM kauçuğun mekanik, ısıli, dinamik-mekanik, sürünme, yırtılma, morfolojik, reolojik özelliklerindeki değişimler yapılan testlerle değerlendirilmiştir.

Yapılan analizlerin sonucuna bakıldığında TMSMPB' nin EPDM kauçuğunun özelliklerine pozitif etki yaptığı malzemeyi güçlendirdiğı görülmüştür. TMSMPB' nin, kauçuğun vulkanizasyonu sırasında güçlü ve kısa bağlar oluşturduğı görülmektedir. Bu oluşan bağlar sayesinde kauçuğun sahip olduğu elastik modül değeri kauçuğun içerdiği yüzde TMSMPB miktarının artmasıyla yükselmiştir. Diğer yandan ise TMSMPB içeriğinin artışına bağlı olarak kauçuğun mekanik özelliklerinin değıştiğı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: EPDM, silan, trimetoksisilyl ile modifiye edilmiş polibütadien, ısıli ve mekanik özellikler

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

**TRIMETHOXYSILYL MODIFIED POLYBUTADIENE ADDITIVE EFFECT
ON ETHYLENE PROPYLENE DIEN MONOMER (EPDM) RUBBER'S
MECHANICAL, THERMAL PROPERTIES**

ÜMİT CÖMERTPAY

ABSTRACT

EPDM (Etilen Propilen Dien Monomer) rubber is widely used synthetic rubber. EPDM rubber due to owned features such as UV stability, thermal stability, hydrophilic structures has been entered our daily lives as indispensable material. To make the rubber materials features suitable for use, additives and binding agents are used. In this context, silane coupling agent often used to modify rubber materials. With the addition of silane coupling agents, rubber materials abrasion resistance, elastic modulus, compression set values are improved. In this context the role of the silane coupling is critical.

In this study trimethoxysilyl modified polybutadiene effect on EPDM rubber's thermal, mechanical, vulcanometric properties were studied. In this context EPDM rubber with different silane content were tested with tensile, tear, creep, DSC, TGA/DTA, FTIR test. It was seen that mechanical and thermal properties of EPDM was improved with the incorporation of above mentioned silane additive.

Keywords: EPDM, silane, trimetoksisilil modified polybutadien, thermal, mechanical properties

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

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca her zaman bana destek olan, yol gösteren, bilgilerinden faydalandığım değerli Danışman Hocam; Prof. Dr. Tonguç ÖZDEMİR'e,

Tavsiyeleri ile yol gösteren; Sayın Bölüm Başkanımız, Prof. Dr. Ayla ÖZER'e ve Mersin Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümündeki değerli hocalarıma,

Deneylerim ve analizlerimde yardımcı olan Arş. Gör. İsmail Kutlugün AKBAY'a, Arş. Gör. Ahmet GÜNGÖR'e ve değerli arkadaşlarım Fethiye TAKADAŞ ve Deniz KÖLELİ'ye

Bu çalışmayı 213M476 numaralı, "Nanoparçacık Katkılı Elastomer Yapılı Radyasyondan Koruyucu Malzemenin Geliştirilmesi" adlı proje kapsamında desteklediği için TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNOLOJİK ARAŞTIRMA KURUMU'na,

Hayatım boyunca arkamda olan, destekleyen, bana güvenen aileme ve kıymetli nişanlım Tuğse ÜÇDAĞ' a teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
TABLolar DİZİNİ	vii
1.GİRİŞ	1
1.1. POLİMER	1
1.2. KOPOLİMER	2
1.3 KOPOLİMERİZASYON	3
1.4. KAUÇUK	4
1.4.1. Sentetik Kauçuklar	4
1.4.1.1. Poliizopren kauçuklar (IR)	5
1.4.1.2 . Stiren bütadien kauçuklar (SBR)	6
1.4.1.3. Polibütadien kauçuklar (BR)	7
1.4.1.4. Akrilonitril bütadien kauçuklar (NBR)	8
1.4.1.5. Kloropren kauçuklar (CR)	9
1.4.1.6. Etilen propilen kauçuklar (EPM, EPDM)	10
1.4.1.7. İzobütilen İzopren (Bütıl) kauçuklar (IIR)	12
1.5. KAUÇUK HAMURU ANA KARIŞIM REÇETESİNDE YER ALAN MADDELER VE VULKANİZASYON İŞLEMİ	13
1.5.1 Kauçuk Karışımında Yer Alan Maddeler ve Özellikleri	13
1.5.1.1 Dolgu maddeleri	13
1.5.1.2 Yumuşatıcılar	17
1.5.1.3 Yaşlanma önleyiciler (antioksidanlar)	18
1.5.1.4 Vulkanizasyon kimyasalları	19
1.6. VULKANİZASYON	21
1.7. PEROKSİT VULKANİZASYONU MEKANİZMASI	22
1.8. SİLAN BAĞLAYICILAR VE KAUÇUK ENDÜSTRİSİNDE KULLANIMI	23
1.8.1 Silan Bağlayıcı Ajanlar	23
1.8.1.1. Silan çözeltilisinin hazırlanması	25
1.8.2. Silan Bağlayıcıların Kullanım Alanları	26

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	27
3. ÇALIŞMANIN AMACI	29
4. MATERYAL ve YÖNTEM	30
4.1 MATERYAL	30
4.2.YÖNTEM	31
5. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	34
5.1.MİKRODALGA EKSTRAKSİYONU VE SOXHLET EKSTRAKSİYONU SONUÇLARI.....	34
5.2. SIKIŞMA EĞİLİMİ (COMPRESSION SET) ANALİZİ	34
5.3. SHORE A SERTLİK TESTİ SONUÇLARI	35
5.4. ÇEKME- KOPMA TEST SONUÇLARI	36
5.5. YIRTIKMA TEST SONUÇLARI.....	39
5.6. SÜRÜNME (CREEP) TEST SONUÇLARI.....	39
5.8. DSC ANALİZ SONUÇLARI	42
5.9. TGA ANALİZ SONUÇLARI.....	44
5.10. FTIR ANALİZ SONUÇLARI	45
5.11. SEM ANALİZ SONUÇLARI.....	48
5.12. VULKANİZASYON KİNETİĞİ VE REOMETRE SONUÇLARI	48
6.SONUÇLAR.....	51
KAYNAKLAR.....	53

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Vulkanizasyon işlemi sonucu çapraz bağlanma noktaları	21
Şekil 2. Trimetoksisilil ile modifiye edilmiş polibütadien	23
Şekil 3. Silanın organik ve inorganik kısımlarla bağ yapması	24
Şekil 4. Kneader tipi kapalı karıştırıcı	32
Şekil 5. Two roll mill	32
Şekil 6. Hidrolik pres	32
Şekil 7. Elastik modül değerleri değişimi	36
Şekil 8. Kopmada maksimum kuvvet değerleri	36
Şekil 9. Kopmada maksimum gerilme değerleri	37
Şekil 10. Kopmada uzama değerlerinin silan oranı ile değişimi	38
Şekil 11. Yırtılma test sonuçları	39
Şekil 12. 30 N kuvvet altında numunelerin zamana karşı uzama değerleri	40
Şekil 13. 50 N kuvvet altında numunelerin zamana karşı uzama değerleri	40
Şekil 14. TMSMPB içeriklerine göre EPDM kauçuğunun sıcaklığa karşı E'(G') değerleri grafiği	41
Şekil 15. Sıcaklığa karşı kayıp modülü değerleri grafiği	41
Şekil 16. Sıcaklığa karşı tan(Delta) değerlerinin değişimi	42
Şekil 17. Sıcaklığa karşı ısı akısı grafiği	43
Şekil 18. İzotermal şartlarda TMSMPB içeriklerine göre EPDM kauçuğunun zamana karşı ısı akısı değerleri grafiği	43
Şekil 19. TMSMPB içeriklerine göre EPDM kauçuğunun sıcaklığa karşı DTG değerleri grafiği	44
Şekil 20. %0 TMSMPB, %1 TMSMPB, %3 TMSMPB, %6 TMSMPB içeren EPDM kauçuklarının FTIR spektrumları	45
Şekil 21. %0 TMSMPB içerikli numunenin FTIR spektrumu	46
Şekil 22. %1 TMSMPB içerikli numunenin FTIR spektrumu	46
Şekil 23. %3 TMSMPB içerikli numunenin FTIR spektrumu	47
Şekil 24. %6 TMSMPB içerikli numunenin FTIR spektrumu	47
Şekil 25. Silan içerikli numunelerin Sem görüntüleri	48
Şekil 26. Silan içeriklerine göre numunelerin $M_H - M_L$ değerler	49
Şekil 27. Numunelerin içeriklerine göre t_{s2} değerleri	49
Şekil 28. Numune içeriklerine göre t_{90} değerleri	50
Şekil 29. Zamana karşı torque değerleri grafiği	50

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1. Başlıca silan türleri ve kullanım alanları	25
Tablo 2. Kauçuk hamurunda kullanılan malzemeler	30
Tablo 3. Mikrodalga ile ekstraksiyon ve Soxhlet ekstraksiyonu ile çapraz bağlanma yüzdesi tayini sonuçları.....	34
Tablo 4.Sıkışma eğilimi (Compression set) analizi sonuçları.....	35
Tablo 5. Sertlik testi sonuçları	35
Tablo 6. Kinetik analizler sonucu elde edilen değerler.....	50

1.GİRİŞ

1.1. POLİMER

Polimer kelimesi Yunanca'da çok anlamına gelen poli ve birim anlamına gelen meros kelimelerinden oluşmuş olan çoklu birim anlamına gelen bir kelimedir. Polimer monomer denilen görece küçük moleküllerin birbirlerine tekrarlar halinde eklenmesiyle oluşan çok uzun zincirli moleküllerdir. Polimer molekülleri bileşim ve yapı bakımından birbirlerinin aynı olan çok sayıda grupların aralarında kovalent bağlarla bağlanması ile oluşurlar. Polimerlerin molekül kütleleri oldukça yüksektir ve on binlerle yüz binlerle ifade edilebilen polimerler mevcuttur.

Polimerler çevremizde yaygın olarak bulunan maddelerdir. Polimerler insanların temel gereksinimini karşılamaktadır. Barınma, beslenme, giyinme, ulaşım gibi ihtiyaçlarımızda sürekli polimerlerle iç içeyiz. Gıda maddelerinin taşınması, depolanmasında en az bir polimerik malzemeye rastlanır. Poliester ve orlon kıyafetler, yer döşemeleri, enjektörler, motor parçalarının bazı kısımları, plastik boru, röntgen filmi hayatımızdaki polimerik malzemelere örnektir. Bunun yanı sıra canlı organizmalarda da önemli yer tutmaktadır. Bitkilerde bulunan nişasta, selüloz gibi polisakkaritler veya proteinler doğal polimerlerdir. DNA ve RNA' da polimerik yapıdadır.

Binlerce atom veya atom grubu içeren polimer molekülleri bu nedenle makromoleküller olarakta adlandırılır. Uygun fonksiyonel grupları sayesinde kimyasal bağlar ile birbirine bağlanmış küçük moleküllere ise monomer denir. Monomerler polimerlerin yapıtaşlarıdır.

Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin oluşmasına yol açan tepkimelere polimerleşme tepkimesi denir. Uzun polimer zincirleri çok sayıda aynı atom veya gruplardan oluşur. Polimerler içinde tekrarlanan bu yapılara monomerik birim yada tekrarlanan birimler denir. Polimer molekülünde yer alan zincir başına düşen tekrarlanan birimlerin sayısına ise polimerleşme derecesi denir [1].

Polimerler cansız doğada da yaygın olarak bulunmaktadır. Yer kabuğunun büyük kısmını oluşturan silisyum 4 oksit ve alüminyum oksit polimerik halde bulunmaktadır. Elmas ve grafitte saf karbondan oluşmuş inorganik polimerdir.

Polimerler fiziksel, kimyasal ve optik özelliklerinden dolayı araştırmalarda çok sık kullanılmaktadır. Polimerler kristal ve amorf yapıda bulunabilmektedirler. Korozyona dayanıklı oldukları için ince polimer filmler koruyucu yüzey yapımında kullanılır. Optik fiber yapımında , bataryalarda, elektrik malzemelerinde yalıtkan oldukları için tercih edilirler. Son yıllarda polimerlerden ışık yayan diyotlar (PLED) elde edilmiştir. Bu diyotlar görüntüleme sistemlerinde kullanılırlar. Sert ve sağlam molekül yapılarından dolayı inşaat sektöründe de kullanılırlar. Çözünürlükleri sınırlandırılabilirdiği için metal katkılı polimerler PMMA (polimetilmetakrilat) katı boya lazerlerinde kullanılır [2].

Yüksek molekül kütleli uzun zincirlerden oluşan polimerlerin en seyreltik çözeltileri bile küçük molekülü bileşiklerin çözeltilerinden büyük viskozitelere sahiptirler. Çözücülerde zor çözünürler ve küçük molekül kütleli bileşikler için saflaştırma yöntemi olan damıtma ve kristalleştirme polimerler için kullanılamaz [2].

1.2. KOPOLİMER

Polimer sentezinde birden fazla tür monomer kullanılabilir. Bu durumda polimer zinciri boyunca farklı kimyasal yapılar yer alır. Polietilen örneğinde olduğu gibi zincir boyunca tek bir kimyasal yapı yer alırsa homopolimer, iki farklı monomer birimi söz konusu ise kopolimer, polimer sentezinde üç farklı monomer kullanılmış ise terpolimer tanımlamaları kullanılır. Örneğin, akrilonitril ve stiren monomerlerinin birlikte katılma polimerizasyonu, zincirler üzerinde akrilonitril ve stiren yinelenen birimlerinin yer aldığı bir kopolimer verir [2].

1.3 KOPOLİMERİZASYON

İki ayrı maddenin karışımından yapılan ürünler bazen kendini oluşturan maddelerden yapılan ürünlere göre daha iyi özellikler taşıyabilirler. Örneğin; bazı metal alaşımları,alaşımı oluşturan saf metallere göre üstün mekaniksel özelliklere sahiptirler. Ancak metallerde başarıyla uygulanan bu yöntem polimerler de iyi sonuç vermez. İki veya daha fazla farklı homopolimerin fiziksel karışımıyla, özellikleri gelişmiş bir polimer elde etmek her zaman olası değildir. Buna karşın bir polimer zinciri boyunca farklı monomer birimlerinin birlikte yer alması, polimerin bazı özelliklerini geliştirebilir veya polimere yeni özellikler kazandırabilir. Bir ana polimer zinciri üzerinde farklı birimlerin yer alması kopolimerizasyon tepkimeleriyle sağlanır. Farklı monomer birimlerinin zincir içerisindeki diziliş biçimleri rastgele, ardarda, blok ve aş kopolimer yapılarına yol açar. Genelde aş ve blok kopolimerler kendilerini oluşturan homopolimerin özelliklerini birlikte taşırlar. Rastgele ve ardarda kopolimerler ise homopolimerlerinin özellikleri arasında bir davranış gösterirler. Çoğu sentetik ve doğal polimer homopolimer yapısındadır. Kopolimer yapısındaki doğal polimerler arasında proteinler ve nükleik asitler sayılabilir. Akrilonitril-bütadien-stiren (ABS) ve stiren-bütadien kauçuğu (SBR) sentetik kopolimerlere örneklerdir. Monomerlerin birlikte polimerizasyonu her zaman kopolimer vermez. Uygun monomerlerin polimerizasyonu kopolimer oluşumuna yol açar ve kopolimer içerisindeki monomer birimlerinin oranı da farklılıklar gösterir. Örneğin; stiren ve vinil asetatın kopolimeri yalnızca %1-2 dolayında vinil asetat birimleri içerir. Homopolimerizasyonları zor olan maleik anhidrit ve stiren ise kolayca kopolimer verirler [2].

1.4. KAUCUK

Kauçuğun kendine has mekanik, fiziksel ve kimyasal özellikleri bu malzemeyi günlük yaşantımızın ayrılmaz bir parçası yapmıştır. 1800'lü yıllardan itibaren Avrupada doğal kauçuğa olan ilgi artmış ve bu alanda araştırmalar yapılmaya başlanılmıştır. Bu çalışmaların sonucu olarak mastikasyon, kalenderleme, vulkanizasyon ve ekstrüzyon işlemleri bulunmuş ve bunlarla ilgili makinalar icat edilmiştir. Bu teknolojik gelişmeler ise büyük doğal kauçuk çiftlikleri kurulmasını sağlamıştır. Özellikle otomobil tekerleklerinin icadı kauçuğa olan ihtiyacı arttırmış fakat I. ve II. Dünya savaşları ise kauçuğun vazgeçilmez bir mühendislik malzemesi olduğunu ortaya koymuştur. I. ve II. Dünya savaşlarındaki aşırı talep insanları sentetik kauçuk yapmaya yöneltmiş ve bugün kullandığımız bir çok sentetik kauçuk malzemesinin keşfine vesile olmuştur. Dünyadaki doğal kauçuk üretimi ve teknolojik gelişmeler, İngiltere ve Amerika öncülüğünde olmasına karşın, sentetik kauçuk alanındaki teknolojik gelişmeler ise Almanya, Amerika ve Sovyetler Birliğinin I. ve II. Dünya savaşı sırasında yaptığı çalışmalar vesilesi ile olmuştur. Fakat Sovyetler Birliğinin I. ve II. Dünya savaşı sırasında yaptığı çalışmaların varlığı bilinmekle birlikte yapılan çalışmalar literatürde mevcut değildir. Almanya, Amerika ve Sovyetler Birliğinin aksine İngiltere, Fransa ve Hollanda gibi bazı Avrupa ülkeleri uzak doğudaki kauçuk plantasyonlarını ellerinde bulundurduklarından sentetik kauçuk araştırma çalışmalarına fazla önem vermemişlerdir [3].

1.4.1. Sentetik Kauçuklar

Doğal kauçuk birçok uygulama için arzu edilmesine ve çok önemli bir materyal olmasına rağmen sadece bazı tropikal bölgelerde yetişen doğal bir üründür. Bu nedenle birçok uygulama alanında doğal kauçuk yerine sentetik kauçuklar geliştirilmiştir [3].

1.4.1.1. Poliizopren kauçuklar (IR)

İzopren kauçuğu (IR), doğal kauçuk yerine, uzun araştırmalar sonunda bulunan, sentetik bir kauçuktur. İzopren kauçuğu, izoprenin polimerleştirilmesi ile üretilir. 1879 yılında Bouchardt izopren polimerini üreterek sentetik kauçuğun ilk örneğini bulmuştur. 1892 yılında William Tilden izoprenin kuvvetli asitler ile muamele edildiğinde sert elastik katı hale dönüştüğünü tespit etmiştir [3].

Kullanılan katalizör cinsine bağlı olarak poliizopren, farklı yapılar da, dolayısıyla farklı özelliklerde üretilebilmektedir. Günümüzde genel olarak lityum veya titan katalizörü ile izopren kauçuğu üretilmektedir. Polimerizasyon genellikle çözücü içerisinde yapılmaktadır. Katalizör sabit sıcaklıkta çözücü içerisinde bekletilir. Reaktöre izopren, çözücü ve katalizör beslenir. Belli bir dönüşüme ulaşıldıktan sonra reaksiyon durdurulur. Katalizör artıkları ayrılır, kauçuk su ve buharla çöktürülür. Daha sonra su kauçuktan uzaklaştırılır ve kauçuk kurutularak balyalanır.

İzopren kauçuğu, izoprenin polimerleştirilmesi ile 4 farklı yapıda üretilebilir; cis-1,4-poliizopren, trans-1,4-poliizopren, 3,4-poliizopren, 1,2-polizopren. İzopren kauçuğu, yüksek moleköl ağırlıklı olarak üretilirler. Molekül ağırlıkları 100.000 – 1.000.000 arasındadır.

Yapı gruplarının miktarı da, kauçuk özelliğini değiştiren önemli bir faktördür. Cis-1,4 yapısının artması ile gerilme sırasındaki kristallenme özelliği artar. Fakat fazla kristallenme özelliği de işlenmede zorluklara neden olur. Cis miktarı daha düşük olan kauçuk, çok iyi akma özelliği gösterir ve cis miktarı azaldıkça, erime noktası düşer, kristallenme özelliği azalır. Dallenma, akmayı etkileyen bir özelliktir. Dallenma arttıkça, akma azalır. Dallenmiş yapı, vulkanizasyon sırasında ađ yapının kurulmasında da olumsuz etki gösterir. Dallenmanın artması, yapışma özelliğini arttırır.

Cis-poliizopren kauçuğunun %60'ı otomobil lastiği üretiminde kullanılır. Lastik üretiminin dışında, otomobil 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. Trans 1,4-poliizopren, golf toplarının kaplanmasında, sıcakta eriyen yapııştırıcı imalinde ve ortopedik eşya yapımında kullanılmaktadır [3].

1.4.1.2 . 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 kauçuğu, çözelti veya emülsiyon polimerizasyonu yöntemleri ile üretilebilmektedir. Çözelti polimerizasyonu yönteminde, saf bir çözücüde monomer çözülerek, polimerizasyon yürütülmektedir. Polimerizasyonun başlaması ile ortamın viskozitesi artar. Polimerizasyon, istenilen dönüşüme ulaştığında, katalizör pasifleştirilir, kauçuk çözücüden çöktürülerek elde edilir. Emülsiyon polimerizasyonu yönteminde, yaklaşık 75 kısım bütadien ve 25 kısım stiren, uygun emülsiyon yapıcılar yardımı ile emülsiyon haline getirilerek, 10°C'de, peroksit başlatıcı sistemi ile polimerleştirilir. Molekül ağırlığı ayarlayıcı maddeler de ilave edilerek, %60-70 dönüşüme kadar polimerizasyonun devam etmesi sağlanır. Bu dönüşüme ulaşıldığında, peroksit katalizörü pasifleştiren katkıları ilave edilerek, reaksiyon durdurulur ve reaksiyona girmemiş stiren ve bütadien uzaklaştırılır. Üretilen kauçuk, sulu emülsiyon halindedir ve lateks olarak adlandırılır. Lateks, tuz ve sülfürik asit ile pıhtılaştırılır, kauçuk su ile yıkanır kurutulur ve balyalanarak pazarlanır. Çözelti yöntemi ile elde edilen stiren bütadien kauçukların cis-1,4-bütadien oranı fazladır. Emülsiyon yöntemi ile elde edilen kauçuklara göre daha dar bir molekül ağırlığı dağılımına sahiptir. Bu yüzden düşük kauçuksu özellik gösterirler fakat yüksek performans lastiklerinde kullanılırlar. Emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilen kauçuklarda ise molekül ağırlığı dağılımı daha geniştir [4] .

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, az polar yapıda bir kauçuktur bu yüzden polar olmayan diğer tüm dien kauçuklarla karıştırılabilir. Bütadien kauçuk ve doğal kauçuk ile karıştırılarak özellikle araç lastiği ve ayakkabı tabanı yapımında kullanılırlar. Yağa dayanıklılığın artırılması istenilen yerlerde nitril kauçuk ile karıştırılarak da kullanılabilir.

Üretim yöntemine göre farklı özellikler taşıdıklarından çok farklı yerlerde kullanılırlar. Otomobil sektöründe tekerlek lastiği dışında özellikle CR ile birlikte hidrolik fren hortumlarında kullanılmaktadırlar. Açık ya da koyu renkli teknik malzemeler, şeffaf teknik lastik parçalar, V-kayışları, debriyaj balataları, yapıştırıcılar, konveyör bantları, yer döşemesi, tank paletleri, dinamik parçalar diğer kullanım alanlarıdır [4].

1.4.1.3. Polibütadien kauçuklar (BR)

Polibütadien, alkali metalleri katalizör olarak kullanılarak, bütadienin kütle polimerizasyonu yöntemi ile elde edilir. Bütadien polimerleştiğinde, cis ve trans-polibütadien karışımı polimer elde edilebilir. Her yapı tipi, kendine has, ayrı özellikler taşır. Üründe istenilen kauçuk özelliğine bağlı olarak, bir yapı grubunun fazla miktarda olması talep edilir. Polimerizasyon sırasında kullanılan katalizörlerin geliştirilmesiyle, istenilen yapıda kauçuk elde edilebilmektedir. Günümüzde üretilen bütadien kauçuğunun büyük bir bölümü, çözelti polimerizasyonu yöntemi ile elde edilmektedir. BR polimerizasyonunda en önemli etkiyi katalizör sağlar. Katalizör cinsi, bütadienin polimer içindeki yapısını belirler. BR üretiminde kullanılan koordinasyon katalizörleri ile, bütadien dallanmaksızın %92 oranında, cis-1,4 yapısında bağlanır. Hatta, bazı katalizörlerle, bu oran daha da artar. Bütadien kauçuğunda, cis-1,4 yapısının oluşması arzu edilir ve bu yapının ağırlıklı olduğu türler de, cis kelimesinin baş harfi de BR'nin başına getirilerek, CBR olarak adlandırılır [5].

Cis-1,4 yapısı arttıkça, camsı geçiş sıcaklığı (Tg) düşmektedir. Yüksek cis-1,4- polibütadien kauçukları iyi düşük sıcaklık özellikleri, iyi aşınma dayanımı ve yüksek elastikiyet özelliğine sahiptir. CBR'nin yüksek elastikiyeti çizgi çatlaklarını ilerlemesini engeller.

Önemli bir başka özellik de, kristallenmedir. Dallanmamış zincirli, cis-1,4-polibütadienin kristallenme eğilimi daha fazladır [5] .

NR ve SBR ile karıştırılarak SBR'nin kopma mukavemeti arttırılabilir. BR, NR ve SBR ile birlikte kullanıldığında dinamik özelliklerde iyileşmeler gözlenir. Araç lastiklerinin hareket halindeyken daha az ısınması ve çatlamaya karşı dayanıklı olması örnek olarak verilebilir. Isıya doğal kauçuktan daha iyi dayanırlar. Düşük sıcaklıklarda çalışmaya uyumludurlar. Yakıtlara ve mineral yağlara dayanıklı değildirler. Yaşlanmaya dayanımları iyidir ve elektriğe karşı dirençleri yüksektir.

Polibütadien kauçukların %90'ı araç lastiği üretiminde kullanılır. Konveyör bant, ayakkabı tabanı, hortum, golf topları, yer döşemesi imalatı diğer kullanım alanlarıdır [6].

1.4.1.4. Akrilonitril bütadien kauçuklar (NBR)

Akrilonitril ve bütadien'in kopolimerizasyonu ilk defa 1930 yılında, E. Konrad ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir.

Nitril kauçuk, bütadien ve akrilonitril monomerlerinin emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilir. Monomerler, radikal başlatıcı aktivatör ve katalizör tanka yüklenir. 30-40 °C sıcaklıkta 5-12 saat arasında reaksiyon gerçekleşir. %70 dönüşüm sağlandığında reaksiyon durdurulur. Reaksiyona girmeyen monomerler uzaklaştırılır. Daha sonra kalsiyum klorür ve alüminyum sülfat ile koagüle edilir [7].

Bütadienin kopolimer içindeki görevi temel kauçuksu özellikleri sağlamak ve vulkanizasyon için çift bağ oluşturmaktır. Akrilonitrilin kopolimer içindeki görevi ise polar nitril grubu sağlayarak hidrokarbonlarda çözünürlüğü azaltmaktır.

Nitril kauçuğu diğer kauçuklardan farklı kılan en önemli özelliği akrilonitril içeriğidir. Kauçuktaki akrilonitril oranı arttıkça yağ ve yakıtlara dayanım, sertlik, yoğunluk, pişme hızı ve kopma mukavemeti artar. Düşük sıcaklıklara dayanım, gaz geçirgenliği ve kalıcı deformasyon değerleri ise azalır.

Elastikiyet özellikleri akrilonitril içeriğine bağlıdır. Akrilonitril miktarı az olan tipler yüksek elastikiyet gösterir. Polar yapıda olduklarından polar yapıda olmayan kauçuklara göre yüksek elektrik iletkenliği gösterirler. Aşınma değerleri yüksektir. Isıya dayanıklılıkları doğal kauçuğa göre daha iyidir. -40 °C ile 125 °C arası sıcaklıklara dayanıklı olduklarından bir çok alanda kullanılırlar. Kristallenme özelliği yoktur [7].

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 [7].

1.4.1.5. Kloropren kauçuklar (CR)

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

Kloropren, 2-klor-1,3-butadienden emülsiyon polimerizasyonu yoluyla üretilir. Emülsiyon içinde katalizörler, emülgatörler, modifiye ediciler, koruyucu ajanlar bulunur ve polimerizasyon, serbest radikallerin başlatma etkisi ile gerçekleştirilir. Polimer içinde bulunan monomerlerin %98'i 1-4 konfigürasyonunda, %1-5'i 1,2 konfigürasyonunda veya diğer konfigürasyonlardadır [8].

Kloropren kauçuklar gerilme esnasında kristallenme eğilimlerinden dolayı yüksek kopma mukavemetine sahiptirler. Doğal kauçuk kadar olmasa da uygun karışımlar hazırlandığında yüksek elastikiyette ürünler elde edilebilir. Yırtılmaya dayanımları oldukça iyidir .

Isı ve oksidasyon dayanımları doğal kauçuktan ve diğer dien kauçuklardan daha iyidir. Polaritelerinden dolayı birçok teknik amaç için yeterli derecede yağa dayanıklıdırlar. Yapısındaki klordan dolayı yanmaya karşı diğer kauçuklara göre daha iyi direnç gösterirler. Kloropren kauçuklar polaritelerinden dolayı NR ve SBR'ye göre daha yüksek, polar NBR'ye göre ise daha düşük elektrik iletkenliğine sahiptir. Gaz geçirgenliği NR ve SBR'den düşük, NBR ve IR'den fazladır .

Doğal kauçuk ile karıştırılarak elastikiyet ve yırtılma dayanımı artırılmaktadır. Nitril kauçuk karıştırılmasıyla yağ ve yakıt dayanıklılığı artırılmaktadır .

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 [8] .

1.4.1.6. Etilen propilen kauçuklar (EPM, EPDM)

Etilen propilen terimi iki farklı yapıda kauçuğu ifade etmektedir. Kopolimer EPM (etilen propilen) ticari olarak ilk kez 1961 yılında üretilmiştir. Kükürtle pişirilebilen terpolimer EPDM (etilen propilen dien) üretimi ise 1963 yılında gerçekleşmiştir.

Kopolimer EPM, amorf ve tamamen doymuş yapıdadır. Bu yapı koordinasyon katalizörlerinin varlığında, etilen ve propilenin kopolimerizasyonu sonucu elde edilir. EPM organik peroksitlerle çapraz bağ oluşturur. Diğer

polimerlerle karışma özelliği yoktur. Tamamen doymuş bir yapıdır ve zincirde çift bağ yoktur [9].

Terpolimer EPDM, etilen ve propilenin yanı sıra bir dienin reaksiyona katılması ile meydana gelmektedir. Dienin reaksiyona katılması ile zincirde çift bağ yani doymamışlık oluşmaktadır. Bu durum peroksitlerin yanı sıra kükürtle vulkanizasyona ve diğer polimerler ile karıştırılmaya da olanak vermektedir. Kullanılan üç tip dien vardır: (a) 1,4-hekzadien, (b) disiklopentadien ve (c) etilidien norboren (ENB) [9].

Ticari olarak üretilen EPDM kauçukların molekül ağırlıkları 200.000-300.000 arasında değişmektedir . Kopolimer %45-50 arasında etilen içermektedir ve tamamen amorf yapıdadır. Etilen miktarı %70-80 arası değerlere ulaştığı zaman polimerde uzun etilen zincirleri oluşur ve kristallenme artar. Bu durum kimyasal bağlanma olmaksızın yüksek mekanik özelliklerin oluşmasını sağlar.

EPDM'de doymamışlık yan grupta bulunduğundan, ana polimer zinciri tamamen doymuştur. Bu, polimere, oksijen, ozon ve kimyasal maddeler ile bozulmaya karşı çok iyi bir mukavemet kazandırır ve bu sebeple EPDM'den yapılan ürünler çok dayanıklıdır [10].

EPDM amorf bir yapı gösterdiğinden düşük sıcaklıklarda elastikiyetleri çok iyidir. EPDM ürünlerinin düşük sıcaklıktaki performanslarını arttırmak için polimerin düşük miktarda etilen içermesi gerekmektedir. Yüksek kopma mukavemeti değerlerine ulaşmak için ise yüksek etilen içeren tipleri seçmek gerekir. Isıl dayanıklılığını arttırmak için düşük molekül ağırlığında ve yüksek etilen içeren tipler tercih edilmelidir.

EPDM karışımları yüksek gaz geçirgenliği gösterir. Çok iyi yalıtkan özellik gösterirler. Polar olmayan yapısı nedeniyle polar sıvılara dayanıklıdırlar. Asitlere ve bazlara karşı dayanıklılık gösterirlerken yağlara karşı dayanıksızdırlar. Ayrıca aromatik, alifatik ve klorlanmış hidrokarbonlardan fazlaca etkilenirler.

EPDM, yüksek doymamış özellikte NR, BR, SBR, NBR ile karıştırılabilmektedir. Karıştırılma sonucunda bu kauçukların ozon dayanımları

arttırılmış olur. Yağ dayanımlarını arttırmak için ise NBR ile karıştırmak mümkündür [10].

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, o-ring, keçe yapımında kullanılırlar [10].

1.4.1.7. İzobütülen İzopren (Bütül) kauçuklar (IIR)

Bütül kauçuklar, izobütülenin (%97-99), az miktarda izopren (%0,5-3) ile kopolimerizasyonu neticesinde elde edilir. 1930'lu yıllarda William Spark ve Robert Thomas isimli kimyacılar izobütülene az miktarda izopren ilave ederek kopolimerizasyonu gerçekleştirmişlerdir [11].

İzobütülen ve izopren polimerizasyonu metilen klorür çözeltisi içerisinde çözülmüş bulunan alüminyum klorür katalizörü etkisiyle -90°C sıcaklıkta gerçekleştirilir. İzopren kükürtle vulkanizasyon için gerekli çift bağları oluşturması nedeniyle reaksiyona katılmaktadır. Ortalama molekül ağırlığı 350.000 ile 400.000 arasındadır .

Düşük miktarda çift bağ içerdiklerinden dolayı oksijene ve ozona dayanımları diğer kauçuklara göre çok iyidir, fakat çok daha düşük vulkanizasyon hızına neden olmaktadır. Yine bu özelliğinden dolayı diğer polimerler ile karıştırılamazlar. Yalnızca sınırlı miktarda CR ve EPDM ile karıştırılabilirler. Bütül kauçuklar ile uygun dolgu maddeleri kullanılarak ürünlerde iyi kopma mukavemeti değerlerine ulaşılabilir. Isı ve oksidasyona dayanıklı ürünler elde edilir [11].

Su, bütül kauçukta herhangi bir sıcaklık değerinde önemli bir kimyasal etki yapmaz. Bununla birlikte çok yüksek sıcaklıklarda uzun süre suda kalmış bütül ürünlerde su absorpsiyonu gözlenebilmektedir. Yağlardan ve hidrokarbonlardan çok

etkilenirler ve hacimce şişme özelliği gösterirler. Hidrokarbon sıvılar içerisinde bütül kauçuk için en yüksek çözücü metil sikloheksandır. Metil alkol, etil alkol, aseton, gliserin karboksilik asit ve ester gibi polar sıvılara ise dayanıklıdırlar. Gaz geçirgenliği çok düşüktür bu yüzden iç lastik, sızdırmaz tıplar, futbol topu iç lastiği gibi gaz sızdırması istenmeyen malzemelerin yapımına çok uygundur .

İç lastik, pişirme tulumları, eczacılık tapaları, demiryolu desteği, kablo imalatı, tank kaplama, hortum, konveyör kayış, yapıştırıcı, endüstriyel ayakkabı başlıca kullanım alanlarıdır [12].

1.5. KAUCUK HAMURU ANA KARIŞIM REÇETESİNDE YER ALAN MADDELER VE VULKANİZASYON İŞLEMİ

Kauçuk karışımı, istenilen özelliklere göre ayarlanmış, kauçuk ve diğer hammaddeler ile katkı maddelerinden oluşan, vulkanize edilebilen bir karışımdır. Kauçuk ürünlerin hayatın hemen her alanında çok önemli yerleri vardır. Bu ürünlerin başarıları ise doğru polimerlerin, kauçuk kimyasallarının ve dolgu maddelerinin uygun oranlarda karışmalarına bağlıdır .

Reçete adı verilen bir kauçuk formülasyonunda başlıca kauçuk, kükürt ya da peroksit, çinko oksit, yağ asidi, hızlandırıcı, dolgu, yumuşatıcı, antioksidan yer alır . Karışım hazırlanırken yapılacak ilk adım elastomer veya elastomerlerin seçimidir. Elastomer veya elastomerlerin toplamı 100 olacak şekilde reçeteye konur. Elastomer dışı tüm katkılar phr olarak reçeteye konur. Phr " parts per hundred of rubber " yani, "yüz kısım kauçuk" olarak tanımlanır [13].

1.5.1 Kauçuk Karışımında Yer Alan Maddeler ve Özellikleri

1.5.1.1 Dolgu maddeleri

Kuru toz halindeki inorganik veya organik dolgu maddeleri, kauçuğun kuvvetlendirilmesi, işlenebilme karakterinin iyileştirilmesi ve fiyatının ucuzlatılması, renk verilmesi gibi amaçlarla kullanılmaktadır.

Dolgu maddeleri, siyah ve beyaz dolgu maddeleri olmak üzere ikiye ayrılırlar. Siyah dolgu maddeleri karbon siyahlarıdır. Beyaz dolgu maddeleri ise kalsiyum karbonat, silika, kil, talk, çinko oksit gibi dolgulardır .

Tane büyüklüğü, dolgu maddesinin kauçuğu kuvvetlendirmesi açısından en önemli parametredir. Tane büyüklüğü küçüldükçe, kauçuğu kuvvetlendirme özelliği artmaktadır. Dolgu maddelerinin yüzey alanı, tane büyüklüğü ile ilgilidir. Tane büyüklüğü küçüldükçe, yüzey alanı artmaktadır.

Dolgu maddelerinin, kuvvetlendirme bakımından kauçuğun özelliklerine etkileri, başlıca iki özelliğinin ölçülmesi ile izlenmektedir. Bunlar, kopma dayanımı ve modül değerleridir. Modül, belli bir uzama değeri için uygulanan kuvvetin, birim alana düşen miktarıdır. Kauçuğun modül değeri ne kadar yüksek ise, söz konusu kauçuğun gerdirme ile kopartılmasında o kadar çok enerjiye ihtiyaç duyulacaktır. Elastomerlerin dolgular ile güçlendirilmesi kauçuk matrisi ve dolgular arasındaki etkileşime dayanır. Dolgu ve polimer arasındaki bağlanma, yüzey enerjileri ve aktif fonksiyonel gruplar ile ilgilidir ve dolgunun yüzey enerjisi kauçuğun yüzey enerjisinden daha yüksek ya da kauçuğa eşit olmalıdır. Ara yüzeyler arasında London etkileşimleri, hidrojen bağları, Lewis asit-baz ve diğer enerjik etkileşimler yüzeyde adsorpsiyonu sağlar ve dolgular kauçuk yüzeyine bağlanmış olur [14].

Karbon siyahı dışındaki dolgu maddelerinin kauçuğa kazandıracığı güç, hiçbir zaman karbon siyahınıninki kadar olamamaktadır. Çünkü beyaz dolgu maddeleri ile kauçuk arasında oluşan bağlar zayıftır. İnorganik yapılarından dolayı beyaz dolgular polimer matrisi ile uyumlu değildirler. Bu nedenle, karbon siyahı dışındaki dolgu maddeleri, kauçuğu kuvvetlendirmekten çok, formülasyonların ucuzlatılması ve kauçuğun işleme özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla kullanılmaktadır.

Karbon siyahı ;

Karbon siyahı yarı grafit yapıda, kauçuklarla karıştırıldığında kauçuğun kopma dayanımı, modül, aşınma dayanımı ve yırtılma dayanımını arttıran amorf bir karbondur. Karbon siyahının pekiştirici bir pigment olarak keşfi, 1904 yılında, İngiltere'de Mote, Mathews tarafından yapılmıştır. Bu gelişmenin, oto lastiği imalatına girmesi, 1910 yılında olmuştur.

Karbon siyahı, sıvı ve gaz hidrokarbonların ısı ile parçalanması sonucunda elde edilir. Karbon siyahının güçlendirici olarak niteliğini belirleyen özellikler; tane büyüklüğü veya yüzey alanı, yapısı ve yüzey aktivitesidir. Karbon siyahı spesifik yüzey alanı 9-143 m²/g arasında değişir. Genel olarak, karbon siyahı özelliklerinin her biri, işlenebilirliğe ve vulkanize edilmiş ürüne etki etmektedir. Tane büyüklüğü küçük ise vulkanizasyon sonrası ürünlerde sertlik, aşınma dayanımı, kopma dayanımı ve elektrik iletkenliğinde artış, elastikiyette ise azalma gözlenir. Tane büyüklüğü arttıkça, yüzey aktifliği azalmakta ve kuvvetlendirici tesir düşmektedir. Yani, kopma kuvveti, yırtılma ve aşınma dirençleri azalmaktadır.

Karbon siyahı taneleri, birbirlerine zincir şeklinde bağlanarak, yığınlar oluştururlar. Bunlar üzüm salkımı gibidir. Belirli bir tip karbon siyahı seçerken, işlenebilirlik, istenilen lastik özellikleri ve maliyet göz önünde bulundurulur [15] .

Beyaz dolgu maddeleri ;

Kauçuk teknolojisinde, mineral veya siyah olmayan dolgu maddeleri, kauçuk karışımının fiziksel veya mekanik özelliklerini iyileştirmek ve maliyeti düşürmek için kullanılır. Bu özellikler, mineral dolguların, karbon siyahı ile harmanlanması veya açık renkli ürünler üretimin, tek başına veya diğer dolgu maddeleri ile beraberce kullanılarak elde edilebilir.

Kauçuk endüstrisinde kullanılan belli başlı mineral dolgu maddeleri, kalsiyum karbonat, kil, talk, silikalar, silikatlar, çinko oksit vb.dir.

Kalsiyum karbonat: Doğal kalsiyum karbonat, çok kullanılan, ucuz bir dolgu maddesidir. Kuvvetlendirici özelliği yoktur. Karışımlarda fiyat düşürücü olarak kullanılmaktadır. Doğada bol miktarda, kireç taşı adıyla bulunmaktadır. Kalsiyum karbonatla yapılan ürünlerin, yırtılma ve aşınma dirençleri zayıftır. Ürünlerin modül ve sertliği düşüktür .

Kalsiyum karbonat, çöktürme yoluyla, sentetik olarak da elde edilebilir. Bu metotla elde edilen kalsiyum karbonat çok ince tanelidir. Çöktürülmüş kalsiyum karbonat ile yapılan ürünler, daha iyi yırtılma direncine sahiptir.

Kalsiyum karbonat, istiridye kabuklarının öğütülmesi yoluyla da elde edilebilir. Bu dolgu maddesi, diğer kalsiyum karbonat türlerine göre, en yüksek modül değeri vermektedir .

Kil, tabiatta bulunan, alüminyum silikat (kaolin) minerallerinin ısısal parçalanmasından meydana gelir. Kalsiyum karbonat gibi, çok kullanılan bir beyaz dolgu maddesidir. Kauçuk ürününün sertliği artırır ve orta derecede aşınma direnci verir, yani dayanıklılığını artırır. Kilin, kopma dayanımına etkisi, kalsiyum karbonata göre daha azdır, ancak kalsiyum karbonat içeren karışımlara ilave edildiğinde, kopma dayanımını ve modülünü yükseltir.

Silikalar, karbon siyahından sonra, en iyi kuvvetlendirici tesire sahip dolgulardır. Özellikleri karbon siyahına çok yakındır. Beyaz veya renkli kauçuk ürünlerin yapımında kullanılabilirler.

Silikalar karbon siyahı yerine kullanıldığı zaman yüksek viskoziteye, işlenebilme zorluğuna, uzun vulkanizasyon zamanına ve düşük çapraz bağlanmaya neden olurlar. Bunun yanında yırtılma dayanımı, elastikiyet, yapışma gibi özellikleri iyileştirirler. Karbon siyahı ve silika arasındaki bu farkın nedeni farklı kimyasal yüzey gruplarına sahip olmaları ve polimerle olan etkileşimleridir.

Kalsiyum silikat: Kalsiyum silikat, sodyum silikat çözeltisine, kalsiyum klorür çözeltisi katılarak çöktürülmesiyle elde edilir. Kalsiyum silikat ince taneli olup, iyi kuvvetlendirme özelliğine sahiptir.

Talk, kimyasal bileşim olarak, magnezyum alüminyum silikattır. Talk, tane yapısına göre, tabakalı ya da granül olabilir. Tabakalı yapıdaki talk yüksek fiziksel ve elektriksel özellikler verir. Vulkanizasyon ürünlerinin kopma dayanımı ve modül değerleri, kil dolgu ile yapılanlardan daha yüksek, ancak silikat kullanılarak yapılan ürünlerden düşüktür. Granül tanelerden oluşan talk, inert bir dolgu olarak kullanılır.

Beyaz ve renkli pigmentler: En çok kullanılan beyaz pigment, titan dioksittir. Beyaz pigmentler içerisinde en yüksek kırılma indeksine, kimyasal ve fiziksel mukavemete sahiptir. Kauçuk teknolojisinde kullanılan renkli pigmentler, inorganik ve organik olmak üzere iki sınıfa ayrılır. İnorganik pigmentler, ucuz

olmakla beraber, renkleri donuktur. Organik pigmentler ise pahalıdır, ancak renkleri daha parlaktır [15].

1.5.1.2 Yumuşatıcılar

Yumuşatıcılar, kauçuk ürünleri imalinde, dolgu maddeleri kadar önemli rol oynarlar. Karbon siyahı ile birlikte, yüksek oranda kullanıldığından, karışımın maliyetini düşürür. İşleme esnasında, karışımın akıcılığını iyileştirir ve enerji tasarrufu sağlar. Dolgu maddelerinin karışım içinde kolayca dağılmasını sağlar. Kauçuk karışımının işlenmesini kolaylaştırır ve yapışkanlığı iyileştirir. Düşük sıcaklıklarda, kauçuğun fiziksel özelliklerinden, özellikle uzama ve elastikiyetini iyileştirir, elektrik iletkenliğini yükseltir, aleve karşı direncini artırır.

Yumuşatıcılar, kauçuğa etkileri bakımından iki grup altında toplanabilir. Birinci grupta olanlar, kimyasal aktiviteye sahip olup, karışım sırasında kauçuğa kimyasal olarak etki ederler. Kauçuk karışımının viskozitesinin düşmesine sebep olurlar. Bu grup bileşiklere peptizörler denir. Kauçuk içinde çok az veya hiç çözünmeyen yumuşatıcılar ise ikinci grubu oluştururlar. Bunlar, kauçuk molekülleri arasında kaydırıcı görevi görürler. Karışımın viskozitesini bozmadan, işlenmesini kolaylaştırırlar. Mineral yağlar, parafin, bu gruptan bileşiklerdir. Bunlara fiziksel yumuşatıcılar da denir [15].

Mineral yağlar; mineral yağlar, ucuz ve birçok kauçuk türü ile uyum içinde oluşu nedeniyle, en çok kullanılan yumuşatıcı maddelerdir. Bunlar petrol esaslı maddeler olup, aromatik, naftenik, parafinik hidrokarbonların karışımı hâlinindedir. Karışımında bu hidrokarbonların hangisinin oranı en fazla ise, yağ o hidrokarbonun özelliğini taşır. Yağın özellikleri, kullanılan kauçuk cinsi için çok önemlidir. Kauçuk ile uyum içinde olmalıdır. Polar yapıdaki yumuşatıcı, polar yapıdaki bir kauçuk ile, polar olmayan yumuşatıcı ise, yine polar olmayan kauçuk ile kullanılmalıdır.

Kömür katranı; kömür katranı içinde, yüksek miktarda fenol grupları bulunduran aromatik bileşikler vardır. Bunlar polar özellik gösterdiklerinden, kimyasal aktiviteye sahiptirler. Kauçuklar ile iyi uyum sağlarlar. Yalnız vulkanizasyon reaksiyon hızını etkileyebilirler.

Hayvansal ve bitkisel yağlar; yağ asitleri, işlem kolaylaştırıcı olarak kullanılırlar. Bunlar, stearik, oleik ve palmitik asitlerdir. Uzun molekülü bileşiklerdir. Reçetelerde az miktarda kullanılırsa, vulkanizasyon aktivatörü olarak görev yaparak, reaksiyonu hızlandırır. Fazla miktarda kullanıldıklarında yumuşatma etkisi yaparlar. En çok stearik asit kullanılmaktadır. Stearik asidin iki ayrı fonksiyonu vardır. Uzun, düz zincirli parafinik molekülleri, kaydırıcı özellik verirler. Moleküldeki asit grupları ise, polar özellik gösterirler ve kimyasal reaksiyon verirler. Bu nedenle stearik asit, hem aktif pigment ıslatıcı ve hem de çinko oksit veya bazik hızlandırıcılar ile reaksiyona girerek aktivatör görevi yapar.

Sentetik yumuşatıcılar; bu gruptaki maddeler, sentetik organik bileşiklerdir. Ftalik asit esterleri, fosforik asit esterleri, klorlu parafin ve tiyoeterler yumuşatıcı olarak kullanılırlar. Bunlardan başka, polimerik reçineler (kumaron reçineleri), petrol reçineleri, fenolik reçineler sayılabilir. Alifatik ve aromatik reçineler aynı zamanda vulkanizasyon öncesi yani çığ yapışmayı arttırırlar. Bunun yanında viskoziteyi düşürürler, dolguların hızlı dağılımını sağlarlar ve düşük karıştırma sıcaklığı sağlarlar [15].

1.5.1.3 Yaşlanma önleyiciler (antioksidanlar)

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

oksijenin tesirini arttırmaları ve okside olmuş kauçuktan oluşan bir film oluştururlar. Bu tabaka, gelişigüzel istikametlerde, birbiriyle birleşen oluklardan oluşur.

Ticari antioksidanlar arilaminler, fenoller ve fenol fosfitler olarak üç ana grupta toplanırlar. Statik ve dinamik tesirlere maruz parçalarda, ozon ve yorulmaya karşı en etkili bileşikler, N-substitue p-fenilendiamin'lerdir. Bunlar, ozon çatlaklarının oluşması için gerekli kritik enerjiyi yükselterek, çatlak oluşumunu ve oluşan çatlakların ilerleme hızını yavaşlatırlar. Parafin ve mikrokristalin vakslar, ozona karşı koruyucu olarak kullanılırlar. Mikrokristalin vakslar, genelde daha etkilidirler [16].

1.5.1.4 Vulkanizasyon kimyasalları

Bir elastomerin plastik yapıdan elastik bir malzemeye çapraz bağlanma yolu ile dönüşümü vulkanizasyondur. Vulkanizasyon kimyasalları, aktivatörler, hızlandırıcılar ve vulkanizasyon ajanlarıdır.

a) Aktivatörler ;

Hızlandırıcıların aktivasyonunu gerçekleştiren yani hızlandırıcı ve kükürt arasında bağ kurulmasını sağlayan maddelere aktivatör adı verilir. Etkinlikleri, aktivatörün cinsine göre değişen bu maddelerin başında ise, metal oksitleri ve yağ asitleri gelmektedir. En çok kullanılan aktivatörler çinko oksit ve stearik asittir.

Yağ asitleri genellikle çinko oksitler ile kullanımı zorunlu aktivatörlerdir. Bir yağ asidi aktivatörünün işlevi, stearik asit gibi, çinko oksidi çözmektir. Aktivatörler, polisülfid iyonları oluşturmak için elemental kükürt halkasının açılmasına yardım etmektir ki bu da vulkanizasyon oranını arttırmakta ama vulkanizasyon etkinliği üzerine az etkisi olmaktadır. Aktivatörler çinko-hızlandırıcı-yağ asidi kompleksleri oluşturular ve bu kompleks kauçuk sülfirizasyonundan, polisülfür çaprazbağlarından di ve mono sülfid bağlarının oluşmasından ve vulkanizasyon veriminin artmasından sorumludurlar [16].

b) *Vulkanizasyon ajanları ;*

En çok kullanılanı kükürttür. Kükürt sekizli halkalı yapıda element şeklinde bulunur. 8 tane S atomu, birbirlerine belli bir enerji ile bağlıdır. Bu enerjinin üzerinde bir etki ile bu bağ kırılabilir. Kauçuğun uzun polimer zincirleri vulkanizasyon sırasında kükürt köprüleri yardımı ile bir birleriyle çapraz bağlanırlar. Vulkanizasyon için iki çeşit kükürt kullanılır: normal kükürt ve çözünmeyen kükürt.

Normal kükürt sekizli halka yapısındaki kükürttür. Sıcaklık arttıkça çözünürlüğü arttırdığı için bazen depolanma esnasında ön vulkanizasyona sebep olabilir. Yapı içinde serbest dolaşım olanağına sahip olduğu için zamanla karışımındaki homojen dağılımı bozulabilir. Çözünmez kükürt ise amorf yapıda polimer zincirlerinden oluşur. Bekleme esnasında çözünmediği için depolama esnasında ön vulkanizasyon sorunu ile karşılaşmaz ve homojen bir dağılım sağlanabilir [17].

Kükürt en iyi bilinen ve en çok kullanılan vulkanizasyon maddesi olmasına rağmen, peroksitler de bilinen çapraz bağlama maddelerinin bir başka sınıfıdır. Peroksitler bir çift bağ reaktivitesine ve hızlandırıcılara ihtiyaç duymazlar. Yardımcı maddeler olarak bilinen kimyasallar ile beraber vulkanizasyon performansını artırmak için kullanılırlar. Peroksitler tipik olarak, polimerin karbon temelinden hidrojen atomlarını kaldırarak elastomer zincirleri ile tepkimeye girer.

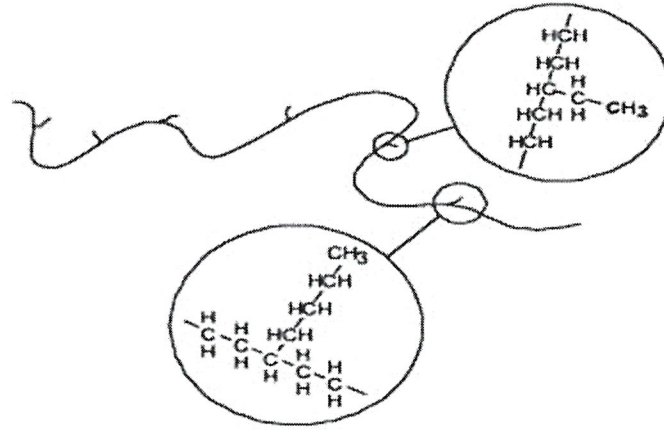
c) *Hızlandırıcılar ;*

Hızlandırıcılar, kükürt yardımıyla polimer zincirleri arasında oluşan çapraz bağlanma işlemini hızlandırmak için kullanılırlar. Hızlandırıcı ve aktivatörler aktif bir hızlandırıcı kompleksi oluştururlar. Bu kompleks de kükürt ile aktif bir sülfürizasyon ajanı oluşturur. Bu aktif ajan polimer zincirler arası çapraz bağlanmayı

sağlar. Hızlandırıcı ve diğer kimyasalların seçimi elastomerin cinsine ve istenilen performans özelliklerine bağlıdır.

1.6. VULKANİZASYON

Vulkanizasyon Şekil 1' de görüldüğü gibi uzun kauçuk zincirlerinin çapraz bağlanarak üç boyutlu elastik bir yapı oluşturması işlemidir. Bu işlem genelde kükürt yardımıyla bazen de peroksit gibi farklı bir kimyasalla da olabilir. Vulkanizasyon elastomer karışımlarının fiziksel özelliklerini iyileştiren kimyasal bir prosestir.



Şekil 1. Vulkanizasyon işlemi sonucu çapraz bağlanma noktaları[17]

Vulkanizasyon ilk defa 1839 yılında Charles Goodyear'ın, doğal kauçuğun kükürt ile reaksiyon vererek soğukta kırılğan olmayan sıcakta ise yapışkan olmayan bir maddeye dönüştüğünü keşfetmesiyle bulunmuştur. Daha sonra bu çalışmaları ilerleten Hancock 1943 yılında kükürt vulkanizasyonunun İngiltere'de patentini almıştır.

Vulkanizasyon elastomer karışımlarının fiziksel özelliklerini iyileştiren kimyasal bir prosestir fakat tüm istenilen özellikler aynı anda optimum seviyeye erişemez. Bunun için pişirici sistemi, zaman ve sıcaklık uygun şekilde seçilmelidir.

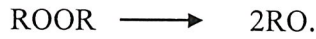
Vulkanizasyon reaksiyonu süresince hem çapraz bağ yoğunluğu hem de çapraz bağ yapısı sürekli değişir. Çapraz bağ yoğunluğu çapraz bağlı polimerin birim ağırlığındaki çapraz bağlı birimlerin mol sayısıdır. Çapraz bağ derecesi temel birimlerin toplam mol sayısındaki çapraz bağlı temel birimlerin mol sayısıdır.

Modül, çapraz bağ sayısı arttıkça artar çünkü üç boyutlu yapı uygulanan kuvvete karşı direnç sağlar. Kopma dayanımı ve yırtılma dayanımı vulkanizasyon boyunca artar [18].

1.7. PEROKSİT VULKANİZASYON REAKSİYONU MEKANİZMASI

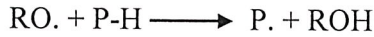
Doymuş kauçukları kükürt ve hızlandırıcı sistemi ile vulkanize etmek imkansızdır. Bu tip kauçukları vulkanize etmek için peroksitler kullanılır. Peroksitler parçalanır ve polimer zincirleri üzerinde serbest radikaller oluşur. Oluşan bu radikaller zincirleri birbirine bağlar. [19]

Adım 1: Alkoksi gruplarına homolitik parçalanma



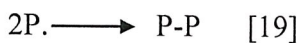
Bu reaksiyon birinci dereceden reaksiyondur. Peroksitin bozunma aşaması çapraz bağlanma hızını belirleyen aşamadır. Parçalanma hızı sadece homolitik parçalanma için gerekli enerjiye (reaksiyon sıcaklığı) bağlıdır. [19]

Adım 2: Hidrojen çıkarılması



Polimer zincirinden hidrojen eliminasyonu birinci derecede yürüyen bir reaksiyondur.

Adım 3 : Radikal birleşmesi ile çapraz bağlanma reaksiyonudur.



1.8. SİLAN BAĞLAYICILAR VE KAUCUK ENDÜSTRİSİNDE KULLANIMI

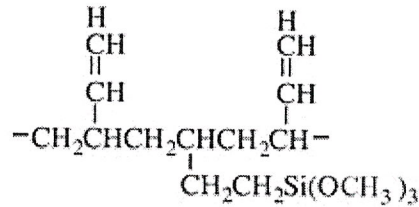
Genişleyen endüstriyel aktiviteler, kullanılan materyallerden daha üstün özellikler beklemekte. Bu çerçevede ürünün dayanıklılığının, elastik modülünün, bozulma sıcaklığının artması, düşük genleşme katsayısı ve düşük maliyet beklenmektedir.

Silan bağlayıcı ajanlar organik matriks ile mineral katkıları arasındaki adhezyonu sağlayarak kullanışlı ve son derecede önemli bir rol üstlenmektedir. Silan bağlayıcı ajanlar temel olarak mekanik özelliklere olumlu katkıları yapar ve kompozitlerin kimyasal direncini artırır.

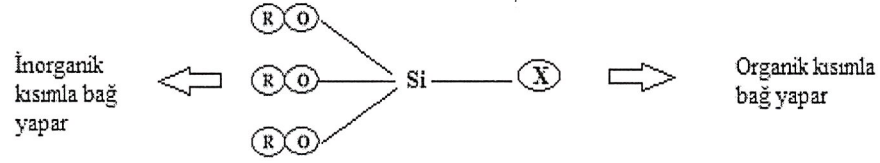
Uygun özelliklerdeki silan bağlayıcı ajanlar kauçuk yapısı ile mineral partiküller arasında kimyasal bağı sağlar. Silanların alkoksi grubu kolaylıkla silanol grupları oluştururlar ve bu inorganik partiküllerin muamele edilmesini kolaylaştırır [20].

1.8.1 Silan Bağlayıcı Ajanlar

Şekil 2' te görüldüğü gibi silan bağlayıcı ajanı içerdiği fonksiyonel gruplarla hem organik hemde inorganik maddelerle bağ yapabilen bir maddedir. Bu özelliği ile organik ve inorganik maddeler arasında arabuluculuk görevi üstlenir. Ayrıca bu özellik silanı kullanışlı bir hale getirip kompozit malzemelerin mekanik özelliklerini güçlendirici bir hal almasını sağlamaktadır. Şekil 2'de trimetoksisilil ile modifiye edilmiş polibütadienin molekül yapısı verilmiştir.



Şekil 2. Trimetoksisilil ile modifiye edilmiş polibütadien



Şekil 3. Silanın organik ve inorganik kısımlarla bağ yapması

Şekil 3'te görüldüğü üzere fonksiyonel grup tarafı metoksi veya etoksi grubu olabilir ve cam, metal, silika gibi maddelerle bağ kurabilir. X ile gösterilen inorganik tarafı vinil, epoksi, amino grubu, metakriloksi grubu olabilir ve organik maddelerle örneğin sentetik reçineyle bağ kurabilirler.

Silan bağlayıcı ajanın en etkili kullanma yöntemi ilk önce inorganik materyallerle etkileşime sokup daha sonra organik materyallerle karıştırmaktır. Silan termoplastik reçinelerin yüksek polariteye sahip olanlarında oldukça etkilidir. Silan bağlayıcı ajanlar ısı ile vulkanize olabilen reçinelerde yapıyı da güçlendirirler.

Silan bağlayıcı ajani suyla reaksiyona girer hidroliz olur ve silanol gruplarını oluşturur. Bunun yanında da oligomer grupları oluşturur. Silanol oligomerleri hidrojen bağları ile inorganik madde yüzeylerine bağlanır.

Alkoksi oligomer molekülleri organik fonksiyonel gruplar ile birlikte alkoksi grupları içerdiği için silanlardan daha fonksiyoneldir ve oligomerik bağlayıcı ajan olarak reçinelerin modifikasyonunda yada molekül yüzeyini kaplamada kullanılabilirler.

Alkoksi silanlar yapısında metil grupları, uzun zincirli alkil grupları, fenil ve diğer organik grupları içeren silanlardır. Silan genel olarak sulu çözelti halinde kullanılır. Silan hidroliz olabilen inorganik materyallerle reaksiyona girebilen alkoksi grupları içerir. Bu gruplar hidroliz olduğunda hidroksil grupları ile bağ yaparlar ve inorganik materyalin yüzeyine tutunurlar. Hidroliz olabilen alkoksi grupları metoksi ve etoksi grupları içerir. Metoksi ve etoksi grupları farklı hidrolitik özelliklere sahiptirler ve farklı uygulamalarda kullanılırlar [20].

Tablo 1' de görüldüğü gibi içerdiği organik fonksiyonel gruplara göre reçinelerle kullanımı oldukça verimli olan silanlar mevcuttur.

Tablo 1. Başlıca silan türleri ve kullanım alanları

SİLAN	KULLANIM ALANI
Akriloksi	Polyester, EPDM
Amino	Polistiren, PVC, nylon
Merkapto	EPDM, polisülfid
Sülfid	Sülfürle çapraz bağlanmış EPDM
İzosiyanat	Üretan

1.8.1.1. Silan çözeltisinin hazırlanması

Silan derişimi yaklaşık olarak 0.1-2% olmalıdır ve su veya su-alkol karışımı ile hazırlanmalıdır. Hazırlanmak istenen çözelti için silan kolayca erimezse pH üzerinde değişiklik yapılmalıdır. pH düzenlemesi asetik asit ile yapılır ve 4 ile 5,5 arasında olması sağlanır. pH'ın düzenlenmesi hidrolizi kolaylaştırır ve çözelti içinde oluşan silanol grupların stabilize olmasını sağlar.

Çözelti hazırlanırken silan damla damla ve kademeli olarak eklenmelidir. Eğer silanın tamamı tek seferde eklenirse koloidal partiküllerin zayıf dispersiyonu gibi problemler gözlenebilir. Çözelti berrak bir hal aldığı zaman hidrolizin tamamlandığı anlaşılır. Çözelti içerisindeki çözünmeyen kısımları ve safsızlıkları ayırmak amacıyla filtreleme uygulanır [21].

Kuru metotta silan, dolgu malzemesine eklenir ve eşit olarak dispers olması için kütlece %1 oranında su ile birlikte bir karıştırıcıya konulur. Karıştırıldıktan sonra yaklaşık olarak 8 saat kadar 70 °C' de kapalı konteynırlarda havayla temas etmeyecek şekilde tutulur. Silanın etkisini açığa çıkarma bu metotta zor olsada endüstride oldukça geniş olarak bu yöntem kullanılmaktadır. Endüstriyel

uygulamalarda büyük miktarlarda dolgu malzemesi kullanıldığı için kısa zamanda sonuca ulaşmak için bu yöntem kullanılır.

Islak metotta dolgu malzemesi silan çözeltisi içine atılır. Alkil silanlar, özellikle uzun zincirli alkil silanlar ve floro alkil silanlar oldukça hidrofobik olduklarından bu işlemi kolaylaştırmak için su-asetik asit çözeltisi kullanılır. Alkoksil silanlar böylece su-asetik çözeltisi ile pH'ı ayarlanmış ortamlarda muamele edilir [21].

1.8.2. Silan Bağlayıcıların Kullanım Alanları

Silan bağlayıcı ajan, yüksek kalitede, gelişmiş, fonksiyonel materyaller üretiminde çok önemli bir role sahiptir. Bu sebeple birçok üretim alanında kullanılmakta ve günlük, modern hayatı kolaylaştırmada oldukça faydalıdır. Silanlar kimya, elektrik elektronik, otomotiv, enerji ve yapı inşaat endüstrisinde kullanılmaktadırlar. Silan bağlayıcı ajanlar yapıştırıcı ve boya üretiminde kullanılır. Bu ürünlerin adhezyon kuvvetini arttırarak inorganik yüzeylere tutunmalarını kolaylaştırır. Ayrıca silanlar gerekli alanlarda daha şeffaf bir yapı oluşturmada ve kimyasalların karışma ve yoğrulma gibi işlemlerinde viskozitelerinin düşürülmelerinde de kullanılabilir .

Silanlar yarı iletken enkapsülantların güvenilirliğinin arttırılmasında ve düz panel tipi monitörlerin, ekranların üretiminde kullanılırlar. Dispersibilitiyi arttırırlar. Silan silika katkılı araç lastikleri üretiminde ve yeni gelişmiş lastiklerin üretim araştırmalarında kullanılır.

Yüksek moleküler kütleli kauçuk ve silika araç parçaları üretiminde kullanılır. Bunun yanı sıra hava koşullarına karşı yüksek dayanıma sahip araç boyalarının üretiminde de kullanılırlar. Enkapsüle reçinelerden güneş panelleri yapımında ve rüzgar gücünün kullanıldığı sistemlerinde hibrid malzemeler üretiminde kullanılırlar. Duvar, köprü ve diğer yapıların dayanıklılığının arttırılması için yapı malzemesi içerisine karıştırılır. Çimento gibi yapı malzemeleri içinde inorganik ve organik kısımları birbirine daha güçlü bağlayarak yapının ömrünü ve sağlamlığını arttırırlar [21].

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Kauçuklar birçok endüstriyel uygulamada yaygın olarak kullanılan malzemelerdir. Kauçuk türü malzemeler, fiziksel, kimyasal ve teknolojik özellikleriyle artık vazgeçilmez bir mühendislik malzemesi olmuştur.

Chen ve ark. [22], dört çeşit silan bağlayıcı ajanın EPDM kauçuğu ve stiren kauçuğu karışımı üzerindeki mekanik ve ısıl özelliklere etkisi üzerinde çalışmışlardır. ACS ve VIS' in çapraz bağlanma yoğunluğunu arttırdığını ve bunun sonucunda yüksek gerilme direnci, elastik modülü ve ısıl kararlılık kazandığını görmüşlerdir. Ancak diğer silanlara göre düşük uzama ve kopma belirtmişlerdir.

Yongbao ve ark. [23], farklı çeşit ve miktarlardaki silan bağlayıcı ajanının, vulkanize kauçuğun mikrodalga absorplama alanındaki mekanik özelliklerine etkisi incelemiştir. Bu çalışma sonunda kauçuğun mikrodalgaya maruz kalan bölgesindeki gerilme direncinin eklenen dolgu maddeleri ile birlikte artacağı belirtilmiştir.

Arencon ve ark. [24] silanla muamele edilmiş cam tanecikleri ile muamele edilmemiş cam taneciklerinin EPDM kauçuğuna karıştırılması sonucu EPDM kauçuğunun kırılma davranışını incelemiştir. Deneysel verilerle Young modülü ve gerilme direnci ölçülmüştür. Cam tanecikleri ve EPDM matriksi arasında silan sayesinde iyi bir bağlanma gözlemlediklerini belirtmişlerdir.

Morsheidan ve ark. [25] polietilenin (PE) yapısal özelliklerini geliştirmek için silan kullanarak çapraz bağlama yapmışlardır. Düşük yoğunluklu (LDPE), lineer düşük yoğunluklu (LLDPE) ve yüksek yoğunluklu (HDPE) kıyaslanmıştır. Hepsinde aynı miktarda silan (viniltrimetoksisilan) kullanılmıştır. Çalışma sonucunda LLDPE' de daha etkin sonuç elde edildiği belirtilmiştir.

Ismail ve ark. [26] bir çeşit silan olan bis [3-trietoksisilpropil]tetrasülfid]' in EPDM kauçuğu/mika kompoziti üzerindeki etkisi çalışılmıştır. Gerilme ve ısıl özelliklerin yanı sıra kırılma yüzeylerinede bakılmıştır. t90 ve scorch zamanının kısaldığı gözlenmiştir. Gerilme özellikleri ve modülü, %100 uzama ve %300 uzama parametreleri artmış ve optimum dolgu malzemesinin kauçuğun kütlece % 50' si

oranında olması gerektiği bulunmuştur. Ek olarak ısı kararlılığın artan dolgu maddesi oranıyla güçlendiği bulunmuştur. Sonuç olarak silanın kompoziti daha sağlam bağlarla oluşturduğu termal ve mekanik özelliklerinin geliştirdiği bulunmuştur.

Wang ve ark. [27] tarafından yapılan çalışma ile silanın çapraz bağlanması ve PP/EPDM kopolimer elastomerinin yanmaya karşı direncini alev geciktiriciliğini incelemiştir. Çalışma sonucunda yanma direnci, mekanik özellikler ve ısı bozunmaya karşı davranışın silan etkisi ile ilerlediği görülmüştür.

Silan bağlayıcı ajanı içerdiği fonksiyonel gruplarla hem organik hemde inorganik maddelerle bağ yapabilen bir maddedir. Bu özelliğiyle organik ve inorganikler arasında arabuluculuk görevi üstlenebilir. Silan kompozit malzemelerin mekanik özelliklerini güçlendirici bir hal almasını sağlamaktadır. Silan bağlayıcı ajanı suyla reaksiyona girer ve hidroliz olur, silanol grupları oluşturur, oligomerleri oluşturur. Silanol oligomerleri sonra hidrojen bağları ile inorganik madde yüzeylerine bağlanır.

Silan termoplastik reçinelerde yüksek polariteye sahip olanlarda oldukça etkilidir. Alkoksil silanlar yapısında metil grupları, uzun zincirli alkil grupları, fenil ve diğer organik grupları içeren silanlardır. Silan bağlayıcı ajanın en etkili kullanma yöntemi ilk önce inorganik materyallerle etkileşime sokup daha sonra organik materyallerle etkileşmektedir [28].

3. ÇALIŞMANIN AMACI

Bu çalışmanın amacı trimetoksisilil ile modifiye edilmiş polibütadien (TMSMPB) katkısının EPDM kopolimerinin mekanik ve ısıl özellikleri üzerindeki etkisinin incelenmesidir.

4. MATERYAL ve YÖNTEM

4.1 MATERYAL

Trimetoksisilil ile modifiye edilmiş polibütadien katkısı içeren EPDM kauçuğu üretmek için kullanılacak olan malzemeler Tablo 2' de EPDM miktarı baz alınarak phr (parts per hundred) yani 100 birim EPDM için gerekli olan diğer malzemelerin kütlece yüzdelere belirecek şekilde verilmiştir.

Tablo 2. Kauçuk hamurunda kullanılan malzemeler

Malzemeler	Miktar (phr)
Keltan 9650Q (EPDM)	100
Karbon Siyahı (N330)	100
Çinko Oksit	5
Mineral Yağ	82
Stearik Asit	1.5
TAC 50	2
Peroksit	7
Trimetoksisilil ile modifiye edilmiş polibütadien	Kütlece % 0,%1,%3,%6

Bu çalışmada karbon siyahı dolgu malzemesi olarak kullanılmıştır. Kauçuklara kuru toz halinde katılan çok küçük tane boyutlu maddeler, ya güçlendirici (reinforcing agent) ya da dolgu maddeleri(filller) olarak tanımlanır. Bu maddeler kauçuğun mukavemetinin artırılması, işlenebilme özelliklerinin geliştirilmesi, ekonomik karışımlar oluşturması ve renklendirebilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Dolgu maddeleri, doğal kauçuğun mastikasyonu yapılarak, bu maddeleri bünyesine alabileceği anlaşıldıktan sonra kullanılmaya başlanmıştır. Güçlendirici türde olanlar, kauçuğun fiziksel ve mekanik özelliklerinde, olumlu etkiler yaparken, dolgu maddesi türünde olanlar genellikle formülasyonu ucuzlatmakta ve bazı proses işlemlerinde iyileştirici özellikler sağlamaktadır.

Çinko oksit ve stearik asit vulkanizasyon için hızlandırıcı (akseleratör) olarak kullanılmaktadır. Vulkanizasyon işlemini hızlandıran ve fiziksel özelliklere önemli ölçüde etki eden bu maddeler, işlevlerini tam olarak yerine getirebilmeleri için, ilave katkılara gereksinim duyarlar.

Mineral yağ yumuşatıcı olarak kullanılmaktadır. Yumuşatıcılar, kauçuk sanayinde, dolgu maddeleri ile birlikte, bir karışımın iskeletini oluşturur. Dolgu maddelerinden sonra en çok kullanılan malzemelerdir. Yumuşatıcılar, polimer ve dolgu maddelerini ıslatarak karıştırma sırasında meydana gelen sürtünmeleri azaltır. Bu şekilde mekanik aşınmalar azaltılmış olur. Karışımın akışkanlığını arttırarak, işlenmesini kolaylaştırır.

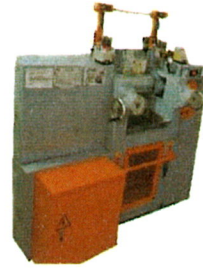
Peroksitli çapraz bağlayıcılar genelde R – O – O - R yapısındadır. Burada R bir hidrokarbon grubudur. Peroksitle yapılan çapraz bağlanma işlemi neticesinde ısıya daha dayanıklı ve düşük kalıcı deformasyon değerlerine sahip malzeme üretilir.

4.2.YÖNTEM

Bu çalışmada malzeme üretimi için kullanılan makinalar Şekil 4, Şekil 5 ve Şekil 6'da verildiği üzere kneader tipi kapalı karıştırıcı, açık karıştırıcı (two roll mill) ve hidrolik prestir. Söz konusu ekipman laboratuvarımızda mevcuttur. Çalışmada uygulanan metod kapsamında, Tablo 2' de verilen reçete uyarınca gereken malzemeler kapalı karıştırıcıya (kneader tipi) konulmuş ve bu işlem sonucunda homojen bir karışım elde edilmiştir. Elde edilen karışım mile alınıp burada şekillendirilmiştir. Uygun şekli alan kauçuk karışımı vulkanize olabilmesi için plakalar arasında olmak üzere pres makinasına konulmuştur. Vulkanizasyon işlemi için pres cihazında 5 dk süreyle 180 °C sıcaklıkta 10 MPa basınçta tutulmuştur. Böylelikle vulkanize olmuş , silan bağlayıcı içeren EPDM kompoziti elde edilmiştir.



Şekil 4. Kneader tipi kapalı karıştırıcı



Şekil 5. Two roll mill



Şekil 6. Hidrolik pres

Elde edilen vulkanize EPDM' nin mekanik, ısıl, dinamik mekanik, reolojik özelliklerini test etmek için analizler yapılmıştır. Bu analizler için çekme cihazı, DMA, DSC, TGA, DTA, FTIR, MDR tipi reometre, bunun yanında çapraz bağlanma oranının anlaşılması için soxhlet ekstraksiyon cihazı kullanılmıştır.

Elde edilen EPDM kauçuğunun çapraz bağlanma yüzdesini tayin etmek amacıyla CEM MARS MD5102 mikrodalga cihazı ve klasik Soxhlet ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. Hazırlanan 0.5 gramlık numuneler mikrodalga cihazında 65 °C sıcaklıkta 5 saat boyunca ayrı ayrı kaplarda 50' şer ml klorobenzen içerisinde bekletilmiştir. 5 saat sonunda ekstraksiyon öncesi ve sonrası kütle farkı hesaplanıp buradan çapraz bağlanma yüzdesi bulunmuştur. Soxhlet ekstraksiyon cihazında ise 8 saat süre ile 0.5 gramlık numuneler 50'şer ml hekzan içerisinde bekletilmiştir. Aynı şekilde ekstraksiyon sonucu tartılan numunelerin ilk kütleleri arasındaki fark bulunup çapraz bağlanma yüzdesine geçilmiştir.

Sıkışma eğilimi analizi için 19 mm boyunda olacak şekilde kalıpta vulkanize edilen EPDM kauçuklar hidrolik pres arasında 14 mm boyuna kadar sıkıştırılıp 8 saat boyunca beklenmiştir.

Elde edilen TMSMPB katkılı EPDM kauçuklara 50 mm/dk hızında kopana kadar SHIMADZU AGS-X cihazında her bir silan içeriği için 5' er numuneye çekme testleri uygulanmıştır.

DMA analizi için numuneler Perkin Elmer Pyris Diamond dinamik mekanik analiz cihazında, bükme deney modunda, 1Hz frekans aralığında, -75 °C ile 0 °C sıcaklık aralığında ve 5 °C/dk ısıtma hızında analiz edilmiştir.

DSC analizi için Perkin Elmer Diamond diferansiyel taramalı kalorimetre cihazında, azot ortamında, 10 °C /dk ısıtma hızında ve -100 °C ile 0 °C sıcaklık aralığında analiz edilmiştir.

TGA analizi için numuneler Perkin Elmer Pyris 1 Termogravimetrik analiz cihazında azot ortamında, 10 °C /dk ısıtma hızında, 0 °C ile 400 °C sıcaklık aralığında analiz edilmiştir.

Elde edilen TMSMPB katkılı EPDM kompozitinin molekül yapı ve etkileşimlerini incelemek amacıyla PERKİN ELMER Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrometre kullanılmıştır.

Reolojik özelliklerin analizi için numunelere Mersin'de yerleşik Solar Kauçuk A.Ş. bünyesinde bulunan MZ 4010 B marka MDR Reometresi (Jiangsu Mingzhu Testing Machinery Co., Ltd.) ile reolojik testler yapılmıştır.

SEM analizi için MEİTAM bünyesinde bulunan Zeiss Supra 55 SE-SEM cihazı kullanılmıştır.

5. BULGULAR ve TARTIŞMA

5.1. MİKRODALGA EKSTRAKSİYONU VE SOXHLET EKSTRAKSİYONU SONUÇLARI

Ekstraksiyon işlemleri sonucunda kurutulan numuneler tartılmıştır. İlk kütleleri ve son kütleleri arasındaki fark çapraz bağlanmamış kısma karşılık gelmektedir. Tablo 3' deki verilere dayanarak silan içeriği arttıkça EPDM kauçuğunun çapraz bağlanma oranında arttığı görülmektedir.

Tablo 3. Mikrodalga ile ekstraksiyon ve Soxhlet ekstraksiyonu ile çapraz bağlanma yüzdesi tayini sonuçları

Numune	Mikrodalga ekstraksiyonu ile çapraz bağlanma yüzdesi	Soxhlet ekstraksiyonu ile çapraz bağlanma yüzdesi
TMSMPB % 0	%71.5	% 69.9
TMSMPB % 3	%72.2	% 70.8
TMSMPB % 6	%72.4	% 74.4

5.2. SIKIŞMA EĞİLİMİ (COMPRESSION SET) ANALİZİ

8 saat boyunca hidrolik preste tutulan, farklı miktarda silan içeren numunelerin boyları Tablo 4' te verilmiştir. Bu sonuçlara göre silan içeriği arttıkça EPDM kauçuğunun yapısal mukavemet kazandığı, sert bir malzemeye dönüştüğü görülmüştür. 8 saat sonunda son boyları ölçülen kauçukların silan içerikleri arttıkça boylarındaki kılalmanın azaldığı gözlenmiştir. % CS bulunurken Denklem 1' den faydalanılmıştır.

$$\%CS = (h_0 - h_2) / (h_0 - h_1) * 100 \dots\dots\dots(1)$$

Tablo 4.Sıkışma eğilimi (Compression set) analizi sonuçları

Numune	İlk boy (h_0 , mm)	Sıkıştırma boyu (h_1 , mm)	Son boy (h_2 , mm)	% CS
TMSMPB %0	19	14	16,6	48
TMSMPB %1	19	14	17,4	32
TMSMPB %3	19	14	17,5	30
TMSMPB %6	19	14	17,7	26

5.3. SHORE A SERTLİK TESTİ SONUÇLARI

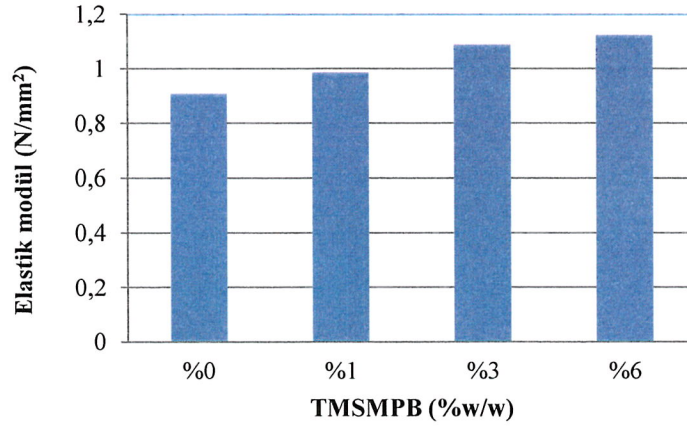
Sabit stant üzerinde belli kuvvet ile numuneye batırılan iğnenin derinliği ölçülerek numunenin göreceli sertlik derecesinin tayini yapılır. Ucun gerisinde bulunan yay numunenin sertliğine göre gerilir ve yayın gerilmesine bağlı olarak numunenin sertliği belirlenir. Shore A değerlerinin silan içeriği ile arttığı ancak %1 ve %3 içerikli numunelerde net bir farkın olmadığı Tablo 5'te gözlenmiştir.

Tablo 5. Sertlik testi sonuçları

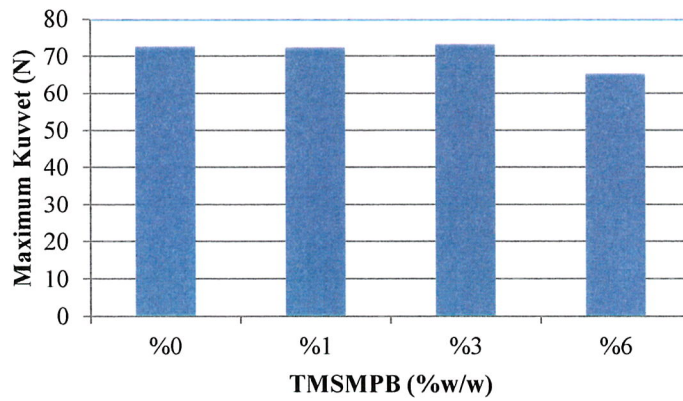
Numune	Sertlik (Shore A)
TMSMPB %0	38
TMSMPB %1	46
TMSMPB %3	46
TMSMPB %6	47,5

5.4. ÇEKME- KOPMA TEST SONUÇLARI

Uygulanan çekme kuvveti sonucu kopan numunelerin ortalama elastik modül, maksimum kuvvet, maksimum gerilme, maksimum uzama ve enerji değerleri ölçülmüştür. Şekil 7'de EPDM kauçuğunun silan içeriği arttıkça yapısal mukavemet kazandığı, sertleştiği ve buna bağlı olarak uzama miktarının yüksek silan içerikli numunelerde azalacağı görülmüştür.



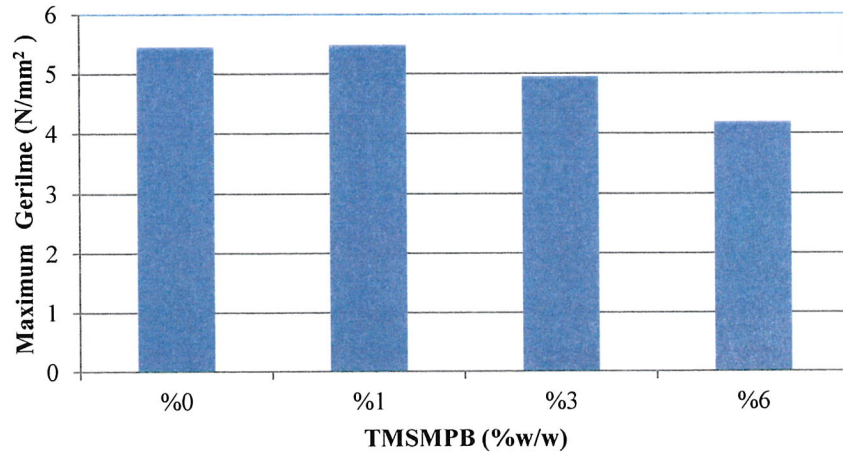
Şekil 7. Elastik modül değerleri değişimi



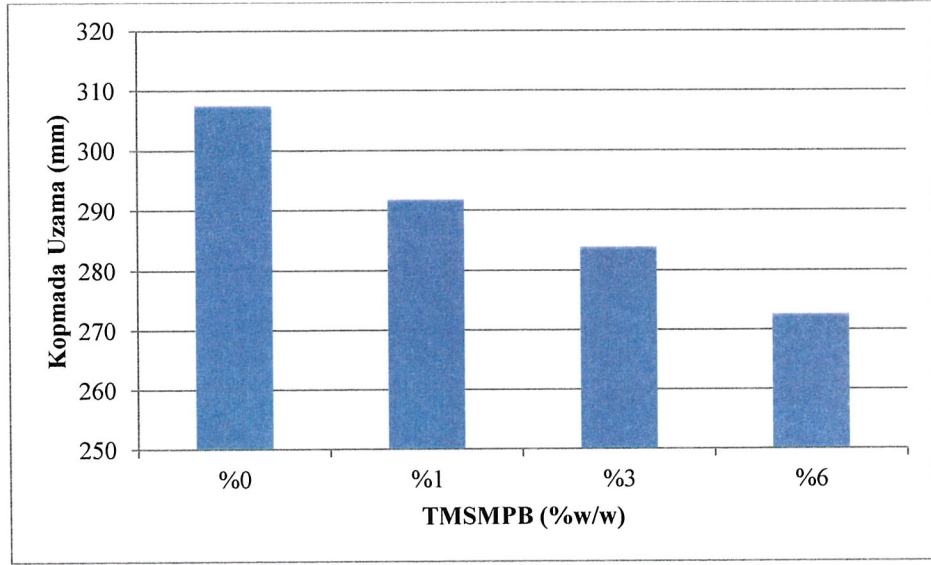
Şekil 8. Kopmada maksimum kuvvet değerleri

Elde edilen TMSMPB katkılı EPDM kauçuklara 50 mm/dk hızında kopana kadar çekme kuvveti uygulanmıştır. Şekil 8'de TMSMPB içeriğı arttıkça kauçuk malzeme sertleşip uzama miktarı azalmıştır ve kopması için gerekli maksimum kuvvetin % 6 TMSMPB içeriğı için azaldığı görülmüştür.

Bir kuvvetin etki ettiği kesitte birim alana düşen kuvvete gerilme adı verilir. TMSMPB içeriğı kauçukların bağ kuvvetinin artmasına ve esnekliğın azalmasına sebep olmuştur. Buna bağlı olarak Şekil 9'da görüldüğü üzere kopmada maksimum gerilme değerleri azalmıştır.



Şekil 9. Kopmada maksimum gerilme değerleri

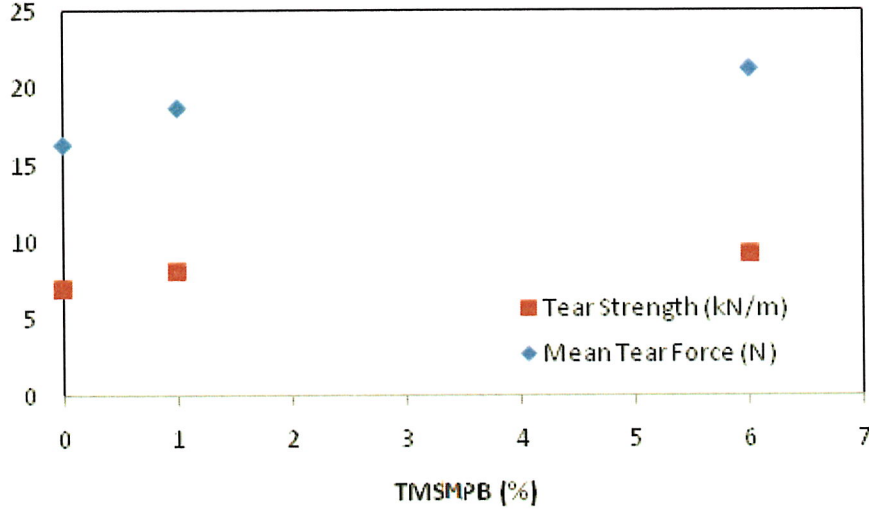


Şekil 10. Kopmada uzama değerlerinin silan oranı ile değişimi

TMSMPB içeren EPDM' nin çapraz bağ yoğunluğu artmış ve bağları daha rijid bir yapıya büründüğü için uygulanan çekme kuvvetine karşı uzama miktarı azaldığı Şekil 10' da görülmüştür.

5.5. YIRTIILMA TEST SONUÇLARI

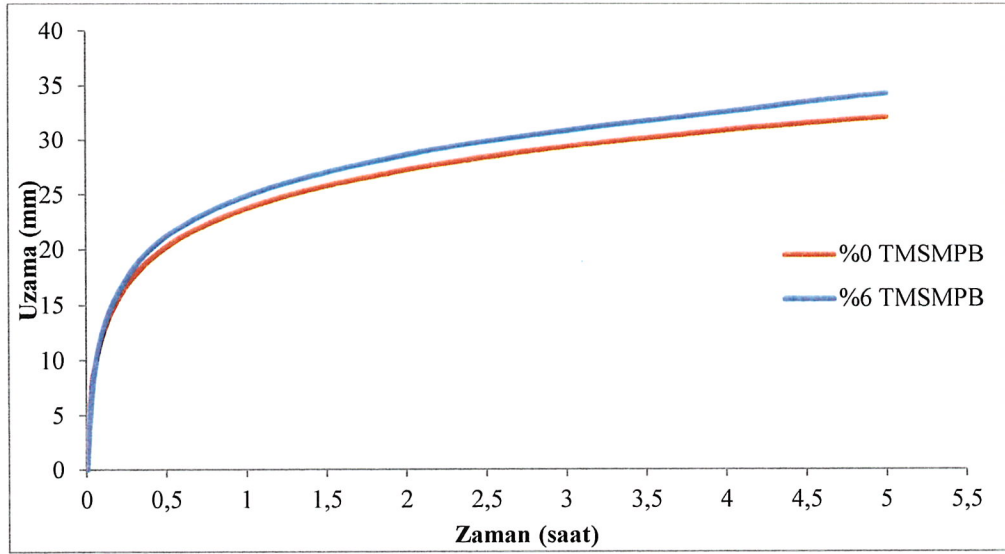
Yırtılma test sonuçları Şekil 11'de verilmektedir. Yırtılma mukavemeti ve Yırtılma kuvveti TMSMPD içeriği ile orantılı olarak artmıştır.



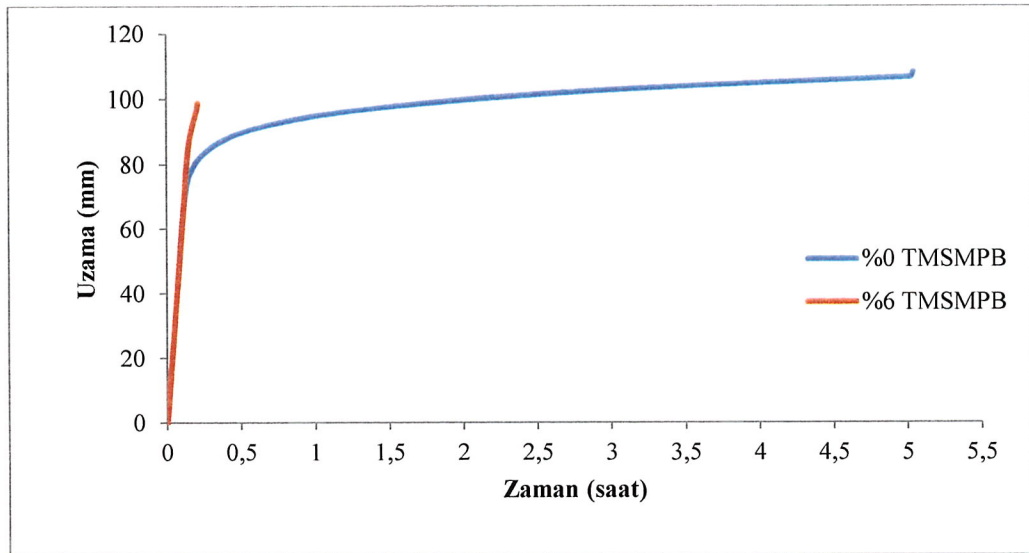
Şekil 11. Yırtılma test sonuçları

5.6. SÜRÜNME (CREEP) TEST SONUÇLARI

5 saat süre boyunca 30 N' luk kuvvet ile çekilen numunelerin bu kuvvete dayandığı Şekil 12'de görülmüştür. Ancak Şekil 13' te görüldüğü üzere 50 N kuvvet altında %6 TMSMPB içeriğine sahip numunenin sertliğinin artması ve buna bağlı olarak elastik yapısını kaybetmesi sonucu kopma gerçekleşmiştir.



Şekil 12. 30 N kuvvet altında numunelerin zamana karşı uzama değerleri

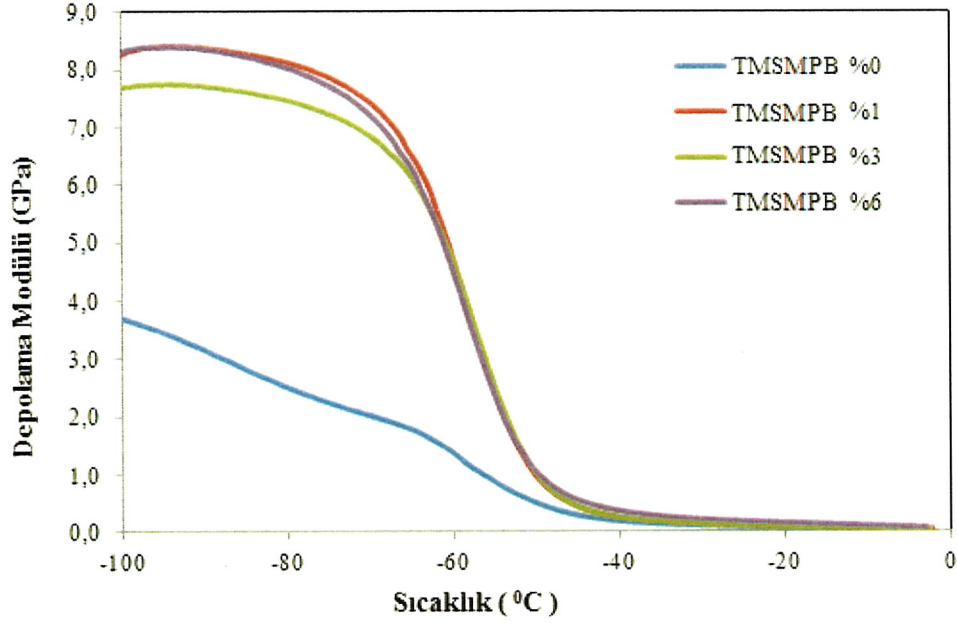


Şekil 13. 50 N kuvvet altında numunelerin zamana karşı uzama değerleri

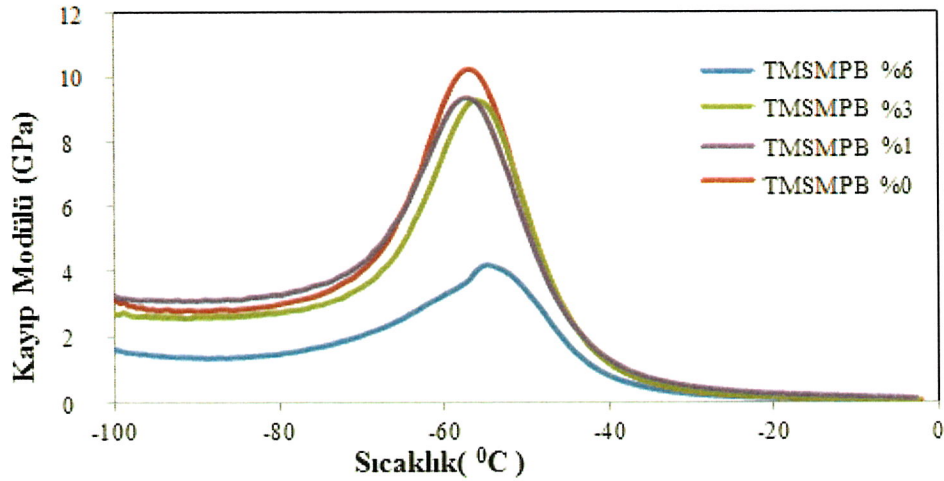
5.7. DMA TEST SONUÇLARI

Depolama Modülü (E') (elastik gerilimin gerinime oranı) bir malzemenin enerjiyi elastik olarak saklayabilmesini temsil eder. Şekil 14' te görüldüğü üzere $E'(G')$ depolama modülü (storage modulus) artan kütlece TMSMPB içeriği ile artmıştır. $-100^{\circ}C$ ' de %6 TMSMPB değeri 8 GPa'dan daha yüksektir. $-40^{\circ}C$ ' de

depolama modülü düşüş göstermiştir. Bunun nedeni camsı geçiş sıcaklığının üstüne çıkılmış olmasıdır.

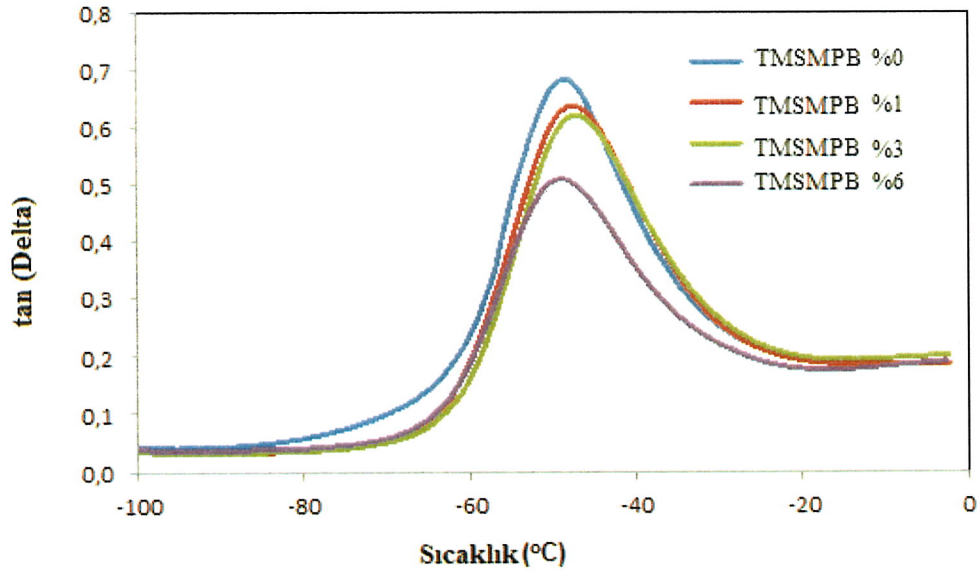


Şekil 14. TMSMPB içeriklerine göre EPDM kauçuğunun sıcaklığa karşı E'(G') değerleri grafiği



Şekil 15. Sıcaklığa karşı kayıp modülü değerleri grafiği

Şekil 15' te sıcaklığa karşı farklı silan içerikli numunelerin kayıp modülü değerleri verilmiştir.

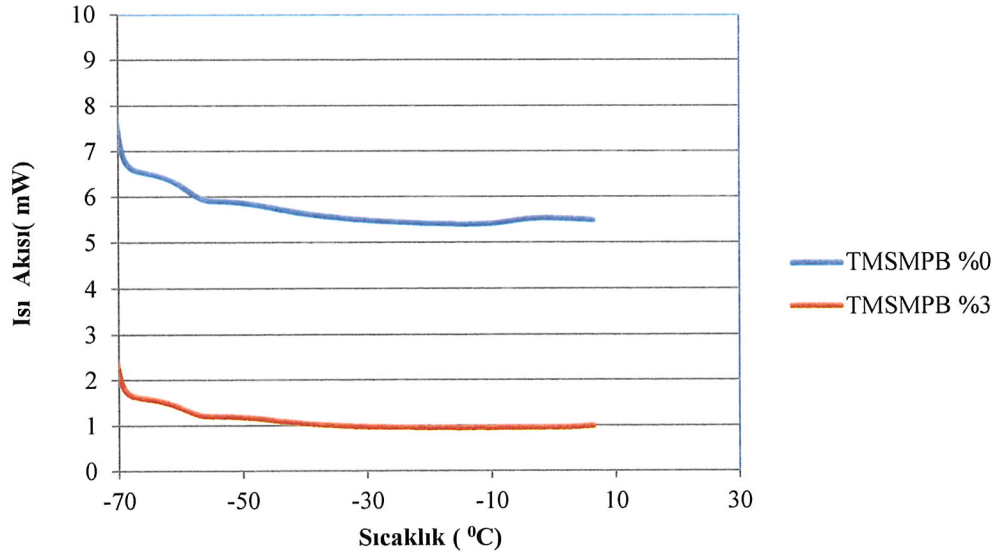


Şekil 16. Sıcaklığa karşı tan(Delta) değerlerinin değişimi

Şekil 16'da farklı silan içerikli numunelerin sıcaklığa karşı tan (Delta) değerleri grafiği verilmiştir.

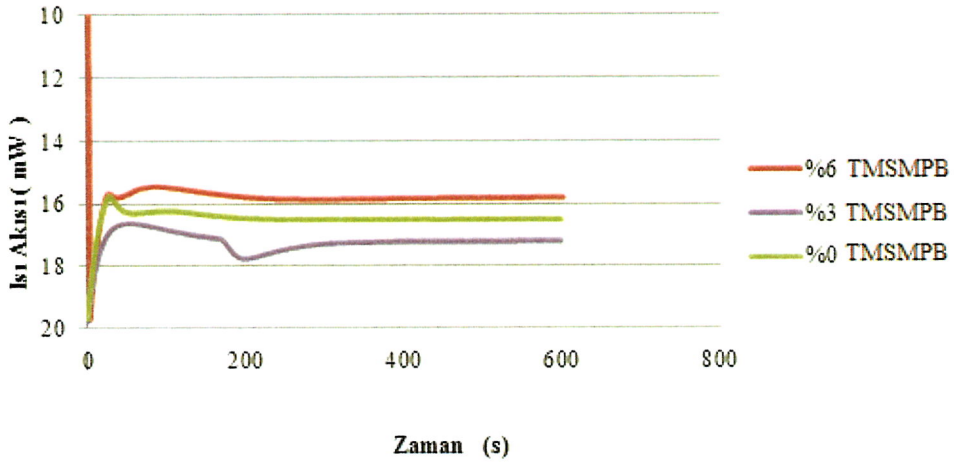
5.8. DSC ANALİZ SONUÇLARI

Diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı (DSC); numune ısıtılırken, soğutulurken veya sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan veya salınan enerji miktarını ölçer. Şekil 17' de, TMSMPB' nin bağları kuvvetlendirmesi sonucunda analiz sırasında ortama enerji salınımının TMSMPB içeriği arttıkça azaldığı görülmüştür. TMSMPB katkısı olmayan EPDM numunesinin camı geçiş sıcaklığının $-58,6^{\circ}\text{C}$, %3 TMSMPB katkısı içeren numunenin camı geçiş sıcaklığının $-59,8^{\circ}\text{C}$ olduğu bulunmuştur.



Şekil 17. Sıcaklığa karşı ısı akısı grafiği

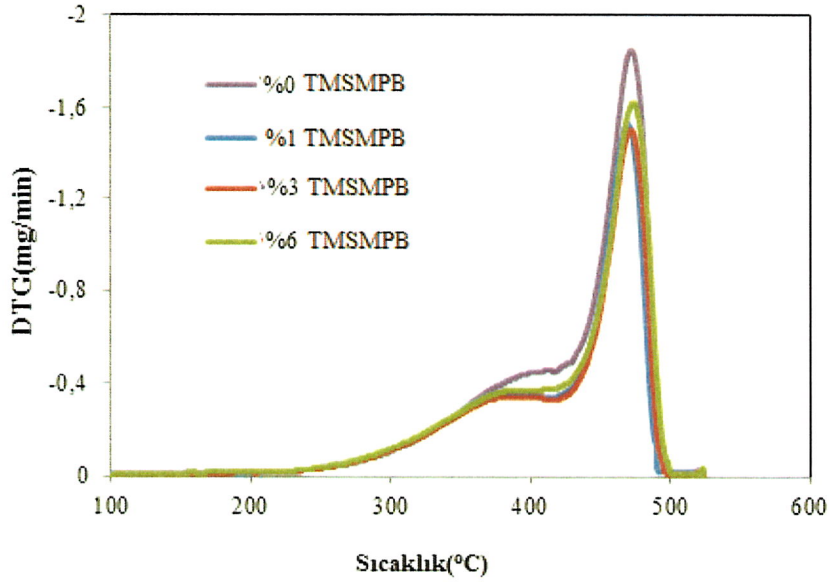
Şekil 18' de görüldüğü üzere 300 saniyede vulkanizasyon tamamlanmıştır. 3 farklı oranda farklı şekillerde ekzotermik pik görülmüştür.



Şekil 18. İzotermal şartlarda TMSMPB içeriklerine göre EPDM kauçuğunun zamana karşı ısı akısı değerleri grafiği

5.9. TGA ANALİZ SONUÇLARI

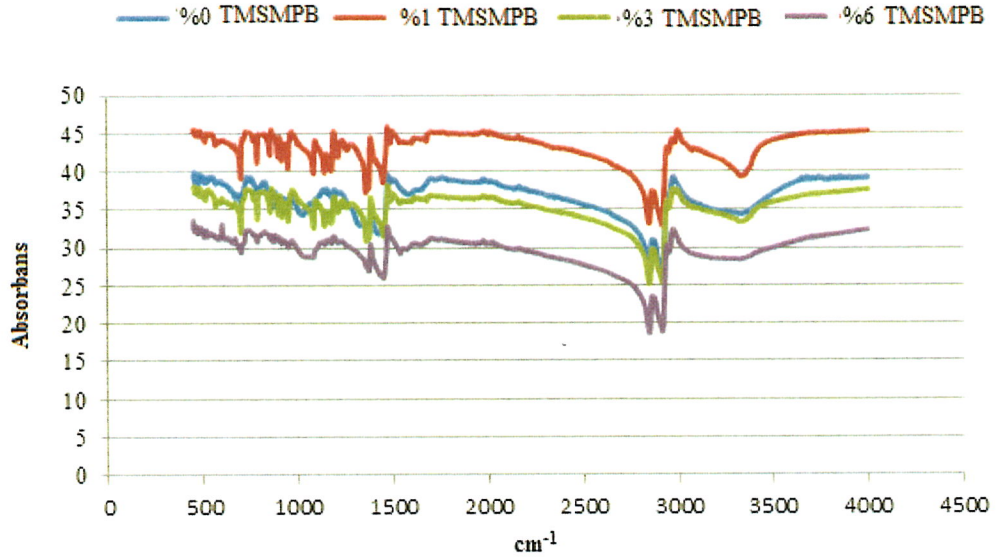
Termogravimetri, genel olarak malzemelerde sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak meydana gelen kütle kaybı ve/veya kazanımlarının belirlenmesinde kullanılır. Sıcaklığın fonksiyonu olarak malzemenin kütlesindeki değişim ve bu değişimin yayıldığı aralık malzemenin termal kararlılığının göstergesidir. Şekil 19' da görüldüğü üzere TMSMBP içeriği arttıkça kütle kaybı hızı azalmıştır.



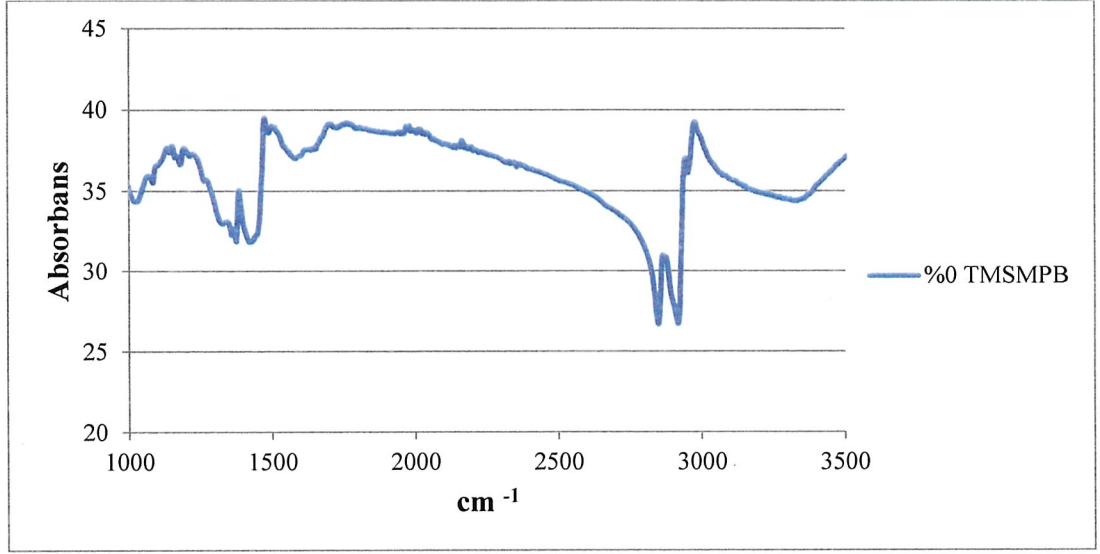
Şekil 19. TMSMPB içeriklerine göre EPDM kauçuğunun sıcaklığa karşı DTG değerleri grafiği

5.10. FTIR ANALİZ SONUÇLARI

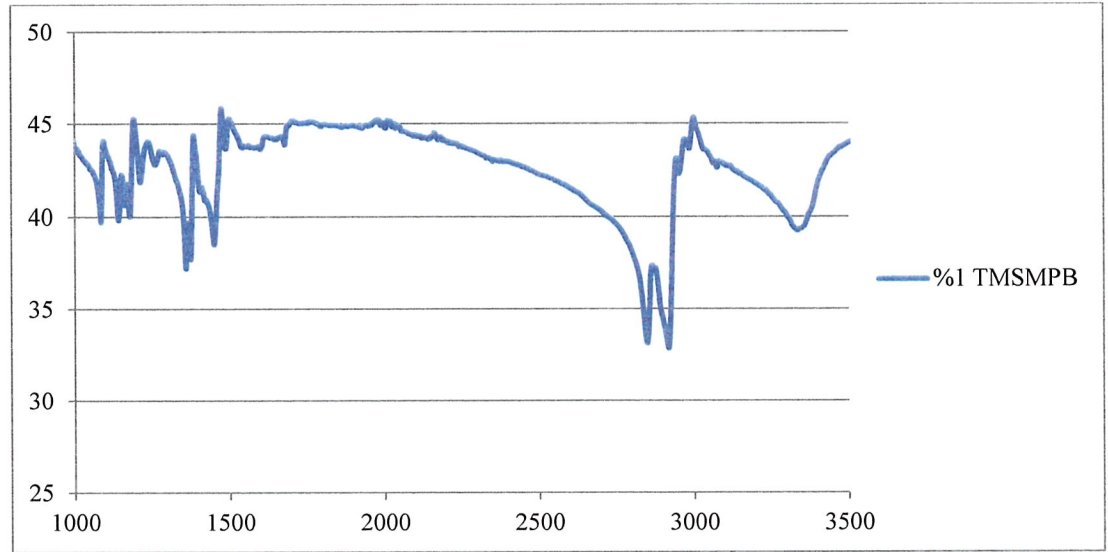
%0 , %1, %3 ve %6 TMSMPB içeren EPDM kompozitlerinin 625-3500 cm^{-1} dalga boyunda FTIR analizleri sonuçları Şekil 20, Şekil 21, Şekil 22 ve Şekil 23'te verilmiştir. Kompozitlerin analizi sonucunda 1160 ve 2968 pikleri belirlenmiştir. 2968 piki Si-CH₃ bağı varlığından dolayı C-H bağı olduğunu göstermektedir. 1160 piki ise -CH₂X yapısının silikadan dolayı varlığını gösterir. Bu piklerin varlığı TMSMPB içerisindeki silisyumun yapıya bu noktalardan katıldığını göstermektedir.



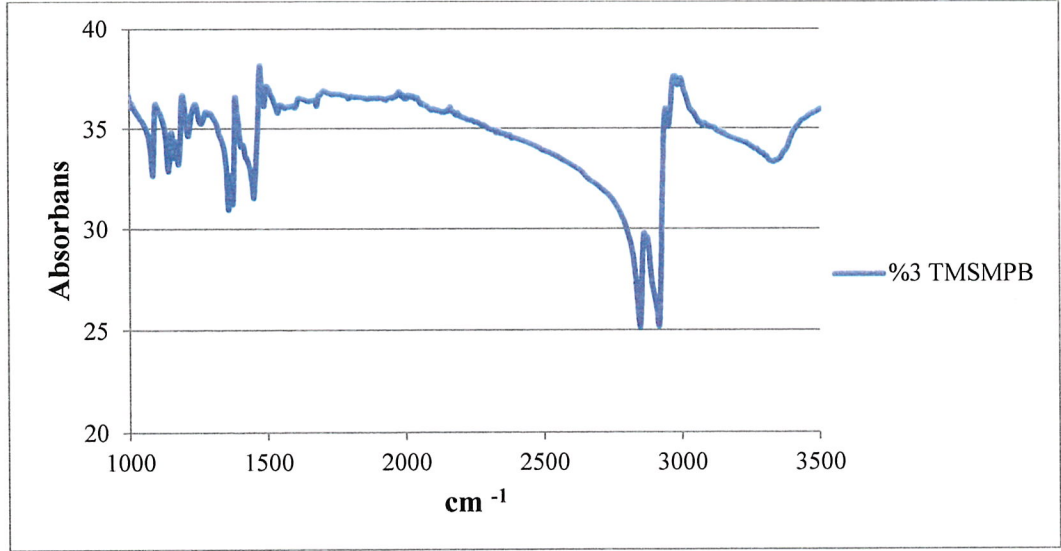
Şekil 20. %0 TMSMPB, %1 TMSMPB, %3 TMSMPB, %6 TMSMPB içeren EPDM kauçuklarının FTIR spektrumları



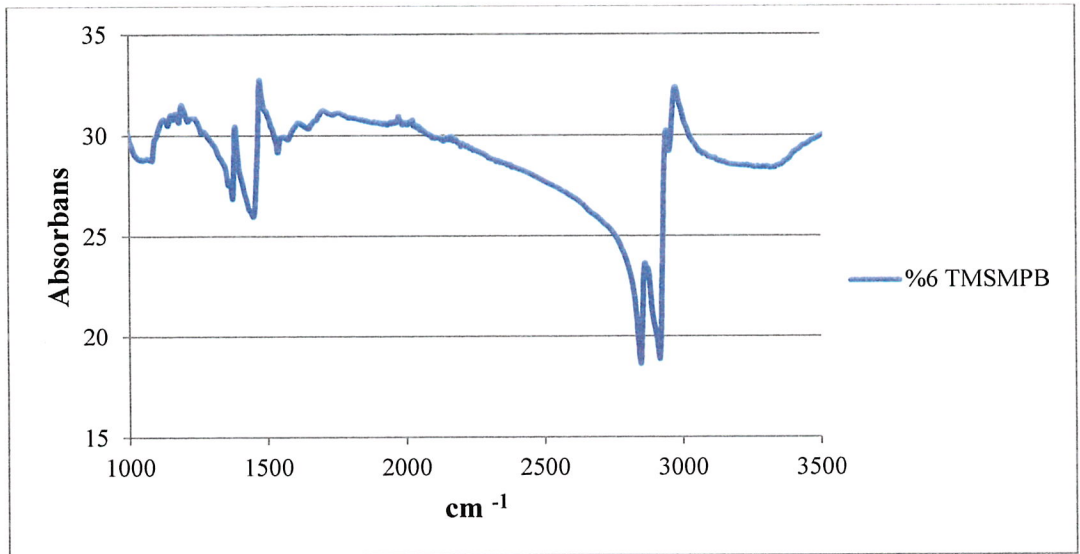
Şekil 21. %0 TMSMPB içerikli numunenin FTIR spektrumu



Şekil 22. %1 TMSMPB içerikli numunenin FTIR spektrumu



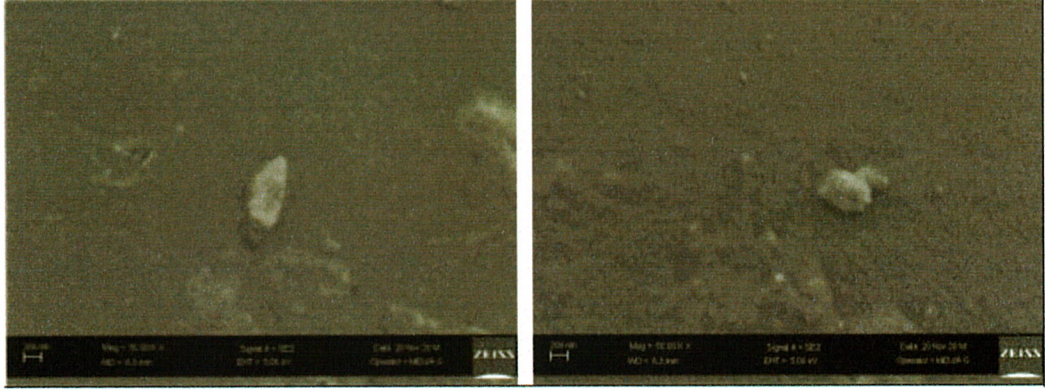
Şekil 23. %3 TMSMPB içerikli numunenin FTIR spektrumu



Şekil 24. %6 TMSMPB içerikli numunenin FTIR spektrumu

5.11. SEM ANALİZ SONUÇLARI

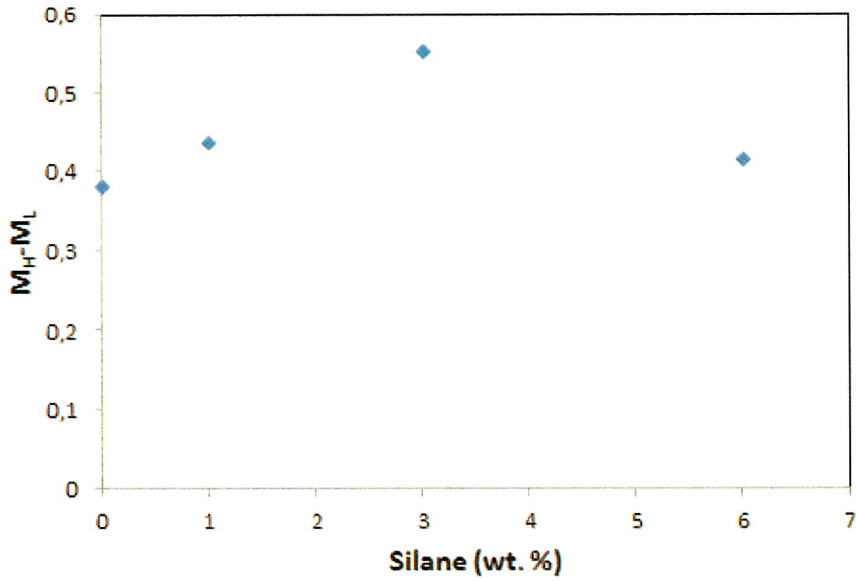
Şekil 25’de görüldüğü üzere silan katkısının yapıya katılıp homojen şekilde dağılmıştır.



Şekil 25. Silan içerikli numunelerin Sem görüntüleri

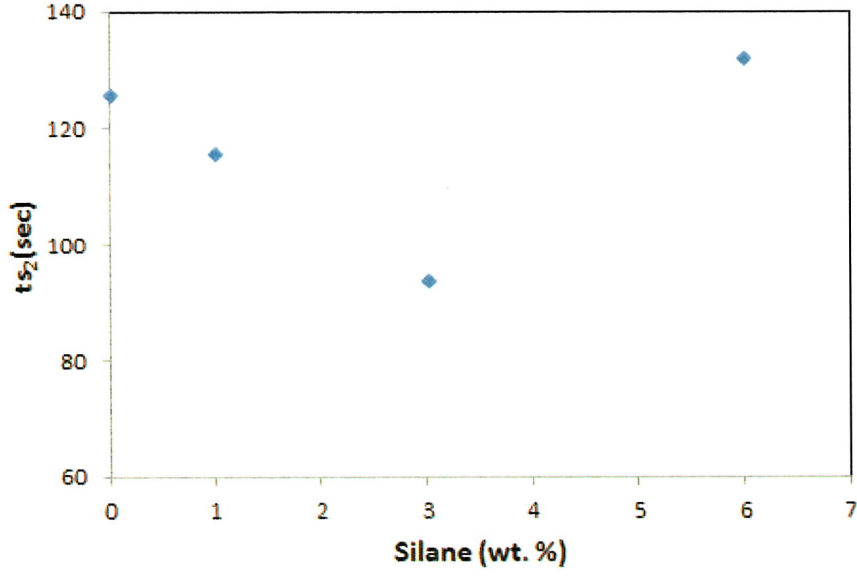
5.12. VULKANİZASYON KİNETİĞİ VE REOMETRE SONUÇLARI

Şekil 26’ de görüldüğü üzere $M_H - M_L$ değeri %3 silan içeriğine kadar artmıştır. Ancak %6 silan içeriğine sahip numunede düşüş göstermiştir.



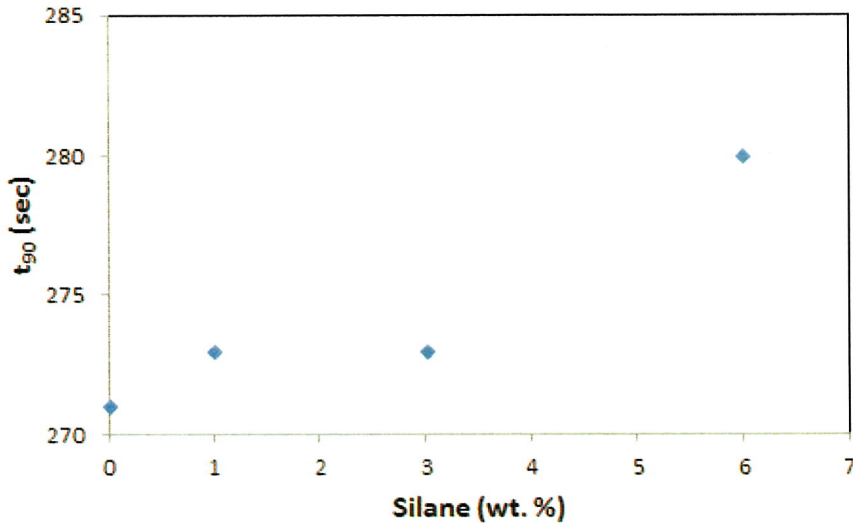
Şekil 26. Silan içeriklerine göre numunelerin $M_H - M_L$ değerler

Şekil 27' de görüldüğü üzere t_{s2} değeri %3 silan değerine kadar azalmıştır. Ancak %6 silan içerikli numunede artış göstermiştir.



Şekil 27. Numunelerin içeriklerine göre t_{s2} değerleri

Şekil 28' te görüldüğü üzere numunelerin t_{90} değeri silan içeriği arttıkça artış göstermiştir.



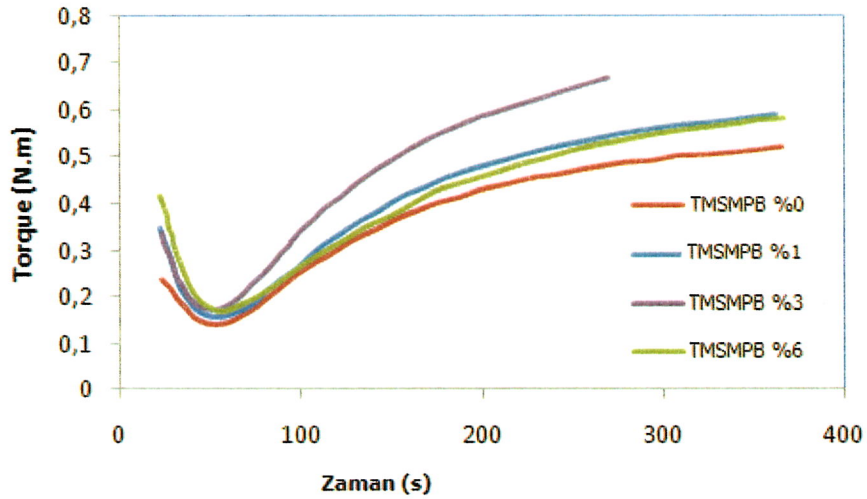
Şekil 28. Numune içeriklerine göre t_{90} değerleri

Tablo 6'da kinetik çalışmalar sonucu elde edilen değerler verilmiştir.

Tablo 6. Kinetik analizler sonucu elde edilen değerler

	TMSPBD 0%	TMSPBD 1%	TMSPBD 3%	TMSPBD 6%
t_{90} (sec)	271	273	273	280
t_{s1} (sec)	81	79	67	87
t_{s2} (sec)	126	116	94	132
VC1	31,578	30,927	29,126	31,088
VC2	41,379	38,216	33,519	40,54
M_H-M_L (N.m)	0,382	0,437	0,554	0,416
k_1 (sec ⁻¹)	0,007	0,018	0,016	0,023
k_2 (sec ⁻¹)	0,0110	0,0130	0,0090	0,0092
t_i (sec)	81,25	88,55	71,54	84,00
t_{dis} (sec)	109,00	71,50	69,60	67,70
Z	0,57	1,60	1,22	2,55

Şekil 29' te görüldüğü üzere %3 TMSMPB içeren numune daha yüksek torque değerine sahip ve t_{90} değeri daha kısadır.



Şekil 29. Zamana karşı torque değerleri grafiği

6.SONUÇLAR

EPDM (Etilen Propilen Dien Monomer) kauçuğu günlük hayatımızda sıklıkla kullandığımız organik yapılı sentetik bir kauçuktur. EPDM kauçuğu sahip olduğu UV kararlılığı, ısıl kararlılık, hidrofilik yapı gibi özelliklerinden dolayı kullanımı vazgeçilemez bir malzeme olarak günlük hayatımıza girmiştir. Kauçuk malzemelerin özelliklerini kullanıma uygun hale getirmek amacıyla katkı ve bağlayıcı maddeler kullanılmaktadır. Bu bağlamda, silan bağlayıcılar kauçuk malzemeleri modifiye etmek için sıklıkla kullanılırlar.

Silan bağlayıcılar ile kauçuk malzemelerin aşınma direncinde, elastik modülünde, sıkışma eğiliminde (compression set) ilerlemeler sağlanmaktadır. Bu çerçevede silan bağlayıcıların rolü kritik öneme sahiptir. Bu çalışmada trimetoksisilyl ile modifiye edilmiş polibütadien katkısının EPDM kauçuğu üzerine etkisi incelenmiştir. Söz konusu silan bağlayıcının EPDM'nin ısıl ve mekanik özellikleri üzerine etkisini inceleyen bir çalışmaya literatürde rastlanmamıştır. Bu kapsamda EPDM kauçuğun mekanik, ısıl, dinamik-mekanik, sürünme, yırtılma, morfolojik özelliklerindeki değişimler yapılan testlerle değerlendirilmiştir.

Silan bağlayıcıların kauçuk malzemeler üzerindeki etkileri önem arz etmesine rağmen, EPDM kauçuğuna silan etkisi üzerine yapılmış olan sınırlı sayıda çalışma literatürde mevcuttur. Bunun yanında trimetoksisilyl ile modifiye edilmiş polibütadien silan bağlayıcının EPDM kauçuğuna etkisini inceleyen bir çalışmaya literatürde rastlanmamıştır. Çalışma, bu açıdan özgün değer taşımaktadır.

Yapılan analizlerin sonucuna bakıldığında TMSMPB' nin EPDM kauçuğunun özelliklerine pozitif etki yaptığı malzemeyi güçlendirdiği görülmüştür. Elastik modül kauçuğun bağları arasındaki kuvvete bağlı bir kavramdır. Analizler sonucunda TMSMPB' nin, kauçuğun vulkanizasyonu sırasında güçlü çapraz bağlar oluşturduğu görülmektedir. Bu oluşan bağlar sayesinde kauçuğun sahip olduğu elastik modül değeri kauçuğun içerdiği % TMSMPB miktarı arttıkça artmıştır. Diğer

yandan ise TMSMPB içeriğinin artışına bağlı olarak kauçuğun kopmada uzama miktarının azaldığı belirlenmiştir.

Soxhlet ve mikrodalga ekstraksiyonlarının sonucunda da TMSMPB'nin çapraz bağlanmaya etkisinin pozitif olduğu görülmüştür.

%0 , %1, %3 ve %6 TMSMPB içeren EPDM kompozitlerinin FTIR analizleri sonucu kompozitte 1160 ve 2968 pikleri belirlenmiştir. 2968 piki Si-CH₃ bağı varlığından dolayı C-H bağı olduğunu göstermektedir. 1160 piki ise -CH₂X yapısının silikadan dolayı varlığını gösterir. Bu piklerin varlığı TMSMPB içerisindeki silisyumun yapıya bu noktalardan katıldığını göstermektedir.

Sıcaklığın fonksiyonu olarak TMSMBP içeriği arttıkça kütle kaybı hızı azalmıştır ve termal kararlılığının arttığı görülmüştür. E'(G') depolama modülü (storage modulus) artan kütlece TMSMPB içeriği ile artmıştır. Shore A değerlerinin silan içeriği ile arttığı görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] Ciesielski, A., "An Introduction to Rubber Technologies, 1st ed.", Rapra Technology Limited, Shawbury United Kingdom , 19 s., (1999).
- [2] Bateman, L., editor. The chemistry and physics of rubber-like substances. London: Maclaren & Sons; 1963
- [3] Barlow, FW., Rubber compounding. 2nd ed. New York: Marcel Dekker Inc., 1993.
- [4] Encyclopedia in Polymer Science and Technology, Vol. 14. New York: Interscience, 1970.p.29.
- [5] Current Economic and Statistical Trends, Tun Abdul Razak Research Centre, Brickendonbury, 1997.
- [6] Akıba, M., Hashim, A.S., Vulcanization and Crosslinking in Elastomers, Prog. Polym. Sci., Vol. 22, 475-521, 1997.
- [7] Fredric, RE., Science and Technology of Rubber. New York: Academic Press 1978.
- [8] Ismail, H., Ahmad, Z., Mohd Ishak, Z.A., Effects of cetyltrimethylammonium maleate on curing characteristics and mechanical properties of polychloroprene rubber, Polymer Testing 22 (2003) 179-183
- [9] Ru Liang Fan, Yong Zhang, Feng Li, Yin Xi Zhang, Kang Sun, Yong Zhong Fan, Effect of high-temperature curing on the crosslink structures and dynamic mechanical properties of gum and N330-filled natural rubber vulcanizates, Polymer Testing 20 (2001) 925-936

[10] Pongdhorn Sae-Oui, Chakrit Sırısınha, Uthai Thepsuwan, Phuchong Thapthong, Influence of accelerator type on properties of NR7EPDM blends, Polymer Testing

[11] Shinzo Kohjiya, Masatoshi Tosaka, Masahiro Furutani, Yuko Ikeda, Shigeoyuki Toki, Benjamin S. Hsiao, Role of stearic acid in the strain-induced crystallization of crosslinked natural rubber synthetic cis-1,4-polyisoprene, Polymer 48 (2007) 3801-3808

[12] Siqueira, Alex S., Soares, Bluma G., The effect of mercapto- and thioacetate-modified EPDM on the curing parameters and mechanical properties of natural rubber/EPDM blens, European Polymer Journal 39 (2003) 2283-2290

[13] Roland, C.M., İn: Bhowmick, A.K. , Stephens (EDS.), H.L., Handbook of Elastomers New Developments Technology, Marcel Dekker, New York, 1998.

[14] James L. White, Kwang-Jea Kim, Thermoplastic and Rubber Compounds, Carl Hanser Publishers, 2008, Germany

[15] John S. Dick, Rubber Technology – Compounding and Testing for Performance, Hanser Publishers, 2001, Germany

[16] R.N. Datta, Rapra Review Reports-Rubber Curing Systems, Rapra Technology LTD., 2001, Vol. 12

[17] Norman Hewitt, Compounding Precipitated Silica in Elastomers, William Andrew Publishing, 2007, USA

[18] Handbook of Polymer Degradation, edited by S. Halim Hamid, Mohamed B. Amin, Ali G. Maadhah, M. Dekker, 1992, New York

[19]content.lms.sabis.sakarya.edu.tr/Uploads/40204/.../7.kükürtlü_ve_peroksitli_pişi m.docx (26.07.2016)

- [20] J. Davenas, I. Stevenson, N. Celette, S. Cambon, J. L. Gardette, A. Rivaton and L. Vignoud, Stability of polymers under Ionising Radiation: The Many Faces of Radiation Interactions with Polymers, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **2002**, 191, 653-661
- [21] Xie, Y., Hill, C. A., Xiao, Z., Militz, H., & Mai, C. (2010). Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(7), 806-819.
- [22] Zhang, Chen, Zhen, Kaushik, , Hyeon, Lee & Kuk , "Effect of Silanes on Mechanical and Thermal Properties of Silicone Rubber/EPDM Blends." *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics* 50.2 : 291-299, (2010)
- [23] Yongbao, Feng, Qiu, Tai, Jun, Chunying "Effects of silane coupling agent on microstructure and mechanical properties of EPDM/carbonyl iron microwave absorbing patch." *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* 21.4 :78-82, (2006)
- [24] Arencon, D., and J. I. Velasco. "Tensile behaviour and fracture toughness of EPDM filled with untreated and silane-treated glass beads." *Journal of materials science* 36.1): 179-187, (2001)
- [25] Morshedian, A., Hoseinpour,H., Azizi,F. "Effect of polymer structure and additives on silane grafting of polyethylene." *Express Polym Lett* 3.2 : 105-15, (2009)
- [26] Ismail, H., S. Ishak, and Z. A. A. Hamid. "Effect of silane coupling agent on the curing, tensile, thermal, and swelling properties of ethylene-propylene-diene monomer rubber (EPDM)/mica composites." *Journal of Vinyl and Additive Technology* 20.2 : 116-121, (2014)

[27] Wang, Z., Shun, Z., and Yuan, H., "Intumescent flame retardation and silane crosslinking of PP/EPDM elastomer." *Polymers for Advanced Technologies* 20.4 : 393-403, (2009)

[28] Lehrle, R.S., Willis, S.L., Modification of natural rubber: a study to assess the effect of vinyl acetate on the efficiency of grafting methyl methacrylate on rubber in latex form, in the presence of azo-bis-isobutyronitrile, *Polymer* Vol. 38 No. 24, pp. 5937-5946, 1997.