

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KABLO ENDÜSTRİSİ İÇİN ALEVE VE YAĞA KARŞI DİRENÇLİ
KAUÇUK HAMURU GELİŞTİRİLMESİ**

UMAY TUANA SARIBATUR

KOCAELİ 2019

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

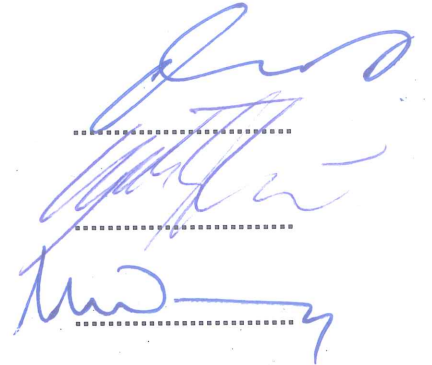
KABLO ENDÜSTRİSİ İÇİN ALEVE VE YAĞA KARŞI DİRENÇLİ
KAUÇUK HAMURU GELİŞTİRİLMESİ

UMAY TUANA SARIBATUR

Doç. Dr. Bağdagül KARAAĞAÇ
Danışman, Kocaeli Üniversitesi

Doç. Dr. Güralp ÖZKOÇ
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi

Doç. Dr. Ali DURMUŞ
Jüri Üyesi, İstanbul Üniversitesi



Tezin Savunulduğu Tarih: 28.03.2019

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜRLER

Bu tez çalışması, yangın riskine karşı büyük önlemler alınması gereken açık deniz uygulamaları için kullanılacak halojen içermeyen, yağa ve alev dirençli kauçuk kablo kılıf hamuru geliştirme amacı ile gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda; TÜBİTAK TEYDEB 7160700 numaralı projesinin bir parçasıdır.

Tez çalışmamda desteğini esirgemeyen, çalışmalarına yön veren, bana güvenen ve yüreklendiren danışmanım Doç. Dr. Bağdagül KARAĞAÇ' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans öğrenimim boyunca maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, üzerimdeki emeklerine minnettar olduğum DRC Kauçuk ailesine, başta Aslı BEZEK PASSMAN, Yıldız BEZEK ve Prof. Dr. Veli DENİZ' e, iş arkadaşlarım Engin ÖZMEN ve Cüneyt ERDEM'e teşekkürlerimi sunarım.

Bana güç veren en büyük destekçilerim, her aşamada sıkıntılarımı ve mutluluklarımı paylaşan Mehmet Can Çölgeçen'e sevgili babam İlkay SARIBATUR, annem Feriha SARIBATUR ve kardeşim Alp SARIBATUR' a teşekkürlerimi sunarım.

Şubat-2019

Umay Tuana SARIBATUR

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜRLER	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
TABLolar DİZİNİ.....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ÖZET	ix
ABSTRACT	x
GİRİŞ.....	1
1. KABLO KILIFLAMADA KULLANILAN POLİMERİK MATRİSLER.....	4
1.1. Etilen Propilen Kauçuk (EPM, EPDM)	4
1.2. Polikloropren Kauçuk (CR).....	4
1.3. Silikon Kauçuk (Q).....	5
1.4. Termoplastik Poliüretan (TPU)	5
1.5. Poli(Vinil Klorür) (PVC).....	5
1.6. Polietilen (PE)	6
1.7. Çaprazbağlı Polietilen (XLPE)	6
1.8. Klorosülfone Polietilen (CSM).....	6
1.9. Poli(Etilen Klorür) (CM).....	6
1.10. Poli(Eter Eter Keton) (PEEK).....	6
1.11. Etilen Vinil Asetat (EVA)	7
2. HALOJENSİZ KABLO KILIFLARI.....	8
3. OFFSHORE KABLO UYGULAMALARI	11
3.1. Kablo Kılıfları İçin Alev Geciktiriciler	12
3.2. Polimerlerin Yanma Mekanizması	12
3.3. Alev Geciktirici Etki Mekanizmaları	13
4. LİTERATÜR ÖZETİ	17
5. MALZEME VE YÖNTEM	27
5.1. Malzeme	27
5.2. Yöntem.....	28
5.2.1. Karışım hazırlama	29
5.3. Karakterizasyon İçin Kullanılan Cihazlar ve Metotlar	29
5.3.1. Reolojik özelliklerin tayini	29
5.3.2. RPA ile dinamik özelliklerin tayini.....	32
5.3.2.1. Dolgu dağılımı incelenmesi	33
5.3.2.2. Dolgu polimer etkileşiminin incelenmesi (payne effect).....	34
5.3.2.3. Ekstrüder kalıp ağzında şişme (die swell) incelenmesi.....	34
5.3.2.4. Pawlowski yöntemi ile çaprazbağ yoğunluğu incelenmesi.....	35
5.3.3. Sıcak preste vulkanizasyon	36
5.3.4. Fiziksel ve mekanik karakterizasyon	36
5.3.5. Yaşlanma özelliklerinin tayini	37
5.3.6. Dinamik-mekanik özelliklerin ölçümü	38
5.3.7. Mikroskobik dispersiyon derecesi tayini	39
5.3.8. Limit oksijen indisi (LOI) tayini	40
6. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	42

6.1. Birinci Grup Hamurlar – Pişirici Sistem Çalışması	42
6.2. İkinci Grup Hamurlar – Baz Reçeteler	47
6.3. Üçüncü Grup Hamurlar.....	56
6.3.1. Üçüncü grup birinci bölüm hamurları	56
6.3.2. Üçüncü grup ikinci bölüm hamurları.....	62
6.3.3. Üçüncü grup üçüncü bölüm hamurları	68
6.3.4. Üçüncü grup dördüncü bölüm hamurları	72
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	78
KAYNAKLAR	79
KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER	83
ÖZGEÇMİŞ	84



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 5.1.	Salınımlı disk reometresi (ODR).....	30
Şekil 5.2.	MDR.....	30
Şekil 5.3.	Standart bir reometre eğrisi	31
Şekil 5.4.	MonTech D-2000 RPA	32
Şekil 5.5.	RPA'de uygulanan sinusoidal gerinimin gösterimi	33
Şekil 5.6.	Sartorius marka yoğunluk ölçüm terazisi	36
Şekil 5.7.	Zwick marka sertlik ölçer	37
Şekil 5.8.	Alpha T2000 marka tensometre	37
Şekil 5.9.	Vulkanize edilmiş kauçuk karışımı için ısıl geçiş grafiği	39
Şekil 5.10.	Dispergrader 1000.....	40
Şekil 5.11.	Dispergrader cihazı kullanılarak elde edilen örnek vulkanizat görüntüleri	40
Şekil 6.1.	Birinci grup hamurların pişme eğrileri	43
Şekil 6.2.	1P1T2-1R1T2 hamurlarının E' ve tan δ değerlerinin sıcaklıkla değişimi	46
Şekil 6.3.	1P2T2-1R2R2 hamurlarının E' ve tan δ değerlerinin sıcaklıkla değişimi	46
Şekil 6.4.	1.Tip peroksit için koajan oranının E' ve tan δ değerlerinin sıcaklıkla değişimine etkisi.....	46
Şekil 6.5.	Birinci grup hamurların kimyasal CLD-pişme genliği ilişkisi.....	47
Şekil 6.6.	VA-1 oranı için EVA esaslı hamurların pişme eğrileri.....	48
Şekil 6.7.	VA-2 oranı için EVA esaslı hamurların pişme eğrileri.....	48
Şekil 6.8.	VA-3 oranı için EVA esaslı hamurların pişme eğrileri.....	48
Şekil 6.9.	İkinci grup hamurların kimyasal CLD ve pişme genliği ilişkisi.....	51
Şekil 6.10.	İkinci grup hamurların CBDI değerleri.....	52
Şekil 6.11.	İkinci grup hamurların kalıp ağzında şişme davranışları	53
Şekil 6.12.	İkinci grup hamurlarında Payne etkisi	54
Şekil 6.13.	Düşük düzeyde VA içeren EVA hamurlarında Payne etkisi	54
Şekil 6.14.	Orta düzeyde VA içeren EVA hamurlarında Payne etkisi.....	54
Şekil 6.15.	Yüksek düzeyde VA içeren EVA hamurlarında Payne etkisi.....	55
Şekil 6.16.	VA ve EPDM oranının LOI değerine etkisi	56
Şekil 6.17.	Üçüncü grup birinci bölüm hamurların pişme eğrileri	57
Şekil 6.18.	Üçüncü grup birinci bölüm hamurların kimyasal CLD ve pişme genliği ilişkisi	60
Şekil 6.19.	Üçüncü grup birinci bölüm hamurların CBDI değerleri	60
Şekil 6.20.	Üçüncü grup birinci bölüm hamurların kalıp ağzında şişme davranışları.....	61
Şekil 6.21.	Alev geciktiricilerin kalıp ağzında şişme özelliğine etkisi	61
Şekil 6.22.	Üçüncü grup birinci bölüm hamurlarında Payne etkisi	62
Şekil 6.23.	Üçüncü grup ikinci bölüm hamurların pişme eğrileri.....	63
Şekil 6.24.	Üçüncü grup ikinci bölüm hamurların kimyasal CLD ve pişme genliği ilişkisi.....	66
Şekil 6.25.	Üçüncü grup ikinci bölüm hamurların CBDI değerleri	66
Şekil 6.26.	Üçüncü grup ikinci bölüm hamurların kalıp ağzında şişme davranışları.....	67
Şekil 6.27.	Üçüncü grup ikinci bölüm hamurlarda Payne etkisi.....	67

Şekil 6.28. Üçüncü grup üçüncü bölüm hamurlarının pişme eğrileri	68
Şekil 6.29. Üçüncü grup üçüncü bölüm hamurların kimyasal CLD ve pişme genliği ilişkisi	70
Şekil 6.30. Üçüncü grup üçüncü bölüm hamurların CBDI değerleri	71
Şekil 6.31. Üçüncü grup üçüncü bölüm hamurların kalıp ağzında şişme davranışları.....	71
Şekil 6.32. Üçüncü grup üçüncü bölüm hamurlarda Payne etkisi	72
Şekil 6.33. Üçüncü grup dördüncü bölüm hamurların pişme eğrileri.....	73
Şekil 6.34. Üçüncü grup dördüncü bölüm hamurların kimyasal CLD ve pişme genliği ilişkisi	75
Şekil 6.35. Üçüncü grup dördüncü bölüm hamurların CBDI değerleri.....	75
Şekil 6.36. Üçüncü grup dördüncü bölüm hamurların kalıp ağzında şişme davranışları.....	76
Şekil 6.37. Üçüncü grup dördüncü bölüm hamurların Payne etkisi.....	76



TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.1. Tel ve kablolarda kullanılan bazı polimerlerin LOI değerleri	7
Tablo 2.1. Kablo kılıflamada yaygın olarak kullanılan polimerler	8
Tablo 2.2. Kablo kılıfı sınıfları.....	9
Tablo 2.3. SHF1 ve SHF2 kablo kılıf özellikleri	9
Tablo 2.4. SHF1 ve SHF2 tipi kablo kılıflarının sahip olması beklenen standart özellikler.....	10
Tablo 5.1. Deneysel çalışmada kullanılan malzemeler.....	27
Tablo 6.1. Birinci grup hamur bileşimleri	42
Tablo 6.2. Birinci grup hamurların önemli reolojik özellikleri	43
Tablo 6.3. Birinci grup hamurların fiziksel ve mekanik özellikleri	44
Tablo 6.4. İkinci grup hamur bileşimleri	47
Tablo 6.5. VA-1 oranı için EVA esaslı hamurların reolojik özellikleri.....	49
Tablo 6.6. VA-2 oranı için EVA esaslı hamurların reolojik özellikleri.....	49
Tablo 6.7. VA-3 oranı için EVA esaslı hamurların reolojik özellikleri.....	49
Tablo 6.8. İkinci grup vulkanizatların fiziksel ve mekanik özellikleri	50
Tablo 6.9. Birinci ve ikinci grup hamurların LOI değerleri	55
Tablo 6.10. Üçüncü grup birinci bölüm hamur bileşimleri	57
Tablo 6.11. Üçüncü grup birinci bölüm hamurların reolojik özellikleri	57
Tablo 6.12. Üçüncü grup birinci bölüm hamurların fiziksel ve mekanik özellikleri.....	58
Tablo 6.13. Üçüncü grup birinci bölüm hamurların LOI değerleri.....	62
Tablo 6.14. Üçüncü grup ikinci bölüm hamur bileşimleri.....	63
Tablo 6.15. Üçüncü grup ikinci bölüm hamurların reolojik özellikleri.....	63
Tablo 6.16. Üçüncü grup ikinci bölüm hamurların fiziksel ve mekanik özellikleri.....	64
Tablo 6.17. Üçüncü grup ikinci bölüm hamurların LOI değerleri.....	68
Tablo 6.18. Üçüncü grup üçüncü bölüm hamurların reolojik özellikleri	69
Tablo 6.19. Üçüncü grup üçüncü bölüm hamurların fiziksel ve mekanik özellikleri.....	69
Tablo 6.20. Üçüncü grup üçüncü bölüm hamurların LOI değerleri	72
Tablo 6.21. Üçüncü grup dördüncü bölüm hamurların reolojik özellikleri.....	73
Tablo 6.22. Üçüncü grup dördüncü bölüm hamurların fiziksel ve mekanik özellikleri.....	74
Tablo 6.23. Üçüncü grup dördüncü bölüm hamurların LOI değerleri	77

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

tan δ	: Sönümlenme faktörü, (G''/G')
G''	: Kayıp modül, (kPa)
G'	: Depo modül, (kPa)
G*	: Kompleks modül, (kPa)
ts ₂	: Ön pişme süresi, (dk)
t90	: Optimum pişme süresi, (dk)
ML	: Minimum tork, (dNm)
MH	: Maksimum tork, (dNm)

Kısaltmalar

AFM	: Atomic Force Microscopy (Atomik Kuvvet Mikroskobu)
ATH	: Aluminium Hydroxide (Alüminyum Hidroksit)
BET	: Brunauer Emmett Teller (Özgül Yüzey Alanı)
CBDI	: Carbon Black Dispersion Index (Karbon Siyahı Dağılım İndisi)
CE	: Cure Extent (Pişme Genliği)
CLD	: Crosslink Density (Çağrazbağ Yoğunluğu)
CM	: Elastomeric Chlorinated Polyethylene (Elastomerik Klorlu Polietilen)
CR	: Chloroprene Rubber (Polikloropren Kauçuk)
CRI	: Cure Rate Index (Pişme Hızı İndisi)
CSM	: Chlorosulfonated Polyethylene (Klorosülfone Polietilen)
DCP	: Dicumyl Peroxide (Dikümil Peroksit)
D-BDE	: Decabromodiphenyl Ether (Dekabromodifenil Eter)
DMA	: Dynamic Mechanical Analyzer (Dinamik Mekanik Analizör)
DOPA	: Dibenzo (1,2) Oxa Phosphinic Acid (Dibenzo(1,2) Oksafosfinik Asid)
DSC	: Differential Scanning Calorimetry (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri)
DTBP	: Di-tert-butyl peroxide (Di Tert Bütil Peroksit)
EEA	: Poly (Ethylene Co Acrylic Acid) (Poli (Etilen Ko Akrilik Asit))
ENB	: Ethylene Norbordene (Etilen Norborden)
EOC	: Ethylene Octene Copolymer (Etilen-Okten Kopolimer)
EPA	: Environmental Protection Agency (Çevre Koruma Ajansı)
EPDM	: Ethylene Propylene Diene Monomer (Etilen Propilen Dien Monomer)
EPM	: Ethylene Propylene Monomer (Etilen Propilen Monomer)
EU	: European Union (Avrupa Birliği)
EVA	: Ethylene Vinyl Acetate (Etilen Vinil Asetat)
FRLS	: Flame Retardant Low Smoke (Düşük Dumanlı Alev Geciktirici)
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)
HFFR	: Halogen Free Flame Retardant (Halojen İçermeyen Alev Geciktirici)
HFR	: Halogen Flame Retardant (Halojenli Alev Geciktirici)
HNBR	: Hydrogenated Nitrile Butadiene Rubber (Hidrojen Nitril Kauçuk)
HRR	: Heat Release Rate (Isı Salınım Hızı)
IEC	: International Electrotechnical Commission (Uluslararası Elektroteknik Komisyonu)
IEEE	: Institute of Electrical and Electronics Engineers (Elektrik ve Elektronik Mühendisleri Enstitüsü)

LDPE	: Low Density Polyethylene (Düşük Yoğunluklu Polietilen)
LLDPE	: Linear Low Density Polyethylene (Lineer Düşük Yoğunluklu Polietilen)
LOI	: Limiting Oxygen Index (Limit Oksijen İndisi)
MA	: Maleic Anhydride (Maleik Anhidrit)
MDH	: Magnesium Hydroxide (Magnezyum Hidroksit)
MDI	: Methylene Diphenyl Diisocyanate (Metilen Difenil Diizosiyanat)
MDR	: Moving Die Reometer (Hareketli Kalıp Reometresi)
MFI	: Mold Flow Index (Eriyik Akış İndisi)
NFPA	: National Fire Protection Association (Ulusal Yangın Koruma Örgütü)
NR	: Natural Rubber (Doğal Kauçuk)
oMMT	: Organically Modified Montmorillonite (Organik Modifiye Montmorilonit)
PE	: Polyethylene (Polietilen)
PEEK	: Polyetheretherketone ((Poli (Eter Eter Keton))
PMQ	: Phenyl Methylpolysiloxane (Fenil Metil Polisiloksan)
POE	: Polyolefin Elastomer (Poliolenin Elastomer)
PP	: Polypropylene (Polipropilen)
PPDI	: Para Phenylene Di Isosionirate (Para-Fenilen Diizosiyanat)
PVC	: Polyvinyl Chloride (Polivinil Klorür)
PVMQ	: Phenyl Vinyl Methyl Siloxane (Fenil Vinil Metil Polisiloksan)
RPA	: Rubber Process Analyzer (Kauçuk Proses Analizörü)
RTM	: Rio Tinto Miner
SEM	: Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)
STA	: Simultaneous Thermal Analysis (Eşzamanlı Termal Analizör)
TAC	: Triallyl Cyanurate (Triallil Siyanürat)
TG	: Thermogravimetry (Termogravimetri)
TGA	: Thermogravimetric Analysis (Termogravimetrik Analiz)
TPE	: Thermoplastic Elastomer (Termoplastik Elastomer)
TPU	: Thermoplastic Polyurethane (Termoplastik Poliüretan)
UV	: Ultraviolet (Morötesi)
XLPE	: Cross Linked Polyethylene (Çaprazbağlı Polietilen)
VA	: Vinyl Acetate (Vinil Asetat)
VCM	: Vinyl Chloride Monomer (Vinil Klorür Monomeri)
VMQ	: Vinyle Methyle Polyoxidane (Vinil Metil Polisiloksan)

KABLO ENDÜSTRİSİ İÇİN ALEVE VE YAĞA KARŞI DİRENÇLİ KAUÇUK HAMURU GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Kablo kılıflarında yanmazlığı geliştirmek üzere kullanılabilir bir çok alev geciktirici olmasına karşın özel uygulamalarda (askeriye, açık deniz uygulamaları gibi) yanma sırasında çevreye zehirli gaz salınımı olmayan ve düşük duman yoğunluğuna sahip olan polimer ve alev geciktiricilerin seçimi önemlidir. Offshore uygulamalarında kablo kılıf malzemesi olarak halojen içermeyen EVA (Etilen Vinil Asetat) ve EPDM (Etilen Propilen Dien Monomeri) gibi elastomerlerin kullanıldığı karışımlar uygundur. Bu matrisin yanmazlık özelliklerinin yetersiz olması nedeni ile matrisin halojen içermeyen alev geciktirici dolgu maddeleri ve katkıları ile desteklenmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada, offshore uygulamaları için halojensiz kauçuk kablo kılıfı üretiminde kullanılabilir kauçuk hamur formülasyonu geliştirilmeye çalışılmış, bu amaçla bir dizi sistematik hamur tasarımı yapılmıştır. Sabit VA (Vinil Asetat) oranlarında seçilen EVA matris ile peroksit esaslı pişirici sistem, hamur mekanik özellikleri esas alınarak optimize edilmiştir. Seçilen bileşime EPDM ilavesi ile baz bileşimler oluşturulmuş, bileşimlere halojen içermeyen alev geciktirici dolgu maddelerinin yüklenmesi ile hedef yanmazlık özellikleri elde edilmiştir.

Tüm hamurlar dahili karıştırıcı (banbury) ve açık mil birlikte kullanılarak aynı prosedürde hazırlanmıştır. Hamurların reolojik, fiziksel ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Bununla birlikte tüm hamurlar için dolgu dağılımı, polimer-dolgu etkileşimi, kalıp ağzında şişme ve çaprazbağ yoğunluğu ölçümleri RPA (Kauçuk Proses Analizörü) kullanılarak dinamik koşullarda gerçekleştirilmiştir. Alev geciktirici özelliğın takibinde Limit Oksijen İndisi (LOI) cihazı testi esas alınmıştır.

Anahtar Kelimeler: EPDM, EVA, Halojen İçermeyen Alev Geciktiriciler, Kablo Kılıfı.

FORMULATING OIL AND FLAME RESISTANT RUBBER COMPOUNDS FOR CABLE INDUSTRY

ABSTRACT

There are numerous flame-retardant polymers and additives for providing target flammability properties in cable sheaths. However, it is required to select non-toxic emissions a sheath matrix for special areas e.g. military and offshore applications. In these applications, halogen-free polymeric matrices such as EVA (Ethylene Vinyl Acetate) and EPDM (Ethylene Propylene Diene Monomer) are preferred. Due to insufficient inflammability performance of these polymers, sheath compounds should be prepared by incorporating flame retardant fillers and additives.

In this study, rubber compound formulations have been investigated for halogen-free flame retardant offshore cable sheaths. Firstly, VA (Vinyl Acetate) ratio and vulcanization system were optimized with regard to basic mechanical properties of the compounds. Then, EPDM was blended with different EVA types, keeping the vulcanization system. Selected EVA/EPDM blend was compounded with halogen-free flame retardants to achieve required inflammability performance.

All compounds were prepared by using an internal mixer (Banbury) and open two-roll mill, subsequently. Compounding procedure was kept exactly the same for all the compounds. Rheological, physical and mechanical properties were investigated. Besides, dynamic tests such as filler dispersion, Payne effect, die swell, and crosslink density measurements were performed by using RPA (Rubber Process Analyzer). LOI (Limiting Oxygen Index) values were monitored for evaluating flame resistance of the vulcanizates.

Keywords: EPDM, EVA, Halogen Free Flame Retardant, Cable Sheath.

GİRİŞ

Kablolar günlük yaşantımızın vazgeçilmez parçalarıdır. Birçok kablo tipi olmakla birlikte doğru kablo seçiminde hedeflenen kullanım alanı göz önünde bulundurulmalıdır. Elektrik kabloları, güç üretim, iletim ve dağıtım sistemlerinde enerji taşımak için kullanılır. Kullandığımız tüm elektronik aygıt, ev, iş, okul, ulaşım araçları, savunma ve sanayi alanlarının her birinde farklı özellik ve standartlara uygun kablolar kullanılır. Güç aktarımı için kullanılan kabloların yapısı temel olarak iletken kısım, kalkan, izolasyon, izolasyon kaplama, iç kılıf, zırh ve kılıftan oluşmaktadır [1]. Kabloların çevre ve insan sağlığına olumsuz etkilerinin en aza indirgenmesi için toplum örgütleri, devletler ve kuruluşlar tarafından koyulmuş kısıtlamalar ve standartlar bulunmaktadır [2,3].

Çevresel etkileri ve farklı kullanım alanlarında çevreye ve insana verebilecekleri zararlar üzerinde risk analizleri yapılmış, farklı kablo tasarımları önerilmiştir. Özellikle nem, yağ ve çözücülerin varlığı, hava koşulları, alev, yaban hayatı ve ısı etkisiyle kablo malzemeleri zarar görebilir ve bu durum güvenliği olumsuz etkileyebilir. Örneğin, alçak, orta ve yüksek gerilim kabloları için nem, izolasyon direncinin düşmesine, sinyal gücü kaybına ve yalıtım katmanının bozulmasına neden olabilir. Toprakların kimyasal kontaminasyonu veya kimyasallar, yer altında toprakla temas eden veya kimyasalların bulunduğu alanlarda çalışan güç ve kontrol kabloları için kullanılan malzemeler üzerinde olumsuz etkilere neden olabilir. Yağlar ve organikler yalıtkan ve kılıf malzemelerini şişirebilir, bu da elektriksel ve fiziksel özelliklerin kötüleşmesine neden olur. Toprağın içerisindeki inorganik maddeler ve iyonlar izolasyonda birikebilir, bu da zayıf elektriksel özelliklere neden olabilir. Mekanik hasarlar da kabloların özelliklerini kaybetmesi için büyük bir risk teşkil eder [2].

Bir kablo kılıfı, kablo kurulumundan önce, kurulum sırasında ve sonrasında dış etkilere karşı dirençli olmalıdır. Güneş ışığına ve oksidatif yaşlanmaya karşı direnç, özellikle açık havada kullanılacak kablolar için son derece önemlidir. Ayrıca yüksek sıcaklıklara maruz kalındığında mekanik korumanın devamlılığını sağlamak için ısıl deformasyona karşı dirençli kablo kılıfları tasarlanmalıdır. Buna ek olarak, kılıf

seçiminde yüksek ve düşük sıcaklıkta gereken esneklik özelliği de göz önünde bulundurulmalıdır. Çevreden kabloları gelebilecek tehlikeler dışında kablonun çevre ve insan sağlığını etkileyen kurşun içeriği ve zehirli gaz salınımı söz konusu olabilir. Bu zararların önlenmesi için kurşun kaplı kablolar yerine polimerik ve halojenizasyon kablosu kılıf tasarımları önerilmektedir. Bu öneri yasal düzenlemeler tarafından da desteklenmektedir. Çevre ile ilgili birçok örgüt ve kuruluş (IEC (International Electrotechnical Commission), EU (European Union), IEEE (Institute of Electrical and Electronics Engineers), EPA (Environmental Protection Agency), NFPA (National Fire Protection Association) gibi), hammadde ve kablo üretici firmalar (Dow, Alpha Gary, DuPont, PolyOne Corporation, Teknor Apex Company, Electric Cable Compounds gibi) ile birlikte çalışmalar yürütmüş, çevre ve insan sağlığı için standartlar oluşturulmuş, savunma sanayii, offshore, liman, denizaltı ve trenler gibi özel alanlarda kullanılacak kablo kılıf hammaddelerinin üretimi ve geliştirilmesi için ortak adımlar atmışlardır [2-4].

Çevre ile doğrudan temasta olan ve aynı zamanda yalıtılmış iç aksamı dış etkilerden koruyan kılıf, çevre ve insan sağlığı açısından değerlendirildiğinde kablonun en önemli bileşenidir. Kılıf tasarımı çalışmaları kablonun çalışacağı çevresel koşullar göz önüne alınarak kaydıyla, mutlaka insan sağlığı ve çevre kirliliğini en aza indirme amaçlanarak geliştirilmelidir. Bu bağlamda birçok araştırmacı çalışmalarında alev geciktirici ve halojen içermeyen kablo kılıf tasarımlarına dikkat çekmiştir.

Alev geciktirme özelliği, çoğu zaman insanların bulunduğu ortamlarda kullanılan kablonun potansiyel bir tehlikeye maruz kalabileceği düşünüldüğünde, önemli bir gereksinimdir. Yanmazlık düzeyi yanısıra duman üretiminin kontrolü de son derece önemlidir. Örneğin, kablo ile ilgisi olmayan bir yangının kablo kanallarını etkileme ihtimali yüksektir. Organik malzemelerinin bozunma sıcaklığına ulaşırsa, kablolar da alev alabilir ve bunun sonucunda yangın daha hızlı yayılabilir. İzolasyon ve kılıf malzemeleri, yanma reaksiyonunun geciktirilebileceği ve hatta durdurulabileceği şekilde tasarlanmalıdır. Bir başka deyişle, kablo kılıfıyla temas halindeki bir alev yayılmamalıdır. Aynı zamanda kablo kılıfı kendiliğinden alev geciktirici özellikte olmalı, normal hava koşullarında yanmamalıdır. Görüşü zorlaştırmasından dolayı, etkilenen alanlardan kaçış yollarının bulunmasını engelleyen duman salınımına neden olmamalıdır. Özetle, kablo kılıflarının gerekli yangın dayanımını sağlamakla birlikte, yanma ihtimalinde ek zararlara neden olmaması için halojen içermemesi ve duman yoğunluğunun düşük olması gerekmektedir. Yangın durumunda kabloların davranışlarını belirlemek amacıyla, yangın koşullarını sağlamak ve bu koşullarda

kabloları karakterize etmek için geliştirilmiş bazı standartları mevcuttur. Bu standartlara, alev geciktiricilik (IEC-60332-1-1), alev yayılımı (IEC 60332-3-22), düşük duman yoğunluğu (IEC 61034-1 ve IEC 61034-2) ve sıfır halojen (IEC 60754-1 ve IEC 60754- 2) standartları örnek verilebilir.

Bu çalışmada, halojensiz kauçuk kablo kılıfı üretimi için sistematik bir formülasyon geliştirme çalışması gerçekleştirilmiştir. Ana matris olarak EVA ve EPDM harmanları değerlendirilmiş, farklı VA oranlarının hamur performansına etkisi değerlendirilmiştir. Pişirici sistemin hamurun reolojik, mekanik ve dinamik özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Pişirici sistem bileşenleri olarak DCP (Dikünil Peroksit) ve DTBP (Di-Ter-Bütil Peroksit) olmak üzere iki farklı peroksit ve koajan olarak TAIC kullanılmıştır. Hamur bileşimi mekanik özellikler açısından optimize edildikten sonra hedef yanmazlık özelliklerini elde etmek üzere çeşitli alev geciktirici kombinasyonları üzerinde durulmuştur.

1. KABLO KILIFLAMADA KULLANILAN POLİMERİK MATRİSLER

Optimum kablo performansı elde etmede önemli bir faktör, kılıf malzemesinin doğru seçimidir. Kablo kılıfının seçiminde kullanılacağı ortam koşullarını ve kurulum işlemlerinde maruz kalacağı uygulamaları dikkate almak, kablo etkinliği ve ömrünün arttırılmasında önem arz etmektedir. Kablo kılıfları, geçmişte pek ilgi görmeyen ve genellikle sonradan düşünülen bir kablo dizayn elemanı idi. Bu nedenle yakın zamana kadar çevre ve insan sağlığını olumsuz etkileyecek, hatta tehlike oluşturan kablo kılıfları üretilmiş ve kullanılmıştır [2]. Günümüzde ise bilincin artmasıyla, kullanım alanları göz önüne alınarak standardize edilmiş kablo kılıf tipleri belirlenmiş, belirlenen bu kablo kılıflarında kullanılabilecek polimer tipleri de sınırlandırılmıştır. Kablo kılıflamada kullanılan polimerler aşağıda detaylandırılmıştır.

1.1. Etilen Propilen Kauçuk (EPM, EPDM)

Etilen ve propilen monomerinden oluşan iki kauçuk türü vardır: EPM (Ethylene-Propylene Monomer) ve EPDM. Tamamen doymuş bir molekül olan EPM, yalnızca peroksit ile vulkanize edilebilir. Sentez sırasında ortama eklenen bir dien monomeri ile birlikte üretilen EPDM terpolimeri ise, zincirdeki dien grupları sayesinde kısmen doymamış yapıdadır ve kükürtle vulkanizasyonu mümkündür. EPDM, ısı, ışık ve oksidasyona karşı mükemmel dayanıklılık göstermesinin yanında yüksek dolgu ve yağ alabilme özelliğine sahiptir. Bu özellik sayesinde, EPDM kullanılarak düşük maliyetli karışımlar hazırlanabilir. Ayrıca EPDM, iyi dielektrik özellik de vermektedir [5,6].

1.2. Polikloropren Kauçuk (CR)

CR (Chloroprene Rubber), ilk kullanıldığı ticari ismi ile "Neopren" olarak da anılır. Yapısında bulunan klor atomları, polimere polar özellik katar; bu sayede birçok yağa ve yanmaya karşı dirençli hale getirir. Hava ve ozona, orta dereceli yağlara, su ve kimyasallara gösterdiği direnç sayesinde kablo izolasyonu ve hortum sektöründe sıkça kullanılan kauçuk türlerinden biridir [5,6].

1.3. Silikon Kauçuk (Q)

Silikon kauçuklar diğerk kauçuk türlerinden farklı olarak silisyum ve oksijen atomlarından oluşmaktadır. 60-200 °C arasındaki servis sıcaklığı, UV (morötesi) ışın, ozon gibi dış etkenlere karşı dayanımı, çok iyi dielektrik özelliğı ve zor yanıcılığı sayesinde kablo ve kablo kılıflarında kullanılmaktadır. Isıl kararlılık, metil gruplarının yerine vinil ve fenil grupları ile geliştirilebilir. Bu yolla üretilen silikon kauçuklar, VMQ (vinil-metil polisiloksan), PMQ (fenil-metil polisiloksan) ve PVMQ (fenil-vinil-metil polisiloksan)'dır.

1.4. Termoplastik Poliüretan (TPU)

Metilen difenilmetan diizosiyanat (MDI) ve para-fenilen diizosiyanattan (PPDI) üretilen termoplastik poliüretanlar (TPU), tipik olarak yüksek performanslı uygulamalar için kullanılır. Daha yüksek servis sıcaklığına, daha yüksek sert segment içeriğı ile ulaşılır. Ester bazlı TPU'lar tipik olarak eter bazlı TPU'lara kıyasla daha iyi termal ve oksidatif özellikler sergiler. Ayrıca yağ ve solventlere karşı mükemmel dayanıma sahiptir. Yüksek aşınma, yırtılma ve kopma direncine sahip olması TPU'ları kablo kılıflarında kullanılabilir kılmaktadır.

1.5. Poli(Vinil Klorür) (PVC)

PVC (poli vinil klorür)/elastomer karışımları, tel ve kabloda yaygın olarak kullanılan esnek PVC ürünlerden daha yüksek sıcaklığa ve aşırı soğuşa karşı dayanıklıdır; birçok termoplastik elastomere (TPE) maliyet açısından alternatif olarak değerlendirilirler. PVC, vinil klorür monomerinin (VCM) polimerizasyonu ile elde edilir. PVC malzeme ucuz ve dayanıklıdır, ancak PVC'de bulunan klor (halojen) yandığında yoğun, zehirli ve siyah duman oluşumuna neden olur. Bu da duman yoğunluğu ve toksisitenin istenmediğı yerlerde (tüneller, insanların yoğun yaşadığı kapalı mekanlar gibi) ciddi bir tehdit oluşturur. Normal çalışma sıcaklıkları 70°C ile 105°C arasında değışir. Offshore sektöründe yüksek esnekliğe sahip, yağa dayanıklı ve halojen içermeyen alev geciktirici (HFFR) kablolar için talep çok yüksektir. PVC esaslı kabloların poliolefin ve diğerk halojen içermeyen malzemelerden üretilenlerle değıştirilmesi konusunda kanunlar ve yönetmelikler düzenlenmiştir [2,4,7,8].

1.6. Polietilen (PE)

Poliolefinler olarak adlandırılan polimer sınıfının bir üyesidir. Polietilenin dielektrik kayıpları PVC'den daha düşüktür, fakat özellikle yüksek gerilim altında neme karşı oldukça duyarlıdır.

1.7. Çaprazbağlı Polietilen (XLPE)

Dünya polietilen üretiminin %10'u tel ve kablo uygulamaları için kullanılır. Polietilenin çaprazbağlanması radyasyon veya peroksitler ile gerçekleştirilir. Radyasyonla çaprazbağlama daha yüksek üretim hızlarına olanak tanır; ancak kalınlık ile çaprazbağlama veriminde oluşan azalma nedeniyle radyasyon, ancak ince cidarlı kaplamalarda kullanılabilir. Çaprazbağlı olması sebebi ile yüksek sıcaklık uygulamalarında daha avantajlıdır. Çaprazbağlı polietilenin (XLPE) PE'e oranla dielektrik kayıpları daha yüksektir; diğer yandan daha iyi yaşlanma özelliklerine sahiptir. Normal çalışma sıcaklıkları 90°C ila 110°C arasındadır. Kısa devre sıcaklığı 250°C'dir [6, 8].

1.8. Klorosülfone Polietilen (CSM)

Polietilenin kükürtdioksit varlığında, 70-75 °C'de klorlanması ile elde edilir. Oksijen, hava ve neme karşı gösterdiği mükemmel dayanımı, çalışma sıcaklığı aralığının geniş olması, yanmaya ve kimyasallara karşı direnci ve iyi dielektrik özellikleri sayesinde kablo ve kablo kılıfı endüstrisinde tercih edilen bir polimer olmuştur. Peroksit ve kükürt ile vulkanize edilebilmektedir. Doğru pişirici sistemin seçilmesiyle mükemmel ısıl direnç elde edilebilir.

1.9. Poli(Etilen Klorür) (CM)

PE ve klor sulu bir çözelti içerisinde bir araya getirildiğinde, ısı ve alev direnci gerektiren uygulamalar için uygun, doymuş ve lineer bir yapı oluşur. Yüksek tutuşma direnci için klor içeriği %40 veya daha fazla olmalıdır.

1.10. Poli(Eter Eter Keton) (PEEK)

Kimyasal olarak tekrar eden bir keton ve iki eter grubundan oluşan PEEK, sadece karbon, hidrojen ve oksijen atomları bulunduran yapısı sayesinde tam aromatik, yüksek karalılıkta, lineer bir yapıya sahiptir. Isıya ve kimyasallara karşı oldukça dayanıklı bu polimer, iyi alev ve termal dayanımı ile de bilinmektedir. PEEK aynı

zamanda rijit, tok ve aşınma dayanımı yüksek bir malzemedir. PEEK lifleri elektrik iletkenliğine sahip liflerdir. Bu özellikleri sayesinde elektrik-elektronik endüstrisinde geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Sadece kablolarda değil, elektrik iletkenliğinin istendiği kompozit yapılarda ve yakıt hücrelerinde iletkenlik sağlayan membran yapılarda da kullanılabilirler. Ancak işlenmesi oldukça güç olan PEEK, aynı zamanda pahalı bir hammaddedir. Bu nedenle sadece özel uygulamalarda kullanılmaktadır [4,9].

1.11. Etilen Vinil Asetat (EVA)

Etilenin vinil asetat ile kopolimerizasyonu ile üretilen özel bir kauçuktur. EVM olarak da bilinir. Ağırlıkça %30 ile %75 arasında vinil asetat içeren EVA kopolimerleri elastomerik özellikler sergiler.

EVA, yüksek yangın standartlarını karşılayan dolgu maddeleri olan alümina trihidrat veya magnezyum hidroksitinin yüksek oranlarda yüklenmesine izin verir. Böylece, bahsedilen kablo kılıfı uygulamaları için uygun bir malzeme olduğu düşünülebilir. Bazı HFFR'ler, bir EVA formülasyonuna dahil edildiğinde oldukça yalıtkan bir karakter elde edilebilir. EVA'nın kendi başına kullanıldığı durumda, LOI değeri dikkate alınarak alev geciktirici özelliğinin ortalama bir seviyede olduğu söylenebilir. Tablo 1.1'de bazı polimerlerin LOI değerleri görülmektedir.

Tablo 1.1. Tel ve kablolarda kullanılan bazı polimerlerin LOI değerleri [6]

Polimer	LOI
EPDM	22
CR	26
CM	21,1
EVA	20
CSM	27
Silikon Kauçuk	25
TPU	16,5
Çaprazbağlı PE	17

2. HALOJENSİZ KABLO KILIFLARI

Alev geciktirici kablo kılıfları için polietilen, poli(vinil klorür), klorlu polietilen gibi malzemeleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Halojensiz kablo kılıflarının kullanımı ise daha sınırlı ve özel alanlarda olup bu amaçla temel olarak olefin esaslı polimerlerin kullanıldığı görülmektedir. Polimerlerin halojen içermemesi dışında alev geciktirici özelliği için genellikle alüminyum hidroksit ve magnezyum hidroksit gibi dolgu maddelerinin de kullanıldığı bilinmektedir. Askeriye, liman ve ulaşım standartlarının çoğunda halojensiz kablo kılıfları istenmektedir.

Kablo kılıfları için sık kullanılan polimerler, bunların avantaj ve dezavantajları Tablo 2.1'de özetlenmiştir. Polimer tipi, kablonun kullanılacağı alan dikkate alınarak seçilmelidir [4].

Tablo 2.1. Kablo kılıflamada yaygın olarak kullanılan polimerler

Polimer	Avantaj	Dezavantaj
PVC	Ucuz Kolay proses edilebilir Alev geciktirici	Zehirli gaz salınımı Düşük akış direnci Duman salınımı
CR	Esnek İyi akış direnci Alev geciktirici	Duman salınımı Zehirli gaz salınımı Pahalı ve çaprazbağlanma gerektirir
TPU	Esnek İyi aşınma direnci İyi akış direnci	Duman salınımı Zehirli gaz salınımı Düşük maliyet
PEEK	Düşük duman Alev geciktirici İyi akış direnci	Pahalı İşlenebilirliği zor
EPDM	Yüksek dolgu kapasitesi İyi ozon ve oksijen direnci Halojen içermez	Çaprazbağlanma gerektirir

Tablo 2.1.(Devam) Kablo kılıflamada yaygın olarak kullanılan polimerler

Polimer	Avantaj	Dezavantaj
EVA	Halojen içermez	Çaprazbağlanma gerektirir
	Gerilme/çatlama direnci	Düşük dolgu kapasitesi
	Düşük duman ve alev yayılımı	Prosesi zor

Kablo kılıfları, içerisinde kullanılan temel hammaddeler göz önüne alınarak Tablo 2.2'deki gibi sınıflandırılmıştır.

Tablo 2.2. Kablo kılıfı sınıfları [1]

ST1	PVC esaslı termoplastiklerden üretilir.
ST2	PVC esaslı termoplastiklerden üretilir.
SE	Polikloropren (CR) esaslı elastomerik malzemelerdir.
SH	Klorosülfolanmış polietilen ya da klorlu polietilenden üretilen elastomerik kılıflardır.
SHF1	Halojen içermeyen termoplastiklerden üretilir.
SHF2	Halojensiz elastomerik kılıfların genel adıdır.

Demiryolu, askeriye, gemi, liman ve offshore uygulamalarında kullanılan kablolarda alev geciktirici ve/veya halojen içermeme özellikleri aranmaktadır. Yani, buradaki kabloların yüksek düzeyde yanmazlığa sahip olmaları yanında yanma esnasında toksik veya aşındırıcı gaz, yüksek yoğunluklu duman yaymaması da beklenir. SHF1 ve SHF2 tür kablo kılıfları halojen içermeyen polimerik malzemeler ile üretilir ve yine halojen içermeyen alev geciktirici malzemeler ile takviye edilir [2, 10].

SHF1 ve SHF2 kablo kılıfları arasındaki fark ise burada kullanılacak polimerik malzeme tiplerinin farklı olmasıdır. Standartlarda belirtilen özellikteki kablo kılıfı termoplastik malzemelerden elde edilebilen halojensiz bir ürün ise SHF1, termoset veya elastomerik, halojen içermeyen bir ürün ise SHF2 türü kılıftır.

SHF1 ve SHF2 kablo kılıf özellikleri ve arasındaki fark Tablo 2.3'te verilmiştir.

Tablo 2.3. SHF1 ve SHF2 kablo kılıf özellikleri [10]

	Gelişmiş yağ dayanımlı EVA (SHF2)	HFFR (SHF1)
Mekanik özellikler	İyi/Mükemmel	Orta/İyi

Tablo 2.3.(Devam) SHF1 ve SHF2 kablo kılıf özellikleri [10]

	Gelişmiş yağ dayanımlı EVA (SHF2)	HFFR (SHF1)
Oksidatif yaşlanma direnci	Çok üstün	Mükemmel/iyi
Isıl direnç	Mükemmel	Mükemmel
Düşük sıcaklık direnci	İyi	İyi
Hidrokarbon üretimi	İyi/Mükemmel	Tavsiye edilmez
Yüksek aromatik hidrokarbonlara karşı direnç	İyi/Mükemmel	Tavsiye edilmez
Deniz suyuna karşı direnç	İyi	İyi
Alev dayanımı	Mükemmel	Mükemmel
Oksijen indeksi	Mükemmel (35)	Mükemmel (35)
Duman üretmeme	Çok üstün	Çok üstün
Halojen	Yok	Yok

SHF1 ve SHF2 tipi kablo kılıflarının sahip olması beklenen standart özellikler de Tablo 2.4'te verilmiştir.

Tablo 2.4. SHF1 ve SHF2 tipi kablo kılıflarının sahip olması beklenen standart özellikler [10]

	SHF2	SHF1
Malzeme tipi	Halojensiz elastomerik ya da termoset materyal	Halojensiz termoplastik
Sıcak yağa daldırıldıktan sonraki mekanik özellikler (IEC 60811-2-1) *Yağ direnci aranıyor ise SHF2 tür kılıflar önerilir	100 °C-24 saat Maksimum % +/- 40 kopmada değişim Maksimum % +/- 40 uzamada değişim	Gerekmez
Hot Set Test (IEC 60811-2-1)	200 °C 15 dk 20 N/mm ² yük altında Maksimum yük altında uzama %175 Soğuduktan sonra maksimum kalıcı uzama %25	Gerekmez
-Yüksek sıcaklıkta basınç (IEC 60811-3-1)	Gerekmez	-Kablo çapına bağlı olarak 80 °C, 4-6 dk yük altında maksimum %50 kalıcı deformasyon
-Isı şoku test	Gerekmez	-150 °C - 1 saat

3. OFFSHORE KABLO UYGULAMALARI

Okyanus dibinde petrol arama, deniz dibinde sondaj yapma, petrol çıkarma ve bulunan petrolü depolama amacıyla sabit veya yüzer platformlar inşa edilmekte ve kullanılmaktadır. Bunların dışında depolanan petrolün taşınması için de gemiler kullanılmaktadır. Buralarda kullanılan kablo kılıflarının sahip olması gereken özellikler, tehlikeli ve özel bir uygulama olduğu için, diğer birçok kablo kılıf özelliğinden farklı olmak zorundadır. Bu hususta; BS 7655-2.6:2000 ve BS EN50363-2-1:2005 standartları kılavuz olarak kullanılacak standartlardan bazılarıdır.

Açık deniz petrol rafinerileri, yangın riskine karşı büyük önlemler alınması gereken çalışma ortamlarıdır. Bu önlemlere kablo ve kablo kılıflarının dizaynı da dahildir. Olası bir problemde kabloların tutuşması büyük bir felaket iken, zaten açık denizde bulunan ve erken söndürme müdahalesi zor olan yangın sonucu etrafa salınan zehirli gazlar ikinci bir felaket olabilir. Bu nedenle offshore uygulamalarında kullanılan kablo ve kablo kılıfları halojen içermeyen alev geciktirici malzemelerden üretilmek zorundadır. Bu uygulamalar için SHF1 ve SHF2 kablo kılıfı türleri kullanılabilir.

Açık deniz uygulamalarında açık hava ve birçok farklı yağ ile temas etme ihtimali yüksek olan kabloların iyi yağ dayanımı yanısıra yüksek mekanik özelliklere de sahip olması gerekmektedir. Bu nedenle offshore uygulamalarında SHF2 kılıflar tercih edilir. Borges ve ark. da açık deniz uygulamalarında SHF2 tür kablo kılıflarının kullanımının yağa dayanım ve mekanik özellikler açısından daha uygun olduğunu belirtmişlerdir [1]. Bu kılıfların üretiminde kullanılacak polimer matrisin halojensiz elastomerik malzemeler olması gerekmektedir. En uygun polimerlerin EVA, EPM, EPDM ya da bunların harmanları olduğundan bahsedilmektedir [2,10].

Gemi kablo ve offshore uygulamaları için kılıf hamuru standardı olan BS 7655-2.6:2000'de yağ dayanımı, alev geciktiricilik, halojen ve korozif gaz salınımı, duman yoğunluğu gibi özellikler göz önüne alınarak 4 farklı kablo kılıfı türünün test gerekliliklerini tanımlamıştır.

Kablo kılıflarında yanmazlığı geliştirmek üzere kullanılacak alev geciktiriciler ve alev geciktirme mekanizmalarından aşağıda detaylı olarak bahsedilmiştir.

3.1. Kablo Kılıfları İçin Alev Geciktiriciler

Alev geciktiriciler, elektrik akımı veya dış kaynaklardan kaynaklanan ısı oluşumuna bağlı olarak kablo ve kablo uygulamalarında karşılaşılan tehlikeleri önlemede çok önemli bir rol oynamaktadır. Tel ve kablo endüstrileri için nanokiller, nanotüpler, alüminyum trihidrat ve magnezyum hidroksit gibi halojensiz alev geciktirici katkı maddelerinin kullanımı uygundur.

Tarihsel gelişimlerine bakıldığında da alev geciktirici katkıların büyük çoğunluğunun halojen esaslı olduğu görülmektedir. Halojenli alev geciktiricilerin (HFR), insan hayatına ve çevreye karşı bir tehlike oluşturduğu bilinmektedir [11]. Örneğin dekabromodifenil eter (D-BDE), Avrupa Birliği'nde yasaklanmış olan bir HFR'dir. HFR'ler, toksik, asidik ve aşındırıcı gazlar içermekte, yoğun duman üretmektedir. Bu da kapalı alanlarda oluşabilecek yangınlarda başka tehlikeleri de beraberinde getirmektedir. Asit karakterli ve aşındırıcı duman, pahalı elektronik ekipman ve sistemlere de zarar verebilir. HFR'lerin, HFFR'ler ile değiştirilmesi, atmosfere salınan zararlı maddelerin miktarını azaltabilir. Burada dikkat edilecek konu malzemenin özelliklerinden ve işlenebilirliğinden ödün vermeden, rekabetçi bir fiyatla HFR'lere eşdeğer HFFR üretmek ve kullanmaktır. Polimerlerin yanma mekanizmalarını tanımak ve alev geciktirici katkıların bu mekanizma üzerindeki etkilerini anlamak, doğru alev geciktirici seçiminde önemli rol oynar.

3.2. Polimerlerin Yanma Mekanizması

Yanma, hızlı oksidasyon reaksiyonunun spesifik bir türüdür. Yanmanın iki ana türü vardır; bunlar: tutuşma ve yavaş yanmadır. Bir yangının başlaması için gerekli bileşenler oksijen, reaksiyonu başlatabilecek bir enerji kaynağı ve yakıttır. Bir yangını önlemek, kontrol altına almak veya durdurmak için bu bileşenlerden bir ya da birkaçını yok etmek veya uzaklaştırmak gereklidir. Elastomerlerin çoğu organik yapıları polimerlerdir ve ametal elementlerden oluşurlar. Yeterli enerjiye maruz kaldıklarında kovalent bağlar üzerinden parçalanarak serbest radikaller oluştururlar. Elastomerler organik yapıları sayesinde yanıcıdır; oksitleyici açılarından zengin bir ortamda buldukları zaman yeterli enerjiyi aldıkları durumda yangın oluşturabilirler. Bu tehlikenin önüne geçebilmek için polimer matrisine alev geciktiriciler ilave edilir. Tel ve kablo endüstrileri için hazırlanan polimerik matrislerde kullanılacak alev geciktirici katkıları arasında nanokiller, nanotüpler, alüminyum trihidrat ve magnezyum hidroksit gibi halojensiz alev geciktirici katkı maddeleri sayılabilir.

3.3. Alev Geciktirici Etki Mekanizmaları

Alev geciktiriciler, yanma üzerine fiziksel, kimyasal veya her iki yoldan da etki edebilirler. Fiziksel olarak; malzemeyi yanması için gerekli olan sıcaklığın altında tutma, yanıcı bölge üzerinde gaz tabakası oluşturarak bu bölgeye oksijen girişini engelleyerek, yanmayan dolgu maddeleri veya yanıcı olmayan gazlar veren katkı maddeleri kullanılarak katı veya gaz fazındaki yanıcı madde derişimini düşürüp derişimin tutuşma sınırını geçmesini engelleyerek yanma üzerine etki edilebilir. Kimyasal olarak ise; gaz fazındaki ekzotermik yanma tepkimesini durdurarak sistemi soğutan, soğuma ile birlikte yanıcı gaz üretimi azaltan alev geciktirici dolgu maddelerinin kullanılması, polimerin yanmasını hızlandırarak yanma için gerekli yakıt miktarının azaltılması ya da yanarken yüzeyinde aleve dayanıklı ve yanıcı olmayan bir tabaka oluşturma şeklinde etki gösterebilir.

Alev geciktiriciler yanmayı genellikle yukarıda sıralanan fiziksel ya da kimyasal etkilerden biri ya da birkaçı üzerinden durdururlar. Örneğin radikalleri yok ederler, endotermik tepkimelere girerek ısıyı azaltırlar ve yanıcı olmayan gazlar üreterek yanıcı gazlar için seyreltme etkisi yaparlar.

Ticari alev geciktiriciler genel olarak halojen içeren (halojenli), fosfor içeren (fosforlu) ve yapısında bağlı su bulunan inorganik maddeler (hidrat sulu) şeklinde üç grup altında incelenirler. Antimon trioksitler ve bor bileşikler de alev geciktirici olarak kullanılırlar. Fosforlu alev geciktiricilerin yapısında ayrıca azot atomu da bulunur.

Halojenli alev geciktiriciler, yapılarında brom, klor, flor gibi halojenler bulunan alev geciktiricilerdir. Yanma üzerine temel etkileri; radikalleri yok ederek, radikallerin polimerle tepkimeye girip daha yanıcı küçük moleküllere parçalanmasını, dolayısıyla yanma için gerekli yakıt oluşumunu ve alev üzerinde yanmayan gazlardan bir örtü oluşturup oksijenin yanma bölgesine girmesini engellerler. Ayrıca alev geciktiricinin parçalanması endotermik olduğu için ısıyı yok eder.

Halojen içeren alev geciktiriciler halojenür radikalleri verecek şekilde bozunurlar. halojenür radikalleri, radikalik zincir tepkimelerine karışarak serbest radikal tutucu gibi davranır ve yanma sırasında oluşabilecek radikallerle tepkimeye girerler. Bazı halojenli alev geciktiricilerde daha etkin olmaları için katalizör olarak antimon trioksit (Sb_2O_3) kullanılır. Antimon bileşiklerinin halojenli alev geciktiricilerin etkilerini artırma özellikleri vardır. Bu nedenle halojenli bileşiklerle birlikte polimerlere katılarak kullanılırlar. Örneğin antimon trioksit, HX yapısındaki halojenürle tepkimeye girerek

SbX_3 yapısında bir ürün verir. SbX_3 buharları yanmanın değişik bölgelerinde RX, HX, X ve Sb tanecikleri oluşturur. HX en basit alev geciktirici olarak düşünülebilir. Yaygın olarak kullanılan halojenli alev geciktiriciler; dekabromdifenil oksit, pentabromdifenil oksit, tetrabrombisfenol A, hekzabromsiklododekan, hekzabromdifenoksi etan, tetrabromftalik anhidrit, etilenbistetrabromftalimit, hekzabromo siklo dodekan, dekabromdifenil etan ve magnezyum bromürdür.

Fosforlu alev geciktiriciler, organik ve inorganik yapıda olan ve yapısında fosfor bulunan bileşiklerdir. Element halindeki kırmızı fosfor da alev geciktirici olarak kullanılır. Fosforlu alev geciktiricilerin temel etkisi yüzey üzerinde yanmayan bir katman oluşturma şeklindedir. Bu katman polimer yüzeyindeki yanma bölgesine oksijen girmesini engeller. Ayrıca yanma ile açığa çıkan ısıyı absorblayarak yanmanın durmasına yardım ederler. Bazı fosforlu alev geciktiriciler; kırmızı fosfor, amonyum polifosfat, trifenil fosfat, resorsinol difosfat, bisfenol A difosfat, 2etilhekzil difenil fosfat Halojenli alev geciktiriciler tüm polimerler için kullanılırken, fosfor içeren alev geciktiriciler daha çok poliüretanlar, naylonlar gibi yapısında azot bulunan ve polikarbonat, poli(fenilen oksit) gibi yapısında oksijen bulunan polimerlerde kullanılırlar.

Halojensiz alev geciktiricilerden en çok kullanılan mineral türü alev geciktiricilerdir. Mineral alev geciktiriciler yalıtım ve kılıf uygulamaları için alev geciktirici tel ve kablo bileşiklerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Mineral alev geciktiriciler, diğer alev geciktiriciler kategorisiyle karşılaştırıldığında düşük fiyatlarının yanısıra toksik olmayan ve dumanı önleyen halojensiz alev geciktirici (HFFR) katkı maddeleridir. Düşük maliyetli ve çevre dostu tel ve kablo ürünlerine olan talep artışı, bu mineralleri alev geciktirici katkı maddeleri için en önemli seçeneklerden biri haline getirmiştir.

Alüminyum hidroksit (ATH), magnezyum hidroksit (MDH), çinko borat ve hidroksikarbonatlar yaygın olarak kullanılan mineral alev geciktiricilerdir. Bu inorganik dolgu maddeleri, fiziksel yöntemler ile alev geciktiricil özellik gösterir. Genellikle alevi geciktirirler ve endotermik bir reaksiyon yoluyla dumanı önlerler; yanmaz molekülleri (H_2O ve CO_2) serbest bırakırlar ve ATH'den alümina (Al_2O_3) ve MDH'den magnezyum (MgO) gibi parçalanma yan ürünleri vasıtasıyla kömürleşme sağlarlar. ATH veya alümina trihidratın mineral adı "bauxite"tir ve dünyada en fazla kullanılan alev geciktirici dolgu maddesidir. Mohs sertlik indeksi 2,5-3,5 ve özgül ağırlığı $2,42 \text{ g/cm}^3$ olan, aşındırıcı olmayan beyaz bir tozdur. ATH, $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (farklı çeşitleri için 180°C)

üzerine ısıtıldığında %66 alümina ve %34 suya dönüşür. Endotermik ayrışma reaksiyonu aşağıdaki gibidir;



Bu tersinmez tepkime, kısmen ATH'yi etkili bir alev geciktirici kılan olaydır. Bağlı su moleküllerini serbest bırakma entalpisi 1,17 kJ/g'dır. Bu reaksiyon, enerjiyi absorblar ve kauçuğun yüzey sıcaklığını düşürür. ATH'ın alev geciktiricilikte majör etkisi bu mekanizma ile sağlanır. Ortaya çıkan su buharı, bu sayede ürün üzerinde bir bariyer oluşturur ve yanma için gerekli olan oksijen teması kesilmiş olur. Ayrıca Al_2O_3 iyi bir termal izolatör ve bir asit katalizörüdür. Bu nedenle hem bir ısı bariyeri olarak hem de asit katalizli dehidrasyona eğilimli polimerlerin karbonlaştırılmasına yardımcı olan bir katalizör olarak rol oynayabilir [6].

Polimerler için kullanılmak üzere alev geciktirici katkı maddeleri, polimerlerin işleme sıcaklığından daha yüksek bir sıcaklıkta ve polimerlerin kendilerinin ayrışma sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta H_2O veya CO_2 salınması için endotermik olarak ayrışmalıdır. ATH, nispeten düşük bozunma sıcaklığına bağlı olarak, düşük işleme sıcaklıklarına sahip PVC, EVA ve düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) bazlı tel ve kablo bileşenlerinde kullanılan tipik bir katkıdır [6].

ATH'nin öğütülmüş ve ultra ince çökeltilmiş olmak üzere iki tipi vardır. İkisinin de termal özellikleri benzerdir; ancak boyut ve yüzey alanları farklıdır. Ultra ince çökeltilmiş ATH, elastomerik formülasyonların viskozitesini istenmeyen düzeyde artırırken, öğütülmüş ATH, daha düşük hamur viskozitesi, dolayısıyla daha kolay işleme özelliği verir. Buna ek olarak, öğütülmüş ATH parçacıklarının yüzey alanı, ortalama aynı parçacık boyutundaki ultra ince çöktürülmüş ATH parçacıklarının yüzey alanından daha fazladır. Yüksek yüzey alanı, elastomerik formülasyonlarda daha iyi alev geciktirme etkisi ve daha düşük duman yoğunluğu verir [12].

Magnezyum hidroksit, yani MDH, kimyasal formülü $\text{Mg}(\text{OH})_2$ olan ve özgül ağırlığı $2,36 \text{ g/cm}^3$ olan beyaz bir tozdur. MDH, ATH ile aynı mekanizma ile alev geciktirici etki sağlar; ancak bozulması daha yüksek sıcaklıklarda ($330 \text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üstünde) gerçekleşir. Mineral, $1,356 \text{ kJ/g}$ 'ye eşit bir entalpi salınımı ile %69 magnezya ve %31 suya dönüşür. Endotermik ayrışma reaksiyonu aşağıdaki gibidir;



Bozunma sıcaklığının daha yüksek olması nedeniyle MDH, polipropilen (PP) ve EVA gibi daha yüksek işleme sıcaklıklarına sahip polimerlerde daha sık kullanılır. Her ne kadar MDH şu anda ATH'ye göre daha düşük hacimlerde kullanılsa da MDH, işlem sıcaklıklarının ATH'nin su kaybı aralığının üzerinde olduğu uygulamalar da dahil olmak üzere ATH'nin kullanılamayacağı bazı uygulamalarda kullanılabilir. MDH genel olarak ATH'den daha pahalıdır, ancak istenen yanmazlık performansını sağlamak için aynı miktarda kullanım durumunda daha etkilidir [13].

Farklı morfolojileri, parçacık boyutları, parçacık boyutu dağılımları ve yüzey alanları ile birlikte kullanılabilen bir dizi ticari ATH ve MDH çeşidi bulunmaktadır. Bu özellikler, yangın performansını, hamurların reolojik ve mekanik özelliklerini önemli ölçüde etkiler. Kombinasyonlarının, genelde daha yüksek alev geciktirici özellikte olduğu gözlemlenmiştir. Hamurların mekanik özellikleri, özellikle yüksek yükleme seviyelerinde partikül boyutunun artmasıyla azalma eğilimi gösterir. Belirli bir yüklemede, kaba ATH parçacıklarının kullanılması hamur işleme ve kablo ekstrüzyonunda fayda sağlar. Nano boyutlardaki MDH, mikro boyutlu MDH'ye kıyasla daha düşük yükleme seviyesinde aynı alev geciktirici etkiyi verebilir. Nano boyutlu MDH ile yangın performansının artırılması, MDH parçacıklarının daha iyi dağılması nedeniyle yanma sırasında oluşan daha kompakt ve uyumlu karaktere bağlanır [6].

4. LİTERATÜR ÖZETİ

Petrol, gemi inşaatı ve inşaat endüstrileri son yıllarda çarpıcı bir büyüme yaşamıştır. Bu büyüme ağırlıklı olarak Hindistan, Çin ve Brezilya gibi ülkelerin hızlı ekonomik kalkınmasına bağlıdır. Gemi inşaat endüstrisinin hızlı gelişimine katkıda bulunan diğer bir etken de özellikle Çin, Türkiye ve İspanya gibi ülkelerde üretilen, petrol ve gaz aramada kullanılan deniz platformları ve gemileridir. Bu sektörlerde yüksek esneklikte, yağa dayanıklı ve halojen içermeyen alev geciktirici kablolar için talep çok yüksektir. PVC esaslı kabloların poliolefin ve diğer halojen içermeyen malzemelerden üretilen alternatifleriyle değiştirilmesini zorunlu kılan kanunlar ve yönetmelikler, bu sektörü yönlendirmektedir. Lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE), EVA ve ATH esaslı bileşikler, kablolar için yalıtım ve kılıflamada yaygın olarak kullanılır. Yeterli koruyuculuğu elde etmek için ağırlıkça yaklaşık %60 civarında yüklemeye ihtiyaç duyulur ve bu da işleme özellikleri ve mekanik dayanımda bozulmaya neden olur [4]. Malzemenin esneklik ve sertlik gibi özellikleri hamurlara eklenen dolgu maddelerinden büyük ölçüde etkilenir ve kabloların özellikle kurulum sırasındaki işlemleri zorlaştırır.

Kablo kılıflamada kullanılabilecek polimerik matrislerin yanmazlığını geliştirmek üzere gerçekleştirilen çalışmalar temelde 3 grupta incelenebilir. Birinci grupta yer alanlar alev geciktirici kablo matrisinde EVA'nın kullanıldığı çalışmalardır. İkinci grupta EVA ve/veya diğer uygun polimerlerin ana matrisi oluşturduğu ve yanma geciktirici dolguların matrise etkilerinin değerlendirildiği çalışmalardan söz edilebilir. Son grupta ise, EVA dışında diğer polimerik matrislerin kablo kılıflamada kullanımının değerlendirildiği çalışmalar bulunmaktadır.

Rosa ve ark. modifiye edilmiş EVA'dan alev geciktiricilik ve yüksek esneklik özelliklerine sahip halojen içermeyen kablo kılıfı üretmeye çalışmışlardır [14]. Polimerik matris olarak EVA seçmelerindeki amaç EVA'nın yüksek yağ direnci, doymamış yapısı sayesinde malzemeye kazandırdığı morötesi ışın (UV) ve ozon direnci, farklı vinil asetat (VA) oranlarında yanmazlık ve mekanik özellikler açısından alternatifler sunabilmesi, halojen içermemesi ve halojen içermeyen dolgular ile alev geciktirici özelliğinin geliştirilebilme potansiyelidir. EVA'nın bu avantajlarından

faydalanarak Rosa ve ark. çalışmalarında esneme sırasında yorulma direnci, düşük yoğunluk, iyi elektriksel özellikler, ısı kararlılık ve iyi işlenebilirlik gibi önemli özelliklere sahip etilen-okten kopolimerleri (EOC) ile %28 oranında vinil asetat içeren EVA'yı harmanlamış, alev geciktirici dolgu maddeleri ve EVA'nın arayüzey uyumunu iyileştirmek için EVA ve LLDPE'e maleik anhidrit (MA) aşılamaştır. Gerekli yanmazlığı sağlamak için kullanılan metal hidroksitlerin yüksek yükleme oranlarındaki dezavantajlarının üstesinden gelmek üzere de çeşitli çalışmalar yapmışlardır. Öncelikle temel olarak %27 VA içerikli EVA kullanılmış ve %27'lik EVA'nın %45 ve %80 VA oranlı EVA'lar ile harmanlanması sonucu özellikleri değerlendirilmiştir. Maleik anhidrit aşılamaştır LLDPE ile EVA arasındaki uyumluluk ve harman özellikleri incelenmiş, son olarak da maleik anhidrit aşılamaştır LLDPE'lerin farklı alev geciktiriciler kullanıldığında uyumu ve performans özellikleri incelenmiştir. Aynı çalışmalar maleik anhidrit aşılamaştır %45 VA içeren EVA ile de yapıldıktan sonra LLDPE ile EVA matrisleri karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Karışım performansını değerlendirmek için kopma dayanımı ve uzama değerleri, sertlik, havada ve yağda yaşlandırma, duman yoğunluğu, LOI, Mooney viskozitesi ve eriyik akış indisi (MFI) ölçülmüştür. Akış özellikleri incelemesi sonuçlarından yola çıkılarak yüksek VA içeren EVA karışımlarında polimer-dolgu etkileşiminin daha iyi olduğu görülmüştür. %80 VA içeren EVA ile hazırlanan tüm bileşimlerin kopma dayanımı değerleri, kullanılan uyumlaştırıcılardan bağımsız olarak, %45 vinil asetat içeren EVA ile hazırlanan karışımların kopma dayanımı değerlerinden daha yüksektir. Bunun sebebinin de aynı şekilde VA oranının artmasıyla gelişen polimer-dolgu etkileşimi olduğu ifade edilmiştir. MA-g-LLDPE ile hazırlanan karışımların kopma dayanımlarının tamamı, MA-g-EVA ile hazırlananlarınkinden daha yüksektir.

Atomik kuvvet mikroskopu (AFM) ile incelenen karışımlarda yüksek polariteye sahip %80 VA içeren EVA karışımının polar dolgular (ATH) ile arasındaki yapışmanın yüksek olduğu görülmüştür. MA-g-LLDPE ve MA-g-EVA'nın ATH ve EVA matrisi arasındaki arayüzeyin geliştirilmesi amacıyla kullanıldığında %45 ve %80 VA içeren EVA'nın yüksek polaritesi sayesinde ATH yüzeyindeki fonksiyonel OH grupları ile iyi bir etkileşim (Van der Waals bağları aracılığı ile) kurduğu ve dolgu maddelerini kaplama eğiliminde olduğu görülmüştür.

Yağda yaşlandırma testlerinden elde edilen sonuçlarda, %80 VA'lı EVA karışımlarının en düşük şişmeyi verdiği görülmüştür. Bu durum, artan VA oranı ile artan polariteye bağlanmıştır. Isıl yaşlandırma testi sonuçlarında MA-g-LLDPE ile hazırlanan hamurların, MA-g-EVA ile hazırlananlardan daha iyi olduğu görülmüştür. Bu durum,

polar ATH dolgusunun EVA ile etkileşiminin daha iyi olması nedeniyle absorbladığı ısıyı polimer matrise daha kolay aktaracağı ve böylece ısıl degradasyonu hızlandırabileceği ile açıklanmıştır. Karışımların LOI değerleri incelendiğinde, %80 VA içeren EVA hamurları için elde edilen LOI sonuçları, kullanılan uyumlaştırıcı türünden bağımsız olarak, %45 VA içeren EVA hamurlarından çok daha yüksektir. Aralarındaki fark, kullanılan ATH oranının artmasıyla paralel değildir. %80 VA içeren EVA'dan üretilen hamurun LOI değeri, aynı oranda ATH içeren ve %45 VA'lı EVA hamuruna kıyasla beklenenden daha yüksektir. Bu durum, ATH ile yüksek VA oranlı EVA'nın yakın polarite nedeniyle gelişen uyumuna bağlanmıştır.

Serenko ve ark. da LDPE'nin EVA ile modifiye edilmesinin, matris-kauçuk parçacık arayüzeyinde bağlanmanın iyileşmesine bağlı olarak malzeme tokluğunun arttırdığını göstermişlerdir [15]. Bu çalışmada elde edilen bulgular, Rosa ve ark.'nın çalışmasını destekler niteliktedir.

Pinkerova ve ark. da kablo kılıfları için çaprazbağlı EVA polimerlerini incelemişlerdir [16]. Aynı amaçla kullanılan çaprazbağlı EVA'nın performansını çaprazbağlanmamış EVA'ninkine ile kıyaslamışlardır. Çaprazbağlama sırasında polimer matrisin yapısı önemli ölçüde değişir; bu durum malzeme performansını da etkiler. Malzemenin kristalinitesi ve yüksek sıcaklıktaki kararlılığı çaprazbağlanma ile iyileşir. EVA'nın ısıl bozunması iki adımda olur: ilk adım 300-350 °C arasında gerçekleşir ve EVA, yapısındaki asetik asidi kaybeder. İkinci bozunma adımı, rastgele zincir parçalanması ile bütün ve etilen gibi doymamış gazların açığa çıkması şeklinde gerçekleşir. Bu çalışmada, iki farklı EVA örneği ısıl özellikleri açısından değerlendirilmiştir. Camsı geçiş bölgesindeki özellikleri karakterize etmek için dinamik mekanik analiz (DMA) yöntemi kullanılmıştır. DMA, titreşimli yük altında numunenin viskoelastik davranışının sıcaklığın bir fonksiyonu olarak izlendiği, numunenin kontrollü bir sıcaklık değişimine tabi tutulabildiği bir tekniktir. Numuneler, 0,3 N ± 0,2 N 'luk statik kuvvet ile 1 Hz sabit frekansta test edilmiştir. Test, -150 ile 100 °C sıcaklık aralığında, hava atmosferinde ve 5 °C / dk'lık ısıtma hızı ile gerçekleştirilmiştir. Pozitif sıcaklıklarda ölçüm için eş zamanlı termal analiz (STA) uygulanmıştır. STA, bazı fiziko-kimyasal proseslerin (entalpi değişiklikleri, kütle değişiklikleri, erime vb.) eşzamanlı olarak karakterize edilmesine olanak tanır. Bu durumda STA, diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve termogravimetri (TG) yöntemlerinin bir kombinasyonudur. Açık platin kaplara yerleştirilen numuneler (~12 mg) ortam sıcaklığından 700 °C'ye, hava atmosferinde ve 10 °C/ dk hızla taranmıştır. DMA testi ile depo modülü ve kayıp modül ölçümü yapılmıştır. Bu iki modül arasındaki faz açısının tanjantı ($\tan\delta$), kayıp faktörü olarak

tanımlanır. Genellikle çaprazbağlanma nedeniyle kayıp modül ve kayıp faktörü tanđ azalır. DMA testi sonuçları incelenerek çaprazbağlanmamış EVA numunesi ile çaprazbağlı EVA numunesinin camsı geçiş sıcaklıkları sırasıyla -42,71°C ve -44,24°C olarak ölçülmüştür. Çaprazbağlanma nedeniyle camsı geçiş sıcaklığının negatif sıcaklıklara doğru kaymasının yanı sıra çaprazbağlanmış EVA'nın depo modülünde de artış gözlemlenmiştir. Aynı zamanda, EVA'nın fiziko-kimyasal özelliklerinin çaprazbağlanma ile iyileştiği görülmüştür. DSC ve TGA (Termogravimetrik Analiz) eğrileri karşılaştırılmış, EVA'nın erimesinin 45-80 °C bölgesinde gerçekleştiği görülmüştür. Ayrıca karışımda bulunan alev geciktirici malzemelerin termal bozunması da incelenmiştir. Alev geciktiricilerin ilk ayrışma reaksiyonlarının 325 °C civarında başladığı ispatlanmıştır. Bu maddeler, bozunma sırasında koruyucu bir tabaka oluşturur ve bu tabaka bozulmadıkça yanmayı geciktirir. 430 °C civarında bir sıcaklıkta tamamen parçalanır.

Liangyu ve ark. da çaprazbağlı EVA'ların kablo kılıf malzemesi olarak kullanımı ile ilgili çalışmışlardır [7]. Çalışma sırasında karışımların LOI, kopma dayanımı ve uzama değerleri, yaşlanma ve yağa dayanım özellikleri incelenmiştir. Geliştirdikleri hamurlar, IEC 92-359-SHF2'yi standardının gereksinimlerini karşılayabilen, PVC ve CR'e yakın yanmazlıkta ve halojensiz kılıf özelliklerindedir. Hamur geliştirme sırasında yüksek oranda alev geciktirici dolgu maddesi kullanılacağı için dolgu alma kapasitesi yüksek bir polimer matris seçilmesi gerekmektedir. Aynı zamanda matrisin LOI değerinin yüksek olması ve halojen içermemesi de önemli olduğundan malzeme seçeneği sınırlıdır. Bu çalışmada, sayılan özellikler göz önüne alınarak, yüksek ve düşük iki farklı VA içerikli EVA tipi ile yine halojen içermeyen ve yüksek oranda dolgu alabilen EPDM'i sırası ile 10/70/20, 20/60/20, 30/50/20, 35/45/20, 60/15/25 oranlarında kullanarak harmanlar hazırlamışlardır. Yüksek VA oranlı EVA'nın karışım içerisindeki kullanım miktarı arttıkça uzama değerinin arttığını, ancak kopma değerinin düştüğünü gözlemlenmişlerdir. Kopma ve uzama için belirledikleri değerleri sağlasalar da LOI değeri yetersiz kalmıştır. Alev geciktirici olarak $Al(OH)_3$ ve $Mg(OH)_2$ kullanmışlardır. Bu alev geciktiricilerin sinerjik etkisinden faydalanmayı amaçlayan Liangyu ve ark., tanecik boyutlarının da karışıma etkisini değerlendirmişlerdir. $Al(OH)_3/Mg(OH)_2$ oranı tanecik boyutu gözetmeksizin arttığında LOI ve kopma dayanımı artarken uzama değeri düşmektedir. Yüzey alanı düşük $Mg(OH)_2$ kullanımı durumunda LOI değerinin yetersiz olduğu gözlemlenmiştir. Sonuç olarak yüzey alanları yüksek $Al(OH)_3/Mg(OH)_2$ sinerjik etkisini yakaladıkları oran ile IEC-359 standardını sağlayan bir kablo kılıf karışımı oluşturmuşlardır.

Wei ve ark. kablo ve tel uygulamaları için halojen içermeyen alev geciktiriciler ile ilgili bir derleme yayınlamışlardır [6]. Bu derlemedeki bilgiler ışığında, alev geciktiricilerin yanmayı önleme mekanizmalarını özetlemişler ve alev geciktiricileri etkilerine göre kıyaslamışlardır. ATH, MDH ve ATH/MDH sinerjik etkileri, kablo uygulamalarında kullanılacak farklı elastomer tipleri üzerinde değerlendirilmiştir. Bulgular aşağıda özetlenmiştir.

Boratlar iyi alev geciktiriciler olarak bilinirler ve halojenli polimerler ile sinerjik etkiye sahiptirler. Halojensiz sistemlerde, boratlar sadece silikon kauçukta tek başına kullanılırken, EVA, PE, EPDM gibi polimerlerde ATH veya MDH ile birlikte etkili alev geciktirici ve duman önleyici olarak kullanılabilir. Alev geciktirici özelliği açısından en çok kullanılan katkı çinko borat olup, $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$ kapalı formülüne sahiptir. Çinko borat 290-450 °C sıcaklık aralığına ulaştığında %14 oranındaki su yapıdan ayrılır. Bunun için gerekli enerji 0,503 kJ/ g'dır. Çinko boratın temel etkisi özellikle karbonizasyonu gerçekleştirmek ve duman üretimini baskılamaktır. Karbonizasyon, yanmamış polimerleri oksijen ve ısıdan korur ve böylece polimerlerin sürekli yanmasını durdurur. Buna ek olarak, metal hidroksitin dehidrasyon ürünü olan metal oksitin aksine, poliolefinde parlamalı yanmayı önlediği de bilinmektedir.

İlk olarak 1985'de 550 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, çaprazbağlı EVA'nın yakılması sırasında çinko boratın ve ATH'nin gözenekli ve seramiğimsi sert bir katman oluşturarak ısı transferini önleyen bir etki sağladığı farkedilmiştir [17]. Oluşan bu katman, oksijen ile yanıcı madde arasında da bir bariyer görevi görür. Bourbigot ve ark., ATH'in EVA'da çinko borat ile kısmen (%5 oranında) değiştirilmesinin limit oksijen indeksinde %42'den %51,5'e kadar anlamlı bir artış, ateşlenme süresinde gecikme ve duman oluşumunda azalma olduğunu bildirmiştir [18]. Çinko borat ve metal hidroksit karışımının yangın performansı, silikon, melamin (MEL) polifosfat, kırmızı fosfor ve nanokil gibi diğer katkılarla daha da geliştirilebilir.

Çinko borat ile ATH veya MDH'nin alev geciktiriciliğinin geliştirilmesi üzerine Chen ve Shen'in yaptığı bir çalışmada, 250 phr ATH'nin 25 phr'ının çinko borat ile değiştirilmesinin, EVA/ATH harmanlarında limit oksijen indeksini arttırdığını, UL 94 testinde çok daha iyi performans gösterdiğini ve tek başına ATH'den çok daha az duman oluşumuna neden olduğu bildirilmiştir [19]. Sumitomo Electric, EVA esaslı kablodaki ATH ve çinko borat kombinasyonunun bir optik kompozit kablo uygulamasında fluoropolimerlerden çok daha düşük optik iletim sinyali kaybına neden olduğunu iddia etmiştir [20]. EVA/MDH karışımında alev geciktirici olarak %20 çinko

boratın magnezyum hidroksit ile kullanımı malzeme yüzeyinde oluşan bariyer köpük katmanının artmasına neden olmaktadır [6]. Beyer, EVA/kil nanokompozitlerinde ATH'ın ile sinerjik bir etkisinin olduğunu bildirmiştir [21]. Benzer sinerjit etkiler, EVA/oMMT(Organik Modifiye Montmorilonit)/%45ATH, EVA/ATH/kil, EVA/MDH/organokil, EVA/MDH/talk ve EVA/MDH/oMMT ile yapılan çalışmalarda da görülmüştür [22].

Karbonatların yüksek sıcaklıklarda CO₂ çıkışına neden olması göz önüne alındığında polimerlere alev geciktirici etki göstermeleri beklenir. Bununla birlikte, sadece kalsiyum ve magnezyum karbonatlar 1000 °C'nin altındaki sıcaklıklarda CO₂ salmaktadırlar. Buna ek olarak, karbonatların yanıcılığı ancak seyreltme yoluyla düşürdüğü bildirilmiştir. Bu nedenle, karbonatlar genelde polimerler için inert dolgu maddesi olarak kullanılırlar [23].

Hidromagnezit (4MgCO₃ · Mg (OH)₂ · 5H₂O) gibi hidrosikarbonatlar, 320-350 °C civarındaki sıcaklıklarda H₂O ve CO₂ yayarlar. Toplam entalpi yaklaşık 1 kJ/g'dır ve toplam kütle için yaklaşık %53 ü kadar H₂O ve CO₂ kaybı olur. Bu alev geciktiriciler, PP, LDPE/EVA, EVA ve poli(etilen-ko-etil akrilat) (EEA)'da kullanıldığında MDH'ye benzer yanmazlık verimine sahip oldukları bilinmektedir [24-26]. Doğal bir kaynak olması nedeniyle, tedarik sürekliliği ve değişken maliyet konusundaki endişeler nedeniyle metal hidroksitler kadar yaygın olarak kullanılmazlar. Hidrokarbonatlar, metal hidroksitlere kıyasla biraz daha yüksek bozunma sıcaklığı sağlayabilir ve farklı kimyasal türler için spesifik uygulamalarda uygun bir alev geciktirici olabilirler [27]. Diğer halojen içermeyen alev geciktiriciler ise nanokompozit ve kabaran alev geciktiricilerdir. Alev geciktirici dolgu maddeleri genellikle sinerjik etkilerle birlikte kullanılır, yani; iki veya daha fazla katkı maddesi, bireysel katkıların toplamından daha büyük toplam katkı üretmek üzere birlikte çalışırlar. Sinerjik etki, aynı mekanizma ile etki eden farklı katkı maddelerinin kombinasyonu veya farklı alev geciktirme mekanizmalarına sahip katkılar ile sağlanabilir.

Sidi ve ark. nükleer enerji santrallerinde kullanılan elektrik kablolarının kılıfları için EVA/EPDM bileşiklerinin radyooksidatif bozunumu incelemiş, inceleme sırasında ATH dolgusu içeren ve içermeyen karışımlar hazırlanmıştır [28]. %14 VA içeren EVA ile %5,2 etilen norborden (ENB) içeren EPDM 80/20 oranında karıştırılmıştır. ATH içeren ve içermeyen karışımlar kapalı karıştırıcıda (banbury) hazırlanmış, peroksit ile vulkanize edilmiştir. Hazırlanan karışımların karakterizasyonu için UV ve IR spektroskopisi ve DSC ile çalışılmıştır. Bunların dışında mekanik ve elektriksel

özellikler ile gamma radyasyonu altındaki özellikleri incelenmiştir. ATH varlığının polimerin radyooksidasyon kinetiğine bir etkisi olmadığı, buna karşın termooksidasyon kinetiğini hızlandırdığı gözlemlenmiştir. Işınlanmış EVA/EPDM karışımının (ATH içermeyen) mekanik özelliklerinde bir değişim olmuyorken, ATH içeren karışımda bir düşüş gözlemlenmiştir. Bu durum ATH/polimer oranının düşük olmasından ve ATH'ın polimere iyi tutunmamasına bağlanmıştır [28].

Shen ve ark. yaptıkları çalışmada, çinko boratın 35 yıllık tarihi gelişimi ve bu çok fonksiyonlu yangın geciktiricilerin elektrik/elektronik, nakliye ve bina uygulamalarında kullanımındaki son gelişmeleri incelemiştir. Buna ek olarak, alev geciktirici olmayan uygulamalar için çinko boratların polimer katkı maddesi olarak kullanımını da kısaca gözden geçirmiştir [29].

RTM (Rio Tinto Miner)' nin yaptığı bir çalışmada çinko borat ve ATH arasındaki sinterleme/füzyonun yaklaşık 700 °C'lik sıcaklıklarda başladığı görülmüştür [30]. ATH ve MDH'nin VA içeriği %19 olan bir EVA karışımındaki bozunmaları incelendiğinde MDH'li karışımın HRR (heat release rate, kW/m²) pikleri ATH'a göre daha yüksekken, her iki karışımda da diğer alev geciktiriciler ile %5 çinko boratın değiştirilmesi HRR piklerini düşürmüş ve yanmayı geciktirmiştir. Aynı oranda (%5), tanecik boyutu düşürülüp yüzey alanı artırılmış çinko boratın kullanımı ise HRR piklerini daha da düşürmüştür.

Son JM Huber ve RTM çalışmalarında, EVA (%28 VA) ve MDH'nin ince tanecikli çinko borat ile kısmi (%5-10) yer değiştirilmesi ile sadece HRR değil aynı zamanda elektriksel ve fiziksel özelliklerinin de iyileştiğini, aynı zamanda işlenebilirliğin geliştiğini göstermiştir [30].

Luks ve ark. mikron boyutundaki dolgular ile halojen içermeyen ve alev geciktirici elastomerik kablo kılıfı hamurları üzerine çalışmışlardır [31]. Halojensiz alev geciktirici kılıf hamurlarında kullanılan alev geciktirici dolguların tanecik boyutlarının büyük olması sebebi ile alev geciktirici özellikleri yetersiz kalır; kullanım oranları artırıldığında da matrisin mekanik özellikleri bozulur. Genellikle kullanılan ATH'ın ortalama partikül boyutu 0,72 µm ve özgül yüzey alanı (BET) 2-12 m²/g'dir. HFFR kablo hamurlarında tipik yükleme oranları ağırlıkça yaklaşık %55 ile %65 arasındadır. Ancak, ATH içeriğinin artması, hamurun mekanik özelliklerini bozmaktadır. Hamurun yoğunluğu dolgu yükleme oranı arttıkça yükselir. Ayrıca dolgu oranı belirli bir seviyeyi aşarsa, hamur viskozitesi işlenmeyi imkansız kılacak düzeyde yükselebilir. Bu

çalışmada, VA oranları %60, %70 ve %80 olan EVA'lar ve yüzey alanı 3,5, 5, 11 ve 13 m²/g olan ATH'lar kullanılmıştır. Aynı zamanda 3,5 ile 13 m²/g yüzey alanına sahip ATH'ların birlikte kullanımı da incelenmiştir. Karakterizasyon için çekme testi, LOI testi, sertlik ve Mooney viskozitesi ölçümleri gerçekleştirilmiş, yağda ve havada ısıl yaşlandırma sonrası mekanik özelliklerindeki kayıplar incelenmiştir. Dolgu maddesinin tane boyutu azaldıkça kopma mukavemetinin, LOI değerinin, Mooney viskozitesi ve sertliğin arttığı, uzama değerlerinin ise düştüğü her üç EVA tipi için de görülmüştür. Kombinasyon yapılan ATH'ların (3,5 m²/g ve 13 m²/g) özellikleri ise 5 m²/g ATH ile 11 m²/g ATH değerleri arasındadır. Dolgu maddesinin artan yüzey alanı ile LOI değerleri de iyileşir. Ayrıca, EVA'ların yüksek VA içeriği önceki kaynaklardan da bilindiği gibi LOI değerini arttırmıştır. Daha ince bir ATH kullanıldığında, dolgunun hamur mekanik özelliklerine olumsuz etkisi azaltılabilmektedir. Hamur özelliklerinin dengelenmesi için ayrıca yüksek VA içeriğine sahip EVA kopolimerlerinin kullanılabileceği de belirtilmiştir.

Yu ve ark. ise yaptıkları çalışmada organik- inorganik hibrit alev geciktiricilerin EVA'da kullanımına değinmişlerdir [32]. ATH'ın polimerlerde alev geciktirici olarak kullanılmasının avantajları olduğu gibi (düşük maliyet, halojen içermemesi, kokusuz olması vb.) karışıma etkili alev geciktiricilik özelliği kazandırması için yüksek oranlarda kullanılmasının mekanik özelliklerin düşmesine sebep olduğu da bilinmektedir. Yu ve ark. karışımın mekanik özelliklerini geliştirmek için, ATH'nin bazı organik bağlayıcı ajanlarla modifiye edilmesi fikrinden yola çıkarak dibenzo1,2-oksafosfinik asit (DOPA) ile süperkritik koşullarda reaksiyon yolu ile organo-fosfor-aluminyum hidroksit (DOPA-ATH) sentezlemişlerdir. Bu yeni dolguyu EVA'da kullanarak alev geciktirici özelliğin ve mekanik özelliklerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), Raman spektrometrisi ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) testleri, organo-fosfor parçalarının Al-O-P-O-Al köprüleri yoluyla ATH'ye bağlandığını göstermiştir. TGA sonuçlarından, ısıl kararlılığı yüksek alüminyum fosfonatların oluşması nedeniyle DOPA-ATH'nin yüksek sıcaklıkta daha kararlı olduğu belirlenmiştir [32]. Birçok alanda olduğu gibi, kablo kılıflama ve yalıtımı alanlarında da polimerlerin harmanlanması yoluyla, harmanı oluşturan bileşenlerin avantajları tek malzemedeki birleştirilebilir. Kablo uygulaması için termoplastik elastomerlerdeki son gelişmeler Djiauw ve Westbrook tarafından incelenmiştir [33]. EPM ve klorosülfonatlanmış polietilen (CSM) harmanları kablo izolasyonunda hammadde olarak değerlendirilmiştir. EPDM ve PE karışımları gemi kablolarının yalıtımında kullanılmıştır. Vorob'ev ve diğerleri tarafından, ısı ile büzülebilir uygulamalar için

kullanılan PE/PP kablo izolasyonunun kinetiği çalışılmıştır. CSM/EVA ve PVC/NBR harmanları da kablo endüstrisinde uygulama alanı bulmaktadır. NR (doğal kauçuk)/CR harmanları, demiryolu sinyalizasyonunda ve X-ışını tüpü besleme kablolarında kullanılır. PE/EPDM ve PP/EPDM esaslı termoplastik elastomerler de kablo yapımında yaygın olarak kullanılmaktadır. PE ve EVA, organik peroksitler ve yüksek enerjili radyasyon ile çaprazbağlanabildiği için kablo alanında özel bir önem taşır. Dolayısıyla, EVA/LDPE harmanlarına da kablo uygulamalarında sıkça rastlanmaktadır [34].

Meaenheimer ve Borngaesser tarafından alev ve yağ direnci için EVA ve hidrojene nitril kauçuk (HNBR) harmanından kablo kılıf hamurları çalışılmıştır [35]. Fonksiyonelleştirilmiş poliolefinlerin PVC ile harmanları, düşük halojen içerikli, ısıya dirençli, düşük duman üreten kılıf hamuru yapımında uygundur. EPDM/CR ve klorlu polietilen (CPE)/EVA esaslı kılıf hamurları da üretilmiş ve vulkanizasyon davranışları incelenmiştir [34,36].

Poliolefin elastomer (POE) temelde Engage1 adıyla ticari hale getirilmiş bir etilen ve n-okten kopolimeridir. Bu POE'ler, okten seviyesinin %10 ile %35 arasında değiştiği farklı sınıflarda bulunur. Engage'nin en önemli özellikleri, yüksek komonomer içeriğindeki iyi yırtılma direnci, düşük yoğunluk, iyi elektriksel özellik, iyi termal kararlılık, yaşlanma dayanımı ve kolay işlenebilirliktir. Naskar ve ark. poliolefin elastomer ve EVA'nın alev geciktirici, düşük duman yoğunluğuna sahip kablo kılıfı karışımları için uygulanabilirliğini incelemiştir [34]. Kablo kılıf hamuru geliştirmek için ince, halojen içermeyen izolasyon hamuru için gerekli spesifikasyonları ele almışlardır. Bu spesifikasyonlar; kopma mukavemeti ≥ 7 MPa, kopma uzaması $\geq \% 125$, sıcak set uzama $< \% 100$, kalıcı deformasyon $< \% 25$, hacimsel elektrik direnci $> 10^{10}$ ohm.cm şeklindedir. Öte yandan, 3-4 kV'a kadar alçak gerilim uygulamaları için ince, halojen içermeyen, yüksek dirençli ve düşük duman veren FRLS (Flame Retardant Low Smoke) kablo kılıflı hamuru spesifikasyonları da şu şekildedir: Kopma mukavemeti ≥ 8 MPa, kopma uzaması $\geq \% 125$, yırtılma mukavemeti $\geq 2,5$ N/mm, sıcak set uzama $< \% 100$, kalıcı deformasyon $< \% 25$, limit oksijen indeksi > 30 , duman yoğunluğu $< \% 20$. Aynı çalışmada, peroksit ve koajanların farklı oranlarda kullanımının özellikleri ne oranda değiştirdiği de incelenmiştir. Peroksitler, doymuş poliollerin yanı sıra doymuş kauçuklar için çok etkili çaprazbağlama ajanlarıdır. Polimerin peroksit çaprazbağlama mekanizması, kükürt vulkanizasyonu ile karşılaştırıldığında daha az karmaşıktır. Prensipte olarak, polimerlerin organik peroksitlerle çaprazbağlanma prosesi üç ardışık kademe ile tanımlanabilir. İlk adım, peroksitin homolitik

parçalanması ve serbest radikallerin üretilmesidir. Bu adım, genel reaksiyon hızını belirleyen adımdır. İkinci adımda, polimer zincirinden hidrojen atomunu ayrılır; stabil peroksit bozunma ürünleri ve yeni polimerik radikallerinin oluşmasına neden olur. Son adım, bir C-C çaprazbağı oluşturmak üzere iki polimer radikalinin birleşmesi şeklinde gerçekleşir. Bazen, orantısız sonlanma veya ana zincir kesilmesi gibi istenmeyen yan reaksiyonlar da gerçekleşebilir. Öte yandan, koajanlar, doymuş polimerlerin olması durumunda peroksitin çaprazbağlanma etkinliğini arttıran çok reaktif moleküllerdir. Triallil siyanürat (TAC), üç reaktif allilik gruba sahip olan çok yaygın bir koajandır. Dikümil peroksit (DCP) varlığında homopolimerizasyona ve siklopolimerizasyondan girerek çok fonksiyonlu çaprazbağlama alanları oluşturur. Daha önce, 25/75, 50/50 ve 75/25 POE/EVA harmanlarının mekanik özelliklerde sinerjik davranış sergilediği gösterilmiştir. Bu etki, temel olarak, yapısal simetrisi nedeniyle yorumlanabilecek bu iki harman bileşeni arasındaki mükemmel uyumdan kaynaklanmaktadır. Ayrıca, 75/25 Engage/EVA harmanının, fiziksel ve elektriksel özelliklerin optimum kombinasyonunu sağladığı bulunmuştur. Dolayısıyla, bu çalışma için 75/25 POE/EVA oranları seçilmiştir [34].

Kablo kılıflarında alev geciktirici özellikleri için kullanılan EVA dışındaki bir diğer polimer silikon kauçuktur. Modern silikon formülasyonları, yangın güvenliği kablolarının ekonomik olarak üretilmesi için kullanılmaktadır [37]. Ateşe maruz kaldıklarında, 950 °C'lerde sert bir seramik haline dönüşürler. Silikon, karbon dioksit, su buharı ve silika gibi toksik olmayan yanma ürünlerine bozunur. Oluşan seramik yapı, çeşitli uluslararası standartlarda belirtildiği gibi verilen koşullar altında kablo bütünlüğünü sağlar.

Silikon, seramik tabaka ihtiyacına göre çeşitli sertlikte tasarlanabilmektedir. Güvenlik kabloları için alev geciktirici silikonlar, bir binada şiddetli bir yangın olması durumunda yüksek güvenlik sağlamakla birlikte yangının yayılmasını engellemeye de yardımcı olur. Ayrıca az miktarda duman ve toksik gaz oluşumuna neden olur. Bütün bu ürünler halojensizdir.

Silikon kauçuk, zorlu koşullarda çalışacak elastomerik parçalar için tercih edilir. Bahsedilen uygulamalar ısı kararlılık, soğukta esneklik, kimyasal direnç, UV direnci, sterilizasyon, düşük uçucu içeriği ve bu koşullara maruz kalma süresince iyi mekanik özellikler gerektiren uygulamalardır. Silikon kauçuk, medikal, otomotiv, bina, elektrik, havacılık teknolojisi ve ev aletlerinde kalıplama veya ekstrüzyon ile üretilen parçalarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

5. MALZEME VE YÖNTEM

Bu çalışmada farklı vinil asetat yüzdelerinde EVA polimerleri ile birlikte halojen içermeyen alev geciktirici dolgu maddeleri kullanılarak, offshore uygulamalarında kullanılmak üzere kablo kılıf karışımı hazırlanmıştır. Karışımlar peroksit ile vulkanize edilmiş ve koajan kullanılmıştır.

5.1. Malzeme

Tablo 5.1'de deneysel çalışmada kullanılan malzemelerin genel özellikleri, kimyasal yapıları ve temin edildikleri firmalar belirtilmiştir.

Tablo 5.1. Deneysel çalışmada kullanılan malzemeler

Malzeme	Temin Edilen Firma	Genel Özellikleri
Elvax 450 A	Dupont	VA: %18 Erime noktası: 86 °C Yoğunluk: 0,941 g/cm ³
Elvax 240 A	Dupont	VA: %28 Erime noktası: 74 °C Yoğunluk: 0,951 g/cm ³
Elvax 40 W	Dupont	VA: %40 Erime noktası: 47 °C Yoğunluk: 0,965 g/cm ³
Nordel IP 477P	Eigenmann&Veronelli	ML(1+4)@125 °C = 70 MU ENB: %4,9
Fef N550	Sadaf	DBP: 121±6 mg /100 L Yüzey alanı: 39±6 m ² /g
Parafinik Yağ	Alkim	Anilin Noktası: 110 °C Viskozite @40 °C: 94 Yoğunluk: 0,885 g/cm ³

Tablo 5.1. (Devam) Deneysel çalışmada kullanılan malzemeler

Malzeme	Temin Edilen Firma	Genel Özellikleri
Perkadox 1440B	İnterplast	Aktif oksijen içeriği: %9,45 Yoğunluk @20 °C: 1,65 g/cm ³
DCP	CMR	Aktif oksijen içeriği: % 5,91 Erime noktası: 39,03 °C
TAIC-70	İnterplast	Kül miktarı: % 27,33
Etifine 510	Eti Alüminyum	Yoğunluk: 2,42 g/cm ³ Al(OH) ₃ : > % 99,7 Yağ absorpsiyonu: 30-35 ml/100 g
Hidrofy GS1,5	Brenntag	Yüzey alanı (BET): 7,9 m ² /g Ortalama parçacık boyutu (D ₅₀): 2,55 mikron
Çinko Borat 4013	Melos	Elek analizi (200 mesh): Max % 0,1 Bulk yoğunluk: 0,4-0,6 g/cm ³
Trietil Fosfat	Eastman	Viskozite 20 °C: 1,76 cP Yoğunluk 20 °C: 1,067-1,072 g/cm ³
Antimon Trioksit	Van Antimo	Safılık: %99,5 Ortalama parçacık boyutu: 0,8-1,8 mikron

5.2. Yöntem

Hamur hazırlama sürecinde öncelikle tek bir vinil asetat oranı baz alınarak farklı peroksit ve koajan tip ve oranlarında pişirici sistem denemeleri yapılmış ve pişirici sistem mekanik özellikler açısından optimize edilmiştir. Belirlenen pişirici sistem esas alınıp farklı EPDM ve VA oranlarında çalışarak baz reçeteler oluşturulmuştur. Sonrasında baz reçeteler üzerine halojen içermeyen alev geciktirici dolgu maddelerinin yüklenmesi ile hedef yanmazlık özelliklerinin sağlanması amaçlanmıştır.

Her bir aşamada hamurların reolojik özellikleri incelenmiş ve RPA kullanılarak hamur ve vulkanizat aşamasındaki dinamik özellikler test edilmiştir. Hamurlar optimum pişme sürelerinde vulkanize edildikten sonra vulkanizatların fiziksel özellikleri (sertlik, yoğunluk), mekanik özellikleri (kopma, uzama, modül) ölçülmüş, yaşlanma karakteristikleri ve dispersiyon düzeyleri test edilmiştir. Bunların dışında yanmazlık özelliklerini tayin etmek için LOI testi yapılmış, vulkanizat ve hamurların dolgu dağılımları farklı yöntemler ile incelenmiştir. Seçilen hamurlar için DSC ile termal özellikler belirlenmiş ve DMA ile dinamik mekanik özellikler incelenmiştir.

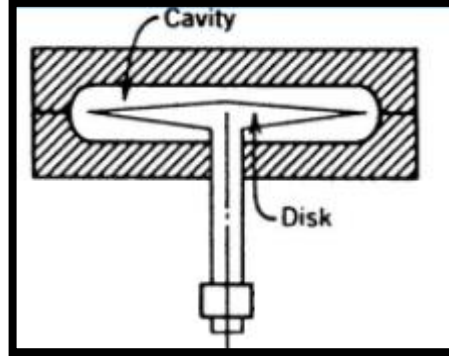
5.2.1. Karışım hazırlama

Kauçuk hamurları David Bridge marka 300 ml brüt hacimli, tanjantsal bıçaklı, 70 rpm sabit devirde çalışan dahili karıştırıcı (banbury) ve açık mil yardımı ile hazırlanmıştır. Öncelikle polimerler etüvde 70 °C de 30 dakika bekletilmiştir. Ön ısıtma uygulanan kauçuklar dahili karıştırıcıya eklenip 80 s mastike edilmiştir. Karbon siyahı, proses yağı ve varsa alev geciktirici dolgular eklendikten sonra toplam karışım süresi 310 s olana kadar işlem devam etmiştir. Dahili karıştırıcıdan alınan hamurlar 2 mm silindir açıklığı bulunan açık milden 5 tur geçirildikten sonra levha halinde alınmış ve 30 dk laboratuvar koşullarında şartlandırılmıştır. Şartlandırılan kauçuk karışımları tekrar dahili karıştırıcıya yüklenmiş ve 30 s mastikasyon işleminden sonra peroksit ve koajandan oluşan vulkanizasyon kimyasalları (pişirici sistem) eklenmiştir. Toplam karışım süresi 250 s olana kadar karıştırma devam etmiştir. Nihai hamur örneği, açık milden 2 mm silindir açıklığında 5 tur geçirilerek levha halinde alınmıştır.

5.3. Karakterizasyon İçin Kullanılan Cihazlar ve Metotlar

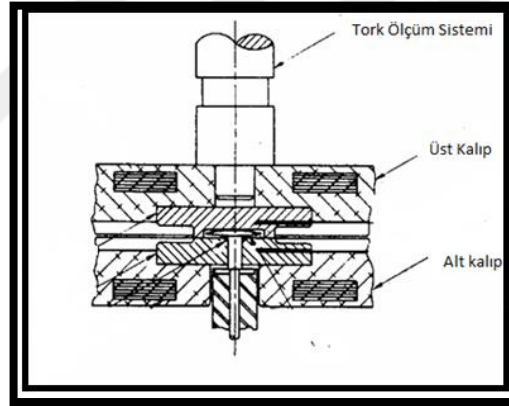
5.3.1. Reolojik özelliklerin tayini

Reometre, vulkanize olabilen kauçuk karışımına belli sıcaklık ve basınçta, belli bir frekans (1,67 Hz) ve açıda (0,5 °arc, %7 gerinim) salınım hareketi uygulayarak, vulkanizasyon prosesinin simüle edilmesini sağlar. Vulkanizasyon prosesi ile ilgili bilgi veren bu test, ODR (Oscillating Disc Rheometer) ve MDR (Moving Die Rheometer) cihazları ile yapılabilir. ODR cihazında (Şekil 5.1), kauçuk karışımı bir rotorun altına ve üzerine konulur ve rotor yuvaya yerleştirildikten sonra belirli bir sıcaklık, basınç ve sürede vulkanize edilir. Test süresince rotor, örneğe 1-3°arc'lık deformasyon uygular.



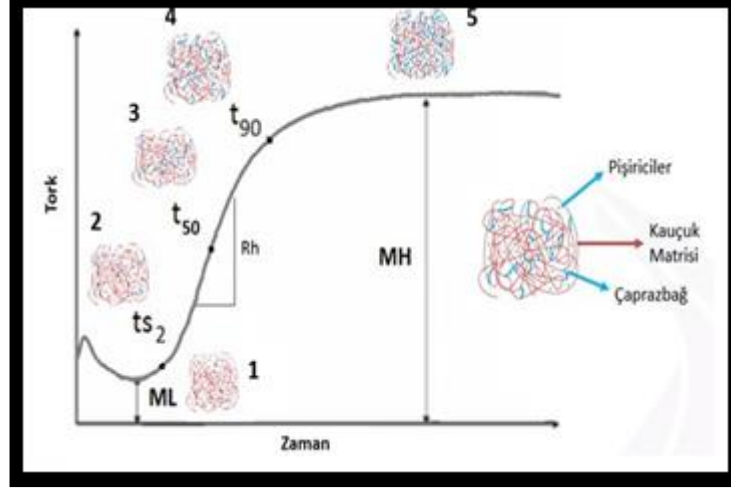
Şekil 5.1. Salınımlı disk reometresi (ODR)

Rotorsuz reometre adı da verilen hareketli kalıp reometresinde (MDR) kauçuk karışımı, belirlenen sıcaklıkta alt kalıba yerleştirilir. Üst kalıp kapandıktan sonra, alt kalıp 0,5°'lik bir salınımla, 1,67 Hz frekansta hareket eder. Her iki cihazda da, çaprazbağ yoğunluğundaki artışın sonucu olarak torktaki artış, zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilir. MDR cihazı Şekil 5.2'de gösterilmektedir.



Şekil 5.2. MDR

Şekil 5.3'te standart bir reometre eğirisi verilmiştir. 1.aşamada kauçuk vulkanize olmaya başlamamış ve henüz çaprazbağlar oluşmamıştır. 2.aşamada çaprazbağlar oluşmaya başlamıştır. Kauçuk karışımındaki çaprazbağ miktarı artarken pişirici miktarı azalır. Çaprazbağ miktarı arttıkça uygulanan tork değeri de artar. 3.aşamada karışımındaki çaprazbağ miktarı artmaya devam etmektedir. 4.aşamada çaprazbağ miktarı, karışımın optimum vulkanizasyon süresi sonundaki miktardır. 5.aşamada kauçuk karışımındaki çaprazbağ miktarı maksimum seviyesine ulaşmıştır. Cihazın okuduğu tork değeri maksimum değerindedir.



Şekil 5.3. Standart bir reometre eğrisi

Reometre eğrisinden okunan en önemli büyüklükler arasında ML, MH, t_{s_2} ve t_{90} sayılabilir. ML (minimum tork) değeri karışımın vulkanizasyon öncesi işlenebilirliği ile ilgili bilgi verir ve kullanılan kauçuk tipi ile karışım prosesi bu değeri etkiler. t_{s_2} (ön pişme süresi), ML değerinin 2 Mooney birimi ($2 \times 0,086$ dNm) üstündeki tork değerine ulaşmak için geçmesi gereken süredir. Karışımın vulkanizasyona başladığı andır ve ön işlem (enjeksiyon, ekstrüzyon, kalenderleme) uygulanan proseslerde ön pişme güvenliği hakkında bilgi verir. t_{90} (optimum pişme süresi) değeri, ML ve MH arasındaki bölgenin %90'ına karşı gelen tork değerine ulaşmak için gereken süredir. MH (maksimum tork) değeri, karışımın pişme sonrası modülü hakkında bilgi veren bir büyüklüktür.

Karışımların vulkanizasyon sırasındaki reolojik özelliklerini belirlemek için MonTech marka D-RPA 2000 kauçuk proses analizörü (RPA) reometre reometre modunda kullanılmıştır. Hamurların reometre eğrileri, ASTM D-5289 uyarınca elde edilmiştir. Bu standarda göre, kauçuk hamuru belirlenen sıcaklıkta kalıba yerleştirilir. Çaprazbağ yoğunluğundaki artışın sonucu olarak torktaki artış, zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilir. Test her hamur için 180°C 'de 30 dk süre ile gerçekleştirilmiş, ML, MH, t_{s_2} , t_{90} , pişme genliği (cure extent), pişme hız indisi (cure rate index, (CRI)) gibi özellikler ölçülmüştür. Kullanılan cihaz, Şekil 5.4'te verilmiştir.

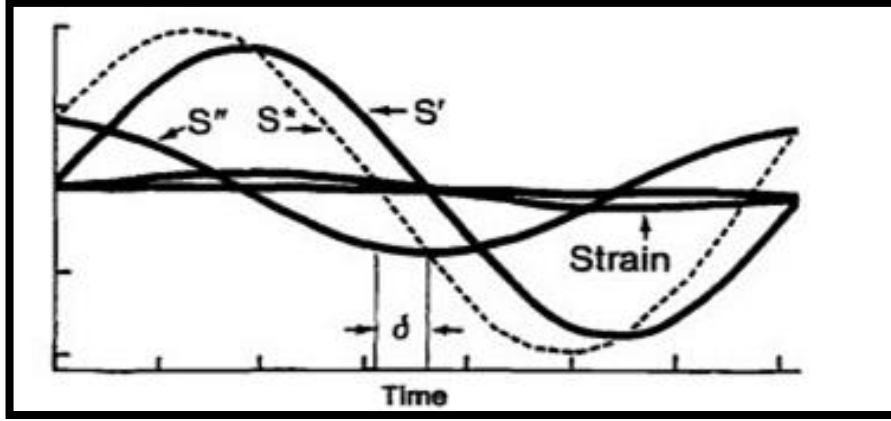


Şekil 5.4. MonTech D-2000 RPA

5.3.2. RPA ile dinamik özelliklerin tayini

RPA'nın çalışma presibinde numuneye sinusoidal torsiyonel bir gerinim uygulanır ve sonucunda sinusoidal bir tork oluşur. Çeşitli koşullarda uygulanan tork etkisinde, numunenin viskoelastik özellikleri ölçülür. RPA, dizayn olarak klasik reometrelere benzer; ancak reometreler sabit frekans ve açıda vulkanizasyon simülasyonu yaparken RPA farklı frekans ve gerinimlerde kullanıcının belirlediği bir test yöntemi ile hammaddelerin (kauçuk), hamurların ve vulkanizatların test edilmesine olanak sağlar. Hammadde ve hamurlar için proses edilebilirlik, dolgu dağılımı gibi özellikler incelenebilir. Ayrıca hamurların cihaz içerisinde vulkanize edildikten sonra vulkanizat dinamik özelliklerinin tayini de mümkündür. Belirli bir test söz konusu olmadığı için reometre gibi tek bir sonucu da yoktur.

Cihazın uyguladığı sinüsoidal gerinim sonucunda oluşan gerilim, zamanın ya da açının fonksiyonu olarak Şekil 5.5'te ki gibi grafiğe aktarılır. Bu grafikten elde edilen veriler trigonometrik formüller yardımı ile ham data olarak kaydedilir. Verilen G' (depol modülü), G'' (kayıp modül), G^* (kompleks modül), $\tan\delta$ (sönümlenme faktörü, G''/G') ve daha birçok değeri ham data olarak verebilen RPA, bu verileri kullanarak proses ve malzemenin çok sayıda özelliğinin kestirilmesine olanak sağlar.



Şekil 5.5. RPA'de uygulanan sinusoidal gerininin gösterimi

Karışımların dinamik ve işlenebilirlik özelliklerinin incelenmesi için MonTech marka D-2000 RPA (Şekil 5.4) kullanılmıştır. Bu çalışmada, tüm hamurlar için dolgu dağılımı, polimer-dolgu etkileşimi, kalıp ağzında şişme ve çaprazbağ yoğunluğu ölçümleri RPA kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

5.3.2.1. Dolgu dağılımı incelenmesi

Vulkanize olmamış kauçuk esaslı malzemelerde dolgu dağılımını incelemek için birçok yöntem vardır. Kauçuk karışımlarında karbon siyahları aglomera ağ oluştururlar. Aglomerat yapısı RPA'da matris testi ile ölçülüp nicelendirilebilir; böylece karışım prosesinin karbon dağılımına etkisi, sabit karışım prosesinde farklı elastomerler tiplerinin ve karbon siyahlarının karbon dağılımına etkisi araştırılabilir.

RPA'da dolgu dağılımının değerlendirilmesi için kullanılan metodoloji, içerisinde karbon siyahı bulunan malzemeye sırasıyla önce yüksek, sonra düşük bir deformasyon uygulanarak depo modülünün (G') ölçülmesi, iki durum arasındaki modül farkının tespit edilmesi esasına dayanır. G' geri kazanım derecesi doğrudan hamurun dispersiyon kalitesi (DR) ile ilgilidir. Öncelikle test örneği $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de %0,5 gerilim ve 2 Hz frekansta 2 dk boyunca bekletilir. İkinci adımda $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de, %100 gerilim ve 1 Hz de 3 dk boyunca deforme edilerek dolgu aglomeratlarının bozulması sağlanır. Hemen ardından üçüncü adımda %1 gerilimde diğer koşullar sabit olmak üzere test 3 dk daha devam ettirilir. Bu sırada ölçülen G' değerlerinin ortalaması $G'(1)$ olarak kaydedilir. Bu büyüklük, yüksek deformasyonda dolgu-dolgu etkileşimi kırıldıktan sonra, standart ölçüm koşullarında belirlenen polimer-dolgu ilişkisi ile ilgili bir büyüklüktür. Test örneği durgun koşullarda, sabit sıcaklıkta 15 dk bekletildikten sonra yine $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de, %1 gerilim ve 1 Hz'de 3 dk daha test edilir. Bu süreçte ölçülen G' değerlerinin ortalaması $G'(2)$ olarak kaydedilir. 15 dakikalık bekleme sırasında

aglomerat yapının Van der Waals kuvvetleri ile tekrar bağlanması beklenir. $G'(1)$ değerinin $G'(2)$ değerine oranı (karbon siyahı dispersiyon indisi (CBDI)) ne kadar büyük ise dolgu dağılımının o kadar iyi olduğu varsayılır.

5.3.2.2. Dolgu polimer etkileşiminin incelenmesi (payne effect)

Payne etkisinin değerlendirilmesi, polimer-dolgu etkileşim düzeyinin belirlenmesinde kullanılan en yaygın yöntemdir. Küçük deformasyonlarda dolgu aglomeratlarının birbirinden, yüksek deformasyonlarda ise dolgunun, hem fiziksel hem de kimyasal bağlar ile tutunduğu kauçuk matrsten ayrılacağı temeline dayanır. Hem hamura, hem de vulkanizata uygulanabilen bir testtir. Hamura uygulandığında büyük ölçüde dağılım düzeyinden etkilenmekte, vulkanizata uygulandığında ise vulkanizasyon sırasında dolgu ile kauçuk matris arasında oluşan kimyasal bağların kuvvetinden etkilenmektedir. Vulkanizat testi özellikle silanizasyon başarısının tespitinde yaygın olarak uygulanır. Ayrıca, karbon karası gibi takviye edici dolguların yapı özelliğinin malzeme üzerindeki etkisini değerlendirmede oldukça etkin bir test yöntemidir. Test örneğine sabit bir frekans ve sıcaklıkta, geniş bir aralıkta gerinim taraması uygulanır. Bu sırada depo modülü değerleri kaydedilir. Düşük gerinimlerde ölçülen depo modülü değerleri, yüksek gerinimde ölçülenden her zaman daha yüksek olur. Düşük deformasyonlarda sadece aglomere dolgu kümelerini birbirine bağlayan zayıf bağlar kırılırken, yüksek defromasyonlarda aglomeratların kauçuk zincirleriyle yaptığı etkileşimler de kırılmaya başlar ve malzemenin depo modülü azalır. Düşük ve yüksek deformasyon bölgelerinde ölçülen depo modülü değerleri arasındaki fark ($\Delta G'$), "Payne etkisi" olarak ifade edilir. Çalışmada Payne etkisi için test konfigürasyonu 60°C 'de ve 1 Hz frekansta, %1 ile %240 arası gerinim taraması şeklindedir.

5.3.2.3. Ekstrüder kalıp ağzında şişme (die swell) incelemesi

RPA'da gerçekleştirilen başka bir test kalıp ağzında şişme (die swell) özelliğinin değerlendirilmesi amaçlı yapılmıştır. Elastomerik malzemelerde vulkanizasyon öncesi, ön şekillendirme için kullanılan yaygın yöntemlerden biri ekstrüzyondur. Kablo kılıflamada kullanılacak hedef hamurun da bu yolla işleneceği göz önünde bulundurulursa, kalıp ağzında şişme davranışı, prosesin başarısını ciddi şekilde etkileyen bir özelliktir. Tek veya çift vidalı ekstrüdere beslenen kauçuk esaslı malzeme belirli hız ve sıcaklıkta vidalar ile ekstrüder çıkışına sıkıştırılarak ilerletilir. Kauçuk hamuru, viskoelastik özellikleri nedeni ile ekstrüder çıkışında şişer. Ölçü değişimine neden olan bu şişme endüstride istenmeyen bir özelliktir. Şişme düzeyini belirlemek

için, hamur öncelikle 100 °C de, %0,5 gerilmeye ve 2 Hz frekansta 2 dk boyunca deforme edilmiştir. Bu aşama hazırlık aşamasıdır. Düşük gerilmelerde karışımın kalıbı doldurması ve cihazın rejime oturması için yapılmaktadır. Sonra sırası ile %500, %750, %1000 gerilmeye, sabit 100 °C sıcaklıkta ve 0,1 Hz'de, 2'şer dk test edilmiştir. Kayıp modülün (G'') artması şişme eğiliminin düştüğünün bir göstergesidir. Benzer şekilde sönümlenme faktörü ($\tan \delta$) değeri de şişme eğilimi arttıkça düşmektedir.

5.3.2.4. Pawlowski yöntemi ile çaprazbağ yoğunluğu incelenmesi

RPA'da tespit edilebilen önemli bir özellik de hamur formülasyonuna ve vulkanizasyon sistemine bağlı olarak fiziksel ve kimyasal çaprazbağ yoğunluğunun ayrı ayrı belirlenebilmesidir. Toplam çaprazbağ yoğunluğu değerlendirildiğinde kimyasal ve fiziksel etkileşimleri doğrudan toplayarak ifade etmek mümkündür;

$$X_{\text{Toplam}} = X_{\text{kimyasal}} + X_{\text{fiziksel}} \quad (5.1)$$

Burada X_{phy} , hamurda vulkanizasyondan önce zaten mevcut olan, zincir takılmalarından ve dolgu içeren hamurlarda ayrıca polimer-dolgu etkileşiminden kaynaklanan başlangıç çaprazbağ yoğunluğudur. X_{chem} vulkanizasyon sırasında oluşan çaprazbağ yoğunluğu, X_{tot} ise görünür çaprazbağ konsantrasyonudur. Şişme ölçümleri, statik ve dinamik mekanik testler ile hesaplanan çaprazbağ yoğunluğu değerleri X_{tot} ile kıyaslanabilen büyüklüklerdir. X_{phy} büyüklüğü, hamurun çaprazbağ konsantrasyonu gibi düşünülebilir ve bu durumda çaprazbağ yoğunluğu, plato modülü ile ilişkilendirilebilir. Pawlowski yaklaşımına göre, kimyasal çaprazbağ yoğunluğu Eşitlik (5.2) ile hesaplanabilir. Burada ilk terim, vulkanize olmuş örneğin 0,5 Hz'teki depo modülü kullanılarak kauçuk viskoelastisite teorisinden yararlanılarak hesaplanan toplam çaprazbağ yoğunluğuna karşı gelir. İkinci terim ise aynı şekilde ve hamurun 5 Hz'te ölçülen depo modülü kullanılarak hesaplanır ve fiziksel çaprazbağ yoğunluğunu ifade eder. İki büyüklüğün birbirinden farkı ise eşitlikte görülebileceği gibi kimyasal çaprazbağ yoğunluğu olarak tanımlanır,

$$X_{\text{kimyasal}} = [G'_{\text{pişmiş}} (@0,5\text{Hz}) - G'_{\text{çığ}} (@5\text{Hz})] / 2RT \quad (5.2)$$

Bu amaçla uygulanan test prosedüründe öncelikle RPA kalıbına yerleştirilen hamur, 100°C, %3,5 gerinim ve 5 Hz'te test edilmiştir. Daha önce belirlenen vulkanizasyon süresi uyarınca seçilen sıcaklıkta vulkanize edilmiş, kalıptan çıkarılmadan tekrar 100°C, %3,5 gerinim ve bu kez 0,5 Hz'te test edilmiştir. İki test için depo modülü büyüklükleri değerlendirilmiştir.

5.3.3. Sıcak preste vulkanizasyon

Vulkanizasyon işlemi, tüm hamurlarda, seçilen pişirme sıcaklığında (180°C) reometre eğrilerinden belirlenen optimum pişme süreleri esas alınarak gerçekleştirilmiştir. Hamurlar, sıcak preste ve 160 bar basınçta, planlanan testlerde kullanıma uygun kalınlıklarda kalıp içerisinde plakalar halinde vulkanize edilmiştir. Standart test örnekleri, uygun geometrideki kesme bıçakları yardımıyla plakalardan kesilerek hazırlanmıştır.

5.3.4. Fiziksel ve mekanik karakterizasyon

Bu bölümde gerçekleştirilen ölçümler ISO 2781'e göre, Sartorius markan yoğunluk terazisinde yoğunluk ölçümü, ASTM D2240 uyarınca sertlik Zwick marka şormetre kullanılarak sertlik ölçümü, ASTM D412 uyarınca Alpha T2000 marka tensometre cihazında yapılan çekme testidir. Sonuçlar, her bir test örneği için en az 3 tekrarın ortalaması olarak raporlanmıştır. Kullanılan cihazlar sırası ile Şekil 5.6, Şekil 5.7 ve Şekil 5.8'de verilmiştir.



Şekil 5.6. Sartorius marka yoğunluk ölçüm terazisi



Şekil 5.7. Zwick marka sertlik ölçer



Şekil 5.8. Alpha T2000 marka tensometre

5.3.5. Yaşlanma özelliklerinin tayini

Bu bölümde, hedef ürün spektlerinde yer alan yaşlandırma testleri BS7655-2.6:2000 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Bu testler hava ve standart yağ ortamında sıcakta yaşlanma ölçümlerini kapsamaktadır. Hava sirkülasyonlu etüvde, 125°C'de 1 hafta ısıll yaşlandırmaya tabi tutulan örneklere çekme ve sertlik testi uygulanmış, yaşlanma öncesi duruma göre kayıplar belirlenmiştir. Aynı standarda göre yağ

dayanımı, 100°C'de 24 saat boyunca IRM 902 yağı içerisinde bekletilen vulkanizatların mekanik özelliklerindeki değişim olarak ifade edilmiştir.

5.3.6. Dinamik-mekanik özelliklerin ölçümü

DMA, vulkanize olmuş kauçuk hamurlarının farklı modlarda (çekme, basma, kayma, noktasal) dinamik özelliklerini incelemek üzere kullanılan cihazdır. Malzemenin gerinim, sıcaklık ve frekansa karşı gösterdiği tepkiyi ölçülmektedir.

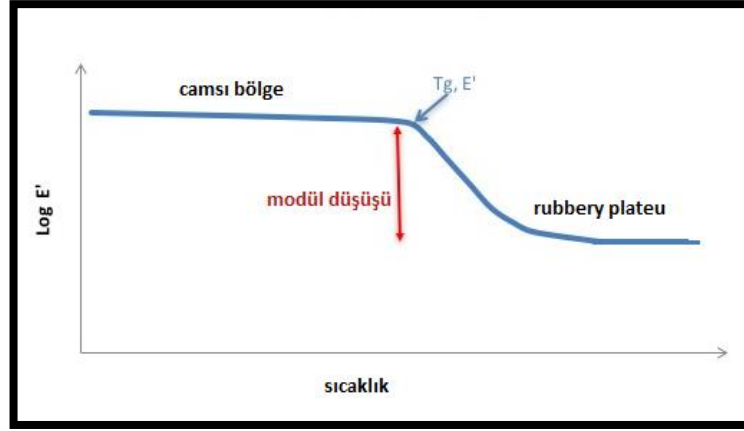
Malzemenin sabit deformasyon ve sıcaklıkta zaman içerisindeki depo modül (çekme ve basma modu için; E' , kayma modu için; G'), kayıp modül (çekme ve basma modu için; E'' , kayma modu için; G'') ve bunların fonksiyonları olan sıkılık (K , stifness), sönümlenme faktörü ($\tan \delta$) gibi verileri kullanarak malzemenin kullanım ömrü ve ısı bozunmaya karşı dayanımı hakkında bilgi edinilmesine olanak sağlamaktadır.

Bir malzeme üzerine yük uygulandığında, deformasyon gerçekleşir. Eğer malzeme ideal elastik bir malzeme ise, uygulanan yük kaldırıldığında deformasyon tamamen geri döner. Buna elastik deformasyon denir. Elastik deformasyon, malzemeye uygulanan yük ile doğru orantılıdır ve yük uygulandığında gecikmeksizin deformasyon görülür ve yük kaldırıldığında da tamamen kaybolur.

Kauçuk esaslı malzemelerde elastik deformasyon aralıklarında malzemede modül kaybı oluşmaz. Böylelikle malzemenin yalnızca elastik bölgede belirli bir parametreye göre gösterdiği davranışlar incelenebilir. Elastik deformasyonda frekansın giderek artması ile malzemeye uygulanan deformasyonun hızı artmaktadır. Düşük frekanslarda malzeme bu deformasyonu sönümlerken frekans arttıkça kauçuk zincirlerinin bu deformasyona verebileceği yanıt süresi kısılacığından modül değerinde artış gözlemlenir. Bu da malzemenin sertleştiği anlamına gelir. Malzemelerin dinamik çalışma koşullarında modülü artarken sıcaklığı da artacağından kullanım ömrü kısalma eğilimi gösterecektir.

Deformasyon lineer viskoelastik bölgenin üzerine çıktığında ise malzemedeki dolgu-dolgu ve dolgu-kauçuk ağ yapıları ayrılmaya başlar. Böylelikle deformasyonu arttırarak malzemede kullanılan dolgu tipinin kauçuğa uyumluluğunu ya da yükleme oranının malzemenin dinamik özelliklerine etkisi incelenebilir. Deformasyon, frekans ve yük sabit tutulduğu koşullarda sıcaklık değişimi ile malzemenin ısı geçişleri (camsı geçiş sıcaklığı, erime noktası) depo modülleri logaritmik olarak yorumlanarak tespit edilebilir. Çaprazbağlı kauçuk malzemelerinde erime noktası görülmemektedir.

Kauçuk karışımları için sıcaklık geçişini incelemek üzere yapılan bir testin ideal eğrisi Şekil 5.9'da gösterilmiştir.



Şekil 5.9. Vulkanize edilmiş kauçuk karışımı için ısıl geçiş grafiği

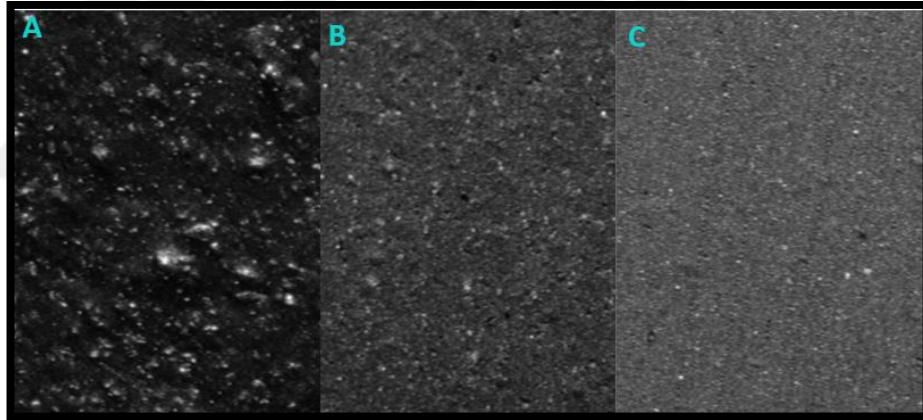
Pişirici sistem seçiminde, çaprazbağlı yapının dinamik özelliklerinden de faydalanmıştır. Örnekler, Metravib marka 50 N kapasiteli bir DMA cihazında, germe modunda, 40-200°C sıcaklık aralığında, 10°C/dk ısıtma hızı ile taranmıştır. Testler, 5e⁻⁴ m deplasmanda, 1 Hz koşullarında gerçekleştirilmiştir. E', E'' ve tanδ özellikleri takip edilmiştir.

5.3.7. Mikroskobik dispersiyon derecesi tayini

Mikroskobik yöntemde, yüzeyi düzgün çaprazbağlı kauçuk örneğin kesit görüntüsü değerlendirilir. Mikroskop önüne yerleştirilen numuneye ışık gönderilir, karbon taneleri bu ışığı yansıtır ve cihaza bağlı bilgisayar ekranına karbonların bulunduğu bölgelerde beyaz-gri görüntü aktarılır. Yüzey görüntüleri, cihaz yazılımında tanımlı olan referans görüntüler ile kıyaslanarak dispersiyon düzeyi bağıl olarak, X ve Y olmak üzere iki farklı skalaya göre belirlenir. X; dağılım kalitesini gösterir, aglomeratların büyüklüğü ile ilişkilidir. 1-10 arasında derecelendirilir. 1; çok büyük aglomeratlar, 10 ise çok küçük aglomeratları temsil eder. Y; karbon aglomeratlarının birbirine ne kadar yakın büyüklükte olduğunu ifade eden bir değerdir. Y de 1-10 arasında derecelendirilir. 1; birbirinden farklı boyutlarda aglomeratların çoğunlukta olduğunu, 10 ise aglomerat boyutlarının birbirine çok yakın olduğunu gösterir. Ölçümler Dispergrader 1000 marka mikroskop ile ASTM D3849 uyarınca, x300 büyütme uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Ölçüm yapılan cihaz Şekil 5.10'da, örnek ekran görüntüsü ise Şekil 5.11'de verilmiştir.



Şekil 5.10. Dispergrader 1000



Şekil 5.11. Dispergrader cihazı kullanılarak elde edilen örnek vulkanizat görüntüleri

5.3.8. Limit oksijen indisi (LOI) tayini

LOI, oksijen–azot atmosferi içerisinde bir alevi başlatmak ve büyütmek için gerekli olan minimum oksijen konsantrasyonunun ölçüsüdür. Bir başka deyişle LOI değeri, bir malzemenin yanması için gerekli minimum oksijen konsantrasyonudur. Alev karşı cevabın incelendiği standart yöntemde (ASTM 2863), ortama verilen oksijen-azot gaz karışımında alev karşısında tutuşma olayını meydana getiren minimum oksijen konsantrasyonu ölçülür ve bu değer % oksijen hacmi cinsinden ifade edilir. Bu bölümde, standart boyutlarda kesilmiş deney numuneleri, içerisinde yukarı doğru oksijen ve azot karışımı geçen şeffaf bir baca içine düşey olarak yerleştirilmiştir. Üst

ucu tutuşturulduktan sonra deney numunesinin yanma davranışı incelenmiştir. Deneyler, farklı oksijen konsantrasyonlarında, her bileşim için bir seri deney numunesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



6. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışmada hamurlar, gruplandırılarak değerlendirilmiştir. Birinci grup hamurlarda, tek bir vinil asetat oranı baz alınarak farklı peroksit ve koajan tip ve oranlarında pişirici sistem denemeleri yapılmış ve hamur bileşimi mekanik özellikler açısından optimize edilmiştir. İkinci grup hamurlarda, belirlenen pişirici sistem esas alınarak farklı EPDM ve VA oranlarında çalışılıp baz reçeteler oluşturulmuştur. Üçüncü grup hamurlar ise, seçilen baz reçeteler üzerine halojen içermeyen alev geciktirici dolgu maddelerinin yüklenmesi ile hedef yanmazlık özelliklerinin sağlanması üzere planlanmıştır. Aşağıda, her bir grup için hazırlanan hamur bileşimleri ve deneysel bulgular ayrı ayrı sunulmuştur.

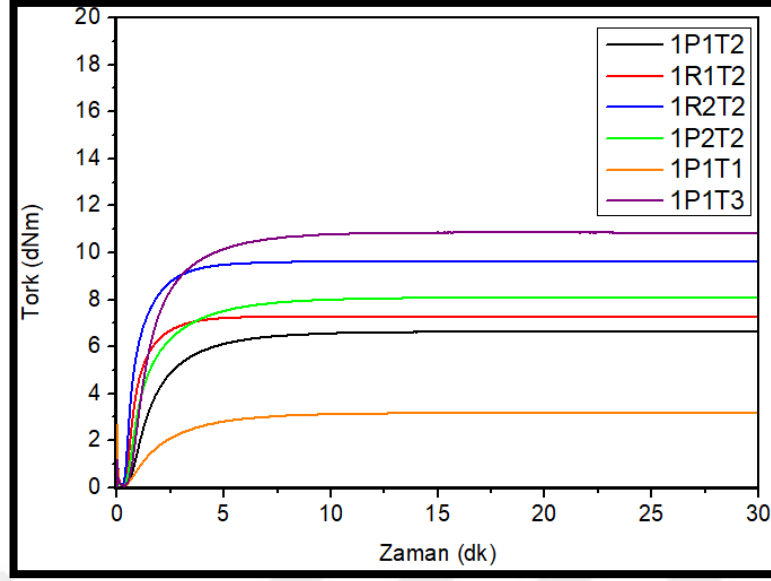
6.1. Birinci Grup Hamurlar – Pişirici Sistem Çalışması

Birinci grup hamurlar çalışmalarında 6 tip karışım hazırlanmıştır. Tek bir VA oranlı EVA seçilerek aynı oranlarda iki farklı peroksit tipinin (di-ter-bütil peroksit ve dikünil peroksit), seçilen iki oranda kullanımı durumu değerlendirilmiştir. Ayrıca, seçilen peroksit tipinin farklı koajan (TAIC) oranlarında kullanımı da değerlendirilmiştir.

Hazırlanan hamurların reçeteleri Tablo 6.1 de verilmiştir. Birinci grup hamurların pişme eğrileri Şekil 6.1’de, pişirici sistem değerlendirilmesinde esas alınan reolojik özellikler Tablo 6.2’de verilmiştir. Reçete kodlarında bulunan “P”; 1. peroksit tipini (di-ter-bütil peroksit, DTBP)), “R”; 2. peroksit tipini (dikünil peroksit, DCP) ifade etmektedir. “T” ise koajanı temsil etmektedir.

Tablo 6.1. Birinci grup hamur bileşimleri

Bileşen	Hamur Kodu					
	1-P1T2	1-R1T2	1-R2T2	1-P2T2	1-P1T1	1-P1T3
EVA	100	100	100	100	100	100
Karbon siyahı	20	20	20	20	20	20
Proses yağı	15	15	15	15	15	15
1.Peroksit tipi		5	7			
2.Peroksit tipi	5			7	5	5
Koajan	2	2	2	2		5



Şekil 6.1. Birinci grup hamurların pişme eğrileri

Tablo 6.2. Birinci grup hamurların önemli reolojik özellikleri

	1-P1T2	1-R1T2	1-R2T2	1-P2T2	1-P1T1	1-P1T3
ML (dNm)	0,09	0,12	0,14	0,1	0,09	0,08
MH (dNm)	6,65	7,3	9,63	8,11	3,2	10,87
t₉₀ (dk)	4,48	2,29	2,38	4,24	5,54	4,07
ts₂ (dk)	1,1	0,62	0,5	0,76	2,48	0,86
CE (dNm)	6,6	7,2	9,5	8,0	3,1	10,8
CRI (dk⁻¹)	30	60	53	29	33	31

İlk olarak ele alınan peroksit tipi değerlendirildiğinde, DCP'in hamurların pişme hızlarını yaklaşık 2 katına çıkardığı, çaprazbağ düzeyinde de artış sağladığı pişme genliği (CE) değerlerinden görülmektedir. Kullanılan koajan miktarı DTBP için değerlendirildiğinde, koajan etkisinin DCP'de olduğundan çok daha baskın olduğunu, miktarın artmasıyla pişme genliğinde %60-250 kadar bir artış elde edilebildiğini söylemek mümkündür. Pişme hızında ise önemli bir değişikliğe neden olmadığı görülmektedir.

Birinci grup hamurların fiziksel ve mekanik özellikleri Tablo 6.3'te verilmiştir. Tablo 6.3'te ayrıca, hamurların ısıl yaşlanma sonucu, seçilen özelliklerindeki değişimler de belirtilmiştir.

Tablo 6.3. Birinci grup hamurların fiziksel ve mekanik özellikleri

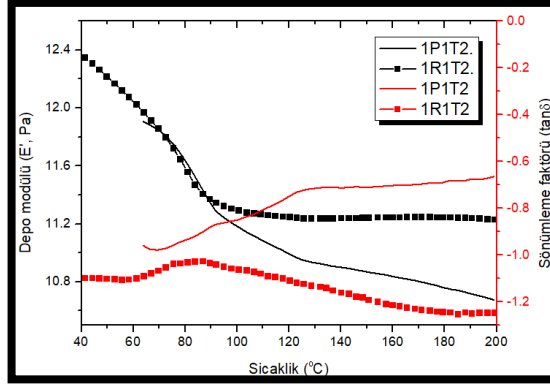
	1-P1T2	1-R1T2	1-R2T2	1-P2T2	1-P1T1	1-P1T3
Yoğunluk (g/cm³)	0,97	0,972	0,977	0,974	0,968	0,973
Sertlik (Shore A)	87	87	88	88	80	86
Kopma dayanımı (MPa)	17,87	16,00	12,39	17,28	13,85	15,26
Kopmada uzama (%)	436,5	396,0	308,3	396,4	483,3	269,1
%100 Modül (MPa)	5,19	4,90	4,84	5,04	5,31	5,97
Dispersiyon (X)	6,8	7,1	6,4	5,2	6,9	6,0
Dispersiyon (Y)	8,5	9,0	9,4	9,5	9,6	9,5
120 °C'de 1 hafta ısıl yaşlandırma sonrası özellikler						
Kopma dayanımı (MPa)	21,27	16,5	17,04	18,38	21,6	5,83
Kopma dayanımı değişimi (%)	19,0	3,1	37,5	6,4	55,9	-61,8
Kopmada uzama (%)	509,9	401,0	386,2	436,7	595,8	124,9
Kopmada uzama değişimi (%)	16,8	1,3	25,3	10,2	-23,3	-53,6
Sertlik (Shore A)	88	88	88	89	89,2	91
Sertlik değişimi	1	1	0	1	9,2	5

DCP kullanımı durumunda daha yüksek pişme genlikleri elde edilebilmesine rağmen, Tablo 6.3'ten görüldüğü gibi özellikle kopma dayanımı olmak üzere mekanik özelliklerde gerileme görülmektedir. DCP kullanıldığı durumda elde edilen çaprazbağ yapısının, koajan etkinliğini DTBP ile aynı oranda sağlayamadığını, doğrudan ana zincir üzerinden gerçekleştiğini işaret etmektedir. Aynı hamurlarda, ısıl yaşlanma

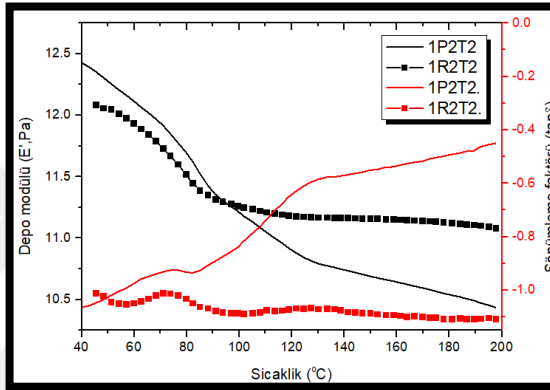
sonrası mekanik özelliklerde düşüş görülmemesinin bu nedenle olduğu söylenebilir. Bununla birlikte, referans alınacak hamurun, halojensiz alev geciktirici dolgularla yüksek oranda karıştırılacak olması, orijinal kopma dayanımı ve kopma uzaması değerlerinin gereken spektleri karşılamak üzere, maksimum seçilmesi gerekmektedir. Bu durum göz önünde bulundurularak, en uygun pişirici sistemin DTBP ve koajan varlığında elde edildiği sonucuna varılmıştır. Bundan sonraki çalışmalarda pişirici sistem üzerinde değişiklik yapılmamıştır.

Birinci grup hamurların dinamik-mekanik özellikleri değerlendirilmiş ve Şekil 6.2-6.4 arasında verilmiştir. Aynı oranda koajan içeren peroksit tiplerinin karşılaştırıldığı Şekil 6.2'den görüldüğü gibi, depo modülü değerleri beklendiği şekilde sıcaklıkla düşüş göstermekle birlikte, bu düşüş eğilimleri oldukça yakındır. Tan δ değerleri kıyaslandığında, düşük sıcaklıklarda yakın değerler almalarına karşın, sıcaklığın artmasıyla DTBP içeren örneğin tan δ değeri beklendiği şekilde bir artış sergilerken, DCP'in kullanıldığı vulkanizatta sıcaklığın artmasıyla ufak bir düşüş göze çarpmaktadır. Bu durum DCP'nin tamamının vulkanizasyon sırasında tüketilmediği ve bozunmaya devam ettiğini düşündürmektedir. Bu eğilimin pişme eğrilerinde gözlenmemesi, koajan varlığında değişen çaprazbağlanma mekanizmasına bağlanmaktadır. Pişme sırasında, koajanın bağlandığı ana zincir bölgelerinden, dinamik test sırasında artan sıcaklık ile ayrılması ve oluşan radikallerin matriste harcanmamış olan DCP ile yeni çaprazbağlar oluşturduğu tahmin edilmektedir. Şekil 6.3'te, her iki peroksit tipinden daha yüksek oranda kullanıldığı durum için benzer etkinin daha belirgin olarak gözlenmesi de bu tahmini kuvvetlendirmektedir. Bununla birlikte, bu öngörünün doğrulanması için farklı analizlerin gerçekleştirilmesi de gereklidir.

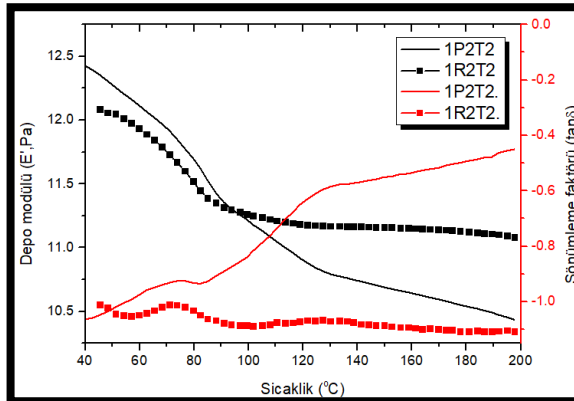
Şekil 6.4'te DTBP kullanılan vulkanizatlarda koajan miktarına bağlı olarak dinamik-mekanik özelliklerdeki değişim değerlendirilmiştir. koajan ilavesi ile depo modülü değerleri düşük bir artış sergilemekle birlikte, tan δ değerlerinin belirgin şekilde düşüş gösterdiği gözlenmiştir. Bu durum, vulkanizatın dinamik performansında olumlu bir göstergedir ve aynı zamanda yüksek elastik özellikler, yani yüksek çaprazbağ yoğunluğunu ifade etmektedir.



Şekil 6.2. 1P1T2-1R1T2 hamurlarının E' ve tanδ değerlerinin sıcaklıkla değişimi



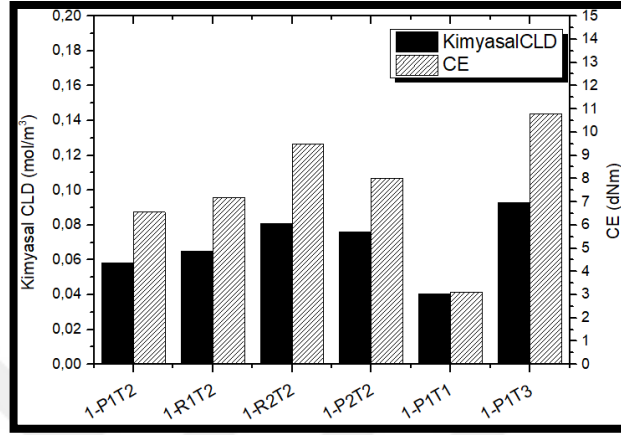
Şekil 6.3. 1P2T2-1R2T2 hamurlarının E' ve tanδ değerlerinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 6.4. 1. Tip peroksit için koajan oranının E' ve tanδ değerlerinin sıcaklıkla değişimine etkisi

Şekil 6.5'te RPA'da Pawlowski yaklaşımına göre ölçülen çaprazbağ yoğunluk değerleri (CLD) ve pişme eğrilerinden elde edilen pişme genliği (CE) değerleri birlikte verilmiştir. Bu iki özellik arasında, küçük sapmalar dışında belirgin bir benzerlik olduğu görülmektedir. Şekil 6.4'te gözlemlendiği gibi koajan oranının artmasıyla pişme genliğinde

olduğu gibi kimyasal çaprazbağ yoğunluğunda da, tanδ düzeyindeki benzer bir artış gözlenmektedir. DMA ve RPA testlerinden elde edilen bulgulara göre, koajan kullanımının malzemenin modülüne olumlu bir katkı sağlanabildiği, bununla birlikte miktarının diğer hedef özellikler birlikte değerlendirilerek optimize edilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır.



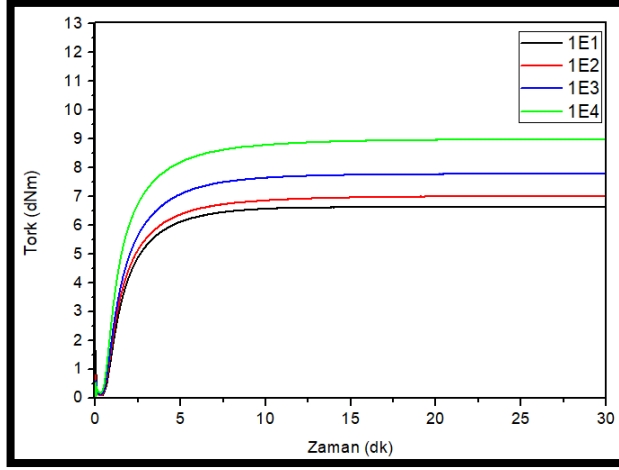
Şekil 6.5. Birinci grup hamurların kimyasal CLD- pişme genliği ilişkisi

6.2. İkinci Grup Hamurlar – Baz Reçeteler

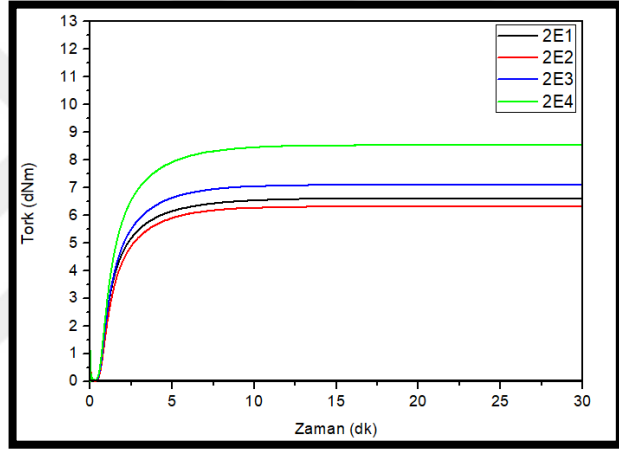
İkinci grup hamurlarda, belirlenen pişirici sistem esas alınarak farklı EPDM ve VA oranlarında çalışılıp baz reçeteler oluşturulmuştur. Bu grupta değerlendirilen parametreler, üç farklı VA oranı ve EPDM'in EVA ile yer değiştirme oranıdır. Tablo 6.4' te hamur bileşenleri temsili rakamlar belirtilerek verilmiştir. Hamurların pişme eğrileri Şekil 6.6-6.8'de, önemli reolojik özellikler ise Tablo 6.5-6.7'de verilmiştir. Fiziksel ve mekanik özellikleri de Tablo 6.8'de görülmektedir. Burada kullanılan 1.tip EVA en düşük VA oranına sahip, 3. tip EVA en yüksek VA oranına sahip EVA'dır.

Tablo 6.4. İkinci grup hamur bileşimleri

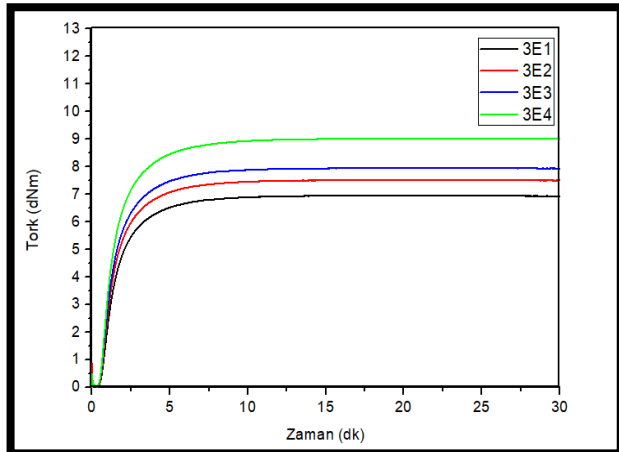
Bileşen	Hamur Kodu											
	1E1	1E2	1E3	1E4	2E1	2E2	2E3	2E4	3E1	3E2	3E3	3E4
1.Tip EVA	100	95	90	80								
2.Tip EVA					100	95	90	80				
3.Tip EVA									100	95	90	80
EPDM		5	10	20		5	10	20		5	10	20
Karbon siyahı	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Proses yağı	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Peroksit	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Koajan	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2



Şekil 6.6. VA-1 oranı için EVA esaslı hamurların pişme eğrileri



Şekil 6.7. VA-2 oranı için EVA esaslı hamurların pişme eğrileri



Şekil 6.8. VA-3 oranı için EVA esaslı hamurların pişme eğrileri

Tablo 6.5. VA-1 oranı için EVA esaslı hamurların reolojik özellikleri

	1E1	1E2	1E3	1E4
ML (dNm)	0,09	0,09	0,12	0,18
MH (dNm)	6,65	7,01	7,79	8,98
t90 (dk)	4,48	4,76	4,77	4,68
ts₂ (dk)	1,1	1,02	0,97	0,85
CE (dNm)	6,6	6,9	7,7	8,8
CRI (dk⁻¹)	30	27	26	26

Tablo 6.6. VA-2 oranı için EVA esaslı hamurların reolojik özellikleri

	2E1	2E2	2E3	2E4
ML (dNm)	0,02	0,02	0,03	0,05
MH (dNm)	6,62	6,33	7,11	8,54
t90 (dk)	4,14	4,12	4,11	4,25
ts₂ (dk)	0,93	1,01	0,93	0,87
CE (dNm)	6,6	6,3	7,1	8,5
CRI (dk⁻¹)	31	32	32	30

Tablo 6.7. VA-3 oranı için EVA esaslı hamurların reolojik özellikleri

	3E1	3E2	3E3	3E4
ML (dNm)	0,02	0,02	0,02	0,04
MH (dNm)	6,95	7,51	7,94	9,01
t90 (dk)	3,94	3,83	3,85	3,92
ts₂ (dk)	0,96	0,89	0,86	0,81
CE (dNm)	6,9	7,5	8,0	9,0
CRI (dk⁻¹)	34	34	33	32

En düşük VA içeren hamurların reolojik özellikleri değerlendirildiğinde, EPDM yer değiştirme oranının artması ile hamurun viskozitesinin ve pişme genliğinin sistematik bir şekilde arttığı görülmektedir. Pişme genliğindeki bu artış, tüm VA oranlarında geçerlidir. Pişme hızı ise EPDM varlığında daha yüksek olmakla birlikte, EPDM oranından bağımsız olarak değerlendirilebilir. EPDM içermeyen, farklı VA oranındaki hamurlar incelendiğinde, VA oranının artmasıyla hamur viskozitesindeki belirgin düşüş göze çarpmaktadır. Bu durum işlenebilirlik üzerinde olumlu bir etki olarak değerlendirilebilir. VA oranı, pişme genliği açısından önemli bir fark oluşturmamaktadır. Pişme hızı ise artan VA oranı ile sistematik bir şekilde artmaktadır. Bu durum da vulkanizasyon enerji maliyeti göz önünde bulundurularak olumlu değerlendirilebilir. Tüm hamur viskoziteleri birlikte değerlendirildiğinde, VA oranı arttıkça, EPDM eklenmesinin viskozite üzerindeki etkisinin daha az olduğu

söylenbilir. Bu durum, VA oranı artan EVA'nın elastomerik özellikler kazanması ve EPDM ile benzer akış davranışları sergilemesiyle ilişkilendirilebilir.

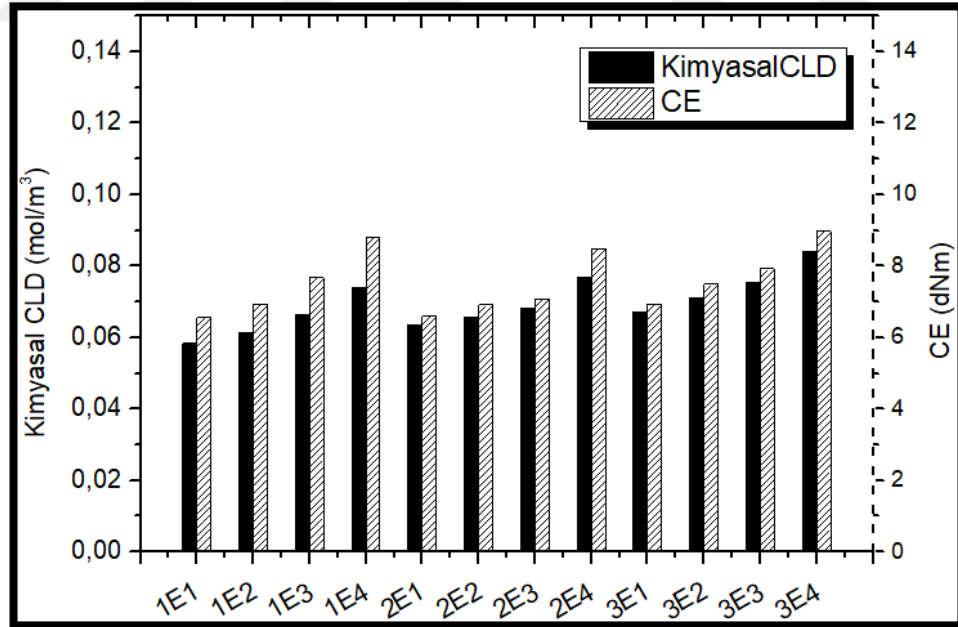
Tablo 6.8. İkinci grup vulkanizatların fiziksel ve mekanik özellikleri

	1E1	1E2	1E3	1E4	2E1	2E2	2E3	2E4	3E1	3E2	3E3	3E4
Yoğunluk (g/cm ³)	0,97	0,967	0,964	0,958	0,980	0,976	0,973	0,965	0,993	0,989	0,984	0,976
Sertlik (Shore A)	87	87	87	86	77	76	75	75	55	56	56	56
Kopma dayanımı (MPa)	17,87	19,25	18,6	19,04	12,27	11,25	12,24	12,54	7,38	9,68	9,84	10,70
Kopmada uzama (%)	436,5	448,3	448	432,4	422,0	415,8	417,3	420,4	372,9	398,9	414,8	405,7
%100 Modül (MPa)	5,19	4,88	5,12	4,421	3,11	2,90	2,81	2,67	1,60	1,61	1,55	1,59
Dispersiyon X	6,8	6,7	7,0	6,9	3,4	3,9	4,1	4,6	2,5	3,5	4,0	3,7
Dispersiyon Y	9,8	9,9	9,8	9,9	8,7	8,9	9,1	9,0	9,2	8,6	8,9	9,2
120°C'de 1 hafta ısı yaşlandırma sonrası özellikler												
Kopma dayanımı (MPa)	14,83	12,32	15,31	15,78	10,37	8,62	10,42	15,19	7,59	4,31	4,98	14,83
Kopma dayanımı değişimi (%)	-17,0	-36,0	-17,7	-17,1	-15,5	-23,4	-14,8	21,2	2,8	-55,5	-49,4	-17,0
Kopmada uzama (%)	371,8	369,5	464,9	441,7	399,7	378,1	392,2	466,5	388,6	321,3	325,2	371,8
Kopmada uzama değişimi (%)	-14,8	-17,6	-3,8	2,2	-5,3	-9,1	-6,0	11,0	4,2	-19,5	-21,6	-14,8
Sertlik (Shore A)	88	88	88,6	88	79	79,2	78,8	78,9	59,3	59,7	59,6	88
Sertlik değişimi	1	1	1,6	2	2	3,2	3,8	3,9	4,3	4	3,2	1

En düşük VA oranlı vulkanizatlarda, EPDM miktarındaki artış ile kopma dayanımında iyileşme görülmüş, kopmada uzama değerlerinde belirgin bir değişiklik gözlenmemiştir. EPDM içermeyen vulkanizatlar için kopma dayanımı dikkate

alındığında, %VA oranındaki artış ile bu özellikte kayda değer bir değişim söz konusudur. En yüksek VA oranlı EVA ile hazırlanan vulkanizatlar, en düşük VA durumuna kıyasla yarı yarıya kopma dayanımına sahiptir. Bu bulgular birlikte değerlendirildiğinde, hedef ürün özelliklerini en yakın düzeyde karşılayabilmek için, mekanik özelliklerin ancak optimum seviyede tutulduğu VA oranlarında çalışmanın uygun olduğu görüşü oluşmuştur.

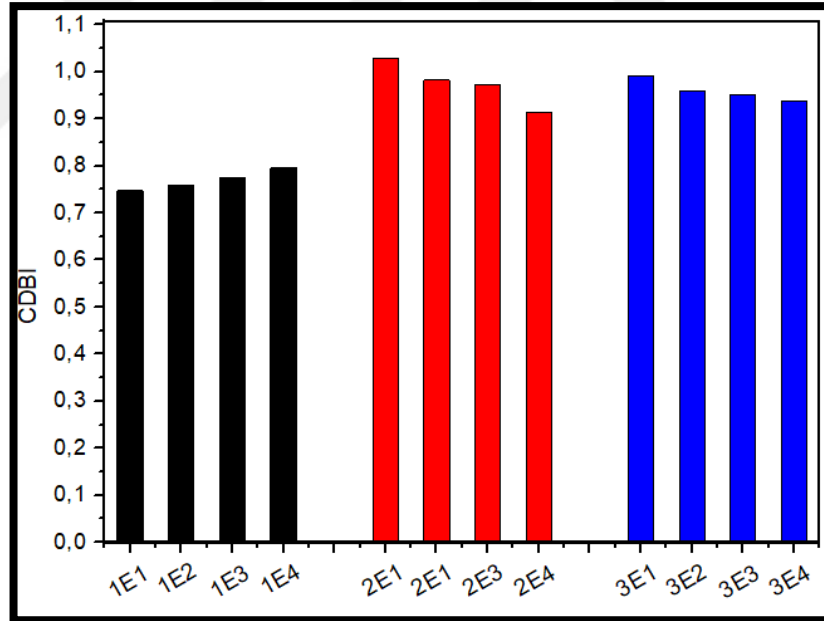
İkinci grup hamurların kimyasal çaprazbağ yoğunluğu, dolgu dağılımı, kalıp ağzında şişme ve Payne etkisinin değerlendirildiği dinamik testler RPA'da gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.9' da Pawlowski yaklaşımına göre ölçülen kimyasal çaprazbağ yoğunlukları pişme genliği birlikte değerlendirilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, ikinci grup hamurlarda da Pawlowski yaklaşımına göre hesaplanan kimyasal çaprazbağ yoğunlukları, vulkanizasyon sırasındaki pişme genliği değerleri ile paralellik göstermektedir. Kimyasal çaprazbağ, EPDM içermeyen hamurlarda benzer düzeydedir. Bununla birlikte en yüksek VA oranında bir miktar artış gözlenmektedir. Tüm VA oranları için, hamurlardaki EPDM oranının artmasıyla CLD değerleri de artış göstermiştir. EPDM oranı arttıkça çaprazbağ oranının artması EPDM fazındaki çaprazbağlanmanın EVA fazına kıyasla oldukça yoğun olduğunu işaret etmektedir.



Şekil 6.9. İkinci grup hamurların kimyasal CLD ve pişme genliği ilişkisi

Dolgu dağılımının bir göstergesi olarak kabul edilen karbon karası dağılım indisi (CBDI), ikinci grup hamurlar için Şekil 6.10' da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, En düşük VA içeren EVA ile üretilen hamurlarda dolgu dağılımı diğer VA

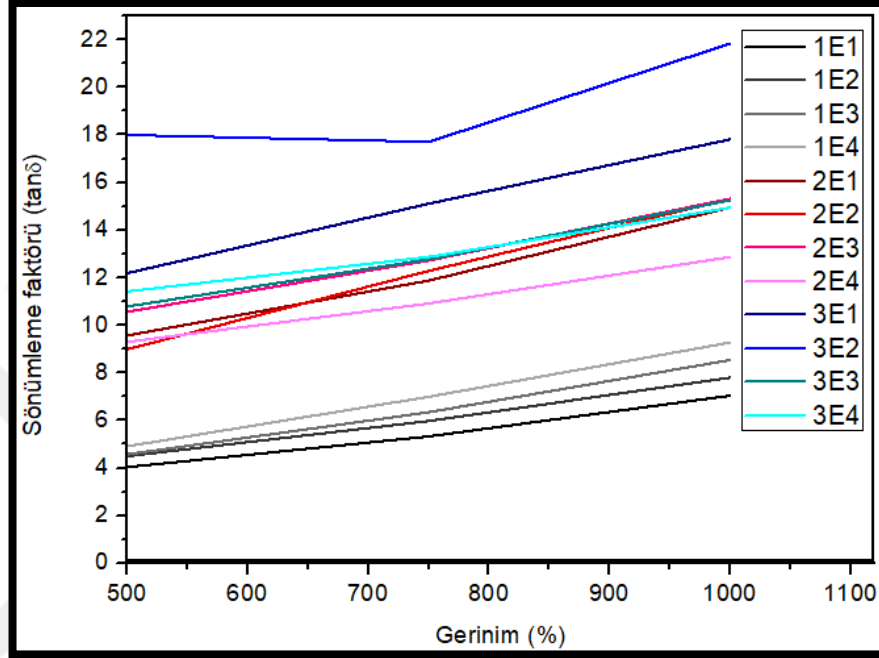
oranlarındakilere kıyasla zayıftır. Ayrıca, EPDM oranı ile değişim açısından değerlendirildiğinde diğer VA oranlarındakinden farklı bir eğilim sergilemektedir. EPDM'in artışı ile CBDI değeri artış göstermiş, bir başka deyişle dolgu dağılımı iyileşmiştir. Orta ve yüksek VA'lı EVA kullanılan hamurlarda ise EPDM oranı arttıkça dolgu dağılımının bir miktar olumsuz etkilendiği görülmektedir. Bu durum, iki faktörün aynı anda etkili olması ile açıklanabilir. Birinci etki VA oranının düşük olduğu EVA'nın EPDM'den oldukça farklı akış özellikleri sergilemesi, ikinci etki ise iki polimer matrisin harmanlanması nedeniyle ortaya çıkan doğal bir dağılım problemidir. Düşük VA oranlarında birinci etkinin daha baskın olduğu, EPDM ile harmanlama sonrasında CBDI'nın artması şeklinde kendini göstermektedir. Bu grupta, EVA matrisi tek başına baskın plastik özellikler sergilemekte ve EPDM eklenmesi ile kauçuksu akış özellikleri gelişmektedir. Yüksek VA oranlarında ise ikinci etki daha baskındır. Akış özellikleri EPDM'e zaten benzerdir; fakat harmanlama sonrası iki polimer arasındaki uyumun tek polimer kullanımına göre doğal olarak daha az olması sonucu CBDI değerleri hafif bir düşüş sergilemektedir.



Şekil 6.10. İkinci grup hamurların CBDI değerleri

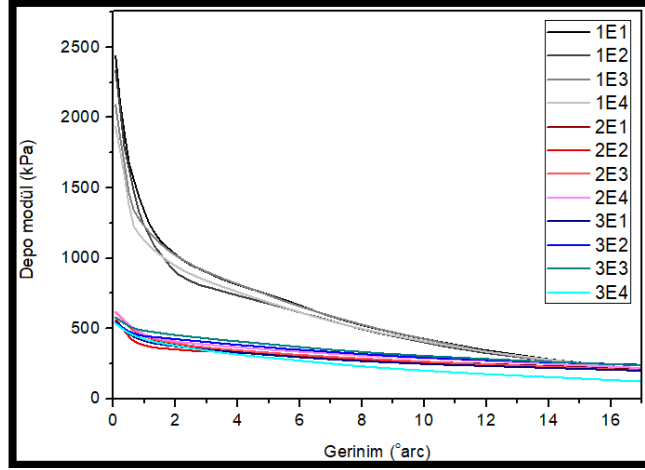
Şekil 6.11' de ikinci grup hamurlar için kalıp ağzında şişmenin değerlendirildiği gerinim-tan δ değişimi verilmiştir. İlk göze çarpan, düşük VA durumunda görülen yüksek şişme eğilimidir. EVA matrisindeki VA oranı arttıkça kalıp ağzında şişme eğilimi, elastik özelliklerin artmasıyla birlikte artması beklenirken VA oranı arttıkça tan δ değeri artmış, dolayısı ile şişme azalmıştır. VA oranının düştükçe EVA'nın erime ve yumuşama noktaları artmaktadır. VA oranı azaldıkça tan δ değerinin düşmesi; test

sıcaklığında düşük VA oranlarında daha viskoz davranması ve depo modülünün yüksek ölçülmesine bağlanmıştır. Düşük VA oranlarında EPDM oranı arttırıldıkça akışkanlık arttığı için tan δ değeri de artma eğilimi göstermiştir. Orta ve yüksek VA oranlarında ise EPDM oranının arttırılması ile elastomerik özelliklerin baskın hale gelmesi sonucu tan δ değeri düşmüş, dolayısı ile şişme eğilimi artmıştır.

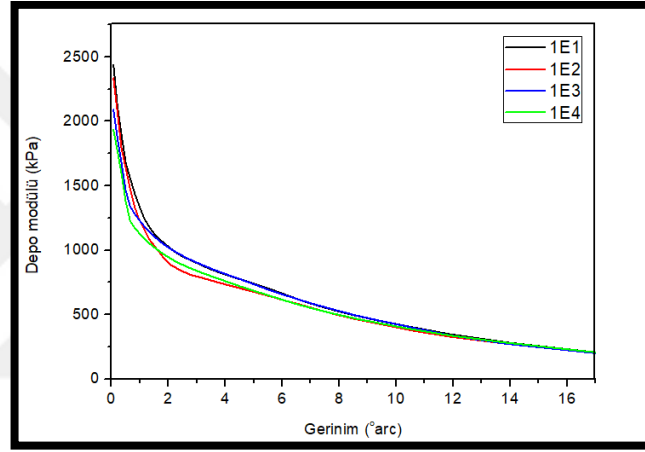


Şekil 6.11. İkinci grup hamurların kalıp ağzında şişme davranışları

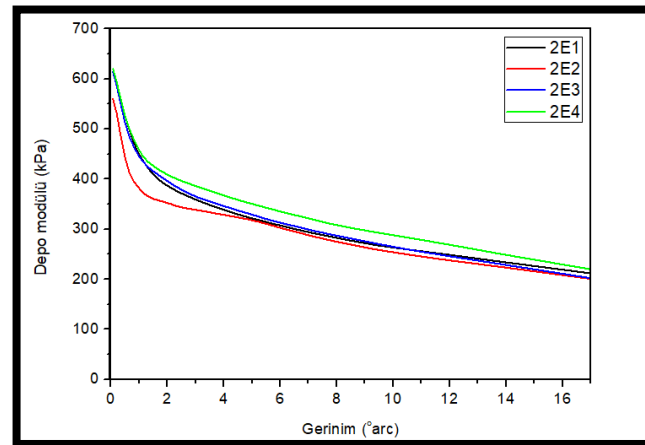
İkinci grup hamurlarda Payne etkisi ölçülmüş, EVA matris içindeki VA oranının ve hamurdaki EPDM oranının dolgu-polimer etkileşimi üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir. Şekil 6.12' de tüm hamurlar için, Şekil 6.13, Şekil 6.14 ve Şekil 6.15'te sırasıyla düşük, orta ve yüksek VA içerikli EVA'dan üretilen hamurların gerinim taraması sonuçları verilmiştir. Şekil 6.12'de göze çarpan en belirgin sonuç, tüm EPDM oranlarında, düşük VA'lı hamurlarda Payne etkisinin diğer hamurlardan çok daha yüksek olduğudur. Düşük VA ve orta düzey VA için dolgu-polimer etkileşimi EPDM oranından neredeyse etkilenmemektedir. Orta düzey VA için ise ancak en yüksek EPDM yer değiştirmesi durumunda Payne etkisi azalmaktadır. Yüksek VA durumunda ise, %10 ve %15 EPDM eklenmesi Payne etkisini düşürücü yönde etki göstermiş, yani polimer-dolgu etkileşimi gelişmiştir. EVA içerisindeki VA oranının artması ile hamurun akış özellikleri kauçuksu akışa yaklaştığı, dolgunun matris içerisinde dağılımının kolaylaştığı düşünülmektedir. Bu durumun Payne etkisini düşürücü yönde etki etmesi beklentisi ile örtüşmektedir. EPDM oranının artması belirgin bir etki göstermemekle birlikte polimer-dolgu etkileşimini bir miktar arttırdığı söylenebilir.



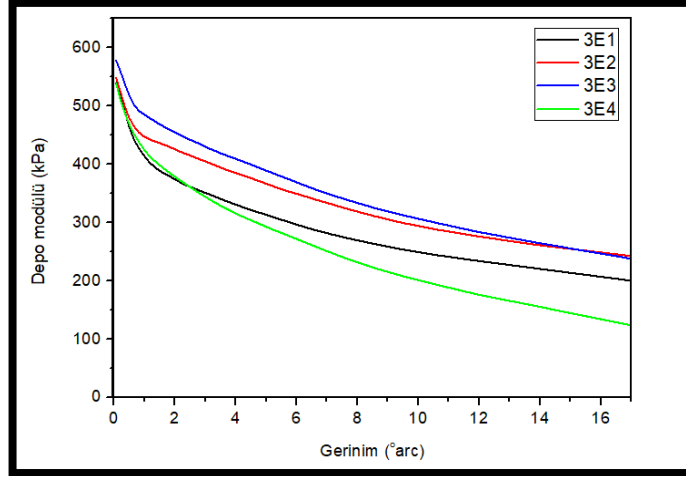
Şekil 6.12. İkinci grup hamurlarında Payne etkisi



Şekil 6.13. Düşük düzeyde VA içeren EVA hamurlarında Payne etkisi



Şekil 6.14. Orta düzeyde VA içeren EVA hamurlarında Payne etkisi



Şekil 6.15. Yüksek düzeyde VA içeren EVA hamurlarında Payne etkisi

Hazırlanan hamurlarda pişirici sistem seçimi ve EVA matristeki uygun VA oranının belirlenmesi için hazırlanan hamurlar çok yönlü değerlendirilmiştir. Reolojik, mekanik ve dinamik özellikleri göz önünde bulundurulduğunda, devam eden çalışmada yüksek VA oranının yetersiz mekanik özellikler nedeni ile değerlendirmeden çıkarılmasına karar verilmiştir.

Birinci ve ikinci bölüm hamurların limit oksijen indis değerleri ölçülmüş ve Tablo 6.9'da verilmiştir.

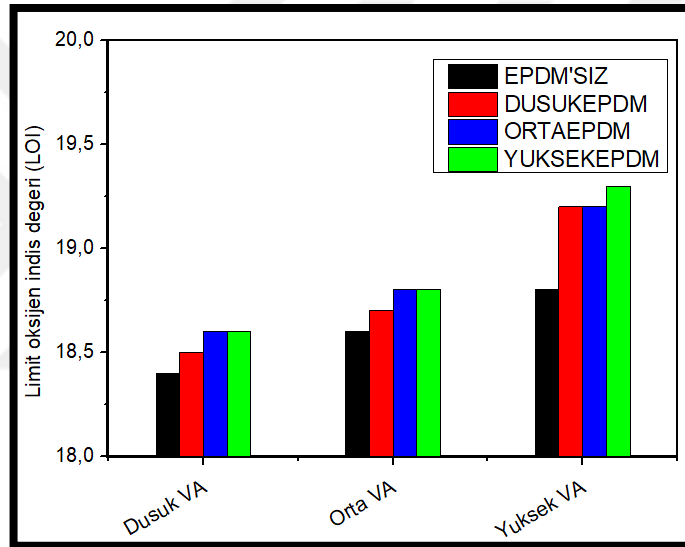
Tablo 6.9. Birinci ve ikinci grup hamurların LOI değerleri

Hamur kodu	LOI değeri
1E1-P1T2	18,4
1E1-R1T2	18,5
1E1-R2T2	18,5
1E1-P2T2	18,4
1E1-P1T1	18,3
1E1-P1T3	18,4
1E1	18,4
1E2	18,5
1E3	18,6
1E4	18,6
2E1	18,6
2E2	18,7
2E3	18,8
2E4	18,8

Tablo 6.9.(Devam) Birinci ve ikinci grup hamurların LOI değerleri

Hamur kodu	LOI değeri
3E1	18,8
3E2	19,2
3E3	19,2
3E4	19,3

Tabloda görüldüğü gibi pişirici sistemin alev geciktirici dayanım üzerindeki etkisi yok sayılacak düzeydedir. VA oranı arttıkça yanmazlık performansının arttığı gözlenmiştir. Aynı şekilde EPDM oranının artması da LOI değerini arttırmaktadır. Şekil 6.16'da VA oranı ve EPDM oranının LOI değerine etkisi verilmiştir.



Şekil 6.16. VA ve EPDM oranının LOI değerine etkisi

6.3. Üçüncü Grup Hamurlar

Bu bölümde, mekanik özellikler açısından performansı yeterli olan reçetelerin yanmazlık özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla değişik tip ve miktarlarda alev geciktiriciler kullanılarak hazırlanan 3. grup hamurlar değerlendirilmiştir. Bu grupta yer alan hamurlar dört ayrı bölüm halinde kurgulanmıştır. Her bir bölüm için incelenen değişkenler ve düzeyleri farklıdır. Detaylar bölüm alt başlıklarında verilmiştir.

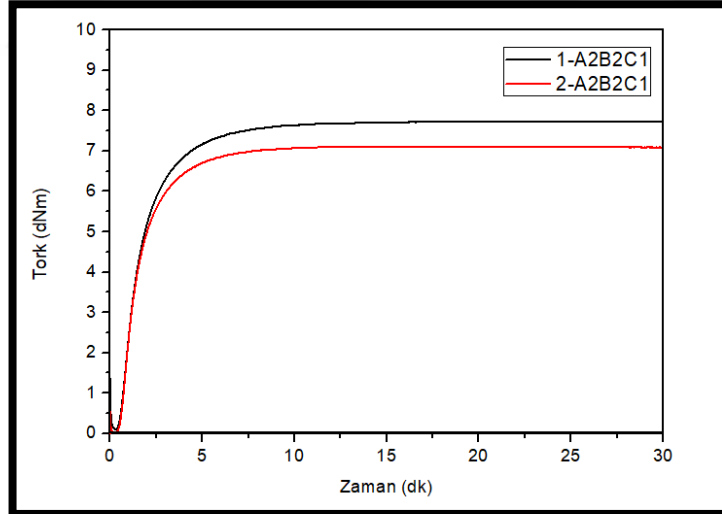
6.3.1. Üçüncü grup birinci bölüm hamurları

Bu bölümde, VA-1 (düşük) ve VA-2 (orta) oranları için EVA matrisin üç bileşenli alev geciktirici sistemin A2, B2 ve C1 düzeylerinde çalışıldığı durum karşılaştırılmıştır. Hamurların bileşimleri temsili kodlarla Tablo 6.10'da, pişme eğrileri Şekil 6.17' de,

önemli reolojik özellikler ise Tablo 6.11.'de verilmiştir. Fiziksel ve mekanik özellikleri Tablo 6.12'de verilmiştir. Burada A, B ve C farklı alev geciktirici türlerini, hemen yanında verilen sayılar ise, bu alev geciktiriciden hangi düzeyinde kullanıldığını ifade etmektedir.

Tablo 6.10. Üçüncü bölüm birinci bölüm hamur bileşimleri

Bileşen	Hamur Kodu	
	1-A2B2C1	2-A2B2C1
1.Tip EVA	100	
2.Tip EVA		100
Karbon siyahı	20	20
Proses yağı	15	15
A tipi alev geciktirici	50	50
B tipi alev geciktirici	50	50
C tipi alev geciktirici	10	10
Peroksit	5	5
Koajan	2	2



Şekil 6.17. Üçüncü grup birinci bölüm hamurların pişme eğrileri

Tablo 6.11. Üçüncü grup birinci bölüm hamurların reolojik özellikleri

	1-A2B2C1	2-A2B2C1
ML (dNm)	0,1	0,02
MH (dNm)	7,73	7,1

Tablo 6.11.(Devam) Üçüncü grup birinci bölüm hamurların reolojik özellikleri

	1-A2B2C1	2-A2B2C1
t90 (dk)	4,3	3,86
ts2 (dk)	0,94	0,93
CE (dNm)	7,6	7,1
CRI (dk-1)	30	34

2 tip hamurun da Tablo 6.11’de görüldüğü gibi aynı tip alev geciktirici kullanıldığında beklenildiği gibi elastomerik özellik gösteren VA oranının artması ile birlikte akış özellikleri artacağından minimum tork değerlerinde bir düşüş gözlenmiştir. Aynı zamanda kauçuksu özelliklerin artması ile çaprazbağlanma potansiyeli artacağından pişme genlikleri artmıştır. Alev geciktirici ilave edilmemiş ikinci grup hamurlardan 1E1 ve 2E1 ile kıyaslandırıldığında; alev geciktiricilerin pişme hızı üzerinde neredeyse hiç etkili olmadığı söylenebilir.

Tablo 6.12. Üçüncü grup birinci bölüm hamurların fiziksel ve mekanik özellikleri

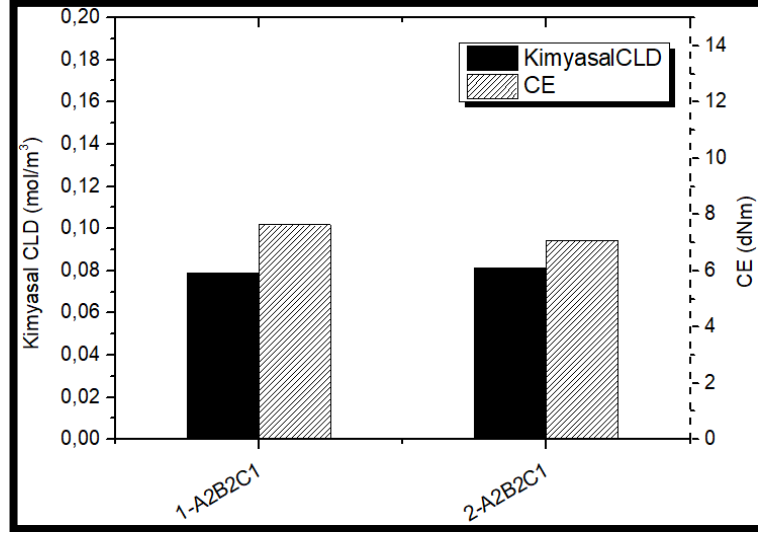
	1-A2B2C1	2-A2B2C1
Yoğunluk (g/cm ³)	1,160	1,170
Sertlik (Shore A)	90	86
Kopma dayanımı (MPa)	15,47	14,10
Kopmada uzama (%)	439,6	478,4
%100 Modül (MPa)	4,732	3,017
Dispersiyon X	4,4	4,4
Dispersiyon Y	4,8	5,8
120 °C’de 1 hafta ısı yaşlandırma sonrası özellikler		
Kopma dayanımı (MPa)	5,04	3,28
Kopma dayanımı değişimi (%)	-67,4	-76,7

Tablo 6.12.(Devam) Üçüncü grup birinci bölüm hamurlarının fiziksel ve mekanik özellikleri

	1-A2B2C1	2-A2B2C1
Kopmada uzama (%)	14,9	6,2
Kopmada uzama değişimi (%)	-96,6	-98,7
Sertlik (Shore A)	90	87
Sertlik değişimi	0	1

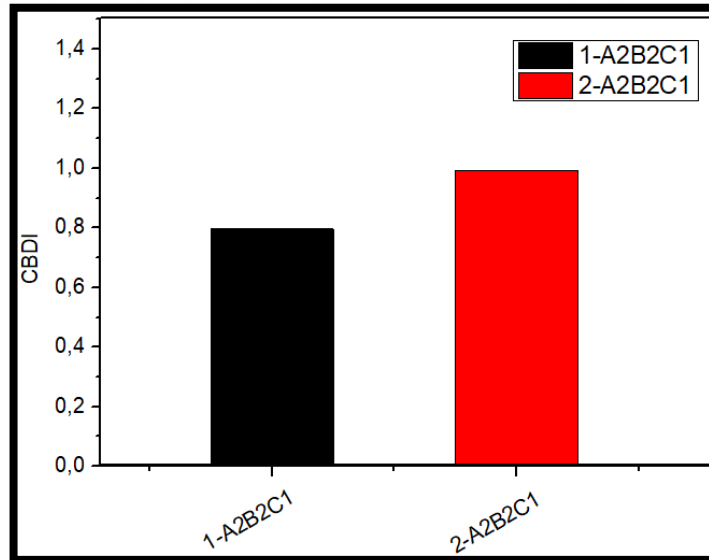
Beklenildiği gibi VA oranı arttıkça sertlik ve kopma mukavemeti düşmektedir. Orta düzey VA içeren alev geciktiricili hamurun (2-A2B2C1) kopma mukavemetinin, ikinci grup alev geciktirici içermeyen 2E1 hamuru ile kıyaslandığında iyileşmesinin sebebi eklenen alev geciktirici dolgu maddesinin elastomerik matrisi takviye etmesinden ileri geldiği düşünülmektedir. Alev geciktirici ilave edilen düşük VA içeren EVA hamurunda (1-A2B2C1) ise bu durumun tam tersi gözlemlenmiştir. Bu durumun, elastomerik yüzdenin düşük ve viskozitenin yüksek olması ile karışım kalitesinin düşmesi ve eklenen alev geciktiricilerin aglomere olarak karışımda zayıf noktalar oluşturduğundan ileri geldiği düşünülmektedir. Tablo 6.12'deki dispersiyon X ve Y değerleri incelendiğinde X değerleri sabitken düşük VA'dan yüksek VA'ya gidildikçe dolgu aglomerat boyutlarının birbirine yaklaştığı ve daha iyi bir dispersiyon elde edildiğini kanıtlar niteliktedir.

Üçüncü grup birinci bölüm hamurlarının kimyasal çaprazbağ yoğunluğu, dolgu dağılımı, kalıp ağzında şişme ve Payne etkisinin değerlendirildiği dinamik testleri RPA'da gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.18'de Pawlowski yaklaşımına göre ölçülen kimyasal çaprazbağ yoğunlukları ile şişme genliği birlikte değerlendirilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi Pawlowski yaklaşımına göre hesaplanan kimyasal çaprazbağ yoğunluğu ve şişme genlik değerleri birbiri ile paralellik göstermektedir. Farklı VA oranlarındaki EVA'lara eklenen alev geciktiricilerin kimyasal CLD ve şişme genliği arasındaki orantılı ilişkiye etkisi olmamıştır. Üçüncü grup birinci bölümdeki hamurların, ikinci grup 1E1 ve 2E1 hamurları kıyaslandığında beklenen trend görülmektedir.



Şekil 6.18. Üçüncü grup birinci bölüm hamurların kimyasal CLD ve pişme genliği ilişkisi

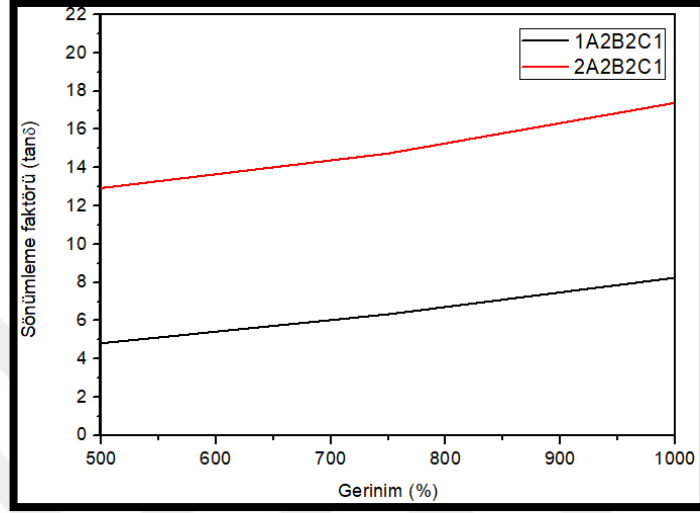
Üçüncü grup birinci bölüm hamurlar için karbon siyahı dağılım indis grafiği Şekil 6.19' da verilmiştir. Alev geciktirici dolgu malzemesi ilavesi ile karbon siyahı dağılım derecesinde bir değişim beklenmemektedir. İkinci grup hamurlarda (Şekil 6.10) olduğu gibi akışkanlığı nedeni ile orta düzey VA içeren EVA karışımlarının düşük VA oranlı hamurlara göre karbon siyahı dağılımı daha iyidir.



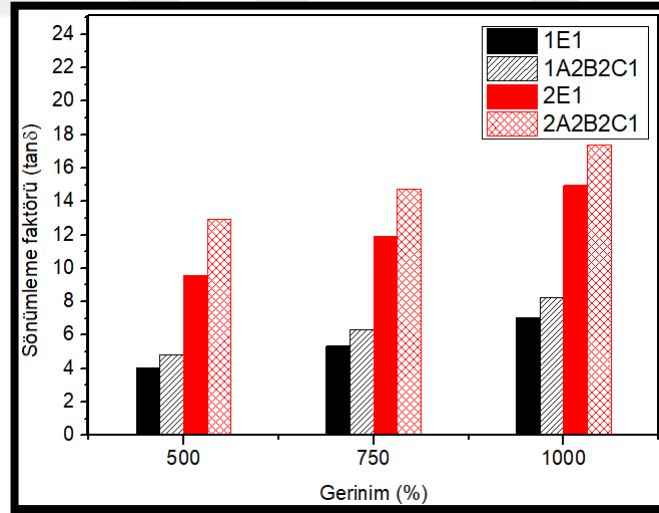
Şekil 6.19. Üçüncü grup birinci bölüm hamurların CBDI değerleri

Şekil 6.20'de üçüncü grup birinci bölüm hamurlar için kalıp ağzında şişmenin değerlendirildiği gerinim-tanğ değişimi verilmiştir. Düşük VA oranındaki karışımların test sıcaklıklarında yeterli düzeyde akışkanlık sergilememesi nedeni ile düşük ve orta seviye VA oranlarının birbiri ile kıyaslanması yerine alev geciktirici ilavesinin şişme

üzerine etkisi değerlendirilmiştir. 1E1 ile 1-A2B2C1, 2E1 ile 2-A2B2C1 hamurlarının kıyaslanması; alev geciktiricilerin ilavesi ile tanğ değerinde artış gözlenmiştir. Şekil 6.21'de alev geciktirici içermeyen hamurlar ile alev geciktirici içeren hamurların kalıp ağzında şişme özellikleri kıyaslanmıştır. Alev geciktirici ilavesinin ekstrüder kafa çıkışıındaki şişmeyi düşüreceği sonucuna varılmıştır.

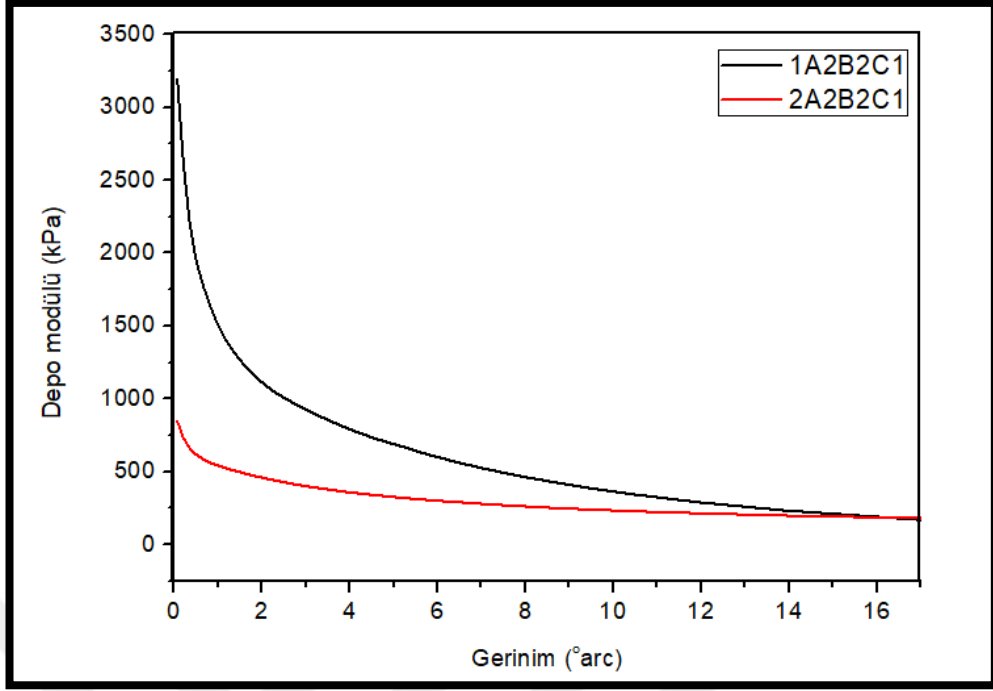


Şekil 6.20. Üçüncü grup birinci bölüm hamurların kalıp ağzında şişme davranışları



Şekil 6.21. Alev geciktiricilerin kalıp ağzında şişme özelliğine etkisi

Farklı VA oranlarındaki EVA hamurlarına alev geciktirici ilavesi sonucu Payne etkisi değişim grafiği Şekil 6.22'de verilmiştir. Alev geciktirici ilavesi ile düşük gerinimlerdeki depo modülü artarken, yüksek gerinimlerdeki depo modülü değişmemiştir. Dolayısı ile depo modülündeki fark artmıştır. Bu da dolgu polimer etkileşiminin dinamik koşullarda alev geciktirici ilavesi ile düştüğünü göstermektedir.



Şekil 6.22. Üçüncü grup birinci bölüm hamurlarında Payne etkisi

Tablo 6.13'te görüldüğü gibi üçüncü grup birinci bölüm hamurlarının ikinci grup hamurda olduğu gibi VA oranı arttıkça artan LOI değeri trendini koruduğunu ve eklenen alev geciktiriciler ile birlikte LOI değerlerinin de arttığı gözlenmiştir.

Tablo 6.13. Üçüncü grup birinci bölüm hamurların LOI değerleri

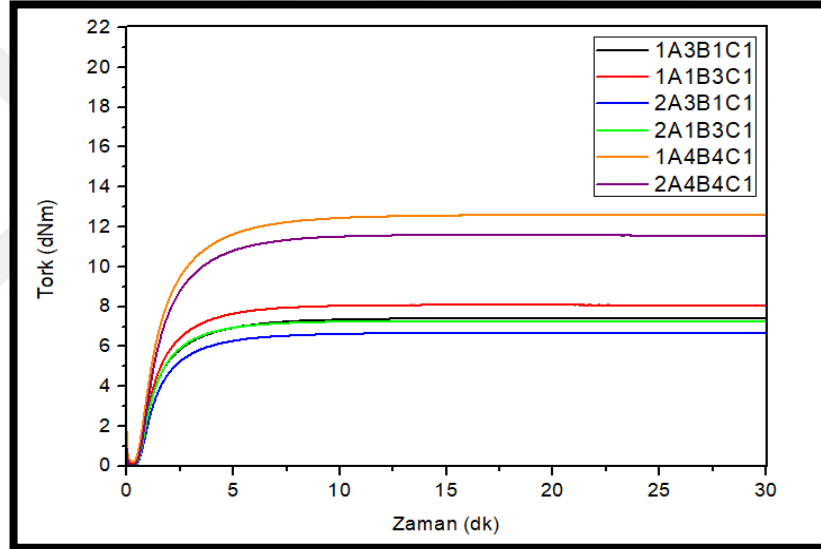
Hamur kodu	LOI değeri
1-A2B2C1	19,6
2-A2B2C1	19,8

6.3.2. Üçüncü grup ikinci bölüm hamurları

Birinci bölümde çalışılan üç bileşenli alev geciktirici içeren hamurlarda, hangi temel alev geciktiricinin daha baskın etkiye sahip olduğunu ve bu bileşenlerin artan oranlarındaki tek başına ve birlikte etkilerini değerlendirebilmek üzere 2. Bölüm hamurları çalışılmıştır. Bu grupta, C oranı sabit ve 1 düzeyinde tutulmuştur. Hamur bileşimleri temsili rakamlarla Tablo 6.14'te verilmiştir. Hamurların pişme eğrileri Şekil 6.23'te reolojik özellikleri Tablo 6.15' te, önemli fiziksel ve mekanik özellikler Tablo 6.16' da verilmiştir.

Tablo 6.14. Üçüncü grup ikinci bölüm hamur bileşimleri

	Hamur kodu					
	1-A3B1C1	1-A1B3C1	2-A3B1C1	2-A1B3C1	1-A4B4C1	2-A4B4C1
1.Tip EVA	100	100			100	
2.Tip EVA			100	100		100
Karbon siyahı	20	20	20	20	20	20
Proses yağı	15	15	15	15	15	15
A tipi alev geciktirici	100		100		100	100
B tipi alev geciktirici		100		100	100	100
C tipi alev geciktirici	10	10	10	10	10	10
Peroksit	5	5	5	5	5	5
Koajan	2	2	2	2	2	2



Şekil 6.23. Üçüncü grup ikinci bölüm hamurların pişme eğrileri

Tablo 6.15. Üçüncü grup ikinci bölüm hamurların reolojik özellikleri

	1-A3B1C1	1-A1B3C1	2-A3B1C1	2-A1B3C1	1-A4B4C1	2-A4B4C1
ML (dNm)	0,1	0,12	0,02	0,02	0,22	0,05
MH (dNm)	7,42	8,09	6,69	7,27	12,61	11,6
t90 (dk)	4	3,79	3,91	3,51	4,41	4,18
ts ₂ (dk)	0,87	0,86	0,97	0,89	0,76	0,82
CE (dNm)	7,3	8,0	6,7	7,3	12,4	11,6
CRI (dk ⁻¹)	32	34	34	38	27	30

Dolgu tipinden bağımsız olarak bu gruptaki düşük VA' lı EVA ile orta VA' lı EVA hamurları, alev geciktirici içermeyen 2. grup 1E1 ve 2E1 hamurları ile karşılaştırıldığında; alev geciktiricilerin pişme hızını, pişme genliği ve maksimum tork

değerini arttırdığı gözlenmiştir. Bunun sebebi metal hidroksit yapısında olan alev geciktiricilerin koajanın aktivitesini arttırmamasından ileri geldiği düşünülmektedir. Ancak alev geciktirici miktarı arttıkça karışımdaki polimer oranı düştüğü için pişme hızı da düşecektir.

A ve B tipi alev geciktiricilerin bileşim içerisinde tek başına kullanımları hem 1.tip hem de 2.tip EVA' larda denendiğinde; her iki EVA matrisinde B'nin kullanıldığı hamurun maksimum torkunun ve pişme hızının A'nın kullanıldığı hamura göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bunun sebebi, VA oranından bağımsız olarak, B'nin, A'ya göre koajanın uç gruplarının aktivitesini daha fazla arttırması olarak düşünülmektedir.

Tablo 6.16. Üçüncü grup ikinci bölüm hamurların fiziksel ve mekanik özellikleri

	1-A3B1C1	1-A1B3C1	2-A3B1C1	2-A1B3C1	1-A4B4C1	2-A4B4C1
Yoğunluk (g/cm³)	1,162	1,158	1,17	1,168	1,41	1,419
Sertlik (Shore A)	90,7	92	80	84	92	87
Kopma dayanımı (MPa)	15,20	16,75	12,61	14,56	10,35	8,63
Kopmada uzama (%)	438,5	475,7	484,5	517,0	436,7	469,0
%100 Modül (MPa)	4,61	4,85	2,97	3,32	5,31	2,94
Dispersiyon X	2	5,4	2,1	4,8	5,7	4,8
Dispersiyon Y	2,4	8,2	1,4	7,9	8,1	8,2
120 °C'de 1 hafta yaşlandırma sonrası özellikler						
Kopma dayanımı (MPa)	4,80	4,50	2,62	3,71	7,24	6,83
Kopma dayanımı değişimi (%)	-68,4	-73,1	-79,2	-74,5	-30,0	-20,9

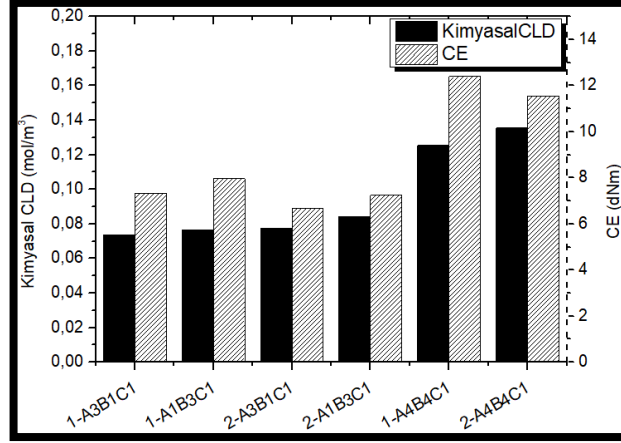
Tablo 6.16. (Devam) Üçüncü grup ikinci bölüm hamurların fiziksel ve mekanik özellikleri

	1-A3B1C1	1-A1B3C1	2-A3B1C1	2-A1B3C1	1-A4B4C1	2-A4B4C1
Kopmada uzama (%)	10,5	13,8	35,1	12,4	5,6	9,8
Kopmada uzama değişimi (%)	-97,6	-97,1	-92,8	-97,6	-98,7	-97,9
Sertlik (Shore A)	91,5	92,8	81	84	95	91
Sertlik değişimi	0,8	0,8	1	0	3	4

VA oranından bağımsız olarak; 3. grup ikinci bölümdeki; sadece B tipi alev geciktirici içeren hamurların, A tipi alev geciktirici içeren hamurlara göre kopma dayanımları daha yüksektir. Bunun sebebi, B tipi alev geciktiricinin kullanılan koajan uçlarını daha fazla aktive ederek çaprazbağ yoğunluğunu artırması, dolayısıyla kopma direncini artırması olarak düşünülmektedir. Ancak alev geciktirici miktarı radikal olarak artırıldığında polimer oranı düştüğü için, alev geciktirici içermeyen ve daha az oranda alev geciktirici içeren karışımlara göre kopma mukavemetinde beklenildiği gibi düşüş gözlenmiştir. Buna ek olarak A tipi alev geciktiricinin karışım içerisindeki dispersiyonu kötü etkilediği gözlenmiştir.

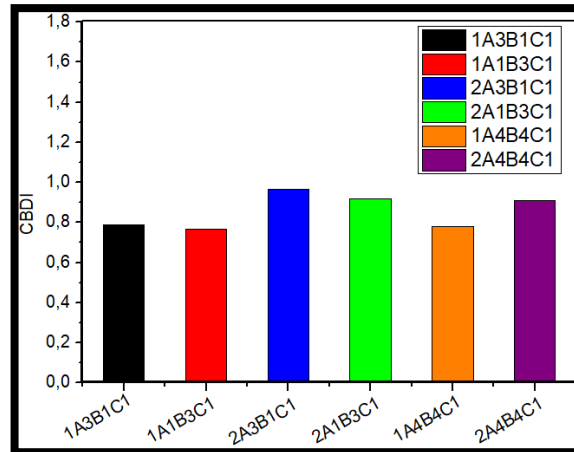
Isıl yaşlanma sonrası kopma ve uzama değerlerindeki değişimler, hedeflenen değer için yetersizdir. EVA'nın ısı dayanımının düşük olması ve bu gruptaki hamurların %100 EVA içermesinden ısı yaşlandırma sonuçları hedefin altında kalmıştır.

Şekil 6.24'te Pawlowski yaklaşımına göre ölçülen kimyasal çaprazbağ yoğunlukları ile pişme genliği birlikte değerlendirilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi aynı VA oranlarına sahip hamurlarda sadece B tip alev geciktirici kullanılan hamurların pişme genlikleri ve kimyasal CLD değerleri daha yüksektir. Alev geciktirici miktarı radikal olarak artırıldığında kimyasal CLD ölçümleri ile pişme genliği değerleri de kendi VA oranları ile karşılaştırıldığında artmaktadır. Alev geciktiricilerin bazik yapısının aynı zamanda vulkanizasyon verimini arttıran bir etki verdiği bilinmektedir. Burada, diğer bileşenlerin tamamen aynı olduğu hamurlar arasında yapılan birebir kıyaslama sonucu çaprazbağ yoğunluğu artışının farkedilmesi mümkün olmuştur.



Şekil 6.24. Üçüncü grup ikinci bölüm hamurların kimyasal CLD ve pişme genliği ilişkisi

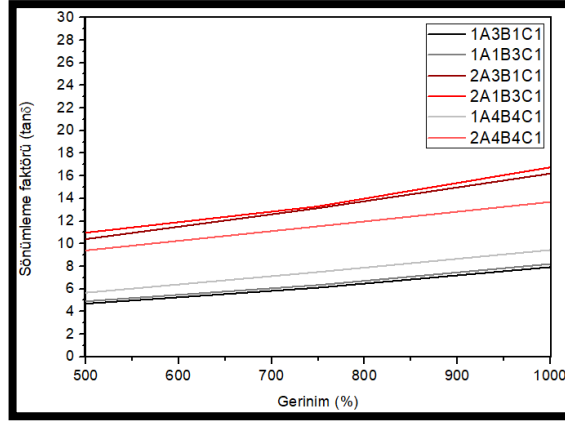
Üçüncü grup ikinci bölüm hamurlar için karbon siyahı dağılım indis grafiği Şekil 6.25'te verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi VA oranı arttıkça karbon siyahı dağılım indisinde artış gözlenmektedir. Alev geciktirici tipi ve miktarındaki değişim düşük VA'lı EVA hamurlarının karbon siyahı dağılım indisini neredeyse etkilememektedir. Ancak daha yüksek VA oranına sahip 2. tip EVA hamurlarındaki karbon siyahı dağılım indisindeki değişim daha belirgindir. Alev geciktirici oranı radikal olarak artırıldığında hem 1. tip hem de 2. tip EVA hamurların CBDI değerinde düşüş gözlenmiştir. Bunun sebebinin artan alev geciktirici miktarı ile karbon siyahı %'sinin düşmesi olduğu düşünülmektedir.



Şekil 6.25. Üçüncü grup ikinci bölüm hamurların CBDI değerleri

Şekil 6.26'da üçüncü grup ikinci bölüm hamurlar için kalıp ağzında şişmenin değerlendirildiği gerinim-tanç değişimi verilmiştir. Her iki VA oranı için de eklenen alev

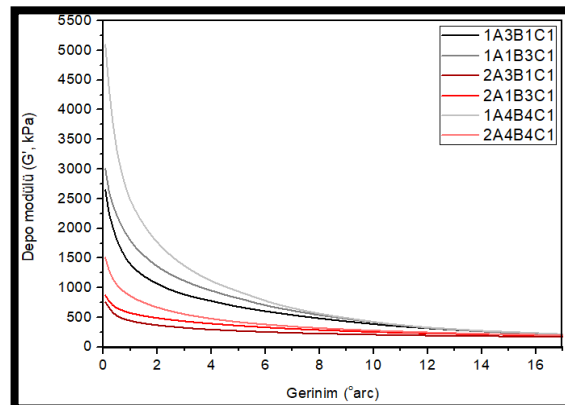
geciktirici miktarı ile tan delta değerlerinde artış gözlenmiştir. Ekstrüder çıkışındaki şişmenin düşmesi beklenmektedir.



Şekil 6.26. Üçüncü grup ikinci bölüm hamurların kalıp ağzında şişme davranışları

Şekil 6.27’de görüldüğü gibi üçüncü grup ikinci bölüm hamurlarının dolgu polimer etkileşimleri incelendiğinde; dolgu tipi ve miktarından bağımsız olarak, VA oranı arttıkça Payne etkisi düşmekte dolayısı ile dolgu-polimer etkileşimi artmaktadır. Elastomerik özelliklerin artması ile düşen viskozite değerinin karışımında, dolgunun daha iyi dağılmasını sağlamasından ileri gelmektedir.

Aynı VA oranlarında sadece A ve sadece B tipi alev geciktirici kullanılan hamurların dolgu polimer etkileşimleri arasında gözle görülür bir fark yoktur. Ancak alev geciktirici yükleme oranı arttıkça her iki VA oranında da polimer dolgu etkileşimi kötüleşmektedir.



Şekil 6.27. Üçüncü grup ikinci bölüm hamurlarda Payne etkisi

Hamurların alev geciktirici özelliklerinin tayini için yapılan LOI test sonuçları Tablo 6.17’ de verilmiştir. Aynı VA oranında sadece A ve sadece B tipi alev geciktiricilerin

kullanımı sonucu LOI değerleri arasında bir farklılık yoktur. VA oranı arttıkça (1.tip EVA'dan 2. tip EVA'ya geçildiğinde) LOI değerinin arttığı burada da gözlenmiştir.

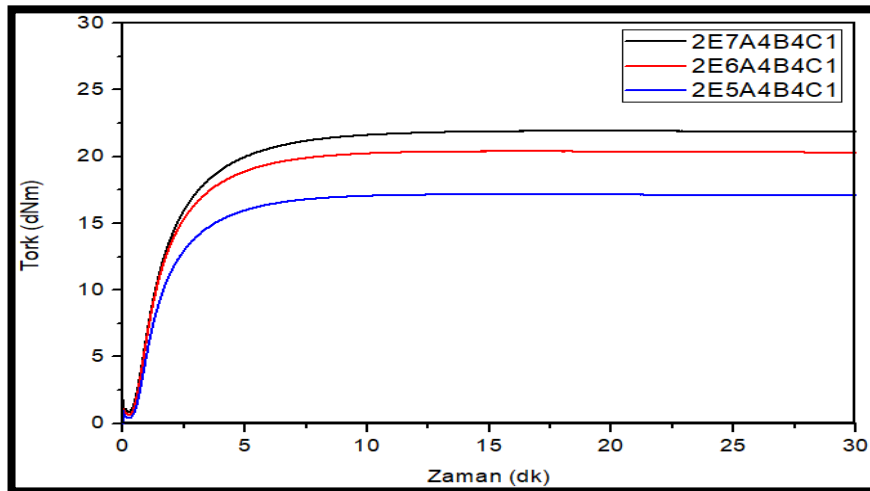
Alev geciktirici oranı arttıkça LOI değerinde de artış gözlemlenmiştir. Sonraki çalışmalarda, hedef mekanik ve yanmazlık özelliklerine en yakın olan hamurların VA oranı, alev geciktirici dolgu tipi ve miktarları baz alınmıştır.

Tablo 6.17. Üçüncü grup ikinci bölüm hamurların LOI değerleri

Hamur kodu	LOI değeri
1-A3B1C1	19,8
1-A1B3C1	19,8
2-A3B1C1	19,8
2-A1B3C1	20
1-A4B4C1	25
2-A4B4C1	25

6.3.3. Üçüncü grup üçüncü bölüm hamurları

Bu grup hamurlarda, ikinci grup hamurlarda tek EVA matris ile elde edilemeyen ısıl dayanım üzerinde durulmuş, seçilen VA düzeyindeki EVA'nın EPDM ile 5 farklı oranda yer değiştirmesiyle hazırlanan hamurlar incelenmiştir. EPDM oranı en yüksek olan hamur 2E7A4B4C1, en düşük olan hamur ise 2E5A4B4C1'dir. Karışımların pişme eğrileri Şekil 6.28'de, reolojik özellikleri Tablo 6.18'de, önemli fiziksel ve mekanik özellikler Tablo 6.19'da verilmiştir.



Şekil 6.28. Üçüncü grup üçüncü bölüm hamurlarının pişme eğrileri

Tablo 6.18. Üçüncü grup üçüncü bölüm hamurların reolojik özellikleri

	2E7-A4B4C1	2E6-A4B4C1	2E5-A4B4C1
ML (dNm)	0,91	0,67	0,42
MH (dNm)	21,94	20,41	17,18
t ₉₀ (dk)	4,8	4,39	4,26
ts ₂ (dk)	0,63	0,64	0,69
CE (dNm)	21,0	19,7	16,8
CRI (dk ⁻¹)	24	27	28

Hamur pişme eğrileri ve reolojik özelliklerinden yola çıkarak alev geciktirici dolgu malzemesi içeren bu hamurlarda VA oranı sabitken EPDM oranı arttıkça hamurların pişme genlikleri artmakta ancak pişme süreleri uzamaktadır. Pişme süresinin uzamasın sebebi kullanılan peroksitin öncelikle EVA ile etkileşime girmesinden ileri geldiği düşünülmektedir. EPDM oranı arttıkça hamur ML ve MH değerlerinde de bir artış gözlenmektedir. Bu artış EPDM' in viskozitesinin, test sıcaklığında, kullanılan EVA' ya göre daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.

Tablo 6.19. Üçüncü grup üçüncü bölüm hamurların fiziksel ve mekanik özellikleri

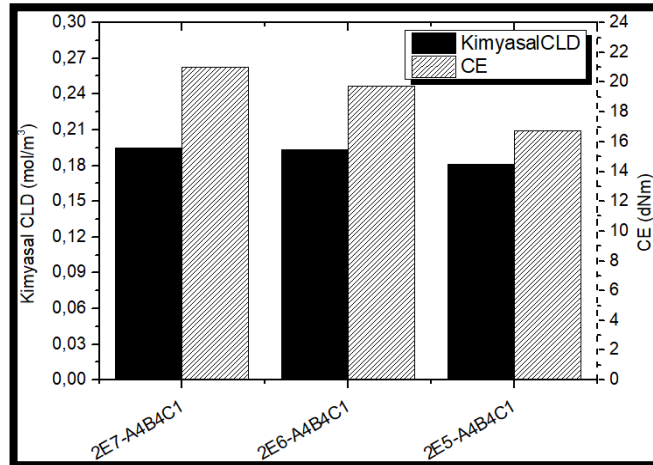
	2E7-A4B4C1	2E6-A4B4C1	2E5-A4B4C1
Yoğunluk (g/cm ³)	1,382	1,389	1,396
Sertlik (Shore A)	86	86	86
Kopma dayanımı (MPa)	10,40	9,58	9,27
Kopmada uzama (%)	389,8	393,1	410,0
%100 Modül (MPa)	2,68	2,82	2,66
Dispersiyon X	5,2	4,8	3,9
Dispersiyon Y	8,6	8,1	7,0
120 °C'de 1 hafta ısıl yaşlandırma sonrası özellikler			
Kopma dayanımı (MPa)	8,22	4,66	5,33
Kopma dayanımı değişimi (%)	-21,0	-51,4	-42,5
Kopmada uzama (%)	383,6	12,5	10,6

Tablo 6.19. (Devam) Üçüncü grup üçüncü bölüm hamurların fiziksel ve mekanik özellikleri

	2E7-A4B4C1	2E6-A4B4C1	2E5-A4B4C1
Kopmada uzama değişimi (%)	-1,6	-96,8	-97,4
Sertlik (Shore A)	87	88	88
Sertlik değişimi	1	2	2

EPDM oranının artması ile kopma mukavemetinde bir iyileşme, kopmada uzama değerinde ise bir düşüş gözlenmektedir. Dispersiyon ise EPDM'in yüksek dolgu alma kapasitesi sayesinde iyileşmektedir. Yaşlanma özelliklerinde EPDM'in ısıl direncinin EVA'ya göre yüksek olması nedeni ile EPDM oranının en yüksek olduğu hamurun yaşlanma özellikleri en iyi çıkarken, EPDM oranı azaldıkça, test numunelerinin yaşlanma sırasında yüksek hasar görmesi nedeni ile testin tekrar edilebilirliği yetersiz bulunmuş ve sonuçlar değerlendirilmemiştir.

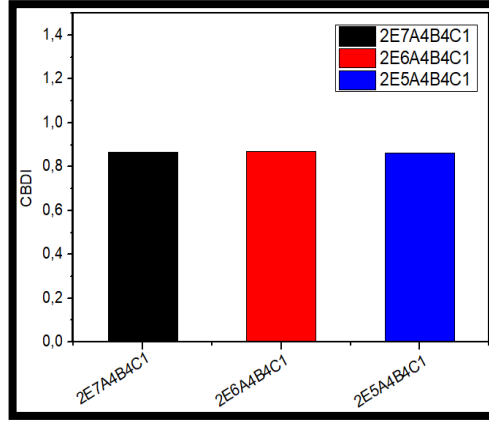
Şekil 6.29'da Pawlowski yaklaşımına göre ölçülen kimyasal çaprazbağ yoğunlukları ile pişme genliği birlikte değerlendirilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi EPDM oranı arttıkça kimyasal çaprazbağ yoğunluğu ve pişme genliği değerleri beklenildiği gibi birbirlerine paralel olarak artmaktadır. EPDM oranının artması ile kimyasal çaprazbağ oranının artması, EPDM fazındaki çaprazbağlanmanın EVA fazına kıyasla oldukça yoğun olduğunu işaret etmektedir



Şekil 6.29. Üçüncü grup üçüncü bölüm hamurların kimyasal CLD ve pişme genliği ilişkisi

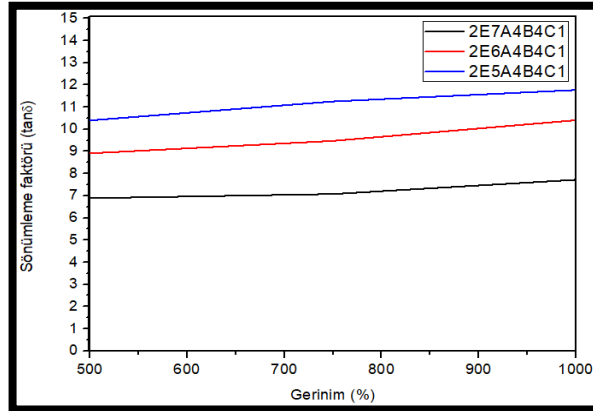
Üçüncü grup üçüncü bölüm hamurlar için karbon siyahı dağılım indisi değişimi Şekil 6.30' da verilmiştir. Görüldüğü gibi EPDM oranının değişimi karbon siyahı dağılım indisini neredeyse değiştirmemektedir. Bu durumun, yüksek oranda alev geciktirici

dolgu maddesi kullanılması ile karışım içerisindeki karbon siyahı %'sinin düşmesinden ileri geldiği söylenebilir.



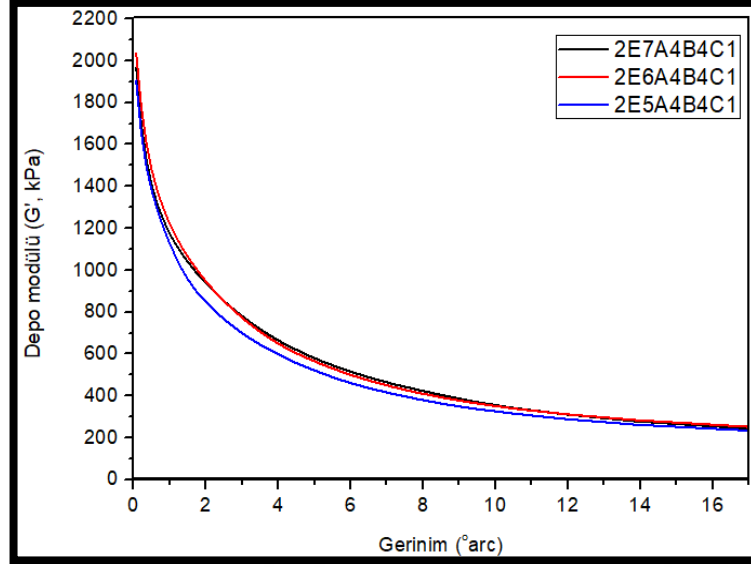
Şekil 6.30. Üçüncü grup üçüncü bölüm hamurların CBDI değerleri

Şekil 6.31' de üçüncü grup üçüncü bölüm hamurlar için kalıp ağzında şişmenin değerlendirildiği gerinim-tanç değişimi verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi tanç değerleri EPDM oranı arttıkça azalmaktadır. Sabit alev geciktirici miktarlarında EPDM oranı ile artan şişmenin sebebi EPDM in elastomerik özelliklerinin kullanılan EVA' nın elastomerik özelliklerinden daha yüksek olmasıdır. İkinci grup hamurlarda da benzer sonuçlar ile karşılaşılmış, bileşim içerisindeki EPDM oranı arttıkça tanç değerinde sistematik düşüş kalıp ağzında şişmenin de sistematik olarak artacağına göstergesidir.



Şekil 6.31. Üçüncü grup üçüncü bölüm hamurların kalıp ağzında şişme davranışları

Şekil 6.32' de görüldüğü gibi üçüncü grup üçüncü bölüm hamurlarının dolgu-polimer etkileşimleri birbirleri arasında önemli bir farklılık göstermemiştir. EPDM oranındaki değişim polimer-dolgu etkileşimine bir etkiye bulunmamıştır.



Şekil 6.32. Üçüncü grup üçüncü bölüm hamurlarda Payne etkisi

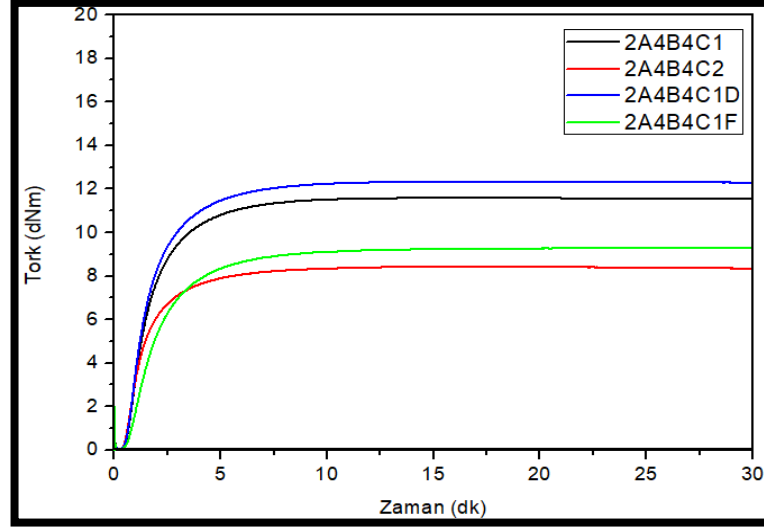
Tablo 6.20’de görüldüğü gibi EPDM oranının artması ile LOI değerinde düşük bir artış gözlenmiştir. Bu durumun, EPDM LOI değerinin (22), EVA LOI değerinden (18) yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [6].

Tablo 6.20. Üçüncü grup üçüncü bölüm hamurların LOI değerleri

Hamur kodu	LOI değeri
2E7-A4B4C1	25
2E6-A4B4C1	25
2E5-A4B4C1	24,8

6.3.4. Üçüncü grup dördüncü bölüm hamurları

Bu grup hamurlarda, üçüncü gruptan en iyi performansı sağlaması ile seçilen referans hamur bileşiminde ek alev geciktiriciler kullanılarak özellikle LOI değerleri üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Önceki hamurlarda kullanılan A, B ve C kodlu alev geciktiricilerin yanısıra D ve F kodlu yeni nesil alev geciktiriciler de matrise eklenmiştir. Hamurların pişme eğrileri Şekil 6.33’ de, reolojik özellikleri Tablo 6.21’de, önemli fiziksel ve mekanik özellikler Tablo 6.22’ de verilmiştir.



Şekil 6.33. Üçüncü grup dördüncü bölüm hamurların pişme eğrileri

Tablo 6.21. Üçüncü grup dördüncü bölüm hamurların reolojik özellikleri

	2-A4B4C1	2-A4B4C2	2-A4B4C1D	2-A4B4C1F
ML (dNm)	0,05	0,06	0,05	0,04
MH (dNm)	11,6	8,43	12,35	9,29
t90 (dk)	4,18	3,92	4,23	5,04
ts₂ (dk)	0,82	0,8	0,8	1,05
CE (dNm)	11,6	8,4	12,3	9,3
CRI (dk⁻¹)	30	32	29	25

Hamur pişme eğrileri ve reolojik özelliklerinden yola çıkarak alev geciktiricilerden C'nin bileşim içerisindeki oranının artırılması ile pişme genliği değerinin düştüğü gözlenmektedir. Bunun sebebi C tip alev geciktiricinin içerisindeki aktif maddelerin peroksitleri elimine etmesinden kaynaklı olduğu düşünülmektedir. E tipi alev geciktirici test sıcaklığında sıvı bir alev geciktirici olduğu için viskozite ve maksimum tork değerinde düşüş gözlenmiştir.

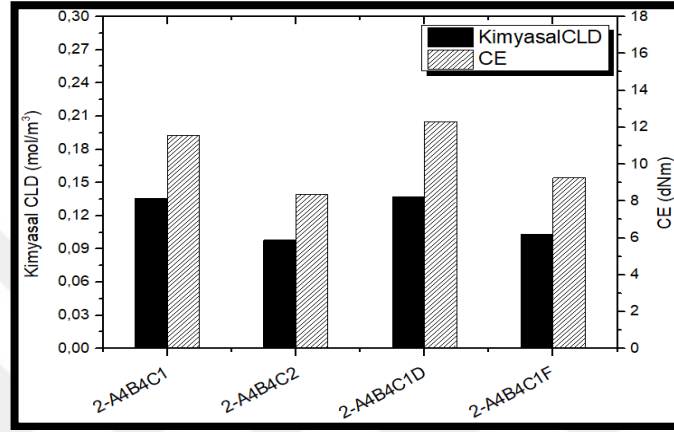
Tablo 6.22' de görüldüğü gibi C tipi alev geciktiricinin artması ile pişme genliğindeki düşüş hem sertliğin hem de kopma mukavemetinin düşmesine neden olmuştur. Çaprazbağ yoğunluğunun düşmesi C'nin içerisindeki aktif maddenin peroksit aktif uçlarını kapatmasından ileri geldiği düşünülmektedir. Bunun dışında, F'nin sıvı olması da kullanıldığı hamurun sertlik değerinin bir miktar düşmesine neden olmuştur. Kopma mukavemeti ve kopmada uzama değerleri incelendiğinde en yüksek kopma mukavemeti değeri D tipi alev geciktirici kullanıldığında en yüksek uzama değeri ise F tipi sıvı alev geciktiricinin kullanıldığı hamurdur. Isıl yaşlandırma sonucu uzama

değerlerindeki % kayıp, hedef değerin çok altında kalmaktadır. Bunun sebebi alev geciktirici tipinden bağımsız olarak EVA oranı ile ilgilidir.

Tablo 6.22. Üçüncü grup dördüncü bölüm hamurların fiziksel ve mekanik özellikleri

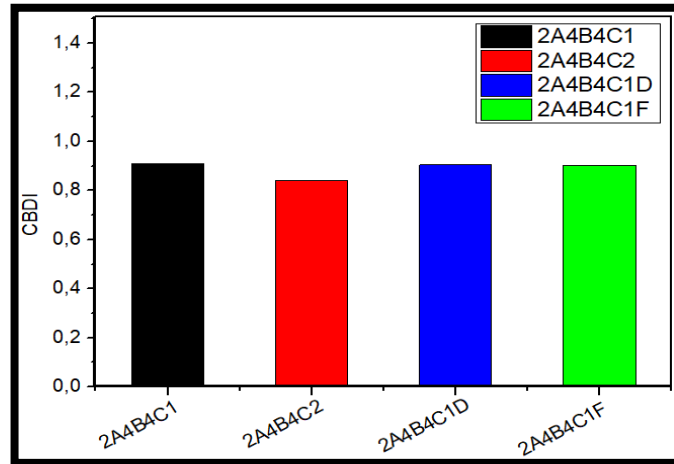
	2-A4B4C1	2-A4B4C2	2-A4B4C1D	2-A4B4C1F
Yoğunluk (g/cm³)	1,419	1,427	1,44	1,408
Sertlik (Shore A)	87	82	87,7	86,5
Kopma dayanımı (MPa)	8,63	6,83	8,95	7,67
Kopmada uzama (%)	469,0	464,2	423,6	539,8
%100 Modül (MPa)	2,94	2,72	2,98	2,52
Dispersiyon (X)	4,8	4,3	4,8	4,0
Dispersiyon (Y)	8,2	7,3	8,1	7,1
120 °C'de 1 hafta ısıl yaşlandırma sonrası özellikler				
Kopma dayanımı (MPa)	6,83	4,28	6,70	6,90
Kopma dayanımı değişimi (%)	-20,9	-37,3	-25,1	-10,0
Kopmada uzama (%)	9,8	7,6	12,7	15,8
Kopmada uzama değişimi (%)	-97,9	-98,4	--97,0	-97,1
Sertlik (Shore A)	91	81	87	87
Sertlik değişimi	4	-1	-0,7	0,5

Şekil 6.34' te Pawlowski yaklaşımına göre ölçülen kimyasal çaprazbağ yoğunlukları ile pişme genliği birlikte değerlendirilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi kimyasal çaprazbağ yoğunlukları hamurların pişme genlikleri ile paralel sonuçlar vermiştir. C tip alev geciktiricinin oranının artması ile çaprazbağ yoğunluğunun düştüğü buradan da görülmektedir. Aynı şekilde F tipi alev geciktirici ilavesi de hamurun çaprazbağ yoğunluğu ve pişme genliğini D tipi alev geciktirici ve düşük oranda kullanılan C tipi alev geciktirici ile karşılaştırıldığında düşürmektedir.



Şekil 6.34. Üçüncü grup dördüncü bölüm hamurların kimyasal CLD ve pişme genliği ilişkisi

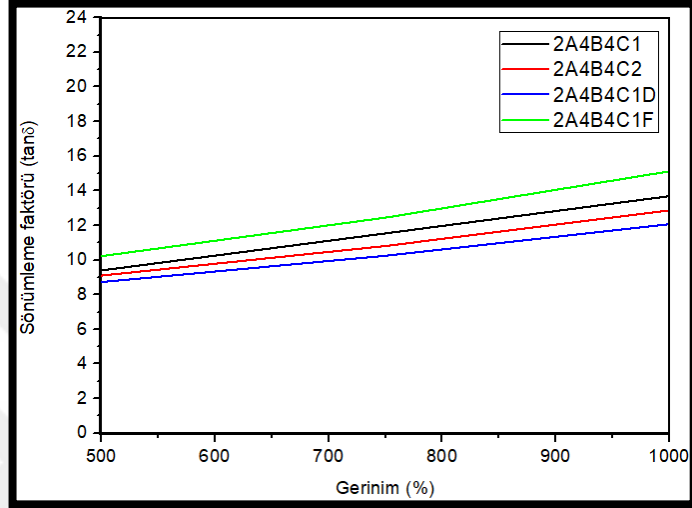
Üçüncü grup dördüncü bölüm hamurlar için karbon siyahı dağılım indisi değişimi Şekil 6.35' te verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi bu grup hamurlar arasında karbon siyahı dağılımı açısından kayda değer bir fark gözlenmemiştir.



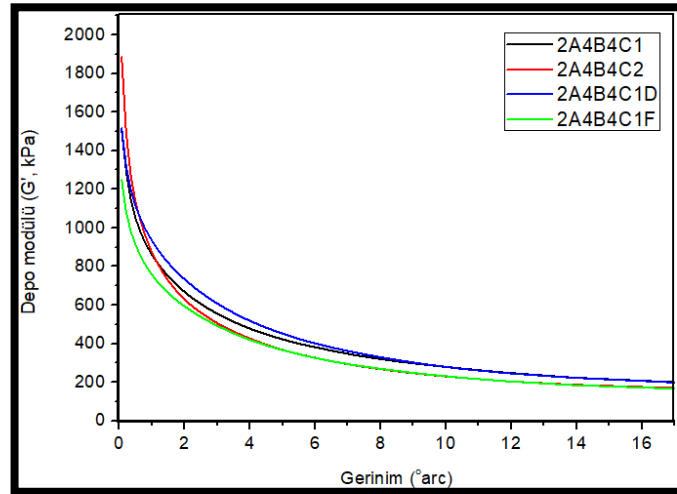
Şekil 6.35. Üçüncü grup dördüncü bölüm hamurların CBDI değerleri

Şekil 6.36 ve Şekil 6.37' de görüldüğü gibi elastomer tipi ve yüzdece en fazla kullanılan alev geciktirici miktarları (A ve B tipi) sabit olduğu için kalıp ağzında şişme ve polimer-

dolgu etkileşimi (Payne) değerlerinde büyük bir değişim gözlenmemiştir. Kalıp ağzında en az şişme gösteren hamur sıvı olan F tipi alev geciktiricinin kullanıldığı hamurdur. Viskoziteyi düşürmesi sebebi ile şişmenin düşük olduğu yorumlanabilir. Polimer-dolgu etkileşimi en fazla olan hamur yine F tipi alev geciktiricinin kullanıldığı hamurdur. Sıvı bir alev geciktirici olması sebebi ile viskoziteyi düşürerek karışım kalitesini artırması dolayısıyla dolgu-polimer etkileşimini arttırdığı düşünülmektedir.



Şekil 6.36. Üçüncü grup dördüncü bölüm hamurlarının kalıp ağzında şişme davranışları



Şekil 6.37. Üçüncü grup dördüncü bölüm hamurlarının Payne etkisi

Tablo 6.23' te görüldüğü gibi en yüksek LOI performansı gösteren karışımlar; 2A4B4C2 ve 2A4B4C1D hamurlarıdır. Bu bölümde değerlendirilen alev geciktiricilerin, LOI değerine sınırlı katkıları olmakla birlikte hamurların mekanik

özellikleri ve pişme karakteristiklerinde olumsuz değişikliklere neden olduğu görülmüştür.

Tablo 6.23. Üçüncü grup dördüncü bölüm hamurların LOI değerleri

Hamur kodu	LOI değeri
2-A4B4C1	25
2-A4B4C2	25,5
2-A4B4C1D	25,5
2-A4B4C1F	25

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında, halojensiz kauçuk kablo kılıfının üretilmesi için sistematik bir formülasyon geliştirme çalışması hedeflenmiştir. Ana matris olarak EVA ve EPDM harmanları değerlendirilmiş, farklı VA oranlarının hamur performansına etkisi değerlendirilmiştir. Pişirici sistemin hamurun reolojik, mekanik ve dinamik özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Pişirici sistem bileşenleri olarak DCP ve DTBP olmak üzere iki farklı peroksit ve koajan olarak TAIC kullanılmıştır. Hamur bileşimi mekanik özellikler açısından optimize edildikten sonra hedef yanmazlık özelliklerini elde etmek üzere çeşitli alev geciktirici kombinasyonları denenmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda, kablo kılıfından beklenen tüm performans özellikleri birlikte değerlendirilerek, en iyi sonuçları koajan varlığında di-ter-butil peroksit pişirici sisteminin verdiği sonucuna varılmıştır.

Tüm VA oranları için EVA'nın EPDM ile kısmi değiştirilmesi, işlenebilirliği zorlaştırmasına rağmen hamurun mekanik ve dinamik özelliklerini geliştirdiği, ısıtma sonrası özellik kayıplarını azalttığı ve LOI değerinde artış sağlamıştır.

Orta düzey VA içeriğinin, EVA matrisinde daha iyi dolgu dispersiyonu ve daha düşük Payne etkisi verdiği sonucuna varılmıştır.

Gerekli yanmazlık özelliklerini sağlamak için halojen içermeyen organik ve inorganik alev geciktirici katkı maddelerinin sinerjik etkisi değerlendirilmiş, ancak birlikte kullanımları durumunda hedef LOI değerlerinin elde edilebildiği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Borges T.T., Pinheiro F. M., Melo Mota Junior W., The Influence of Offshore And Shipboard Cables Standardization On Platform Construction Guidelines And Local Market, *IEEE Petroleum and Chemical Industry Technical Conference (PCIC)*, Toronto, Kanada, 19-21 Eylül 2011.
- [2] Barras R. E., Bow K. E., Snow J. H., Voltz D. A., A New Era in Cable Designs and Materials to Resolve Environmental Issues, *IEEE Transactions on Industry Applications*, 1997, **33**(5), 1321-1330.
- [3] Markarian J., Environmental concerns push wire and cable forward, *Elsevier Plastics, Additives and Compounding*, 2005, **7**(4), 24-27.
- [4] PolyOne Corporation, Wire and cable compounds for extreme end-use conditions, *Elsevier Plastics, Additives and Compounding*, 2009, **11**(1), 32-35.
- [5] Savran, H., *Elastomer Teknolojisi-I*, 1.basım, Kauçuk Derneği Yayınları, İstanbul, 2001.
- [6] Wei M., Merphy D., Barry C., Mead J., Halogen-Free Flame Retardants for Wire and Cable Application, *Rubber Chemistry and Technology*, 2010, **83**(3), 282-302.
- [7] Liangyu G., Qing W., Jiang C., Study On Cross-linked Polyolefine Sheath Material for FR Cable, *Proceedings of the 6th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials*, Xi'an, Çin, 21-26 Haziran 2000.
- [8] Çakırkaplan M., Kablo İzolasyon Malzemeleri, Türk Prysmian Kablo ve Sistemleri A.Ş., <https://tr.prysmiangroup.com/sites/default/files/atoms/files/Kablo-Izolasyon-Malzemeleri.pdf>, (18 Eylül 2017)
- [9] Kalaycı E., Avinç O., Yavaş A., Polieter Eter Keton (Peek) Lifleri, *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Fakültesi Fen Bilimleri Dergisi (CFD)*, 2017, **38**(2), 168-186.
- [10] Calodenia Cables, Material Properties Insulation & Sheath Material Properties to Offshore and Marine Cables, <http://www.shipboard-cables.com/technical-information/Insulation%20Properties%20of%20Offshore.html> (ZiyaretTarihi: 30 Nisan 2017).
- [11] Dasari, A., Zhong-Zhen Y., Gui-Peng C., Yiu-Wing M., Recent Developments In The Fire Retardancy of Polymeric Materials, *Progress In Polymer Science*, 2013, **38**(9), 1357-1387.

- [12] Dando N. R., Clever T. R., Kolek P. L., Pearson A., Martin E. S., Aluminum Trihydroxide (ATH) as a Filler for Polymer Composites: Comparative Evaluation of Precipitation and Grinding on Thermal Stability and Dehydration Kinetics, *Proceedings of the SPI/CI 51st Annual Conference*, 1996.
- [13] Innes J., Innes A., "Plastic Flame Retardants: Technology and Current Developments," *Rapra Technology Limited*, Shrewsbury, U.K., 2003.
- [14] Rosa M., Tankink A., Hoch M., Highly Flexible Halogen Free and Flame Retardant Thermoplastic Cable Compounds Modified with EVM Polymers, *57th IWCS Conference: Proceedings of the International Wire & Cable Symposium (IWCS)*, Rhode Adasi, ABD, 9-12 Kasım 2008.
- [15] Serenko O. A., Avinkin V. S., Influence of an Ethylene Vinyl Acetate Copolymer on the Mechanical Properties of a LLDPE Filled Blend, *Polymer Science*, 2001, **43**, 129-133.
- [16] Pinkerova M., Polansky R., Influence Of Cross-Linking On Properties Of Peva Used For Cable Sheaths, *Proceedings of the 22nd International DAAAM Symposium*, Vienna, Avusturya, 23-26 Kasım 2011.
- [17] Shen K. K., Zinc borate as a flame retardant in halogen free wire and cable systems, *Plastics Compounding Edgell Communication*, Cleveland, OH, Kasım/Aralık 1988.
- [18] Bourbigot S., Le Bras M., Leeuwendal R. M., Shen K. K., Schubert D. M., Recent advances in the use of zinc borate in flame retardancy of EVA, *Polymer Degradation and Stability*, 1999, **64**(3), 419-425.
- [19] Chen T., Shen K., Synergistic Benefits of Metal Hydroxides and Zinc Borate in Flame Retardant Wire and Cable Performance Compounds, *54th IWCS/Focus International Wire and Cable Symposium*, Rhode Adasi, ABD, 13-16 Kasım 2005.
- [20] Weil E. D., Levchik S. V. J., Flame Retardants in Commercial Use or Development for Polyolefins, *Fire Sci.*, 2008, **26**(1), 5-43.
- [21] Beyer G., Short communication: Carbon nanotubes as flame retardants for polymers, *Fire Mater*, 2002, **26**(6), 291-293.
- [22] Bourbigot S., Le Bras M., Dabrowski F., Gilman J. W., Kashiwagi T., PA-6 clay nanocomposite hybrid as char forming agent in intumescent formulations, *Fire Mater*, 2000, **24**(4), 201-208.
- [23] Rothon R. N., *Particulate Filled Polymer Composites*, 2nd ed., Rapra Technonology Limited, Shrewsbury, UK, 2003.
- [24] Haurie L., Fernandez A. I., Velasco J. I., Chimenos J. M., Cuesta J. M. L., Espiell, F., Synthetic hydromagnesite as flame retardant. Evulation of the flame behaviour in a polyethylene matrix, *Polymer Degradation and Stability*, 2006, **91**(5), 989-994.
- [25] Rigolo M., Woodhams R. T., Basic magnesium carbonate flame retardants for polypropylene, *Polymer Engineering and Science*, 1992, **32**(5), 327-334.

- [26] Morgan A. B., Cogen J. M., Opperman R. S., Harris J. D., The effectiveness of magnesium carbonate-based flame retardants for poly(ethylene-co-vinyl acetate) and poly(ethylene-co-ethyl acrylate), *Fire Mater*, 2007, **31**(6), 387-410.
- [27] Zhang G., Ding P., Zhang M., Qu B., Synergistic Effects of Layered Double Hydroxide with Hyperfine Magnesium Hydroxide in Halogen-Free Flame-Retardant EVA/MH/LDH Nanocomposites *Polymer Degradation and Stability*, 2007, **92**(9), 1715-1720.
- [28] Sidi A., Colombani J., Larche J.F., Rivaton A., Multiscale analysis of the radio oxidative degradation of EVA/EPDM composites. ATH filler and dose rate effect, *Elsevier Radiation Physics and Chemistry*, 2018, **142**(1), 14-22.
- [29] Shen K. K., Kochesfahani S., Jouffret F., Zinc borates as multifunctional polymer additives, *Polymer For Advanced Technologies*, 2008, **19**(6), 469-474.
- [30] Shen K. K., Olson E., Amigouet P., Tong C., Recent advances on the use of metal hydroxides and borates as fire retardants in halogen-free polyolefins, *The 17th Annual BCC Conference on Flame Retardancy*, Stamford, CT, 22-24 May 2006.
- [31] Luks A., Sauerwein R., Halogen Free and Flame Retardant Elastomeric Cable Compounds with Submicron Sized Fillers, *International Wire & Cable Symposium Proceedings of the 57th IWCS*, Rhode Island, USA, 9-12 Kasım 2008.
- [32] Yu L., Chen L., Dong L. P., Li L.J., Wang Y. Z., Organic- inorganic hybrid flame retardant: preparation, characterization and application EVA, *RSC Advances*, 2014, **4**(34), 17812-17821.
- [33] Djiauw L. K., Westbrook M. O., Recent Development in Thermoplastic Elastomers for Wire and Cable Applications, *Wire Journal International*, 1987, **20**(4), 51.
- [34] Naskar K., Mohanty S., Nando G. B., Development of Thin-Walled Halogen-Free Cable Insulation and Halogen-Free Fire-Resistant Low-Smoke Cable-Sheathing Compounds Based on Polyolefin Elastomer and Ethylene Vinyl Acetate Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, **104**(5), 2839-2848.
- [35] Meisenheimer H., Low smoke, non-corrosive, fire retardant cable jackets based on HNBR and EVM, *Rubber World*, 1991, **204**(3), 19-47.
- [36] Sen A. K., Mukherjee B., Bhattacharya A. S., Sanghi L. K., De P. P., Bhowmick A. K., Preparation and characterization of low-halogen and nonhalogen fire-resistant low-smoke (FRLS) cable sheathing compound from blends of functionalized polyolefins and PVC, *Journal of Applied Polymer Science*, 1991, **43**(9), 1673-1684.

- [37] Karlsson L., Lundgren A., Jungqvist J., Hjertberg T., Influence of melt behaviour on the flame retardant properties of ethylene copolymers modified with calcium carbonate and silicone elastomer, *Elsevier Polymer Degradation and Stability*, 2009, **94**(4), 527-532.



KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER

- [1] **Sarıbatur U.T.**, Deniz V., Karaağaç B., Oil and flame resistant rubber compounds for cable industry, *RubberCon 2018*, Istanbul, Turkey, 10-11 May 2018.
- [2] **Sarıbatur U.T.**, Karaağaç B., Elastomerik malzemelerde yanmazlık ve alev geciktiriciler, *Kauçuk Derneği Dergisi*, 2018, **66**(Mayıs), 36-42.
- [3] Yıldırım Ö., **Sarıbatur U.T.**, Öncel Ş., Karaağaç B., Kauçuk karışımlarında alternatif antioksidan: Kına, *VI. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi*, Ankara, Türkiye, 4-7 Eylül 2016.
- [4] Durul H.M., Yıldırım Ö. Selçuk E.S., **Sarıbatur U.T.**, Öncel Ş., Karaağaç B., "Kullanım ömrü tayini yöntemi ile kınanın doğal kauçuk esaslı karışımların yaşlanma dayanımı üzerindeki etkisinin incelenmesi", *VI. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi*, Ankara, Türkiye, 4-7 Eylül 2016.

ÖZGEÇMİŞ

1994 yılında Antalya, Kaş ilçesinde doğdu. Orta ve lise öğrenimini Antalya'da tamamladı. 2012 yılında Dr. İlhami Tankut Anadolu lisesinden mezun olduktan sonra 2012-2016 yılları arasında Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği bölümünde üniversite lisans eğitimini aldı. 2018-2019 öğretim yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında tekrardan yüksek lisans öğretime başladı. Şu anda, 2016 Haziran ayında DRC Kauçuk San. Ve Tic. A.Ş. firmasında Arge Mühendisi olarak başladığı göreve Arge Sorumlusu olarak devam etmektedir.

