

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ \* FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FARKLI DOLGU MADDELERİNİN  
TERMOPLASTİK ELASTOMER MALZEMENİN  
MEKANİK VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİ**

**YÜKSEK LİSANS**

**Kimya Müh. Nursel KARAKAYA**

**Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği**

**Danışman: Prof. Dr. Veli DENİZ**

**KOCAELİ, 2007**

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ \* FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FARKLI DOLGU MADDELERİNİN TERMOPLASTİK  
ELASTOMER MALZEMENİN MEKANİK VE FİZİKSEL  
ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimya Müh. Nursel KARAKAYA**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 25 Haziran 2007**

**Tezin Savunulduğu Tarih: 16 Temmuz 2007**

**Tez Danışmanı**

**Prof.Dr. Veli DENİZ**



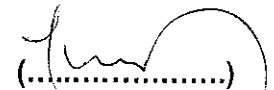
**Üye**

**Doç.Dr. Tamer SINMAZÇELİK**



**Üye**

**Doç.Dr. Yusuf MENCELOĞLU**



**KOCAELİ, 2007**

## **ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR**

Bu çalışmanın hazırlanmasında, çok değerli fikirleriyle yardımcı olan ve desteğini esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Veli Deniz'e teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmanın her aşamasında değerli mühendislik tecrübesi ve bilgilerini benimle paylaşan ve motive eden Sn. Dr. Osman G. Ersoy ve Sn. Sibel Odabaş'a çok teşekkür ederim.

Deneysel çalışma sırasındaki yardımlarından dolayı, özellikle Sn. Mehmet Ali Oral, Sn. Turgay Gönül, Sn. Hatice Yılmaz, Sn. Hamza Sancaklı başta olmak üzere tüm Arçelik A.Ş. Araştırma ve Geliştirme Merkezi çalışanlarına teşekkür ederim.

Bu iki yıllık süreçte yardım ve desteklerini esirgemeyen tüm dostlarıma teşekkür ederim.

Beni bu günlere getiren, verdikleri sonsuz emek, fedakarlık ve destekten dolayı aileme sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Varlığı ve desteği benim için en büyük itici güç olan, anlayışlı, düşünceli ve bir o kadar da sabırlı sevgili eşim Selçuk Karakaya'ya kucak dolusu sevgi ve teşekkürler.

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
TABLOLAR DİZİNİ.....	vii
SİMGELER.....	viii
ÖZET.....	ix
ABSTRACT.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. TERMOPLASTİK ELASTOMERLER.....	2
2.1. Termoplastik Elastomer Tanımı.....	2
2.2. Polimerik Malzemeler Grubundaki Konumu.....	2
2.3. Termoplastik Elastomerlerin Sınıflandırması.....	4
2.4. Termoplastik Elastomer ve Termoset Kauçuk Karşılaştırması.....	8
2.5. TPE Üretimi.....	11
2.5.1. Fıskırtma ile kalıplama.....	11
2.5.2. Çekme.....	11
2.5.3. Şişirerek kalıplama.....	12
2.5.4. Diğer İşleme Yöntemleri.....	12
3. STİRENİK TERMOPLASTİK ELASTOMERLER.....	14
3.1. Yapısı.....	14
3.2. Sentez ve Ticari Üretimi.....	16
3.3. Özellik / Bileşim İlişkileri.....	17
3.3.1. Molekül ağırlığı.....	17
3.3.2. Polistiren oranı.....	18
3.3.3. Elastomer bölge çeşidi.....	18
3.3.4. Sert bölge çeşidi.....	19
3.4. Ticari Uygulamaları.....	19
3.4.1. Stirenik termoplastik elastomerlerin hazırlanması.....	20
3.4.2. Vulkanize kauçuğun yerine kullanım.....	20
3.4.3. Karışım hazırlama.....	22
4. MALZEME VE YÖNTEM.....	29
4.1. Kullanılan Malzemeler.....	29
4.2. Karışım Reçeteleri.....	29
4.3. Çift Vidalı Çekme Makinesi ile Karışım Hazırlama İşlemi.....	31
4.3.1. Çekme makinesi.....	31
4.3.2. Karışım Hazırlamada Uygulanan İşlem Sırası.....	34
4.4. Örnek Hazırlama.....	35
4.5. Uygulanan Testler.....	38
4.5.1. Üretim kontrolünün yapılması.....	38
4.5.1.1. Termogravimetrik analiz (TGA).....	38
4.5.1.2. Kül testi.....	38
4.5.2. Mekanik ve fiziksel özelliklerin ölçümü.....	39
4.5.2.1. Sertlik testi.....	39
4.5.2.2. Yoğunluk testi.....	40
4.5.2.3. Çekme özelliklerinin belirlenmesi.....	40
4.5.2.4. Yırtılma testi.....	43

4.5.2.5. Basınç altında kalıcı şekil değişikliği testi.....	44
4.5.2.6. Aşınma testi.....	46
4.5.2.7. Işık geçirgenliği ve bulanıklık testi.....	47
4.5.3. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi.....	48
4.5.4. Morfoloji incelemesi.....	48
5. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	49
5.1. Üretim Kontrolü Sonuçları.....	49
5.1.1. Termogravimetrik analiz (TGA).....	49
5.1.2. Kül testi.....	50
5.2. Dolgusuz Karışımların Özellikleri.....	51
5.2.1. Sertlik.....	53
5.2.2. Yoğunluk.....	55
5.2.3. Çekme.....	57
5.2.4. Yırtılma.....	64
5.2.5. Baskı altında kalıcı şekil değişikliği.....	68
5.2.6. Aşınma.....	70
5.2.7. Işık Geçirgenliği ve Bulanıklık.....	72
5.3. Dolgusuz Karışımların Değerlendirilmesi.....	74
5.4. Dolgulu Karışımların Özellikleri.....	75
5.4.1. Sertlik.....	77
5.4.2. Yoğunluk.....	78
5.4.3. Çekme.....	79
5.4.4. Yırtılma.....	85
5.4.5. Baskı altında kalıcı şekil değişikliği.....	88
5.4.6. Aşınma.....	90
5.4.7. Işık Geçirgenliği ve Bulanıklık.....	92
5.5. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi.....	93
5.6. Morfoloji İncelemesi.....	96
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	100
KAYNAKLAR.....	103
EKLER.....	105
EK. A. İngilizce Türkçe Ve Türkçe İngilizce Sözlük.....	105
EK. B. Çekme Testi Eğrileri.....	106
EK. C. TGA Analizi Eğrileri.....	107
EK. D. DSC Analizi Eğrileri.....	109
ÖZGEÇMİŞ.....	110

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. TPE'lerin sertlik aralığının plastik ve termoset kauçukları ile karşılaştırılması.....	3
Şekil 2.2. Farklı sertlikteki termoplastik pişik TPE'lerin çekme gerilimi – gerinim eğrisi.....	3
Şekil 2.3. Ticari termoplastik elastomerlerin şematik sınıflandırması.....	4
Şekil 2.4. Blok kopolimer TPE'nin erime ve katılaşması.....	5
Şekil 2.5. Ticari bir kopolyesterin kimyasal yapısı (a = 16 – 40, x = 10 – 50, b = 16 – 40) .....	5
Şekil 2.6. Stirenik blok kopolimer TPE'lerin kimyasal yapısı (a ve c = 50 – 80, b = 20 – 100); B, I ve EB bölgeleri sırasıyla polibütadien, poliizopren ve poli(etilen-bütilen) anlamına gelir.....	6
Şekil 2.7. Ticari termoplastik poliüretanların kimyasal bileşimi.....	6
Şekil 2.8. Termoplastik / kauçuğumsu polimer TPE'lerin morfolojisi.....	7
Şekil 2.9. TPE'lerin ve termoset kauçukların görece maliyet ve başarımları.....	8
Şekil 2.10. Termoplastik ve termoset elastomer üretiminin karşılaştırılması.....	9
Şekil 2.11. (a) Şişirerek kalıplama, (b) ısı şekillendirme (termoform), (c) ısı kaynağı.....	13
Şekil 3.1. Poli(stiren-b-elastomer-b-stiren) blok kopolimerlerinin faz yapısı.....	15
Şekil 4.1. Prism çift vidalı çekme makinesi ve bölümleri .....	32
Şekil 4.2. Prism çift vidalı çekme makinesi kovan ve vidaları .....	33
Şekil 4.3. Prism granül elde etme ünitesi.....	33
Şekil 4.4. Çekme makinesinin açık şekli ve besleyicilerin genel konumu.....	34
Şekil 4.5. Fıskırtma ile kalıplama makinesi ve bölümleri.....	35
Şekil 4.6. Fıskırtma ile kalıplama makinesi ve bölümlerinin açık gösterimi.....	36
Şekil 4.7. Fıskırtma kalıpları.....	36
Şekil 4.8. Shore A ve Shore D sertlik birimleri .....	40
Şekil 4.9. Zwick marka çekme cihazı.....	41
Şekil 4.10. Çekme testi numunelerinin şekli.....	42
Şekil 4.11. Fıskırtma yönüne dik ve paralel yönde kesilen çekme testi numuneleri .....	42
Şekil 4.12. Yırtılma testi numunesinin şekli.....	44
Şekil 4.13. Fıskırtma yönüne dik ve paralel yönde kesilen yırtılma testi numuneleri.....	44
Şekil 4.14. Basınç altında kalıcı şekil değişikliği testi alet.....	45
Şekil 4.15. Aşınma cihazı (Coesfeld Materialtest D4600).....	47
Şekil 4.16. Geçirgenlik ve bulanıklık test cihazı (BYK-Gardner Haze-Gard plus).....	47
Şekil 5.1. Dolgusuz karışımlarda PP ve yağ ile sertlik değişimi.....	54
Şekil 5.2. Dolgusuz karışımlarda PP ve yağ ile yoğunluğun değişimi.....	56
Şekil 5.3. Dolgusuz karışımlarda PP ve yağ ile dik yöndeki çekme dayanımının değişimi.....	57
Şekil 5.4. Dolgusuz karışımlarda PP ve yağ ile paralel yöndeki çekme dayanımının değişimi.....	59
Şekil 5.5. Dolgusuz ve sabit miktarda PP içeren karışımlarda yağ ile dik ve paralel yöndeki çekme dayanımının değişimi.....	60

Şekil 5.6. Dolgusuz karışımlarda PP ve yağ ile dik yöndeki kopma uzamasının değişimi.....	61
Şekil 5.7. Dolgusuz karışımlarda PP ve yağ ile paralel yöndeki kopma uzamasının değişimi.....	62
Şekil 5.8. Dolgusuz karışımlarda PP ve yağ ile dik ve paralel yöndeki kopma uzamasının değişimi.....	63
Şekil 5.9. Dolgusuz karışımlarda PP ve yağ ile dik yöndeki yırtılma dayanımının değişimi.....	64
Şekil 5.10. Dolgusuz karışımlarda PP ve yağ ile paralel yöndeki yırtılma dayanımının değişimi.....	65
Şekil 5.11. Dolgusuz ve yağ içermeyen karışımlarda PP ile dik ve paralel yöndeki yırtılma dayanımının değişimi.....	66
Şekil 5.12. Dolgusuz ve sabit miktarda PP içeren karışımlarda yağ ile dik ve paralel yöndeki yırtılma dayanımının değişimi.....	67
Şekil 5.13. Dolgusuz ve yağ içermeyen karışımlarda PP ile baskı altında kalıcı şekil değişikliğinin değişimi.....	68
Şekil 5.14. Dolgusuz ve 20, 30, 40 phr PP içeren karışımlarda yağ ile baskı altında kalıcı şekil değişikliğinin değişimi.....	68
Şekil 5.15. Dolgusuz ve sabit miktarda PP içeren karışımlarda yağ ile baskı altında kalıcı şekil değişikliğinin değişimi.....	69
Şekil 5.16. Dolgusuz karışımlarda PP ve yağ ile aşınmanın değişimi.....	71
Şekil 5.17. Dolgusuz ve yağ içermeyen karışımlarda PP ile geçirgenlik ve bulanıklığın değişimi.....	72
Şekil 5.18. Dolgusuz ve sabit miktarda PP içeren karışımlarda yağ ile geçirgenlik ve bulanıklığın değişimi.....	73
Şekil 5.19. Dolgulu karışımlarda dolgu çeşidi ve miktarı ile sertlik değişimi.....	78
Şekil 5.20. Dolgulu karışımlarda dolgu çeşidi ve miktarı ile yoğunluğun değişimi.....	79
Şekil 5.21. Dolgulu karışımlarda dolgu çeşidi ve miktarı ile dik ve paralel yöndeki çekme dayanımının değişimi.....	80
Şekil 5.22. Dolgulu karışımlarda silika miktarı ile dik ve paralel yöndeki çekme dayanımının değişimi.....	81
Şekil 5.23. Dolgulu karışımlarda kalsit çeşidi ve miktarı ile dik ve paralel yöndeki çekme dayanımının değişimi.....	82
Şekil 5.24. Dolgulu karışımlarda dolgu çeşidi ve miktarı ile dik ve paralel yöndeki kopma uzamasının değişimi.....	83
Şekil 5.25. Dolgulu karışımlarda kalsit çeşidi ve miktarı ile dik ve paralel yöndeki kopma uzamasının değişimi.....	84
Şekil 5.26. Dolgulu karışımlarda silika miktarı ile dik ve paralel yöndeki kopma uzamasının değişimi.....	85
Şekil 5.27. Dolgulu karışımlarda dolgu çeşidi ve miktarı ile dik ve paralel yöndeki kopma uzamasının değişimi.....	86
Şekil 5.28. Dolgulu karışımlarda silika miktarı ile dik ve paralel yöndeki yırtılma dayanımının değişimi.....	86
Şekil 5.29. Dolgulu karışımlarda kalsit çeşidi ve miktarı ile dik ve paralel yöndeki yırtılma dayanımının değişimi.....	87
Şekil 5.30. Dolgulu karışımlarda dolgu çeşidi ve miktarı ile baskı altında kalıcı şekil değişikliğinin değişimi.....	88
Şekil 5.31. Dolgulu karışımlarda silika miktarı ile baskı altında kalıcı şekil değişikliğinin değişimi.....	88
Şekil 5.32. Dolgulu karışımlarda kalsit çeşidi ve miktarı ile baskı altında kalıcı şekil değişikliğinin değişimi.....	89
Şekil 5.33. Dolgulu karışımlarda dolgu çeşidi ve miktarı ile aşınmanın değişimi.....	90

Şekil 5.34. Dolgulu karışımlarda silika miktarı ile aşınmanın değişimi.....	90
Şekil 5.35. Dolgulu karışımlarda kalsit çeşidi ve miktarı ile aşınmanın değişimi..	91
Şekil 5.36. Dolgulu karışımlarda dolgu çeşidi ve miktarı ile geçirgenliğin değişimi.....	92
Şekil 5.37. Dolgusuz ve sabit miktarda PP içeren karışımlarda yağ ile geçirgenlik ve bulanıklığın değişimi.....	93
Şekil 5.38. Dolgulu karışımların (sıvı azot ile kırılmış) SEM görüntüsü.....	97
Şekil 5.39. 20 phr kalsit (40 KP) içeren karışımların SEM görüntüsü.....	98
Şekil 5.40. 10 phr silika içeren karışımların SEM görüntüsü.....	99



## TABLolar DİZİNİ

Tablo 2.1. Farklı termoplastik elastomer sınıflarının bazı önemli özellikleri.....	7
Tablo 3.1. Farklı polimerlerin $M_e$ değerleri.....	18
Tablo 3.2. Stirenik blok kopolimer bazlı bazı termoplastik elastomerlerin ticari isimleri.....	19
Tablo 3.3. Stirenik blok kopolimerlerin karışımlarının hazırlanması.....	21
Tablo 3.4. Camsı geçiş ve kristal erime sıcaklıkları <sup>a</sup> .....	22
Tablo 3.5. Kraton termoplastik elastomer karışımlarının fışkırtma ile kalıplama genel koşulları.....	24
Tablo 3.6. Kraton termoplastik elastomer karışımlarının genel çekme koşulları...	25
Tablo 4.1. Hazırlanan dolgusuz karışımlar, numaraları ve içerikleri.....	30
Tablo 4.2. Hazırlanan dolgulu karışımlar, numaraları ve içerikleri.....	31
Tablo 4.3. Çekme makinesinin (PRISM TSE24 IIC) özellikleri.....	31
Tablo 4.4. Karışımların hazırlanmasında kullanılan kovan sıcaklıkları ve üretim hızları.....	35
Tablo 4.5. Fışkırtma ile kalıplamada kullanılan değişkenler.....	37
Tablo 4.6. Sertlik ölçümü (Shore A ve D).....	39
Tablo 4.7. Çekme testi numunelerinin boyutları.....	41
Tablo 5.1. Dolgusuz karışımların karışım reçeteleri ve TGA testleri sonuçları....	50
Tablo 5.2. Dolgulu karışımların karışım reçeteleri, TGA ve kül testleri sonuçları.....	51
Tablo 5.3. Dolgusuz karışımların sertlik, yoğunluk, şekil değişikliği ve aşınma özellikleri.....	52
Tablo 5.4. Dolgusuz karışımların çekme ve yırtılma özellikleri.....	53
Tablo 5.5. Dolgulu karışımlarda kullanılan dolguların tanecik boyutları.....	75
Tablo 5.6. Dolgulu karışımların sertlik, yoğunluk, şekil değişikliği ve aşınma özellikleri.....	76
Tablo 5.7. Dolgulu karışımların çekme ve yırtılma özellikleri.....	77
Tablo 5.8. Dolgusuz karışımların karışım reçeteleri, TGA ve kül testleri sonuçları.....	94
Tablo 5.9. Dolgulu karışımların karışım reçeteleri, TGA ve kül testleri sonuçları..	95

## **SIMGELER**

ASTM	: American Society for Testing Materials
DIN	: Deutsches Institut für Normung
ISO	: International Organization for Standardization
SBS	: poli(stiren-bütadien-stiren)
SEBS	: poli(stiren-etilen-bütülen-stiren)
SIS	: poli(stiren-izopren-stiren)
TPE	: termoplastik elastomer

## FARKLI DOLGU MADDELERİNİN TERMOPLASTİK ELASTOMER MALZEMENİN MEKANİK VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİ

Nursel KARAKAYA

**Anahtar Kelimeler:** Termoplastik Elastomer, Stirenik Termoplastik Elastomer, Termoplastik Elastomer Karışımlar, Dolgu maddeleri, Mekanik Özellikler, Fiziksel Özellikler.

**Özet:** Günümüzde termoset kauçuğun yerine termoplastik elastomerlerin kullanımı yaygınlaşmaktadır. Termoplastik elastomerler (TPE), vulkanize edilmiş geleneksel kauçuk malzemelerin tersine, termoplastik malzemeler gibi işlenebilir, geri dönüştürülebilir bir grup kauçuk benzeri malzeme olarak tanımlanmaktadır. Tüm TPE'ler, erime sıcaklığına ( $T_m$ ) sahiptir ve bu sıcaklığın üzerinde akışkan hale gelerek termoplastiklerin işleme yöntemleri ve cihazlarıyla üretilebilmektedir. Dolayısıyla, üretim hurdası ve kullanılmış parçalar geri dönüştürülebilmektedir.

Çalışmanın amacı, stirenik termoplastik elastomerlerin pişmiş karışım yerine kullanımına yönelik olarak, karışımda yer alacak maddelerin malzeme özelliklerine etkilerinin belirlenmesidir. Öncelikle, farklı miktarlarda yağ ve polipropilen (PP) içeren karışımlar hazırlanarak; poli(stiren-etilen-bütilen-stiren) (SEBS), yağ ve PP'den oluşan ana karışımın belirlenmesi amaçlanmıştır. Fiziksel ve mekanik testler ile çalışmanın devamında kullanılacak ana karışıma karar verilmiştir. Sonrasında hazırlanan farklı çeşitte ve oranlarda dolgu içeren karışımlarla dolguların fiziksel ve mekanik özellikler üzerindeki etkileri incelenmiştir. Dolgu maddesi olarak silika ve 3 farklı boyutta kalsit kullanılmıştır. TPE karışımı hazırlama yöntemi olarak çift vidalı çekme makinesi kullanılmış; elde edilen karışımlar fışkırtma ile kalıplanarak, bu karışımların fiziksel ve mekanik özelliklerine etkileri araştırılmıştır.

PP ilavesinin sertlik, yoğunluk, yırtılma dayanımı ve baskı altında kalıcı şekil değişikliği değerlerini arttırdığı; aşınmayı azalttığı; dik ve paralel yöndeki çekme dayanımı değerlerini önemli miktarda değiştirmedeği belirlenmiştir. Yağ ilavesi sertlik, yoğunluk, çekme dayanımı, kopma uzaması, yırtılma dayanımı değerlerini azaltmakta; baskı altında kalıcı şekil değişikliği ve aşınmayı arttırmaktadır. Dolgu ilavesi ile sertlik, yoğunluk, baskı altında kalıcı şekil değişikliği artmakta; çekme dayanımı ve kopma uzaması azalmakta; aşınma değeri az miktarda etkilenmektedir.

Yırtılma dayanımı değerlerinin kalsit ilavesi ile bir miktar azaldığı, silika ilavesi ile arttığı gözlenmiştir. Karışım morfolojileri inceleme sonuçları, kalsitin polimer ile etkileşime giremediği, ancak silika ile polimer arasında bir etkileşim olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla, karışım içerisinde, kalsitin (maliyet azaltma amacıyla) dolgu olarak kullanılabilmesi, silikanın ise güçlendirici madde olarak kullanılabilmesi görülmüştür.

Pişmiş karışım yerine kullanılacak olan TPE malzemedeki beklenen özellikler arasında; düşük sertlik, yoğunluk, baskı altında kalıcı şekil değişikliği, aşınma; ve yüksek çekme dayanımı, yırtılma dayanımı yer almaktadır. Bu durumda; düşük oranda PP, yağ ilavesi ile dolgu maddesi olarak silikanın kullanımı doğru olacaktır.

## EFFECT OF DIFFERENT FILLERS ON MECHANICAL AND PHYSICAL PROPERTIES OF THERMOPLASTIC ELASTOMERS

Nursel KARAKAYA

**Keywords:** Thermoplastic Elastomer, Styrenic Thermoplastic Elastomer, Thermoplastic Elastomer Compounds, Fillers, Mechanical Properties, Physical Properties.

**Abstract:** Nowadays, use of thermoplastic elastomers in the applications of thermoset rubbers is becoming widespread. Thermoplastic elastomers are defined as a family of rubber-like materials that, unlike conventional vulcanized rubber, can be processed and recycled like thermoplastic materials. TPE's have melting temperature ( $T_m$ ), above which it becomes fluid and can be fabricated with the processing methods and equipments of thermoplastics. Therefore, the process scrap and used parts can be recycled.

The aim of this study is to investigate the effects of the materials used in the formulation, on the properties of the TPE compound, intending the use of thermoplastic elastomer instead of vulcanized rubber. First of all, compounds containing different amounts of oil and polypropylene (PP) were prepared, physical and mechanical tests were done with the compounds and the basic compound was selected. In the next step, different type and amounts of filler was used in the compounds to find out the effects on the materials properties. Silica and 3 types of calcite having different particle size were used. Twin-screw extruder was used to prepare the TPE compounds and then injection molded. The effects of filler type and amount on physical and mechanical properties of compounds were investigated.

It was found that; the hardness, density, tear resistance and compression set values increases, wear decreases, and tensile strength in perpendicular and parallel direction are not significantly affected, as PP is added. Oil addition decreased the hardness, density, tensile strength, tear resistance, and increased the compression set and wear values. Filler addition increased the hardness, density, compression set, and decreased the tensile strength, elongation at break and affected the wear resistance slightly.

The tear resistance decreased with calcite and increased with silica addition. The compound morphology showed that the calcite and polymer were not in good interaction, whereas silica and polymer had good interaction in between. Therefore, it was found that, calcite can be used as cost reducing filler and silica can be used as reinforcing material in the compounds.

The desired properties of TPE to be used instead of vulcanized rubber are, low hardness, density, compression set, wear; and high tensile strength, tear strength. In this case; the usage of low amount of PP and oil together with silica as filler in the TPE is found to be reasonable.

## 1. GİRİŞ

Termoplastik elastomerler (TPE), vulkanize edilmiş geleneksel kauçuk malzemelerin tersine, termoplastik malzemeler gibi işlenebilir ve geri dönüştürülebilir bir grup kauçuk benzeri malzeme olarak tanımlanmaktadır. Termoplastik elastomerlerin yapısındaki fark, sert plastik bölgelere bağlanmış olan yumuşak kauçuğumsu bölgelerin varlığıdır. Dolayısıyla, tüm TPE'ler, erime sıcaklığına ( $T_m$ ) sahiptir ve bu sıcaklığın üzerinde akışkan hale gelerek termoplastiklerin işleme yöntemleri ve cihazları ile üretilmektedir. Son 40 yıldan beri TPE'lerde yapılan geliştirmeler ile temel olarak geleneksel termoset kauçuğun yerini alması amaçlanmıştır.

Bu çalışmada, stirenik termoplastik elastomerlerin, pişmiş karışım yerine kullanımına yönelik inceleme yapılmıştır. Stirenik termoplastik elastomerlerin son ürünlerde saf malzeme olarak ticari kullanımı bulunmadığından, diğer polimerler, yağlar, reçineler, dolgu maddeleri vb. ile karışımları hazırlanmaktadır. Öncelikle, SEBS, yağ ve PP'den oluşan ana karışımın belirlenmesi amaçlanmıştır. Farklı miktarlarda yağ ve PP içeren karışımlar hazırlanarak fiziksel ve mekanik testleri yapılmış, sonuçlar değerlendirilerek çalışmanın devamında kullanılacak ana karışıma karar verilmiştir. Sonrasında farklı dolgu çeşidi ve oranlarının ana karışımın özelliklerine etkilerini incelemek üzere karışımlar hazırlanmıştır. Dolgu maddesi olarak silika ve 3 farklı boyutta kalsit kullanılmıştır.

Termoplastik elastomer karışımı hazırlama yöntemi olarak çift vidalı çekme makinesi kullanılmıştır. Elde edilen ürünler daha sonra fışkırtma ile kalıplanarak, bu ürünlerin fiziksel ve mekanik özelliklerinin nasıl etkilendiği araştırılmıştır. Yapılan ısıl analizler ile malzemenin termal özellikleri araştırılmıştır.

Termoplastik elastomerler hakkında detaylı bilgiler ve stirenik termoplastik elastomerler hakkında yapılan literatür araştırması sırasıyla Bölüm 2 ve Bölüm 3'de anlatılmıştır. Kullanılan malzemeler ve deneysel yöntemler Bölüm 4'de verilmiştir. Bölüm 5'de bulgular ve tartışmalar, Bölüm 6'da ise sonuçlar yer almaktadır.

## **2. TERMOPLASTİK ELASTOMERLER**

### **2.1. Termoplastik Elastomer Tanımı**

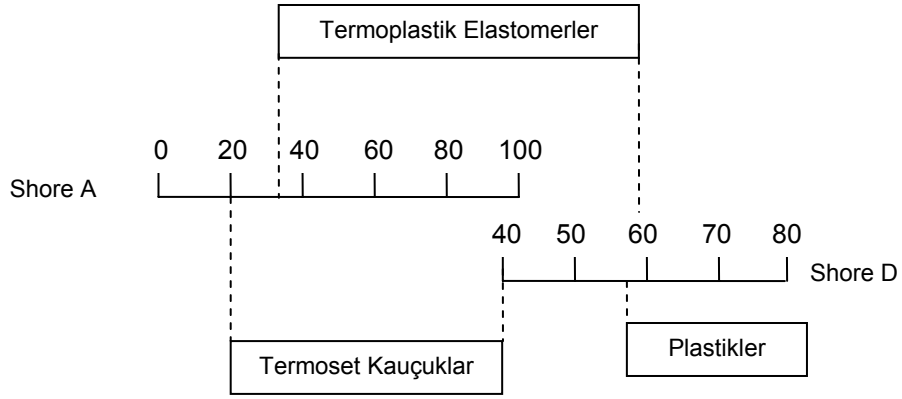
Termoplastik elastomerler (TPE) ASTM D 1566'da "vulkanize edilmiş geleneksel kauçuk malzemelerin tersine, termoplastik malzemeler gibi işlenebilir ve geri dönüştürülebilir bir grup kauçuk benzeri malzeme" olarak tanımlanmaktadır. Daha yumuşak TPE'ler (90 Shore A sertlikten daha az) gerçek kauçuklardır; daha sert olanlar (90 Shore A veya 38 Shore D sertlikten daha yüksek) genellikle kauçuğumsu değildir, yumuşak ve darbe dayanımı artırılmış termoplastiklere benzemektedir.

Tüm TPE'ler, erime sıcaklığına ( $T_m$ ) sahiptir ve bu sıcaklığın üzerinde akışkan hale gelerek termoplastiklerin işleme yöntemleri ve ekipmanları ile üretilebilmektedir.  $T_m$  değerinin altında TPE, yumuşak, esnek ve elastik bir malzemedir ve genellikle benzer sertlik ve dayanımdaki termoset kauçukların yerine kullanılabilir. Erime / sertleşme işlemi tersinir olduğundan, bu malzemeler aynı zamanda termoplastiktir. Bu sayede, hem üretim hurdası, hem de kullanılmış parçalar geri dönüştürülebilmektedir (Dick, 2001).

### **2.2. Polimerik Malzemeler Grubundaki Konumu**

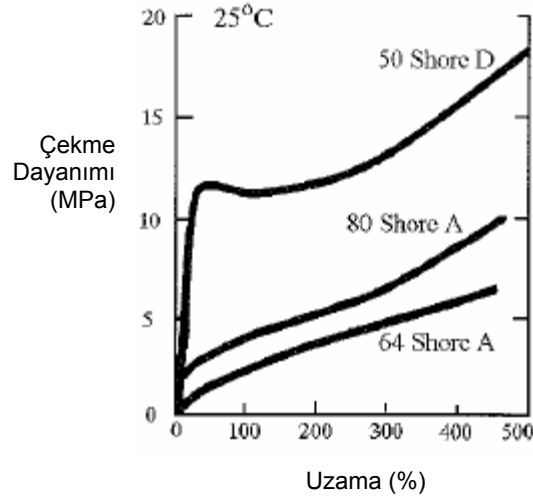
TPE'ler ortaya konulmadan önce, kauçuk ve plastikler arasında belirgin bir ayrım bulunmaktaydı. Kauçuklar yumuşak, esnek ve elastik; plastikler sert ve esnemez olarak bilinmektedir. Son 30 yılda piyasaya çıkarılan çok sayıda TPE, kauçuk ve plastik arasındaki ayrımı zorlaştırmıştır. TPE malzeme, termoplastik gibi işlenebilme ve geri dönüştürülebilmeyle birlikte, kauçuklara benzer özellik ve başarıma sahiptir.

TPE'leri polimerik malzemeler içerisinde sınıflandırmanın en iyi yolu sertlik açısından değerlendirmektir. Şekil 2.1'de ticari TPE'lerin sertlik aralığı, sert termoplastik ve termoset kauçukları ile karşılaştırılmaktadır. TPE'ler termoset kauçuk ve sert termoplastiklerin arasındaki boşlukta köprü işlevi görmektedir.



Şekil 2.1. TPE'lerin sertlik aralığının plastik ve termoset kauçukları ile karşılaştırılması

30 ve 90 Shore A arasında sertliğe sahip olan TPE'ler gerçek kauçuklar olarak adlandırılmaktadır. 38 Shore D sertlikten yüksek olanlar kauçuk değildir, ancak halen TPE sayılmaktadır. Bunun yanısıra, sert TPE'lerin (>38 Shore D) çekme-uzama eğrisi, gerçek akma noktası veya diğer bir deyişle diz vermektedir. Daha yumuşak TPE'ler ise, sertlik azaldıkça termoset kauçuğa daha benzer bir eğri vermektedir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Farklı sertlikteki termoplastik pişik TPE'lerin çekme gerilimi – gerinim eğrisi

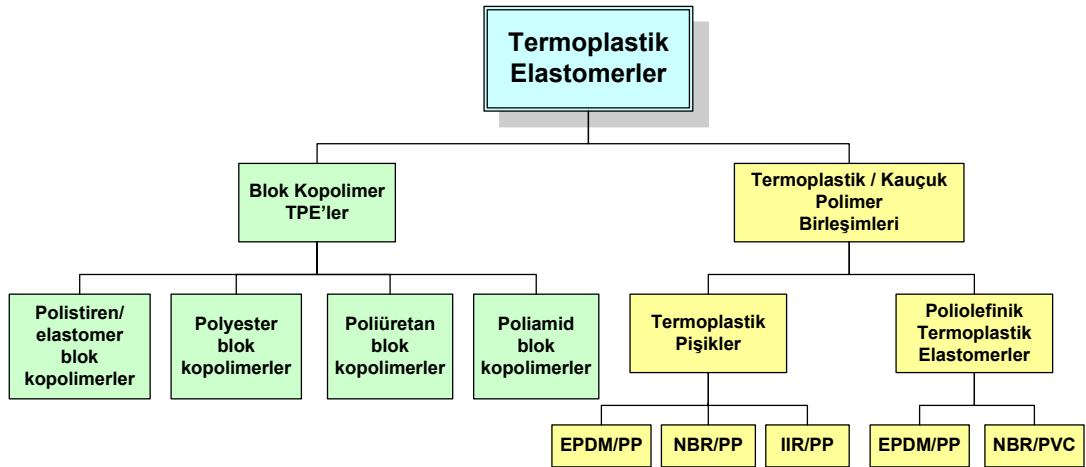
TPE'ler özellikleri ve başarımları açısından kauçuk sayılmakta veya en azından kauçuğumsu olduğu kabul edilmektedir. Aynı zamanda, işleme yöntemleri açısından düşünüldüğünde termoplastik sayılmaktadır, çünkü sert termoplastikler için kullanılan işleme ekipmanı ve yöntemleri TPE için de kullanılabilir. Bu malzeme, daha önce birbiriyle iletişimi olmayan iki endüstri; kauçuk ve plastik

endüstrisi, tarafından kullanılmaktadır. TPE kalıplama ve çekmeyi bilen kişi plastik endüstrisinde, işlenmiş TPE parçaları pazarlamayı bilen kişi ise kauçuk endüstrisinde çalışmaktadır (Dick, 2001).

### 2.3. Termoplastik Elastomerlerin Sınıflandırması

Ticari TPE'ler kimya ve morfolojisine göre sınıflandırılabilir. Kimyaları moleküler seviyedeki bileşimi ( $1 \times 10^{-6}$  ile  $1 \times 10^{-8}$  cm ölçüsü) kapsamakta, morfolojileri ise moleküler seviyede bileşimi ile ilgilenmektedir. TPE'lerin işlenebilirliği, özellikleri ve işlevselliği, kimya ve morfolojisinden ciddi ölçüde etkilenmektedir.

Şekil 2.3'de ticari anlamda önem taşıyan TPE'lerin sınıflandırması şematik biçimde gösterilmiştir. Bu malzemeler blok kopolimerler veya termoplastik / kauçuğumsu polimer birleşimleri olmak üzere iki grupta sınıflandırılabilir. Tüm TPE çeşitleri, biri sert ve diğeri yumuşak ve kauçuğumsu olan, iki veya daha çok polimerik faz içermektedir.

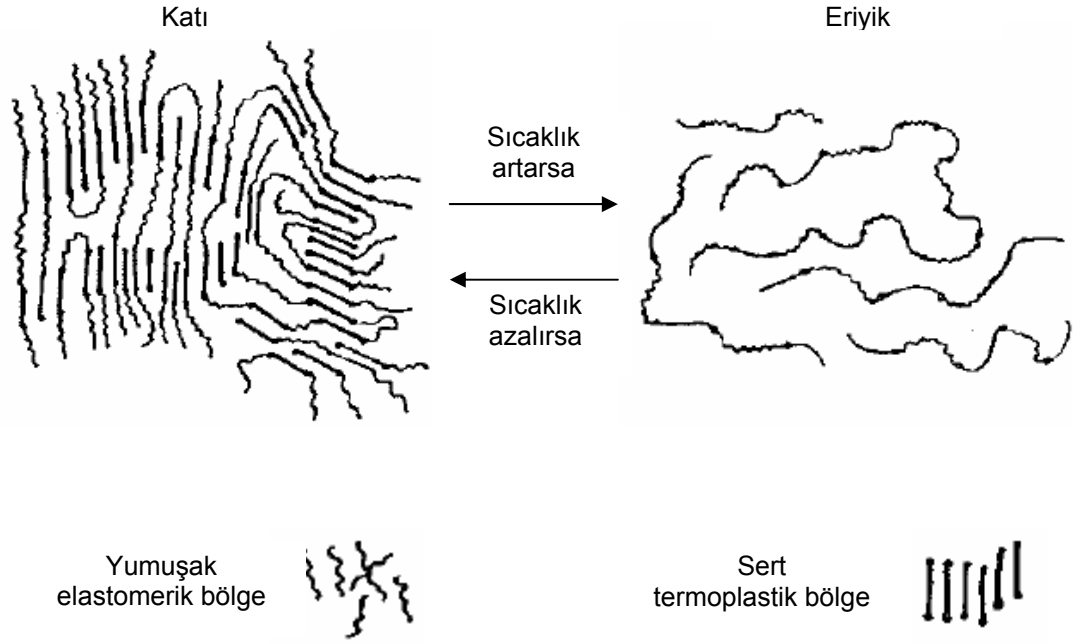


Şekil 2.3. Ticari termoplastik elastomerlerin şematik sınıflandırması

Blok kopolimer TPE'ler, değişimli sert ve yumuşak bölgelerden oluşan bir polimer zincirinden oluşmaktadır. Katılmış haldeyken ( $T_m$ 'in altında), farklı zincirlerin sert bölgeleri biraraya gelerek sert, termoplastik bölgeler oluşturmakta, yumuşak bölgeler ise elastomerik bölümleri meydana getirmektedir (Şekil 2.4). Yumuşak bölgelerdeki zincir hareketleri sert bölgelerdekinden çok daha fazladır. Bundan dolayı, sert bölgeler (termoplastik faz) yumuşak bölgelerdeki zincir hareketlerini de engellemektedir. Bu durum, termoset kauçuğun zincir hareketlerinin kükürt

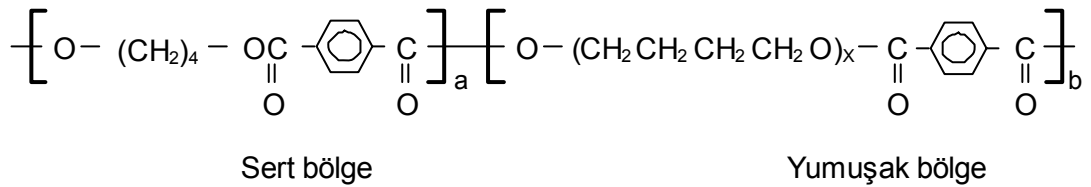


çaprazbağları veya karbon siyahı parçacığı tarafından sınırlandırılmasına benzetilebilir. Bir blok kopolimer  $T_m$  sıcaklığının üzerine ısıtıldığında, sert bölgelerin zincirleri arasındaki bağlar bozularak, kalıplama, çekme veya diğer işleme yöntemlerine uygun bir erimiş, akma malzeme haline gelmektedir. Erimiş TPE,  $T_m$  sıcaklığının altına soğutulduğunda, sert bölgeler biraraya gelmekte, tekrar katılaşmakta ve son kalıplanmış şeklini almaktadır (Şekil 2.4).

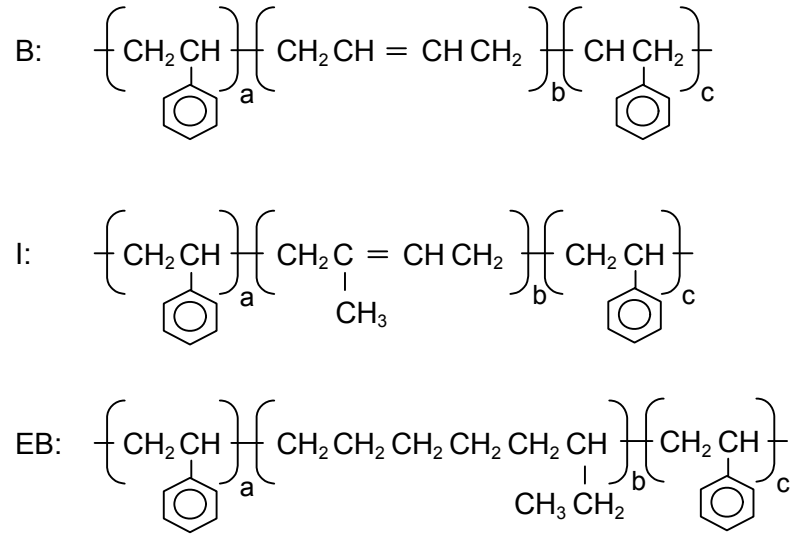


Şekil 2.4. Blok kopolimer TPE'nin erime ve katılaşması

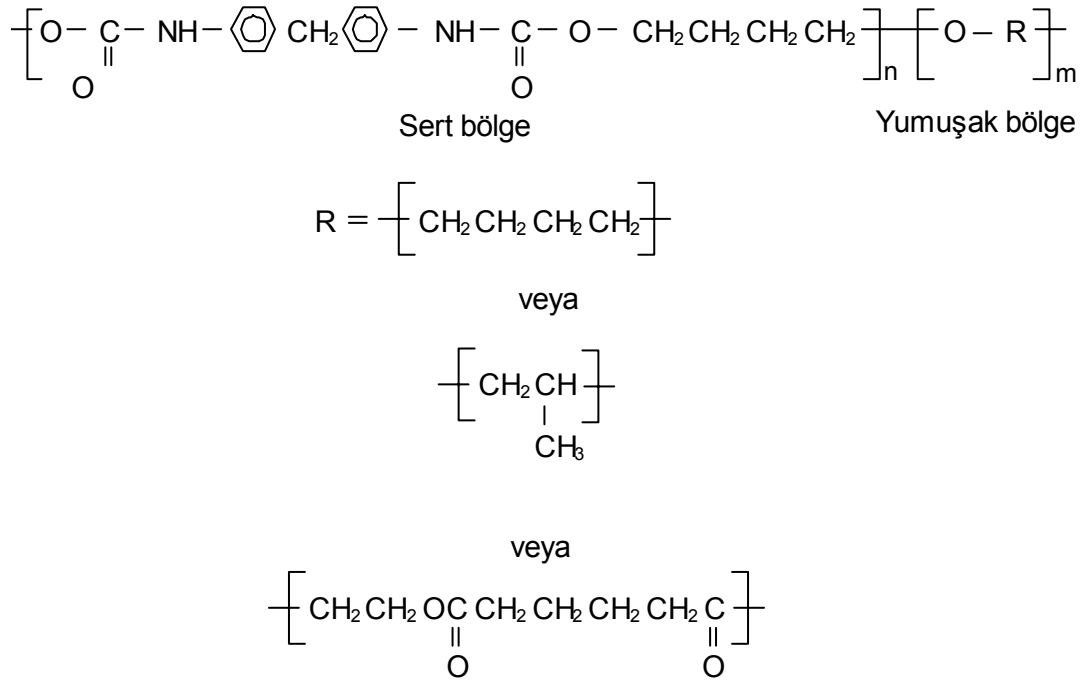
Yapıyı açıklamak amacıyla, Şekil 2.5, 2.6 ve 2.7'de, sırasıyla, kopolyesterler, stirenik blok kopolimerler ve termoplastik poliüretanlara ait kimyasal yapı örnekleri verilmiştir.



Şekil 2.5. Ticari bir kopolyesterin kimyasal yapısı ( $a = 16 - 40$ ,  $x = 10 - 50$ ,  $b = 16 - 40$ )



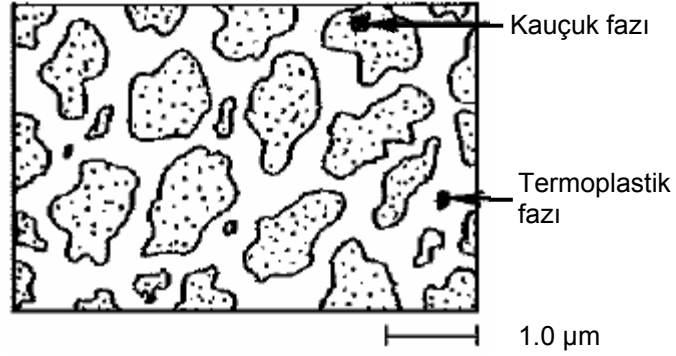
Şekil 2.6. Stirenik blok kopolimer TPE'lerin kimyasal yapısı (a ve c = 50 – 80, b = 20 – 100); B, I ve EB bölgeleri sırasıyla polibütadien, poliizopren ve poli(etilen-bütilen) anlamına gelir



Şekil 2.7. Ticari termoplastik poliüretanların kimyasal bileşimi

İki polimerin eriyik halde karıştırılması ile hazırlanan termoplastik / kauçuğumsu polimer TPE'lerin morfolojisi Şekil 2.8'de gösterilmiştir. İki polimerin birbiriyle oldukça uyumlu olması gerekmektedir. Termoplastik faz sürekli olmalı (termoplastik işleme yöntemlerini mümkün kılabilmek için) ve kauçuğumsu faz genellikle (her zaman değil) süreksiz olmalıdır. Dolayısıyla, bu malzemenin  $T_m$  değeri termoplastiğin

$T_m$ 'inden ileri gelmekte ve erime – katılaşma dönüşümü bu  $T_m$  sıcaklığı üzerinde tersinir olmaktadır. Termoplastik pişiklerin (TPV'ler) kauçuk fazı vulkanizasyon ile çaprazbağlanmış olduğundan, termoplastik elastomerik olefinlerden (TEO'lar) farklılık göstermektedir. TEO'lar ise kauçuk fazında çok az veya hiç çaprazbağ içermemektedir.



Şekil 2.8. Termoplastik / kauçuğumsu polimer TPE'lerin morfolojisi

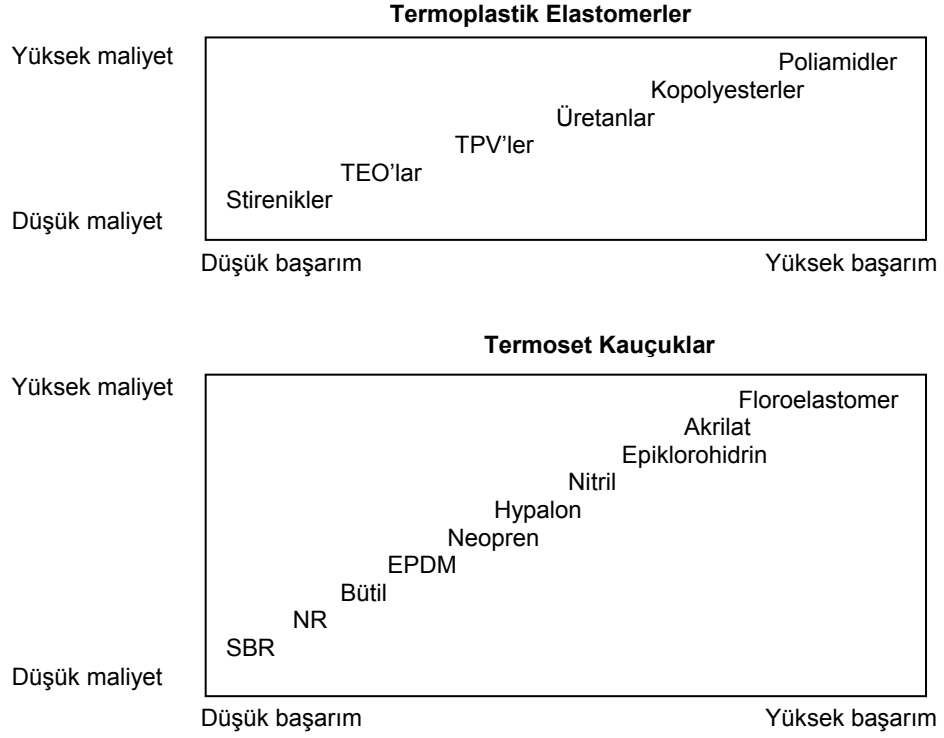
Genellikle, TPE'nin sert (termoplastik) fazı işlenebilirlik ve yumuşak (kauçuğumsu) fazı özellikleri ve işlevselliğini belirlemektedir. TPE'ler özelliklerine ve işlenmiş bir parçadaki başarımına göre seçilmektedir. Tablo 2.1'de farklı TPE sınıflarının bazı önemli özellikleri özetlenmiştir (Dick, 2001).

Tablo 2.1. Farklı termoplastik elastomer sınıflarının bazı önemli özellikleri

Özellik	Blok kopolimerler				Termoplastik / kauçuk polimer birleşimleri	
	Stirenik	Kopolyester	Poliüretan	Poliamid	Termoplastik elastomerik olefinler	Termoplastik pişikler
Özgül ağırlık	0.90 – 1.20	1.10 – 1.40	1.10 – 1.30	1.00 – 1.20	0.89 – 1.00	0.94 – 1.00
Sertlik, Shore	20A – 60D	35D – 72D	60A – 55D	60A – 65D	60A – 65D	35A – 50D
Düşük sıcaklık sınırı, °C	-70	-65	-50	-40	-60	-60
Yüksek sıcaklık sınırı, °C (süreklili)	100	125	120	170	100	135
100°C'de kalıcı şekil değişikliği dayanımı	Z	O	O/I	O/I	Z	I/Ç
Sulu akışkanlara dayanım	I/Ç	Z/I	O/I	O/I	I/Ç	I/Ç
Hidrokarbon akışkanlarına dayanım	Z	I/Ç	O/Ç	I/Ç	Z	O/Ç

Z = Zayıf, O = Orta, I = İyi, Ç = Çok iyi

TPE'lerin ve termoset kauçukların göreceli maliyet ve başarımları Şekil 2.9'da verilmiştir. Altındaki şekilde belli bir başarımdaki herhangi bir termoset kauçuğun yerine, üstteki şekilde aynı başarımla değerine sahip başka bir TPE'nin kullanımı söz konusu olabilmektedir.



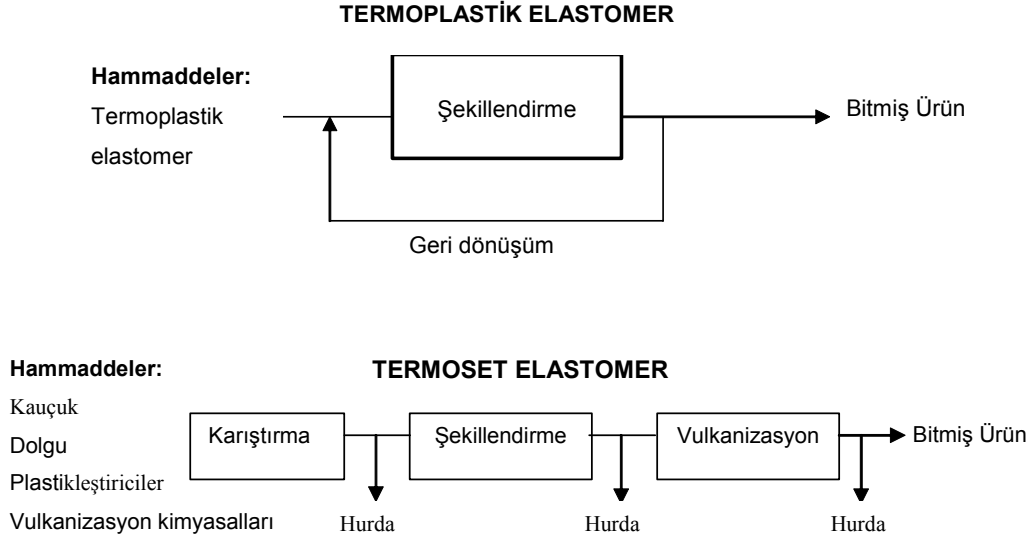
Şekil 2.9. TPE'lerin ve termoset kauçukların göreceli maliyet ve başarımları

#### 2.4. Termoplastik Elastomer ve Termoset Kauçuk Karşılaştırması

Son 40 yıldan beri TPE'lerde yapılan geliştirmeler ile temel olarak geleneksel termoset kauçuğun yerini alması amaçlanmıştır. Dolayısıyla, TPE ve termoset kauçuk, uygulama ve pazar için doğrudan doğruya birbiriyle yarışmıştır. TPE'lerin termoset kauçuklarla karşılaştırıldığında ortaya çıkan üstünlükleri ve eksiklikleri şunlardır:

1. Karışım hazırlamaya gerek yoktur: TPE'ler genellikle doğrudan kullanılmakta, güçlendiriciler, kararlı kılıcılar, vulkanizasyon sistemleri gerekmemektedir. Bileşenleri tartma ve besleme aşaması olmadığından, işlenmiş parçalarda yüksek kararlılık elde edilmektedir. TPE'lerde karıştırma ve vulkanizasyon işlemleri olmadığı için bir parçanın üretim maliyeti daha düşüktür.

2. Daha az sayıda aşama ile daha basit işleme: TPE üretimi basit ve verimli termoplastik işleme yöntemlerinin üstünlüğünü taşımaktadır. Şekil 2.10'da gösterildiği gibi TPE'ler için işleme daha basittir ve daha az adımda tamamlanabilir.



Şekil 2.10. Termoplastik ve termoset elastomer üretiminin karşılaştırması

3. Daha kısa çevrim süresi: TPE kalıplama çevrimi saniyeler ile ölçülürken, termoset kauçuğunki dakikalar ile ölçülmektedir.

4. Geri dönüşüm: İşleme sırasında oluşan hurdalar ve kullanım ömrünü tamamlayan ürünler, özelliklerinde önemli bir kayıp olmadan tekrar üretimde kullanılabilir.

5. Malzeme kararlılığının ve işlenmiş parçaların boyutlarının daha iyi kontrolü: Boyutsal sınır değerler 2 – 3 kat daha hassas olmaktadır.

6. Kalıplama ve montajda yüksek hızda otomasyona uygunluk: Bu, TPE'nin geliştirilmiş kararlılık ve boyutsal sınır değerinin doğrudan bir sonucudur.

7. Yeni üretim yöntemleri: TPE'ye şişirerek kalıplama, ısıl şekillendirme, ısıyla kaynak, film şişirme ve diğer termoplastik yöntemleri uygulanabilmektedir. Termoset kauçuk ile bu işlemler mümkün değildir.

8. Daha düşük özgül ağırlık: Birim ağırlıktaki malzeme başına daha fazla TPE parça elde edilebilmektedir. TPE'ler ağırlık bazlı satın alınmakta ancak hacim bazlı olarak kullanılmaktadır.

Bu üstünlüklerine karşın TPE'lerin bazı eksiklikleri göz önünde bulundurulmalıdır:

1. TPE üretimi için, kauçuk endüstrisine yabancı olan, termoplastik işleme yöntemleri ve ekipmanları gerekmektedir. Termoset kauçuk üreticisi tarafından TPE üretimi söz konusu olduğunda termoplastik ekipmanlarına yatırım gerekmekte ve işçilerin de bu ekipmanları kullanmayı öğrenmesi gerekmektedir.

2. TPE'lerin işlenmesi; kalıplar, çekme kalıpları ve bunları geliştirme çabalarını haklı çıkarabilmek için genellikle daha yüksek üretim hacmine ihtiyaç duymaktadır.

3. TPE işlenmesinden önce genellikle kurutma gerekmektedir. Bu aşama, termoplastik üreticilerine aşına olmasına karşın, geleneksel kauçuk üretiminde bilinmemektedir.

4. TPE'ler belirli bir sıcaklıkta erimekte ve bu sıcaklığın üzerinde kauçuk gibi davranmamaktadır. Termoset bir kauçuk kısa bir süre için yüksek sıcaklığa maruz kalabilirken, TPE bu tip bir durumda bozunmaktadır.

TPE'nin her uygulaması, bu üstünlük ve eksikliklerin karşılaştırılmasını gerektirmektedir. TPE genellikle birim ağırlık başına daha yüksek maliyete sahiptir. Buna rağmen, üretim hacmi yeterli oranda büyükse, termoplastik işleme yöntemlerinin ekonomik üstünlükleri, bu yüksek malzeme maliyetini fazlasıyla telafi edebilmektedir (Cheremisinoff, 1993).

TPE'ler üstünlükleri sayesinde hızlı bir gelişim göstermiştir.

1970 ve 1990 yılları arasında, dünya çapında TPE pazarı yıllık % 8 – 9 oranında büyüme göstermiştir. 1990'dan itibaren bu oran yavaşça yıllık % 6 – 7'ye düşmüştür. 1995 yılında TPE'nin dünya çapındaki tüketimi 909 000 ton olmuştur. TPE'lerin, üretilen termoset kauçuğun yarısından fazlasını tüketen, araç lastiği pazarına girmesi olası gözükmemektedir.

## 2.5. TPE Üretimi

TPE'lerin en önemli üstünlüklerinden biri, sert termoplastikler ile aynı yöntemlerle ve ekipmanlarla işlenebilmesidir. Dolayısıyla, TPE aynen bir PP veya PE gibi çok kullanılan polimerlere benzer şekilde, ambalajından alınarak, kurutulur ve daha sonra kalıplanır veya çekme makinesinde işlenir. Renklendiriciler dışında herhangi bir katkı maddesi kullanımı gerekmemektedir. İşleme problemlerinin ve hatalı üretilen parçaların önlenmesi için, çoğu TPE kullanılmadan önce kurutulmalıdır. Kutuplu olmayan, hidrokarbon tipi TPE'ler dahi, üretim problemlerine neden olabilecek seviyede nem çekebilmektedir.

### 2.5.1. Fıskırtma ile kalıplama

TPE fıskırtma ile kalıplama yöntemi, termoset kauçuk üretiminde uzun yıllardır ve yaygın olarak kullanılan sıkıştırma ile kalıplama yöntemine kıyasla oldukça üstündür. TPE'lerde sıcak yolluk kullanımı, yüksek üretim hacmi ve hurdasız üretim mümkün olabilmektedir. TPE'lerin ısı kaynağı ile uyumlu termoplastiklere yapışabilme yeteneği, katı termoplastikler ile aynı anda fıskırtma veya üzerine fıskırtma yöntemleri ile kalıplanmasını sağlamaktadır.

TPE eriyik sıcaklıkları genellikle termoplastik fazın erime sıcaklığının 20 – 60°C üzerindedir. Kalıpta çekmesi, TPE'nin tipine, kesit kalınlığına ve akış mesafesine bağlıdır. Makine, boşluk ve yolluk alanına 40 – 70 MPa sıkıştırma basıncı uygulayabilecek kapasitede olmalıdır. Genellikle, kısa ve tamamen yuvarlak yolluklar ve çevresel havalandırmalar tavsiye edilmektedir. Soğutma, parçanın kalıptan çarpılmadan çıkarılması için gereken kabuk kalınlığını sağlayacak bir seviyede yapılmalıdır.

### 2.5.2. Çekme

TPE'lerin işlenmesi için, termoplastik çekme makinesi kullanılmalıdır. Bu çekme makineleri, kauçuk çekme makinelerine kıyasla daha düşük L/D oranına (20/1 veya daha yüksek) ve ısıtma kapasitesine sahiptir. Herhangi bir sıradan tasarımda kullanılan poliolefin vidası (2:1 ila 4:1 sıkıştırma oranı) uygundur. Polimer eriyik sıcaklığı, erime sıcaklığının 30 – 70°C üzerinde olmalıdır.

Kafa şişmesi TPE sertliği ve çekmede kullanılan kayma hızı ile artmaktadır ve yükselen sıcaklık ile azalmaktadır. Bu şişme, genellikle katı termoplastiklere veya karbon siyahı ile güçlendirilmiş termoset kauçuklara kıyasla daha azdır. TPE çekme ile, levha, boru veya farklı tiplerde profil (farklı kesit geometrilerinde ürünler) gibi bir çok ürün üretilebilmektedir. Güçlendirilmiş hortum ve elektrik kablosu çapraz (crosshead) çekme ile hazırlanabilmektedir. TPE levha üretimi için kalenderlemeye kıyasla çekme tercih edilmektedir.

### **2.5.3. Şişirerek kalıplama**

TPE'lerden şişirerek kalıplama ile körük, şişe veya hortum gibi içi boş elastomerik parçaların üretilmesi, maliyette önemli bir tasarruf sağlayabilmektedir. Gerek çekme, gerekse fışkırtma ile şişirerek kalıplama uygulanabilmektedir.

Şekil 2.11'de TPE çekme ile şişirerek kalıplama şematik olarak verilmiştir. Çekme makinesi kafasından tüp şeklinde çıkan yumuşamış TPE (parison) üzerine kalıbın iki parçası kapanır ve parisonu içerisinde tutar. Kalıbın alt tarafı tamamen kapalıdır, üst tarafında ise parison içerisine uzanan bir şişirme iğnesi vardır. Bu iğneden hava basılarak yumuşak haldeki TPE, soğutulan kalıbın iç yüzeyine karşı şişirilir. Soğutma yapıldıktan sonra kalıp iç yüzeyinin geometrisinde katılaştan TPE, kalıp açılarak alınır.

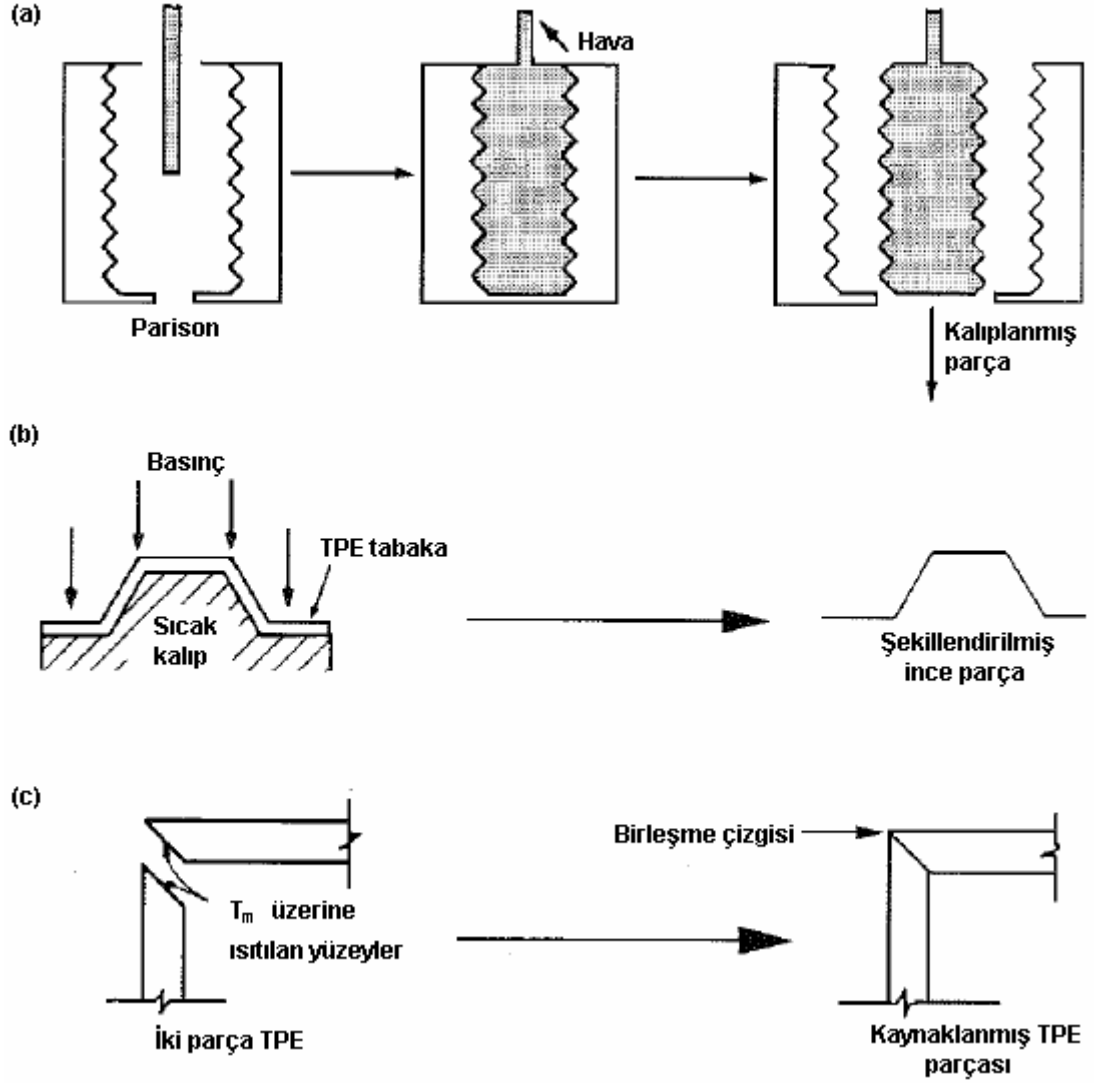
Eriyik sıcaklığı çekme ve fışkırtma ile şişirerek kalıplamada birbirine yakın olmalıdır. Bunun yanısıra, şişirme oranı (parça çapı / parison çapı) olabildiğince düşük olmalıdır. Şekil 2.11a'da TPE çekme ile şişirerek kalıplama şematik olarak verilmiştir.

### **2.5.4. Diğer işleme yöntemleri**

Çekme makinesinde çekilmiş TPE plakaları ısıll şekillendirme (termoform) yöntemi ile şekillendirilebilmektedir. TPE plakası, bir şekillendirme kalıbı üzerindeyken yumuşama sıcaklığının 10 – 40°C üzerine kadar ısıtılmaktadır (Şekil 2.11b). Dıştan uygulanan basınç veya vakum ile, yumuşamış TPE'yi kalıba uyumlandırmakta ve böylece plakaya istenilen şekil verilmektedir. Bu işlem sert TPE'ler için daha uygun bulunmaktadır.



TPE'lerin termoplastik yapısından dolayı ısı kaynağı kullanılabilir. Birleştirilecek olan yüzeyler ısıtılmakta ve biraraya getirildikten sonra soğutulularak katılaşması sağlanmaktadır (Şekil 2.11c). Bu sayede, TPE'yi uyumlu olduğu bir polimere bağlamak için yapıştırıcı kullanımına gereksinim duyulmamaktadır (Dick, 2001).



Şekil 2.11. (a) Şişirerek kalıplama, (b) ısıl şekillendirme (termoform), (c) ısı kaynağı

### 3. STİRENİK TERMOPLASTİK ELASTOMERLER

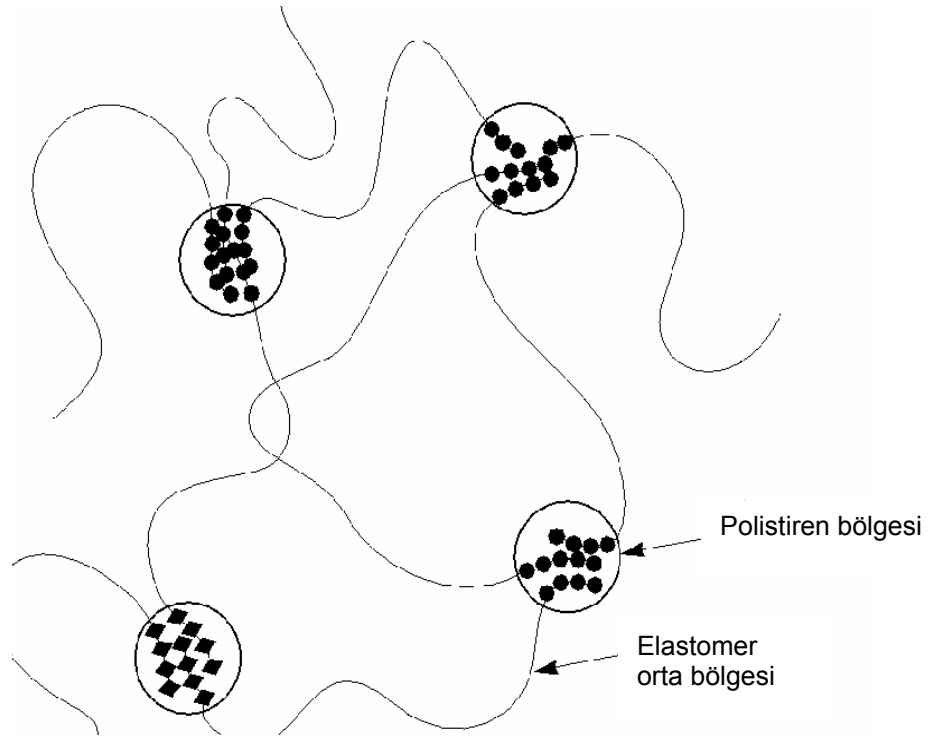
Stirenik termoplastik elastomerler yaklaşık olarak 1965 yılında ortaya çıkartılan malzeme grubudur. Vulkanize kauçukların çoğu fiziksel özelliğine (yumuşaklık, esneklik) sahip olmakla birlikte termoplastikler gibi işlenebilmektedirler. Plastik endüstrisinde kullanılan terimlerden biri olan vulkanizasyon ısıtılarak sertleştirme (termosetleştirme) işlemi olarak bilinmektedir. Diğer ısı sertleştirme işlemleri gibi yavaş, tersinmez bir işlemdir ve ısıtma ile gerçekleşmektedir. Stirenik termoplastik elastomerlerde ise, işlenebilir bir eriyikten yumuşak kauçuğumsu maddeye geçiş hızlı, tersinir bir işlemdir ve soğutma gerektirir. Fıskırtma ile kalıplama gibi geleneksel plastik ekipmanlarında işlenebilmekte, hurda malzeme geri kazanılabilmektedir. Bu malzeme grubu, makine verimi ve malzeme maliyetindeki üstünlüğü sayesinde, toplam plastik pazarında önemli ve sürekli gelişen bir paya sahiptir.

#### 3.1. Yapısı

Stirenik termoplastik elastomerler yapılarından dolayı termoplastik özellikler göstermektedir. Fazların blok kopolimerizasyon ile kimyasal olarak bağlandığı, çok fazlı bileşimlerdir. En az bir faz, oda sıcaklığında sert olan, ancak ısıtıldığında akışkan hale gelen stirenik polimerdir. Diğer faz ise daha yumuşak bir malzemedir ve oda sıcaklığında kauçuğumsu özellik göstermektedir. Basit bir yapıya örnek olarak poli(stiren-b-elastomer-b-stiren) verilebilir.

Çoğu polimer termodinamiksel olarak diğer polimerler ile uyumsuzdur ve bu tip karışımlar iki faza ayrılmaktadır. Özellikle bu blok kopolimerlerde olduğu gibi, polimerik tipler aynı molekülün parçaları olduğunda daha belirgin bir özellik olmaktadır. Poli(stiren-b-elastomer-b-stiren) kopolimerlerinin yapısı Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Polistiren uç bölgeleri, sürekli elastomer fazı içerisinde ayrı küresel bölgeler (alanlar) oluşturmaktadır. Çoğu polimer molekülünün uç polistiren bölgesi farklı alanlarda bulunmaktadır. Oda sıcaklığında, bu polistiren alanları serttir ve dolayısıyla, üç boyutlu ağ içerisinde elastomer zincirlerini birbirine bağlayan "fiziksel çaprazbağlar" gibi davranmaktadır. Bu yapı, geleneksel kauçukların kimyasal

çaprazbağlayıcılar ile vulkanizasyonu sonucunda ortaya çıkan üç boyutlu ağa benzemektedir. Geleneksel kauçuklarda çaprazbağlanma tersinmez bir işlemdir, ancak termoplastik elastomerlerde malzeme ısıtıldığında veya çözücü içerisinde eritildiğinde alanlar dayanımını kaybeder ve polimerin (veya çözeltilerin) akmasına izin verir. Malzeme soğutulduğunda veya çözücü buharlaştırıldığında ise alanlar tekrar sertleşir, üç boyutlu ağ ilk bütünlüğünü geri kazanır. Diğer bir deyişle, termoplastik elastomerlerde kauçuğumsu ağ yapısının oluşumu tersinir bir işlemdir.

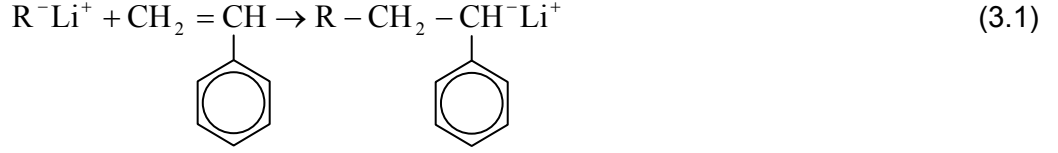


Şekil 3.1. Poli(stiren-b-elastomer-b-stiren) blok kopolimerlerinin faz yapısı

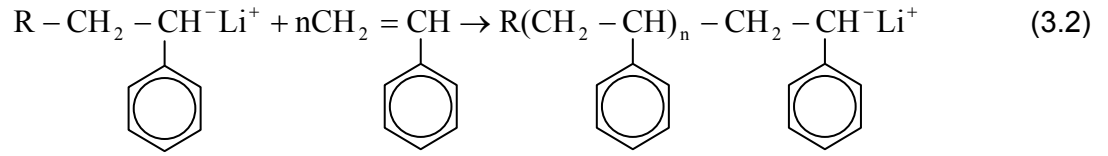
Poli(elastomer-b-stiren-b-elastomer) veya poli(stiren-b-elastomer) gibi yapıya sahip blok kopolimerler termoplastik elastomer değildir, çünkü sürekli bir ağ yapısının olabilmesi için elastomer bölgesinin her iki ucunun da polistiren alanları içerisinde hareketsizleştirilmesi gerekmektedir. Örnek verilen bu blok kopolimerler, çok daha dayanımsız malzemelerdir ve geleneksel vulkanize olmamış sentetik kauçuklara benzemektedir (Legge, 1987).

### 3.2. Sentez ve Ticari Üretimi

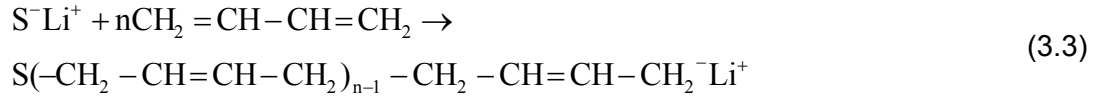
Genellikle, poli(stiren-b-elastomer-b-stiren) malzemeler anyonik polimerizasyon ile alkil-lityum başlatıcı (R-Li) kullanımı ile sentezlenmektedir.



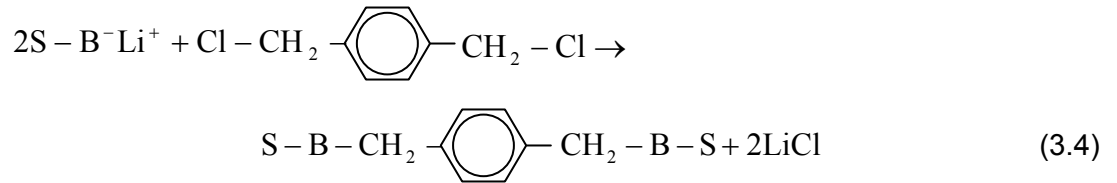
Ürün, bir sonraki polimerizasyon için başlatıcı gibi davranmaktadır:



Bu ürün ( $S^-Li^+$  olarak gösterilir) daha birçok polimerizasyonu başlatabildiği için “yaşayan polimer” olarak adlandırılır. Eğer ikinci bir monomer, örneğin bütadien, eklenirse, aşağıdaki tepkime gerçekleşir:



Bu tepkime ürünü ( $S-B-Li^+$  olarak gösterilir) daha sonra eklenen stiren monomeri ile tekrar tepkimeye girerek  $S-B-S^-Li^+$  oluşturur. Bu ürün de daha sonra bir alkol ile, R-OH, ile tepkimeye sokularak  $S-B-SH + LiOR$  elde edilir.  $S-B^-Li^+$  bağlayıcı madde, örneğin organohalojen, ile de aşağıdaki gibi tepkime verebilir:



Kullanılabilecek diğer bağlayıcı kimyasallar arasında klorosilanlar, esterler ve divinilbenzen yer almaktadır. Divinilbenzen dallanmış polimer malzemeler, diğerleri ise fonksiyonelliklerine bağlı olarak dallanmış veya doğrusal ürünler vermektedir. Bu polimerizasyonlar oksijen, karbon dioksit veya su gibi sonlandırma kimyasallarının olmadığı durumlarda ilerleyebildiğinden, polimerizasyon tepkimeye girmeyen hidrokarbon bir çözücü ve azot ortamında gerçekleştirilmektedir. Bu ortam koşulları sayesinde dar molekül ağırlığı aralığında polimerler üretilebilmektedir.



### 3.3.2. Polistiren oranı

Sert polistiren bölgelerin oranı arttıkça, stirenik blok kopolimerler beklenildiği gibi daha sert ve dayanıklı hale gelmektedir. Stiren oranı yükseltildikçe, ürünler zayıf, yumuşak, kauçuğumsu malzemelerden, güçlü elastomerlere, daha sonra da sert malzemelere ve son olarak da sert, camsı termoplastiklere dönüşmektedir. Bahsedilen camsı termoplastikler, yüksek darbe dayanımlı polistirenler olarak K-Resin ticari adı ile piyasada yer almaktadır.

### 3.3.3. Elastomer bölge çeşidi

Elastomer bölge bu blok kopolimerlerin çoğu özelliğini belirlemektedir. Polibütadien ve poliizopren, her ikisi de, monomer birimi başına bir çift bağ içermektedir. Bunlar, kimyasal etkilere açık bölgelerdir ve S-I-S ve S-B-S blok kopolimerlerin ısı ve oksijene karşı kararlılığını kısıtlamaktadır. Buna karşın, poli(etilen-bütülen) çift bağ içermediğinden, S-EB-S blok kopolimeri diğer polimerlerden daha fazla kararlıdır. Diğer bir önemli husus, malzemelerin modülüdür. Daha önce belirtildiği gibi, bu polimerlerin modülüs değeri, zincir dolanmaları arasındaki bölgelerin molekül ağırlığı ( $M_e$ ) ile ters orantılıdır. Farklı polimerlerin  $M_e$  değerleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 3.1. Farklı polimerlerin  $M_e$  değerleri

Polimer Çeşidi	$M_e$
Poliizopren (doğal kauçuk)	6,100
Polibütadien	1,900
Poli(etilen-propilen)	1,660

Poli(etilen-bütülen) blok kopolimerinin  $M_e$  değerinin, poli(etilen-propilen)'inkine yakın olduğu kabul edilebilir. S-I-S blok kopolimerleri S-B-S benzerleri ile karşılaştırıldığında daha yumuşak olmakla birlikte, S-EB-S aralarında en sert olanıdır.

Poliizopren, polibütadien ve özellikle poli(etilen-bütülen) kutuplu olmayan elastomerlerdir. Dolayısıyla bu blok kopolimerler ile karışım hazırlamak için hidrokarbon bazlı yağlar kullanılabilir, ancak şişme özelliğinden dolayı yağ ve diğer hidrokarbonlara karşı dayanımı iyi seviyelerde değildir.

### 3.3.4. Sert bölge çeşidi

Sert bölgenin seçimi üst kullanım sıcaklığını belirlemektedir. Stirenik blok kopolimerlerde, polistirenden poli( $\alpha$ -metilstiren)'e geçiş, üst kullanım sıcaklığı ile birlikte çekme dayanımını arttırmaktadır. Ancak, poli( $\alpha$ -metilstiren)'in polimerizasyonu oldukça güç olduğundan, bu çeşit blok kopolimerler ticarileşememiştir.

### 3.4. Ticari Uygulamaları

1960'lı yılların ortalarında ticarileşmelerinin ardından, özel kullanım gereksinimlerine yönelik birçok çeşit stirenik termoplastik elastomer üretilmiştir. Sektörde birçok üretici bulunmaktadır. Tablo 3.2'de bazı ürünlerin ticari isimleri verilmiştir.

Tablo 3.2. Stirenik blok kopolimer bazlı bazı termoplastik elastomerlerin ticari isimleri

Ticari Adı (Üretici)	Tipi	Sert Bölgesi	Yumuşak Bölgesi	Kısa Bilgiler
Kraton D (Kraton) Cariflex TR (Shell)	3-blok (S-B-S veya S-I-S) ve dallanmış (S-B) $X_n$	S	B veya I	Genel amaçlı, çözünabilir ve karışım hazırlanabilen ürünler
Solprene 400 (Dynasol)	Dallanmış (S-B) $X_n$	S	B	Genel amaçlı, çözünabilir
Finaprene (Fina)	(S-B) $X_n$			
Stereon (Firestone)	3-blok S-B-S			
Tufprene ve Asaprene (Asahi)	3-blok S-B-S			
Europrene Sol T (Enichem)	3-blok (S-B-S veya S-I-S)			
Kraton G (Kraton)	3-blok (S-EB-S)	S	EB	Geliştirilmiş kararlılık
Elexar (Teknor Apex)	3-blok (S-EB-S)	S	EB	Tel ve kablo
C-Flex (Concept Polymers)	3-blok (S-EB-S ve silikon yağ)	S	EB	Medikal uygulamalar
K-Resin (Chevron Phillips Chemical)	Dallanmış (S-B) $X_n$	S	B	Sert, bükülmez; kalıplama ve tabaka çekme için kullanılır

### **3.4.1. Stirenik termoplastik elastomerlerin hazırlanması**

Çoğu geleneksel kauçuk gibi – çoğu termoplastiğin tersine – stirenik termoplastik elastomerlerin son ürünlerde saf malzeme olarak ticari kullanımı bulunmamaktadır. Her bir kullanım alanının özel gereksinimleri için, diğer polimerler, yağlar, reçineler, dolgu maddeleri vb. ile karışımları hazırlanmaktadır. Nerdeyse tüm durumlarda, son ürünler %50'den daha az oranlarda blok kopolimer içermektedir. Uygulamalar birkaç sınıfa ayrılabilir:

- (1) Pişmiş karışım yerine kullanım
- (2) Yapıştırıcı, sızdırmazlık elemanları ve kaplamalar
- (3) Polimer karışımları (blend)
- (4) Bitüm değiştirme
- (5) Yağlar için akma endeksi geliştiriciler
- (6) Termosetler için değiştiriciler

Bu çalışma kapsamında pişmiş karışım yerine kullanım inceleneceğinden, aşağıda detaylı olarak anlatılmış, diğer uygulamalara değinilmemiştir.

### **3.4.2. Vulkanize kauçuğun yerine kullanım**

Bu uygulamada, çoğu ürün polietilen veya polistiren gibi geleneksel termoplastikleri işlemek için geliştirilen makinelerde üretilmektedir. Bu makineler arasında fışkırtma ve şişirme ile kalıplama ve çekme makinesi bulunmaktadır. S-I-S blok kopolimerleri bu uygulamada pek fazla kullanılmamaktadır. Buna rağmen, doymamış S-B-S ve doymuş S-EB-S blok kopolimerleri kullanılarak hazırlanan karışım ürünleri yaygın kullanım alanlarına sahiptir. Çok geniş bir sertlik aralığında – 33 Shore A ile 55 Shore D arasında – ürün elde etmek mümkündür. Karışıma çok yüksek miktarlarda farklı maddeler eklenmekte ve son ürünler genellikle %25 civarında S-B-S veya S-EB-S blok kopolimeri içermektedir. Ekonomik boyuttan bakıldığında, bu karışımın hazırlanabilirliği oldukça önemlidir. Çünkü yüksek oranlarda kullanılan maddelerin nerdeyse tümü blok kopolimerlerden daha ucuzdur. Bundan dolayı, S-EB-S tek başına EPDM veya polipropilene göre birkaç kat daha pahalı olsa dahi; S-EB-S bazlı karışımlar polipropilen / EPDM bazlı karışımlarla kıyaslanabilir maliyetler ile üretilmektedir.



Olası karışım bileşenleri ve son karışımın özellikleri üzerindeki etkileri Tablo 3.3'de verilmiştir.

Tablo 3.3. Stirenik blok kopolimerlerin karışımlarının hazırlanması

Özellik	Bileşen					
	Yağlar	Polistiren	Polietilen	Polipropilen	EVA	Dolgu maddesi
<b>Sertlik</b>	Azalı	Artar	Artar	Artar	Çok az artar	Çok az artar
<b>İşlenebilirlik</b>	Artar	Artar	Değişken	Değişken	Değişken	Değişken
<b>Ozon dayanımı üzerindeki etkisi</b>	Hiçbiri	Biraz artar	Artar	Artar	Artar	Hiçbiri
<b>Maliyet</b>	Azalı	Azalı	Azalı	Azalı	Azalı	Azalı
<b>Diğer</b>	UV dayanımı azalı	-	Genellikle satenimsi yüzey verir	Yüksek sıcaklık özelliklerini iyileştirir	-	Genellikle yüzey görünümünü iyileştirir

Polistiren çoğunlukla S-B-S blok kopolimerlerinde kullanılmakta ve işlenebilirliği iyileştirmekte ve ürünleri daha katı, pek hale getirmektedir. Yağlar da işlenebilirliği iyileştirmekte, ancak ürünleri daha yumuşak yapmaktadır. Yüksek aromatik içeriği polistiren bölgeleri plastikleştirildiğinden, naftanik yağlar tercih edilmektedir (Walker ve Rader, 1988). Düşük molekül ağırlıklı yağlar daha ucuzdur ancak daha kötü sislenme özelliğine sahiptir. Bu durum otomotiv uygulamalarında kabul edilemez olmakla birlikte diğer sektörler için problem yaratmamaktadır (Markarian, 2004).

Polietilen veya etilen-vinil asetat kopolimeri gibi kristalin hidrokarbon polimerler çözücü ve ozon dayanımını arttırmaktadır. Toz kireçtaşı, talk ve killer gibi tepkimesiz dolgu maddeleri de yüksek oranlarda eklenebilmektedir. Fiziksel özellikler üzerindeki etkileri çok az olmakla beraber maliyeti düşürmektedirler. Yüksek yapılı karbon siyahı gibi güçlendirici dolgular gerekmemekte ve kullanımı halinde genellikle son ürünün özelliklerini kötüleştirerek katı, tahtamsı malzemeler elde edilmektedir.

S-EB-S blok kopolimerlerinden de benzer şekilde karışım hazırlanabilmektedir. Aralarındaki tek büyük fark, S-EB-S blok kopolimerleri için polimer katkı olarak polipropilenin tercih edilmesidir. Polipropilen, karışımların özelliklerini geliştirmede iki farklı açıdan yardımcı olmaktadır. Birincisi, özellikle işleme yağı ile birlikte kullanıldığında, işlenebilirliği iyileştirmektedir. İkincisi, karışımlar yüksek kayma

gerilimi altında işlenerek hızla soğutulduğunda (fışkırtma ile kalıplama ve çekme gibi), polipropilen ve S-EB-S / yağ karışımı iki sürekli faz oluşturmaktadır. Polipropilen fazı daha yüksek kristal erime sıcaklığına (yaklaşık 165°C, 330°F) sahiptir ve çözünmez. Bu sürekli polipropilen fazı, karışımların çözücü dayanımı ve daha yüksek sıcaklıklarda kullanım özelliklerini önemli bir ölçüde iyileştirmektedir. S-EB-S bazlı karışımlarda, parafinik yağlar EB orta bölgeleri ile daha uyumludur. Bazı medikal uygulamalarda silikon yağları kullanılmaktadır. Yüksek aromatik içerikli hidrokarbon yağları kesinlikle kullanılmamalıdır. S-EB-S bazlı karışımlarda da, S-B-S karışımlarda kullanılan dolgu maddeleri kullanılabilirlerdir.

Bütün bu karışımlar, kullanım yerine bağlı olarak, oksijen etkisiyle bozunmaya ve bazı durumlarda güneş ışığına karşı korunmalıdır. Fenol ve tiodipropionat birleşimleri etkili antioksidantlardır. Benzotriazol ve amin birleşimleri ise etkili UV'ye karşı kararlı kılıcılardır. Saydam olması gerekmeyen ürünler için, titanyum dioksit veya karbon siyahı gibi renklendiriciler de etkili UV koruması sağlamaktadır.

### 3.4.3. Karışım hazırlama

Karışım hazırlama yöntemleri oldukça basit ve standarttır. Bu konuda önemli bir genelleme bulunmaktadır: işleme ekipmanı, polistiren bölgenin camsı geçiş sıcaklığının (yaklaşık 95°C) en az 40°C fazlası veya polimerik katkının erime sıcaklığının 20°C fazlası olan sıcaklıklar arasından daha yüksek olanına, önceden ısıtılmalıdır (Tablo 3.4). Soğuk mil vs. kullanımı polimerin bozulmasına neden olmaktadır. Bu, geleneksel kauçukların hazırlanması aşamasında yararlı olmasına rağmen, termoplastik elastomer karışımlarının hazırlanması aşamasında kesinlikle yapılmaması gereken bir işlemdir.

Tablo 3.4. Camsı geçiş ve kristal erime sıcaklıkları<sup>a</sup>.

Blok kopolimer çeşidi	Yumuşak, Kauçuğumsu Faz T <sub>g</sub> (°C)	Sert Faz T <sub>g</sub> (°C) veya T <sub>m</sub> (°C)
S-B-S	-90	95 (T <sub>g</sub> )
S-I-S	-60	95 (T <sub>g</sub> )
S-EB-S	-60	95 (T <sub>g</sub> ) 165 (T <sub>m</sub> ) <sup>b</sup>
<sup>a</sup> DSC ile ölçülmüştür.		
<sup>b</sup> Polipropilen içeren karışımlar.		

Dolgusuz veya az dolgulu karışımlar çoğunlukla karıştırma vidası takılmış olan tek vidalı çekme makinesinde hazırlanmaktadır. İyi bir karışım sağlanması için uzunluk – çap oranının en az 24:1 olması gerekmektedir. Çift vidalı çekme makineleri diğer bir seçenektir. Yüksek miktarda dolgu içeren karışımlar genellikle kapalı iç karıştırıcılarda karıştırılarak çıktısı çekme makinesine beslenmektedir. Daha sonrada, ya fitil kesici veya su altında kesici sistem şeklindeki pelet makineleri kullanılmaktadır. İlk tip için, kauçuğumsu karışımlar kırılmaktansa kesilmelidir, dolayısıyla bıçaklar keskin ve bıçaklar arasındaki açıklık olabildiğince az olmalıdır. Bunun yanısıra, kesiciye girmeden önce fitiller iyice soğutulmalıdır. Yüksek üretim hızları için çoğunlukla soğutulan su banyoları kullanılmaktadır.

Küçük ölçekli üretim veya laboratuvar denemeleri için kesikli üretim tipi iç karıştırıcı (örneğin banbury) kullanılabilir. 5 dakika kadar karışım süresi yeterlidir. Karışım düşürüldükten sonra, soğumasına izin verilmeden, önceden ısıtılmış iki silindri merdaneye geçirilmektedir. Karıştırıldıktan sonra kesilmekte, soğutulmakta ve daha sonra granül haline getirilmektedir.

Yüksek molekül ağırlıklı polistiren bölgelere ve / veya yüksek stiren oranına sahip saf S-B-S ve S-EB-S blok kopolimelerden karışım hazırlamak güçtür, çünkü bu polimerlerin akışanlıkları oldukça düşüktür. Önceden yağ ile karıştırılmış çeşitlerini kullanmak daha kolaydır. Bu polimerler % 25 – 50 oranında yağ içermektedir ve daha fazla yağ da karışım hazırlama esnasında eklenebilmektedir.

Çoğu son kullanıcı daha önceden karışım hazırlanmış ürünleri satınalmayı tercih ettiğinden, farklı özel uygulamalar için geliştirilmiş birçok karışım bulunmaktadır. Özgün örnekler arasında süt tüpleme, ayakkabı tabanları, ses sönümleme malzemeleri, kablo yalıtımı ve otomotiv parçaları yer almaktadır. Bazı karışımların özellikleri EK B’de verilmiştir.

S-B-S ve S-EB-S blok kopolimerlerden hazırlanan termoplastik elastomer karışımlarının özellikleri, son parçanın şekillendirilmesinde kullanılan işleme ekipmanına ve kullanılan işleme koşullarına bağlıdır. Bundan dolayı, test numunelerinin üretimi, üretimde kullanılan ekipman ve işlem koşullarına benzer bir şekilde yapılmalıdır. Eğer gerçek ürün çekme veya fışkırtma ile kalıplamayla yapılmaktaysa, sıkıştırma ile kalıplamayla üretilen test numuneleri ile yapılan testler son ürünü temsil etmeyecektir.

Ticari uygulamalarda kullanılan işleme koşulları hakkında birçok çalışma bulunmaktadır. Genellikle, S-B-S bazlı karışımlar polistirene uygun koşullarda, S-EB-S bazlı karışımlar ise polipropilene uygun koşullarda işlenmektedir. Daha ayrıntılı bilgi Tablo 3.5 ve Tablo 3.6'da verilmiştir. Ürünler oldukça yüksek yüzey sürtünmesine sahiptir. Bu durum, bazen yumuşak parçaların kalıptan ayrılmasını zorlaştırmaktadır. Kalıp ayırıcı madde veya kalıp yüzeyinde teflon kaplama kullanımı ayrılmayı iyileştirmektedir. Küçük çaplı ayırma pinleri parçayı ayırmak yerine deforme edeceği için kullanılmamalıdır.

Kalıptan çıkan hurda malzemeler öğütüldükten sonra geri kazanılabilir ve çoğunlukla başlangıçtaki malzeme ile karıştırılarak kullanılmaktadır. Pelet yapma işleminde kullanılan koşullar öğütme işleminde de önemlidir: öğütücünün bıçakları keskin olmalı ve bıçaklar arasındaki açıklık olabildiğince az olmalıdır. Öğütücü haznesini hava akımı ile soğutmak da fayda sağlayabilir.

Tablo 3.5. Kraton termoplastik elastomer karışımlarının fişkırtma ile kalıplama genel koşulları

	Kraton D (SBS bazlı)	Kraton G (SEBS bazlı)
Makine tipi	Hidrolik	Hidrolik
Kapatma kapasitesi, ton	90	90
Kovan kapasitesi, kg	0.113	0.113
Kalıp tipi	Alet çeliği	Alet çeliği
Boşluk	1	1
Doldurma ağırlığı, kg	0.057	0.057
Silindir sıcaklıkları, °C		
Arka	175	210
Orta	195	215
Ön	195	220
Ağızlık, meme	200	225
Kalıp sıcaklığı, °C	25	30
Fişkırtma basıncı, MPa		
Üst	4.826	4.826
Alt	3.447	3.447
Fişkırtma süresi, saniye	3	1.5
Fişkırtma hızı	Orta	Hızlı
Bekletme süresi, saniye	2.5	2.5
Kapatma süresi, saniye	10	7
Vida hızı, rpm	30	40
Geri basıncı, MPa	0.552	0.689

Tablo 3.6. Kraton termoplastik elastomer karışımlarının genel çekme koşulları

	Kraton D (SBS bazlı)	Kraton G (SEBS bazlı)
Vida Özellikleri		
Vida çapı, m	0.889	0.889
Uzunluk / çap (L/D)	24:1	24:1
Besleme bölgesi		
Vida-kovan arası boşluk, m	0.011	0.012
Diş sayısı	9	9
Geçiş bölgesi		
Diş sayısı	8	7
Dozlama bölgesi		
Geçiş bölgesi, m	0.005	0.004
Diş sayısı	7	8
Sıkıştırma oranı	2.5 : 1	3.5 : 1
İşleme sıcaklıkları, °C		
Besleme bölgesi	150	205
Dozlama bölgesi	180	225
Kalıp	180	230
Genelleme:		
A. Sıkıştırma oranı ile besleme bölgesi derinliği / dozlama bölgesi derinliği birbirine eşittir.		

Ohlsson ve diğ. (1996a) PP / SEBS / yağ karışımı yaparak TEM, SEM, DSC, çekme testleri ile morfoloji ve yapı kaynaklı özellikleri incelemiştir. Deneylede, 90 phr yağ ile 100 phr SEBS karıştırılarak SEBS'in yağı emmesi sağlanmıştır. Sonra belli oranlarda PP ile 50/12D çift vidalı çekme makinesinde karışım hazırlanmıştır. Elde edilen granüller fışkırtma ile kalıplanarak test çubukları haline getirilmiştir. PP en fazla %55 oranında kullanıldığında, SEBS'in sürekli bir yapı gösterdiği belirlenmiştir. Çekme testleri sonucunda, PP oranı %20-40 aralığında iken iyi kauçuğumsu davranış gözlenmiştir.

DSC ile yapılan analizlerde, PP, SEBS, yağın erimiş karışımlarında; PP'nin çözünebildiği belirlenmiştir. Ancak EPM / PP karışımı ve EPM / Yağ / PP karışımında PP'nin çözünmediği gözlenmiştir (Ohlsson ve Törnell, 1996b). Yapılan bir sonraki çalışmada, PP / SEBS / yağ kullanılarak hazırlanan karışımlarda, yağ ve PP kullanımı ile akma hızının düştüğü görülmüştür. Özellikle karışım reolojisinin PP ile zengin bölge tarafından kontrol edildiği söylenebilmektedir. Yüksek kayma hızında, yüzeyde ince bir PP'ce zengin bölge oluştuğu belirlenmiştir. Yapılan çekme

testlerinde birleşme çizgisinin çekme dayanımı üzerinde bir etkisi olmadığı gözlenmiştir (Ohlsson ve Törnell, 1998).

Sengers ve diğ. (2004) PP / SEBS karışımı ve TPV'nin dinamik reolojisini; eriyiklerin doğrusal vizkoelastik özellikleri ile bileşimleri ve morfolojisi arasındaki uyumu elde etmek için çalışmıştır. PP / SEBS / Yağ karışımı ve EPDM / PP / Yağ karışımları iç karıştırıcı (banbury) ile 180°C'de 80 rpm'de hazırlanmıştır. Morfoloji TEM ile incelenmiştir. PP/SEBS karışımlarının sürekliliği, SEBS ve yağın 24 saat oda sıcaklığında seçici özütlemesi ile belirlenmiştir. Sürekliliğin derecesi, geri kazanılan SEBS oranı ile tespit edilmiştir. Parafinik yağ, her iki fazda da (PP ve elastomer) bulunduğu için, fazlardaki bulunma %'si hazırlanan ikili karışımlar (PP/yağ ve elastomer/yağ) ile belirlenmiştir.

Aynı koşullar altında hazırlanmış PP / SEBS karışımı ve TPV'nin morfoloji ve yapısı ile ilgili özelliklerinin karşılaştırılması için de çalışma yapılmıştır (Sengupta ve Noordermeer, 2004). 3 değişik SEBS/PP ve EPDM/PP oranındaki bileşimler, aynı yöne dönen çift vidalı çekme makinesi ve iç karıştırıcı (Brabender) ile hazırlanmıştır. Farklı mikroskopik yöntemler ile yapılan morfolojik karakterizasyon sonucunda, SEBS/PP/yağ karışımları için sürekli morfoloji ve TPV karışımları için damlacık-ortam morfolojisi tespit edilmiştir. Bunun sebebi, eriyikte kırılma veya geri gelme göstermeyen, kararlı ve uzamış SEBS yapılarının karışımda bulunmasıdır. Yüksek oranda PP içeren karışımlarda çekme makinesi kullanımı daha yüksek süreklilik derecesi sağlamıştır. Bunun sebebi, karışımların ekipmanda alıkonma süreleri arasındaki farktır.

SEBS/PP/yağ karışımlarının kopma uzaması TPV'lerinkinden önemli bir oranda yüksek çıkmıştır. Karışımlardaki PP fazının kristalinitesi incelenmiş ve kristalinitenin SEBS/PP/yağ karışımlarının hazırlanma sürecine bağlı olduğu; ancak gerilim-gerinim özelliklerini etkilemediği gözlenmiştir. SEBS fazının sürekliliğinin derecesini belirlemek için 1.5 gramlık SEBS karışımı oda sıcaklığında toluen içerisinde 24 saat tutulmuştur. Özütleme sonrası numune ağırlığı, numunede ilk başta yer alan özütlenebilir fazın miktarına bölünmüştür. Bu oran, SEBS fazının süreklilik derecesini vermektedir (Sengupta ve Noordermeer, 2004).

TPE'lerin orta bölgelerindeki çok küçük değişimlerin dahi mekanik özellikleri önemli ölçüde etkilediği gözlenmiştir. Oda sıcaklığındaki gerinim boşalması özelliği, orta

bölgesinde etilen bütülen oranı birden büyük olan TPE'lerde önemli ölçüde değişmektedir. Bu sistemler yüksek ısı oluşumu özelliği göstermektedir (Indukuri ve Lesser, 2005).

SBS termoplastik elastomer ortamlı ve oksijen etkisiyle işleme tabi tutulmuş kısa karbon elyaf dolgulu karmaların özellikleri de incelenmiştir. Oksidatif işleme tabi tutulmuş kısa karbon elyaf kullanımı sayesinde mekanik özelliklerde (Young modülü, çekme ve yırtılma dayanımı) iyileşme gözlenmiştir. SEM ile yapılan analizde, ticari elyaf dolgulu karmalarla kıyaslandığında daha güçlü etkileşim tespit edilmiştir (Ibarra ve Panos, 1997).

SEBS'in izotaktik (i-PP) ve sindiyotaktik polipropilen (s-PP) ile de karışımları hazırlanarak morfolojisi ve mekanik özellikleri hakkında çalışılmıştır. SEM ve TEM cihazları ile yapılan morfoloji incelemesi, SEBS ve PP arasında uyum olduğunu, ayrıca iki katmanlı hazırlanan numunelerde de SEBS'in PP fazı içerisine miseller oluşturarak yayıldığını göstermiştir. Bu durum, SEBS üçlü karışımlarda uyumlaştırıcı madde olarak kullanıldığında sakıncalı olabilir, çünkü SEBS'in arayüzeyde konumlanması beklenir. i-PP ve s-PP'ye SEBS eklenmesi modül ve akma dayanımı değerlerinde azalmaya neden olmaktadır. Ancak, darbe dayanımı ve kopma uzaması değerlerini iyileştirmektedir (Setz ve diğ., 1996).

Zucolotto ve diğ. (2004) tarafından SEBS ve iletken polimer ile değiştirilmiş karbon siyahı (CPMCB) katkısı, eriyik halinde iken karıştırılarak ısı olarak kararlı elastomerik karmalar elde edilmiştir. CPMCB katkısı, polianilin veya polipirolün karbon siyahı parçacıkları üzerinde depolanması ile elde edilen ısı olarak kararlı iletken bileşiktir. Bu katkının kullanımı, eriyik akışkanlığını karbon siyahı kadar çok azaltmadığı için daha üstündür. TGA analizleri 300°C kadar yüksek sıcaklıklarda dahi karmaların ısı olarak kararlı olduğu ve bozunmanın olmadığını göstermiştir.

Termotropik sıvı-kristalin polimer (TLCP) elyafı ile güçlendirilmiş TPE malzemenin anizotropik mekanik özellikleri, tek eksenli, şerit - çift eksenli ve eş çift eksenli çekme ölçümleri ile incelenmiştir. Örnekler çekme işlemi ile hazırlanmıştır. TLCP elyafın işleme sırasında TPE ortamı içerisinde tek eksenli yerleşerek yönlenmesi, karmalarda önemli mekanik anizotropiye neden olmuştur. Çift eksenli çekme deneyleri karmalardaki anizotropiyi açıkça göstermiştir: Akış yönüne paralel haldeki modül değeri, ters yöndekine kıyasla oldukça yüksektir (Saikrasun ve diğ., 2005).

SEBS – kil nanokarmaları, SEBS ve organokilin (montmorillonit) iç karıştırıcıda eriyik halinde karıştırılması ile hazırlanmıştır. Maleik anhidrit ile değiştirilmiş SEBS (SEBS-MA) uyumlaştırıcı olarak kullanılmıştır. Yapılan çekme ve dinamik mekanik testler ile kil dolgulu nanokarmaların mekanik özelliklerinde iyileşme gözlenmiştir. Kil dolgusu ile ısı bozunma sıcaklıklarında da artış olmuştur (Chang ve diğ., 2004).

Ganguly ve diğ. (2006) tarafından yapılan bir başka çalışmada, SEBS bazlı termoplastik elastomer – kil nanokarmaları 2 farklı yöntem, eriyik (çekme) ve çözelti işlemi ile hazırlanmıştır. Polimer – katmanlı silikat nanokarmaların yapı – özellik ilişkisi, XRD, FTIR, mekanik ve dinamik özellik analizi ile, morfoloji çalışmaları ise TEM ve AFM ile yapılmıştır. Kil dolgulu nanokarmaların mekanik özelliklerinde iyileşme ve 2 farklı üretim yöntemi arasında morfoloji farkları saptanmıştır.

Theunissen ve diğ. (2004) SEBS triblok jellerinin yapısal ve mekanik özelliklerinde, silika ve polimer kaplanmış silika parçacıklarının güçlendirici olarak etkilerini çalışmıştır. Kimyasal olarak değiştirilen farklı silikalar karşılaştırılarak jel ve dolgu arasındaki uyumluluk değerlendirilmiştir. Silika parçacıkları ve polistiren blokları arasındaki hidrofobik – hidrofilik etkileşimlerden dolayı, silika dolgusu, jelin kauçuğumsu ortamını güçlendirmektedir. Güçlendirici ile tüm jellerin dayanımında artış gözlenmiştir. Triblok kopolimer jele eklenen silika ile, vizkoelastik kauçuktan plastik akışkana ve plastik akışkandan vizkoelastik akışkana geçişler daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmiştir.

Termoplastik elastomerlerin tek vidalı çekme makinesinde akışını modelleyen bir çalışma yapılmıştır (Ghoreishy ve diğ., 2005).

SEBS blok kopolimerlerinin farklı polimerler ile karışımlarında oluşan sürekli morfolojiler incelenmiştir. Dikkati çeken nokta, PP / SEBS karışımlarının, düşük arayüzey gerilimi ve fiziksel çapraz bağlanmalardan dolayı, geniş bir bileşim aralığında, kararlı yapıda bir sürekli morfolojiye sahip olmasıdır. Germeye maruz kalan malzemelerin kopma ve geri dönme davranışı, faz boyutu, akma dayanımı ve arayüzey gerilimini de kapsayan etkenlerin karmaşık birleşimine bağlıdır. Dolayısıyla, sadece fiziksel çapraz bağlanmalar ile kararlı yapıda bir sürekli morfoloji garantilenmiş olmaz (Veenstra ve diğ., 1999).



## **4. MALZEME VE YÖNTEM**

### **4.1. Kullanılan Malzemeler**

Bu tez çalışmasında, termoplastik elastomer ana hammaddesi olarak Kraton firmasının (A.B.D.), stiren kauçuk oranı 13/87 olan Kraton G1657 kodlu SEBS malzemesi kullanılmıştır.

Polipropilen olarak ise, Borealis firmasına (Avusturya) ait HE125MO kodunda, 12 g/10 dak erime akış indeksi ve 0,908 g/cm<sup>3</sup> yoğunluğa sahip bir izotaktik homopolimer kullanılmıştır.

Karışımlarda, Petroyağ firmasının (Türkiye) WOP68 kodlu 68.2 cSt (40°C'de) akma hızı değerine sahip olan beyaz parafinik yağ kullanılmıştır.

Kalsitler (Kalsiyum karbonat, CaCO<sub>3</sub>), Omya Madencilik firmasından (Türkiye) 6.5, 11 ve 1.7 µm ortalama parçacık boyutlarına sahip olduğu söylenen, sırasıyla Omyacarb 3 Extra KA, 40 KP ve 1 KA kodları ile temin edilmiştir. Silika (çöktürülmüş amorf silika) ise Egesil firmasından (Türkiye) 155-195 m<sup>2</sup>/g yüzey alanına sahip BM30 kodu ile sağlanmıştır.

### **4.2. Karışım Reçeteleri**

Karışımlar çift vidalı çekme makinesi ile hazırlanmıştır. Öncelikle, SEBS, yağ ve PP'den oluşan ana karışımın belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, karışıma konulabilecek yağ miktarının saptanması için ön denemeler yapılmıştır. İşleme kısıtlarından dolayı karışım içerisine yağ miktarının %35'ten fazla konulamadığı belirlenmiştir. Dolayısıyla, karışımlarda yağ miktarı 35, 50 ve 65 phr (part per hundred rubber) olacak şekilde ayarlanmıştır. PP ise 20, 30 ve 40 phr olacak şekilde karışımlarda kullanılmıştır. Hazırlanan karışımlar ve numaraları Tablo 4.1'de verilmiştir.

Yapılan fiziksel ve mekanik testler sonucunda, ana karışım olarak 3 no'lu karışımın kullanılmasına karar verilmiştir (5. bölümde detaylı olarak anlatılmıştır). Daha sonra ana karışımın özelliklerine farklı dolgu çeşidi ve oranlarının etkilerini incelemek üzere karışımlar hazırlanmıştır. Karışımlarda dolgu miktarı 10, 20 ve 30 phr olacak şekilde ayarlanmıştır. Silika ve 3 farklı boyutta kalsit ile karışımlar hazırlanmıştır. Hazırlanan toplam 12 karışım, numaraları ve içerikleri Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Hazırlanan dolgusuz karışımlar, numaraları ve içerikleri

Bileşim No	SEBS	Yağ	PP	SEBS	Yağ	PP
	phr	phr	phr	%	%	%
Saf	100	0	0	100.00	0.00	0.00
0X	100	0	20	83.33	0.00	16.67
0Y	100	0	30	76.92	0.00	23.08
0Z	100	0	40	71.43	0.00	28.57
3	100	35	20	64.52	22.58	12.90
1	100	50	20	58.82	29.41	11.76
2	100	65	20	54.05	35.14	10.81
6	100	35	30	60.61	21.21	18.18
4	100	50	30	55.56	27.78	16.67
5	100	65	30	51.28	33.33	15.38
9	100	35	40	57.14	20.00	22.86
7	100	50	40	52.63	26.32	21.05
8	100	65	40	48.78	31.71	19.51

Tablo 4.2. Hazırlanan dolgulu karışımlar, numaraları ve içerikleri

Bileşim No	Dolgu çeşidi	SEBS	Yağ	PP	Dolgu	SEBS	Yağ	PP	Dolgu
		p/hr	p/hr	p/hr	p/hr	%	%	%	%
11	3 Extra KA	100	35	20	10	60.61	21.21	12.12	6.06
12	3 Extra KA	100	35	20	20	57.14	20.00	11.43	11.43
13	3 Extra KA	100	35	20	30	54.05	18.92	10.81	16.22
14	40 KP	100	35	20	10	60.61	21.21	12.12	6.06
15	40 KP	100	35	20	20	57.14	20.00	11.43	11.43
16	40 KP	100	35	20	30	54.05	18.92	10.81	16.22
17	1 KA	100	35	20	10	60.61	21.21	12.12	6.06
18	1 KA	100	35	20	20	57.14	20.00	11.43	11.43
19	1 KA	100	35	20	30	54.05	18.92	10.81	16.22
20	BM30	100	35	20	10	60.61	21.21	12.12	6.06
21	BM30	100	35	20	20	57.14	20.00	11.43	11.43
22	BM30	100	35	20	30	54.05	18.92	10.81	16.22

### 4.3. Çift Vidalı Çekme Makinesi ile Karışım Hazırlama İşlemi

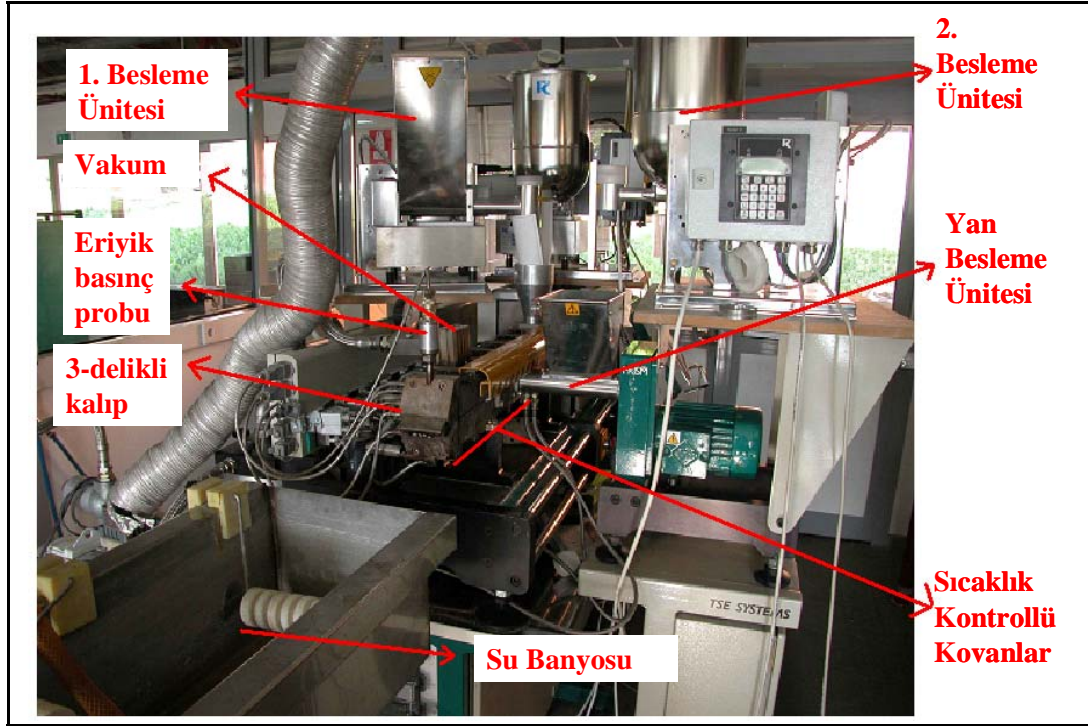
#### 4.3.1. Çekme makinesi

Bu çalışmada, vida çapı 24 mm ve L/D (sonsuz vida uzunluğu / vida çapı) oranı 28:1 olan, PRISM TSE24 IIC kodlu, aynı yöne dönen çift vidalı çekme makinesi kullanılmıştır. PRISM TSE24 IIC marka çekme makinesinin özellikleri Tablo 4.3'de verilmiştir.

Tablo 4.3. Çekme makinesinin (PRISM TSE24 IIC) özellikleri

Özellik	Birim	PRISM TSE24
Vida çapı	mm	24
Azami vida hızı	rpm	1000
L/D (sonsuz vida uzunluğu / vida çapı)	-	28:1
Kanal derinliği	mm	5.15
Azami güç	kW	9
Azami tork / Boş hacim	Nm/cm <sup>3</sup>	0.16

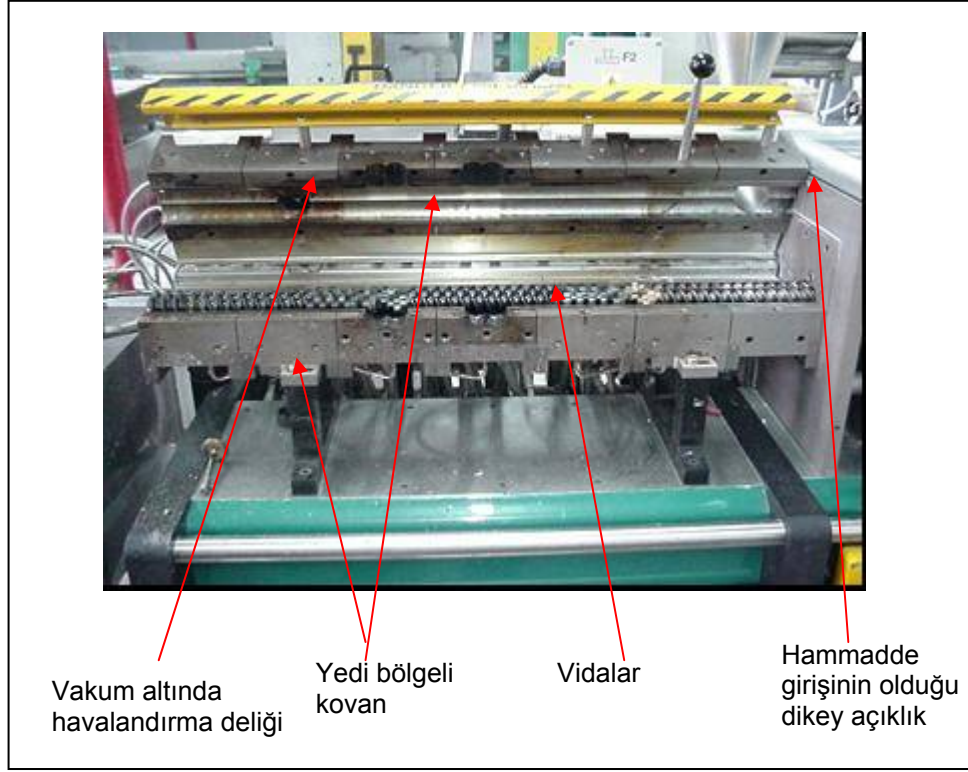
Çekme makinesi ve bölümleri Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Prism çift vidalı çekme makinesi ve bölümleri (Oral, 2005)

Çekme makinesi, Şekil 4.1'de de gösterildiği gibi, K-Tron firmasına ait iki adet ağırlık kontrollü besleyici, Brabender firmasına ait bir adet yan besleyici, Edwards firmasına ait gaz emilmesini sağlayan döner vakum pompası, su banyosu ve bir kesici ile donatılmıştır. Bu çalışma sırasında ağırlık kontrollü besleyicilerden birisine bağlanan sıvı pompası sayesinde yağ beslemesi yapılmıştır. Her üretimden önce ağırlık kontrollü besleyiciler kalibre edilmiştir.

Şekil 4.2'de gösterildiği gibi, kovan ortasından ikiye ayrılarak kolayca vida çıkartılabilmekte ve temizlenebilmektedir. Yedi adet kovan bölümü bulunmaktadır. Elektriksel dirençler ve su soğutma kanalları, istenilen sıcaklıklara ayarlamayı sağlayan ve her kovana bağlanan ısı düzenleyiciler ile kontrol edilmektedir. Eriyik sıcaklığının ölçümü için 3., 5. ve 7. kovan bölgesinin iç yüzeyine sıcaklık ölçerler monte edilmiştir. 1 numaralı kovan bölgesi ham malzeme girişi için tasarlanmıştır. Bu kısımda, kovan bölgesinin üzerinde büyük bir dikey giriş bulunmakta ve bu girişte ters bir koni ile granül halindeki malzemelerin etrafa sıçramadan makineye beslenmesi sağlanmaktadır. Bu bölge ham malzeme girişi için soğutulmaktadır. Gaz çıkışı 6. kovan bölgesinde vakum pompası sayesinde sağlanmaktadır.



Şekil 4.2. Prism çift vidalı çekme makinesi kovan ve vidaları (Kansu, 2005)

3 mm çapındaki üç tane deliğe sahip bir kalıp, çekme makinesinin ön tarafına oturtulmuştur. Vidaların hareketlerinden meydana gelen eriyik basıncını ölçmek için kullanılan bir basınç algılayıcısı ön kalıba yerleştirilmiştir. Karıştırılan malzeme, en uçtaki 3 delikli kalıptan fitiller halinde çıktıktan sonra katılaşması ve soğuması için su banyosuna girmektedir. Katılaştıran fitiller, granül elde etme ünitesi (Şekil 4.3) ile küçük topaklar (granül) halinde parçalanmaktadır (Ersoy, 2003).

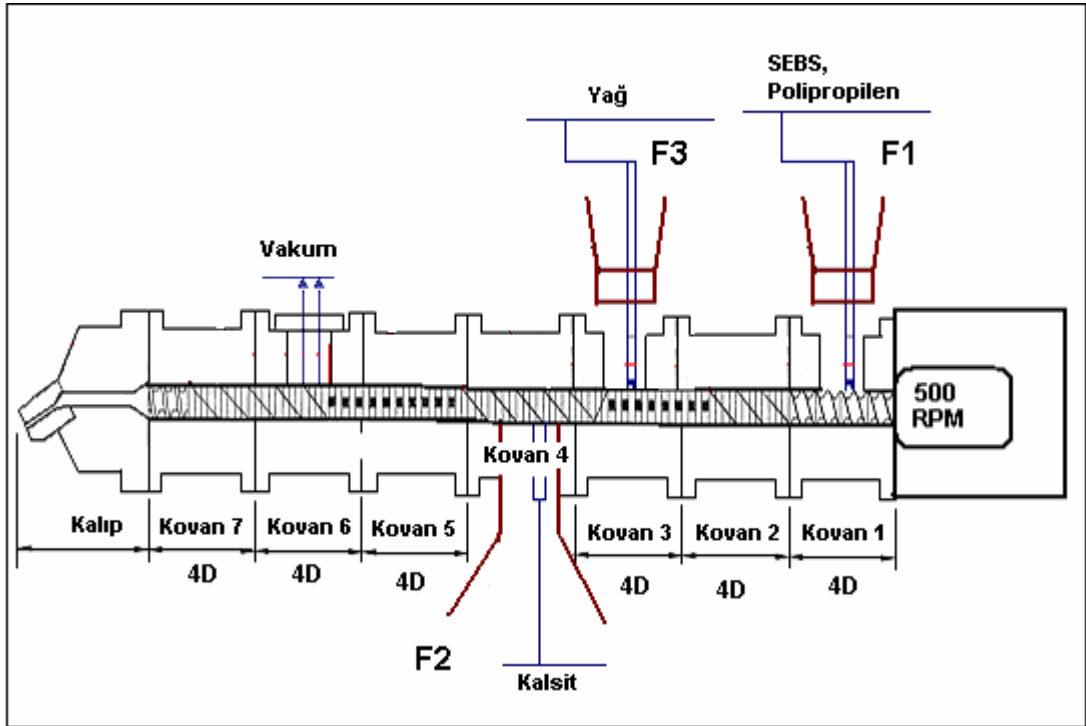


Şekil 4.3. Prism granül elde etme ünitesi

#### 4.3.2. Karışım Hazırlamada Uygulanan İşlem Sırası

SEBS ve PP ile istenen oranda hazırlanan kuru karışım ilk besleyiciye konularak bir numaralı kovana beslenmiştir. Yağ ise, ağırlık kontrollü besleyicilerden birisine bağlanan sıvı pompası sayesinde, 3 numaralı kovana beslenmiştir. Kalsit ise 4. kovan bölgesine bir yan besleyici ile ilave edilmiştir. Aynı kovandan silikanın beslenmesi sırasında, girişte tıkanma problemi ile karşılaşıldığından, ilk besleyici ile birlikte 1. kovan bölgesinden silika da beslenmiştir. Çekme makinesinin açık şekli ve besleyicilerin genel konumu Şekil 4.4'de verilmiştir.

Öncelikle, SEBS, PP ve yağdan oluşan dolgunsuz karışımlar üretilmiştir. Bunlara yapılan testler sonucunda seçilen bir karışım ile dolgulu karışımlar hazırlanmıştır. Dolgulu ve dolgunsuz karışımların hazırlanması sırasında kullanılan kovan sıcaklıkları ve üretim hızları Tablo 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.4. Çekme makinesinin açık şekli ve besleyicilerin genel konumu

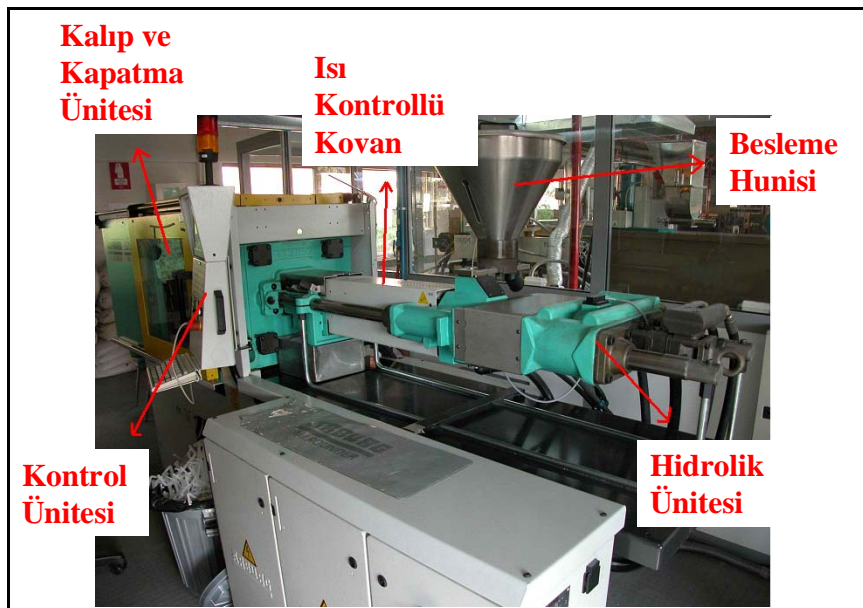
Karışımlar, 500 rpm vida dönüş hızı ile üretilmiştir. İşleme yöntemi ve değişkenlerinin TPE malzemenin özelliklerini etkilediği bilindiğinden (Sengupta ve Noordermeer, 2004), karışımların hazırlanması sırasında tüm işleme değişkenleri sabit tutulmuştur.

Tablo 4.4. Karışımların hazırlanmasında kullanılan kovan sıcaklıkları ve üretim hızları

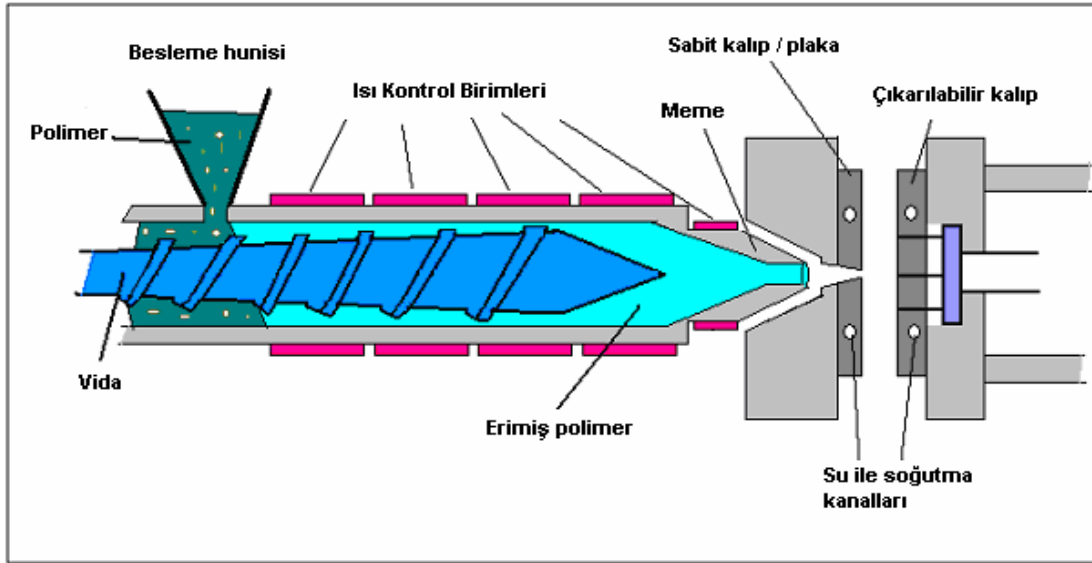
Üretilen karışımlar	Kalıp °C	Kovan 7 °C	Kovan 6 °C	Kovan 5 °C	Kovan 4 °C	Kovan 3 °C	Kovan 2 °C	Kovan 1 °C	Üretim Hızı kg/saat
Dolgunsuz karışımlar	165	170	180	180	180	175	170	70	8
Dolgulu karışımlar	185	175	180	180	180	175	170	70	14

#### 4.4. Örnek Hazırlama

Fışkırtma ile kalıplama, termoplastik malzemelerin sıcaklıkla yumuşaması ve soğutuldukları zaman sertleşme yeteneklerini esas almaktadır. Malzeme (granül halinde) ısıtılmış kovanın sonunda bulunan bir besleme hunisi ile beslenmektedir. Kovan içerisine alınan malzeme ısıtmakta ve yumuşamaya başlamaktadır. Vidanın dönme hareketi ve kovan ısıtıcılarının enerjisi ile malzeme tamamen erimektedir. Eriyen malzeme, kovanın diğer ucundaki soğuk kapalı kalıba bir meme yardımı ile basınç altında doldurulmaktadır. Kalıp içerisinde bitmiş ürün sertleşmekte ve kalıp açıldıktan sonra iticiler yardımı ile kalıp dışına itilmektedir. Fışkırtma ile kalıplama makinesi 3 ana bölümden oluşmaktadır: kalıp, kapatma ünitesi ve fışkırtma ünitesi. Şekil 4.5 ve 4.6'da fışkırtma ile kalıplama makinesi ve bölümleri gösterilmiştir.

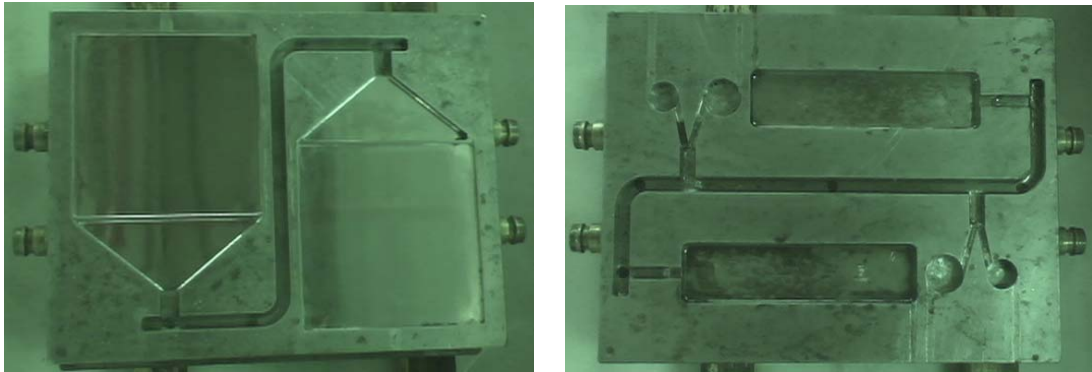


Şekil 4.5. Fışkırtma ile kalıplama makinesi ve bölümleri



Şekil 4.6. Fıskırtma ile kalıplama makinesi ve bölümlerinin açık gösterimi

Arburg firmasına ait, azami sıkıştırma kapasitesi 50 ton olan, Allrounder 320C markalı fıskırtma ile kalıplama makinesi kullanılmıştır. 2 mm ve 6 mm kalınlığında test plakası elde etmek için kullanılan fıskırtma kalıpları Şekil 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.7. Fıskırtma kalıpları

Tüm karışımlar için kullanılan fıskırtma ile kalıplama değişkenleri aynı tutulmuş ve Tablo 4.5'de verilmiştir.



Tablo 4.5. Fıskırtma ile kalıplamada kullanılan değişkenler

Fıskırtma ile kalıplama işleminde kullanılan değişkenler		2 mm plaka kalıbı		6 mm plaka kalıbı	
		Hız (cm <sup>3</sup> /s)	Basınç (bar)	Hız (cm <sup>3</sup> /s)	Basınç (bar)
Fıskırtma	1. aşama	100	800	120	900
	2. aşama	100	800	120	950
	3. aşama	100	800	125	900
		Süre (s)	Basınç (bar)	Süre (s)	Basınç (bar)
Ütüleme	1. aşama	0.2	750	0.2	850
	2. aşama	5	750	4	750
	3. aşama	2	650	3	700
Mal alma miktarı (cm <sup>3</sup> )		60		68	
Vida Dönüş hızı (m/dak)		20		20	
Geri basınç (bar)		1		4	
Isıtıcı sıcaklıkları (°C)		215		210	
		215		215	
		225		218	
		230		220	
		235		230	
Kalıp sıcaklığı (°C)		40		50	
Toplam çevrim süresi (s)		100		130	

## 4.5. Uygulanan Testler

### 4.5.1. Üretim kontrolünün yapılması

Aşağıda anlatılan deneyler yapılarak, çekme makinesi ile üretilen karışımlara, hangi oranlarda yağ, dolgu ve polimer yüklemesinin yapıldığı saptanmıştır.

#### 4.5.1.1. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz (TGA), kontrollü bir atmosferde sıcaklık değişimlerine maruz bırakılan numunelerdeki ağırlık değişimlerini ölçmektedir. Analiz için, TA Instruments firmasına ait Q200 kodlu TGA cihazı kullanılmıştır.

Karışımlardan 2-5 mg numuneler alınarak, 30°C'den 600°C'ye kadar 10°C/dak hız ile ısıtılmıştır. Deney sırasında ortama 50 ml/dak hız ile azot gazı beslenmiştir.

TGA ile yapılan analizler sonucunda, hazırlanan karışımların içerisinde yer alan yağ ve inorganik dolgu (kalsit veya silika) miktarı belirlenmiş, dolayısıyla işleme kontrolü yapılmıştır. Bu sayede, karışımlara istenen miktarda yağ, dolgu ve polimer yüklemesinin yapıp yapılmadığı saptanmıştır.

#### 4.5.1.2. Kül testi

ISO 3451-A, DIN 53 586, ASTM D 1278'e göre yapılmıştır. Polimer malzemelerin içerdiği inorganik dolgu miktarının saptanması amacıyla uygulanmaktadır. Buna göre, inorganik dolgu miktarı belirlenmek istenen numuneler, seramik krozelere konularak 600°C'de yakılmış ve alevsiz olarak yanarak uzaklaşan polimerden arta kalan külün ağırlığı ölçülerek inorganik dolgunun ağırlıkça yüzdesi belirlenmiştir. Malzemenin içerisindeki kül miktarı veya inorganik dolgu miktarı aşağıdaki gibi hesaplanmıştır:

$$\text{Kül (\%)} = (M_2 - M_1)/M_e * 100 \quad (4.2)$$

$M_e$  : Numune ağırlığı (test öncesi)

$M_1$  : Kroze ağırlığı (test öncesi)

$M_2$  : Kroze + numune ağırlığı (test sonrası)

Testte, Heraeus firmasına ait kül fırını kullanılmıştır. Bu test ile, hazırlanan dolgu karışımların içerisindeki dolgu miktarı saptanarak, işleme kontrolü yapılmıştır. Bu sayede, karışımlara istenen miktarda dolgu yüklemesinin yapılıp yapılmadığı saptanmıştır.

#### 4.5.2. Mekanik ve fiziksel özelliklerin ölçümü

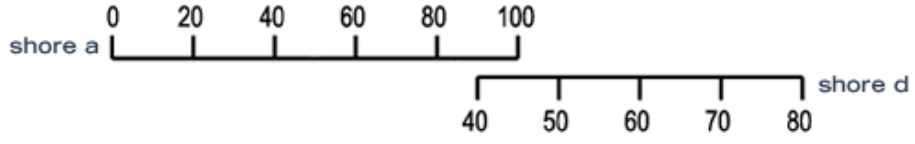
##### 4.5.2.1. Sertlik testi

DIN 53505 / ISO 868 / ASTM D 2240'a göre yapılmıştır. Sertlik, malzemeye özgü bir değerdir. Yumuşak malzemeler için Shore A, daha sert malzemeler için Shore D ölçeği kullanılmaktadır (Tablo 4.6). Sertlik ölçüm cihazının, basınç uygulanan kısma bağlı olan, ince uçlu (konik) bir ayağı bulunmaktadır. Bu ayak, temeli tamamen yüzeye değecek şekilde bastırıldığında göstergede okunan değer (batma miktarı veya buna denk gelen değer), sertlik olarak alınmaktadır. Sertlik ölçümü için Frank marka cihaz kullanılmıştır.

Tablo 4.6. Sertlik ölçümü (Shore A ve D)

Sertlik	Kullanım Yeri	Uç şekli
Shore A	Yumuşak Malzemeler	
Shore D	Daha sert malzemeler	

Shore A ve Shore D sertlik birimleri ve birbirlerine göre konumu Şekil 4.8'de gösterilmiştir.



Şekil 4.8. Shore A ve Shore D sertlik birimleri

Birbirinden en az 5 mm uzaklıkta olan 9 farklı noktadan ölçüm alınmıştır. Numunenin sertlik değeri bu ölçümlerin ortalaması olarak hesaplanmıştır.

#### 4.5.2.2. Yoğunluk testi

Bu deney, TS 1310 / ASTM D 792-86 / ISO 1183 / BS 2782 (620A-620D) / DIN 53 479'a göre yapılmıştır. Malzemelerin tanınmasına olanak veren, malzemeye özgü değerlerden biridir.

Numune önce hassas terazide tartılmış, sonra su içinde tartılarak Arşimet yasasına göre suyun kaldırma kuvvetinden faydalanarak hacmi tayin edilmiş ve birbirine bölünerek yoğunluğu bulunmuştur. Deneyde, en az 2.5 gr. ağırlığında numune parçaları kullanılmıştır. Numuneler laboratuvar ortamında (23±2°C) 3 saat şartlandırılmıştır. Ölçüm esnasında saf suyun sıcaklığı 20±1°C olarak sağlanmıştır.

$$\text{Yoğunluk} = d_{su} * A / (A - B) \quad (4.1)$$

$d_{su}$  : Suyun yoğunluğu

A : Numunenin havadaki ağırlığı

B : Numunenin sudaki ağırlığı

Yoğunluk ölçümü için, ağırlığı en az 2.5 g olan numuneler kesilerek 0.0001 g duyarlılıktaki Mettler AE200 marka terazi le tartılmıştır.

#### 4.5.2.3. Çekme özelliklerinin belirlenmesi

Çekme testi, DIN 53 504 / ASTM D 412'ye göre yapılmıştır. Bu test, 2.5 kN yük hücresi ile işleyen Zwick Z020 marka çekme cihazında yapılmıştır (Şekil 4.9).

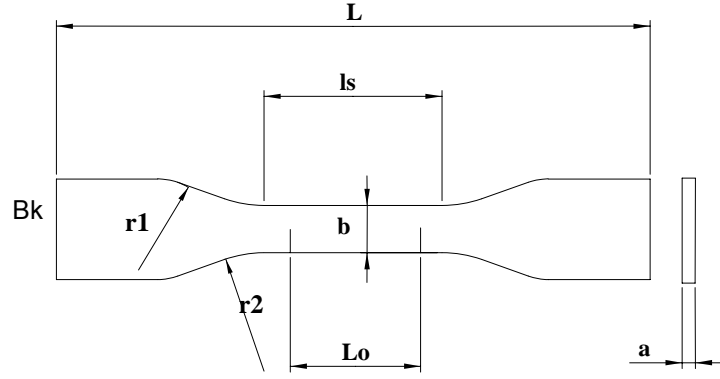


Şekil 4.9. Zwick marka çekme cihazı

Test numuneleri DIN 53504'te S2 olarak açıklanan numunelerdir ve fişkırtma ile şekillendirilmiş 2 mm kalınlığındaki plakalardan kesilmiştir. Numune boyutları ve şekli sırasıyla Tablo 4.7 ve Şekil 4.10'da verilmiştir.

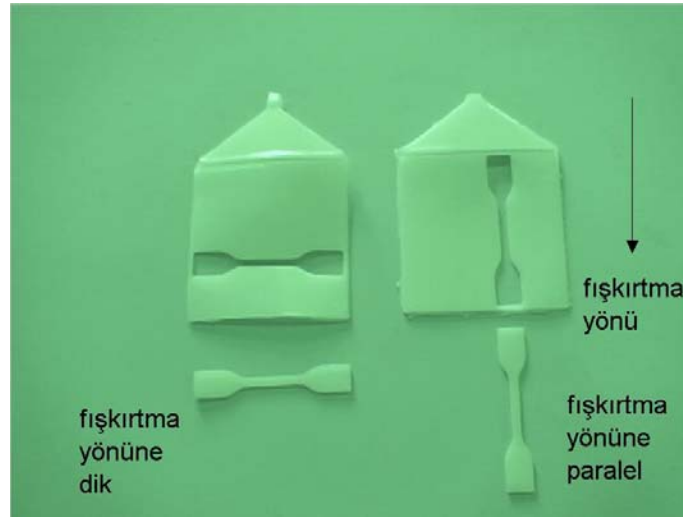
Tablo 4.7. Çekme testi numunelerinin boyutları

Tip	S1	S2	S3	S3A
L	115	75	35	50
Bk	25	12.5	6	8.5
LS	33	25	12	15
B	6	4	2	4
R1	25	12.5	2.2	0
R2	14	8	2.2	10
Ar	1.5 – 3.0	1.5 – 3.0	0.6 – 1.5	1.0 – 3.0
A	2.0	2.0	2.0	2.0
Lo	25	20	10	10



Şekil 4.10. Çekme testi numunelerinin şekli

Bu tezde yapılan çekme testleri için, fişkırtma yönüne dik ve paralel yönde kesilen numuneler ile deneyler yapılmıştır (Şekil 4.11). Her bir örnek için 5 adet numune ile çekme testi tekrar edilmiştir.



Şekil 4.11. Fişkırtma yönüne dik ve paralel yönde kesilen çekme testi numuneleri

Deneyler genel olarak  $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 'de yapılmış ve numuneler bu sıcaklıkta en az 24 saat bekletilmiştir. Deneyde çekme hızı olarak Tip S2 için 200 mm/dak kullanılmıştır. Çekme testi öncesinde, boyutsal ölçüm yapılmıştır. Hazırlanan numunelerin kalınlığı ve eni 3 noktadan lastik kumpası ile ölçülerek ortalaması alınmıştır. Sonrasında, hazırlanan numuneler ile çekme testi yapılmıştır.

Çekme dayanımı (gerilimi), örneğin ilk kesitindeki birim alanına herhangi bir anda düşen yük miktarıdır. Uzama yüzdesi ile birlikte kayıt edilmiş ve ilk uzunluk alınarak

hesaplama yapılmıştır. Deney sonucunda elde edilen çekme dayanımı ve kopma uzaması değerleri cihaz tarafından aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$G = P_{\max} / S \quad (4.3)$$

G : Çekme Dayanımı (N/mm<sup>2</sup>; MPa)

P<sub>max</sub> : Ölçülen max. kuvvet (N)

S : Başlangıç kesiti (mm<sup>2</sup>)

$$E = [ (L_2 - L_1) / L_1 ] \times 100 \quad (4.4)$$

E : Kopma uzaması (%)

L<sub>1</sub> : Ölçme Boyu (mm)

L<sub>2</sub> : Kopma anındaki ölçü uzunluğu (mm)

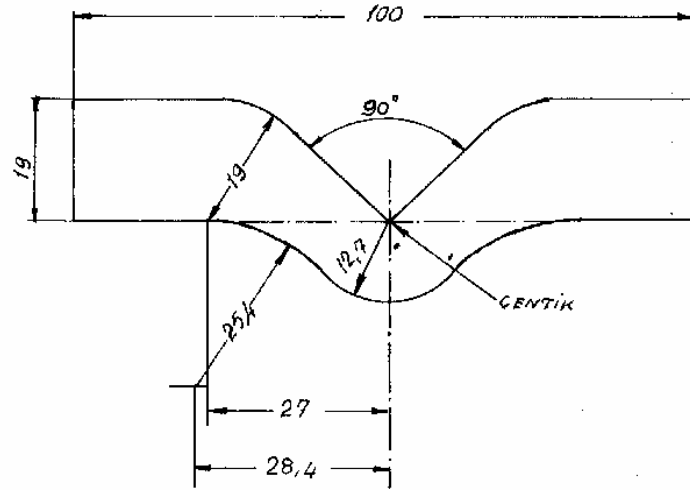
#### 4.5.2.4. Yırtılma testi

Yırtılma testi, DIN 53 507'ye göre yapılmıştır. Lastik parçaların yırtılmaya maruz kaldığında gösterecekleri dayanımlarının tespiti amacıyla yapılmaktadır.

Deney numunesi kalınlığı 3 yerinden ölçülüp ortalaması alınmıştır. Orta kısımdaki çentik derinliği 1 mm ± 0.05 mm olmalıdır (Şekil 4.12). Numune, çekme makinesinin çenelerine alttan ve üstten 20-25 mm'lik kısımlardan bağlanmıştır. Çekme hızı 500 mm/dak'dır.

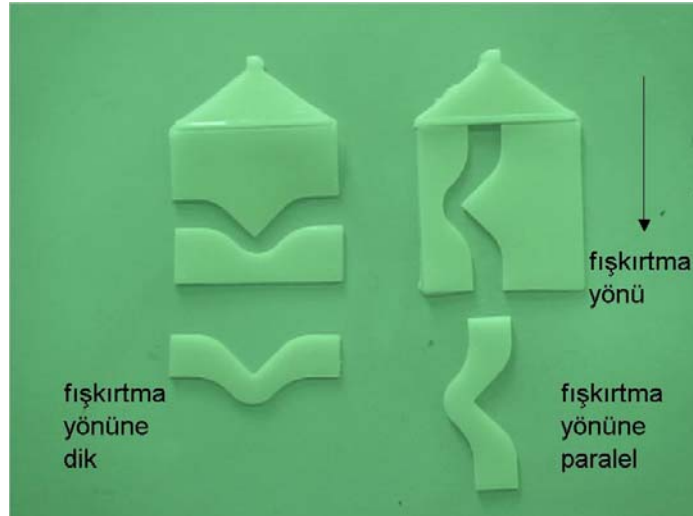
Deney numunesi boyutları şu şekildedir:

Numune kalınlığı	2.0 +/- 0.2 mm
Numune boyu	100 mm
Numune genişliği	15 mm
Kesilmiş kısmın derinliği	30 mm
Çekme hızı	500 mm / dak.



Şekil 4.12. Yırtılma testi numunesinin şekli

Plaka halindeki numuneden fişkırtma yönüne dik ve paralel yönde 3'er adet deney parçası kesilmiştir (Şekil 4.13).



Şekil 4.13. Fişkırtma yönüne dik ve paralel yönde kesilen yırtılma testi numuneleri

#### 4.5.2.5. Basınç altında kalıcı şekil değişikliği testi

Basınç altında kalıcı şekil değişikliği testi, DIN 53 517'ye göre yapılmıştır. Belirli oranda sıkıştırılarak 22, 72 saat veya daha fazla uzun süreyle öngörülen sıcaklıkta tutulan numune parçasında, gerilim kaldırıldıktan belirli bir süre sonra tespit edilen kalıcı şekil değişikliği, "baskı altında kalıcı şekil değişikliği" olarak ifade edilmiştir.



Kullanılan mevcut sistemde karşılaştırıcı ile ayarlanabilen aletler kullanılmıştır (Şekil 4.14). Levha halinde olan numune parçalardan çıkarılan  $13\pm 0.5$  mm çapında ve 6.3 mm yüksekliğinde silindirik parçalar kullanılmıştır.



Şekil 4.14. Basınç altında kalıcı şekil değişikliği testi aleti

Numuneler deneyden önce en az  $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'da 3 saat şartlandırılmıştır. Numune yüksekliğinin ölçümü 0.01 mm duyarlılıkta yapılmıştır. Numune ölçme çeneleri yüzeyi 10 mm çaplı olmalı ve  $0.5\pm 0.05$  N'luk kuvvetle numune yüzeyine basmalıdır.

Numuneler deneye başlamadan önce ölçülmüştür ( $h_0$ ). Kullanılacak aletin karşılaştırıcı saati yardımı ile önce sıfır ayarı yapılmıştır. Daha sonra aletin sıkıştırma yüksekliği ayarlanmıştır ( $h_1$ ). Deney numuneleri konularak, alet üst kısımdaki somunların sıkıştırılması ile kapatılmıştır. Sıkıştırılan numuneler istenilen sıcaklıkta belirlenen sürede bekletilmiştir. Sürenin sonunda mümkün olduğunca çabuk bir şekilde alet gevşetilerek numuneler çıkarılmıştır. Numuneler ısıyı az ileten bir taban üzerine konulmuştur. Gerilimin kaldırılmasından  $30\pm 3$  dakika sonra yükseklik ölçülmüştür ( $h_2$ ). Ölçme ortam sıcaklığında yapılmıştır. Basınç altında kalıcı şekil değişikliği şu formüle göre hesaplanmıştır:

$$\text{Basınç altında kalıcı şekil değişikliği \%} = (h_0 - h_2) / (h_0 - h_1) \times 100 \quad (4.5)$$

$h_0$  : Numunenin başlangıç yüksekliği (mm)

$h_1$  : Sıkıştırılmış haldeki numune yüksekliği (mm)

$h_2$  : Numunenin son yüksekliği (mm)

Baskı altında kalıcı şekil değişikliği deneyi, 24°C'de 22 saat ve %25 sıkıştırma oranı ile yapılmıştır. Her bir deney sonucu için 2 adet alet ile toplam 6 adet numune kullanılarak deney yapılmış, sonuçların ortalaması alınmıştır.

#### 4.5.2.6. Aşınma testi

Aşınma testi, DIN 53 516'ya göre yapılmıştır. Malzemenin standart aşınma test cihazında, standart örneğe oranla aşınma miktarını tanımlamak için yapılan bir deneydir. Aşınma, aşındırıcı silindirik yüzey üzerinde belirli tur (42 tur) dönerek aşınmaya maruz bırakılan örneğin, hacim azalması cinsinden değeridir. Aşınma şu formüle göre hesaplanmıştır:

$$dV = 2 \times [(M_1 - M_2) / d] \times C_{fk} \times 1000 \quad (4.6)$$

$$C_{fk} = 200 / S_1 - S_2 \quad (4.7)$$

dV : Aşınma oranı, mm<sup>3</sup>

S<sub>1</sub> : Standart numunenin başlangıç ağırlığı, g

S<sub>2</sub> : Standart numunenin son ağırlığı, g

M<sub>1</sub> : Numunenin başlangıç ağırlığı, g

M<sub>2</sub> : Numunenin son ağırlığı, g

d : Numunenin yoğunluğu, g/cm<sup>3</sup>

C<sub>fk</sub> : Düzeltme faktörü

Aşınma deneyi öncesinde numune hazırlama ve ağırlık ölçümü aşamaları gerçekleştirilmiştir. Test için 17 mm çapında ve 6-8 mm kalınlığında diskler kullanılmıştır. Disklerin ağırlığı hassas terazi ile ölçülmüştür.

Bu test, Coesfeld Materialtest D4600 marka aşınma cihazında yapılmıştır (Şekil 4.15).



Şekil 4.15. Aşınma cihazı (Coesfeld Materialtest D4600)

#### 4.5.2.7. Işık geçirgenliği ve bulanıklık testi

Işık geçirgenliği (transmittance), bulanıklık (haze) ölçümü BYK-Gardner Haze-Gard plus cihazı ile yapılmıştır. Haze-Gard plus cihazı cam, ambalaj malzemesi, film, plastik parçaların ve diğer saydam malzemelerin optik özelliklerini ölçmek için tasarlanmış bir cihazdır (Şekil 4.16). Gardner Haze-Gard plus cihazı ASTM D –1003 ve ASTM D-1004 standartlarına uygundur.



Şekil 4.16. Işık geçirgenliği ve bulanıklık test cihazı (BYK-Gardner Haze-Gard plus)

Numune yüzeyi dik olarak aydınlatılmış ve geçirilen ışık fotoelektriksel olarak ve tümleşik (entegre) ölçüm küresi yardımıyla ölçülmüştür. Ölçülen iki değişken, toplam ışık geçirgenliği ve bulanıklık ile numunenin optik özellikleri belirlenmiştir. Bulanıklık, ışığın saydam bir malzeme içerisinden geçerken saçılımından kaynaklanmakta ve zayıf görüş netliği veya parıltıya neden olmaktadır. Geçirgenlik ise numuneden geçen ışık oranını ifade etmektedir. Her iki değişken de % cinsinden ifade edilmektedir.

#### **4.5.3. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi**

DSC, örnek ısıtılırken, soğutulurken ya da sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan yada salıverilen enerji miktarını ölçmektedir. Bu teknikte, kıyaslama maddesi ile örnekten gelen yada uzaklaşan ısı farkı sıcaklığa veya zamana bağlı olarak gösterilmektedir. Eğer örnek ile kıyaslama maddesi arasında bir sıcaklık farkı saptanırsa, sıcaklığı aynı tutmak için örneğe verilen enerji (güç) miktarı değiştirilmektedir. Bu sayede örnekteki faz değişimi sırasındaki ısı aktarımı miktarı saptanabilmektedir.

Analizlerde, TA Instruments firmasına ait, Q500 kodlu DSC cihazı kullanılmıştır. Bu cihazda artan ısıyla malzeme yapısında oluşan erime ve azalan ısıyla oluşan kristallenme gibi değişimler saptanmıştır.

Karışımlardan 2-5 mg numuneler alınarak, 30°C'den 200°C'ye kadar 10°C/dak hız ile ısıtılmıştır. Daha sonra sıcaklık tekrar 60°C'ye kadar, 1°C/dak hız ile düşürülmüştür. Deney sırasında ortama 50 ml/dak hız ile azot gazı beslenmiştir.

#### **4.5.4. Morfoloji incelemesi**

Karışımlar JSM-6400 Model Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Fıskırtma ile kalıplanarak hazırlanmış 2 mm kalınlığındaki test plakaları sıvı azot içine daldırılıp 2 saat bekletildikten sonra ani darbe hareketi ile kırılmıştır. Elektriksel olarak iletken hale getirebilmek için, kırılan yüzeyler altın ile kaplanmış, daha sonra SEM ile incelenmiştir. Bunun yanısıra, çekme ve yırtılma deneyinden çıkan numunelerin kopma yüzeyleri de kaplanarak incelenmiştir.

## **5. BULGULAR VE TARTIŞMA**

Çekme makinesi ile üretilen karışımlar ile fişkirtma ile kalıplama yöntemi kullanılarak test numuneleri hazırlanmıştır. Hazırlanan numuneler ile malzemelerin fiziksel, mekanik, ısıl ve morfolojik özellikleri incelenmiştir.

Bu tez çalışmasında öncelikle, SEBS, yağ ve PP'den oluşan (dolgusuz) karışımlar üretilmiş, testleri yapılarak bu karışımlar arasından en uygun özellikli olanı seçilmiştir. Daha sonra, seçilen ana karışımın özelliklerine, farklı dolgu çeşidi ve oranlarının etkilerini incelemek üzere karışımlar (dolgulu karışımlar) hazırlanmış ve test edilmiştir.

Aşağıda verilen ilk bölümde üretim kontrolüne yapılan deneylerin sonuçları, ikinci bölümde dolgusuz karışımların test sonuçları, üçüncü bölümde ise dolgulu karışımların test sonuçları ve yapılan yorumlar yer almaktadır.

### **5.1. Üretim Kontrolü Sonuçları**

Aşağıda anlatılan deneyler yapılarak, çekme makinesi ile üretilen karışımlara, hangi oranlarda yağ, dolgu ve polimer yüklemesinin yapıldığı saptanmıştır.

#### **5.1.1. Termogravimetrik analiz (TGA)**

TGA cihazı ile, hazırlanan karışımların içerisinde yer alan yağ ve inorganik dolgu (kalsit veya silika) miktarı belirlenmiş, dolayısıyla üretim kontrolü yapılmıştır.

Deney sonucunda elde edilen bazı TGA eğrileri EK C'de verilmiştir. TGA eğrilerine göre, 120°C'ye kadar uçucular ve nem çıkmaktadır. 120 – 400°C arasında yağın bozunumu, 350 – 475°C arasında SEBS'in bozunumu ve 300 – 475°C arasında PP'nin bozunumu gerçekleşmektedir.

Dolgusuz karışımların test sonuçları Tablo 5.1’de, dolgulu karışımların test sonuçları Tablo 5.2’de özetlenmiştir.

Tablo 5.1. Dolgusuz karışımların karışım reçeteleri ve TGA testleri sonuçları

Karışım No	Karışım Reçeteleri		TGA Sonuçları		
	SEBS + PP	Yağ	SEBS + PP	Yağ	Nem ve uçucular
	%	%	%	%	%
<b>SEBS</b>	100.00	0	100	0	0.037
<b>Yağ</b>	0	100	0	99.87	0.126
<b>0X</b>	100.00	0	100	0	0.004
<b>0Y</b>	100.00	0	100	0	0.098
<b>0Z</b>	100.00	0	100	0	0.043
<b>3</b>	77.42	22.58	76.90	22.96	0.075
<b>1</b>	70.59	29.41	71.03	28.94	0.064
<b>2</b>	64.86	35.14	65.41	34.50	0.075
<b>6</b>	78.79	21.21	77.29	22.57	0.052
<b>4</b>	72.22	27.78	71.15	28.59	0.115
<b>5</b>	66.67	33.33	63.46	36.02	0.208
<b>9</b>	80.00	20.00	77.82	22.09	0.089
<b>7</b>	73.68	26.32	74.50	25.46	0.248
<b>8</b>	68.29	31.71	66.58	33.43	0.024

Sonuçlar incelendiğinde, küçük sapmalar dışında malzeme yüklemelerinin başarı ile gerçekleştirildiği görülmüştür.

### 5.1.2. Kül testi

Çekme makinesi ile ağırlık kontrollü besleyiciler kullanılarak istenilen oranlarda yüklenebilen her bir karışımından, üretim süreci boyunca, 3 farklı aşamada (üretim başı, ortası ve sonu) test numuneleri alınmıştır. Kül testi yapılarak dolgu maddelerinin hangi oranlarda yüklendiği tespit edilmiştir. Her bir karışım için elde edilen sonuçların ortalaması alınarak Tablo 5.2’de verilmiştir.

Tablo 5.2. Dolgulu karışımların karışım reçeteleri, TGA ve kül testleri sonuçları

Karışım No	Karışım Reçeteleri			Kül Sonucu	TGA Sonuçları			
	SEBS + PP	Yağ	Dolgu	Dolgu	SEBS + PP	Yağ	Dolgu	Nem ve uçucular
	%	%	%	%	%	%	%	%
11	72.73	21.21	6.06	5.98	71.23	22.84	5.96	0.123
12	68.57	20	11.43	12.38	67.98	21.53	10.45	0.051
13	64.86	18.92	16.22	16.06	63.83	18.87	17.32	0.037
14	72.73	21.21	6.06	6.01	71.88	21.27	6.84	0.072
15	68.57	20	11.43	10.76	69.04	21.07	9.78	0.016
16	64.86	18.92	16.22	13.97	66.10	22.62	11.13	0.068
17	72.73	21.21	6.06	6.53	70.32	22.96	6.63	0.175
18	68.57	20	11.43	11.44	67.85	20.54	11.42	0.009
19	64.86	18.92	16.22	16.31	61.48	22.80	15.58	0.006
20	72.73	21.21	6.06	5.51	70.03	23.83	5.80	0.058
21	68.57	20	11.43	10.73	66.98	22.28	9.99	0.311
22	64.86	18.92	16.22	15.02	63.27	21.56	14.53	0.248

Bazı ihmal edilebilir sapmalar dışında dolgu yüklemelerinin başarı ile gerçekleştirildiği görülmüştür.

## 5.2. Dolgusuz Karışımların Özellikleri

SEBS, yağ ve PP'den oluşan (dolgusuz) 13 farklı karışımın fiziksel ve mekanik testleri yapılmıştır. Yapılan sertlik, yoğunluk, çekme, yırtılma, baskı altında kalıcı şekil değişikliği ve aşınma deneylerinin sonuçları Tablo 5.3 ve 5.4'de özetlenmiştir.

Tablo 5.3. Dolgusuz karışımların sertlik, yoğunluk, şekil değişikliği ve aşınma özellikleri

Grup No	SEBS	Yağ	PP	Sertlik	Yoğunluk	Baskı Altında Kalıcı Şekil Değişikliği	Aşınma
	phr	phr	phr	Sh.A	g/cm <sup>3</sup>	%	mm <sup>3</sup>
<b>Saf</b>	100	0	0	53.8 (0.6)	0.882 (0)	23.4 (3.2)	154.0 (6.1)
<b>0X</b>	100	0	20	62.1 (0.6)	0.886 (0.002)	29.3 (1.6)	93.4 (11.6)
<b>0Y</b>	100	0	30	65.3 (1.0)	0.888 (0.001)	26.2 (0.9)	97.7 (9.7)
<b>0Z</b>	100	0	40	71.3 (0.4)	0.890 (0.001)	29.2 (1.7)	95.1 (13.0)
<b>3</b>	100	35	20	46.4 (0.7)	0.879 (0.002)	44.4 (1.9)	230.3 (16.6)
<b>1</b>	100	50	20	41.4 (0.3)	0.877 (0.007)	50.5 (3.6)	374.9 (34.4)
<b>2</b>	100	65	20	35.6 (0.3)	0.871 (0.008)	58.1 (0.5)	779.6 (67.9)
<b>6</b>	100	35	30	54.9 (0.3)	0.881 (0.002)	46.5 (0.2)	216.5 (14.9)
<b>4</b>	100	50	30	45.5 (0.7)	0.876 (0.003)	51.7 (2.4)	370.1 (16.6)
<b>5</b>	100	65	30	42.1 (0.7)	0.869 (0.003)	54.7 (0.9)	667.2 (68.9)
<b>9</b>	100	35	40	60.1 (0.4)	0.884 (0.002)	49.2 (0.5)	223.8 (24.1)
<b>7</b>	100	50	40	53.6 (0.5)	0.879 (0.004)	47.4 (1.7)	327.0 (22.6)
<b>8</b>	100	65	40	47.5 (0.7)	0.874 (0.005)	56.7 (1.0)	550.3 (61.8)

\* Standart sapma değerleri parantez içinde verilmiştir.



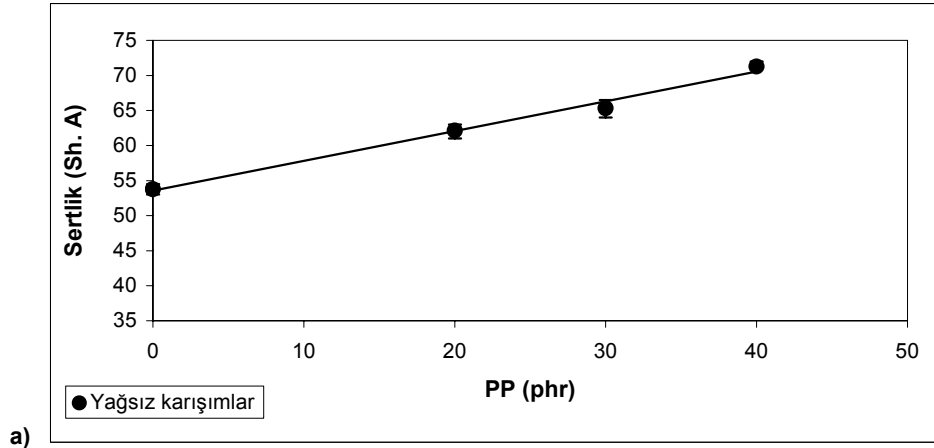
Tablo 5.4. Dolgusuz karışımların çekme ve yırtılma özellikleri

Grup No	SEBS phr	Yağ phr	PP phr	Dik		Paralel		Dik	Paralel
				Çekme Dayanımı MPa	Kopma Uzaması %	Çekme Dayanımı MPa	Kopma Uzaması %	Yırtılma Dayanımı N/mm	Yırtılma Dayanımı N/mm
Saf	100	0	0	10.2 (0.2)	718.33 (21.5)	12.5 (0.5)	729.5 (34.3)	19.4 (0.4)	22.0 (0.4)
0X	100	0	20	14.1 (1.6)	775.0 (38.0)	14.8 (0.8)	761.8 (29.9)	32.6 (5.5)	32.2 (3.1)
0Y	100	0	30	11.5 (1.0)	732.2 (17.1)	13.8 (0.7)	747.6 (9.5)	42.2 (1.2)	42.4 (4.9)
0Z	100	0	40	10.0 (0.2)	714.0 (15.8)	12.5 (0.3)	697.0 (48.3)	55.8 (2.5)	54.8 (3.8)
3	100	35	20	2.7 (0.1)	665.5 (14.9)	3.8 (0.1)	670.3 (14.2)	17.5 (0.9)	20.1 (1.0)
1	100	50	20	2.1 (0.2)	612.1 (30.1)	3.1 (0.2)	619.0 (38.5)	14.7 (0.9)	18.6 (0.7)
2	100	65	20	1.5 (0.1)	573.6 (33.7)	2.6 (0.4)	583.1 (41.4)	10.9 (0.6)	15.6 (1.2)
6	100	35	30	3.4 (0.3)	569.0 (27.9)	3.8 (0.1)	570.8 (30.3)	23.2 (0.5)	25.6 (0.8)
4	100	50	30	1.9 (0.2)	590.2 (33.5)	2.7 (0.1)	593.0 (27.2)	16.3 (0.9)	16.3 (0.9)
5	100	65	30	1.7 (0.1)	498.8 (38.0)	2.4 (0.3)	521.7 (40.1)	15.7 (0.9)	15.7 (0.9)
9	100	35	40	2.7 (0.2)	509.1 (19.0)	4.3 (0.1)	501.4 (30.7)	28.6 (0.8)	32.3 (1.6)
7	100	50	40	2.1 (0.1)	470.2 (6.9)	2.9 (0.1)	472.8 (12.4)	19.3 (0.7)	22.8 (1.1)
8	100	65	40	1.9 (0.1)	414.9 (27.8)	2.3 (0.1)	421.4 (39.1)	16.0 (0.5)	20.1 (1.5)

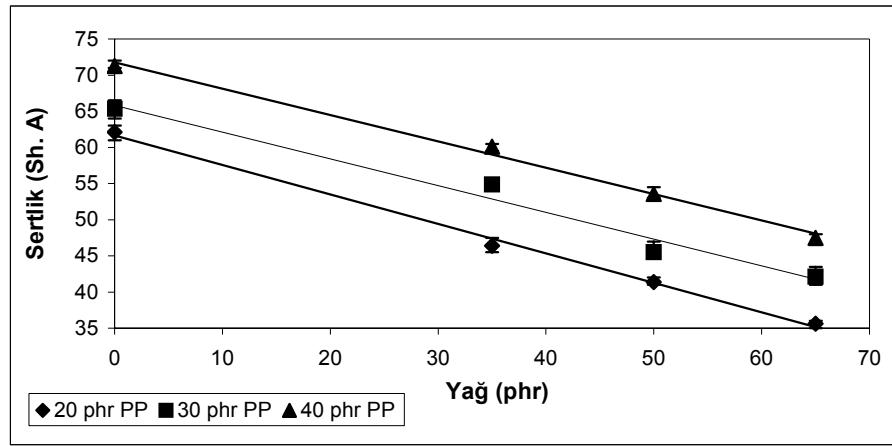
\* Standart sapma değerleri parantez içinde verilmiştir.

### 5.2.1. Sertlik

Fışkırtma ile kalıplama yöntemiyle üretilmiş 6 mm kalınlığındaki numuneler ile Shore A yöntemine göre sertlik ölçümü yapılmıştır. Test sonuçları Tablo 5.1’de verilmiştir. Bu sonuçlar kullanılarak, PP ve yağ ile sertliğin değişimini gösteren grafikler (Şekil 5.1) çizilmiştir.



a)



b)

a) Yağsız karışımlarda PP ilavesi ile sertlik değişimi  
b) 20, 30 ve 40 phr PP içeren karışımlarda yağ ilavesi ile sertlik değişimi

Şekil 5.1. Dolgusuz karışımlarda PP ve yağ ile sertlik değişimi

Walker ve Rader (1988) tarafından, PP miktarı ile sertliğin arttığı, yağ miktarı ile ise azaldığı belirtilmiştir. Bu tez çalışmasında yapılan sertlik ölçümleri de benzer şekilde sonuç vermiştir. Şekil 5.1a'da görüldüğü gibi yağ ilavesi olmayan karışıma eklenen PP miktarı ile sertlik değerinde doğrusal bir artış meydana gelmiştir. Bundan dolayı, PP ilavesinin karışıma sertlik kazandırdığı söylenebilir. (Saf PP'nin sertliği 67.75 Shore D olarak ölçülmüştür.)

Şekil 5.1b incelendiğinde, sabit PP miktarı (20, 30 ve 40 phr) içeren karışımlarda, artan yağ miktarı ile karışım sertliğinde doğrusal bir azalma gözlenmektedir. PP miktarının artması ile başlangıç sertlik değeri artmaktadır. Ancak yağ miktarının artması ile ters orantılı olan sertlik azalma davranışı değişmemektedir.

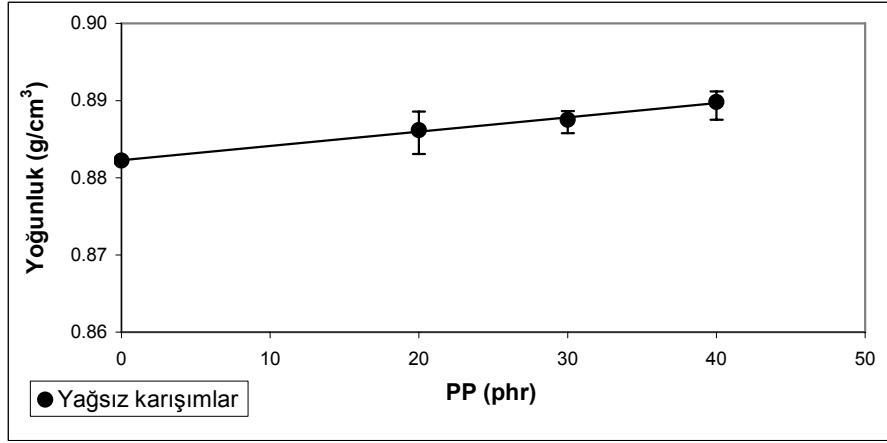
### 5.2.2. Yoğunluk

Fışkırtma ile kalıplama yöntemiyle üretilmiş numuneler ile yapılan yoğunluk ölçümü sonucunda Tablo 5.1'de verilen değerler elde edilmiştir. Şekil 5.2'de PP ve yağ ile yoğunluğun değişimi gösterilmiştir.

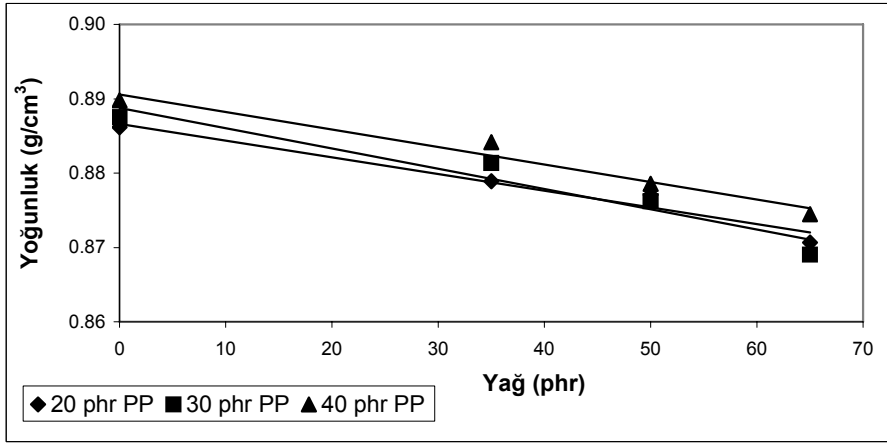
Şekil 5.2a'da yoğunluğun PP ilavesi ile bir miktar artış gösterdiği gözlenmiştir. Bu durumun, saf PP'nin yoğunluk değerinin  $0.9 \text{ g/cm}^3$  olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Sabit PP miktarı (20, 30 ve 40 phr) içeren karışımlarda ise, artan yağ miktarı ile karışım yoğunluğunda doğrusal bir azalma gözlenmektedir (Şekil 5.2b).

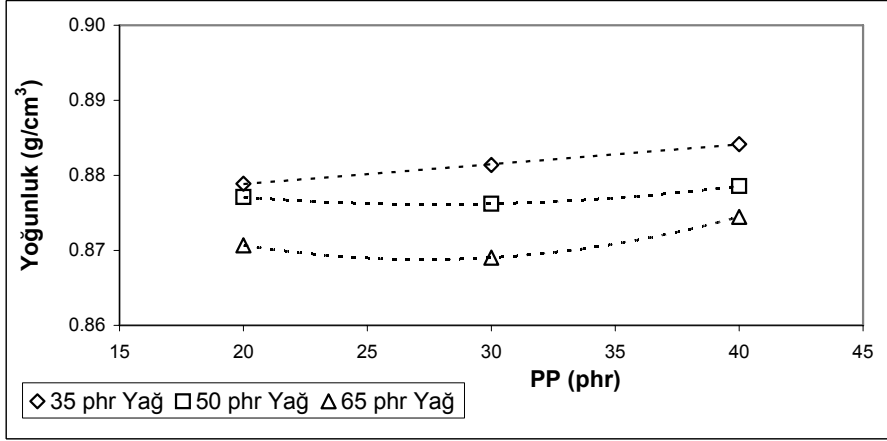
Şekil 5.2c'de gösterildiği gibi, sabit yağ oranları içeren karışımlarda, PP miktarının 20 ve 30 phr arasında değişmesi ile yoğunluk değerinde belirgin bir değişim gözlenmemiştir. PP miktarının 40 phr olduğu karışımların yoğunluk değeri diğerlerine göre daha yüksektir. Dolayısıyla, yoğunluk üzerinde yağ miktarının PP'ninkine kıyasla daha etkili olduğu yorumu yapılabilir.



a)



b)



c)

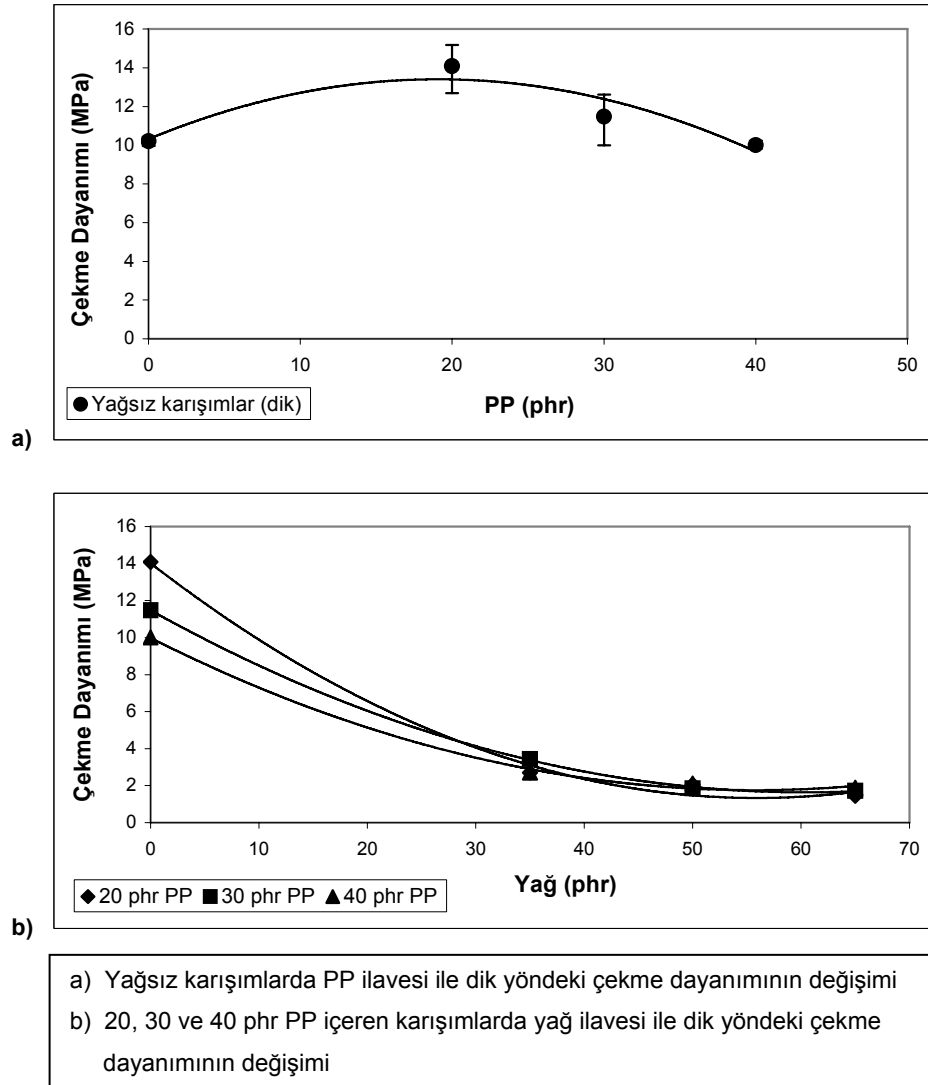
- a) Yağsız karışımlarda PP ilavesi ile yoğunluk değişimi  
 b) 20, 30 ve 40 phr PP içeren karışımlarda yağ ilavesi ile yoğunluk değişimi  
 c) 35, 50 ve 65 phr yağ içeren karışımlarda PP ilavesi ile yoğunluk değişimi

Şekil 5.2. Dolgusuz karışımlarda PP ve yağ ile yoğunluğun değişimi

### 5.2.3. Çekme

Çekme testi numuneleri, fışkırtma ile şekillendirilmiş 2 mm kalınlığındaki plakalardan kesilmiştir. Bu tez çalışmasında yapılan çekme testleri için, fışkırtma yönüne dik ve paralel yönde kesilen numuneler ile deneyler yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 5.2’de verilmiştir. Deney sonucunda elde edilen bazı çekme eğrileri EK B’de verilmiştir.

Şekil 5.3’de dik yöndeki çekme dayanımı değerlerinin 20 ve 30 phr PP içeren karışımlarda bir miktar artış gösterdiği, 40 phr için fazla değişim göstermediği gözlenmiştir. Yağ ilavesi ile çekme dayanımının azaldığı görülmektedir. Yağ ilavesinin çekme dayanımını çok olumsuz etkilediği gözlenmiştir (Şekil 5.3b).



Şekil 5.3. Dolgusuz karışımlarda PP ve yağ ile dik yöndeki çekme dayanımının değişimi

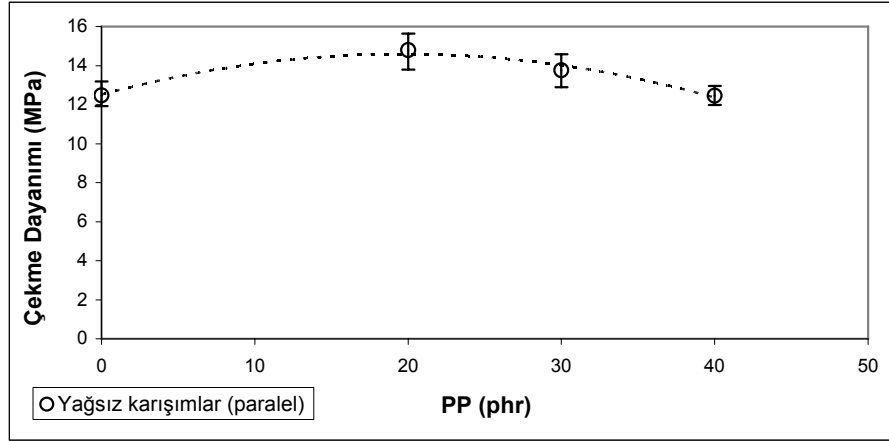
Şekil 5.4a'da, dik yöndeki sonuçlarla benzer olarak, paralel yöndeki çekme dayanımı değerlerinin, yağ ilavesi olmayan karışıma eklenen PP ile 20 ve 30 phr'de bir miktar artış gösterdiği, 40 phr ile değişim göstermediği gözlenmiştir.

Dik yöndeki sonuçlarda olduğu gibi, yağ ilavesinin paralel yöndeki çekme dayanımını değerlerini çok olumsuz etkilediği gözlenmiştir (Şekil 5.4b). Yine benzer şekilde, karışımların içerdiği PP miktarı yükseldikçe, yağ ilavesi ile çekme dayanımındaki değişim artış göstermektedir.

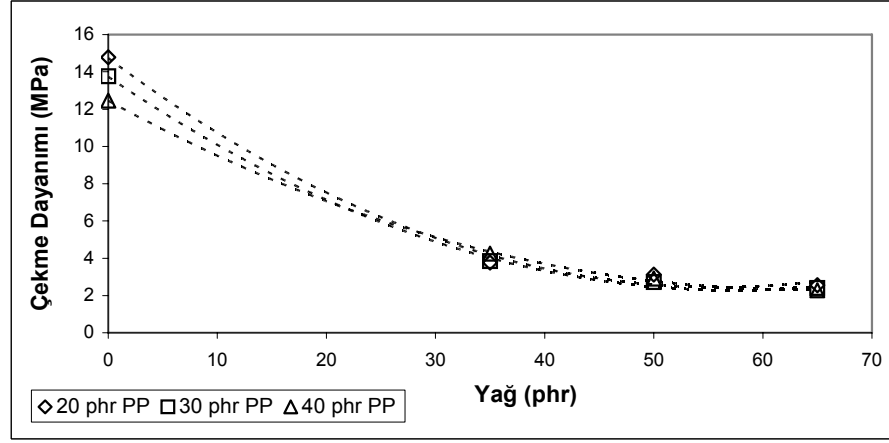
Yağ miktarı 40 phr'ın üzerinde iken tüm çekme dayanımı değerlerinin birbirlerine yaklaştığı dikkati çekmiştir.

Şekil 5.5a, 5.5b ve 5.5c'de sırasıyla 20, 30 ve 40 phr PP içeren karışımlarda yağ ilavesi ile dik ve paralel yöndeki çekme dayanımı değişimi gösterilmiştir. Bu grafiklerde, paralel yöndeki çekme dayanımı değerlerinin, dik yöndeki çekme dayanımı değerlerine kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir.

SEBS zincirlerinin fıskırtma yönüne paralel olacak şekilde yönlendiği düşünülmektedir. Birbirine paralel duran bu zincirler arasına giren PP ve yağ miktarı arttığında zincirlerin kayması daha kolay olduğundan, daha düşük çekme dayanımı değeri elde edilmektedir. Dik yöndeki çekme dayanımı değeri ise, kopma yüzeyi zincir yönlenmesine paralel olduğundan, paralel yöndeki çekme dayanımından daha düşük olmaktadır. Dik yönde yapılan çekme testinde kopma, akış yönüne paralel olarak yönlenen SEBS zincirleri arasındaki görece zayıf PP ve yağ bölgesinde gerçekleşmektedir.



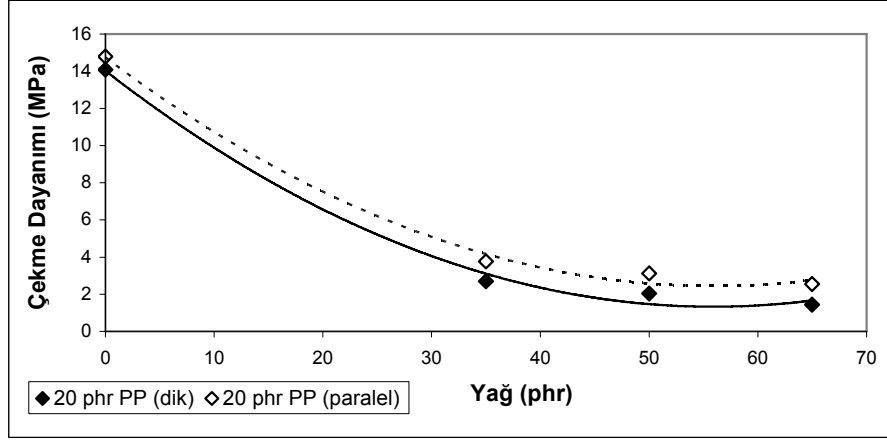
a)



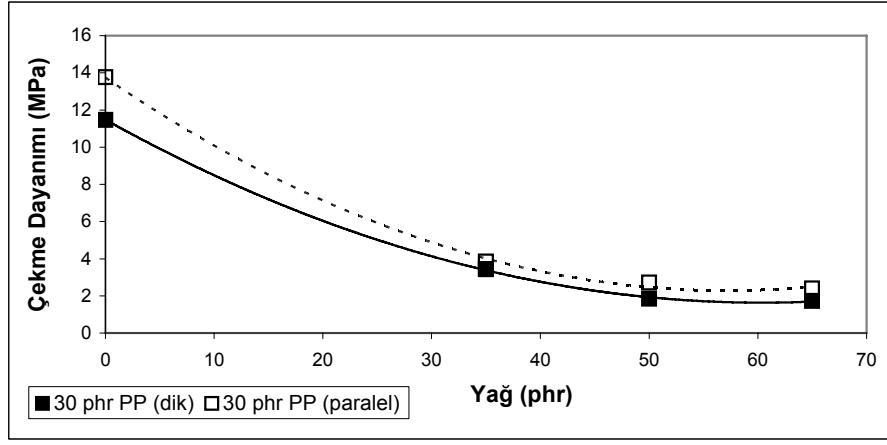
b)

- a) Yağsız karışımlarda PP ilavesi ile paralel yöndeki çekme dayanımının değişimi  
b) 20, 30 ve 40 phr PP içeren karışımlarda yağ ilavesi ile paralel yöndeki çekme dayanımının değişimi

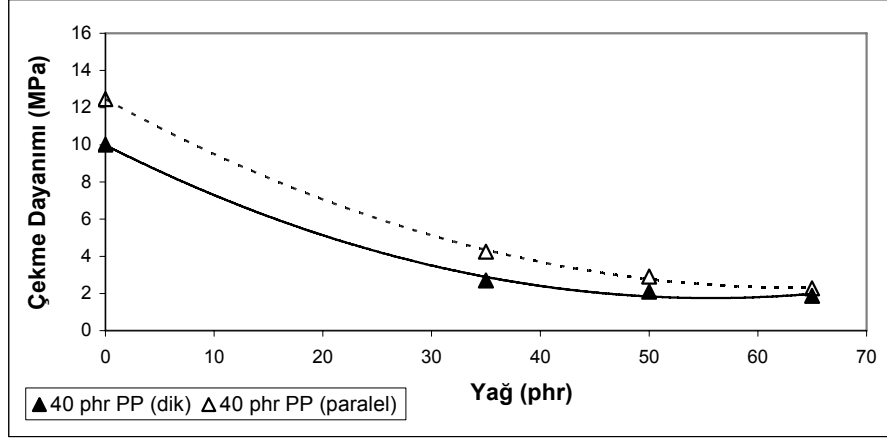
Şekil 5.4. Dolgusuz karışımlarda PP ve yağ ile paralel yöndeki çekme dayanımının değişimi



a)



b)



c)

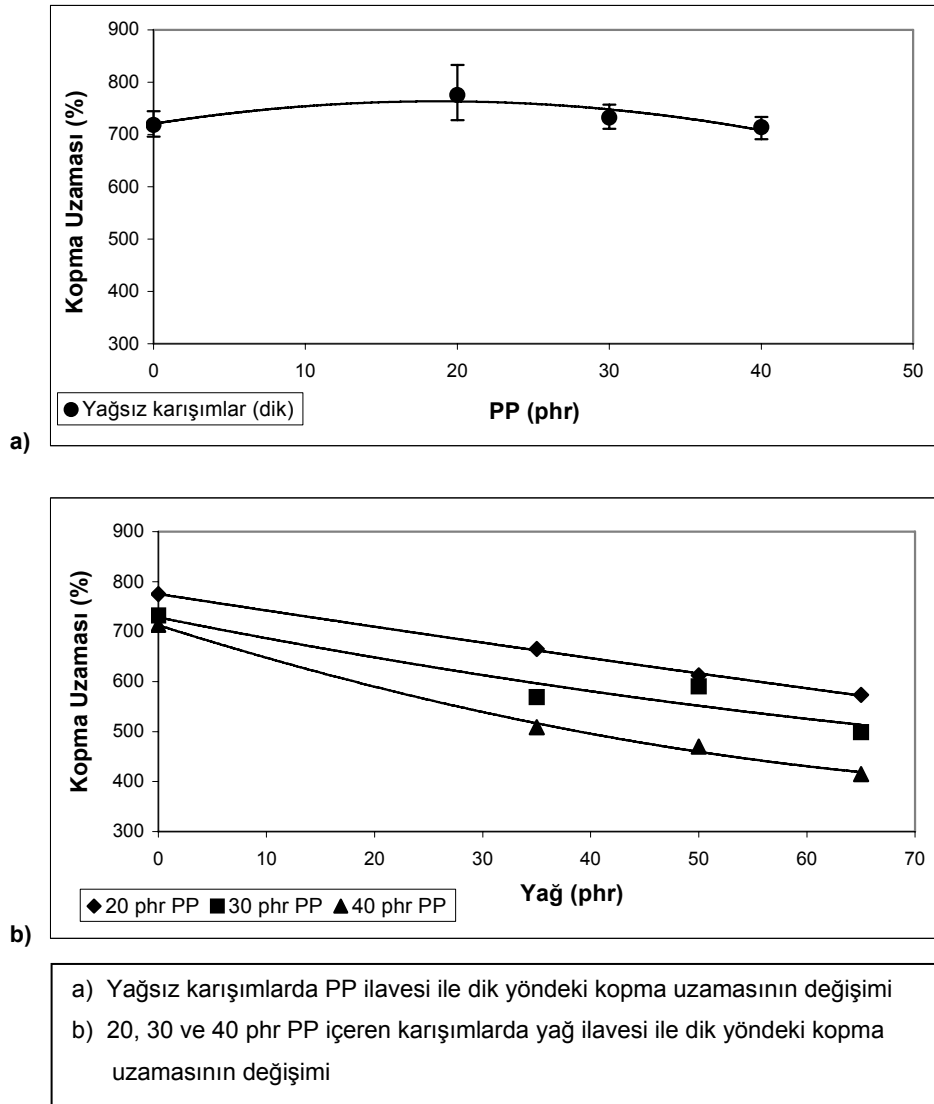
- a) 20 phr PP içeren karışımlarda yağ ilavesi ile dik ve paralel yöndeki çekme dayanımı değişimi  
b) 30 phr PP içeren karışımlarda yağ ilavesi ile dik ve paralel yöndeki çekme dayanımı değişimi  
c) 40 phr PP içeren karışımlarda yağ ilavesi ile dik ve paralel yöndeki çekme dayanımı değişimi

Şekil 5.5. Dolgusuz ve sabit miktarda PP içeren karışımlarda yağ ile dik ve paralel yöndeki çekme dayanımının değişimi



Şekil 5.6a'da dik yöndeki kopma uzaması değerlerinin, yağ ilavesi olmayan karışıma eklenen PP ile 20 ve 30 phr'de bir miktar artış gösterdiği, 40 phr ile değişim göstermediği gözlenmiştir.

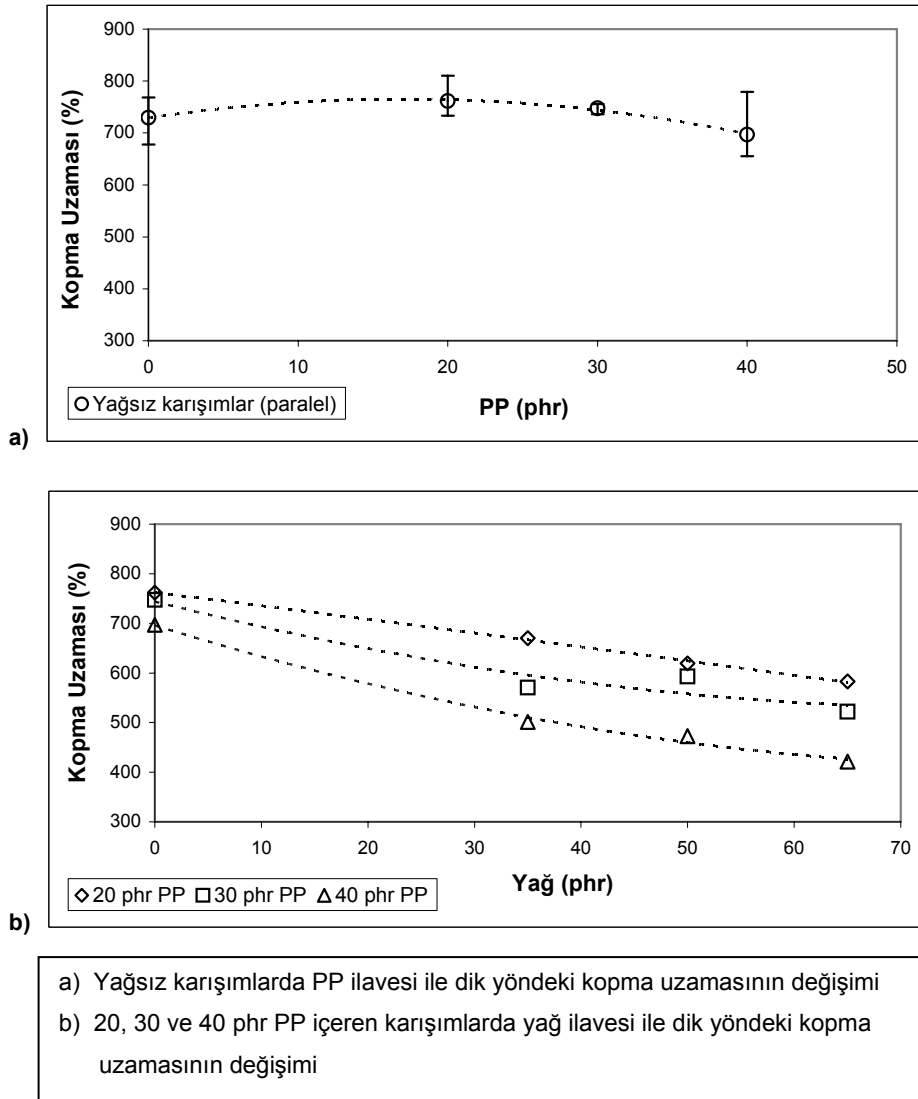
Şekil 5.6b'de gösterildiği gibi, sabit PP miktarı (20, 30 ve 40 phr) içeren karışımlarda yağ ilavesi, kopma uzaması değerini olumsuz yönde etkilemektedir. PP miktarının artması ile başlangıç kopma uzaması değeri azalmaktadır, bu durum Şekil 5.6a'da gözlenen değişim ile benzerlik göstermektedir. Ancak yağ miktarının artması ile ters orantılı olan kopma uzaması azalma davranışı değişmemektedir.



Şekil 5.6. Dolgusuz karışımlarda PP ve yağ ile dik yöndeki kopma uzamasının değişimi

Şekil 5.7'de paralel yöndeki kopma uzaması sonuçları verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, dik yöndeki kopma uzaması değerlerine benzer şekilde, ilave edilen PP ile 20 ve 30 phr'de bir miktar artış elde edilmiş, 40 phr ile değişim göstermediği gözlenmiştir.

Şekil 5.7a'da paralel yöndeki kopma uzaması değerlerinin, dik yöndeki değişime benzer şekilde, PP ilavesi ile bir miktar azaldığı görülmektedir. Şekil 5.7b'de ise, sabit PP miktarı (20, 30 ve 40 phr) içeren karışımlarda yağ ilavesinin kopma uzaması değerini olumsuz yönde etkilediği gözlenmektedir. PP miktarının artması ile başlangıç kopma uzaması değeri azalmaktadır. Yağ miktarının artması ile ters orantılı olan kopma uzaması azalma davranışı değişmemektedir.

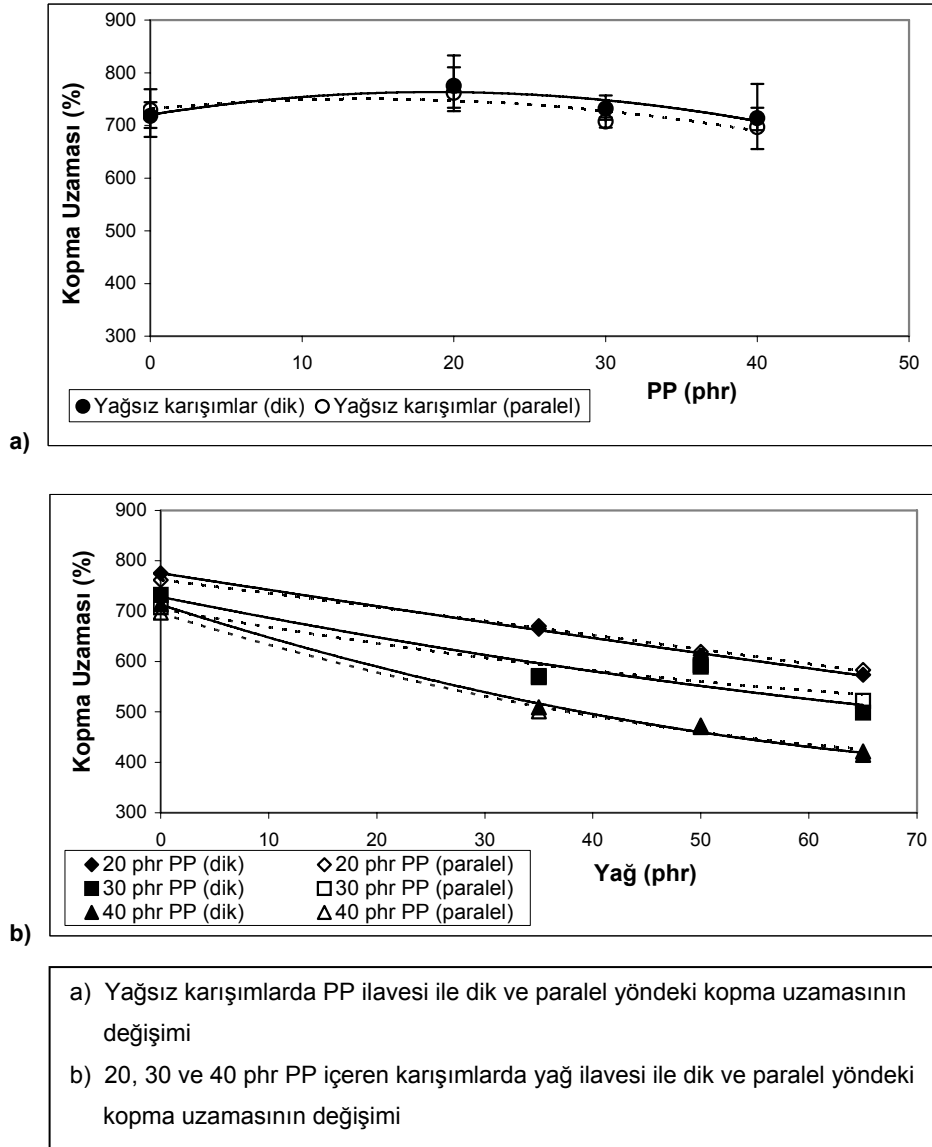


Şekil 5.7. Dolgunsuz karışımlarda PP ve yağ ile paralel yöndeki kopma uzamasının değişimi

Yukarıda bahsedilen, kopma uzaması değerinin dik ve paralel yöndeki benzer davranışı Şekil 5.8'de ayrıntılı olarak gösterilmiştir.

Şekil 5.8a ve 5.8b'de dik ve paralel yöndeki kopma uzaması değerlerinin birbirine çok yakın değerler verdiği görülmektedir. Sabit PP miktarı (20, 30 ve 40 phr) içeren karışımlarda yağ ilavesi, dik ve paralel yöndeki kopma uzaması değerini olumsuz yönde etkilemektedir (Şekil 5.8b).

Sonuçlar incelendiğinde, karışımların dik ve paralel yönde birbiriyle aynı kopma uzaması değerine sahip olduğu dikkati çekmektedir.

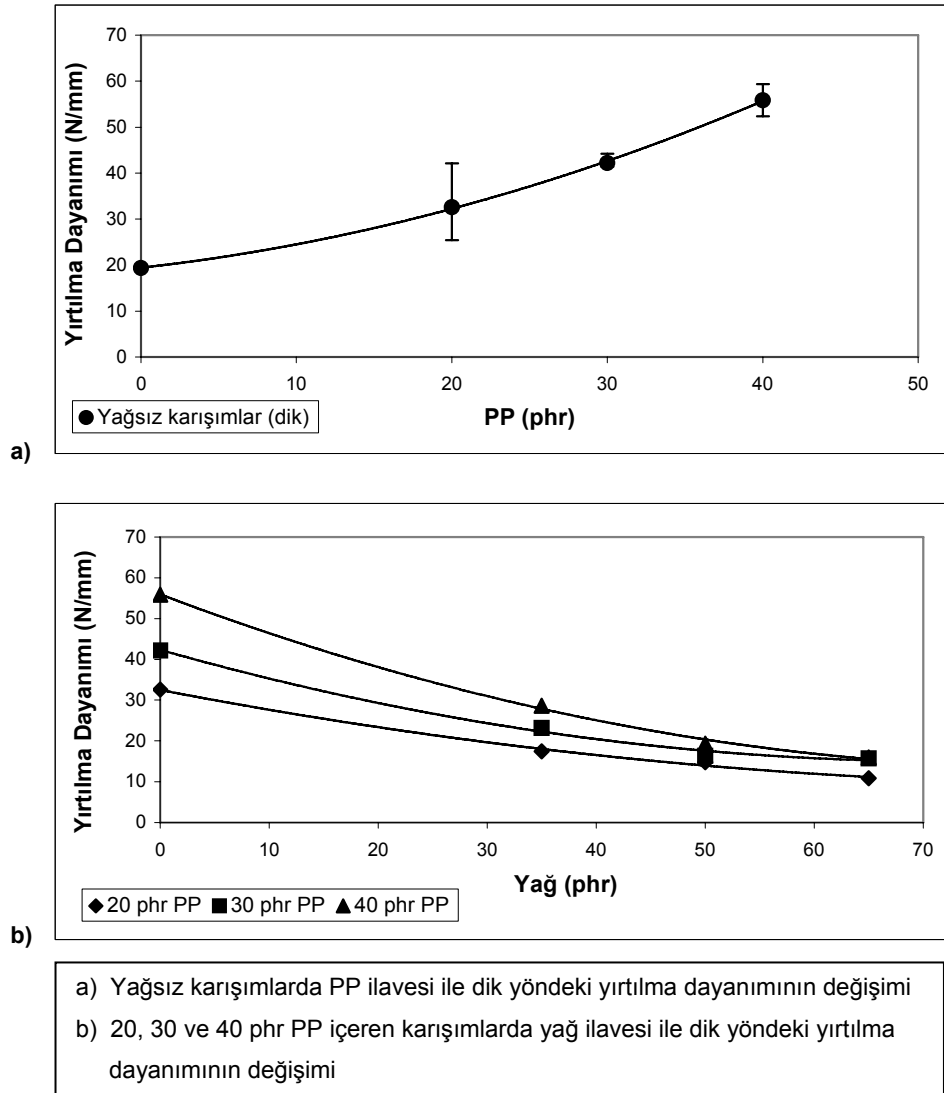


Şekil 5.8. Dolgunsuz karışımlarda PP ve yağ ile dik ve paralel yöndeki kopma uzamasının değişimi

#### 5.2.4. Yırtılma

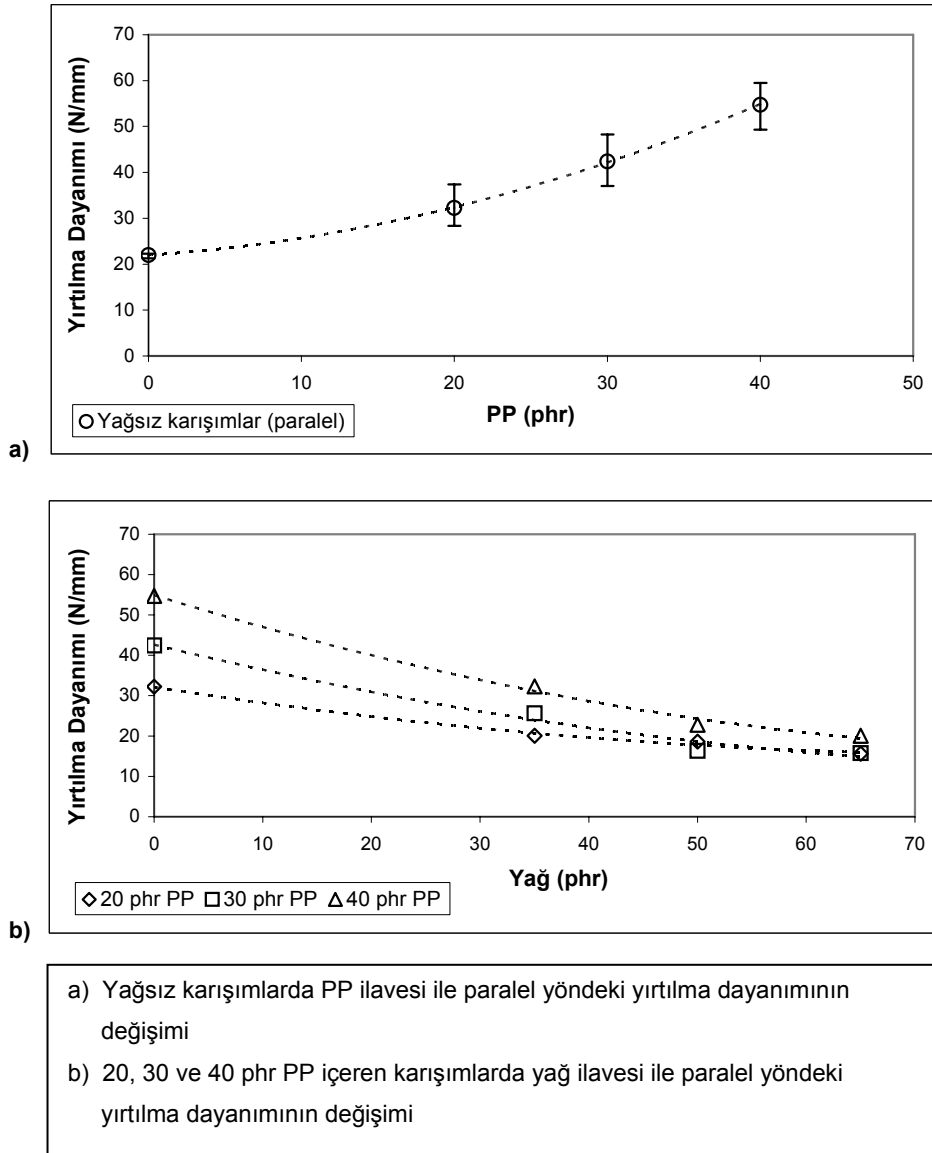
Yırtılma testi için kullanılan numuneler, fişkırtma ile şekillendirilmiş 2 mm kalınlığındaki plakalardan bir kalıp yardımıyla kesilmiştir. Bu tez çalışmasında yapılan yırtılma testleri için, çekme testine benzer şekilde, fişkırtma yönüne dik ve paralel yönde kesilen numuneler ile deneyler yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 5.2'de verilmiştir.

Dik yöndeki yırtılma dayanımı değerlerinin PP ilavesi ile arttığı görülmüştür (Şekil 5.9a). Yağ ilavesi ile ise yırtılma dayanımının azaldığı gözlenmiştir (Şekil 5.9b). Bunun yanısıra, yağ ilavesi ile yırtılma dayanımındaki değişim, karışımların içerdiği PP miktarı yükseldikçe artış göstermektedir.



Şekil 5.9. Dolgusuz karışımlarda PP ve yağ ile dik yöndeki yırtılma dayanımının değişimi

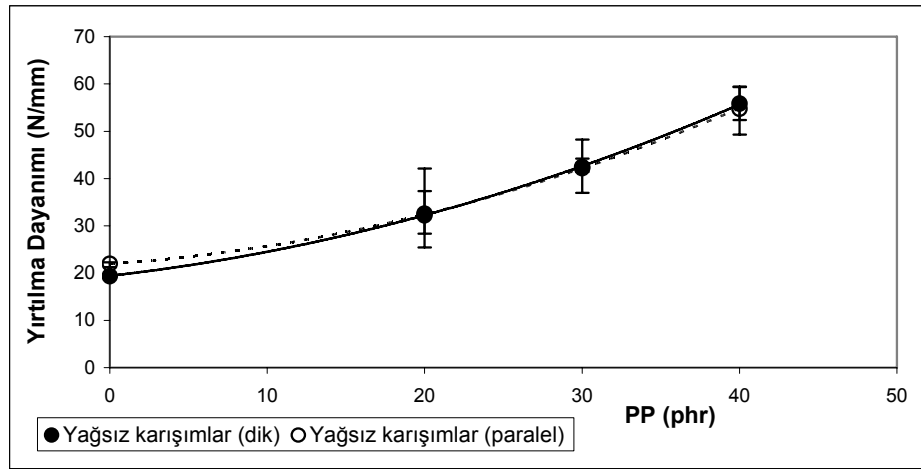
Paralel yöndeki yırtılma dayanımı sonuçları Şekil 5.10'da grafik halinde verilmiştir. Şekil 5.10a'da paralel yöndeki yırtılma dayanımı değerlerinin PP ilavesi ile, dik yöndeki değişime benzer şekilde, artış gösterdiği görülmektedir. Şekil 5.10b'de ise, sabit PP miktarı (20, 30 ve 40 phr) içeren karışımlarda yağ ilavesinin yırtılma dayanımı değerini olumsuz yönde etkilediği gözlenmektedir. PP miktarının artması ile başlangıç yırtılma dayanımı değeri artış göstermektedir. Yağ miktarının artması ile ters orantılı olan yırtılma dayanımı azalma davranışı değişmemektedir.



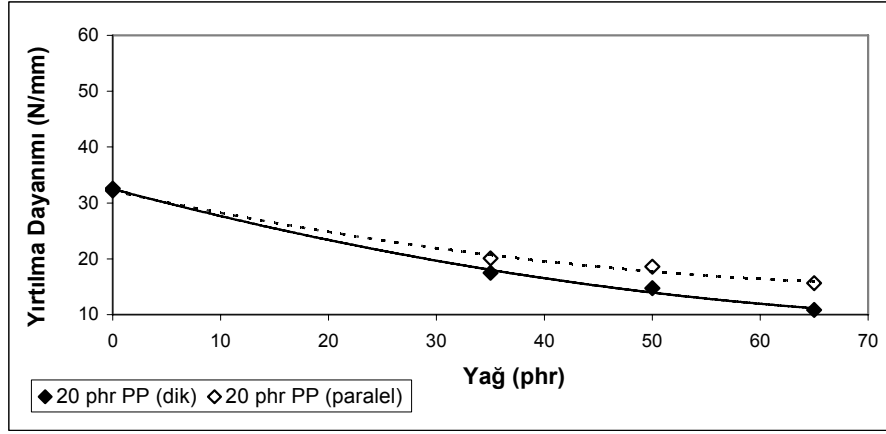
Şekil 5.10. Dolgusuz karışımlarda PP ve yağ ile paralel yöndeki yırtılma dayanımının değişimi

Şekil 5.11'de, dolgusuz ve yağ içermeyen karışımlarda dik ve paralel yöndeki yırtılma dayanımının PP ile değişimi gösterilmektedir. Yırtılma dayanımı değerinin dik ve paralel yönde benzer davranış gösterdiği dikkati çekmektedir.

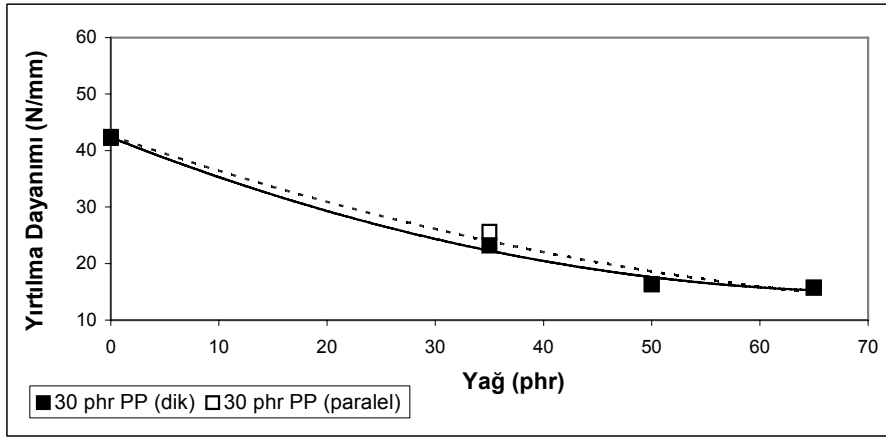
Şekil 5.12'de dolgusuz ve sabit miktarda PP içeren karışımlarda yağ ile dik ve paralel yöndeki yırtılma dayanımının değişimi gösterilmektedir. Karışımdaki yağ miktarı arttıkça yırtılma dayanımı değerlerinin azaldığı, ancak paralel yöndeki yırtılma dayanımının dik yöndekinden daha yüksek sonuçlar verdiği gözlenmiştir.



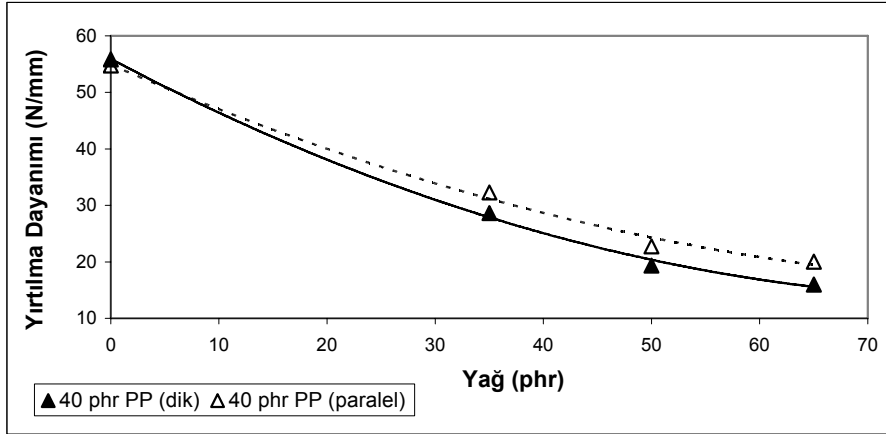
Şekil 5.11. Dolgusuz ve yağ içermeyen karışımlarda PP ile dik ve paralel yöndeki yırtılma dayanımının değişimi



a)



b)



c)

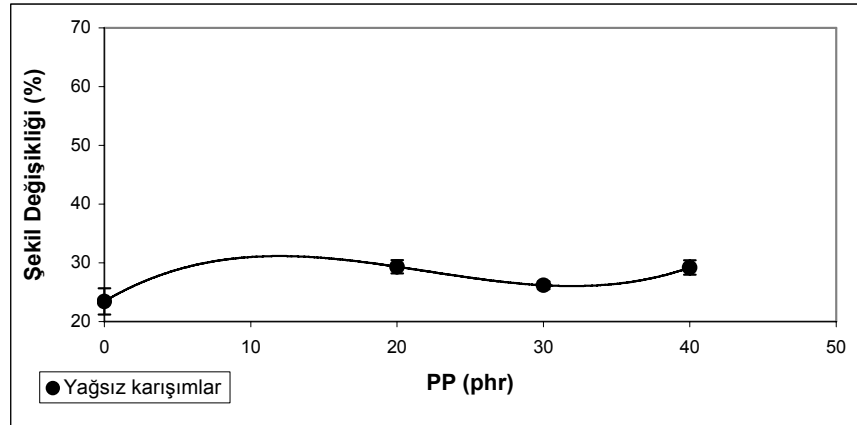
- a) 20 phr PP içeren karışımlarda yağ ilavesi ile dik ve paralel yöndeki yırtılma dayanımı değişimi
- b) 30 phr PP içeren karışımlarda yağ ilavesi ile dik ve paralel yöndeki yırtılma dayanımı değişimi
- c) 40 phr PP içeren karışımlarda yağ ilavesi ile dik ve paralel yöndeki yırtılma dayanımı değişimi

Şekil 5.12. Dolgusuz ve sabit miktarda PP içeren karışımlarda yağ ile dik ve paralel yöndeki yırtılma dayanımının değişimi

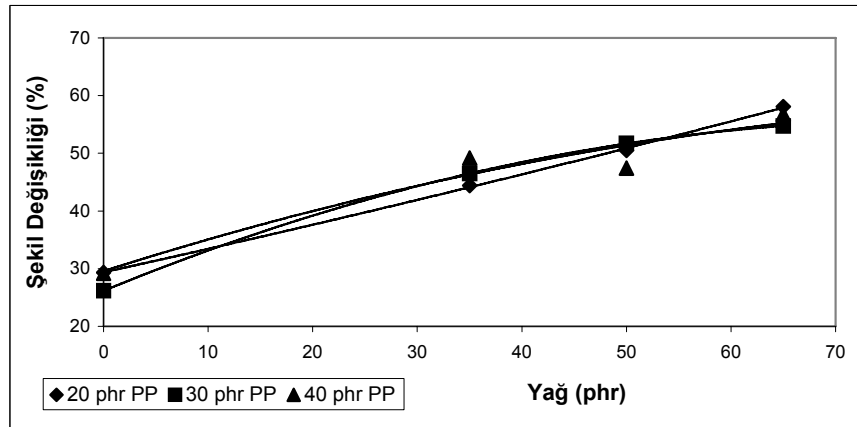
### 5.2.5. Baskı altında kalıcı şekil değişikliği

Baskı altında kalıcı şekil değişikliği deneyi için kullanılan numuneler, fışkırtma ile şekillendirilmiş 6 mm kalınlığındaki plakalardan bir kalıp yardımıyla kesilmiştir. 24°C’de 22 saat ve %25 sıkıştırma oranı ile deney yapılmıştır. Her bir deney sonucu için 2 adet alet ile toplam 6 adet numune kullanılarak deney yapılmış, sonuçların ortalaması alınmıştır.

PP ilavesi ile baskı altında kalıcı şekil değişikliği değerlerinde belirgin olarak gözlenemeyen bir artış olmuştur (Şekil 5.13). PP miktarının şekil değişikliği değeri üzerinde çok etkin olmadığı söylenebilir. Yağ ilavesi ile, PP miktarından bağımsız olarak, şekil değişikliğinin arttığı gözlenmiştir (Şekil 5.14). 20, 30 ve 40 phr PP içeren karışımların, yağ ilavesi ile şekil değişikliği değerinin arttığı Şekil 5.15’te görülmektedir.

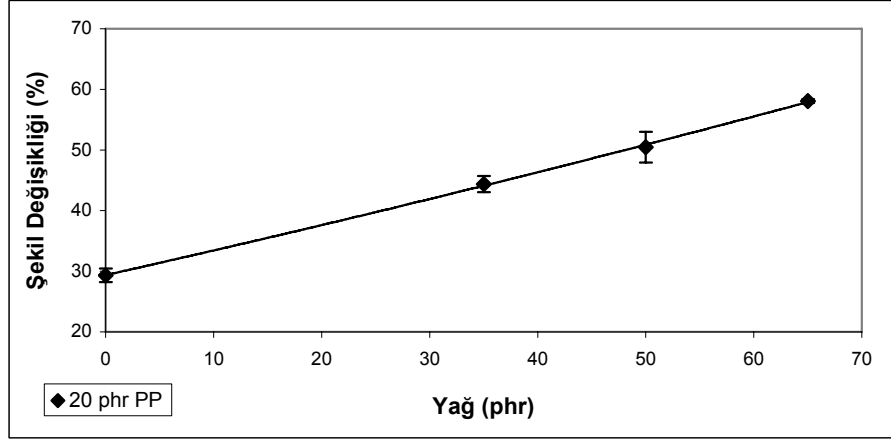


Şekil 5.13. Dolgusuz ve yağ içermeyen karışımlarda PP ile baskı altında kalıcı şekil değişikliğinin değişimi

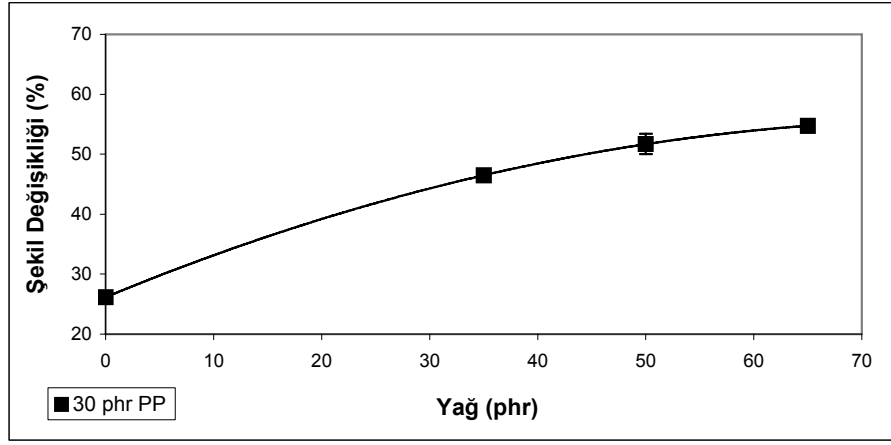


Şekil 5.14. Dolgusuz ve 20, 30, 40 phr PP içeren karışımlarda yağ ile baskı altında kalıcı şekil değişikliğinin değişimi

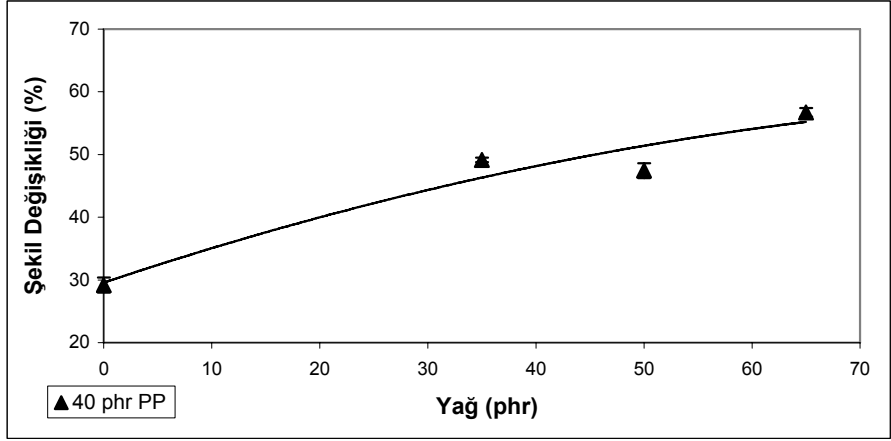




a)



b)



c)

- a) 20 phr PP içeren karışımlarda yağ ilavesi ile baskı altında kalıcı şekil değişikliğinin değişimi
- b) 30 phr PP içeren karışımlarda yağ ilavesi ile baskı altında kalıcı şekil değişikliğinin değişimi
- c) 40 phr PP içeren karışımlarda yağ ilavesi ile baskı altında kalıcı şekil değişikliğinin değişimi

Şekil 5.15. Dolgusuz ve sabit miktarda PP içeren karışımlarda yağ ile baskı altında kalıcı şekil değişikliğinin değişimi

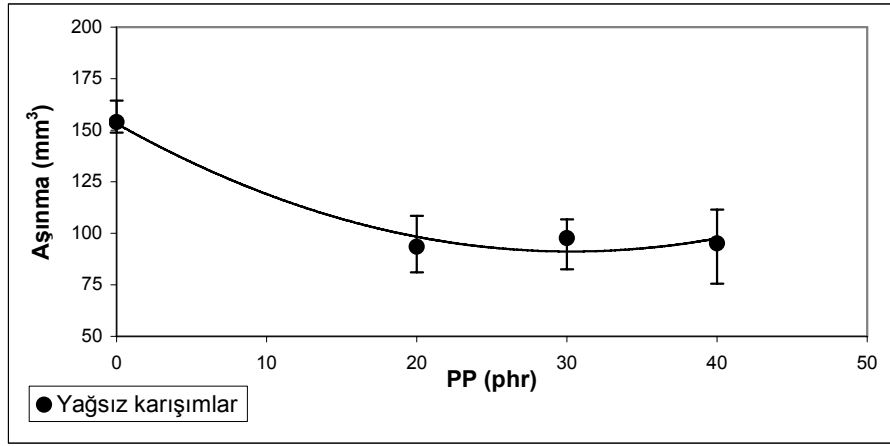
### 5.2.6. Aşınma

Aşınma deneyi için kullanılan numuneler, fışkırtma ile şekillendirilmiş 6 mm kalınlığındaki plakalardan bir kalıp yardımıyla kesilmiştir. Test için 17 mm çapında ve 6 mm kalınlığında diskler kullanılmıştır. Disklerin ilk ve son ağırlığı hassas terazi ile ölçülmüştür. Her bir deney sonucu için 5 adet numune kullanılarak deney yapılmış, sonuçların ortalaması alınmıştır.

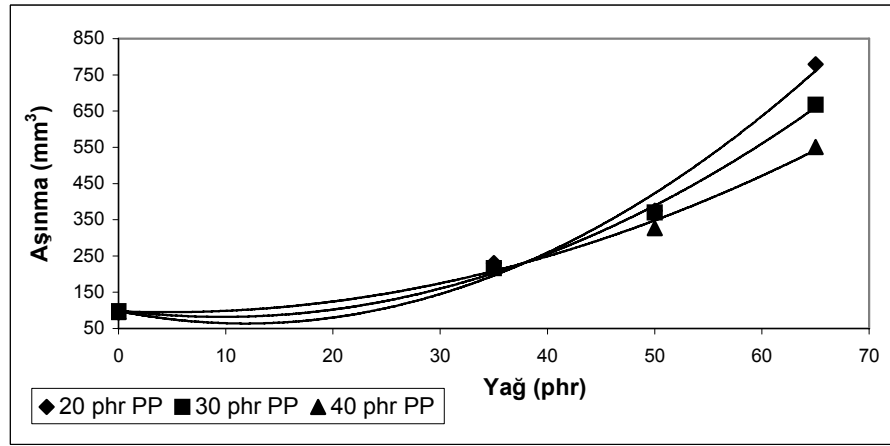
Şekil 5.16a'da yağ içermeyen karışımlarda PP ilavesinin aşınmayı azalttığı görülmektedir. Bunun yanısıra, PP miktarının 20, 30 ve 40 phr arasında değişiminin aşınmayı etkilemediği saptanmıştır.

Sabit PP (20, 30 ve 40 phr) içeren karışımlarda, yağ miktarı ile aşınmanın önemli ölçüde arttığı gözlenmiştir (Şekil 5.16b).

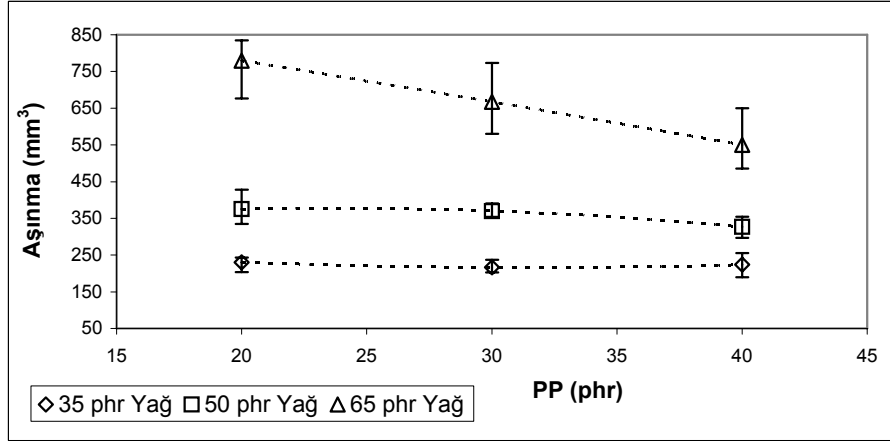
Şekil 5.16c'de dolgusuz ve 35, 50, 65 phr yağ içeren karışımlarda PP ile aşınmanın değişimi verilmiştir. 35 ve 50 phr yağ içeren karışımlarda PP miktarı ile aşınmada belirgin bir değişimin olmadığı, ancak 65 phr gibi yüksek bir yağ miktarı içeren karışımlarda PP miktarının etkisinin gözlenebildiği belirlenmiştir. 65 phr yağ içeren karışımların aşınması PP miktarının artışı ile azalma göstermiştir.



a)



b)



c)

- a) Dolgusuz ve yağ içermeyen karışımlarda PP ile aşınmanın değişimi  
b) Dolgusuz ve 20, 30, 40 phr PP içeren karışımlarda yağ ile aşınmanın değişimi  
c) Dolgusuz ve 35, 50, 65 phr yağ içeren karışımlarda PP ile aşınmanın değişimi

Şekil 5.16. Dolgusuz karışımlarda PP ve yağ ile aşınmanın değişimi

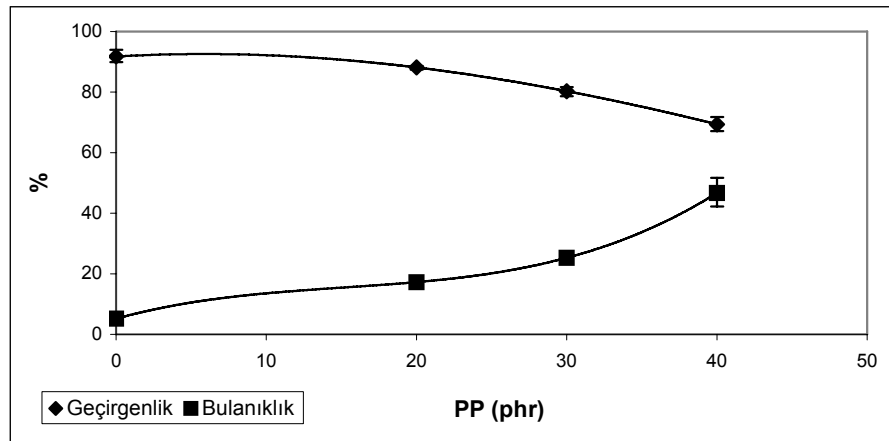
### 5.2.7. Işık Geçirgenliği ve Bulanıklık

Bu deney ile; saydam olan SEBS numunelerin, PP ve yağ ilavesi ile görünümünde meydana gelen değişikliklerin açıklanmasına çalışılmıştır. Işık geçirgenliği ve bulanıklık ölçümü için fışkırtma ile şekillendirilmiş 2 mm kalınlığındaki plakalar kullanılmıştır. Her bir deney sonucu için 3 adet numune kullanılarak ölçüm yapılmış, sonuçların ortalaması alınmıştır.

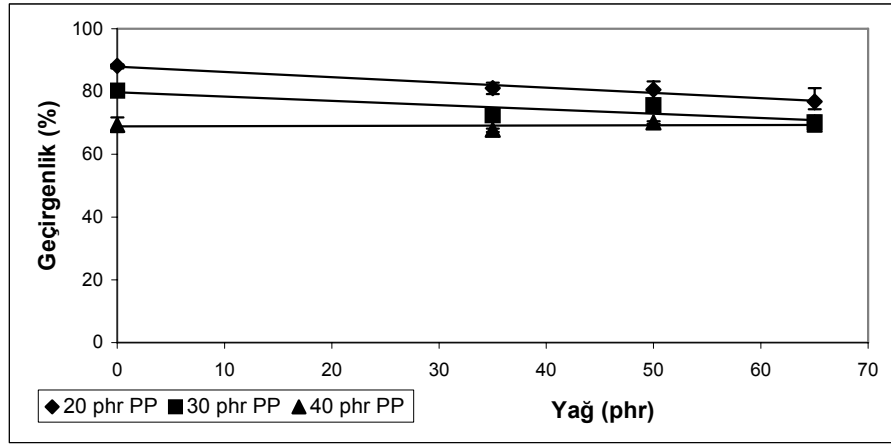
Şekil 5.17'de yağ içermeyen karışımlarda PP ilavesinin geçirgenliği azalttığı, bulanıklığı arttırdığı görülmektedir.

Sabit PP (20, 30 ve 40 phr) içeren karışımlarda, yağ miktarı ile geçirgenliğin önemli ölçüde değişmediği, genellikle aynı seviyelerde olduğu gözlenmiştir (Şekil 5.18a).

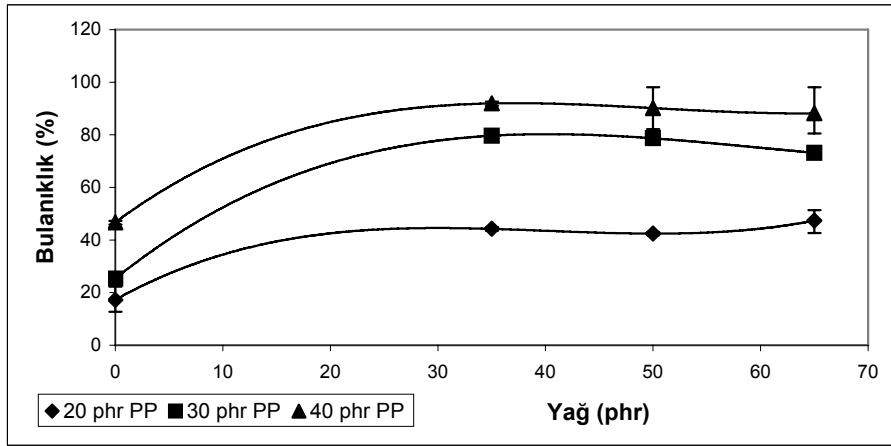
Şekil 5.18b'de dolgusuz ve 35, 50, 65 phr yağ içeren karışımlarda PP ile bulanıklığın değişimi verilmiştir. Yağ ilavesinin bulanıklık değeri üzerinde etkili olduğu, ancak yağ miktarının bu değerde değişime neden olmadığı görülmektedir. Bulanıklık değeri; sırasıyla 20, 30 ve 40 phr PP için artış göstermiştir.



Şekil 5.17. Dolgusuz ve yağ içermeyen karışımlarda PP ile geçirgenlik ve bulanıklığın değişimi



a)



b)

a) Dolgusuz ve 20, 30, 40 phr PP içeren karışımlarda yağ ile geçirgenliğin değişimi  
b) Dolgusuz ve 20, 30, 40 phr PP içeren karışımlarda yağ ile bulanıklığın değişimi

Şekil 5.18. Dolgusuz ve sabit miktarda PP içeren karışımlarda yağ ile geçirgenlik ve bulanıklığın değişimi

### 5.3. Dolgusuz Karışımların Değerlendirilmesi

Yukarıda anlatılan bölümde dolgusuz karışımlarda PP ve yağ ilavesinin fiziksel ve mekanik özelliklere etkisi ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bu veriler üzerinden bir değerlendirme yapılması durumunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmektedir;

- PP ilavesi sertlik, yoğunluk, paralel yöndeki çekme dayanımı, yırtılma dayanımı ve baskı altında kalıcı şekil değişikliği değerlerini arttırmakta; dik yöndeki çekme dayanımı ve aşınmayı azaltmaktadır.
- Yağ ilavesi sertlik, yoğunluk, çekme dayanımı, kopma uzaması, yırtılma dayanımı değerlerini azaltmakta; baskı altında kalıcı şekil değişikliği ve aşınmayı arttırmaktadır.

Pişmiş karışım yerine kullanılacak olan TPE malzemedeki beklenen özellikler arasında; düşük sertlik, yoğunluk, baskı altında kalıcı şekil değişikliği, aşınma; ve yüksek çekme dayanımı, kopma uzaması, yırtılma dayanımı yer almaktadır. Bu durumda; düşük PP ve yağ ilavesi kullanımının doğru olacağı düşünülmektedir. Dolayısıyla, dolgulu karışımlar ile yapılacak çalışmanın devamında kullanılacak olan ana karışımın, ez az oranda PP ve yağ içeren 3 no'lu karışım olması uygun bulunmuştur.

#### 5.4. Dolgulu Karışımların Özellikleri

Dolgulu karışımlarda kullanılan dolguların tanecik boyutları Malvern Mastersizer İncelik Cihazı ile ölçülmüş ve aşağıdaki tabloda verilen değerler elde edilmiştir.

Tablo 5.5. Dolgulu karışımlarda kullanılan dolguların tanecik boyutları

Dolgu malzemesi	En ince tane boyutu ( $\mu\text{m}$ )	Ortalama tane boyutu ( $\mu\text{m}$ )	Kaçaklar – daha kalın taneler ( $\mu\text{m}$ )
	%10 (Dv(0.1))	%50 (Dv(0.5))	%90 (Dv(0.9))
<b>Kalsit (3 Extra KA)</b>	0.49	8.52	25.24
<b>Kalsit (40 KP)</b>	0.45	12.30	49.01
<b>Kalsit (1 KA)</b>	0.33	1.71	9.05
<b>Silika (BM 30)</b>	6.18	20.42	63.63

Test sonuçlarına göre ortalama tane boyutu (tanecik çapı) küçükten büyüğe; kalsit 1 KA, 3 Extra KA, 40 KP ve silika olarak sıralanmaktadır.

Daha sonra, SEBS, yağ ve PP ve dolgu maddesinden oluşan (dolgulu) 12 farklı karışımın fiziksel ve mekanik testleri yapılmış, sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Dolgulu karışımların özelliklerini belirlemek için sertlik, yoğunluk, çekme, yırtılma, baskı altında kalıcı şekil değişikliği ve aşınma deneyleri yapılmıştır. Test sonuçları Tablo 5.6 ve 5.7’de özetlenmiştir (Dolgunsuz haldeki özelliklerin karşılaştırılabilmesi amacıyla 3 no’lu grubun sonuçları da dahil edilmiştir).

Tablo 5.6. Dolgulu karışımların sertlik, yoğunluk, şekil değişikliği ve aşınma özellikleri

Grup No	Dolgu Tipi	Dolgu Miktarı phr	Sertlik Sh.A	Yoğunluk g/cm <sup>3</sup>	Baskı Altında	Aşınma
					Kalıcı Şekil Değişikliği %	
3	-	-	46.4 (0.7)	0.879 (0.002)	44.4 (1.9)	230.3 (16.6)
11	Kalsit (3 Extra KA)	10	49.6 (0.5)	0.918 (0.003)	47.5 (0.2)	231.9 (10.6)
12	Kalsit (3 Extra KA)	20	50.1 (0.2)	0.954 (0.001)	52.6 (0.7)	252.7 (15.6)
13	Kalsit (3 Extra KA)	30	51.3 (0.4)	0.986 (0.001)	47.9 (1.3)	237.8 (30.7)
14	Kalsit (40 KP)	10	48.9 (0.3)	0.918 (0.002)	42.6 (2.1)	200.2 (24.1)
15	Kalsit (40 KP)	20	49.6 (0.5)	0.952 (0.001)	43.0 (0.8)	243.2 (21.8)
16	Kalsit (40 KP)	30	50.1 (0.3)	0.976 (0.001)	46.3 (1.0)	254.1 (21.9)
17	Kalsit (1 KA)	10	49.9 (0.3)	0.916 (0.001)	44.6 (2.3)	207.9 (16.3)
18	Kalsit (1 KA)	20	50.3 (0.5)	0.952 (0.002)	45.4 (0.2)	225.2 (25.4)
19	Kalsit (1 KA)	30	51.7 (0.4)	0.982 (0.009)	46.3 (0)	238.6 (8.8)
20	Silika (BM 30)	10	51.3 (0.4)	0.909 (0.001)	46.6 (1.0)	231.1 (11.0)
21	Silika (BM 30)	20	55.4 (0.4)	0.939 (0.003)	45.5 (2.1)	220.1 (7.5)
22	Silika (BM 30)	30	58.4 (0.6)	0.965 (0.002)	43.6 (0)	225.3 (18.7)

\* Standart sapma değerleri parantez içinde verilmiştir.



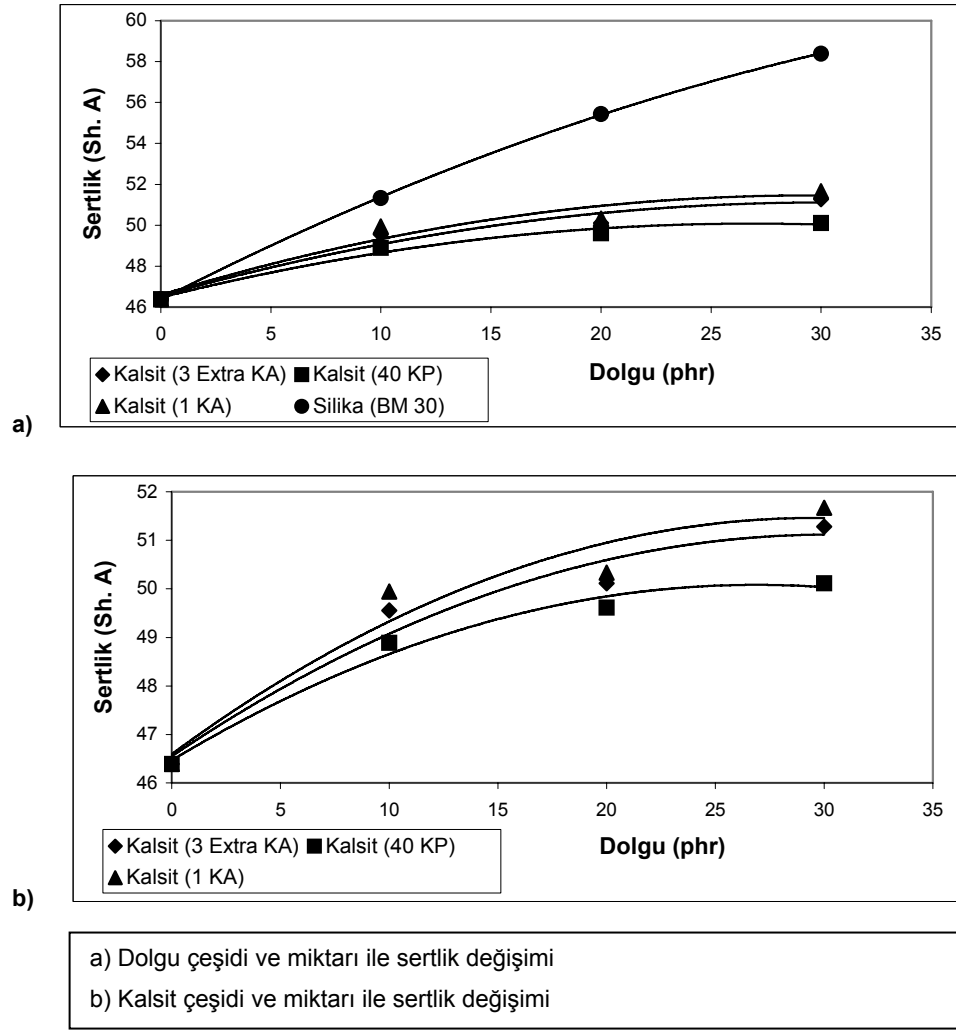
Tablo 5.7. Dolgulu karışımların çekme ve yırtılma özellikleri

Grup No	Dolgu Tipi	Dolgu Miktarı phr	Dik		Paralel		Dik	Paralel
			Çekme Day. MPa	Kopma Uz. %	Çekme Day. MPa	Kopma Uz. %	Yırtılma Day. N/mm N/mm	
3	-	-	2.7 (0.1)	665.5 (14.9)	3.8 (0.1)	635.5 (14.5)	17.5 (0.9)	20.1 (1.0)
11	Kalsit (3 Extra KA)	10	2.5 (0.1)	644.3 (26.0)	3.0 (0.2)	618.9 (16.3)	18.5 (0.2)	20.7 (0.4)
12	Kalsit (3 Extra KA)	20	2.2 (0.1)	625.4 (22.5)	2.6 (0.3)	582.4 (40.8)	17.2 (0.6)	18.8 (0.6)
13	Kalsit (3 Extra KA)	30	2.2 (0.2)	640.4 (20.9)	2.8 (0.1)	579.3 (17.3)	17.3 (0.9)	17.9 (0.8)
14	Kalsit (40 KP)	10	2.5 (0.2)	654.1 (6.5)	3.3 (0.1)	590.3 (9.5)	17.7 (1.0)	20.9 (1.0)
15	Kalsit (40 KP)	20	2.4 (0.1)	598.3 (8.9)	3.3 (0.2)	555.0 (15.0)	17.6 (1.3)	21.2 (0.5)
16	Kalsit (40 KP)	30	2.3 (0.1)	612.3 (13.1)	2.6 (0.2)	572.3 (14.4)	16.4 (0.6)	17.3 (0.4)
17	Kalsit (1 KA)	10	2.7 (0.3)	649.2 (25.9)	3.1 (0.2)	607.0 (13.1)	18.2 (0.9)	20.1 (0.6)
18	Kalsit (1 KA)	20	2.5 (0.1)	623.7 (15.9)	3.0 (0.1)	582.9 (12.4)	17.0 (0.3)	18.1 (0.9)
19	Kalsit (1 KA)	30	2.3 (0.1)	598.3 (15.1)	2.6 (0.1)	572.0 (22.1)	16.9 (0.4)	18.3 (0.3)
20	Silika (BM 30)	10	2.8 (0.3)	588.6 (33.6)	3.2 (0.1)	558.0 (22.4)	18.7 (0.8)	19.4 (0.6)
21	Silika (BM 30)	20	2.8 (0.1)	545.8 (17.4)	3.2 (0.1)	541.5 (9.5)	20.4 (0.4)	21.7 (0.5)
22	Silika (BM 30)	30	2.9 (0.2)	506.2 (11.0)	3.0 (0.1)	480.4 (23.5)	23.1 (0.5)	23.5 (1.0)

\* Standart sapma değerleri parantez içinde verilmiştir.

#### 5.4.1. Sertlik

Sertlik ölçümü, fıskırtma ile kalıplanarak üretilen 6 mm kalınlığındaki numuneler ile, Shore A yöntemine göre yapılmıştır. Test sonuçları Tablo 5.4'de verilmiştir. Bu sonuçlar kullanılarak, dolgu çeşidi ve miktarı ile sertliğin değişimini gösteren grafikler (Şekil 5.19) çizilmiştir.



Şekil 5.19. Dolgulu karışımlarda dolgu çeşidi ve miktarı ile sertlik değişimi

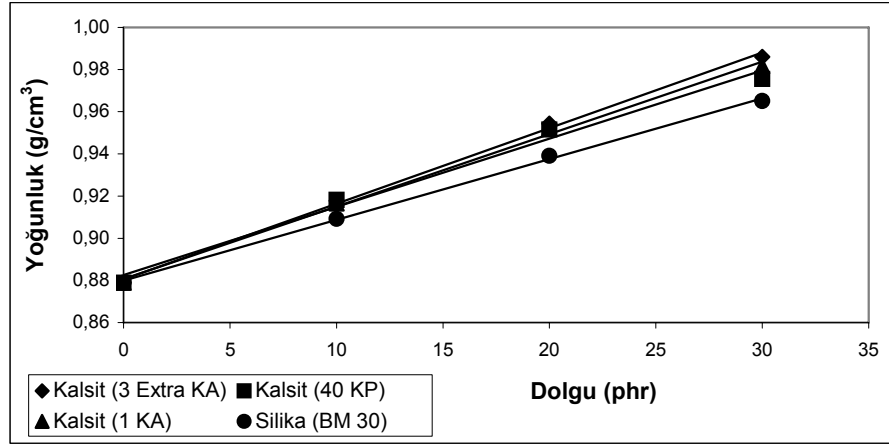
Şekil 5.19a'da dolgu miktarının artışı ile sertliğin arttığı görülmektedir. Silika, kalsite kıyasla daha yüksek sertlik artışına neden olmuştur.

Şekil 5.19b incelendiğinde, farklı kalsit çeşitlerinin sertliğe etkisi gösterilmiştir. Sırasıyla, 40 KP, 3 Extra KA ve 1 KA kullanımı ile sertlikteki değişim artış göstermektedir. Dolayısıyla, kullanılan kalsitin ortalama tane boyutu küçüldükçe, sertlikteki değişimin arttığı söylenebilir.

#### 5.4.2. Yoğunluk

Yoğunluk ölçümü sonucunda Tablo 5.4'de verilen değerler elde edilmiştir. Şekil 5.20'de dolgu çeşidi ve miktarı ile yoğunluğun değişimi gösterilmiştir.

Şekil 5.20’de yoğunluğun dolgu ilavesi ile artış gösterdiği gözlenmiştir. Bu durumun, dolguların yoğunluk değerlerinin kullanılan polimerlere kıyasla daha yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Kullanılan kalsitlerin karışım içindeki (packed) yoğunlukları teknik bilgi föyünde, 3 Extra KA, 1 KA ve 40 KP için sırasıyla 1.3, 0.9 ve 1.3 g/ml olarak verilmiştir. Yoğunluk değerlerinin birbirine çok yakın olmasından dolayı, kalsit çeşidinin yoğunluk değişimi üzerinde herhangi bir etkisi gözlenmemiştir. Silika ile hazırlanan karışımlarda dolgu miktarı ile gözlenen yoğunluk değerindeki artış kalsit kullanılan karışımlara kıyasla daha az gerçekleşmiştir. Bu durum, silikanın yoğunluk değerinin kalsitten daha düşük olmasından kaynaklanabilir.



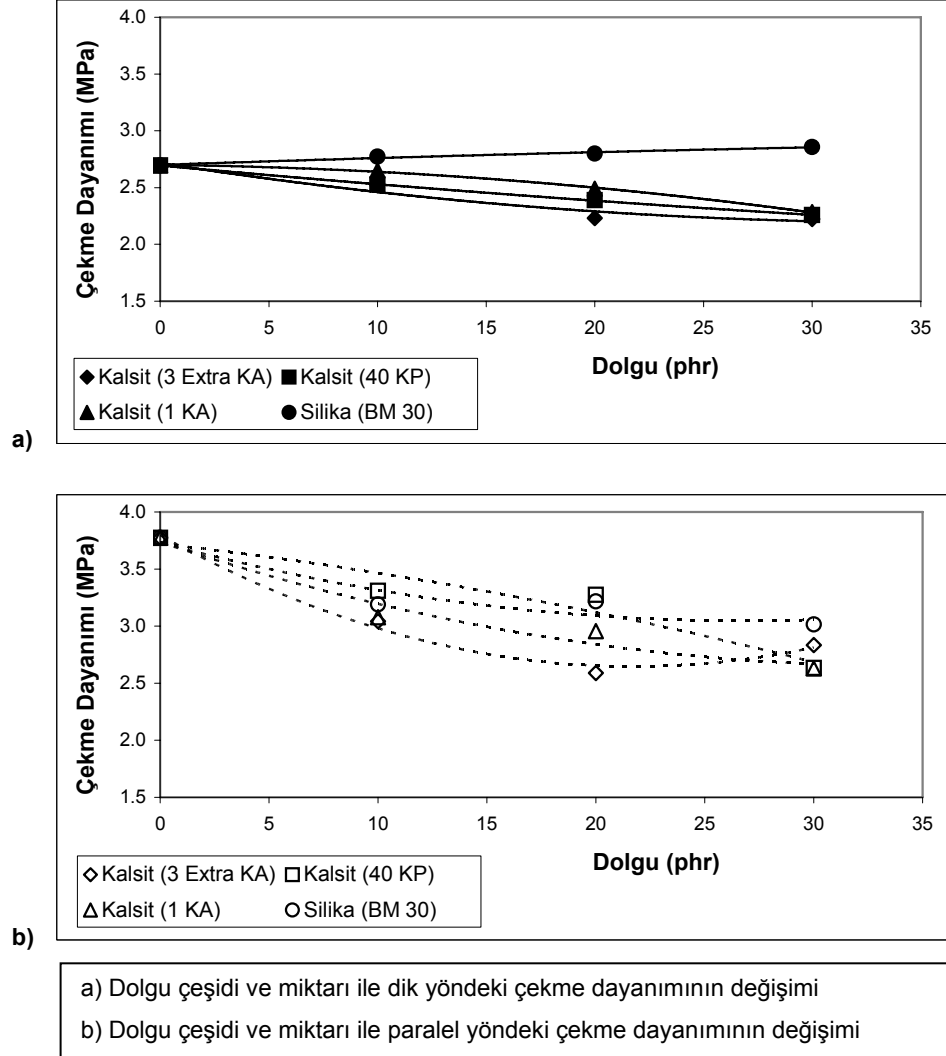
Şekil 5.20. Dolgulu karışımlarda dolgu çeşidi ve miktarı ile yoğunluğun değişimi

#### 5.4.3. Çekme

Dolgusuz karışımlara benzer şekilde, çekme testi numuneleri, fışkırtma ile şekillendirilmiş 2 mm kalınlığındaki plakalardan kesilmiş ve fışkırtma yönüne dik ve paralel yönde kesilen numuneler ile deneyler yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 5.7’de verilmiştir.

Şekil 5.21’de dik ve paralel yöndeki çekme dayanımı değerlerinin kalsit ilavesi ile azaldığı, dolayısıyla kalsit miktarının çekme dayanımı değeri üzerinde etkili olduğu görülmektedir. Kalsit çeşidinin çekme dayanımı değerleri üzerinde etkisi olmadığı gözlenmiştir. Silika ilavesi ile elde edilen dik yöndeki çekme dayanımı değerlerinin kalsit ile elde edilenlere kıyasla daha yüksek olduğu dikkati çekmiştir. Silika

ilavesinin dik yöndeki çekme dayanımını bir miktar iyileştirdiği ancak paralel yöndeki çekme dayanımını azalttığı görülmektedir.

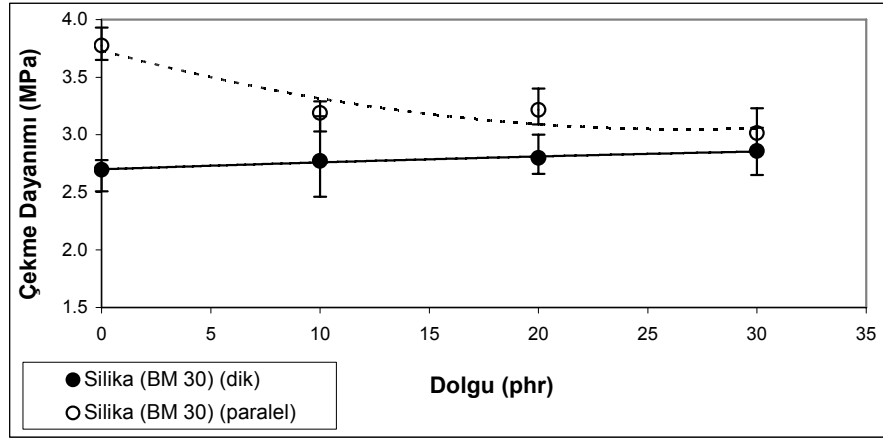


Şekil 5.21. Dolgulu karışımlarda dolgu çeşidi ve miktarı ile dik ve paralel yöndeki çekme dayanımının değişimi

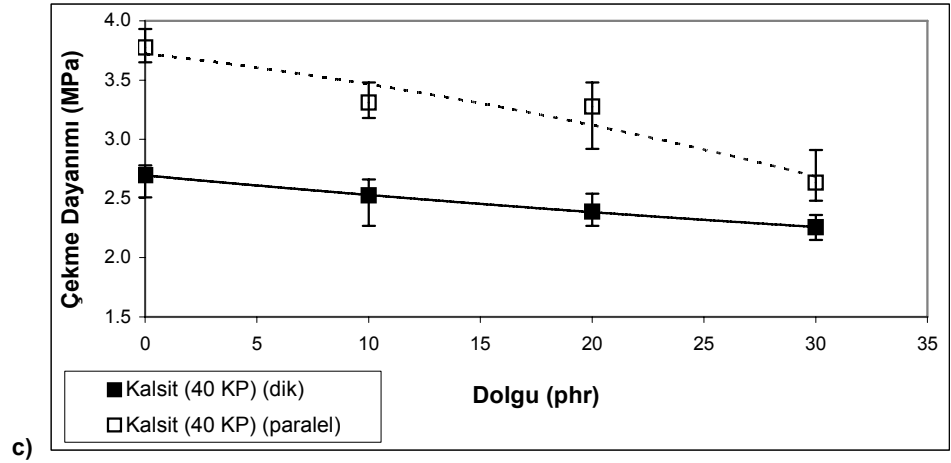
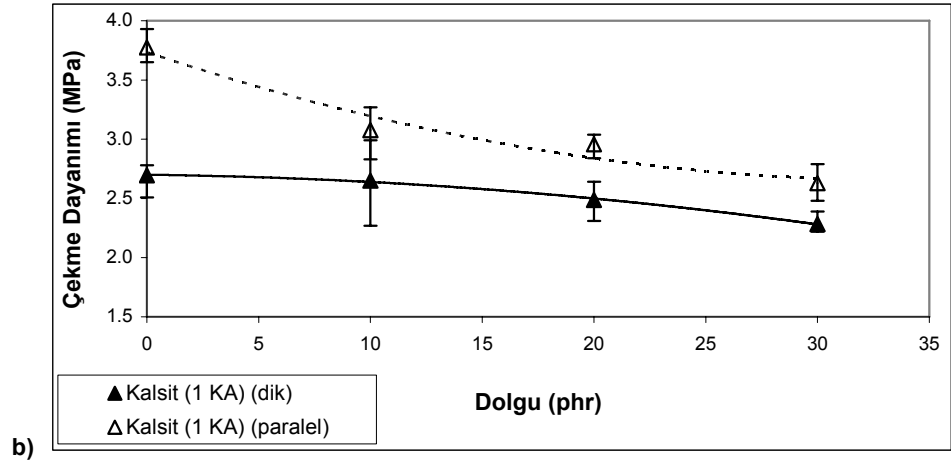
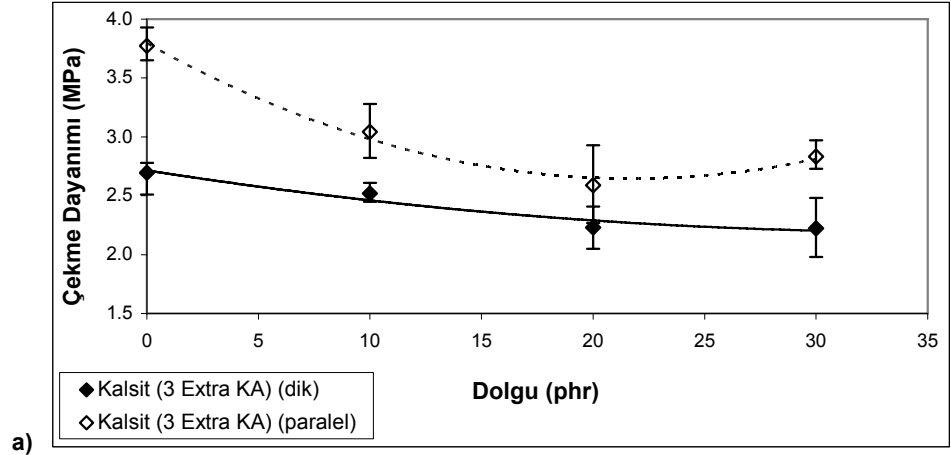
Şekil 5.22'de silika ilavesinin dik yöndeki çekme dayanımını bir miktar arttırdığı görülmektedir. Paralel yönde ise azalmaya neden olduğu gözlenmiştir.

Şekil 5.23'de dik ve paralel yöndeki çekme dayanımı değerlerinin, kalsit ilavesi ile azaldığı daha açık bir şekilde görülmektedir. Bunun yanısıra paralel yöndeki çekme dayanımı değerlerinin dik yöndeki çekme dayanımına kıyasla daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Dolgu miktarı ile paralel yöndeki çekme dayanımında oluşan değişim, dik yöndeki değişimden daha fazladır.

Dolgusuz karışımların çekme dayanımı değerleri için yapılan yorum, dolgulu karışımlar içinde geçerli olmaktadır. SEBS ve PP zincirlerinin fışkırtma yönüne paralel olacak şekilde yönlendiği düşünülmektedir. Yapı içerisinde dağılan kalsit, yabancı madde olarak davranmakta ve zayıf bölgeler oluşturmaktadır. Dolayısıyla, zincirler arasına giren kalsit miktarı arttığında zincirlerin kayması daha kolay olduğundan, daha düşük çekme dayanımı değeri elde edilmektedir.



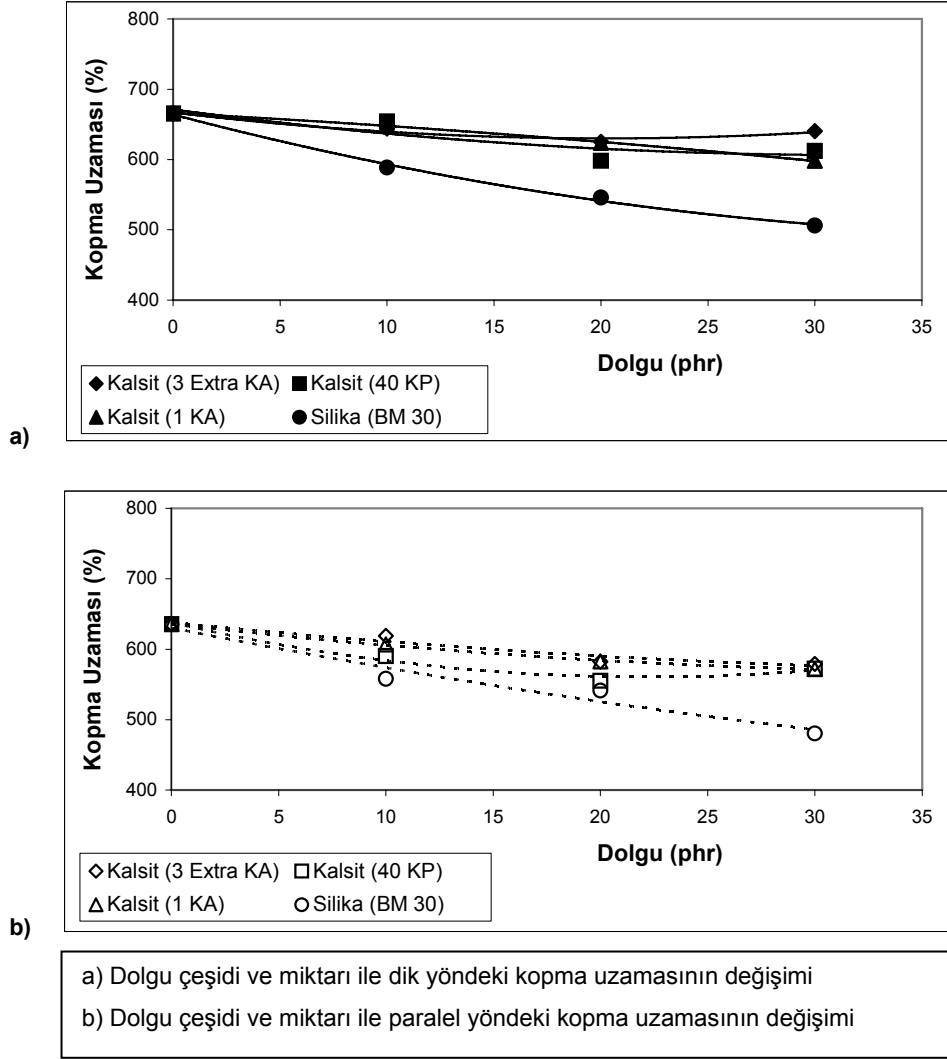
Şekil 5.22. Dolgulu karışımlarda silika miktarı ile dik ve paralel yöndeki çekme dayanımının değişimi



- a) Kalsit (3 Extra KA) ilavesi ile dik ve paralel yöndeki çekme dayanımının değişimi  
b) Kalsit (1 KA) ilavesi ile dik ve paralel yöndeki çekme dayanımının değişimi  
c) Kalsit (40 KP) ilavesi ile dik ve paralel yöndeki çekme dayanımının değişimi

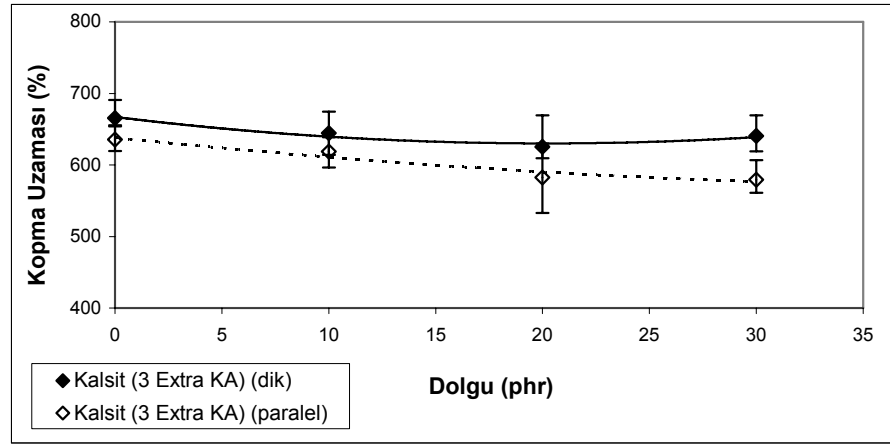
Şekil 5.23. Dolgulu karışımlarda kalsit çeşidi ve miktarı ile dik ve paralel yöndeki çekme dayanımının değişimi

Şekil 5.24'de dik ve paralel yöndeki kopma uzaması değerlerinin dolgu ilavesi ile azaldığı görülmektedir. Kalsit çeşidinin kopma uzaması değerleri üzerindeki etkisi gözlemlenememiştir. Silika içeren karışımların değerlerindeki azalma, kalsit içerenlerinkinden daha fazladır.

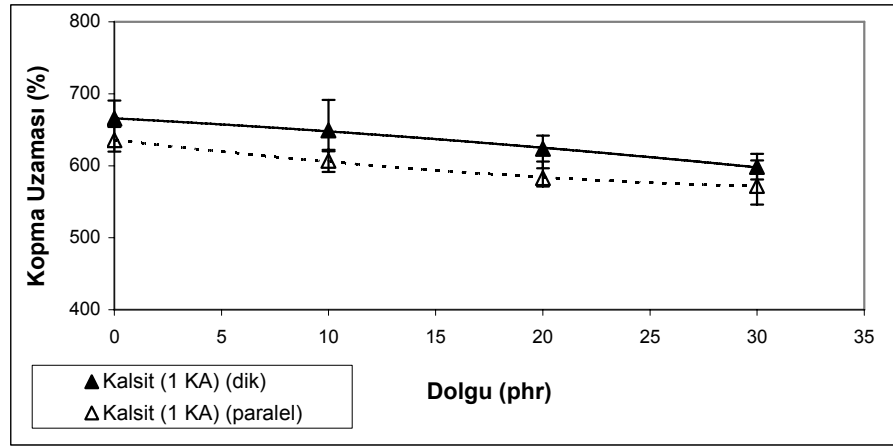


Şekil 5.24. Dolgulu karışımlarda dolgu çeşidi ve miktarı ile dik ve paralel yöndeki kopma uzamasının değişimi

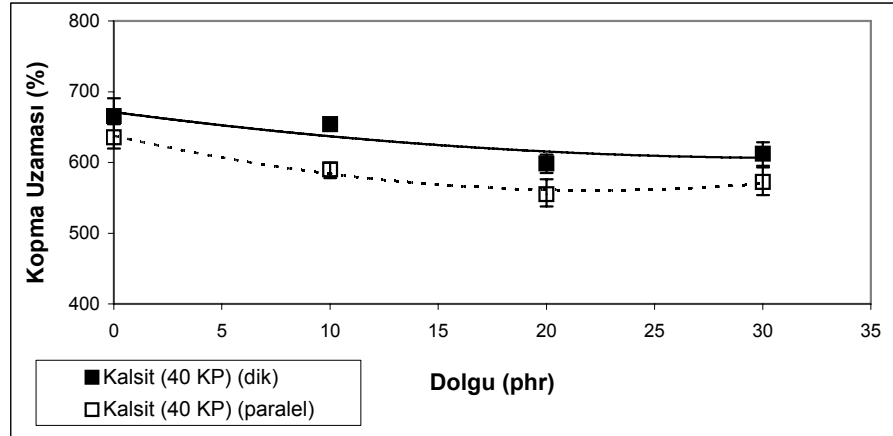
Şekil 5.25 ve 5.26'da her bir dolgu için dik ve paralel yöndeki kopma uzaması sonuçları verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, kopma uzaması değerinin dik yönde daha yüksek olduğu dikkati çekmiştir. Bu grafiklerde dik ve paralel yöndeki kopma uzaması değerlerinin birbirlerine benzer şekilde, dolgu ilavesi ile azaldığı görülmektedir.



a)



b)

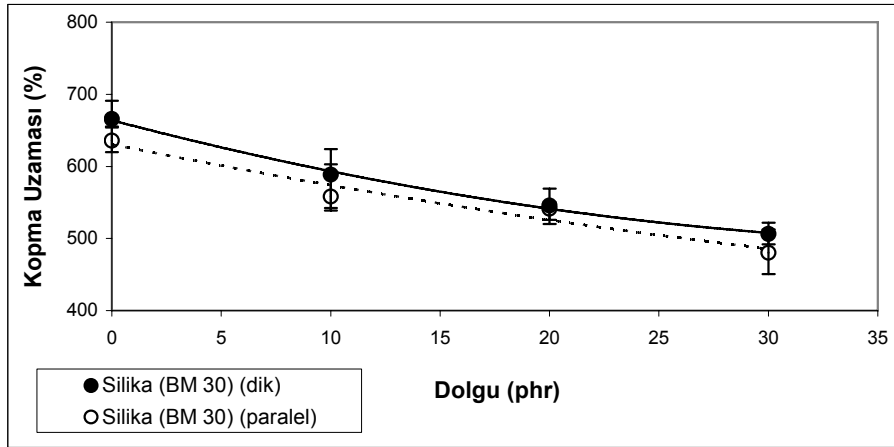


c)

- a) Kalsit (3 Extra KA) ilavesi ile dik ve paralel yöndeki kopma uzamasının değişimi  
b) Kalsit (1 KA) ilavesi ile dik ve paralel yöndeki kopma uzamasının değişimi  
c) Kalsit (40 KP) ilavesi ile dik ve paralel yöndeki kopma uzamasının değişimi

Şekil 5.25. Dolgulu karışımlarda kalsit çeşidi ve miktarı ile dik ve paralel yöndeki kopma uzamasının değişimi





Şekil 5.26. Dolgulu karışımlarda silika miktarı ile dik ve paralel yöndeki kopma uzamasının değişimi

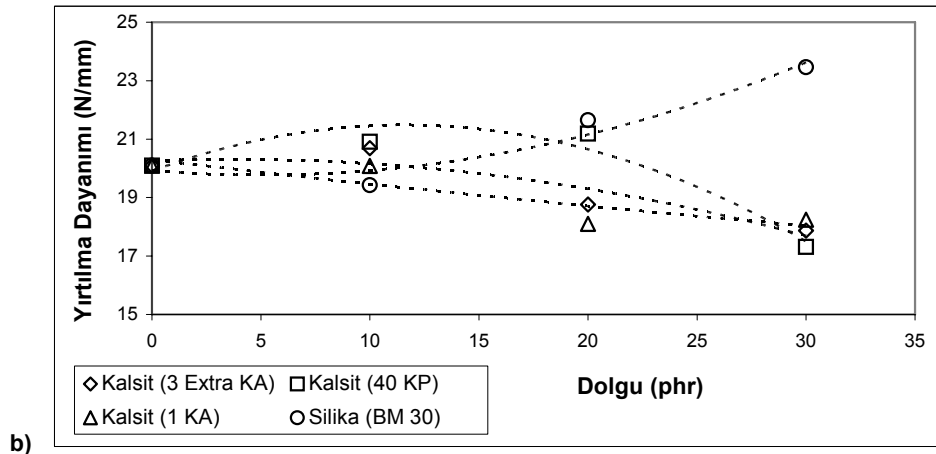
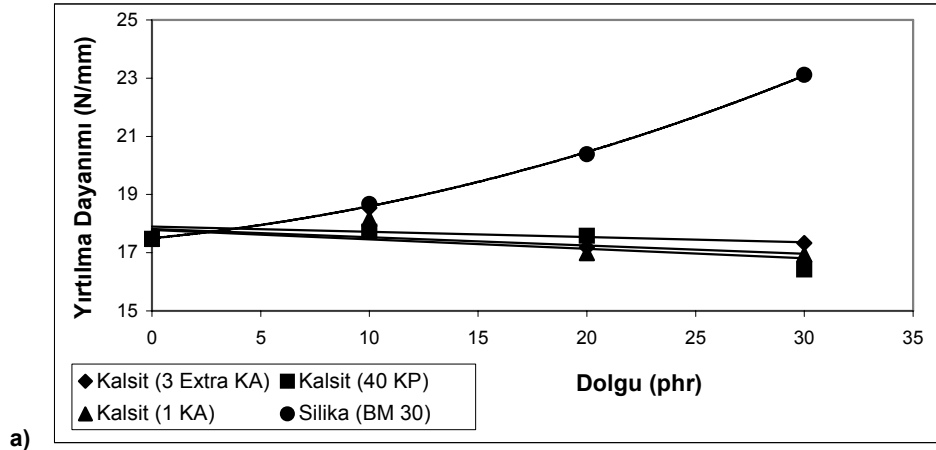
#### 5.4.4. Yırtılma

Fışkırtma ile şekillendirilmiş 2 mm kalınlığındaki plakalardan bir kalıp yardımıyla kesilen numuneler kullanılmıştır. Yırtılma testleri için, çekme testine benzer şekilde, fışkırtma yönüne dik ve paralel yönde kesilen numuneler ile deneyler yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 5.7'de verilmiştir.

Dik ve paralel yöndeki yırtılma dayanımı değerlerinin kalsit ilavesi ile bir miktar azaldığı görülmüştür (Şekil 5.27 ve 5.28). Şekil 5.29'da 3 Extra KA ve 1 KA tipindeki kalsitlerin benzer davranışlar sergilediği dikkati çekmiştir. Bu durum, ortalama tane boyutlarının diğer dolgulara kıyasla daha küçük olmasından kaynaklanmaktadır.

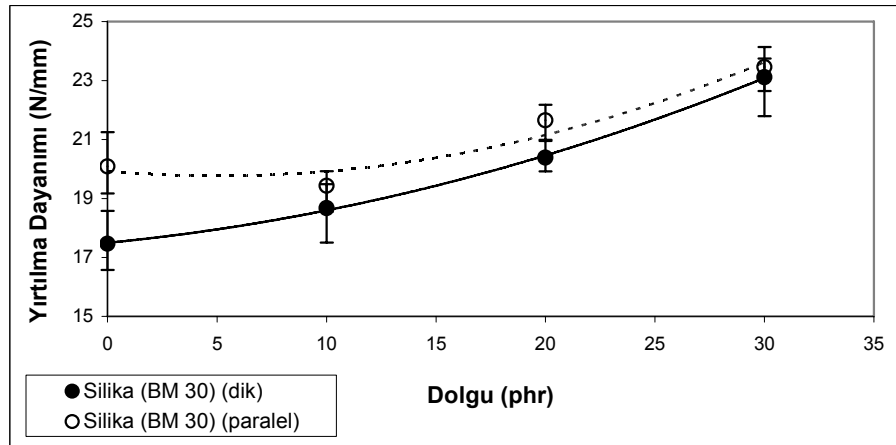
Bunun yanısıra, silika ilavesi ile dik ve paralel yöndeki yırtılma dayanımında artış gözlenmiştir (Şekil 5.27 ve 5.28).

Bu durumda da, SEBS ve PP zincirlerinin fışkırtma yönüne paralel olacak şekilde yönlendiği ve kalsitin karışım içerisinde yabancı madde gibi davrandığı, zayıf bölgeler oluşturduğu görülmüştür. Dolayısıyla, zincirler arasına giren kalsit miktarı arttığında yırtılmanın ilerlemesi daha kolay olduğundan, daha düşük yırtılma dayanımı değeri elde edilmektedir. Ancak, silikanın karışım içerisinde polimerler ile etkileşimde olduğu ve yırtılma dayanımını iyileştirdiği görülmektedir. Bu sonuçlara bağlı olarak karışım içerisinde, kalsit (maliyet azaltma amacıyla) dolgu olarak, silika ise güçlendirici madde olarak kullanılabilir.

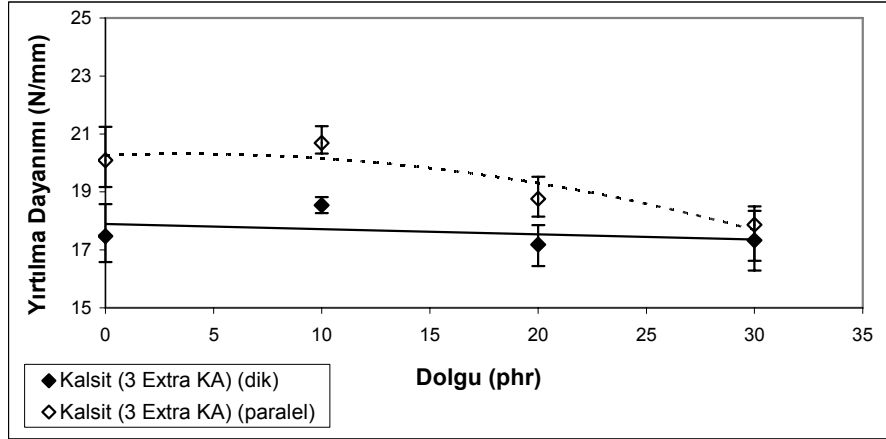


a) Dolgu çeşidi ve miktarı ile dik yöndeki yırtılma dayanımının değişimi  
b) Dolgu çeşidi ve miktarı ile paralel yöndeki yırtılma dayanımının değişimi

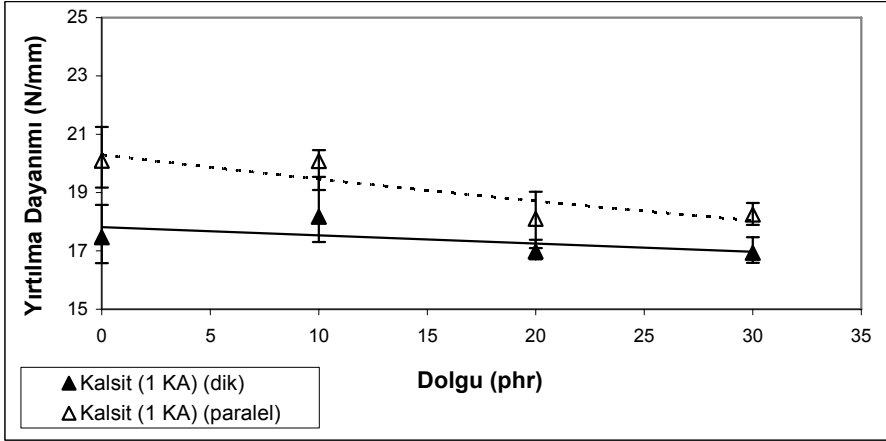
Şekil 5.27. Dolgulu karışımlarda dolgu çeşidi ve miktarı ile dik ve paralel yöndeki kopma uzamasının değişimi



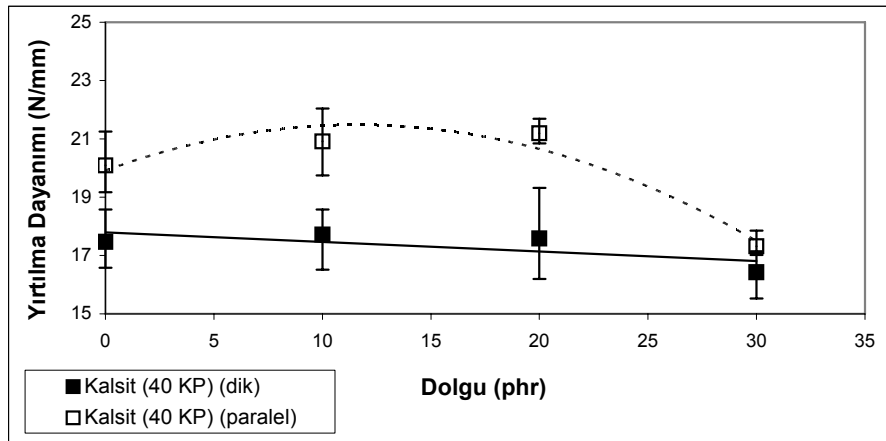
Şekil 5.28. Dolgulu karışımlarda silika miktarı ile dik ve paralel yöndeki yırtılma dayanımının değişimi



a)



b)



c)

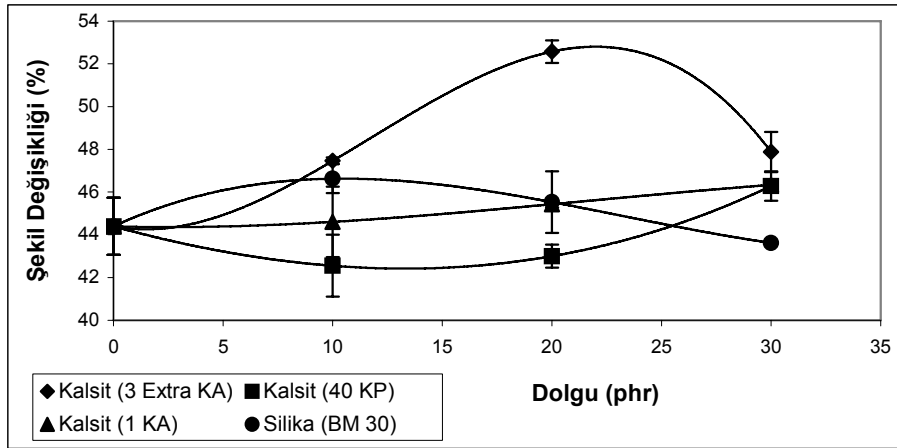
- a) Kalsit (3 Extra KA) ilavesi ile dik ve paralel yöndeki yırtılma dayanımının değişimi  
b) Kalsit (1 KA) ilavesi ile dik ve paralel yöndeki yırtılma dayanımının değişimi  
c) Kalsit (40 KP) ilavesi ile dik ve paralel yöndeki yırtılma dayanımının değişimi

Şekil 5.29. Dolgulu karışımlarda kalsit çeşidi ve miktarı ile dik ve paralel yöndeki yırtılma dayanımının değişimi

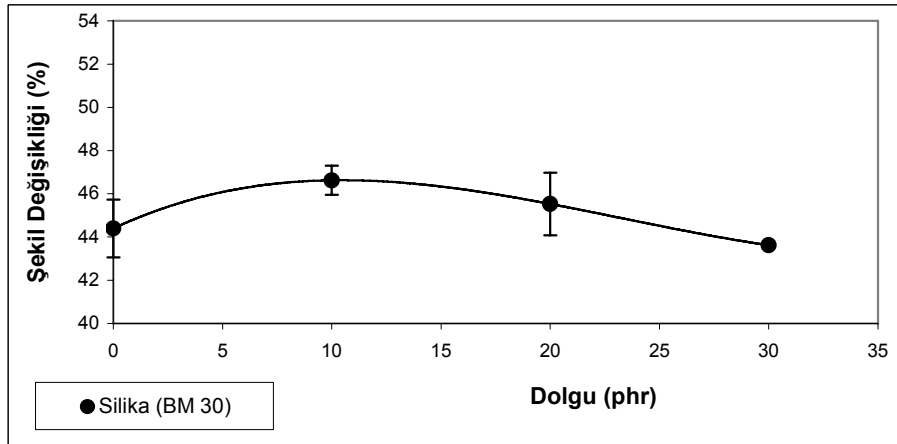
#### 5.4.5. Baskı altında kalıcı şekil değişikliği

6 mm kalınlığındaki plakalardan, bir kalıp yardımıyla numuneler kesilerek hazırlanmış, 24°C'de 22 saat ve %25 sıkıştırma oranı ile deney yapılmıştır.

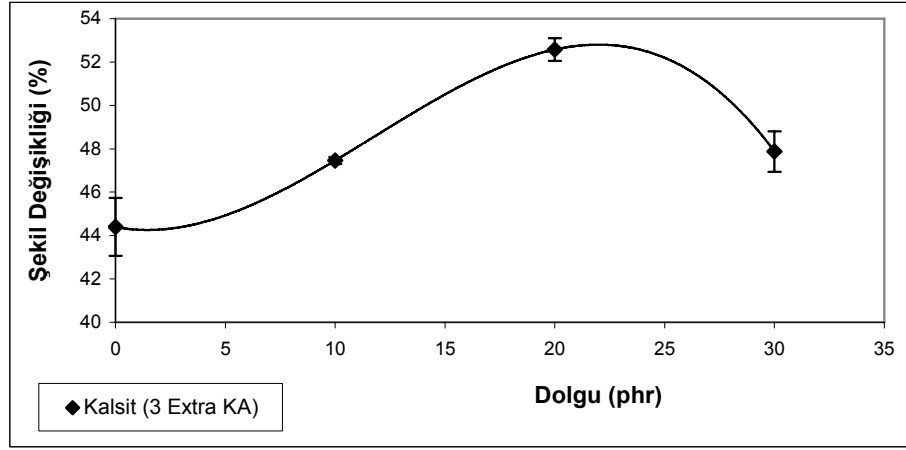
Dolgu ilavesi ile baskı altında kalıcı şekil değişikliği değerlerinde bir miktar artış gözlenmiştir (Şekil 5.30). Dolgu çeşitleri birbirinden farklı davranışlar sergilediğinden, dolgu çeşitlerinin de şekil değişikliği değeri üzerinde etkin olduğu söylenebilir. Şekil 5.31'de silika ilavesinin 10 ve 20 phr olduğu durumlarda baskı altında kalıcı şekil değişikliğini arttırdığı ancak 30 phr'de azaldığı görülmektedir. Kalsit ilavesi ile baskı altında kalıcı şekil değişikliği değerlerinde artış gözlenmiştir (Şekil 5.32). 3 Extra KA'nın yüksek artışa neden olduğu, 40 KP ve 1 KA'nın nispeten daha az artışlara neden olduğu görülmektedir.



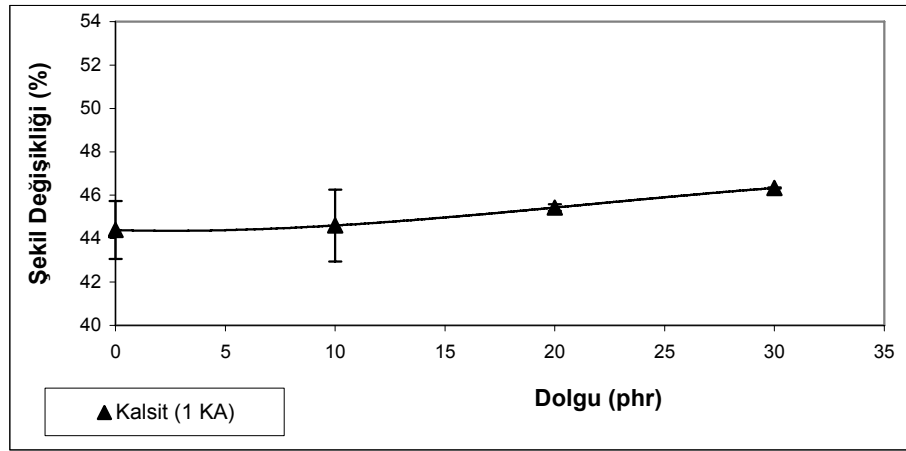
Şekil 5.30. Dolgulu karışımlarda dolgu çeşidi ve miktarı ile baskı altında kalıcı şekil değişikliğinin değişimi



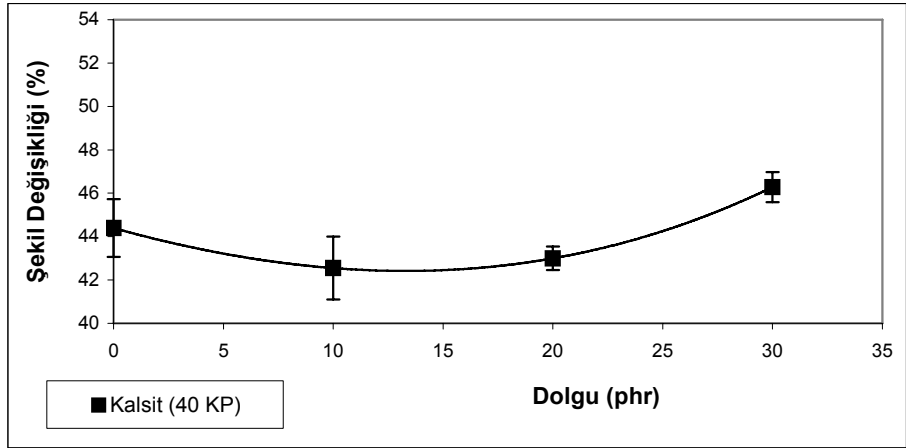
Şekil 5.31. Dolgulu karışımlarda silika miktarı ile baskı altında kalıcı şekil değişikliğinin değişimi



a)



b)



c)

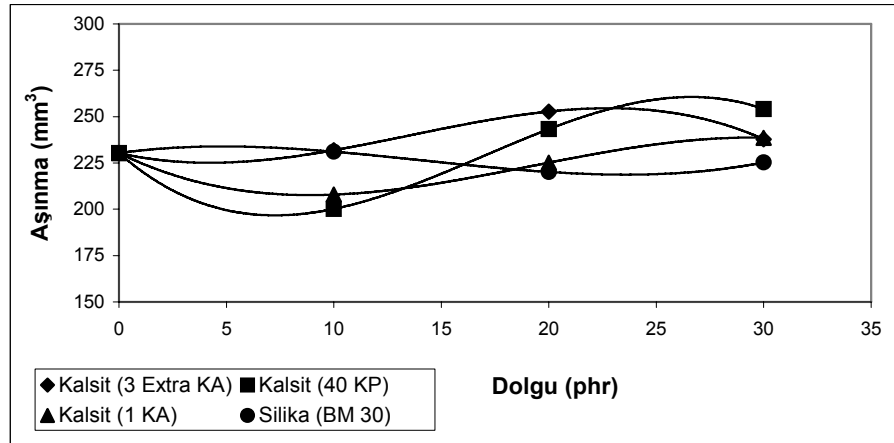
- a) Kalsit (3 Extra KA) ilavesi ile baskı altında kalıcı şekil değişikliğinin değişimi  
 b) Kalsit (1 KA) ilavesi ile baskı altında kalıcı şekil değişikliğinin değişimi  
 c) Kalsit (40 KP) ilavesi baskı altında kalıcı şekil değişikliğinin değişimi

Şekil 5.32. Dolgulu karışımlarda kalsit çeşidi ve miktarı ile baskı altında kalıcı şekil değişikliğinin değişimi

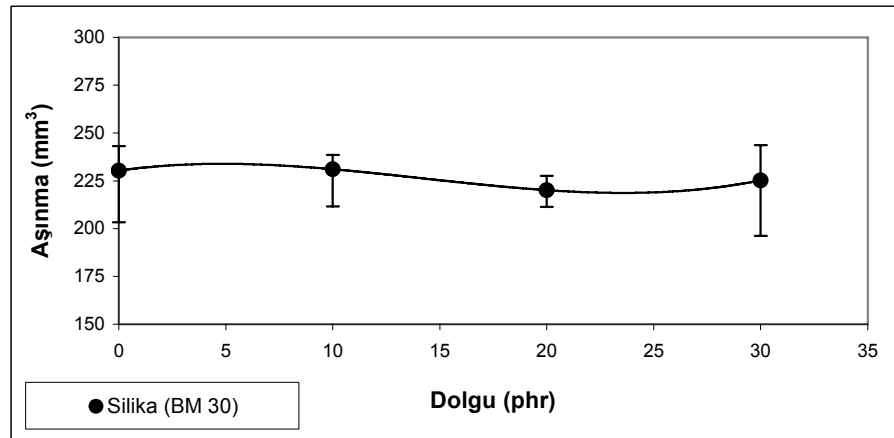
#### 5.4.6. Aşınma

Numuneler, fişkırtma ile şekillendirilmiş 6 mm kalınlığındaki plakalardan bir kalıp yardımıyla kesilmiştir. Her bir deney sonucu için 5 adet numune kullanılarak deney yapılmış, sonuçların ortalaması alınmıştır.

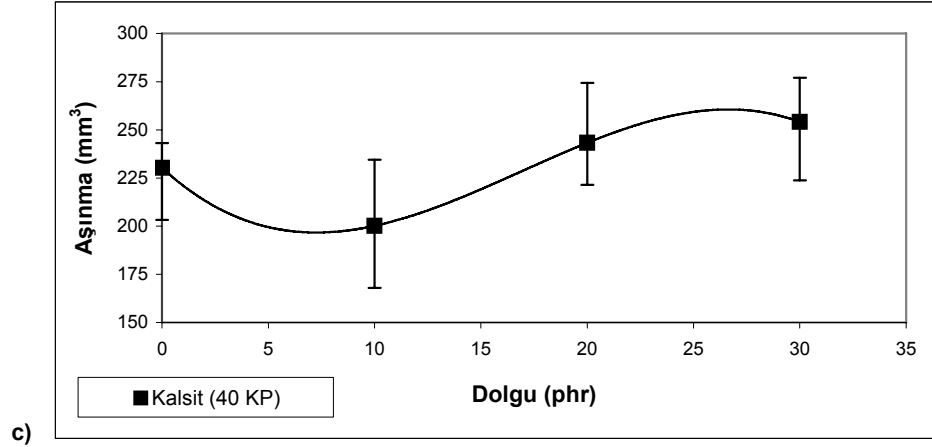
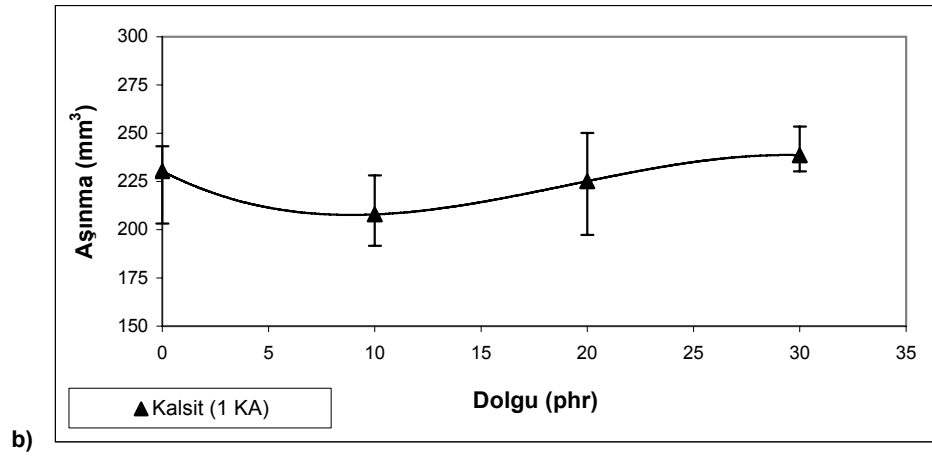
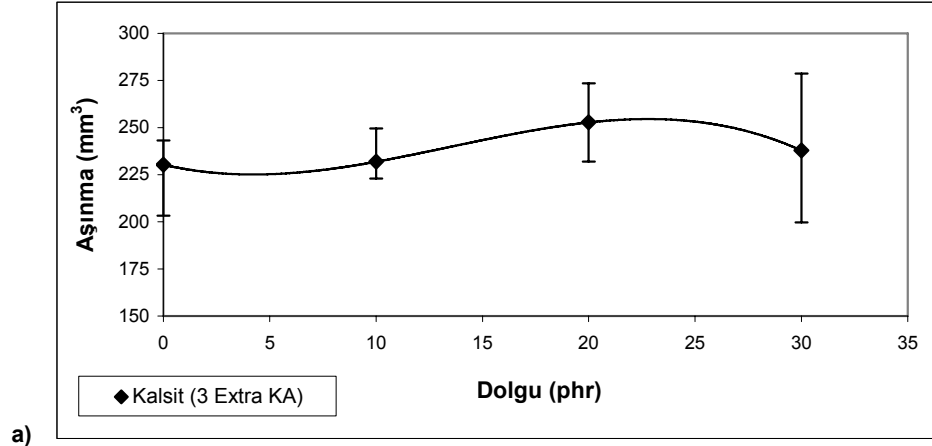
Şekil 5.33'de dolgu ilavesi ile aşınmanın çok az miktarda etkilendiği gözlenmektedir. Silika ilavesinin aşınma değerini etkilemediği saptanmıştır (Şekil 5.34). Bunun yanısıra, Şekil 5.35'de 3 Extra KA ve 1 KA tipi kalsit ilavesinin aşınmayı az miktarda etkilediği açıkça görülmektedir, ancak 40 KP ilavesi aşınmayı arttırmaktadır. Bu durum, 40 KP'nin ortalama tane boyutunun yüksek olmasından kaynaklanabilir.



Şekil 5.33. Dolgulu karışımlarda dolgu çeşidi ve miktarı ile aşınmanın değişimi



Şekil 5.34. Dolgulu karışımlarda silika miktarı ile aşınmanın değişimi



- a) Kalsit (3 Extra KA) ilavesi ile aşınmanın değişimi  
b) Kalsit (1 KA) ilavesi ile aşınmanın değişimi  
c) Kalsit (40 KP) ilavesi ile aşınmanın değişimi

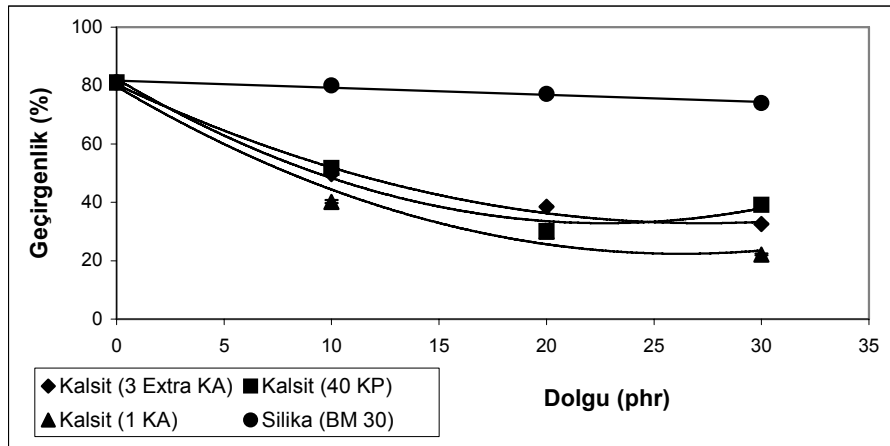
Şekil 5.35. Dolgulu karışımlarda kalsit çeşidi ve miktarı ile aşınmanın değişimi

#### 5.4.7. Işık Geçirgenliği ve Bulanıklık

Genellikle saydama yakın olan dolgusuz karışımların, dolgu ilavesi ile görünümünde meydana gelen değişikliklerin açıklanmasına çalışılmıştır. 2 mm kalınlığındaki fişkırtma ile şekillendirilmiş plakalar ile ölçümler yapılmıştır. Her bir deney sonucu için 3 adet numune kullanılarak ölçüm yapılmış, sonuçların ortalaması alınmıştır.

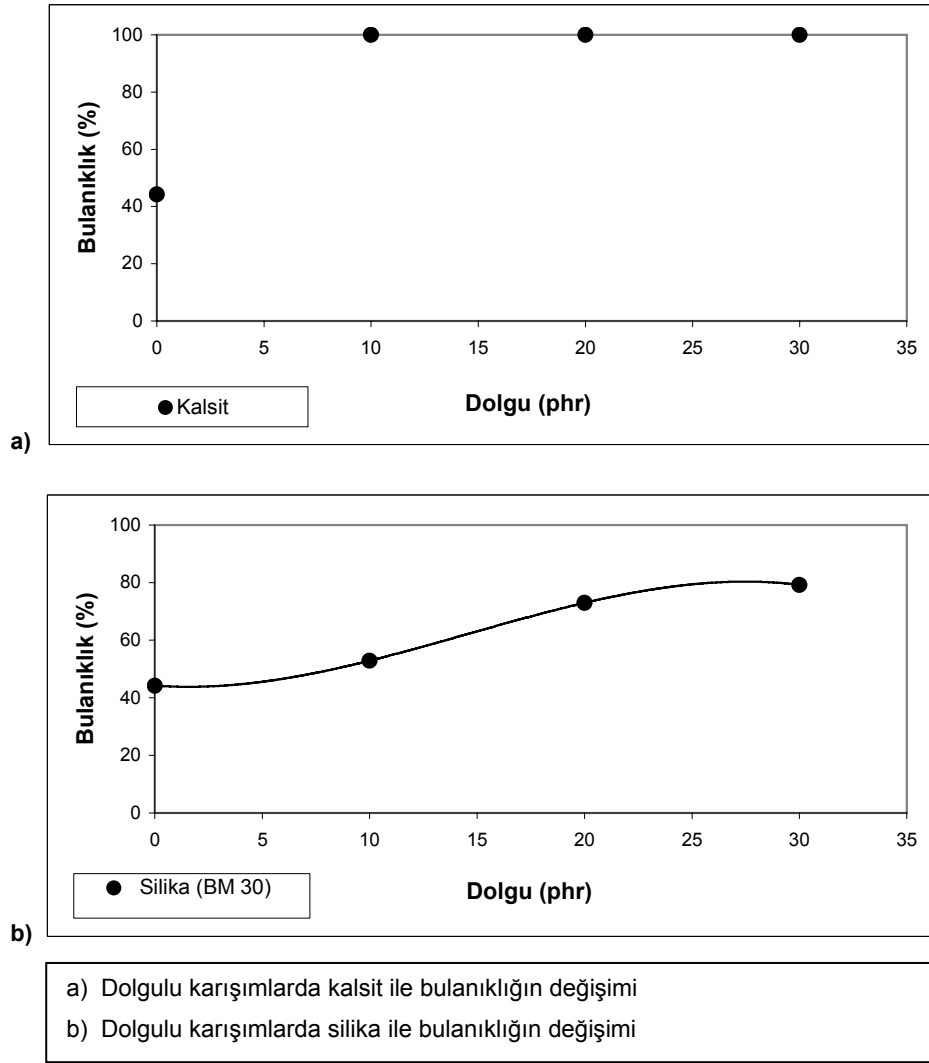
Şekil 5.36'da dolgulu karışımlarda kalsit ilavesinin geçirgenliği azalttığı, silikanın ise geçirgenlik değerini etkilemediği görülmektedir. Farklı kalsit çeşitlerinin verdiği değerler arasında belirgin bir fark saptanamamıştır.

Kalsit ilavesinin (tüm çeşitleri) karışımları %100 bulanıklığa ulaştırdığı gözlenmiştir (Şekil 5.37a). Silika ilavesi ile bulanıklıkta artış gözlenmiş, ancak bu değer %80 seviyelerinde kalmıştır (Şekil 5.37b).



Şekil 5.36. Dolgulu karışımlarda dolgu çeşidi ve miktarı ile geçirgenliğin değişimi





Şekil 5.37. Dolgusuz ve sabit miktarda PP içeren karışımlarda yağ ile geçirgenlik ve bulanıklığın değişimi

### 5.5. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi

DSC analizleri için örnekler öncelikle 30°C'den 200°C'ye kadar 10°C/dak hız ile ısıtılmıştır. Daha sonra sıcaklık tekrar 60°C'ye kadar, 1°C/dak hız ile düşürülmüştür. Bu cihazda artan sıcaklıkla malzeme yapısında oluşan erime ve azalan sıcaklıkla oluşan kristallenme gibi birincil faz değişimleri saptanmıştır. Elde edilen kristallenme başlangıcı sıcaklığı, kristallenme sonu sıcaklığı, kristallenme sıcaklığı ( $T_c$ ) ve kristallenme için gerekli enerji ( $\Delta H_c$ ) değerleri Tablo 5.8 ve 5.9'da verilmiştir.

Tablo 5.8. Dolgusuz karışımların karışım reçeteleri ve DSC analizi sonuçları

Karışım No	Karışım Reçeteleri			DSC Analizi Sonucu			
	SEBS	Yağ	PP	Başlangıç	Son	T <sub>c</sub>	ΔH <sub>c</sub>
	%	%	%	°C	°C	°C	J/g
Saf PP	0.00	0.00	100	129.12	120.43	125.04	77.57
0X	83.33	0.00	16.67	108.11	76.69	91.21	6.284
0Y	76.92	0.00	23.08	117.19	96.07	105.93	17.58
0Z	71.43	0.00	28.57	116.32	98.59	107.10	15.86
3	64.52	22.58	12.90	114.26	90.40	101.60	8.68
1	58.82	29.41	11.76	113.76	92.22	101.73	9.37
2	54.05	35.14	10.81	111.93	93.23	102.17	7.48
6	60.61	21.21	18.18	116.80	100.58	107.96	15.42
4	55.56	27.78	16.67	115.46	99.94	107.00	12.45
5	51.28	33.33	15.38	114.46	97.18	104.88	12.69
9	57.14	20.00	22.86	118.63	102.66	111.44	19.16
7	52.63	26.32	21.05	118.72	102.26	109.88	15.28
8	48.78	31.71	19.51	117.19	101.63	108.60	14.82

Tablo 5.8 incelendiğinde dolgusuz karışımlarda, artan PP oranı ile T<sub>c</sub> ve ΔH<sub>c</sub> değerlerinin artma eğiliminde olduğu görülmektedir. Bu eğilime uymayan bir davranış sergileyen, 3 karışımdan 1. karışıma geçişte gözlenen ΔH<sub>c</sub> değerlerindeki artış (8.68'den 9.37'e), yağ oranının arttıkça PP zincir hareketliliğinin artmasından kaynaklanmıştır. Yağın daha fazla artışı ile (2. karışım) PP zincirleri arasına giren yağ miktarının arttığı ve düzenli yapı oluşumuna engel olduğu görülmüştür.

Sabit PP miktarındaki karışımlarda yağın artışı ile PP oranının azalmasından dolayı, T<sub>c</sub> ve ΔH<sub>c</sub> değerlerinin azaldığı gözlenmektedir. PP oranı arttığından, 30 phr PP içeren karışımların T<sub>c</sub> ve ΔH<sub>c</sub> değerlerinin 20 phr içeren karışımlarinkinden yüksek olduğu belirlenmiştir. Benzer durum 40 phr içeren karışımlar için de geçerlidir.



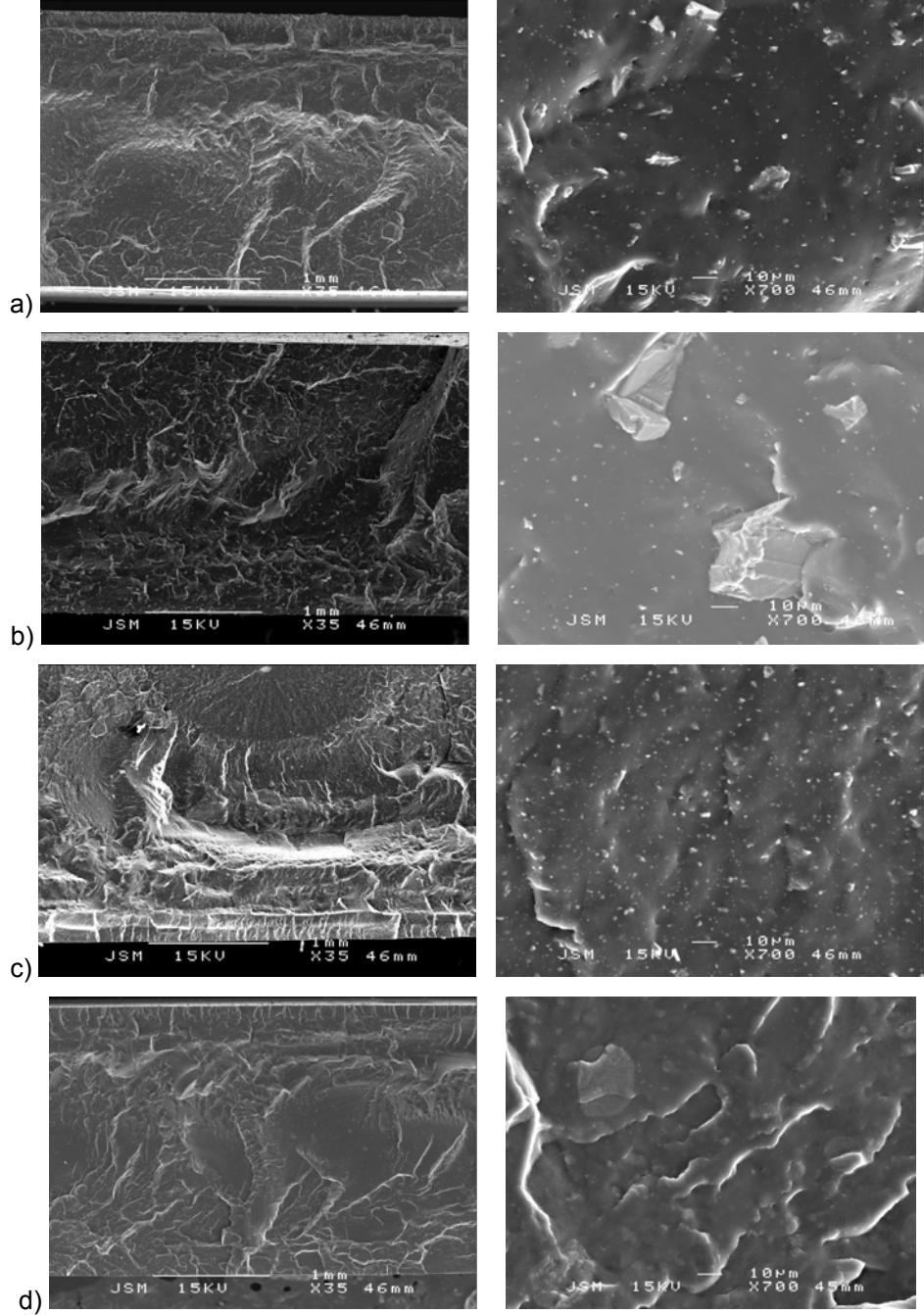
## 5.6. Morfoloji İncelemesi

Sıvı azot içinde bekletilen numuneler, ani bir darbe hareketi ile kırılmış ve kırılan yüzeyler Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Bunun yanısıra, çekme ve yırtılma deneyinden çıkan numunelerin kopma yüzeyleri de kaplanarak incelenmiştir.

Şekil 5.38'de sıvı azot içerisinde bekletilerek kırılan, 30 phr dolgulu karışımların SEM görüntüleri verilmiştir. Kırılma yüzeyinde kalsit ve silika parçacıkları görülmektedir. Kalsit 1 KA'nın en küçük tane boyutuna, silika ve 40 KP'nin ise yüksek tane boyutuna sahip olduğu, dolguların homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir.

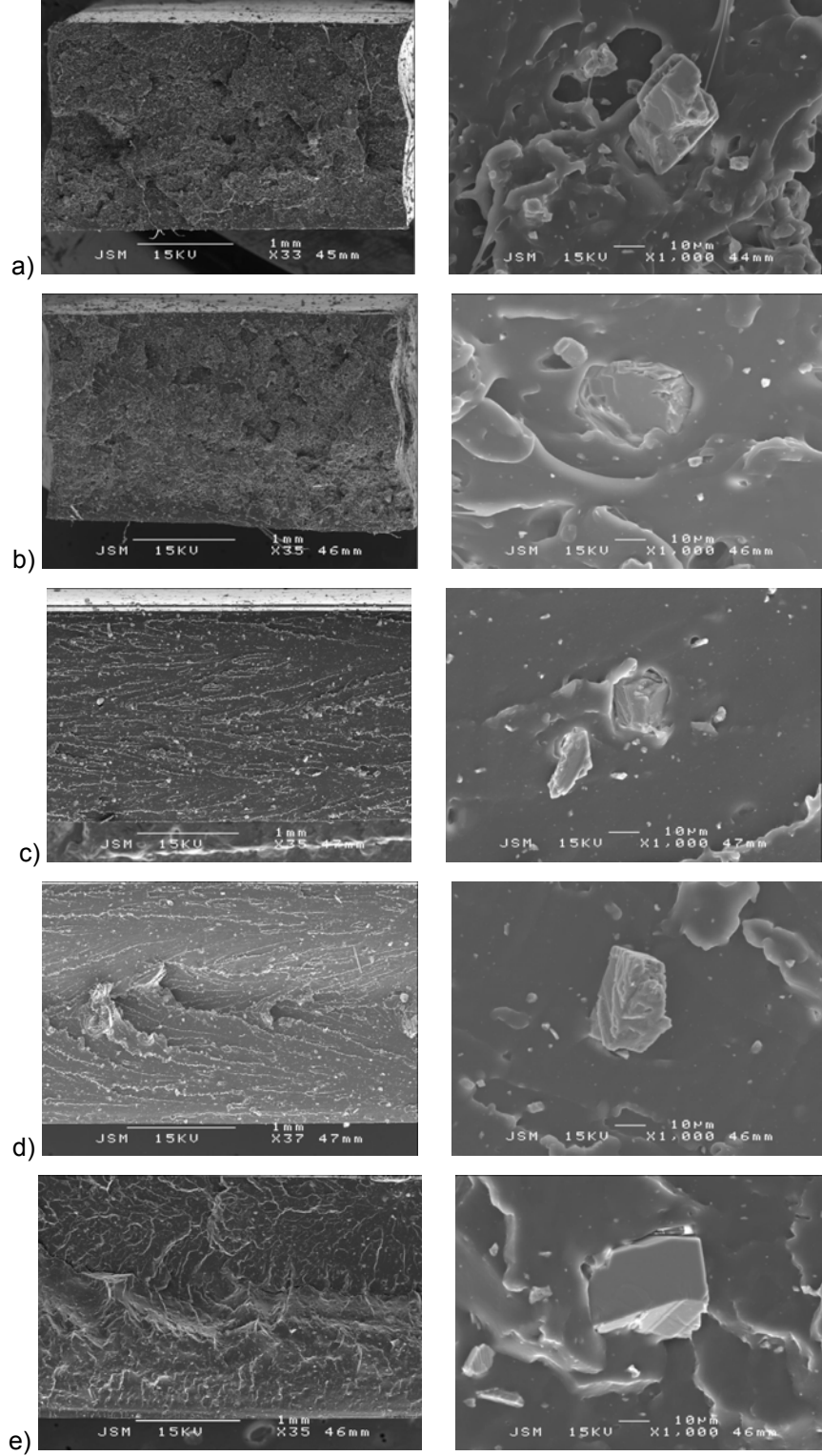
Şekil 5.39'da polimerin içerisindeki yüksek tane boyutuna sahip 40 KP kalsitin parçacıkları görülmektedir. Kalsitin polimer tarafından kaplanmamış olması ve kalsit ile polimer arasındaki boşluklar, kalsit ile polimer arasında etkileşim olmadığını göstermektedir. Şekil 5.39a ve 5.39b'de girinti ve çıkıntılı yüzey içerisindeki kübik kalsit parçacıkları görülmektedir. Çekme yüzeyine kıyasla daha düz görünen yırtılma numunesi (Şekil 5.39c ve 5.39d) yüzeyinde de kırılmış kalsit parçacıkları bulunmaktadır. Fıskırtma yönüne dik ve paralel olarak hazırlanan yırtılma numunelerinin yüzeyleri birbirine göre farklılık gösterdiğinden, zincirlerin yönlendiği yönündeki görüş desteklenmektedir. Sıvı azot içerisinde bekletilerek kırılan numunenin yüzeyinde de kalsit parçacıkları görülmektedir.

Şekil 5.40'da polimere derin bir şekilde yerleşen silika parçacıkları dikkati çekmektedir. Bu durum dolgu maddesi ile polimer yapısı arasında iyi bir etkileşime işaret etmektedir. Dolgu maddesi dağılımı iyi görünmekte ve polimer – dolgu arasında çok büyük oyuklar gözlenmemektedir. Şekil 5.40b'de 5.40a'ya kıyasla, karışım yüzeyindeki oyuklar dikkati çekmektedir. Bu durum, fıskırtma yönüne paralel yönlendirilmiş olabileceği düşünülen polimer zincirlerinin kopmasından kaynaklanabilir. Şekil 5.40c ve 5.40d'de yer alan yırtılma yüzeylerinin, çekme yüzeylerine kıyasla daha düz olduğu görülmektedir. Şekil 5.39'a benzer şekilde, fıskırtma yönüne dik ve paralel olarak hazırlanan yırtılma numunelerinin yüzeyleri farklılık göstermektedir. Bu durumun zincirlerin yönlendirilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 5.40e'de gösterilen numunenin yüzeyinde de polimer içerisine gömülmüş silika parçacıkları dikkati çekmektedir.



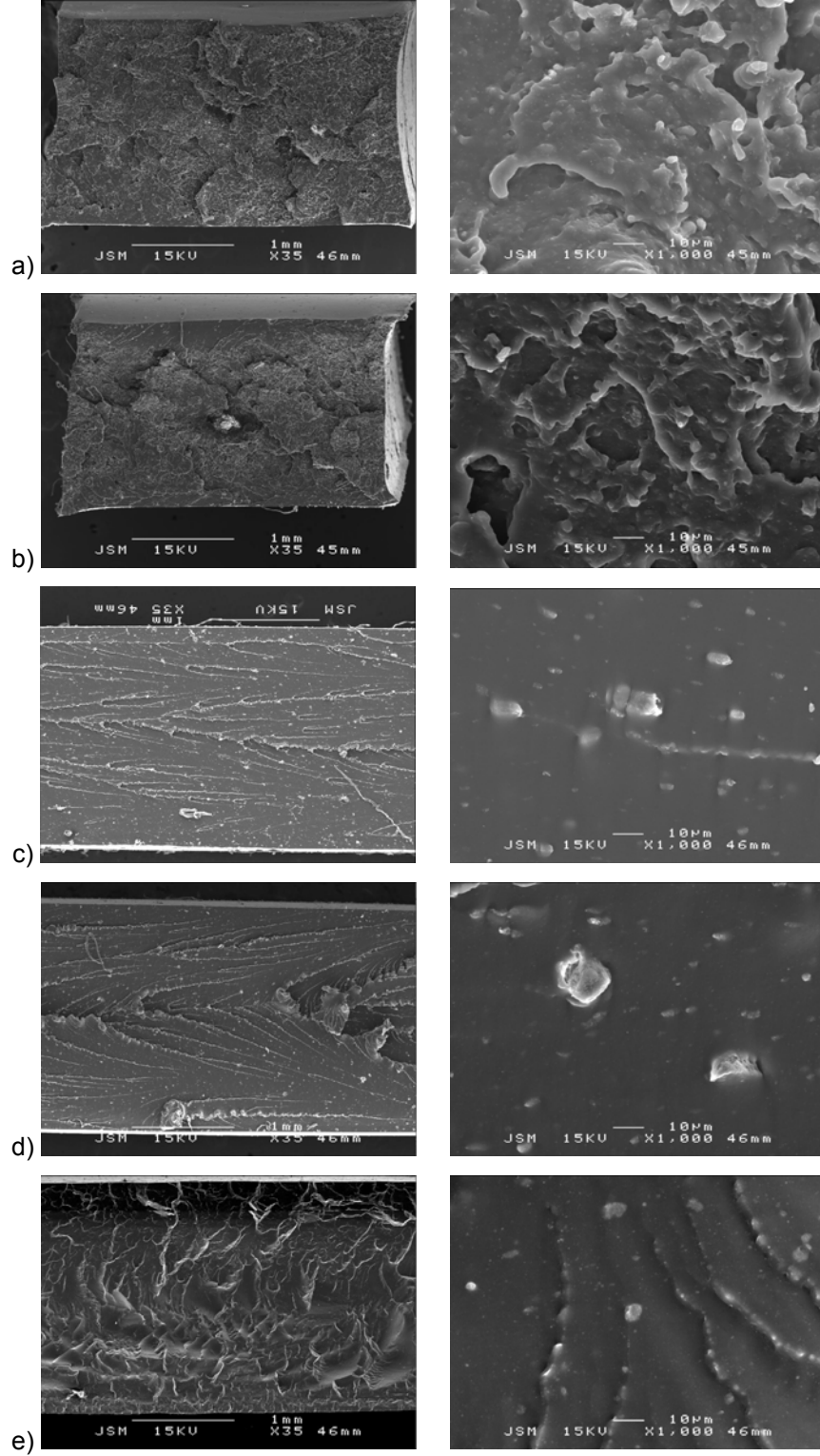
a) 30 phr kalsit (3 Extra KA) içeren karışımın SEM görüntüsü  
 b) 30 phr kalsit (40 KP) içeren karışımın SEM görüntüsü  
 c) 30 phr kalsit (1 KA) içeren karışımın SEM görüntüsü  
 d) 30 phr silika (BM 30) içeren karışımın SEM görüntüsü

Şekil 5.38. Dolgulu karışımların (sıvı azot ile kırılmış) SEM görüntüsü



a) 20 phr kalsit 40KP karışımının fişirtma yönüne dik yöndeki çekme yüzeyinin SEM görüntüsü  
b) 20 phr kalsit 40KP karışımının fişirtma yönüne paralel yön. çekme yüzeyinin SEM görüntüsü  
c) 20 phr kalsit 40KP karışımının fişirtma yönüne dik yön. yırtılma yüzeyinin SEM görüntüsü  
d) 20 phr kalsit 40KP karışımının fişirtma yönüne paralel yön. yırtılma yüzeyinin SEM görüntüsü  
e) 20 phr kalsit 40KP karışımının sıvı azot ile kırılmış yüzeyinin SEM görüntüsü

Şekil 5.39. 20 phr kalsit (40 KP) içeren karışımların SEM görüntüsü



a) 10 phr silika içeren karışımın fişkirtma yönüne dik yöndeki çekme yüzeyinin SEM görüntüsü  
b) 10 phr silika içeren karışımın fişkirtma yönüne paralel yöndeki çekme yüzeyinin SEM görüntüsü  
c) 10 phr silika içeren karışımın fişkirtma yönüne dik yöndeki yırtılma yüzeyinin SEM görüntüsü  
d) 10 phr silika içeren karışımın fişkirtma yönüne paralel yöndeki yırtılma yüzeyinin SEM görüntüsü  
e) 10 phr silika içeren karışımın sıvı azot ile kırılmış yüzeyinin SEM görüntüsü

Şekil 5.40. 10 phr silika içeren karışımların SEM görüntüsü

## 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, stirenik termoplastik elastomerlerin, pişmiş karışım yerine kullanımı için inceleme yapılmıştır. Öncelikle, SEBS, yağ ve PP'den oluşan ana karışımın belirlenmesi amaçlanmıştır. Farklı miktarlarda yağ ve PP içeren karışımlar hazırlanarak fiziksel ve mekanik testleri yapılmış, sonuçlar değerlendirilerek çalışmanın devamında kullanılacak ana karışıma karar verilmiştir. Sonrasında farklı dolgu çeşidi ve oranlarının ana karışımın özelliklerine etkilerini incelemek üzere karışımlar hazırlanmıştır. Dolgu maddesi olarak silika ve 3 farklı boyutta kalsit kullanılmıştır.

Yağ içermeyen karışımlara eklenen PP miktarının artışı ile karışımın sertlik ve yoğunluk değerinde doğrusal bir artış gözlenmiştir. Bu durum, saf PP'nin sertlik ve yoğunluk değerinin SEBS'inkinden yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Artan yağ miktarı ise beklenildiği şekilde, karışım sertliği ve yoğunluğunda doğrusal bir azalmaya neden olmaktadır.

Dolgu miktarının artışı ile sertliğin ve yoğunluğun arttığı görülmektedir. Silika, kalsite kıyasla daha yüksek sertlik artışına neden olmuştur. Kullanılan kalsitin ortalama tane boyutu küçüldükçe, sertlikteki değişimin arttığı bulunmuştur. Yoğunluk değerlerinin birbirine çok yakın olmasından dolayı, kalsit çeşidinin yoğunluk değişimi üzerinde herhangi bir etkisi gözlenmemiştir. Silika ile hazırlanan karışımlarda dolgu miktarı ile gözlenen yoğunluk değerindeki artış kalsit kullanılan karışımlara kıyasla daha az gerçekleşmiştir. Bu durum, silikanın yoğunluk değerinin kalsitten daha düşük olmasından kaynaklanmaktadır.

Çekme dayanımı değerlerinin, 20 ve 30 phr PP içeren karışımlarda bir miktar artış gösterdiği, 40 phr için fazla değişim göstermediği gözlenmiştir. Yağ ilavesinin, çekme dayanımı ve kopma uzamasını her iki yön için de çok olumsuz etkilediği gözlenmiştir. Bunun yanısıra, paralel yöndeki çekme dayanımı değerleri, dik yöndeki çekme dayanımı değerlerinden daha yüksektir. Karışımların dik ve paralel yönde birbiriyle aynı kopma uzaması değerine sahip olduğu dikkati çekmektedir.



Bu durum, SEBS ve PP zincirlerinin fıskirtma yönüne paralel olacak şekilde yönlenmesinden kaynaklanmaktadır. Birbirine paralel duran bu zincirler arasına giren yağ miktarı arttığında, zincirlerin kayması daha kolay olduğundan, daha düşük çekme dayanımı değeri elde edilmektedir. Dik yöndeki çekme dayanımı değeri ise, kopma yüzeyi zincir yönlenmesine paralel olduğundan, paralel yöndeki çekme dayanımından daha düşük olmaktadır. Dik yönde yapılan çekme testinde kopma, akış yönüne paralel olarak yönlenen SEBS zincirleri arasındaki görece zayıf yağ bölgesinde gerçekleşmektedir.

Kalsit çeşitinin dik ve paralel yöndeki çekme dayanımı değerleri üzerinde etkisi olmadığı gözlenmiştir. Silika ilavesinin dik yöndeki çekme dayanımını bir miktar arttırdığı ve elde edilen dik değerlerin kalsit ile elde edilenlere kıyasla daha yüksek olduğu dikkati çekmiştir. Bunun yanısıra paralel yöndeki çekme dayanımı değerlerinin dik yöndeki çekme dayanımına kıyasla daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Kopma uzaması değerlerinin dolgu ilavesi ile azaldığı görülmektedir. Bu durumda, dolgusuz karışımların çekme dayanımı değerleri için yapılan yorum, dolgulu karışımlar içinde geçerli olmaktadır. SEBS ve PP zincirlerinin fıskirtma yönüne paralel olacak şekilde yönlenmekte, yağ ve dolgu araya girerek çekme dayanımını azaltmaktadır. Yapı içerisinde dağılan kalsit, polimer ile etkileşime girmemekte ve zayıf bölgeler oluşturmaktadır. Dolayısıyla, zincirler arasına giren kalsit miktarı arttığında zincirlerin kayması daha kolay olduğundan, daha düşük çekme dayanımı değeri elde edilmektedir.

Yırtılma dayanımı değerlerinin (dik ve paralel yönde) PP ilavesi ile arttığı, yağ ilavesi ile ise azaldığı gözlenmiştir. Yırtılma dayanımı değerlerinin kalsit ilavesi ile bir miktar azaldığı, silika ilavesi arttığı gözlenmiştir. Bu durum, SEM görüntülerinde de görüldüğü gibi, kalsitin polimer ile etkileşime giremediği, ancak silika ile polimer arasında bir etkileşim olduğunu doğrulamaktadır. Dolayısıyla, karışım içerisinde, kalsitin (maliyet azaltma amacıyla) dolgu olarak kullanılabilceği, silikanın ise güçlendirici madde olarak kullanılabilceği saptanmıştır.

PP ilavesinin baskı altında kalıcı şekil değişikliğini arttırdığı, aşınmayı ise azalttığı görülmüştür. Ancak PP miktarındaki değişimin, bu değerler üzerinde çok etkin olmadığı belirlenmiştir. Yağ ilavesi ile, aşınma ve şekil değişikliğinin arttığı saptanmıştır.

Dolgu ilavesi ile baskı altında kalıcı şekil değişikliği değerlerinde bir miktar artış gözlenmiştir. Dolgu çeşitleri birbirinden farklı davranışlar sergilediğinden, dolgu çeşitlerinin de şekil değişikliği değeri üzerinde etkin olduğu görülmüştür.

Dolgu ilavesi ile aşınmanın çok az miktarda etkilendiği görülmüştür. Silika ilavesinin aşınma değerini etkilemediği saptanmıştır. Bunun yanısıra, 3 Extra KA ve 1 KA tipi kalsit ilavesinin aşınmayı az miktarda etkilediği açıkça görülmektedir, ancak 40 KP ilavesi aşınmayı arttırmaktadır. Bu durum, 40 KP'nin ortalama tane boyutunun yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.

Çalışmada, karışımlarda dolgu maddesi ilavesi ile saydamlığın değişimi de incelenmiştir. PP ilavesinin ışık geçirgenliğini azalttığı, bulanıklığı arttırdığı gözlenmiştir. Yağ miktarı ile ışık geçirgenliğinin önemli ölçüde değişmediği, genellikle aynı seviyelerde olduğu bulunmuştur. Yağ ilavesinin bulanıklık değeri üzerinde etkili olduğu, ancak yağ miktarının bu değerde değişime neden olmadığı görülmüştür. Dolgulu karışımlarda kalsit ilavesinin ışık geçirgenliğini azalttığı, silikanın ise geçirgenlik değerini etkilemediği görülmüştür. Farklı kalsit çeşitlerinin verdiği değerler arasında belirgin bir fark saptanamamıştır. Kalsit ilavesinin (tüm çeşitleri) karışımları %100 bulanıklığa ulaştırdığı gözlenmiştir. Silika ilavesi ile bulanıklıkta artış gözlenmiş, ancak bu değer %80 seviyelerinde kalmıştır.

Pişmiş karışım yerine kullanılacak olan TPE malzemeden beklenen özellikler arasında; düşük sertlik, yoğunluk, baskı altında kalıcı şekil değişikliği, aşınma; ve yüksek çekme dayanımı, yırtılma dayanımı yer almaktadır. Bu durumda; düşük oranda PP, yağ ilavesi ile dolgu maddesi olarak silikanın kullanımı doğru olacaktır.

## KAYNAKLAR

Chang, Y., W., Shin, J., Y., Ryu, S., H., "Preparation and properties of styrene–ethylene/butylene–styrene (SEBS)–clay hybrids", *Polymer International*, 53, 1047-1051, (2004).

Cheremisinoff, N., P., "Elastomer Technology Handbook", First Edition, **CRC Press**, 557-595, (1993).

Dick, J., S., "Rubber Technology: Compounding and Testing for Performance", First Edition, **Hanser Gardner Publications**, 264-283, (2001).

Ersoy, O., G., "Effect of inorganic filler phase on final performance of binary immiscible polypropylene / polyamide-6 blend", Doktora Tezi, **Boğaziçi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul, (2003).

Ganguly, A., Mousumi, D., S., Bhowmick, A., K., "Thermoplastic elastomeric nanocomposites from poly[styrene–(ethylene-co-butylene)–styrene] triblock copolymer and clay: preparation and characterization", *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 2040–2052, (2006).

Ghoreishy, M., H., R., Razavi-Nouri, M., Naderi, G., "Finite element analysis of a thermoplastic elastomer melt flow in the metering region of a single screw extruder", *Computational Materials Science*, 34, 4, 389-396, (2005).

Holden, G., Krisheldorf, H., R., Quirk, R., P., "Thermoplastic Elastomers", Third Edition, **Hanser Gardner Publications**, 48-51, (2004).

Ibarra, L., Panos, D., "Mechanical properties of thermoplastic butadiene styrene (SBS) and oxidized short carbon fibre composites", *Polymer International*, 43, 251-259, (1997).

Indukuri, K., K., Lesser, A., J., "Comparative deformational characteristics of poly(styrene-b-ethylene-co-butylene-b-styrene) thermoplastic elastomers and cross-linked natural rubber", *Polymer*, 46, 18, 7218-7229, (2005).

Kansu, Y., "Cam küre, CaCO<sub>3</sub> ve talk dolgulu polipropilen hibrit kompozitlerin mekanik ve fiziksel özelliklerinin incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, **Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul, 32-35, (2005).

Legge, N., R., Holden, G., Shroeder H., E., "Thermoplastic Elastomers: A Comprehensive Review", First Edition, **Hanser Publishers**, 49-51, (1987).

Markarian, J., "Processing and recycling advantages drive growth in thermoplastic elastomers", *Plastics Additives and Compounding*, 6, 6, 22-25, (2004).

Ohlsson, B., Hassander, H., Tornell, B., "Blends and thermoplastic interpenetrating polymer networks of polypropylene and polystyrene-block-poly(ethylene-stat-

butylene)-block-polystyrene triblock copolymer 1: morphology and structure-related properties”, *Polymer Engineering And Science*, 36, 4, 501-510, (1996).

Ohlsson, B., Tornell, B., “Melt miscibility in blends of polypropylene, polystyrene-block-poly(ethylene-stat-butylene)-block-polystyrene, and processing oil from melting point depression”, *Polymer Engineering And Science*, 36, 11, 1547-1556, (1996).

Ohlsson, B., Tornell, B., “Blends and interpenetrating polymer networks of polypropylene and polystyrene-block-poly(ethylene-stat-butylene)-block-polystyrene 2: melt flow and injection molding properties”, *Polymer Engineering And Science*, 38, 1, 108-118, (1998).

Oral, M., A., “Effects of improvements in polymer filler interface interaction on mechanical properties of CaCO<sub>3</sub> filled polypropylene composite”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 30-34, (2006).

Saikrasun, S., Bualek-Limcharoen, S., Kohjiya, S., Urayama, K., “Anisotropic mechanical properties of thermoplastic elastomers in situ reinforced with thermotropic liquid – crystalline polymer fibers revealed by biaxial deformations”, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 43, 135–144, (2005).

Sengers, W., G., F., Sengupta, P., Noordermeer, J., W., M., Picken, S., J., Gotsis, A., D., “Linear viscoelastic properties of olefinic thermoplastic elastomer blends: melt state properties”, *Polymer*, 45, 26, 8881-8891, (2004).

Sengupta, P., Noordermeer, J., W., M., “Effects of composition and processing conditions on morphology and properties of thermoplastic elastomer blends of SEBS/PP/oil and of dynamically vulcanized EPDM/PP/oil”, *Journal of Elastomers and Plastics*, 36, 4, 307-331, (2004).

Setz, S., Stricker, F., Kressler, J., Duschek, T., Mulhaupt, R., “Morphology and mechanical properties of blends of isotactic or syndiotactic polypropylene with SEBS block copolymers”, *Journal of Applied Polymer Science*, 59, 1117-112, (1996).

Theunissen, E., Overbergh, N., Reynaers, H., Antoun, S., Jérôme, R., Mortensen, K., “Silica reinforced triblock copolymer gels”, *Polymer*, 45, 6, 1857-1865, (2004).

Veenstra, H., van Lent, B., J., J., van Dam, J., Posthuma de Boer, A., “Co-continuous morphologies in polymer blends with SEBS block copolymers”, *Polymer* 40, 6661–6672, (1999).

Walker, B., M., Rader, C., P., “Handbook of Thermoplastic Elastomers”, Second Edition, *Van Nostrand Reinhold Company*, 3-45, (1988).

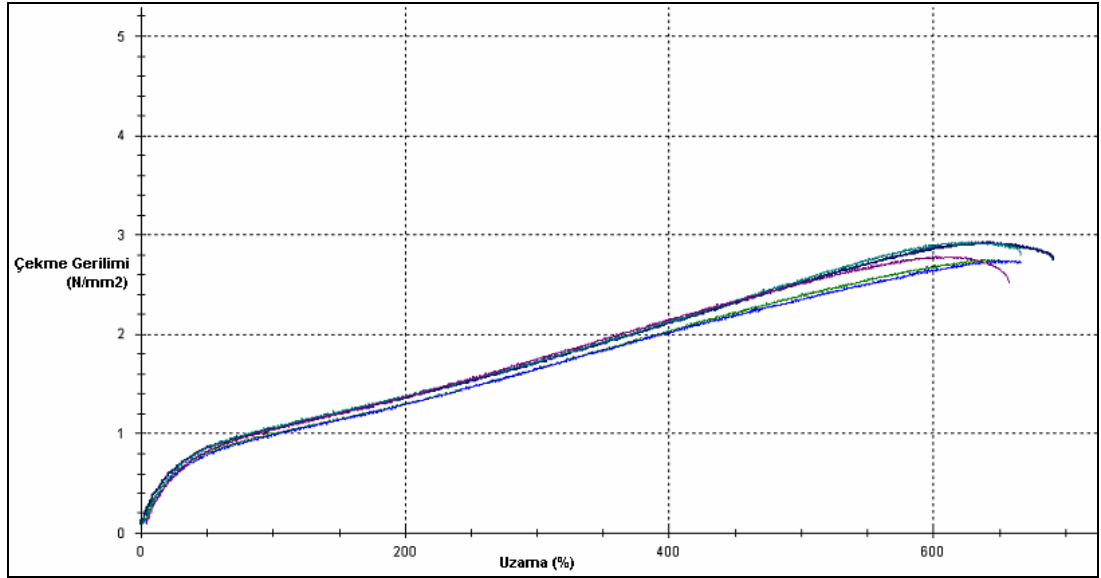
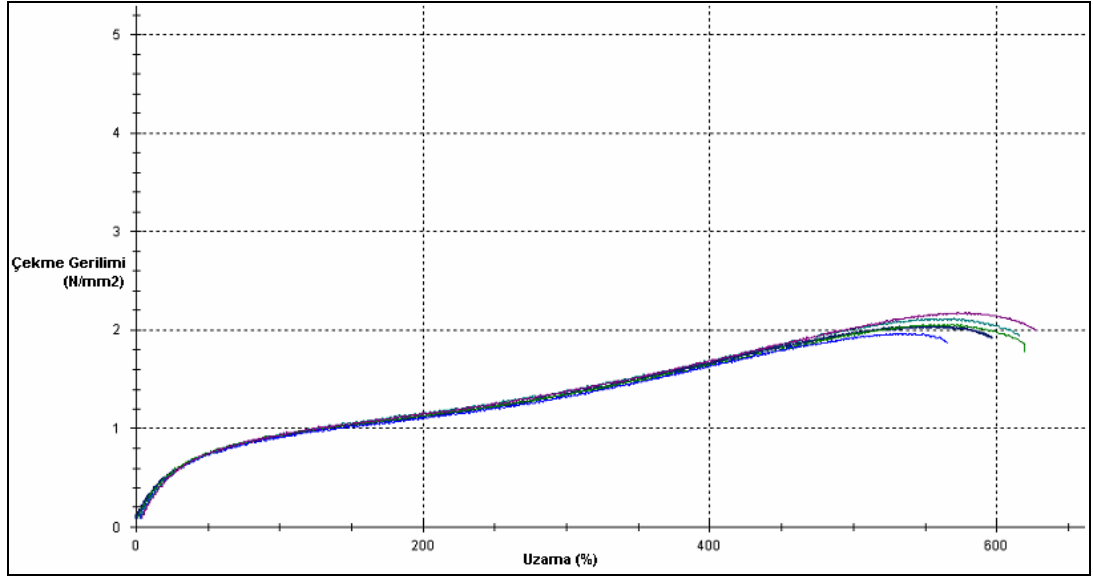
Zucolotto, V., Avlyanov, J., Mattoso, L., H., C., “Elastomeric conductive composites based on conducting polymer–modified carbon black”, *Polymer Composites*, 25, 6, 617-621, (2004).

## EKLER

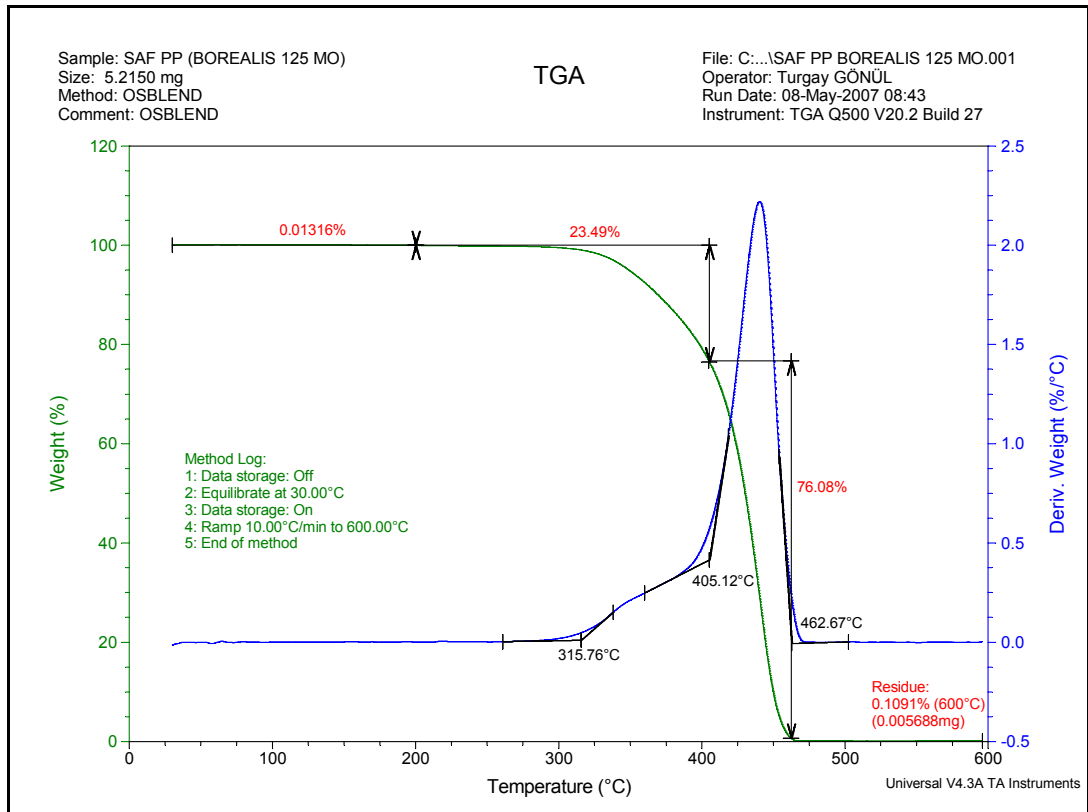
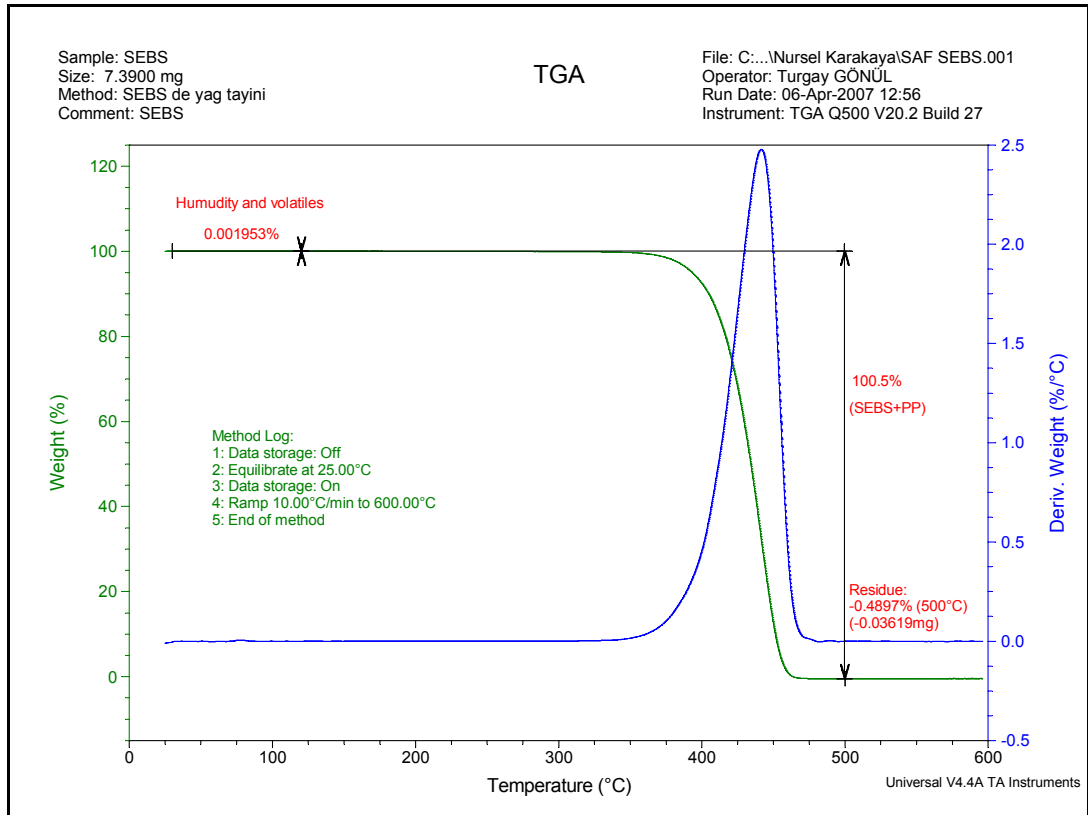
### EK. A. İngilizce Türkçe Ve Türkçe İngilizce Sözlük

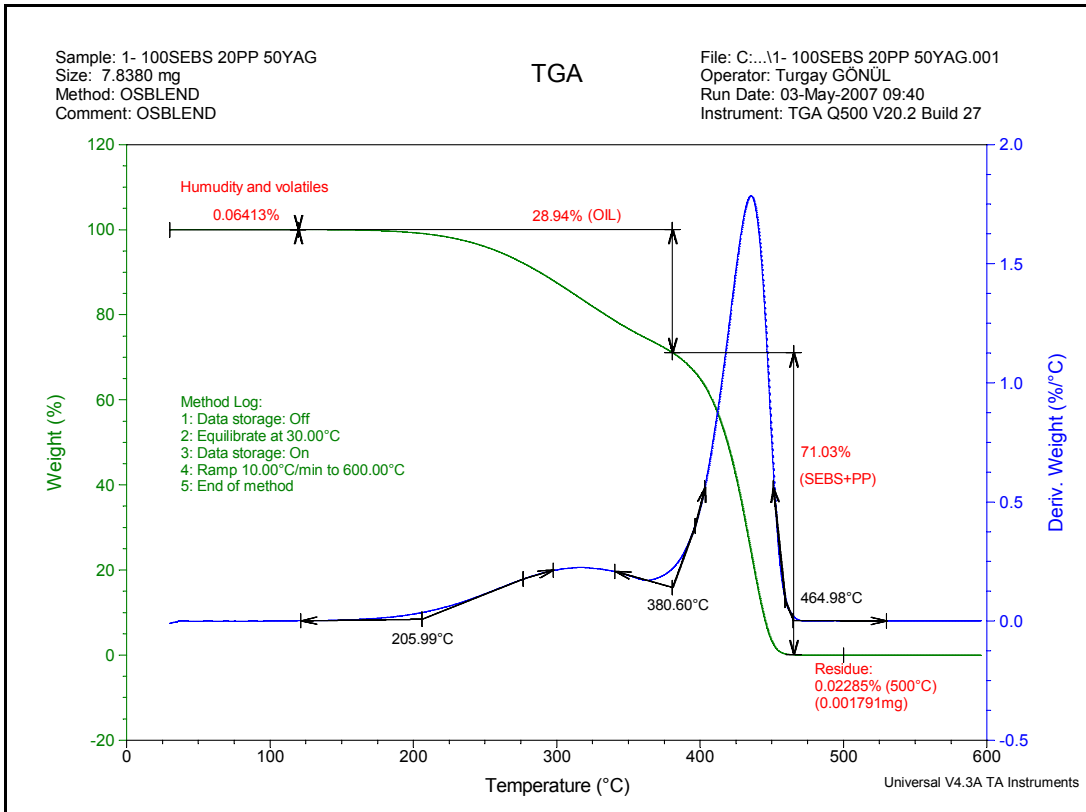
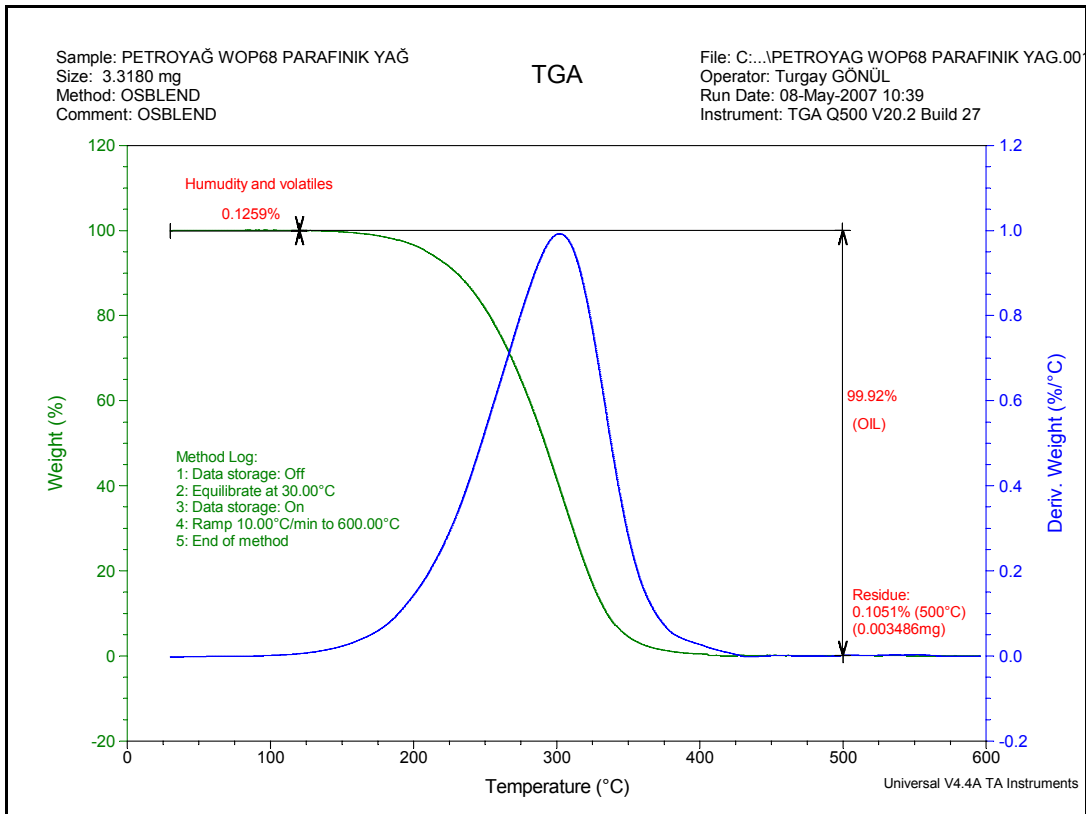
<u>İngilizce Türkçe Sözlük</u>		<u>Türkçe İngilizce Sözlük</u>	
Agent	: madde	Akmaz	: viscous
Blow molding	: şişirerek kalıplama	Başarım	: performance
Clarity	: berraklık	Berraklık	: clarity
Combination	: birleşim	Bileşim	: composition
Comparator	: karşılaştırıcı	Birleşim	: combination
Composite	: karma	Bulanıklık	: haze
Composition	: bileşim	Çekirdekleşme	: nucleation
Compound	: karışım	Çekme	: extrusion
Compounding	: karışım hazırlama	Çekme makinesi	: extruder
Container	: kap	Değiştirme	: modification
Conventional	: geleneksel	Elyaf	: fiber
Extraction	: özütleme	Esnemez, katı	: rigid
Extrusion	: çekme	Fıskırtma	: injection
Extruder	: çekme makinesi	Fıskırtma ile kalıplama	: injection molding
Fiber	: elyaf	Geçirgenlik	: transmittance
Haze	: bulanıklık	Geleneksel	: conventional
Hysteresis	: ısı oluşumu	Gerilim	: stress
Injection	: fıskırtma	Gerinim	: strain
Injection molding	: fıskırtma ile kalıplama	Isı oluşumu	: hysteresis
Method	: yöntem	Isıl şekillendirme	: thermoform
Modification	: değiştirme	İşleme, işlem, süreç	: process
Nucleation	: çekirdekleşme	Kap	: container
Performance	: başarımlık	Karışım	: compound
Polar	: kutuplu	Karışım hazırlama	: compounding
Process	: işleme, işlem, süreç	Karma	: composite
Rigid	: esnemez, katı	Karşılaştırıcı	: comparator
Strain	: gerinim	Kutuplu	: polar
Stress	: gerilim	Madde	: agent
Thermoform	: ısıl şekillendirme	Özütleme	: extraction
Tolerance	: sınır değeri	Pişik	: vulcanizate
Transmittance	: geçirgenlik	Sınır değeri	: tolerance
Viscous	: akmaz	Şişirerek kalıplama	: blow molding
Vulcanizate	: pişik	Yöntem	: method

## EK. B. Çekme Testi Eğrileri



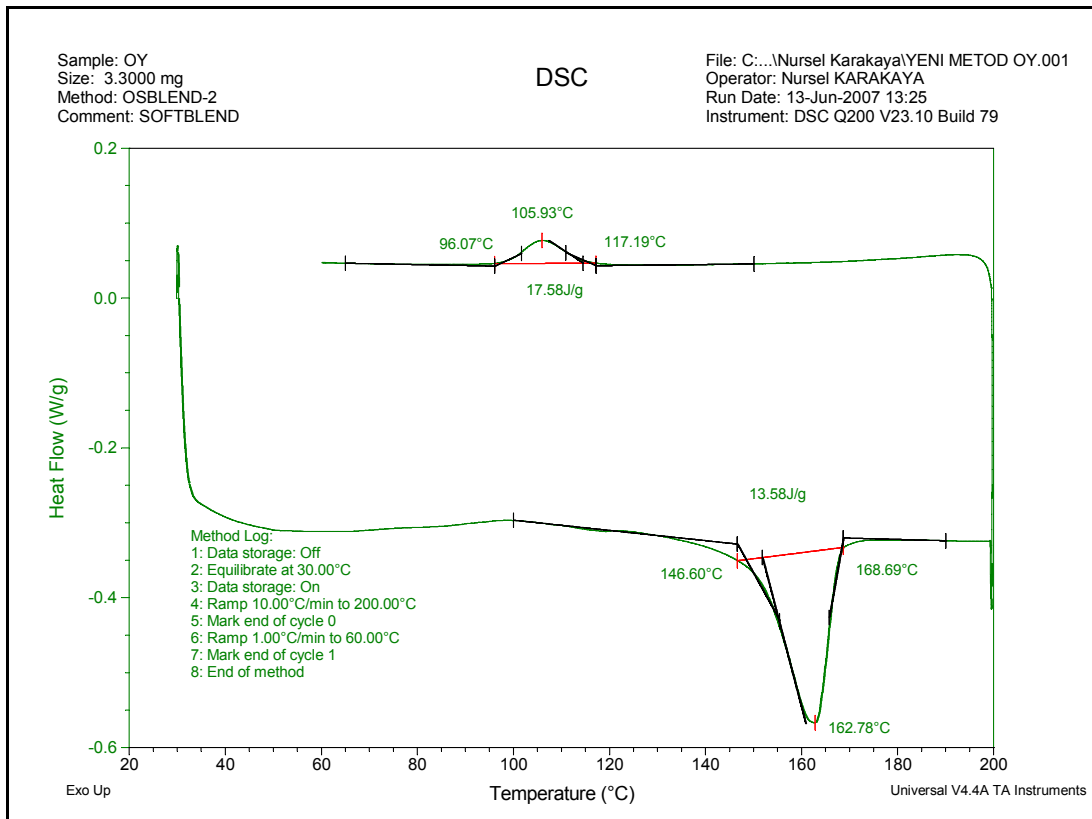
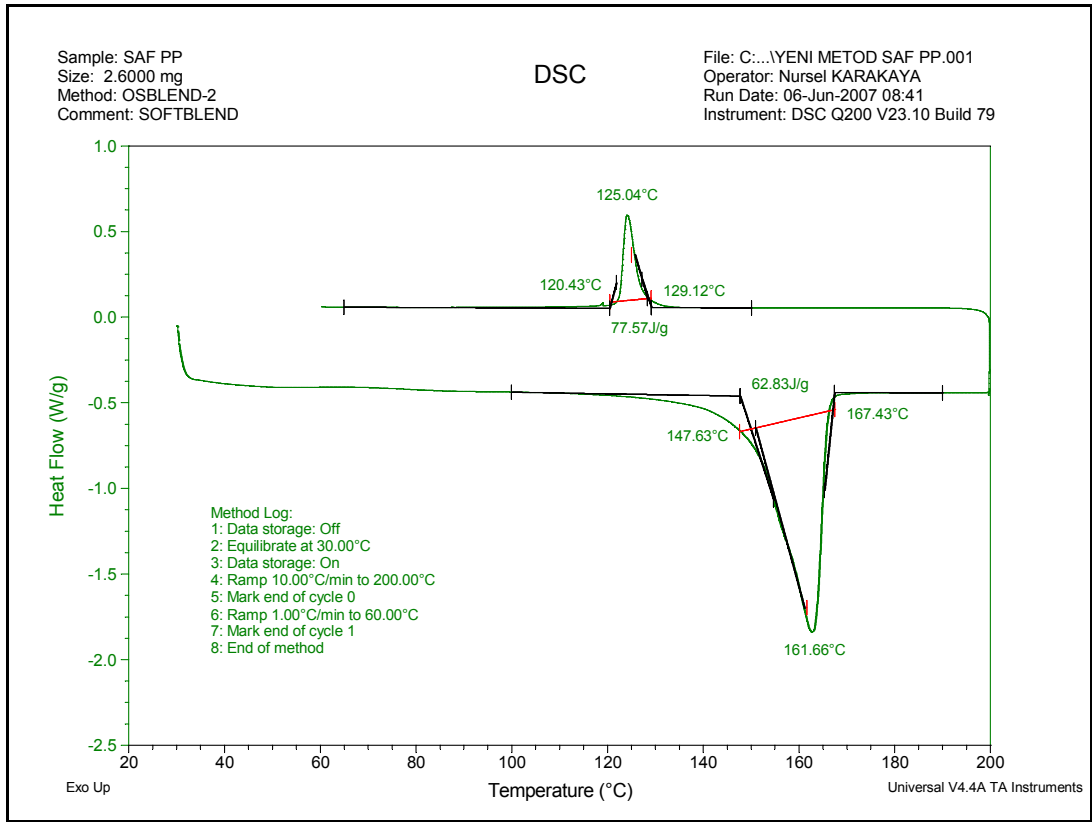
## EK. C. TGA Analizi Eğrileri







## EK. D. DSC Analizi Eğrileri



## **ÖZGEÇMİŞ**

1979 yılında Sakarya'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Sakarya'da tamamladı. 1997 yılında girdiği Orta Doğu Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 2002 yılında Kimya Mühendisi olarak mezun oldu. 2005 yılından itibaren Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Yüksek Lisans'a devam etmektedir.

2002-2003 yılları arasında Tübitak SAGE'de Araştırma Mühendisi olarak görev yaptı. 2003 yılından itibaren Arçelik A.Ş.'de Ar-Ge Mühendisi olarak görev yapmaktadır.