

**T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FARKLI KAUÇUK KARIŞIMLARININ  
VULKANİZASYONUNA HIZLANDIRICILARIN  
ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimyager Esra ÖZTÜRK**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Murat TEKER**

**Ocak 2008**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FARKLI KAUÇUK KARIŞIMLARININ  
VULKANİZASYONUNA HIZLANDIRICILARIN  
ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimyager Esra ÖZTÜRK**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**

**Bu tez 28/01/2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.**

**Prof. Dr. Murat TEKER  
Jüri Başkanı**

**Prof. Dr. Osman TUTKUN  
Üye**

**Prof. Dr. İ. Ayhan ŞENGİL  
Üye**

## ÖNSÖZ

Bu çalışmada EPDM ve doğal kauçuklar ile yapılan deneylerde farklı hızlandırıcıların sadece vulkanizasyon süresini kısaltmadıkları, buna bağlı olarak da birçok fiziksel özelliği de etkiledikleri de görülmüştür. Ayrıca hızlandırıcı miktarını değiştirmek de hız üzerine etki ettiği kadar fiziksel özelliklere de etki etmektedir. Çalışmada elde edilen sonuçlar, endüstriyel çalışmalara verimlilik ve optimizasyon sağlamaktadır.

Bu çalışma üniversite sanayi işbirliğinin bir ürünüdür. Deneysel çalışmalar DRC Kauçuk Sanayi A.Ş. Laboratuvarlarında yapılmıştır. 1978-1996 yılları arasında Özer Kauçuk ismiyle faaliyette bulunan firma, 1996 yılında Bezek ailesi tarafından tamamıyla devralınıp 2003 yılında "DRC" adını almıştır. 7000 m<sup>2</sup>'lik alanda üretim ve idari faaliyetlerini sürdüren DRC'nin, 2000 yılına gelindiğinde 4 adet banbury ile günlük karışım kapasitesi 120 ton olmuştur. Şirket 2003 yılında ISO 9001/2000 kalite sertifikası almıştır. DRC bugün, lastik fabrikalarından sonra Türkiye'nin en büyük ve donanımlı hamur karışım merkezi konumundadır

Temennimiz bu tip çalışmaların daha fazla artması, ülke kalkınmasına ve gelişmesine yararlar sağlamasıdır. Bu çalışmayı yöneten, bilgilerini esirgemeyen ve yol gösteren değerli hocam Sayın Prof. Dr. Murat TEKER'e teşekkür ederim.

Çalışma deneyleri esnasında her türlü olanağı sağlayan Yönetim Kurulu Başkanı Cevat BEZEK olmak üzere tüm DRC Kauçuk ailesine, teknik desteğini esirgemeyen değerli arkadaşım Nevin ÖZALTAN'a, çalışmada desteğini gördüğüm değerli ağabeyim İnşaat Yüksek Mühendisi Ertuğrul ÖZTÜRK'e teşekkür ederim

# İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	viii
TABLolar LİSTESİ.....	xi
RESİMLER LİSTESİ.....	xii
ÖZET.....	xiii
SUMMARY.....	xiv
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
ELASTOMERLER.....	3
2.1. Elastomer Türleri.....	3
2.1.1. Doğal kauçuk.....	3
2.1.2. Sentetik kauçuklar.....	6
2.1.2.1. Poliizopren kauçuklar.....	6
2.1.2.2. Stiren bütadien kauçuklar.....	8
2.1.2.3. Polibütadien kauçuklar.....	9
2.1.2.4. Akrilonitril bütadien kauçuklar.....	11
2.1.2.5. Kloropren kauçuklar.....	12
2.1.2.6. Etilen propilen kauçuklar.....	13
2.1.2.7. İzobütilen izopren (Bütıl) kauçuklar.....	16

## BÖLÜM 3.

### KAUÇUK KARIŞIMINDA YERALAN MADDELER VE

VULKANİZASYON.....	18
3.1. Kauçuk Karışımında Yeralan Maddeler ve Özellikleri.....	19
3.1.1. Dolgu maddeleri.....	19
3.1.1.1. Karbon siyahı.....	20
3.1.1.2. Beyaz dolgu maddeleri.....	22
3.1.2. Yumuşatıcılar.....	24
3.1.3. Yaşlanma önleyiciler.....	25
3.1.4. Vulkanizasyon kimyasalları.....	26
3.1.4.1. Aktivatörler.....	26
3.1.4.2. Vulkanizasyon ajanları.....	27
3.1.4.3. Hızlandırıcılar.....	27
3.2. Vulkanizasyon.....	33
3.2.1. Kükürt vulkanizasyonunun mekanizması.....	33
3.2.2. Vulkanizasyon sistemleri.....	38
3.2.3. Vulkanizasyonun fiziksel özelliklere etkisi.....	40

## BÖLÜM 4.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	43
4.1. Kullanılan Maddeler.....	43
4.2. Deneyin Yapılışı.....	43
4.2.1. Kauçuk karışımlarının hazırlanması.....	43
4.2.2. Kullanılan cihazlar ve özellikleri.....	45
4.2.2.1. Reometre.....	45
4.2.2.2. Shoremetre.....	50
4.2.2.3. Tensometre.....	50

## BÖLÜM 5.

SONUÇLAR.....	54
5.1. Doğal Kauçuk Karışımlarının Özelliklerine Hızlandırıcının Etkisi.....	54

5.2. EPDM Kauçuk Karışımlarının Özelliklerine Hızlandırıcının Etkisi.....	64
BÖLÜM 6.	
TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	69
6.1. Hızlandırıcıların Doğal Kauçuk Karışımlarının Özelliklerine Etkisi.....	69
6.2. Hızlandırıcıların EPDM Karışımlarının Özelliklerine Etkisi.....	71
KAYNAKLAR.....	72
ÖZGEÇMİŞ.....	78

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

ASTM	: American Society for Testing and Materials
BR	: Bütadien kauçuk
CBR	: Cis bütadien kauçuk
CBS	: N-sikloheksil-2-benzotiyazol sülfenamid
CR	: Chloroprene rubber (Kloropren kauçuk)
CV	: Conventional vulcanization system (Konvensiyonel sistem)
DPG	: Difenil guadin
ENB	: Etiliden norbornen
EPDM	: Etilen propilen dien monomer
EPM	: Etilen propilen monomer
EV	: Efficient vulcanization system (Etkin sistem)
Hz	: Hertz
lb-in	: Pounds inch
IIR	: İzobütilen izopren kauçuk
IR	: İzopren kauçuk
MBS	: 2- Benzotiyazol-N-sülfen morfolit
MBT	: 2- Merkaptobenzotiyazol
MBTS	: Dibenzotiyazol disülfür
MDR	: Moving die rheometer
MH	: Maksimum tork
ML	: Minimum tork
MPa	: Mega paskal
NBR	: Akrilonitril bütadien kauçuk
N-m	: Newton metre
N/mm <sup>2</sup>	: Newton/mm <sup>2</sup>
NR	: Natural rubber (Doğal kauçuk)

ODR	: Oscillating disk rheometer
Phr	: Parts per hundred of rubber
SBR	: Stiren bütadien kauçuk
t90	: Maksimum pişmeye ulaşıldığındaki zaman
TBBS	: N-terseyer bütül-2-benzotiyazol sülfenamit
Tg	: Camsı geçiş sıcaklığı
TMTD	: Tetrametil tiuram disülfür
TMTM	: Tetrametil tiuram monosülfür
ts2	: Pişme başlangıcı zamanı
ZDEC	: Çinko dietil ditiyokarbamat
ZDMC	: Çinko dimetil ditiyokarbamat
ZEPC	: Çinko etilfenil ditiyokarbamat



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Doğal kauçuğun yapısı.....	4
Şekil 2.2.	Stiren bütadien kauçuğun yapısı.....	8
Şekil 2.3.	Polibütadien kauçuğun yapısı.....	10
Şekil 2.4.	Akrilonitril bütadien kauçuğun yapısı.....	11
Şekil 2.5.	Kloropren kauçuğun yapısı.....	12
Şekil 2.6.	Etilen propilen kauçuğun yapısı.....	14
Şekil 2.7.	Etiliden norbornenin yapısı.....	14
Şekil 2.8.	Etilen propilen dien kauçuğun yapısı.....	14
Şekil 2.9.	Bütül kauçuğun yapısı.....	16
Şekil 3.1.	Karbon siyahının yapısı.....	21
Şekil 3.2.	MBT ve MBTS'nin yapıları.....	29
Şekil 3.3.	CBS ve TBBS'nin yapıları.....	30
Şekil 3.4.	ZDMC ve ZDEC'nin yapıları.....	31
Şekil 3.5.	TMTM ve TMTD'nin yapıları.....	32
Şekil 3.6.	DPG'nin yapısı.....	32
Şekil 3.7.	Vulkanizasyon mekanizması.....	34
Şekil 3.8a.	Kükürt vulkanizasyonunun serbest radikal mekanizması.....	35
Şekil 3.8b.	Kükürt vulkanizasyonunun serbest radikal mekanizması.....	35
Şekil 3.9a.	Kükürt vulkanizasyonu iyonik mekanizması.....	36
Şekil 3.9b.	Kükürt vulkanizasyonu iyonik mekanizması.....	36
Şekil 3.10.	Çapraz bağ yoğunluğunun vulkanizasyon sonrası ürünün özelliklerine etkisi.....	41
Şekil 3.11.	Çapraz bağlar arasındaki molekül ağırlığı artışına bağlı olarak doğal kauçuğun kopma dayanımındaki değişimi.....	42
Şekil 4.1.	Vulkanizasyon eğrisi.....	46

Şekil 4.2.	Doğal kauçuk karışımlarında farklı hızlandırıcıların reometre eğrisi üzerine etkileri.....	47
Şekil 4.3.	EPDM karışımlarında farklı hızlandırıcıların reometre eğrisi üzerine etkileri.....	48
Şekil 4.4.	Doğal kauçuk karışımlarında artan MBTS miktarının reometre eğrisi üzerine etkileri.....	48
Şekil 5.1.	Doğal kauçuk karışımlarında hızlandırıcıların ML değeri üzerine etkisi.....	54
Şekil 5.2.	Doğal kauçuk karışımlarında hızlandırıcıların MH değeri üzerine etkisi.....	55
Şekil 5.3.	Doğal kauçuk karışımlarında hızlandırıcıların t90 değeri üzerine etkisi.....	56
Şekil 5.4.	Doğal kauçuk karışımlarında hızlandırıcıların ts2 değeri üzerine etkisi.....	56
Şekil 5.5.	Doğal kauçuk karışımlarında hızlandırıcıların sertlik değeri üzerine etkisi.....	57
Şekil 5.6.	Doğal kauçuk karışımlarında hızlandırıcıların modül değeri üzerine etkisi.....	58
Şekil 5.7.	Doğal kauçuk karışımlarında hızlandırıcıların kopma dayanımı değeri üzerine etkisi.....	58
Şekil 5.8.	Doğal kauçuk karışımlarında hızlandırıcıların uzama değeri üzerine etkisi.....	59
Şekil 5.9.	MBTS artışına bağlı olarak ML değerinde meydana gelen değişiklikler.....	60
Şekil 5.10.	MBTS artışına bağlı olarak MH değerinde meydana gelen değişiklikler.....	60
Şekil 5.11.	MBTS artışına bağlı olarak t90 değerinde meydana gelen değişiklikler.....	61
Şekil 5.12.	MBTS artışına bağlı olarak ts2 değerinde meydana gelen değişiklikler.....	61
Şekil 5.13.	MBTS artışına bağlı olarak sertlik değerinde meydana gelen değişiklikler.....	62

Şekil 5.14.	MBTS artışına bağlı olarak modül değerinde meydana gelen değişiklikler.....	62
Şekil 5.15.	MBTS artışına bağlı olarak kopma dayanımı değerinde meydana gelen değişiklikler.....	63
Şekil 5.16.	MBTS artışına bağlı olarak uzama değerinde meydana gelen değişiklikler.....	63
Şekil 5.17.	EPDM karışımlarında hızlandırıcıların ML değeri üzerine etkisi.....	64
Şekil 5.18.	EPDM karışımlarında hızlandırıcıların MH değeri üzerine etkisi.....	65
Şekil 5.19.	EPDM karışımlarında hızlandırıcıların t90 değeri üzerine etkisi.....	65
Şekil 5.20.	EPDM karışımlarında hızlandırıcıların ts2 değeri üzerine etkisi.....	66
Şekil 5.21.	EPDM karışımlarında hızlandırıcıların sertlik değeri üzerine etkisi.....	66
Şekil 5.22.	EPDM karışımlarında hızlandırıcıların modül değeri üzerine etkisi.....	67
Şekil 5.23.	EPDM karışımlarında hızlandırıcıların kopma dayanımı değeri üzerine etkisi.....	67
Şekil 5.24.	EPDM karışımlarında hızlandırıcıların uzama değeri üzerine etkisi.....	68

## TABLULAR LİSTESİ

Tablo 3.1.	Karışım reçetesinde yer alan maddeler ve ortalama miktarları.....	18
Tablo 3.2.	Fırın karbon siyahı tipleri ve özellikleri.....	22
Tablo 3.3.	Vulkanizasyon hızlandırıcıları.....	28
Tablo 3.4.	Hidrojen atomlarının ayrılma kolaylığı.....	38
Tablo 3.5.	Çapraz bağlanma bağ enerjileri.....	39
Tablo 4.1.	Farklı hızlandırıcılar kullanılarak hazırlanan doğal kauçuk karışımları.....	44
Tablo 4.2.	Farklı hızlandırıcılar kullanılarak hazırlanan EPDM karışımları.....	44
Tablo 4.3.	Değişen MBTS miktarları ile hazırlanan doğal kauçuk karışımları.....	45
Tablo 4.4.	Farklı hızlandırıcılar ile hazırlanan NR karışımlarının vulkanizasyon özellikleri.....	49
Tablo 4.5.	Farklı hızlandırıcılar ile hazırlanan EPDM karışımlarının vulkanizasyon özellikleri.....	49
Tablo 4.6.	Değişen MBTS miktarları ile hazırlanan NR karışımlarının vulkanizasyon özellikleri.....	50
Tablo 4.7.	Farklı hızlandırıcılar ile hazırlanan NR karışımlarının vulkanizasyon sonrası özellikleri.....	52
Tablo 4.8.	Farklı hızlandırıcılar ile hazırlanan EPDM karışımlarının vulkanizasyon sonrası özellikleri.....	52
Tablo 4.9.	Değişen MBTS miktarları ile hazırlanan NR karışımlarının vulkanizasyon sonrası özellikleri.....	53

## RESİMLER LİSTESİ

Resim 4.1. MDR.....	46
Resim 4.2. Tensometre.....	51

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Kauçuk, doğal kauçuk, EPDM, hızlandırıcı, vulkanizasyon, ditiyokarbamatlar, tiuramlar, sülfenamidler

Bu çalışmada doğal kauçuk ve EPDM kauçuklar ile hazırlanan karışımların vulkanizasyon ve vulkanizasyon sonrası özelliklerine hızlandırıcı çeşidinin etkisi araştırılmıştır. Ayrıca doğal kauçuk karışımlarında artan MBTS miktarına bağlı olarak vulkanizasyon ve vulkanizasyon sonrası özelliklerindeki değişiklikler incelenmiştir.

Buna göre doğal kauçuk için en hızlı vulkanizasyon ditiyokarbamatlar ve tiuramlar ile sağlanmıştır. Kopma dayanımı özellikleri başta TBBS olmak üzere sülfenamidler ile yüksek değerlere çıkmıştır. En yüksek uzama değerine ditiyokarbamatlar ile erişilmiştir. Tiuramlar çok yüksek uzama özelliği göstermemiştir. MBTS miktarı arttıkça vulkanizasyon zamanı kısalmıştır. Kopma dayanımı artmıştır. Uzama miktarı ise bir süre artmış sonra ise azalmıştır.

EPDM kauçuk için en hızlı vulkanizasyon ditiyokarbamatlar ile sağlanmıştır. Kopma dayanım değeri de ditiyokarbamatlar ile en yüksek değerlerde elde edilmiştir. Uzama değeri ise en fazla DPG ile sağlanmıştır.

# **THE EFFECT OF ACCELERATORS ON VULCANIZATION OF DIFFERENT RUBBER COMPOUNDS**

## **SUMMARY**

Key words: Rubber, natural rubber, EPDM, accelerator, vulcanization, dithiocarbamates, thiurams, sulphenamides

The effect of accelerator type on vulcanization characteristics and mechanical properties of natural rubber and EPDM was investigated. Also the effect of increasing concentration of MBTS on vulcanization characteristics and mechanical properties of natural rubber was investigated.

The results show that the fastest cure time is obtained with thiurams and dithiocarbamates for natural rubber. Sulphenamides, especially TBBS gives the best tensile strength. The best elongation at break is obtained with dithiocarbamates. The cures time decreases and tensile strength increases by increasing concentration of MBTS. Elongation at break first increases by increasing concentration of MBTS and then decreases.

The fastest cure time and best tensile strength for EPDM is obtained with dithiocarbamates. The higher elongation at break is obtained with DPG.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Kauçuklar çapraz bağlanmamış; ama çapraz bağlanabilme özelliğine sahip yani vulkanize olabilen polimerlerdir [1].

Doğal kauçuk *havea brasiliensis* ağacının lateksinden elde edilir [2]. 1943 yılında Kristof Kolomb Amerika'ya ikinci yolculuğunda Haiti'de yerlilerin kauçuktan yapılmış topla oynadıklarını görmüştür [3]. Kauçuk ağacını 1730'da ilk kez Fransız botanikçi Francois Fresneau tanıtmıştır. Yine Fransız botanikçi Charles de La Condamine 1736'da Paris'e kauçuk örnekleri göndermiştir ve yerlilerin kauçuktan nasıl ayakkabı, savaş kalkanı ve şişe yaptıklarını, ayrıca bu maddeden su sızdırmaz malzeme olarak yararlandıklarını anlatmıştır [1].

Elastomerlerin ya da en bilinen adıyla kauçukların farklı bir yapısının elde edilmesi vulkanizasyon ile sağlanır. Vulkanizasyon modern endüstrinin en önemli teknolojilerinden biridir [4].

Vulkanizasyon prosesinin temeli, polimer moleküllerinin çapraz bağlı ağ yapısına dönüşümü ve kauçuk makromoleküllerini birleştiren kimyasal bağlar ya da köprüler kurulmasını sağlamaktır [4]. Çapraz bağ oluşumu kauçuğun elastomerik özelliklerinin oluşumunun başlıca koşullarından biridir [5]. Bir elastomerin en önemli özelliği sıkıştırma ya da gerilme işlemlerinden sonra eski formunu geri kazanabilmesidir [6].

Kauçuk vulkanizasyonu sayesinde elde edilen ürünlerin yarısından fazlası lastik üretimi için kullanılır [4]. Bunun dışında hayatımızı kolaylaştıran birçok ürün kauçuk malzemelerden yapılır. Otomobil lastikleri, akaryakıt ve fren hortumları, cam silecekleri, contalar, radyatör ve hava hortumları, kapı ve cam profilleri, izolasyon elemanları, beyaz eşya sektöründeki körükler, otoyol viyadüklerdeki elastomer



yataklar, içme suyu borularındaki sızdırmazlık contaları, ayakkabı tabanı ve gıda, sağlık ve elektrik sanayindeki uygulamaları ile kauçuk ürünler her sektör için vazgeçilmezdir [1].

Vulkanizasyon birçok yolla gerçekleştirilebilir ama en bilindik yolu kükürt vulkanizasyonudur [4]. Vulkanizasyon reaksiyonu sırasında zamanı kısaltarak en önemli görevi hızlandırıcılar üstlenir [7]. Hızlandırıcı olmadan sadece kükürt ile vulkanizasyon uzun saatler gerektirir ve ticari olarak karlı değildir [8].

Hızlandırıcının türünün, hızlandırıcı miktarının ve kükürt hızlandırıcı oranının kauçukların pişme değerleri ve mekaniksel özellikleri üzerine etkisi farklıdır [9,10,11,12].

Bu çalışmada, doğal kauçuk ve EPDM (etilen propilen dien monomer) kauçuğun farklı hızlandırıcılar ile hazırlanan karışımlarının vulkanizasyon özellikleri ve vulkanizasyon sonrası özellikleri incelendi. Ayrıca doğal kauçuk karışımının değişen hızlandırıcı miktarına bağlı olarak vulkanizasyon ve vulkanizasyon sonrası fiziksel özelliklerinde nasıl bir değişim olduğu araştırıldı.

## **BÖLÜM 2. ELASTOMERLER**

Oda sıcaklığında, orijinal boyunun en az iki misline uzatılabilen ve bu uzamayı sağlayan kuvvet ortadan kaldırıldığında hemen orijinal boyuna geri dönebilen çapraz bağlanmış (vulkanize olmuş) polimer malzemeler elastomer olarak adlandırılır [1].

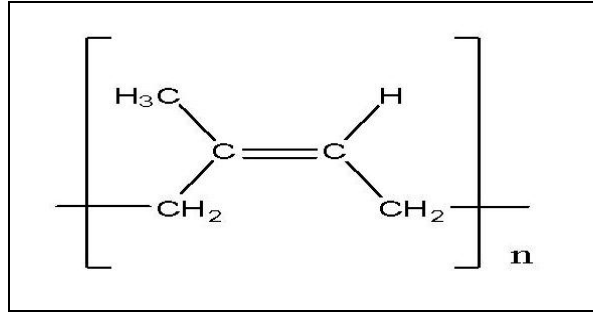
İki grupta sınıflandırılırlar: doğal kauçuk ve sentetik kauçuk elastomerleri.

### **2.1. Elastomer Türleri**

#### **2.1.1. Doğal kauçuk (NR)**

Doğal kauçuk, hevea brasiliensis ağacının lateksinden elde edilir [2]. Bu ağaç Güney Amerika'da, özellikle Amazon ormanlarında, Malezya ve Endonezya'da yetişmektedir. Lateks, ağacın kabuğunun özel bir bıçakla çizilip özel bir kaptan toplanması ile elde edilir. Toplanan latekse koruyucu katılarak, akışkan kalması sağlanır. Lateksten iki şekilde kauçuk elde edilir. İlk yöntem konsantrasyon yöntemidir. Ağaçtan alınan %30'luk sıvı konsantrasyonu artırılarak %60'lık hale getirilir. Santrifüjleme, buharlaştırma ve kaymaklaştırma gibi yöntemlerle %60 kauçuk içeren lateks elde edilirken çoğu yabancı madde de uzaklaştırılmış olur. İkinci yöntem ise pıhtılaştırma metodudur. Formik asit yardımıyla lateks pıhtılaştırılır. Bu yolla elde edilen lateks ya dumanla ya da açık hava veya sıcak hava fırınlarında kurutularak kauçuk elde edilir [1].

Lateksten elde edilen doğal kauçuğun ampirik formülü 1826 yılında Faraday tarafından  $[C_5H_8]_n$  olarak açıklanmıştır. Molekül yapısı % 99 cis-1,4-poliizoprendir (Şekil 2.1) [1].



Şekil 2.1. Doğal kauçuğun yapısı

Doğal kauçuğun ortalama molekül ağırlığı 200 000 – 400 000 arasındadır. Geniş bir molekül ağırlığı olduğundan mükemmel işlenebilme özelliği gösterir. Her izopren birimi arasında yer alan çift bağlar ve  $\alpha$ -metilen grupları reaktif gruplardır. Çift bağlar kükürt vulkanizasyonu için gereklidirler. Fakat yine bu çift bağlar oksijen ve ozonla da reaksiyona girerek yaşlanmaya neden olmaktadır [1]. Isı dayanımı da düşük olduğu için vulkanizasyon sırasında geri dönüşüm yani reversiyon eğilimindedir. Polisülfidik çapraz bağlar termal olarak kararsızdır ve mono ya da disülfidik bağlara indirgenirler. Buna reversiyon denir [13]. Bunu önlemek için vulkanizasyon işlemi düşük sıcaklıklarda yapılmalı ve pişme kontrol edilmelidir [1].

Uygun şekilde karışımlar hazırlandığında, vulkanize olmuş doğal kauçuğun elektrik özellikleri çok iyidir. Bir elektrik yalıtkanı olarak kullanılmaya uygundur [1].

Doğal kauçuğun gerilme sırasında kristallenme özelliği, güçlendirici dolgu maddeleri ve çeşitli kimyasallar kullanılmaya gerek kalmadan yüksek modül (belli bir uzuma değeri için uygulanan kuvvetin, birim alana düşen miktarıdır) değerleri ve çok iyi gerilme özellikleri sağlamakta, deformasyona karşı direnci arttırmakta, aynı zamanda oksidasyon sonucu oluşan çatlakların büyümesine karşı direnç oluşturmaktadır [14,15].

Elastomerleri birbirleriyle karıştırmak kauçuk endüstrisinde en iyi fiziksel özelliklerini sağlamak, yaşlanmaya karşı dayanıklılığı arttırmak, prosesleri kolaylaştırmak ve fiyatı düşürmek için uygulanır [16,17]. Doğal kauçuklar EPDM (etilen propilen dien) ile karıştırılarak hiç mekanik özellik kaybetmeden yaşlanmaya karşı dayanıklılığı arttırılmış olur. Doymamışlık oranları farklı olmasına rağmen

mekaniksel performansta artış gözlenir [16]. Ayrıca EPDM ile hazırlanan karışımlar çok iyi ozon dayanımı verir [18]. EPDM doymuş yapıda NR ise doymamış yapıdadır. Buna rağmen karıştırıldıklarında vulkanizasyon boyunca NR daha yüksek çapraz bağlanma oranında sahip olmaktadır [12]. Doğal kauçuk polar olmayan yapısı nedeniyle diğer polar olmayan kauçuklarla iyi karışma sağlar [1]. SBR (stiren bütadien kauçuk) ve BR (bütadien kauçuk) ile karıştırıldığında aşınma dayanımı, ısı dayanımı ve düşük ısı özellikleri artmaktadır [1,19]. NBR (nitril kauçuk) ile karıştırılması ile yağ ve yakıtlara dayanıklılığı artırılabilir [20]. Kloropren kauçuk ile karıştırılması ise çok iyi hava dayanımı sağlar [21].

Doğal kauçuklar üretildikleri yere göre teknik olarak da çeşitli isimler alırlar. Örneğin Malezya üretimi doğal kauçuk SMR ismini alırken, Tayland üretimi TTR, Endonezya üretimi SIR ve Singapur üretimi SSR adını alır [1].

Doğal kauçuğun kimyasal oluşumu tamamen kauçuk ağacında meydana gelen süreç ile ilgilidir. Bu bakımdan doğal kauçuk, sentezi sırasında istenen özelliklere göre farklı monomerler katılarak elde edilen sentetik kauçuklara göre dezavantajlıdır. Fakat çevresel sorunlardan ötürü doğal kauçuk ve türevlerine ilgi artmaktadır. Bunun nedeni doğal kauçuğun yenilenebilir bir kaynak olmasıdır. Buna karşılık sentetik kauçuklar çoğunlukla yenilenemeyen yağ esaslı kaynaklardan üretilmektedir. Doğal kauçuğun esneklik, kuvvet, yorulma esnekliği gibi mükemmel özelliklerinin yanı sıra yenilenebilir bir kaynak olması da onu çok önemli bir elastomerik madde yapmaktadır [22].

Doğal kauçuk ağır taşıtların ve uçakların lastik yapımında kullanılabildiği gibi ameliyat eldiveni gibi enfeksiyondan korunması gereken malzemelerin yapımında da kullanılabilir [15]. Özellikle istenmeyen hareketlerin (darbe, titreşim vb.) oluşabileceği köprü taşıyıcıları, yeraltı su borusu contaları, helikopter rotor taşıyıcıları, araba süspansiyonları gibi yerlerde kullanıma uygundur [23]. Başlıca kullanım alanları konveyör bant, hortum, ayakkabı tabanı, kablo, otomotiv parçaları, yer döşemesi, diyafram, membran, yapışkan imalatı, sünger imalatı, demiryolu desteği, gıda sanayinde contalar, sağlık ürünleri, ebonit malzemeler, eldiven, bebek emzikleri ve balonlardır [1].

## 2.1.2. Sentetik Kauçuklar

Doğal kauçuk birçok uygulama için arzu edilmesine ve çok önemli bir materyal olmasına rağmen sadece bazı tropikal bölgelerde yetişen doğal bir üründür. Bu nedenle birçok uygulama alanında doğal kauçuk yerine sentetik kauçuklar geliştirilmiştir [24].

### 2.1.2.1. Poliizopren kauçuklar (IR)

İzopren kauçuğu (IR), doğal kauçuk yerine, uzun araştırmalar sonunda bulunan, sentetik bir kauçuktur. İzopren kauçuğu, izoprenin polimerleştirilmesi ile üretilir [1,25]. 1879 yılında Bouchardt izopren polimerini üreterek sentetik kauçuğun ilk örneğini bulmuştur [25]. 1892 yılında William Tilden izoprenin kuvvetli asitler ile muamele edildiğinde sert elastik katı hale dönüştüğünü tespit etmiştir [26].

Kullanılan katalizör cinsine bağlı olarak poliizopren, farklı yapılarda, dolayısıyla farklı özelliklerde üretilebilmektedir. Günümüzde genel olarak lityum veya titan katalizörü ile IR üretilmektedir. Polimerizasyon genellikle çözücü içerisinde yapılmaktadır. Katalizör sabit sıcaklıkta çözücü içerisinde bekletilir. Reaktöre izopren, çözücü ve katalizör beslenir. Belli bir dönüşüme ulaşıldıktan sonra reaksiyon durdurulur. Katalizör artıkları ayrılır, kauçuk su ve buharla çöktürülür. Daha sonra su kauçuktan uzaklaştırılır ve kauçuk kurutularak balyalanır [1,27].

İzopren kauçuğu, izoprenin polimerleştirilmesi ile 4 farklı yapıda üretilebilir: cis-1,4-poliizopren, trans-1,4-poliizopren, 3,4-poliizopren, 1,2-polizopren [27].

IR, yüksek molekül ağırlıklı olarak üretilirler. Molekül ağırlıkları 100.000 – 1.000.000 arasındadır [25].

Yapı gruplarının miktarı da, kauçuk özelliğini değiştiren önemli bir faktördür. Cis-1,4 yapısının artması ile gerilme sırasındaki kristallenme özelliği artar [27]. Fakat fazla kristallenme özelliği de işlenmede zorluklara neden olur. Cis miktarı daha düşük olan kauçuk, çok iyi akma özelliği gösterir ve cis miktarı azaldıkça, erime

noktası düşer, kristallenme özelliği azalır. Dallanma, akmayı etkileyen bir özelliktir. Dallanma arttıkça, akma azalır. Dallanmış yapı, vulkanizasyon sırasında ağ yapının kurulmasında da olumsuz etki gösterir. Dallanmanın artması, yapışma özelliğini artırır [1].

Poliizopren kauçuk, diğer sentetik kauçuklardan farklı olarak, tıpkı doğal kauçuk gibi, çekilip uzatıldığı zaman kuvveti artar. Poliizopren kauçukların sürtünme esnasında ısınmaları, doğal kauçuktan azdır. Bu nedenle, lastik üretiminde, doğal kauçuk yerine IR tercih edilmektedir [1].

Ticari cis-poliizoprenin doğal kauçuktan üstünlükleri, renginin iyi, kokusuz olması, işlenebilirliğinin kolay olması, kalıpta iyi akması ve kirlilik içermemesidir [1,27].

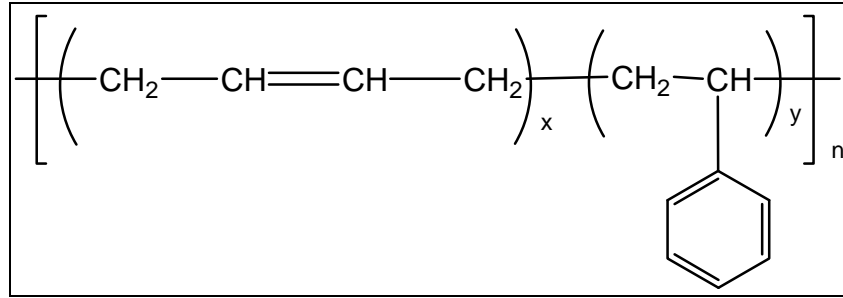
Doğal kauçuğun cis-poliizoprenden üstünlükleri, özellikle, yüksek sıcaklıklarda daha fazla yapışma özelliği ile kopma dayanıklılığı göstermesidir [1].

Cis-poliizopren, genellikle, yavaş vulkanizasyon hızı ve daha iyi işleme özellikleri elde etmek için, doğal kauçukla karıştırılarak kullanılır. SBR ve polibütadien ile kopmaya, aşınmaya, yorulmaya dayanıklılığın artırılması için karıştırılır. Etilenpropilen kauçukları (EPDM) ile karıştırıldığında ozona karşı dayanıklılığı artar. Polikloropren ve poliklorobütil kauçukları ile de karıştırılarak kullanılabilir [1].

Cis-poliizopren kauçuğunun %60'ı otomobil lastiği üretiminde kullanılır. Lastik üretiminin dışında, otomobil motor kılıfı, kayış, conta, ayakkabı tabanı, akü separatörü, yer döşeme malzemesi ve yapıştırıcı olarak kullanılabilir. Dolgusuz karışım olarak, kauçuk film, biberon emziği ve çeşitli tıbbi malzeme yapımında kullanılmaktadır. Trans 1,4-poliizopren, golf toplarının kaplanması, sıcakta eriyen yapıştırıcı imalinde ve ortopedik eşya yapımında kullanılmaktadır [1,27].

### 2.1.2.2. Stiren bütadien kauçuklar (SBR)

1929 yılında E. Tchunkur ve A. Bock isimli kimyacılar, 75/25 oranında bütadien/stiren karışımlarını emülsiyon polimerizasyonu ile kopolimerleştirerek doğal kauçuğa benzer bir yapı elde etmişlerdir (Şekil 2.2) [1].



Şekil 2.2. Stiren bütadien kauçuğunun yapısı

Stiren bütadien kauçuğu, çözelti veya emülsiyon polimerizasyonu yöntemleri ile üretilebilmektedir. Çözelti polimerizasyonu yönteminde, saf bir çözücünde monomer çözülerek, polimerizasyon yürütülmektedir. Polimerizasyonun başlaması ile ortamın viskozitesi artar. Polimerizasyon, istenilen dönüşüme ulaştığında, katalizör pasifleştirilir, kauçuk çözeltiden çöktürülerek elde edilir [1,28]. Emülsiyon polimerizasyonu yönteminde, yaklaşık 75 kısım bütadien ve 25 kısım stiren, uygun emülsiyon yapıcılar yardımı ile emülsiyon haline getirilerek, 10°C'de, peroksit başlatıcı sistemi ile polimerleştirilir. Molekül ağırlığı ayarlayıcı maddeler de ilave edilerek, %60-70 dönüşüme kadar polimerizasyonun devam etmesi sağlanır. Bu dönüşüme ulaşıldığında, peroksit katalizörü pasifleştiren katkılar ilave edilerek, reaksiyon durdurulur ve reaksiyona girmemiş stiren ve bütadien uzaklaştırılır. Üretilen kauçuk, sulu emülsiyon halindedir ve lateks olarak adlandırılır. Lateks, tuz ve sülfürik asit ile pıhtılaştırılır, kauçuk su ile yıkanıp kurutulur ve balyalanarak pazarlanır [1,29].

Polimer zincirindeki stiren miktarı %0-50 arasındadır ve genelde %23,5'dir [29].

250 000-800 000 arası değişen molekül ağırlığına sahiptirler. Çözelti yöntemi ile elde edilen stiren bütadien kauçukların cis-1,4-bütadien oranı fazladır. Emülsiyon

yöntemi ile elde edilen kauçuklara göre daha dar bir molekül ağırlığı dağılımına sahiptir. Bu yüzden düşük kauçuksu özellik gösterirler fakat yüksek performans lastiklerinde kullanılırlar [28]. Emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilen kauçuklarda ise molekül ağırlığı dağılımı daha geniştir [29].

Uygun dolgu maddesi ile takviye edildiklerinde doğal kauçuk gibi iyi bir kopma mukavemeti gösterebilirler [29]. Elastikiyet özellikleri doğal kauçuk kadar iyi değildir bu yüzden yüksek elastikiyet istenilen durumlarda diğer kauçuklar ile karıştırılarak kullanılabilirler. Yaşlanma ve aşınma dayanımı bakımından doğal kauçuktan daha iyi sonuçlar verirler. Elektrik izolasyonu bakımından doğal kauçuğa yakındırlar ama elektriksel uygulamalarda kullanılmazlar [29].

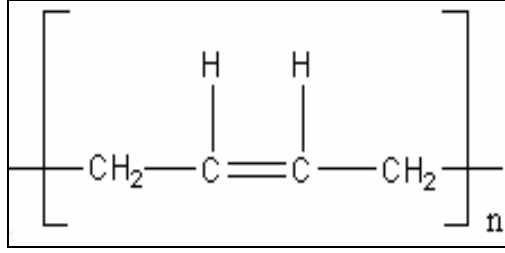
SBR, az polar yapıda bir kauçuktur bu yüzden polar olmayan diğer tüm dien kauçuklarla karıştırılabilir. Bütadien kauçuk ve doğal kauçuk ile karıştırılarak özellikle araç lastiği ve ayakkabı tabanı yapımında kullanılırlar. Yağa dayanıklılığın artırılması istenilen yerlerde nitril kauçuk ile karıştırılarak da kullanılabilir [1].

Üretim yöntemine göre farklı özellikler taşıdıklarından çok farklı yerlerde kullanılırlar. Otomobil sektöründe tekerlek lastiği dışında özellikle CR ile birlikte hidrolik fren hortumlarında kullanılmaktadırlar [30]. Açık ya da koyu renkli teknik malzemeler, şeffaf teknik lastik parçalar, V-kayışları, debriyaj balataları, yapıştırıcılar, konveyör bantları, yer döşemesi, tank paletleri, dinamik parçalar diğer kullanım alanlarıdır [1,29].

### **2.1.2.3. Polibütadien kauçuklar (BR)**

Polibütadien, alkali metalleri katalizör olarak kullanılarak, bütadienin kütle polimerizasyonu yöntemi ile elde edilir [1,31]. Yapısı Şekil 2.3'de gösterilmiştir.





Şekil 2.3. Polibütadien kauçuğun yapısı

Bütadien polimerleştiğinde, cis ve trans-polibütadien karışımı polimer elde edilebilir. Her yapı tipi, kendine has, ayrı özellikler taşır. Üründe istenilen kauçuk özelliğine bağlı olarak, bir yapı grubunun fazla miktarda olması talep edilir. Polimerizasyon sırasında kullanılan katalizörlerin geliştirilmesiyle, istenilen yapıda kauçuk elde edilebilmektedir [31]. Günümüzde üretilen bütadien kauçuğunun büyük bir bölümü, çözelti polimerizasyonu yöntemi ile elde edilmektedir. BR polimerizasyonunda en önemli etkiyi katalizör sağlar. Katalizör cinsi, butadienin polimer içindeki yapısını belirler. BR üretiminde kullanılan koordinasyon katalizörleri ile, bütadien dallanmaksızın %92 oranında, cis-1,4 yapısında bağlanır. Hatta, bazı katalizörlerle, bu oran daha da artar. Bütadien kauçuğunda, cis-1,4 yapısının oluşması arzu edilir ve bu yapının ağırlıklı olduğu türler de, cis kelimesinin baş harfi de BR'nin başına getirilerek, CBR olarak adlandırılır [1].

BR türlerinin molekül ağırlıkları 250.000-300.000 arasındadır [1].

Cis-1,4 yapısı arttıkça, camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) düşmektedir. Yüksek cis-1,4-polibütadien kauçukları iyi düşük sıcaklık özellikleri, iyi aşınma dayanımı ve yüksek elastikiyet özelliğine sahiptir [32]. CBR'nin yüksek elastikiyeti çizgi çatlaklarını ilerlemesini engeller [33].

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

NR ve SBR ile karıştırılarak SBR'nin kopma mukavemeti artırılabilir. BR, NR ve SBR ile birlikte kullanıldığında dinamik özelliklerde iyileşmeler gözlenir. Araç lastiklerinin hareket halindeyken daha az ısınması ve çatlamaya karşı dayanıklı

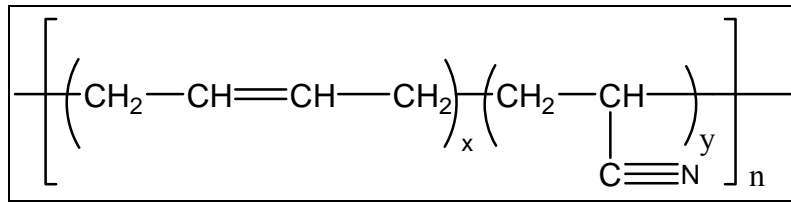
olması örnek olarak verilebilir. Isıya doğal kauçuktan daha iyi dayanırlar. Düşük sıcaklıklarda çalışmaya uyumludurlar. Yakıtlara ve mineral yağlara dayanıklı değildirler [1]. Yaşlanmaya dayanımları iyidir ve elektriğe karşı dirençleri yüksektir [31].

%90'ı araç lastiği üretiminde kullanılır. Konveyör bant, ayakkabı tabanı, hortum, golf topları, yer döşemesi imalatı diğer kullanım alanlarıdır [1,31].

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

Akrilonitril ve bütadien'in kopolimerizasyonu ilk defa 1930 yılında, E. Konrad ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir [1].

Nitril kauçuk, bütadien ve akrilonitril monomerlerinin emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilir. Monomerler, radikal başlatıcı aktivatör ve katalizör tanka yüklenir. 30-40 °C sıcaklıkta 5-12 saat arasında reaksiyon gerçekleşir. %70 dönüşüm sağlandığında reaksiyon durdurulur. Reaksiyona girmeyen monomerler uzaklaştırılır. Daha sonra kalsiyum klorür ve alüminyum sülfat ile koagüle edilir. Yıkanır ve kurutulur [34]. Yapısı Şekil 2.4'de gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Akrilonitril bütadien kauçuğun yapısı

Bütadienin kopolimer içindeki görevi temel kauçuksu özellikleri sağlamak ve vulkanizasyon için çift bağ oluşturmaktır. Akrilonitrilin kopolimer içindeki görevi ise polar nitril grubu sağlayarak hidrokarbonlarda çözünürlüğü azaltmaktır [1].

Nitril kauçuğu diğer kauçuklardan farklı kılan en önemli özelliği akrilonitril içeriğidir. Kauçuktaki akrilonitril oranı arttıkça yağ ve yakıtlara dayanım, sertlik,

yoğunluk, pişme hızı ve kopma mukavemeti artar. Düşük sıcaklıklara dayanım, gaz geçirgenliği ve kalıcı deformasyon değerleri ise azalır [35].

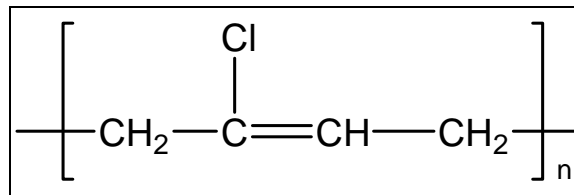
Elastikiyet özellikleri akrilonitril içeriğine bağlıdır. Akrilonitril miktarı az olan tipler yüksek elastikiyet gösterir. Polar yapıda olduklarından polar yapıda olmayan kauçuklara göre yüksek elektrik iletkenliği gösterirler [1]. Aşınma değerleri yüksektir. Isıya dayanıklılıkları doğal kauçuğa göre daha iyidir. -40 °C – 125 °C arası sıcaklıklara dayanıklı olduklarından bir çok alanda kullanılırlar [36]. Kristallenme özelliği yoktur [37].

Polar yapıdaki nitril kauçuğunun polar olmayan kauçuklarla uyumu iyi değildir fakat buna rağmen az miktarda doğal kauçuk ile karıştırılmasının yapışkanlık özelliklerini arttırdığı bilinmektedir. Kendisi gibi polar yapıda olan kloropren kauçuk ile iyi uyum sağlar. PVC ile karıştırılması ise ozon dayanıklılığını ve kopma ve yırtılma mukavemetini artırır, kalıcı deformasyon değerlerini ise bozmaktadır [1].

Otomobil sektöründe özellikle yakıt hortumu, egzoz emisyon kontrol hortumları ve havalandırma hortumlarında kullanılırlar. Contalar, ayakkabı tabanı (askeri ve güvenlik botları), fren parçaları, konveyör kayışları, koruyucu giyim eşyaları, kapı ve pencere profilleri, gıda ile temas eden parça uygulamaları diğer kullanım alanlarıdır [1,30].

#### 2.1.2.5. Kloropren kauçuklar (CR)

2-kloro-1,3-butadienin (kloropren) polimerizasyonu, ilk defa 1930 yılında, W.H Carothers ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir [1]. Yapısı Şekil 2.5’de gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Kloropren kauçuğun yapısı

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

Kloropren kauçuklar gerilme esnasında kristallenme eğilimlerinden dolayı yüksek kopma mukavemetine sahiptirler [38]. Doğal kauçuk kadar olmasa da uygun karışımlar hazırlandığında yüksek elastikiyette ürünler elde edilebilir. Yırtılmaya dayanımları oldukça iyidir [1].

Isı ve oksidasyon dayanımları doğal kauçuktan ve diğer dien kauçuklardan daha iyidir. Polaritelerinden dolayı birçok teknik amaç için yeterli derecede yağa dayanıklıdır. Yapısındaki klordan dolayı yanmaya karşı diğer kauçuklara göre daha iyi direnç gösterirler. Kloropren kauçuklar polaritelerinden dolayı NR ve SBR'ye göre daha yüksek, polar NBR'ye göre ise daha düşük elektrik iletkenliğine sahiptir. Gaz geçirgenliği NR ve SBR'den düşük, NBR ve IIR'den fazladır [1,39].

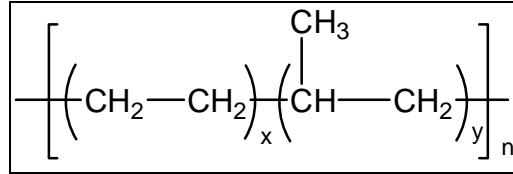
Doğal kauçuk ile karıştırılarak elastikiyet ve yırtılma dayanımı arttırılmaktadır. Nitril kauçuk karıştırılmasıyla yağ ve yakıt dayanıklılığı arttırılmaktadır [1].

Hortum (yüksek basınçlı hidrolik hortumları, fren hortumları, tekstil örgülü hortumlar, yakıt hortumları) [30], membran, silecek lastikleri, contalar, konveyör kayışları, V kayışları, inşaat ve otomotiv sanayi için profiller, ayakkabı sanayi, tank kaplama, sünger üretimi, tekstil parçaları başlıca kullanım alanlarıdır [1,39].

#### **2.1.2.6. Etilen propilen kauçuklar (EPM, EPDM)**

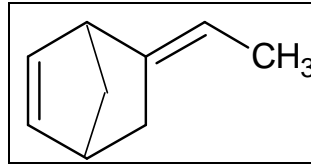
Etilen propilen terimi iki farklı yapıda kauçuğu ifade etmektedir. Kopolimer EPM (etilen propilen) ticari olarak ilk kez 1961 yılında üretilmiştir. Kükürtle pişirilebilen terpolimer EPDM (etilen propilen dien) üretimi ise 1963 yılında gerçekleşmiştir [1].

Kopolimer EPM, amorf ve tamamen doymuş yapıdadır. Bu yapı koordinasyon katalizörlerinin varlığında, etilen ve propilenin kopolimerizasyonu sonucu elde edilir. EPM organik peroksitlerle çapraz bağ oluşturur. Diğer polimerler karışma özelliği yoktur. Tamamen doymuş bir yapıdır ve zincirde çift bağ yoktur (Şekil 2.6) [1,40].



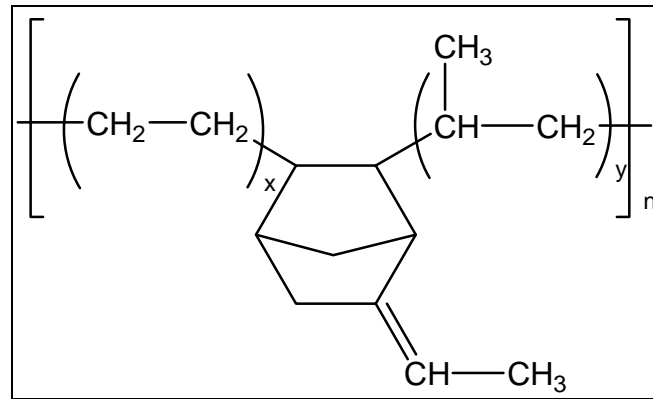
Şekil 2.6. Etilen propilen kauçuğun yapısı

Terpolimer EPDM, etilen ve propilenin yanı sıra bir dienin reaksiyona katılması ile meydana gelmektedir. Dienen reaksiyona katılması ile zincirde çift bağ yani doymamışlık oluşmaktadır. Bu durum peroksitlerin yanı sıra kükürtle vulkanizasyona ve diğer polimerler ile karıştırılmaya da olanak vermektedir. Kullanılan üç tip dien vardır: 1,4-hekzadien, disiklopentadien ve etiliden norbornen (ENB) [1,40]. ENB'nin yapısı Şekil 2.7'de gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Etiliden norbornenin yapısı

En iyi mekanik özellikler, ENB içeren EPDM ile kazanılmaktadır (Şekil 2.8) [1].



Şekil 2.8. Etilen propilen dien kauçuğun yapısı.

Ticari olarak üretilen EPDM kauçukların molekül ağırlıkları 200.000-300.000 arasında değişmektedir [1].

Kopolimer %45-50 arasında etilen içermektedir ve tamamen amorf yapıdadır. Etilen miktarı %70-80 arası değerlere ulaştığı zaman polimerde uzun etilen zincirleri oluşur ve kristallenme artar. Bu durum kimyasal bağlanma olmaksızın yüksek mekanik özelliklerin oluşmasını sağlar [1].

EPDM'de doymamışlık yan grupta bulunduğundan, polimer zinciri tamamen doymuştur. Bu, polimere, oksijen, ozon ve kimyasal maddeler ile bozulmaya karşı çok iyi bir mukavemet kazandırır ve bu sebeple EPDM'den yapılan ürünler çok dayanıklıdır [1,41].

EPDM amorf bir yapı gösterdiğinden düşük sıcaklıklarda elastikiyetleri çok iyidir. EPDM ürünlerinin düşük sıcaklıktaki performanslarını arttırmak için polimerin düşük miktarda etilen içermesi gerekmektedir. Yüksek kopma mukavemeti değerlerine ulaşmak için ise yüksek etilen içeren tipleri seçmek gerekir. Isı dayanıklılığını arttırmak için düşük molekül ağırlığında ve yüksek etilen içeren tipler tercih edilmelidir [1,40].

EPDM karışımları yüksek gaz geçirgenliği gösterir. Çok iyi yalıtkan özellik gösterirler [1,41].

Polar olmayan yapısı nedeniyle polar sıvılara dayanıklıdırlar. Asitlere ve bazlara karşı dayanıklılık gösterirlerken yağlara karşı dayanıksızdırlar. Ayrıca aromatik, alifatik ve klorlanmış hidrokarbonlardan fazlaca etkilenirler [1,41].

EPDM, yüksek doymamış özellikte NR, BR, SBR, NBR ile karıştırılabilmektedir. Karıştırılma sonucunda bu kauçukların ozon dayanımları arttırılmış olur. Yağ dayanımlarını arttırmak için ise NBR ile karıştırmak mümkündür [1].

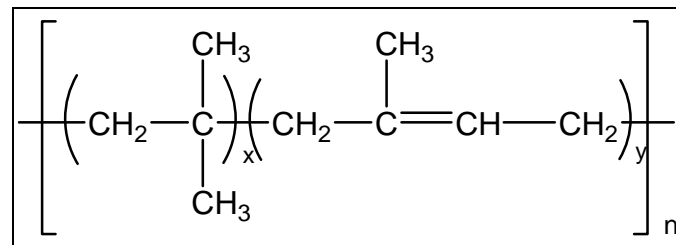
Otomotivde; radyatör, ısıtma ve emici hortumlar [30], pencere ve kapı profilleri, fren sistem elemanları, silecek lastikleri ve paspas yapımında, inşaat sektöründe; kapı ve

pencere profilleri, yer ve çatı kaplama malzemeleri, beyaz eşyada; çamaşır ve bulaşık makinesi körükleri, conta, hortum yapımında, elektrik endüstrisinde; koruyucu kaplar, kablo imalatında, teknik parça olarak; hortum, konveyör kayış, o-ring, keçe yapımında kullanılırlar [1,41].

### 2.1.2.7. İzobütilen İzopren (Bütıl) kauçuklar (IIR)

Bütıl kauçuklar, izobütilenin (%97-99), az miktarda izopren (%0,5-3) ile kopolimerizasyonu neticesinde elde edilir. 1930'lu yıllarda Spark ve Thomas isimli kimyacılar izobütilene az miktarda izopren ilave ederek kopolimerizasyonu gerçekleştirmişlerdir [42].

İzobütilen ve izopren polimerizasyonu metilen klorür çözeltilisi içerisinde çözünmüş bulunan alüminyum klorür katalizörü etkisiyle -90°C sıcaklıkta gerçekleştirilir. İzopren kükürtle vulkanizasyon için gerekli çift bağları oluşturması nedeniyle reaksiyona katılmaktadır [1]. Bütıl kauçuğun yapısı Şekil 2.9'de verilmiştir.



Şekil 2.9. Bütıl kauçuğun yapısı

Ortalama molekül ağırlığı 350.000 ile 400.000 arasındadır [43].

Düşük miktarda çift bağ içerdiklerinden dolayı oksijene ve ozona dayanımları diğer kauçuklara göre çok iyidir, fakat çok daha düşük vulkanizasyon hızına neden olmaktadır [43]. Yine bu özelliğinden dolayı diğer polimerler ile karıştırılamazlar. Yalnızca sınırlı miktarda CR ve EPDM ile karıştırılabilirler [1].

Bütül kauçuklar ile uygun dolgu maddeleri kullanılarak ürünlerde iyi kopma mukavemeti değerlerine ulaşılabilir [1]. Isı ve oksidasyona dayanıklı ürünler elde edilir [43].

Su bütül kauçukta sıcaklık ne olursa olsun önemli bir kimyasal etki yapmaz. Bununla birlikte çok yüksek sıcaklıklarda uzun süre suda kalmış bütül ürünlerde su absorpsiyonu gözlenebilmektedir. Yağlardan ve hidrokarbonlardan çok etkilenirler ve hacimce şişme özelliği gösterirler. Hidrokarbon sıvılar içerisinde bütül kauçuk için en yüksek çözücü metil sikloheksandır. Metil alkol, etil alkol, aseton, gliserin karboksilik asit ve ester gibi polar sıvılara ise dayanıklıdırlar [1].

Gaz geçirgenliği çok düşüktür bu yüzden iç lastik, sızdırmaz tıplar, futbol topu iç lastiği gibi gaz sızdırması istenmeyen malzemelerin yapımına çok uygundur [1,42].

İç lastik, pişirme tulumları, eczacılık tapaları, demiryolu desteği, kablo imalatı, tank kaplama, hortum, konveyör kayış, yapıştırıcı, endüstriyel ayakkabı başlıca kullanım alanlarıdır [1,30].



### **BÖLÜM 3. KAÜÇUK KARIŞIMINDA YER ALAN MADDELER VE VULKANİZASYON**

Kauçuk karışımı, istenilen özelliklere göre ayarlanmış, kauçuk ve diğer hammaddeler ile katkı maddelerinden oluşan, vulkanize edilebilen bir karışımdır. Kauçuk ürünlerin hayatın hemen her alanında çok önemli yerleri vardır. Bu ürünlerin başarıları ise doğru polimerlerin, kauçuk kimyasallarının ve dolgu maddelerinin uygun oranlarda karışmalarına bağlıdır [44].

Reçete adı verilen bir kauçuk formülasyonunda başlıca şunlar yer alır: Kauçuk, kükürt, çinko oksit, yağ asidi, hızlandırıcı, dolgu, yumuşatıcı, antioksidan [45].

Karışım hazırlanırken yapılacak ilk adım elastomer veya elastomerlerin seçimidir. Elastomer veya elastomerlerin toplamı 100 olacak şekilde reçeteye konur. Elastomer dışı tüm katkıları phr olarak reçeteye konur. Phr " parts per hundred of rubber " yani, "yüz kısım kauçuk" olarak tanımlanır [46].

Karışımlarda kullanılan hammaddelerin genel kullanım aralığı tablo 3.1'de gösterilmiştir [45].

Tablo 3.1. Karışım reçetesinde yer alan maddeler ve ortalama miktarları.

Hammadde	Miktar (phr)
Kauçuk	100
Vulkanizasyon maddeleri	6-10
Dolgular	20-100
Yumuşatıcılar	0-30
Proses kolaylaştırıcılar	0-10
Yaşlanma önleyiciler	0-10

### 3.1. Kauçuk Karışımında Yer Alan Maddeler ve Özellikleri

#### 3.1.1. Dolgu maddeleri

Kuru toz halindeki inorganik veya organik dolgu maddeleri, kauçuğun kuvvetlendirilmesi, işlenebilme karakterinin iyileştirilmesi ve fiyatının ucuzlatılması, renk verilmesi gibi amaçlarla kullanılmaktadır [47].

Dolgu maddeleri, siyah ve beyaz dolgu maddeleri olmak üzere ikiye ayrılırlar. Siyah dolgu maddeleri karbon siyahlarıdır. Beyaz dolgu maddeleri ise kalsiyum karbonat, silika, kil, talk, çinko oksit gibi dolgulardır [45].

Tane büyüklüğü, dolgu maddesinin kauçuğu kuvvetlendirmesi açısından en önemli parametredir. Tane büyüklüğü küçüldükçe, kauçuğu kuvvetlendirme özelliği artmaktadır. Dolgu maddelerinin yüzey alanı, tane büyüklüğü ile ilgilidir. Tane büyüklüğü küçüldükçe, yüzey alanı artmaktadır [48].

Dolgu maddelerinin, kuvvetlendirme bakımından kauçuğun özelliklerine etkileri, başlıca iki özelliğinin ölçülmesi ile izlenmektedir. Bunlar, kopma dayanımı ve modul değerleridir [49]. (Modul, belli bir uzama değeri için uygulanan kuvvetin, birim alana düşen miktarıdır.) Kauçuğun modul değeri ne kadar yüksek ise, söz konusu kauçuğun gerdirme ile kopartılmasında o kadar çok enerjiye ihtiyaç duyulacaktır [45]. Elastomerlerin dolgular ile güçlendirilmesi kauçuk matrisi ve dolgular arasındaki etkileşime dayanır. Dolgu ve polimer arasındaki bağlanma, yüzey enerjileri ve aktif fonksiyonel gruplar ile ilgilidir ve dolgunun yüzey enerjisi kauçuğun yüzey enerjisinden daha yüksek ya da kauçuğa eşit olmalıdır. Ara yüzeyler arasında London etkileşimleri, hidrojen bağları, lewis asit-baz ve diğer enerjik etkileşimler yüzeyde adsorpsiyonu sağlar ve dolgular kauçuk yüzeyine bağlanmış olur [50].

Karbon siyahı dışındaki dolgu maddelerinin kauçuğa kazandıracağı güç, hiçbir zaman karbon siyahınıninki kadar olamamaktadır. Çünkü beyaz dolgu maddeleri ile kauçuk arasında oluşan bağlar zayıftır. İnorganik yapılarından dolayı beyaz dolgular

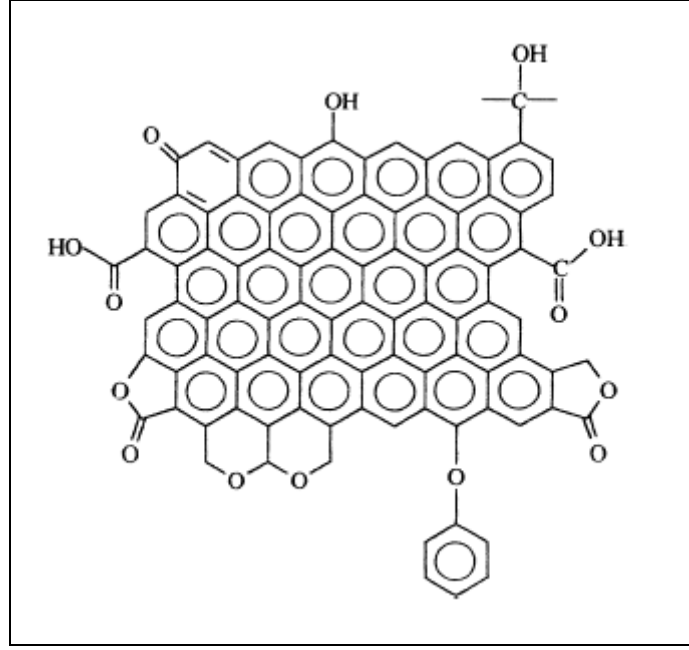
polimer matrisi ile uyumlu değildirler [51]. Bu nedenle, karbon siyahı dışındaki dolgu maddeleri, kauçuğu kuvvetlendirmekten çok, formülasyonların ucuzlatılması ve kauçuğun işleme özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla kullanılmaktadır [45].

### 3.1.1.1. Karbon siyahı

Karbon siyahı yarı grafit yapıda, kauçuklarla karıştırıldığında kauçuğun kopma dayanımı, modül, aşınma dayanımı ve yırtılma dayanımını arttıran amorf bir karbondur [52]. Karbon siyahının pekiştirici bir pigment olarak keşfi, 1904 yılında, İngiltere'de Mote, Mathews tarafından yapılmıştır. Bu gelişmenin, oto lastiği imalatına girmesi, 1910 yılında olmuştur [45].

Karbon siyahı, sıvı ve gaz hidrokarbonların ısı ile parçalanması sonucunda elde edilir. Karbon siyahının güçlendirici olarak niteliğini belirleyen özellikler; tane büyüklüğü veya yüzey alanı, yapısı ve yüzey aktivitesidir. Karbon siyahı spesifik yüzey alanı 9-143 m<sup>2</sup>/g arasında değişir [53,54]. Genel olarak, karbon siyahı özelliklerinin her biri, işlenebilirliğe ve vulkanize edilmiş ürüne etki etmektedir. Tane büyüklüğü küçük ise vulkanizasyon sonrası ürünlerde sertlik, aşınma dayanımı, kopma dayanımı ve elektrik iletkenliğinde artış, elastikiyette ise azalma gözlenir. Tane büyüklüğü arttıkça, yüzey aktifliği azalmakta ve kuvvetlendirici tesir düşmektedir. Yani, kopma kuvveti, yırtılma ve aşınma dirençleri azalmaktadır [46,54].

Karbon siyahı taneleri, birbirlerine zincir şeklinde bağlanarak, yığınlar oluştururlar. Bunlar üzüm salkımı gibidir. Bu, yapıyı temsil etmektedir. Yığınlaşma ne kadar fazla ise, yapı o derece yüksektir [46]. Karbon siyahının yapısı şekil 3.1'de gösterilmiştir [48].



Şekil 3.1. Karbon siyahının yapısı

Belirli bir tip karbon siyahı seçerken, işlenebilirlik, istenilen lastik özellikleri ve maliyet göz önünde bulundurulur [45].

Karbon siyahları, üretim metotlarına ve özelliklerine göre sınıflandırılabilir.

Fırın siyahları: Petrol ve kömür endüstrisinde yan ürün olarak elde edilen, sıvı, aromatik esaslı hidrokarbonların kısmen yakılması ile elde edilir. Önemli fırın karbon siyahı tipleri Tablo 3.2' de gösterilmektedir [55].

Tablo 3.2. Fırın karbon siyahı tipleri ve özellikleri

İsim	Özelliği
SAF (Super Abrasion Furnace)	Üstün aşınma
ISAF (Intermediate Super Abrasion Furnace)	Orta üstün aşınma
HAF (High Abrasion Furnace)	Yüksek aşınma
HMF (High Modulus Furnace)	Yüksek modül
FEF (Fast Extruding Furnace)	Hızlı ekstrüzyon
SRF (Semi Reinforcing Furnace)	Yarı kuvvetlendirici
GPF (General Purpose Furnace)	Genel amaçlı
CF (Conductive Furnace)	İletken fırın siyahı
FF (Fine Furnace)	İnce fırın siyahı

Kanal siyahları: Doğal gazın kısmen yakılması ile elde edilen alevin, demir kanallar üzerine çarptırılması ile oluşur. Asidik özelliğe sahiptir. EPC, MPC, CC başlıca kanal siyahı tipleridir [45].

### 3.1.1.2. Beyaz dolgu maddeleri

Kauçuk teknolojisinde, mineral veya siyah olmayan dolgu maddeleri, kauçuk karışımının fiziksel veya mekanik özelliklerini iyileştirmek ve maliyeti düşürmek için kullanılır. Bu özellikler, mineral dolguların, karbon siyahı ile harmanlanması veya açık renkli ürünler üretimin, tek başına veya diğer dolgu maddeleri ile beraberce kullanılarak elde edilebilir [49].

Kauçuk endüstrisinde kullanılan belli başlı mineral dolgu maddeleri, kalsiyum karbonat, kil, talk, silikalar, silikatlar, çinko oksit vb.dir [45].

Kalsiyum karbonat: Doğal kalsiyum karbonat, çok kullanılan, ucuz bir dolgu maddesidir. Kuvvetlendirici özelliği yoktur. Karışımlarda fiyat düşürücü olarak kullanılmaktadır. Doğada bol miktarda, kireç taşı adıyla bulunmaktadır. Kalsiyum karbonatla yapılan ürünlerin, yırtılma ve aşınma dirençleri zayıftır. Ürünlerin modül ve sertliği düşüktür [45].

Kalsiyum karbonat, çöktürme yoluyla, sentetik olarak da elde edilebilir. Bu metotla elde edilen kalsiyum karbonat çok ince tanelidir. Çöktürülmüş kalsiyum karbonat ile yapılan ürünler, daha iyi yırtılma direncine sahiptir [45,56].

Kalsiyum karbonat, istiridye kabuklarının öğütülmesi yoluyla da elde edilebilir. Bu dolgu maddesi, diğer kalsiyum karbonat türlerine göre, en yüksek modül değeri vermektedir [45,56].

Kil: Kil, tabiatta bulunan, alüminyum silikat (kaolin) minerallerinin ısısal parçalanmasından meydana gelir [57]. Kalsiyum karbonat gibi, çok kullanılan bir beyaz dolgu maddesidir. Kauçuk ürününün sertliği artırır ve orta derecede aşınma direnci verir, yani dayanıklılığını artırır. Kilin, kopma dayanımına etkisi, kalsiyum karbonata göre daha azdır, ancak kalsiyum karbonat içeren karışımlara ilave edildiğinde, kopma dayanımını ve modülünü yükseltir [45,51].

Silika: Silikalar, karbon siyahından sonra, en iyi kuvvetlendirici tesire sahip dolgulardır. Özellikleri karbon siyahına çok yakındır. Beyaz veya renkli kauçuk ürünlerin yapımında kullanılabilirler [45,58].

Silikalar karbon siyahı yerine kullanıldığı zaman yüksek viskoziteye, işlenebilme zorluğuna, uzun vulkanizasyon zamanına ve düşük çapraz bağlanmaya neden olurlar. Bunun yanında yırtılma dayanımı, elastikiyet, yapışma gibi özellikleri iyileştirirler. Karbon siyahı ve silika arasındaki bu farkın nedeni farklı kimyasal yüzey gruplarına sahip olmaları ve polimerle olan etkileşimleridir [13,59].

Kalsiyum silikat: Kalsiyum silikat, sodyum silikat çözeltisine, kalsiyum klorür çözeltisi katılarak çöktürülmesiyle elde edilir. Kalsiyum silikat ince taneli olup, iyi kuvvetlendirme özelliğine sahiptir [45,60].

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

ürünlerden düşüktür. Granül tanelerden oluşan talk, inert bir dolgu olarak kullanılır [45].

Beyaz ve renkli pigmentler: En çok kullanılan beyaz pigment, titan dioksittir. Beyaz pigmentler içerisinde en yüksek kırılma indeksine, kimyasal ve fiziksel mukavemete sahiptir. Kauçuk teknolojisinde kullanılan renkli pigmentler, inorganik ve organik olmak üzere iki sınıfa ayrılır. İnorganik pigmentler, ucuz olmakla beraber, renkleri donuktur. Organik pigmentler ise pahalıdır, ancak renkleri daha parlaktır [45].

### 3.1.2. Yumuşatıcılar

Yumuşatıcılar, kauçuk ürünleri imalinde, dolgu maddeleri kadar önemli rol oynarlar. Karbon siyahı ile birlikte, yüksek oranda kullanıldığından, karışımın maliyetini düşürür. İşleme esnasında, karışımın akıcılığını iyileştirir ve enerji tasarrufu sağlar. Dolgu maddelerinin karışım içinde kolayca dağılmasını sağlar. Kauçuk karışımının işlenmesini kolaylaştırır ve yapışkanlığı iyileştirir. Düşük sıcaklıklarda, kauçuğun fiziksel özelliklerinden, özellikle uzama ve elastikiyetini iyileştirir, elektrik iletkenliğini yükseltir, aleve karşı direncini artırır [45].

Yumuşatıcılar, kauçuğa etkileri bakımından iki grup altında toplanabilir. Birinci grupta olanlar, kimyasal aktiviteye sahip olup, karışım sırasında kauçuğa kimyasal olarak etki ederler. Kauçuk karışımının viskozitesinin düşmesine sebep olurlar. Bu grup bileşiklere peptizörler denir. Kauçuk içinde çok az veya hiç çözünmeyen yumuşatıcılar ise ikinci grubu oluştururlar. Bunlar, kauçuk molekülleri arasında kaydırıcı görevi görürler. Karışımın viskozitesini bozmadan, işlenmesini kolaylaştırırlar. Mineral yağlar, parafin, bu gruptan bileşiklerdir. Bunlara fiziksel yumuşatıcılar da denir [45].

Mineral yağlar: Mineral yağlar, ucuz ve birçok kauçuk türü ile uyum içinde oluşu nedeniyle, en çok kullanılan yumuşatıcı maddelerdir. Bunlar petrol esaslı maddeler olup, aromatik, naftenik, parafinik hidrokarbonların karışımı hâlinindedir. Karışımda bu hidrokarbonların hangisinin oranı en fazla ise, yağ o hidrokarbonun özelliğini taşır. Yağın özellikleri, kullanılan kauçuk cinsi için çok önemlidir. Kauçuk ile uyum

içinde olmalıdır. Polar yapıdaki yumuşatıcı, polar yapıdaki bir kauçuk ile, polar olmayan yumuşatıcı ise, yine polar olmayan kauçuk ile kullanılmalıdır [45,61].

**Kömür katranı:** Kömür katranı içinde, yüksek miktarda fenol grupları bulunduran aromatik bileşikler vardır. Bunlar polar özellik gösterdiklerinden, kimyasal aktiviteye sahiptirler. Kauçuklar ile iyi uyum sağlarlar. Yalnız vulkanizasyon reaksiyon hızını etkileyebilirler [45].

**Hayvansal ve bitkisel yağlar:** Yağ asitleri, işlem kolaylaştırıcı olarak kullanılırlar. Bunlar, stearik, oleik ve palmitik asitlerdir. Uzun moleküllü bileşiklerdir. Reçetelerde az miktarda kullanılırsa, vulkanizasyon aktivatörü olarak görev yaparak, reaksiyonu hızlandırır. Fazla miktarda kullanıldıklarında yumuşatma etkisi yaparlar. En çok stearik asit kullanılmaktadır. Stearik asidin iki ayrı fonksiyonu vardır. Uzun, düz zincirli parafinik molekülüleri, kaydırıcı özellik verirler. Moleküldeki asit grupları ise, polar özellik gösterirler ve kimyasal reaksiyon verirler. Bu nedenle stearik asit, hem aktif pigment ıslatıcı ve hem de çinko oksit veya bazik hızlandırıcılar ile reaksiyona girerek aktivatör görevi yapar [45,62].

**Sentetik yumuşatıcılar:** Bu gruptaki maddeler, sentetik organik bileşiklerdir. Ftalik asit esterleri, fosforik asit esterleri, klorlu parafin ve tiyoeterler yumuşatıcı olarak kullanılırlar. Bunlardan başka, polimerik reçineler (kumaron reçineleri), petrol reçineleri, fenolik reçineler sayılabilir. Alifatik ve aromatik reçineler aynı zamanda vulkanizasyon öncesi yani çığ yapışmayı arttırmaları [45]. Bunun yanında viskoziteyi düşürürler, dolguların hızlı dağılımını sağlarlar ve düşük karıştırma sıcaklığı sağlarlar [13].

### **3.1.3. Yaşlanma önleyiciler (antioksidanlar)**

Tüm elastomer malzemeler zamanla bozulmaya uğrarlar. Yapılarına bağlı olarak bu bozulma zincir ayrılması, çapraz bağlanma ya da oksijen içeren fonksiyonel grup oluşumudur [63]. Bu bozulma yaşlanma olarak adlandırılır. Yaşlanma ozon, oksijen, sıcaklık ya da mekanik gerilim katalizli bir serbest radikal zincir reaksiyonudur [64]. Yaşlanma, fiziksel ve mekanik özelliklerde değişmeye yol açar. Polimerdeki



doymamışlık oranı arttıkça, yaşlanmaya karşı hassasiyet de artar. Çünkü çift bağlar, oksijen, ozon ve diğer reaktif maddelere karşı hassastırlar. Oksijen polimer bağlarının parçalanmasına neden olur. Ayrıca, kükürt ile reaksiyonu devam ederek sertleşmeye sebep olurlar. Sentetik kauçuklarda polimerizasyonun devamı veya moleküller arası çapraz bağlanma, sertleşmeye ve kırılganlığa yol açabilir. Yüksek sıcaklık, oksijensiz ortamlarda bile çeşitli bozulmalara yol açabilir. Mesela, çapraz bağların termik olarak parçalanması, moleküller arası ve moleküllerin kendi içinde çapraz bağlanması veya çapraz bağların yer değiştirmesi gibi. Güneş ışığı oksijenin tesirini arttırırlar ve okside olmuş kauçuktan oluşan bir film oluştururlar. Bu tabaka, gelişigüzel istikametlerde, birbiriyle birleşen oluklardan oluşur [45].

Ticari antioksidanlar arilaminler, fenoller ve fenol fosfitler olarak üç ana grupta toplanırlar. Statik ve dinamik tesirlere maruz parçalarda, ozon ve yorulmaya karşı en etkili bileşikler, N-substitue p-fenilendiamin'lerdir. Bunlar, ozon çatlaklarının oluşması için gerekli kritik enerjiyi yükselterek, çatlak oluşumunu ve oluşan çatlakların ilerleme hızını yavaşlatırlar [65]. Parafin ve mikrokristalin vakslar, ozona karşı koruyucu olarak kullanılırlar. Mikrokristalin vakslar, genelde daha etkilidirler [45].

### **3.1.4. Vulkanizasyon kimyasalları**

Bir elastomerin plastik yapıdan elastik bir malzemeye çapraz bağlanma yolu ile dönüşümü vulkanizasyondur [66]. Vulkanizasyon reaktifleri, vulkanizasyon ajanları, hızlandırıcılar ve aktivatörlerdir [8].

#### **3.1.4.1. Aktivatörler**

Hızlandırıcıların aktivasyonunu gerçekleştiren yani hızlandırıcı ve kükürt arasında bağ kurulmasını sağlayan maddelere aktivatör adı verilir [67]. Etkinlikleri, aktivatörün cinsine göre değişen bu maddelerin başında ise, metal oksitleri ve yağ asitleri gelmektedir. En çok kullanılan aktivatörler çinko oksit ve stearik asittir [62].

Yağ asitleri genellikle çinko oksitler ile kullanımı zorunlu aktivatörlerdir. Bir yağ asidi aktivatörünün işlevi, stearik asit gibi, çinko oksidi çözmektir. Aktivatörler, polisülfid iyonları oluşturmak için elemental kükürt halkasının açılmasına yardım etmektedir ki bu da vulkanizasyon oranını arttırmakta ama vulkanizasyon etkinliği üzerine az etkisi olmaktadır. Aktivatörler çinko-hızlandırıcı-yağ asidi kompleksleri oluşturular ve bu kompleks kauçuk sülfürizasyonundan, polisülfür çaprazbağlarından di ve monosülfid bağlarının oluşmasından ve vulkanizasyon veriminin artmasından sorumludurlar [8].

### 3.1.4.2. Vulkanizasyon ajanları

En çok kullanılanı kükürttür. Kükürt sekizli halkalı yapıda element şeklinde bulunur. 8 tane S atomu, birbirlerine belli bir enerji ile bağlıdır. Bu enerjinin üzerinde bir etki ile bu bağ kırılabilir [62]. Kauçuğun uzun polimer zincirleri vulkanizasyon sırasında kükürt köprüleri yardımı ile bir birleriyle çapraz bağlanırlar. Vulkanizasyon için iki çeşit kükürt kullanılır: normal kükürt ve çözünmeyen kükürt [45].

Normal kükürt sekizli halka yapısındaki kükürttür. Sıcaklık arttıkça çözünürlüğü arttırdığı için bazen depolanma esnasında ön vulkanizasyona sebep olabilir. Yapı içinde serbest dolaşım olanağına sahip olduğu için zamanla karışımdaki homojen dağılımı bozulabilir. Çözünmez kükürt ise amorf yapıda polimer zincirlerinden oluşur. Bekleme esnasında çözünmediği için depolama esnasında ön vulkanizasyon sorunu ile karşılaşılmaz ve homojen bir dağılım sağlanabilir [45].

### 3.1.4.3. Hızlandırıcılar

Hızlandırıcılar, kükürt yardımıyla polimer zincirleri arasında oluşan çapraz bağlanma işlemini hızlandırmak için kullanılırlar. Hızlandırıcı ve aktivatörler aktif bir hızlandırıcı kompleksi oluştururlar. Bu kompleks de kükürt ile aktif bir sülfürizasyon ajanı oluşturur. Bu aktif ajan polimer zincirler arası çapraz bağlanmayı sağlar. Hızlandırıcı ve diğer kimyasalların seçimi elastomerin cinsine ve istenilen performans özelliklerine bağlıdır [66].

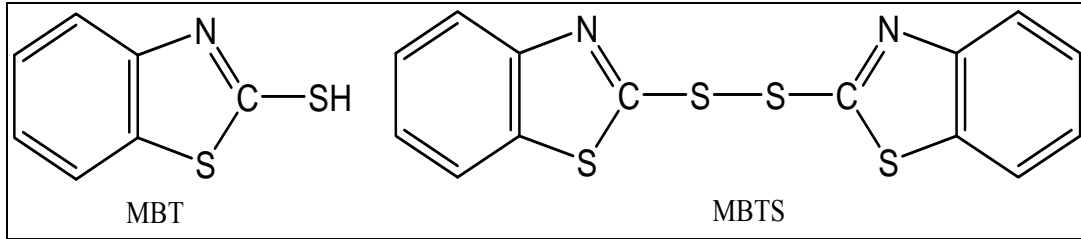
Hızlandırılmış kükürt vulkanizasyonu 1910 ve 1920’lerde gelişime uğramıştır. Bu zamandan önce ise kauçuk elementel kükürt ile karıştırılıp kükürtün erime noktasının üstüne çıkıncaya kadar birkaç saat ısıtırdı. Birinci Dünya Savaşından çok kısa bir önce aminlerin vulkanizasyonda hızlandırıcı etki yaptığı görüldü. Bu keşifle birlikte diğer başka hızlandırıcılar da bulundu; dikarbomatlar, tiuramlar ve merkaptto hızlandırıcılar [68].

En önemli bazı organik vulkanizasyon hızlandırıcıları Tablo 3.3’ de gösterilmiştir [44].

Tablo 3.3. Vulkanizasyon hızlandırıcıları

<b>Hızlandırıcı İsimleri</b>	<b>Kısaltma</b>
Merkapto hızlandırıcılar:	
2- merkaptto benzotiyazol	MBT
Zn-2-merkaptto benzotiyazol	ZMBT
Dibenzotiyazol disülfür	MBTS
Sülfenamid hızlandırıcılar:	
N- sikloheksil-2-benzotiyazol sülfenamid	CBS
N- tersiyer butil-2-benzotiyazol sülfenamid	TBBS
2- benzotiyazol-N-sülfen morfolit	MBS
N,N- disikloheksil-2-benzotiyazol sülfenamid	DCBS
Tiuram hızlandırıcılar:	
Tetrametil tiuram disülfür	TMTD
Tetrametil tiuram monosülfür	TMTM
Tetraetil tiuram disülfür	TETD
Dimetil difenil tiuram disülfür	MPTD
Dipentametilen tiuram tetrasülfür	DPTT
Ditiyokarbamat hızlandırıcılar:	
Çinko dimetil ditiyokarbamat	ZDMC
Çinko dietil ditiyokarbamat	ZDEC
Çinko dibutil ditiyokarbamat	ZDBC
Çinko pentametilen ditiyokarbamat	Z5MC
Çinko etilfenil ditiyokarbamat	ZEPC
Çinko dibenzil ditiyokarbamat	ZBEC
Piperidin pentametilen ditiyokarbamat	PPC
Guanidin hızlandırıcılar:	
Difenil guanidin	DPG
Di-o-tolil guanidin	DOTG
o-tolil biguanidin	OTBG
Tiyöüre hızlandırıcılar:	
N,N’- etilen tiyöüre	ETU
N,N-difenil tiyöüre	DPTU
N,N’- dietil tiyöüre	DETU
Kükürt vericiler:	
2-benzotiyazol-N-morfolil disülfür	MBSS
Dimorfolin disülfür	DTDM

Merkapto hızlandırıcılar: 2-merkaptobenzotiyazol (MBT) ve dibenzotiyazoldisülfür (MBTS) merkapto hızlandırıcılar içinde en çok kullanılan iki bileşiktir. Molekül yapıları Şekil 3.2’de gösterilmiştir [45].



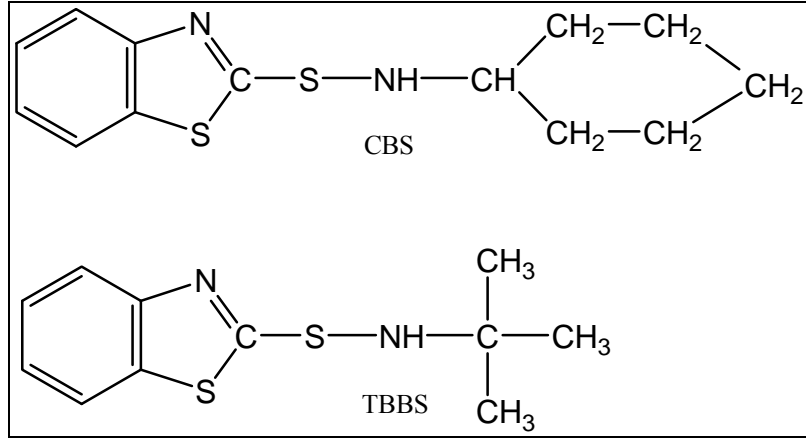
Şekil 3.2. MBT ve MBTS’nin yapıları

Orta derece hızlandırıcı olarak sınıflandırılabilirler ve kauçuk hamurlarında iyi bir işleme emniyeti sağlarlar. İkinci bir hızlandırıcı ile desteklendiklerinde yüksek bir çapraz bağlanma yoğunluğu sağlanabilir [16,45]. MBT moleküler kükürt ile direkt reaksiyona girerler ve aktif ara ürünler oluştururlar. Bu ara ürünler önce çinko oksit ile reaksiyon verirler. Oluşan kompleksler moleküler kükürt ile tepkime verir ve oluşan aktif kükürt kompleksleri diğer hızlandırıcı molekülleri ile yeni kompleksler oluşturarak kauçuk ile çapraz bağ oluştururlar [9].

Kombine edilmemiş merkapto hızlandırıcılar ile, düşük derecede bir vulkanizasyon elde edildiğinden, böyle vulkanizatlarda mukavemet ve elastik özellikler en yüksek değerde değildir [45].

Merkapto hızlandırıcılar NR, IR, BR, SBR ve NBR kauçuklar ile kullanılabilirler. Doymamışlığı düşük IIR ve EPDM kauçuklar ile ikili hızlandırıcı sistemi ile kullanılabilirler [44,45].

Sülfenamid hızlandırıcılar: Sülfenamidler, bir aminin merkapto kükürdüne oksidatif bağlanması ile, 2-merkaptotiyazolden türetilirler. Hızlandırıcı, kullanılan amin cinsi ile farklılık gösterir. En çok kullanılan sülfenamid hızlandırıcılar: N-sikloheksilbenzotiyazol-2-sülfenamid (CBS), N-terciyerbütül-2-benzotiyazol sülfenamid (TBBS), 2-benzotiyazol-N-sülfenmorfolid (MBS)’ dir. Bazı sülfenamid hızlandırıcıların yapıları, Şekil 3.3’de gösterilmiştir [45].



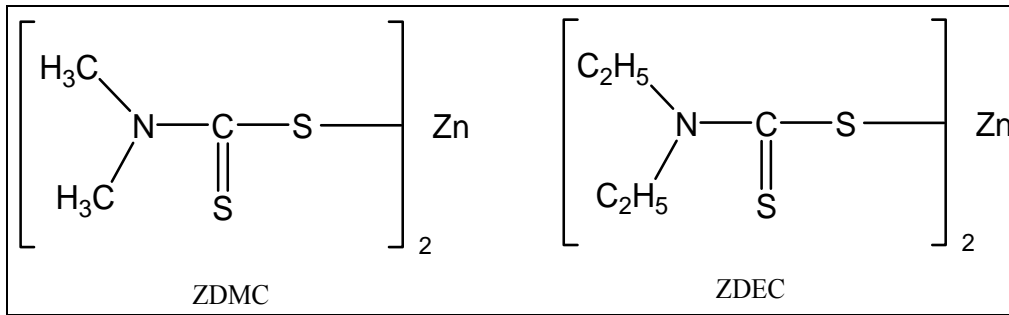
Şekil 3.3. CBS ve TBBS'nin yapıları

Sülfenamidler merkaptto hızlandırıcılara göre daha geç bir vulkanizasyon başlangıcı verirler. Sülfenamidin termal dengesi, azot atomu üzerindeki substitüente bağlıdır ve bu da farklı derecelerde gecikme sağlar. İşleme emniyeti bakımından en iyi MBS sonra TBBS ve en son CBS'dir. Sülfenamidin parçalanmasından sonra oluşan 2-merkaptto benzotiyazol yapısının baz tarafından aktifleştirilmesi sebebiyle, vulkanizasyon, gecikmeli olarak başladıktan sonra, hızla ilerler [69]. Çapraz bağlanma başlar başlamaz polisülfidleri polimerik polisülfidlere çevirerek çapraz bağlanmanın başladığını bildirirler [9]. Bütün sülfenamidler, merkaptto hızlandırıcılardan daha yüksek çapraz bağ yoğunlukları verirler. Sülfenamidler arasında en yüksek çapraz bağ yoğunluğunu TBBS sağlar. Benzotiyazol sülfenamidler ile sağlanan yüksek çapraz bağ yoğunluğu sebebiyle, çok iyi mukavemet ve elastik özellikler elde edilir [45].

NR, IR, BR, SBR ve NBR kauçuklar için kullanımları uygundur, çeşitli ikincil hızlandırıcılar ile birlikte EPDM için de kullanılabilirler [44,45].

Ditiyokarbamatlar: Kauçuk sanayinde ultra hızlandırıcılar olarak bilinen bu bileşikler, ilk organik vulkanizasyon hızlandırıcılarından biridir. Ditiyokarbamatların vulkanizasyon hızı o kadar yüksektir ki, yalnız başlarına kullanıldıklarında işleme emniyeti yetersiz kalır. Bu sebeple bunlar, genelde daha yavaş etki gösteren hızlandırıcılarla kombinasyon halinde kullanılırlar. Ditiyokarbamatlar çinko, amonyum, sodyum, bakır, bizmut, kurşun ditiyokarbamat şeklinde olabilir. En çok kullanılan çeşidi çinko ditiyokarbamatlarıdır [45].

Çinko ditiyokarbamat hızlandırıcıların temel bileşiği, çinko dimetil ditiyokarbamat (ZDMC). Diğer çinko ditiyokarbamatlar, metil grubunun, diğer gruplarla etkileşimiyle türetilirler. En önemli çinko ditiyokarbamatlar; çinko dietilditiyokarbamat (ZDEC), çinko dibütilditiyokarbamat (ZDBC), çinko etilpentilditiyokarbamat (ZEPC) ve çinko dibenzilditiyokarbamat (ZBEC). Çinko dimetilditiyokarbamat ve çinko dietilditiyokarbamatın molekül yapıları Şekil 3.4’de gösterilmiştir [68].



Şekil 3.4. ZDMC ve ZDEC'nin yapıları

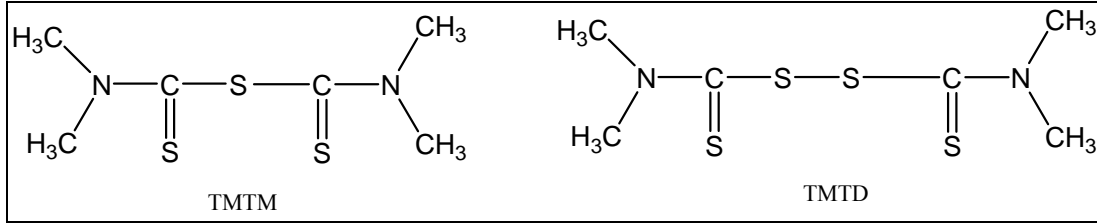
Çinko ditiyokarbamatlar kükürt ile aktivasyon enerjisi çok düşük bir şelat meydana getirdiklerinden çok hızlı tepkime verirler [9]. İşleme emniyeti şu sıra ile artar: ZDBC, ZDEC, ZEPC, ZDMC, ZBEC [45].

NR hamurlarında, yalnız başına hızlandırıcı olarak kullanıldıklarında, geri dönüşüme sebep oldukları için, sıcaklık çok yüksek olmamalıdır. SBR ve benzeri hamurlarda, sıcaklık biraz daha yüksek olabilir. Ditiyokarbamatlar, bütün kauçuk cinsleri için uygundur. EPDM ya da IIR gibi doymamışlığı düşük kauçuklarda tek başlarına kullanılabilirler [45,70].

Çinko ditiyokarbamat ile hızlandırılmış vulkanizasyon ürünlerinin mukavemet ve elastik özellikleri çok iyidir [45].

Tiuramlar: Tiuram hızlandırıcılar, ditiyokarbamatlardan, ditiyokarbamat moleküllerinin dimerizasyonu ile türetilirler. Ditiyokarbamatlar gibi oldukça hızlıdır. Bu sınıfın temel bileşiği tetra metil tiuram disülfürdür (TMTD). Diğer tiuram hızlandırıcılar, temel bileşikten, alkil grubu ve kükürt içeriği değişimi ile türetilirler. En iyi bilinen diğer tiuram hızlandırıcılar, Tetrametil tiuram monosülfür (TMTM), tetra

etiltiuram disülfür (TETD), dimetil difeniltiuram disülfür (MPTD) ve dipentametilentiuram tetrasülfürdür (DPTT) [45,70]. TMTM ve TMTD'nin yapısı Şekil 3.5'de verilmiştir.

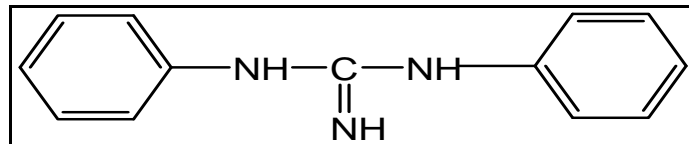


Şekil 3.5. TMTM ve TMTD'nin yapıları

Kendi aktivitelerinin başlaması için, tiuram hızlandırıcıların kendilerini oluşturan ditiyokarbamatlara parçalanması gerekir [71]. Vulkanizasyona başlama hızları şu sıra ile artar: DPTT, TETD, MPTD, TMTM, TMTD. Ditiyokarbamatlar ile geciktirici etki göstermesi için kullanılabilirler [45]. Sülfenamitler ile birlikte ise hızlandırmak için kullanılabilirler [70]. Tiuramların bir diğer özelliği de kükürt verici olmalıdır. Vulkanizasyon sıcaklığında serbest kükürt verebilirler [45].

Tiuramlar NR, IR, BR, SBR, NBR kauçukları için kullanılabilirler. İkincil bir hızlandırıcı ile birlikte kullanılması ile tiuramlar özellikle konvensiyonel sistemlerde (kükürt oranının daha fazla olduğu sistem) yüksek çapraz bağ yoğunluğu ve dolayısıyla iyi kopma dayanımı ve elastik özellikler sağlarlar [45].

Guadinler: En iyi bilinen guanidin hızlandırıcılar, difenil guanidin (DPG), di-o-tolil guanidin (DOTG) ve o-tolil biguanid (OTBG)'dir. Bu üç bileşikten DPG, en büyük ekonomik öneme sahiptir (Şekil 3.6). Guanidinler, ikincil hızlandırıcılar olarak kullanılırlar [45].



Şekil 3.6. DPG'nin yapısı

Guanidinler, tek başına hızlandırıcı olarak kullanıldıklarında uzun bir vulkanizasyon öncesi zamana ve uzun bir vulkanizasyon zamanına neden olurlar. Özellikle merkaptto hızlandırıcılar ile bile birlikte ikincil hızlandırıcı olarak kullanıldıklarında çapraz bağ yoğunluğunu oldukça arttırlar [45].

### **3.2. Vulkanizasyon**

Vulkanizasyon uzun kauçuk zincirlerinin çapraz bağlanarak üç boyutlu elastik bir yapı oluşturması işlemidir. Bu işlem genelde kükürt yardımıyla bazen de peroksit gibi farklı bir kimyasalla da olabilir [72]. Vulkanizasyon elastomer karışımlarının fiziksel özelliklerini iyileştiren kimyasal bir prosestir [67].

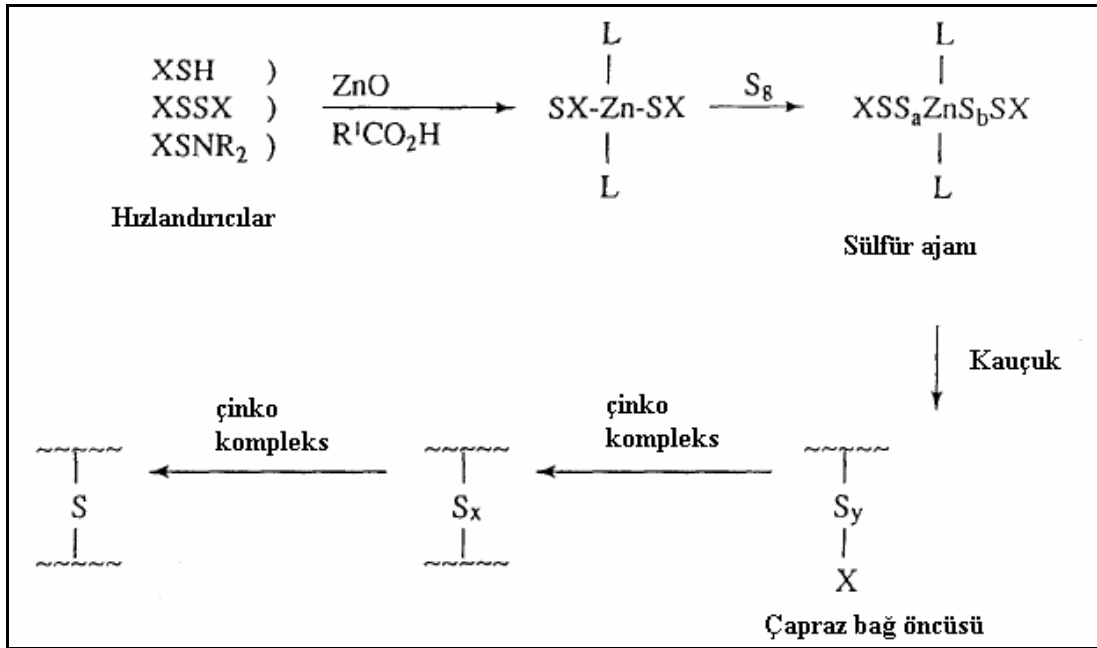
Vulkanizasyon ilk defa 1939 yılında Charles Goodyear'ın, doğal kauçuğun kükürt ile reaksiyon vererek soğukta kırılğan olmayan sıcakta ise yapışkan olmayan bir maddeye dönüştüğünü keşfetmesiyle bulunmuştur. Daha sonra bu çalışmaları ilerleten Hancock 1843 yılında İngiliz kükürt vulkanizasyonunun patentini almıştır [73].

#### **3.2.1. Kükürt vulkanizasyonunun mekanizması**

Kükürt vulkanizasyonu bir alilik hidrojenenin kükürt köprüsü oluşturmak üzere yer değiştirmesini kapsar. Bu proses ısıdan etkilenmektedir. Hızlandırıcı ve aktivatör hızlandırıcı-aktivatör kompleksi oluşturmak üzere reaksiyon verir. Sonra bu kompleks kükürt ile reaksiyon vererek aktif sülfür bileşikleri oluşturur. Bu bileşikler de kauçukla çapraz bağ oluşturmak için reaksiyon verirler. Önce çok fazla kükürt atomundan oluşan köprüler meydana gelir. Daha sonra çapraz bağların bozulmasıyla bağlar kısalır ve kauçuk ağ yapısı son şeklini alır [68]. Bu dönüşüm nükleofilik yer değiştirme, serbest radikalik bağlanma, halka açılması, katılma ve yığılma reaksiyonları gibi bir dizi reaksiyon üzerinden yürümektedir [66].



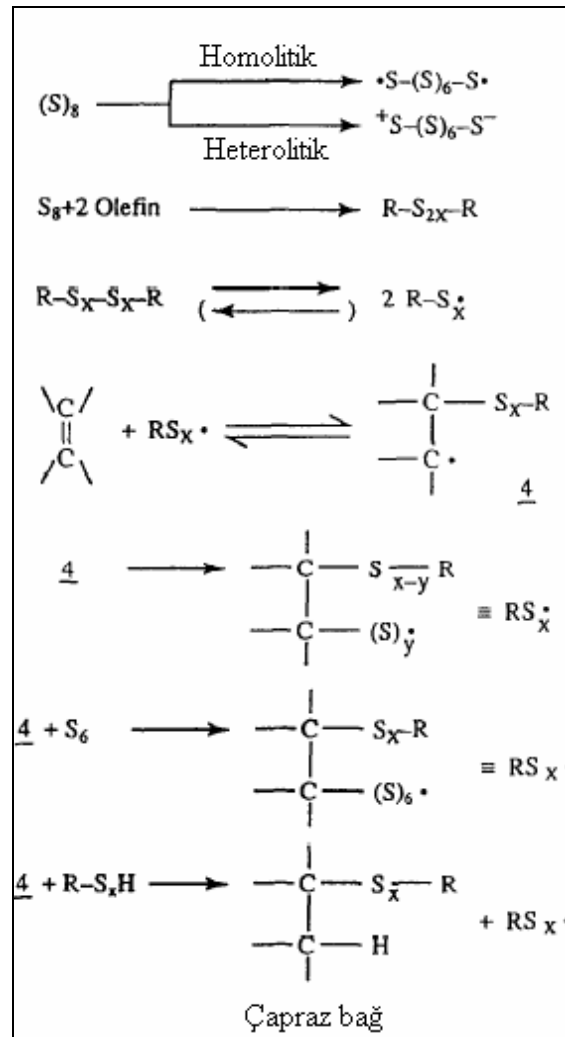
Kükürt vulkanizasyonu mekanizması Şekil 3.7’de özetlenmiştir [74].



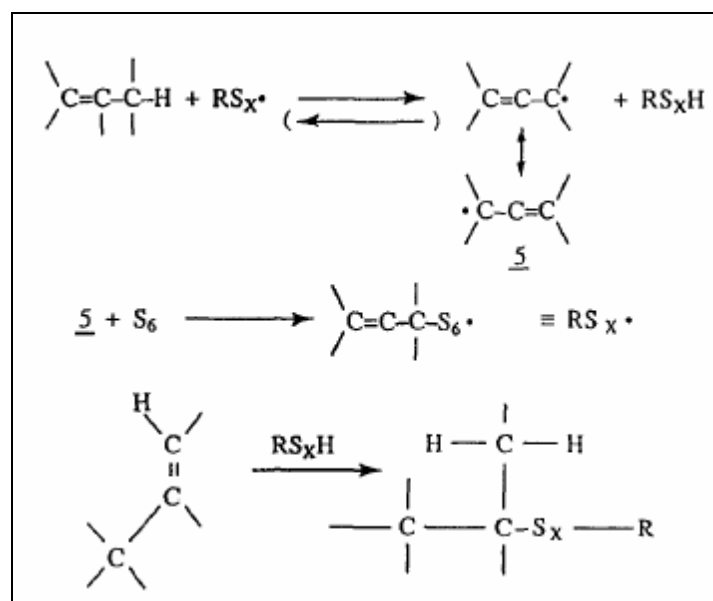
Şekil 3.7. Vulkanizasyon mekanizması (L: ligand (nitrojen ya da çinko karboksilat))

Vulkanizasyon yaklaşık 150 yıl önce keşfedilmiş olsa da mekanizması tam olarak anlaşılammıştır. Vulkanizasyonun oluşumu için iki mekanizma önerilmiş fakat tam olarak hangi mekanizma üzerinden yürüdüğü tespit edilememiştir. Bu önerilen iki yol, serbest radikalik reaksiyon ve iyonik reaksiyondur. Aktive olmuş kükürt ajanının kauçukla olan reaksiyonu tam olarak açıklığa kavuşmamıştır [8].

Önerilen iki mekanizmadan biri olan kükürt vulkanizasyonunun serbest radikal mekanizması Şekil 3.8a ve Şekil 3.8b’de verilmiştir [8].

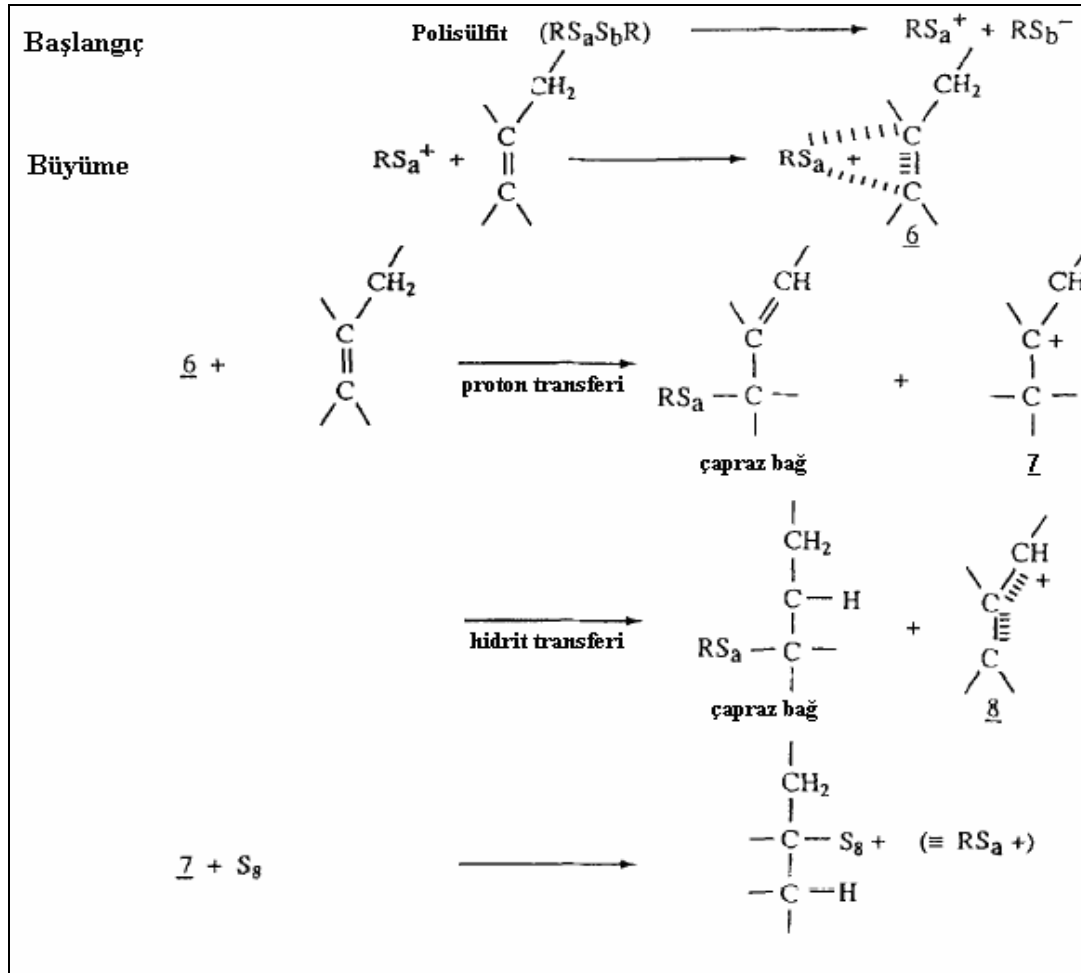


Şekil 3.8a. Kükürt vulkanizasyonunun serbest radikal mekanizması

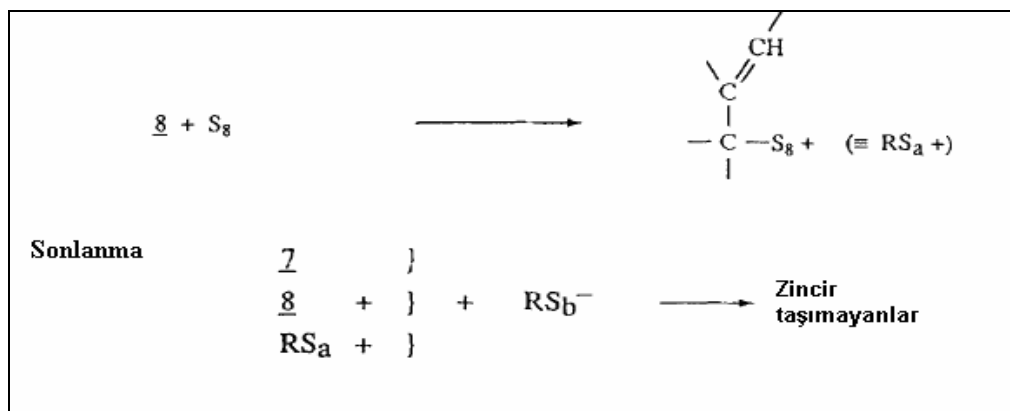


Şekil 3.8b. Kükürt vulkanizasyonunun serbest radikal mekanizması

Diğer önerilen mekanizma olan iyonik mekanizma Şekil 3.9a ve Şekil 3.9b'de verilmiştir [74].



Şekil 3.9a. Kükürt vulkanizasyonu iyonik mekanizması



Şekil 3.9b. Kükürt vulkanizasyonu iyonik mekanizması

Kauçuğun kükürtle vulkanizasyonundaki Arrhenius aktivasyon enerjisi (33-36 kcal/mol), moleküler kükürtteki S-S homolitik bağ kırılmasındaki enerji (33 kcal/mol) ile karşılaştırılabilir [67].

Chapman ve Porter isimli bilim adamları doğal kauçuğun kükürt ile vulkanizasyonunu özetleyebilmişlerdir [75]. Kresja ve Koenig, birçok elastomerde kükürt vulkanizasyonunu incelemişlerdir [76]. Chambel ve Wise ise hızlandırıcıların özelliklerini özetleyebilmişlerdir [77]. Bu çalışmalardan yola çıkarak sülfenamit ile hızlandırılmış kükürt vulkanizasyonunun mekanizması şöyle özetlenebilir [66]:

**Başlangıç:** Bu basamakta serbest kükürt indirgenir ve MBT ile amin oluşur. Amin kükürt ile reaksiyon vererek aktif kükürt meydana getirir. Hızlandırıcı ve kükürt hızlandırıcı-polisülfid ve disülfid oluşumu ile sülfenamit miktarında azalma gözlenir. Polisülfidler maksimum derişime erişince bu basamak sonlanır.

**Aktifleşme:** Hızlandırıcı polisülfidler ve disülfidler azalmaya başlar ve MBTSx şeklinde yapılar ortaya çıkar. Hızlandırıcı bitince bu basamak sonlanır.

**Sülfürizasyon ve çapraz bağlanma:** Sülfenamit, di ve polisülfidler bitince, polimer kükürtle bağ yapar ve aynı anda çapraz bağlanır.

**Olgunlaşma ve geri dönüşüm:** Serbest kükürt bittiğinde, hızlandırıcı kompleks polisülfidik çapraz bağlar ile reaksiyona devam eder. Bu reaksiyonlar: kükürdün çapraz bağlardan çıkarılması, çapraz bağların bölünmesi, siklokükürt yapıların oluşması, polimerde konjuge doymamışlık oluşumu ve çinko sülfidin çökmesidir.

Vulkanizasyon hızına hızlandırıcı yapısı kadar kauçuğun yapısı da etki eder. Polimerdeki çift bağ sayısı ve allilik hidrojen sayısı vulkanizasyon hızında etkilidir. Reaktif kısımların fazla olması entropiyi azaltır ve reaksiyon oranını artırır. Ayrıca vulkanizasyon reaksiyonları difüzyon kontrollü reaksiyonlardır. Çinko hızlandırıcı kompleks elastomere difüze edilmelidir. Çinko hızlandırıcı kompleksin yüzey alanı büyüdükçe difüzyon hızı ve buna bağlı olarak da vulkanizasyon hızı düşer [66].

Hidrojen atomlarının ayrılma kolaylıkları Tablo 3.4’de gösterilmiştir [62].

Tablo 3.4. Hidrojen atomlarının ayrılma kolaylığı

		bağ ayrılma enerjisi (kj/mol)
$\begin{array}{c}   \\ \text{C}-\text{H} \\    \\ \text{C}-\text{H} \\   \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$	vinilik hidrojen	431.0
$\begin{array}{c}   \\ -\text{C}-\text{H} \\   \\ -\text{C}-\text{H} \\   \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$	allilik hidrojen	355.6
$\begin{array}{c}   \\ -\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   \\ -\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	3° hidrojen	380.7
	2° hidrojen	395.4
	1° hidrojen	410.0
reaktiflik sırası		
allilik > 3° > 2° > 1° > CH <sub>4</sub> > vinilik		

Vulkanizasyon iki reaktif bölge arasında olur. Bu bölgeler şu şekilde olabilir [62]:

- Dien yapıdaki elastomerdeki doğal olarak bulunan çift bağlar,
- EPDM gibi ek olarak yapıya katılmış çift bağlar,
- Polimer yapısından H ya da halojen ayrılması ile oluşmuş reaktif bölgeler.

Bu bölgeler kovalent bağlar ile şu şekillerde bağlanabilirler:

- Polimer boyunca C-C bağları şeklinde,
- Reaktif bölgeler arasında kükürt girerek bağlanma şeklinde,
- Reaktif bölgeler arasında akrilatlar, triazinler gibi monomerlerin girmesi ile.

### 3.2.2. Vulkanizasyon sistemleri

Kükürt vulkanizasyonu için kullanılan karışımlar genel olarak üç sistemde sınıflandırılır: Konvensiyonel sistem (CV), etkin sistem (EV) ve yarı etkin sistem (Semi-EV). Bu üç sınıf arasındaki fark, kullanılan hızlandırıcı/kükürt oranının farklı olmasıyla ortaya çıkar [9,78].

Konvensiyonel sistem: Kükürt oranının hızlandırıcıdan fazla olduğu sistemlerdir. Polisülfidik çapraz bağlanma mono ve di sülfidik çapraz bağlanmadan fazladır (C-S<sub>x</sub>-C).

Etkin sistem: Hızlandırıcı oranı kükürt oranında fazladır. Bağlar genelde mono sülfidiktir (C-S-C).

Yarı etkin sistem: Kükürt ve hızlandırıcı oranları hemen hemen birbiriyle aynıdır. Di sülfidik bağlanmalar genelde gözlenebilir (C-S<sub>2</sub>-C).

Çapraz bağlanma bağ enerjileri Tablo 3.5’de verilmiştir [62].

Tablo 3.5. Çapraz bağlanma bağ enerjileri

Bağlanma çeşidi	Bağ enerjisi (kJ/mol)
-C-C-	351
-C-S-C-	285
-C-S-S-C	267
-C-S <sub>x</sub> -C-	<267

Vulkanizasyon sonrası ürünlerin yapılarını şöyle özetleyebiliriz [8]:

- C-C bağları yoktur.

- Kükürt üç şekilde çapraz bağlanacaktır: C-S-C, C-S-S-C ve C-S<sub>x</sub>-C. Bu üç farklı yapının bulunma yüzdesi ve x’in değeri kauçuğun yapısına, hızlandırıcıya, reaksiyon koşullarına, sıcaklık ve pişme zamanı gibi ögelere bağlıdır.

- Reaksiyonun başlangıç adımında daha çok C-S<sub>x</sub>-C yapısı bulunur. Daha sonraki adımlarda ise bağlar siklo monosüflitlere dönüşmeye başlar ve x sayısı küçülür.

- Monosüflit yapılar genelde hızlandırıcı miktarı kükürt miktarından çok fazla olduğunda ortaya çıkarlar. Karbon atomuyla direkt temasta olmayan, S<sub>x</sub> gibi, genelde

organik polisiülfidler ( $R-S_x-S-R$ ) gibi kükürt atomları radyoaktif kükürt izotopları ile yerdeğiştirebilirler.

- Kükürtsüz TMTD ile yapılan pişirmede ise şu olasılıklar vardır:  $-C-S-S-C-$ ,  $-C-S-C-$  ve  $-C-C-$ . Ancak  $-C-C-$  formülasyonu daha sonra reddedilmiştir.

- MBT, DPG, ve TMTD gibi atomları  $^{35}S$  ile yerdeğiştirebilen hızlandırıcılar polisülfid oluştururlar. Polisülfid oluşturma kapasiteleri :  $DPG > MBT > TMTD$ .

- Polisülfid çapraz bağları, kükürt atomları yer değiştirme özelliğine sahip olmayan mono ve disülfürlerden termal olarak daha az dengelidir. Yüksek sıcaklıklarda ve uzun zaman pişirme yapıldığında polisülfidler geri dönüşüme sebep olur ve bu da mekaniksel özellikleri düşürür.

### 3.2.3. Vulkanizasyonun fiziksel özelliklere etkisi

Vulkanizasyon elastomer karışımlarının fiziksel özelliklerini iyileştiren kimyasal bir prosestir fakat tüm istenilen özellikler aynı anda optimum seviyeye erişemez. Bunun için pişirici sistemi, zaman ve sıcaklık uygun şekilde seçilmelidir [67].

Vulkanizasyon reaksiyonu süresince hem çapraz bağ yoğunluğu hem de çapraz bağ yapısı sürekli değişir [67].

Çapraz bağ yoğunluğu ya da çapraz bağ konsantrasyonu Funke tarafından şu şekilde tarif edilir [79]:

Çapraz bağ yoğunluğu: Çapraz bağlı polimerin birim ağırlığındaki çapraz bağlı birimlerin mol sayısıdır.

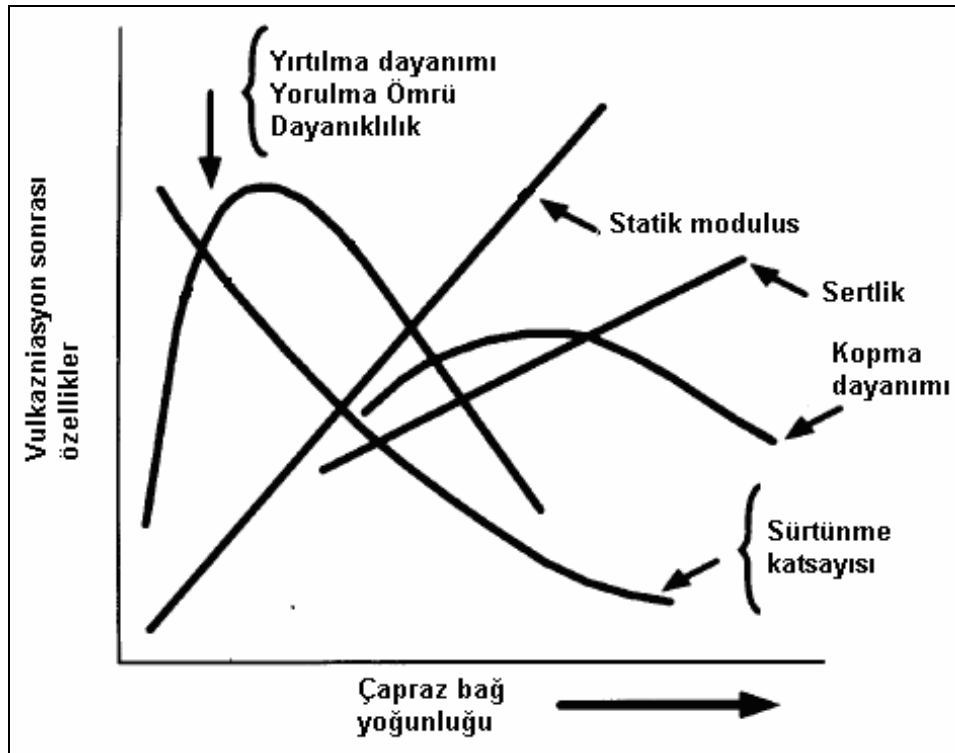
Çapraz bağ derecesi: Temel birimlerin toplam mol sayısındaki çapraz bağlı temel birimlerin mol sayısı.

Mono sülfirik çapraz bağları kükürt vericiler ile, di ve polisülfirik çapraz bağlar kükürt ve hızlandırıcı kombinasyonu ile gerçekleşir [80].

C-S-C bağları artan bir rotasyon özelliğine sahiptirler. C-S-S-C bağları artan bir dönme ve sınırlı doğrusal hareket özelliğine sahiptirler. C-S<sub>x</sub>-C çapraz bağları ise dayanıklı bir rotasyon ve doğrusal hareket özelliğine sahiptirler. Çapraz bağlar arasındaki birimler yüksek molekül ağırlıklı olduğunda, gerilim esnasında daha çok sayıda polimer zincirinin dayanıklı olmasını sağlar ve daha yüksek kopma dayanımı verir. Çapraz bağların hareketliliği de daha yüksek kopma dayanımı sağlar [67].

Modül, çapraz bağ sayısı arttıkça artar çünkü üç boyutlu yapı uygulanan kuvvete karşı direnç sağlar. Kopma dayanımı ve yırtılma dayanımı pişme süresinde bir maksimuma ulaşıncaya kadar artar [67].

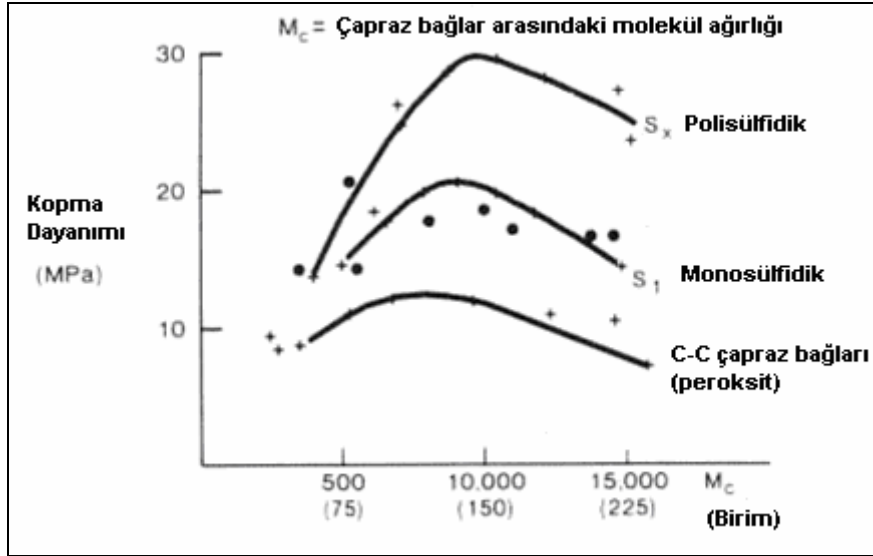
Çapraz bağ yoğunluğuna bağlı olarak vulkanizasyon sonrası ürünün özelliklerin değişimi Şekil 3.10'da gösterilmiştir [80].



Şekil 3.10. Çapraz bağ yoğunluğunun vulkanizasyon sonrası ürünün özelliklerine etkisi



Doğal kauçuk için çapraz bağlar arasındaki molekül ağırlığı artışına bağlı olarak kopma dayanımındaki değişim Şekil 3.11’de verilmiştir [81].



Şekil 3.11. Çapraz bağlar arasındaki molekül ağırlığı artışına bağlı olarak doğal kauçuğun kopma dayanımındaki değişim

## **BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR**

### **4.1. Kullanılan Maddeler**

Doğal kauçuk olarak SMR 10 CV, EPDM olarak ise Dutralter 4038 kullanılmıştır. Karbon siyahları FEF N 550 ve HAF N 330'dur. Hızlandırıcılar ise MBT (2-merkaptobenzotiyazol), MBTS (dibenzotiyazol disülfür), CBS (N-sikloheksil-2-benzotiyazol sulfenamid), MBS (2-benzotiyazol-N-sülfen morfolit), TBBS (N-tertiyer butil-2-benzotiyazol sulfenamid), TMTD (Tetrametil tiuram disülfür), TMTM (Tetrametil tiuram monosülfür), ZDMC (Çinko dimetil ditiyokarbamat), ZDEC (Çinko dietil ditiyokarbamat), ZEPC (Çinko etilfenil ditiyokarbamat), DPG (Difenil guanidin)'dir.

### **4.2. Deneyin yapılışı**

#### **4.2.1. Kauçuk karışımlarının hazırlanması**

Karışımlar iki silindirli açık laboratuvar milinde hazırlandı (ASTM D3182). Doğal kauçuk ile Tablo 4.1'de gösterildiği gibi farklı hızlandırıcılar ile bir dizi karışım elde edildi. EPDM kauçuk ile yine aynı hızlandırıcılar kullanılarak Tablo 4.2'de gösterildiği şekilde karışımlar hazırlandı.

Tablo 4.1. Farklı hızlandırıcılar kullanılarak hazırlanan doğal kauçuk karışımları

Hammadde(phr)	Hızlandırıcı (phr)					
	MBT	MBTS	CBS	MBS	TBBS	TMTD
Doğal kauçuk	100	100	100	100	100	100
Karbon siyahı	78,94	78,94	78,94	78,94	78,94	78,94
Aromatik yağ	6,31	6,31	6,31	6,31	6,31	6,31
Çinko oksit	6,31	6,31	6,31	6,31	6,31	6,31
Stearik asit	1,84	1,84	1,84	1,84	1,84	1,84
Kükürt	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Hızlandırıcı	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
<u>Toplam</u>	195,4	195,4	195,4	195,4	195,4	195,4
	TMTM	ZDMC	ZDEC	ZEPC	DPG	
Doğal kauçuk	100	100	100	100	100	
Karbon siyahı	78,94	78,94	78,94	78,94	78,94	
Aromatik yağ	6,31	6,31	6,31	6,31	6,31	
Çinko oksit	6,31	6,31	6,31	6,31	6,31	
Stearik asit	1,84	1,84	1,84	1,84	1,84	
Kükürt	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	
Hızlandırıcı	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	
<u>Toplam</u>	195,4	195,4	195,4	195,4	195,4	

Tablo 4.2. Farklı hızlandırıcılar kullanılarak hazırlanan EPDM karışımları

Hammadde(phr)	Hızlandırıcı (phr)					
	MBT	MBTS	CBS	MBS	TBBS	TMTD
EPDM kauçuk	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Karbon siyahı	109,40	109,40	109,40	109,40	109,40	109,40
Parafinik yağ	54,00	54,00	54,00	54,00	54,00	54,00
Çinko oksit	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
Stearik asit	2,70	2,70	2,70	2,70	2,70	2,70
Kükürt	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
Hızlandırıcı	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
<u>Toplam</u>	275,10	275,10	275,10	275,10	275,10	275,10
	TMTM	ZDMC	ZDEC	ZEPC	DPG	
EPDM kauçuk	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	
Karbon siyahı	109,40	109,40	109,40	109,40	109,40	
Parafinik yağ	54,00	54,00	54,00	54,00	54,00	
Çinko oksit	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	
Stearik asit	2,70	2,70	2,70	2,70	2,70	
Kükürt	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	
Hızlandırıcı	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	
<u>Toplam</u>	275,10	275,10	275,10	275,10	275,10	

Daha sonra doğal kauçuk ile MBTS'nin değişen miktarları ile Tablo 4.3'de gösterildiği gibi karışımlar hazırlandı.

Tablo 4.3. Değişen MBTS miktarları ile hazırlanan doğal kauçuk karışımları

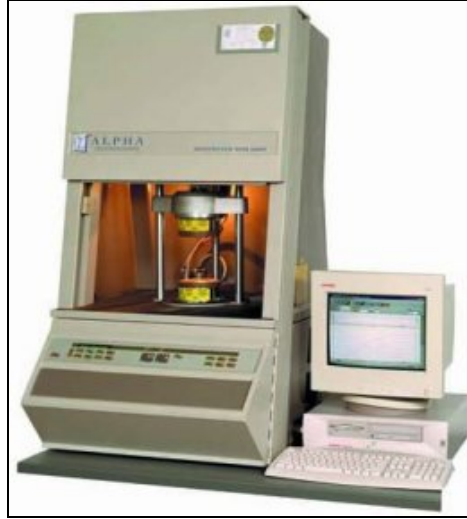
Hammadde(phr)	MBTS (phr)						
Doğal kauçuk	100	100	100	100	100	100	100
Karbon siyahı	78,94	78,94	78,94	78,94	78,94	78,94	78,94
Aromatik yağ	6,31	6,31	6,31	6,31	6,31	6,31	6,31
Çinko oksit	6,31	6,31	6,31	6,31	6,31	6,31	6,31
Stearik asit	1,84	1,84	1,84	1,84	1,84	1,84	1,84
Kükürt	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Hızlandırıcı	0,40	0,60	0,80	1,00	1,20	1,40	1,60
<u>Toplam</u>	194,81	195,01	195,21	195,41	195,61	195,81	196,01

## 4.2.2. Kullanılan Cihazlar ve Özellikleri

### 4.2.2.1. Reometre

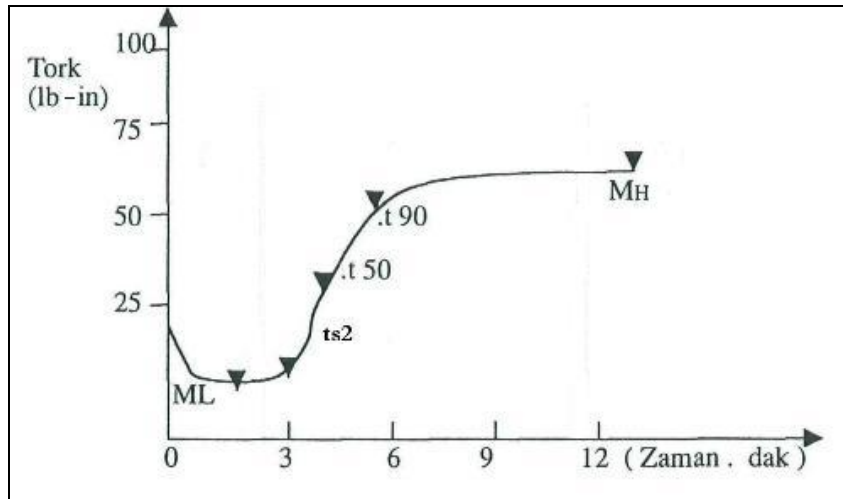
Reometreler karışımın vulkanizasyon özelliklerini ölçer ve vulkanizasyon eğrisini kaydeder. Karışıma yüksek sıcaklık ve basınç altında salınım gerilimi uygular ve çapraz bağ yoğunluğundaki artışın sonucu olarak torktaki (rotasyon merkezine belli bir mesafeden etki eden kuvvettir, moment kuvveti) artışı zamanın bir fonksiyonu olarak gösterir. Tork birimi N-m ya da Ib-in (pounds inch)'tir [66,82].

Üç çeşit reometre vardır: lineer reometreler, torsiyon reometreleri (ODR) ve rotorsuz reometreler (MDR) (Resim 4.1).



Resim 4.1. MDR [84].

Test edilecek parça, pozitif bir basınç sürekli yüksek sıcaklık altında çift konik diski içeren test boşluğuna yerleştirilir. Boşluk kapanır ve disk salınım ( $1,7 \pm 0,1$  Hz) yapmaya başlar. Kauçuğun katılığına bağlı olarak salınım için bir güce ihtiyaç duyar. Bu güç (tork) zamanın fonksiyonu olarak kaydedilir. Kaydedilen tork bir denge ya da maksimum değere ulaştığında tamamlanmış bir eğri gözlenir. Vulkanizasyon eğrisi için gerekli olan zaman test sıcaklığı ve kauçuk özelliklerinin bir fonksiyonudur (Şekil 4.1) [83].



Şekil 4.1. Vulkanizasyon eğrisi

Vulkanizasyon eğrisinin özellikleri şöyle açıklanabilir [66]:

ts2 : Pişme başlangıcı zamanı, birimi dakika ya da dakika :saniye'dir.

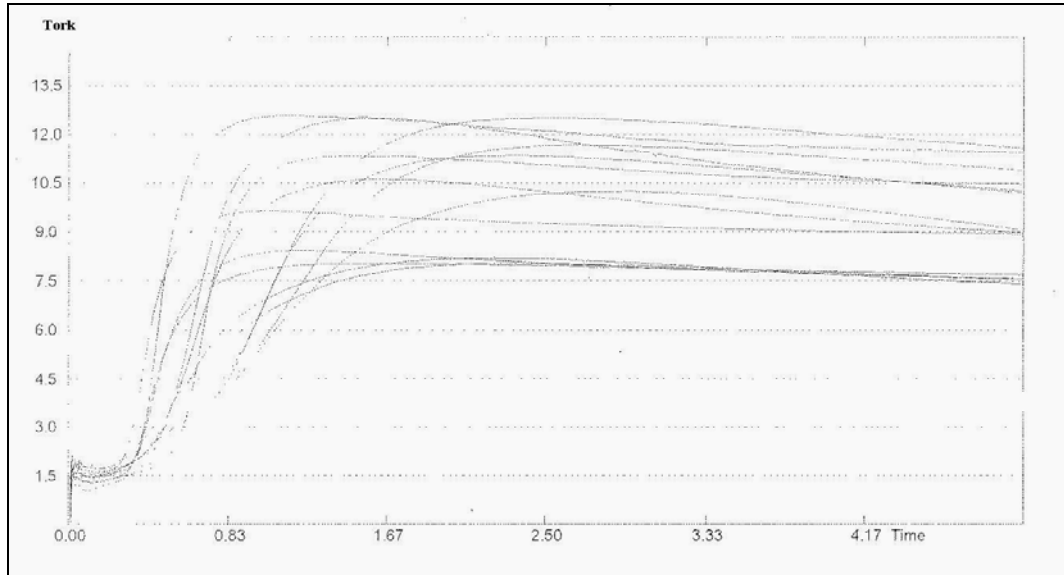
ML: Minumun tork, birimi N-m ve ya Ib-in (pounds-inch)'tir.

MH: Maksimum tork, birimi N-m ve ya Ib-in (pounds-inch)'tir.

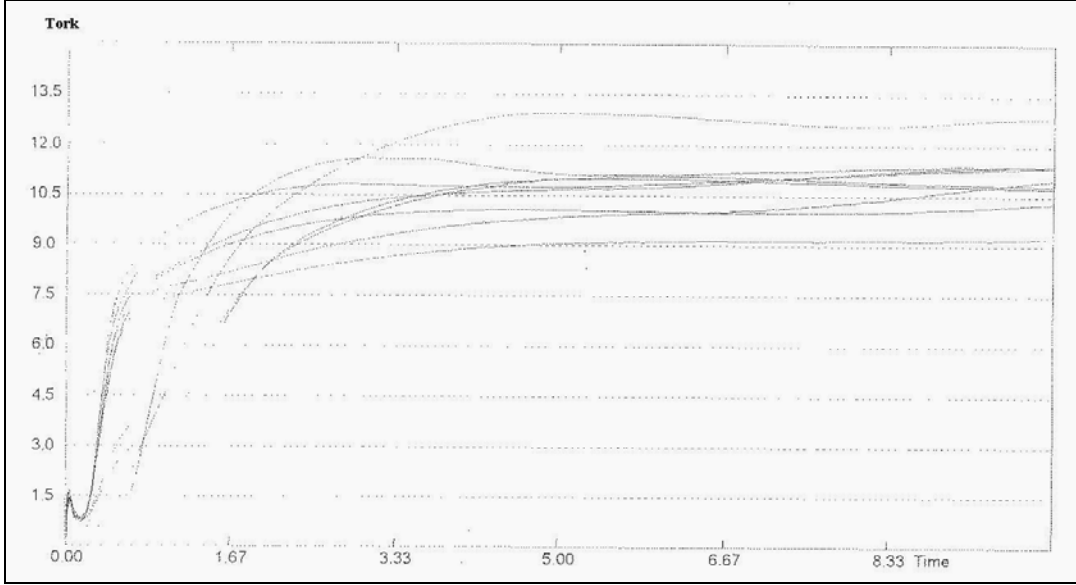
t90 :Maksimum pişmeye ulaştığındaki zaman, birimi dakika ya da dakika :saniye'dir.

ML, karıştırma koşullarıyla ilgilidir.ts2, proses güvenliğini belirlemede yardımcıdır. t90, üretim esnasında pres süresini belirlemede yardımcıdır. MH ise gerilme, yırtılma ve kopma dayanımı gibi özellikler ile alakalıdır [66].

Her bir farklı hızlandırıcı ile hazırlanan karışımların vulkanizasyon özellikleri Monsanto MDR (Moving Die Rheometer) 2000 reometre cihazı ile ölçüldü (ASTMD 5289). NR karışımların 180 °C'de 5 dakika, EPDM karışımların ise 195 °C'de 10 dakika reometre ile vulkanizasyon özellikleri test edildi. Test sonucu oluşan eğriler Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'de gösterilmiştir.

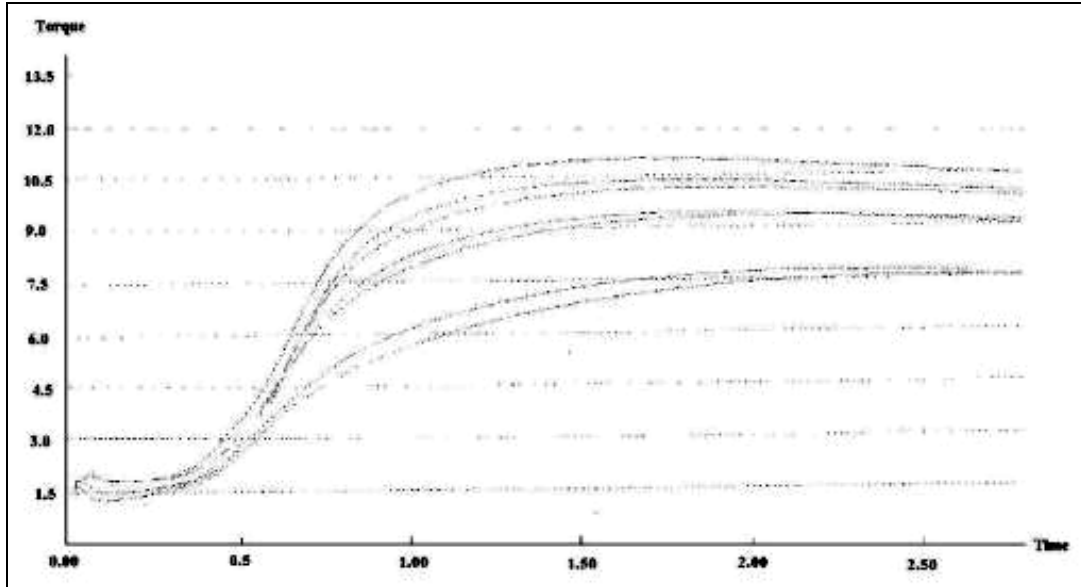


Şekil 4.2. Doğal kauçuk karışımlarında farklı hızlandırıcıların reometre eğrisi üzerine etkileri



Şekil 4.3. EPDM karışımlarında farklı hızlandırıcıların reometre eğrisi üzerine etkileri

MBTS'nin değişen miktarları ile hazırlanan NR karışımının 180 °C'de 5 dakika reometre cihazı ile elde edilen vulkanizasyon eğrileri Şekil 4.4'de gösterilmiştir.



Şekil 4.4. Doğal kauçuk karışımlarında artan MBTS miktarının reometre eğrisi üzerine etkileri

Doğal kauçuğun farklı hızlandırıcılar ile hazırlanan karışımlarında ölçülen vulkanizasyon özelliklerinin sayısal değerleri Tablo 4.4'de gösterilmiştir. EPDM kauçuk için ise Tablo 4.5'de verilmiştir.

Tablo 4.4. Farklı hızlandırıcılar ile hazırlanan NR karışımlarının vulkanizasyon özellikleri

	MBT	MBTS	CBS	MBS	TBBS	TMTD	TMTM	ZDMC	ZDEC	ZEPC	DPG
ML (lb-in)	2,00	1,73	1,45	1,83	1,74	1,33	1,28	1,54	1,46	1,29	1,48
MH (lb-in)	8,04	8,20	11,35	11,67	11,52	12,60	11,34	9,64	8,44	8,04	6,93
t90 (dak.)	1,38	1,28	1,47	1,75	1,59	0,69	0,94	0,61	0,73	0,76	1,46
ts2 (dak.)	0,57	0,57	0,70	0,75	0,69	0,41	0,62	0,36	0,43	0,41	0,53

Tablo 4.5. Farklı hızlandırıcılar ile hazırlanan EPDM karışımlarının vulkanizasyon özellikleri

	MBT	MBTS	CBS	MBS	TBBS	TMTD	TMTM	ZDMC	ZDEC	ZEPC	DPG
ML (lb-in)	0,79	0,69	0,78	0,84	0,76	0,76	0,56	0,72	0,82	0,80	0,87
MH (lb-in)	9,25	9,60	10,37	10,09	11,02	11,15	11,61	11,41	11,37	10,30	9,37
t90 (dak.)	4,72	4,20	2,42	3,20	2,98	1,54	1,88	1,74	3,04	2,03	3,03
ts2 (dak.)	0,52	0,98	0,72	0,49	0,60	0,55	0,75	0,30	0,32	0,33	0,39



MBTS'nin değişen miktarları ile hazırlanan karışımlarında ölçülen vulkanizasyon özelliklerinin sayısal değerleri Tablo 4.6'da gösterilmiştir.

Tablo 4.6. Değişen MBTS miktarları ile hazırlanan NR karışımlarının vulkanizasyon özellikleri

	MBTS Miktarları (phr)					
	0,40	0,60	0,80	1,00	1,20	1,60
ML (Ib-in)	1,51	1,30	1,83	1,51	1,86	1,84
MH (Ib-in)	7,57	7,84	9,35	9,42	10,16	10,99
t90 (dak.)	1,57	1,35	1,24	1,12	1,10	1,02
ts2 (dak.)	0,60	0,56	0,57	0,60	0,59	0,60

#### 4.2.2.2 Shoremetre

Kauçuk malzemenin sertliği, genel anlamda onun, metal bir çubuk, bilya veya iğnenin batmasına karşı gösterdiği direncin ölçümüdür. Genelde iki çeşit sertlik ölçme cihazı kullanılır: IRHD (International Rubber Hardness) ve durometreler. Bu çalışmada kullanılan tip shore A cinsinden sertlik ölçen durometrelerdir. Durometrelerde batma ucu, bilya değil, küt bir konidir. Özellikleri belli bir yayın sıkışması ile koninin batmasına karşı oluşan direnç ölçülür. Sertliği, cihazın ölçme yüzeyi ile numunenin temasından 3 saniye sonra okumak gerekir [45].

Hazırlanan karışımlar hidrolik preste 150 °C'de pişirildi. Vulkanizasyon sonrasında Braiss marka shore A durometresi ile sertlik ölçümü yapıldı (ASTM D2240). Sonuçlar tablo 4.7, tablo 4.8 ve tablo 4.9'da verilmiştir.

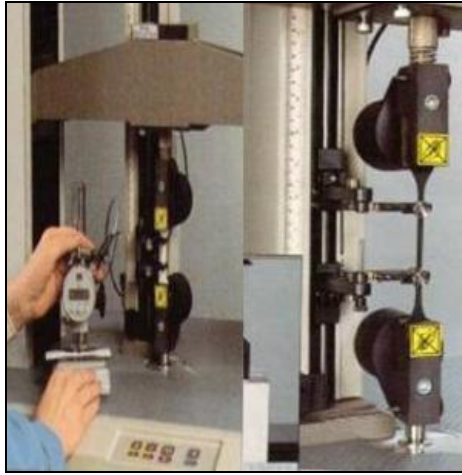
#### 4.2.2.3. Tensometre

Bu cihaz ile vulkanizasyon sonrasında ürünün kopma dayanımı ve kopma anındaki uzaması ölçülür. Preste pişirilmiş numunenin papyon şeklinde kesilmiş parçasının üç farklı yerinden kalınlığı ölçülür ve tensometrenin iki çenesi arasına tutturulur ve örneğe bir güç uygulanır. Numune koptuğu zaman tensometre kopma-uzama eğrisini kaydeder ve kopma uzama değerlerini verir (Resim 4.2) [85].

Kopma Dayanımı: Kopma anında ölçülen kuvvetin başlangıçtaki kesitine oranıdır (MPa ya da  $N/mm^2$ ).

Kopma uzaması: Kopma anında ölçülen uzunluk değişiminin başlangıçtaki uzunluğa oranıdır (%).

Modül: Belli bir uzama değeri için uygulanan kuvvetin, birim alana düşen miktarıdır (MPa ya da  $N/mm^2$ ).



Resim 4.2. Tensometre

Vulkanizasyon sonrası karışımların Tensometer 2000 cihazı ile modül, kopma dayanımı ve kopma uzaması değerleri ölçüldü (ASTM D412). Doğal kauçuk için farklı hızlandırıcılar ile hazırlanan karışımların sertlik ölçümü ve tensometre testi sonucu elde edilen sonuçlar Tablo 4.7’de verilmiştir. EPDM için ise Tablo 4.8’de gösterilmiştir.

Tablo 4.7. Farklı hızlandırıcılar ile hazırlanan NR karışımlarının vulkanizasyon sonrası özellikleri

	MBT	MBTS	CBS	MBS	TBBS	TMTD	TMTM	ZDMC	ZDEC	ZEPC	DPG
Sertlik (Shore A)	58	59	62	59	65	62	62	63	61	61	53
Modül (MPa)	10,17	10,59	15,64	13,72	16,74	15,9	15,46	13,03	11,26	10,71	7,19
Kopma Dayanımı (MPa)	16,53	17,82	21,46	20,9	23,18	18,6	19,79	20,62	19,15	17,94	12,39
Kopma Uzaması (%)	417,9	473,4	415	445,5	423,9	355,7	381,7	477,9	479,6	462,2	446,2

Tablo 4.8. Farklı hızlandırıcılar ile hazırlanan EPDM karışımlarının vulkanizasyon sonrası özellikleri

	MBT	MBTS	CBS	MBS	TBBS	TMTD	TMTM	ZDMC	ZDEC	ZEPC	DPG
Sertlik (Shore A)	72	72	72	72	71	74	73	73	72	72	67
Modül (MPa)	9,59	10,14	9,54	9,21	10,53	11,26	10,67	11,91	11,58	9,99	8,89
Kopma Dayanımı (MPa)	12,86	13,03	10,97	10,78	11,63	12,41	13,22	12,85	12,58	11,71	10,91
Kopma Uzaması (%)	281	277,6	246,3	266,1	229,3	231,5	262,4	219,3	221	256,2	400,2

Doğal kauçuğun MBTS'nin değişen miktarları ile hazırlanan karışımlarının sertlik ölçümü ve tensometre testi ile elde edilen sonuçları Tablo 4.9'da verilmiştir.

Tablo 4.9. Değişen MBTS miktarları ile hazırlanan NR karışımlarının vulkanizasyon sonrası özellikleri

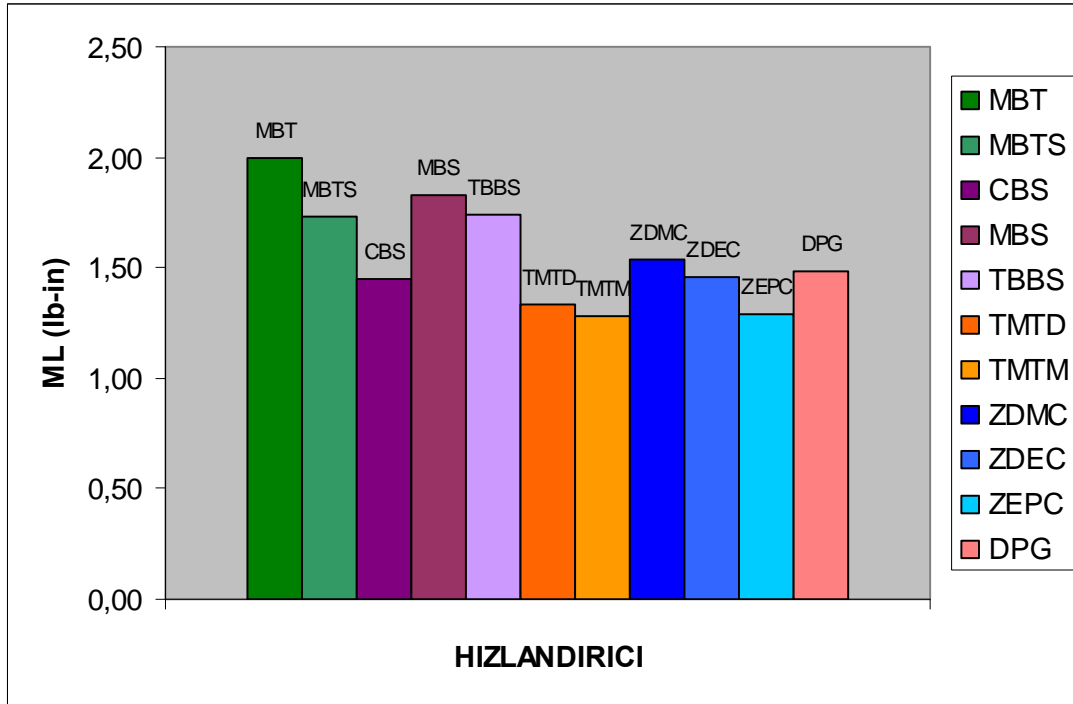
	MBTS Miktarları (phr)					
	0,40	0,60	0,80	1,00	1,20	1,60
Sertlik (Shore A)	53,00	55,00	56,00	57,00	59,00	60,00
Modül (MPa)	8,56	9,53	11,20	18,95	20,04	20,18
Kopma Dayanımı (MPa)	14,55	15,92	18,47	19,04	20,79	20,18
Kopma Uzaması (%)	449,40	455,20	474,80	502,95	520,15	506,75

## BÖLÜM 5. SONUÇLAR

### 5.1. Doğal Kauçuk Karışımlarının Özelliklerine Hızlandırıcının Etkisi

Farklı hızlandırıcılar ile hazırlanan doğal kauçuk karışımları için reometre testi sonucunda elde edilen vulkanizasyon özellikleri, vulkanizasyon sonrası sertlik değerleri ve tensometre testi ile elde edilen fiziksel özellikleri karşılaştırıldı.

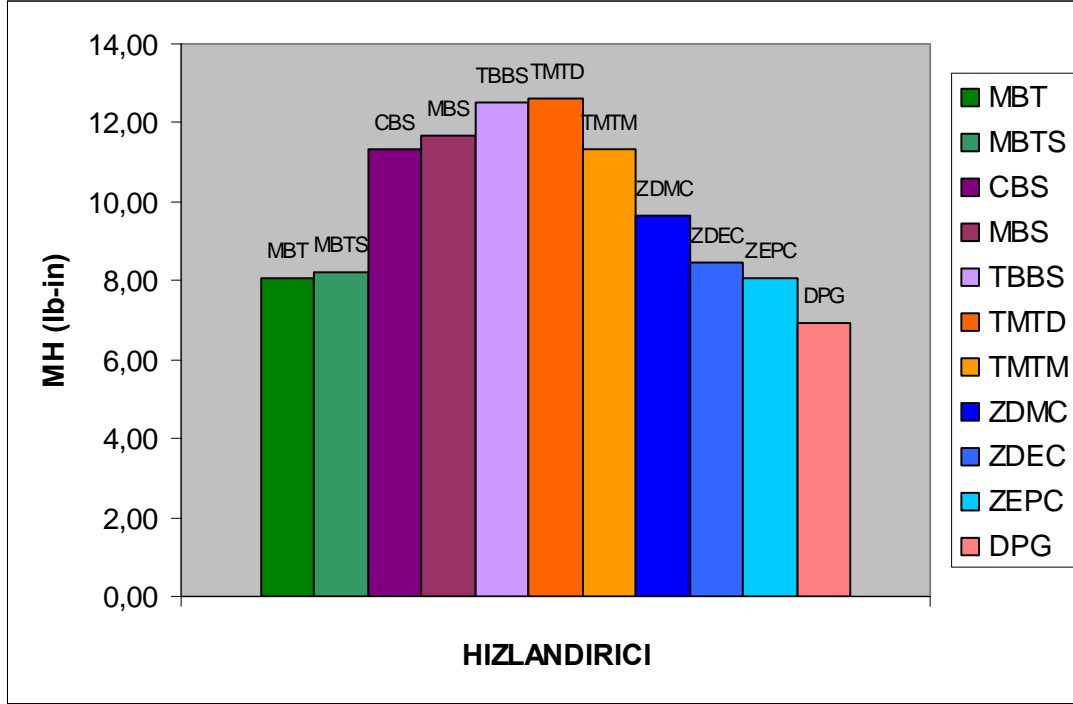
Buna göre Şekil 5.1’de görüldüğü gibi yüksek ML değeri MBT, düşük değerler ise TMTM ve ZEPC ile sağlanmıştır.



Şekil 5.1. Doğal kauçuk karışımlarında hızlandırıcıların ML değeri üzerine etkisi

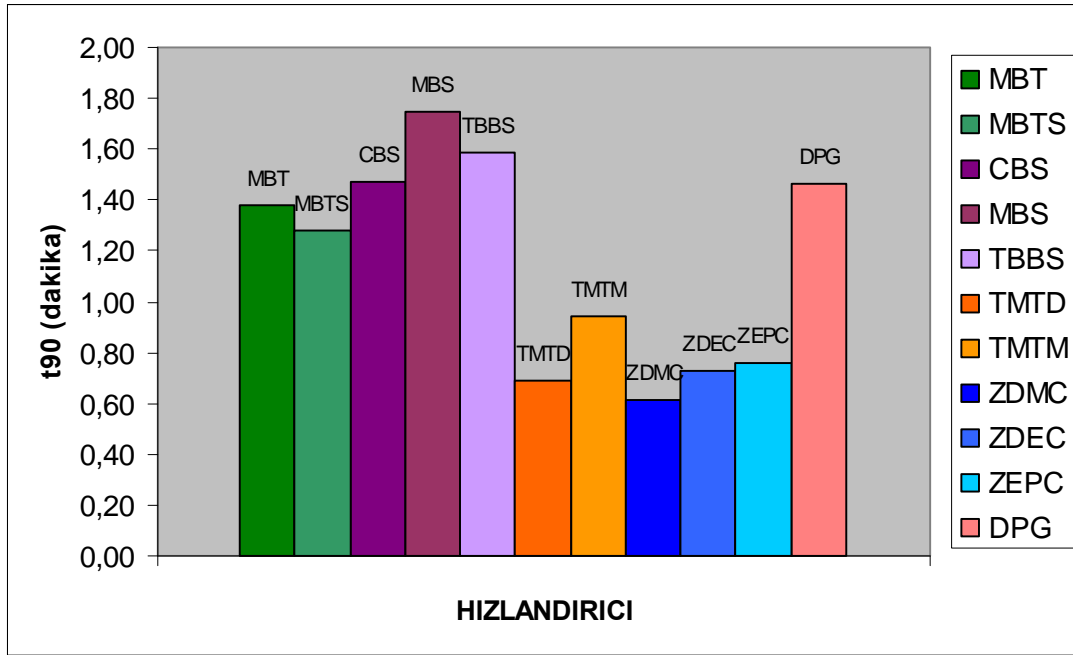
Şekil 5.2’de gösterildiği gibi en yüksek MH değerine TMTD, en düşük değere ise DPG ile ulaşılmıştır. TBBS ve kükürt verici TMTD ile oldukça yüksek bir MH değerine ulaşılırken, genelde ikincil hızlandırıcı olarak kullanılan DPG’nin

güçlendirici özelliğinin düşük olduğu görülmüştür. Ayrıca hızlı pişme sağlayan ditiyokarbamatların da güçlendirici özellikleri doğal kauçuk için zayıf kalmıştır.



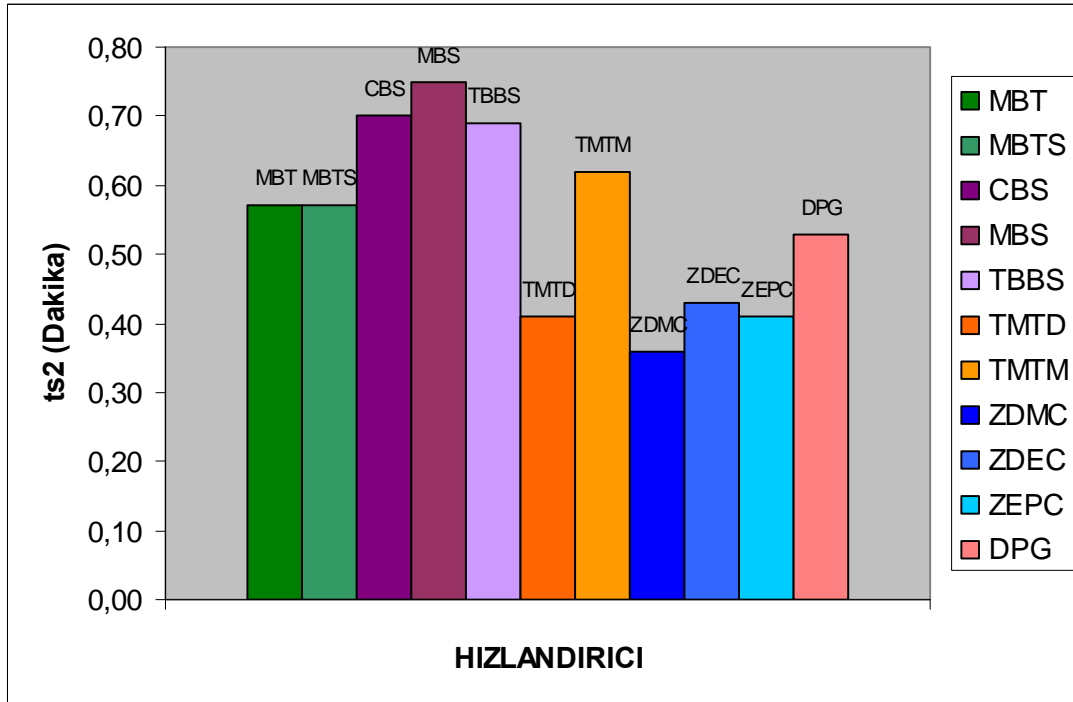
Şekil 5.2. Doğal kauçuk karışımlarında hızlandırıcıların MH değeri üzerine etkisi

Şekil 5.3'de gösterildiği gibi düşük pişme zamanı ( $t_{90}$ ) yani en hızlı pişmeyi sağlayan grup ditiyokarbamatlardır. Uzun pişme zamanlarını ise sülfenamid grupları göstermişlerdir. Yine tek başına pek etkisi olmadığı görülen DPG oldukça uzun bir pişme zamanı göstermiştir.



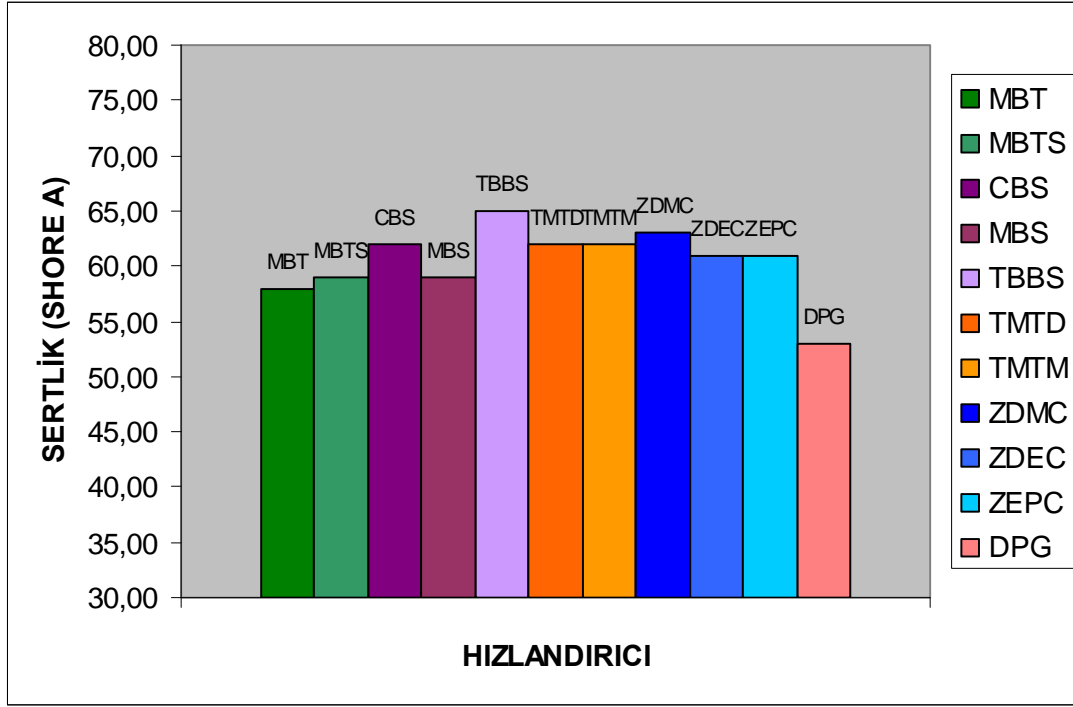
Şekil 5.3. Doğal kauçuk karışımlarında hızlandırıcıların t90 değeri üzerine etkisi

ts2 değerlerinin karşılaştırıldığı Şekil 5.4'te de görüldüğü gibi ts2 değeri en yüksek olan yani vulkanizasyona en geç başlayanlar sülfenamit gruplarıdır. Ditiyokarbamat grupları ise pişmeye en hızlı başlayan gruptur.



Şekil 5.4. Doğal kauçuk karışımlarında hızlandırıcıların ts2 değeri üzerine etkisi

Vulkanizasyon sonrasında sertlik değerlerinin karşılaştırılması Şekil 5.5’de gösterilmiştir. Buna göre en yüksek sertlik değeri TBBS, en düşük sertlik değeri ise DPG ile elde edilmiştir.

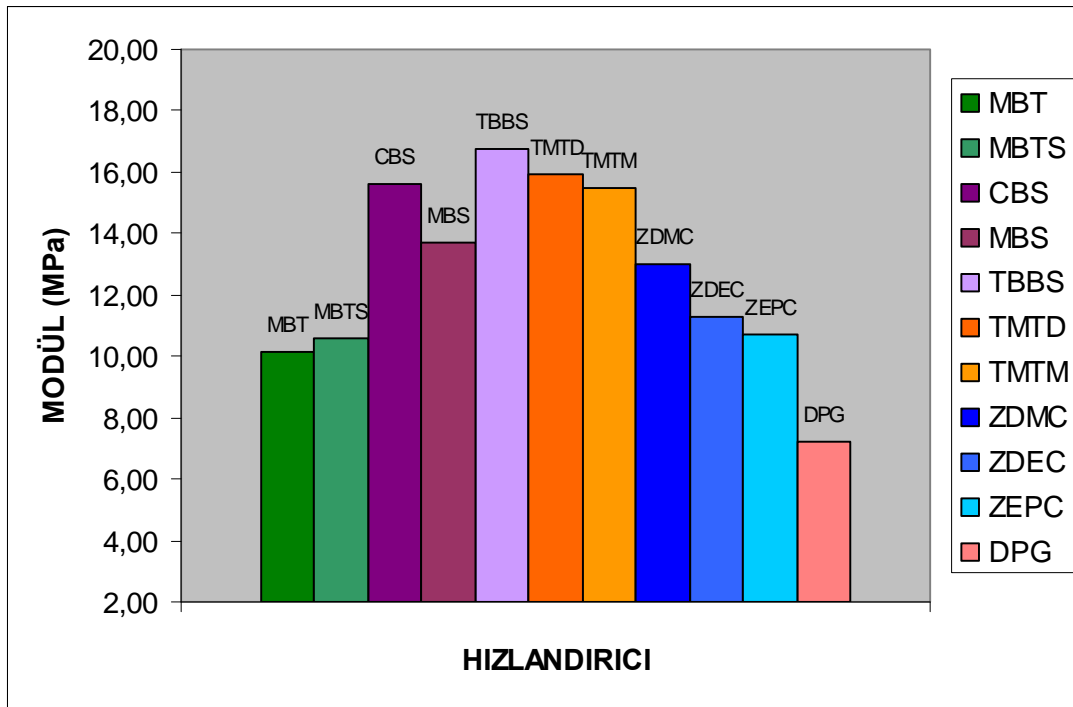


Şekil 5.5. Doğal kauçuk karışımlarında hızlandırıcıların sertlik değeri üzerine etkisi

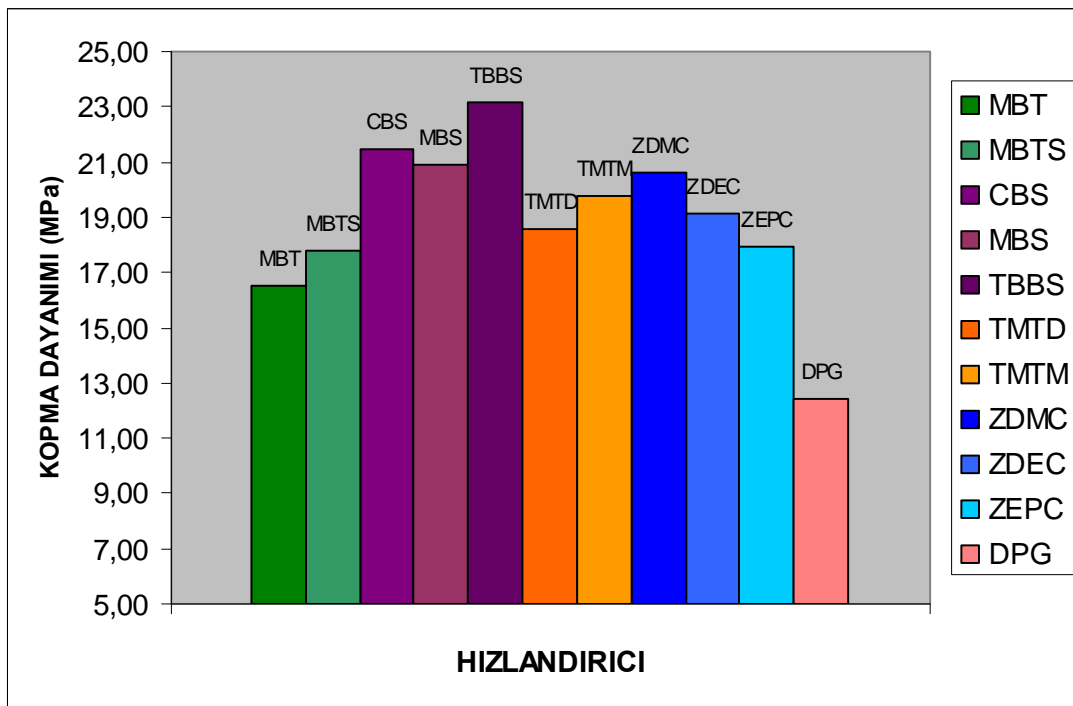
Farklı hızlandırıcılar ile elde edilen modül değerleri Şekil 5.6’de gösterilmiştir. Yüksek modül değerleri TBBS ve tiuram grupları ile sağlanmıştır. En düşük değeri ise DPG göstermiştir.

Yüksek kopma dayanımı değerleri TBBS ve diğer sülfenamidler ile sağlanmıştır. En düşük değeri ise DPG göstermiştir. Değerlerin karşılaştırılması Şekil 5.7’te verilmiştir.



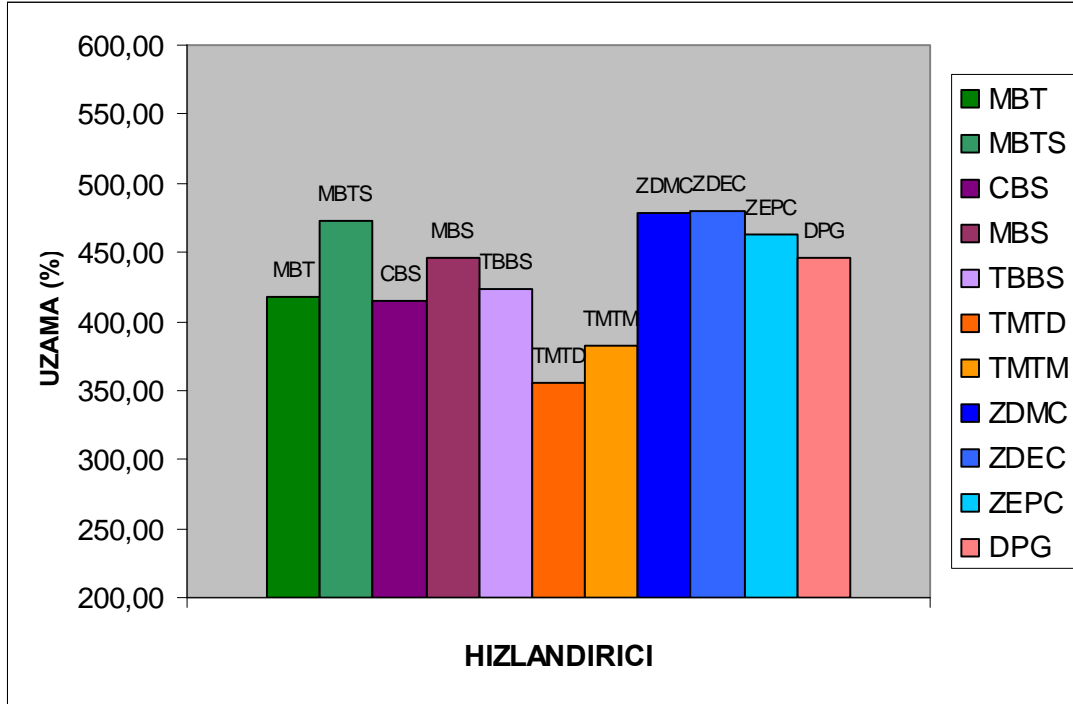


Şekil 5.6. Doğal kauçuk karışımlarında hızlandırıcıların modül değeri üzerine etkisi



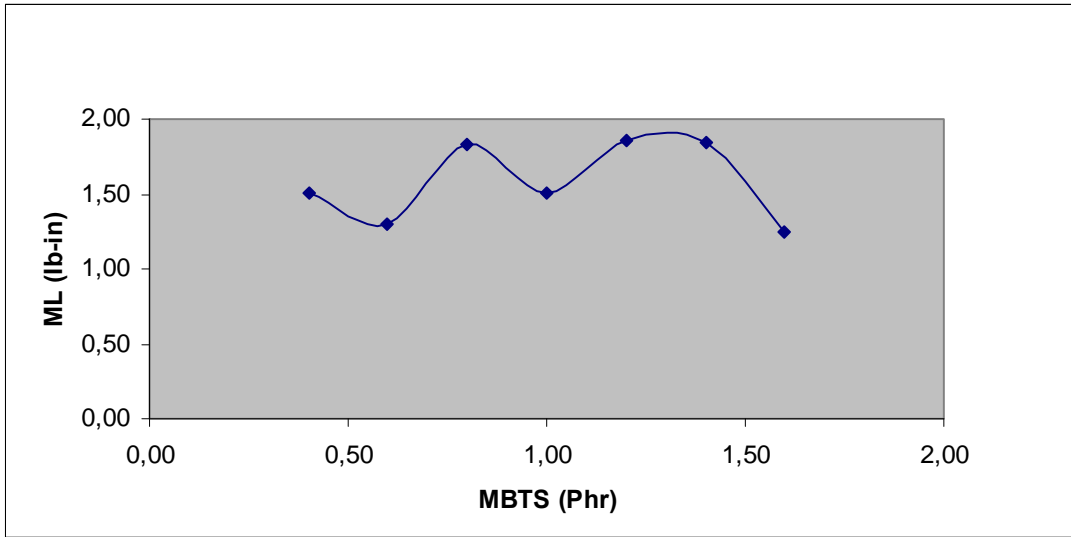
Şekil 5.7. Doğal kauçuk karışımlarında hızlandırıcıların kopma dayanımı değeri üzerine etkisi

Uzama değerleri karşılaştırıldığında, Şekil 5.8’de görüldüğü gibi ditiyokarbamat grupları yüksek değerler gösterirken tiuram grupları en az uzama değerlerini vermişlerdir.



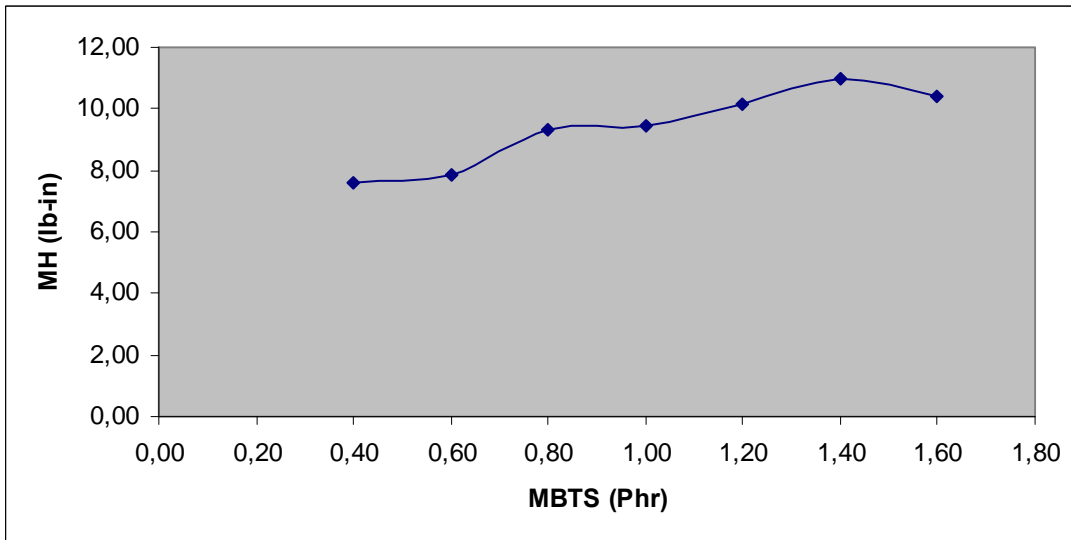
Şekil 5.8. Doğal kauçuk karışımlarında hızlandırıcıların uzama değeri üzerine etkisi

MBTS miktarının artışına bağlı olarak hazırlanan doğal kauçuk karışımlarda MBTS miktarının artışıyla ML değerlerinde değişimler Şekil 5.9’da verilmiştir. ML değerleri hızlandırıcı miktarı değiştiğinde belirgin bir etki göstermemiş fazla değişmemiştir. Daha çok milde karıştırma koşullarından etkilenmiş olduğu söylenebilir.



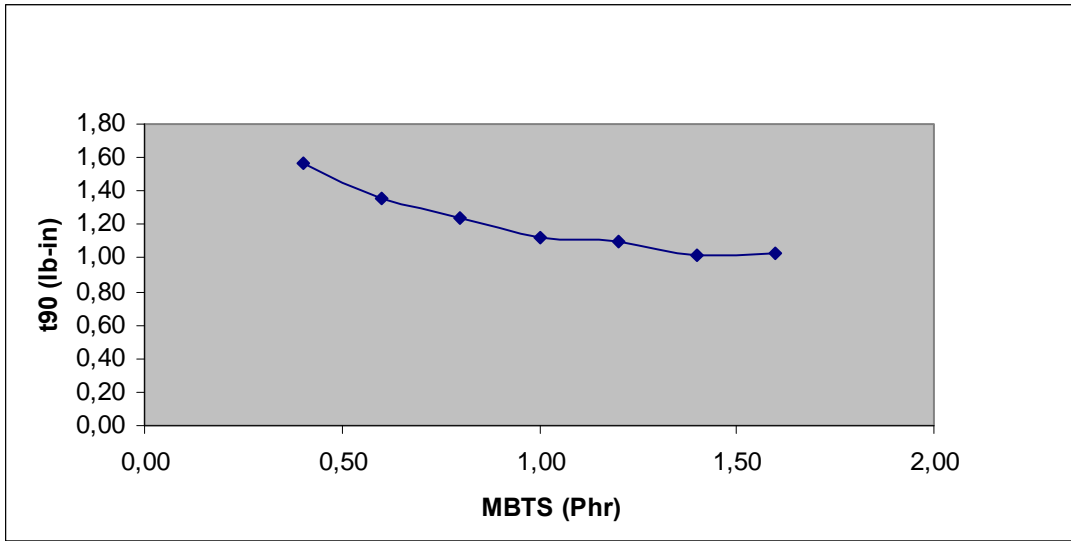
Şekil 5.9. MBTS artışına bağlı olarak ML değerinde meydana gelen değişiklikler

Şekil 5.10'da gösterilen MH değerleri ise genel olarak hızlandırıcı miktarı ile artmış sonra çok değişikliğe uğramamıştır.



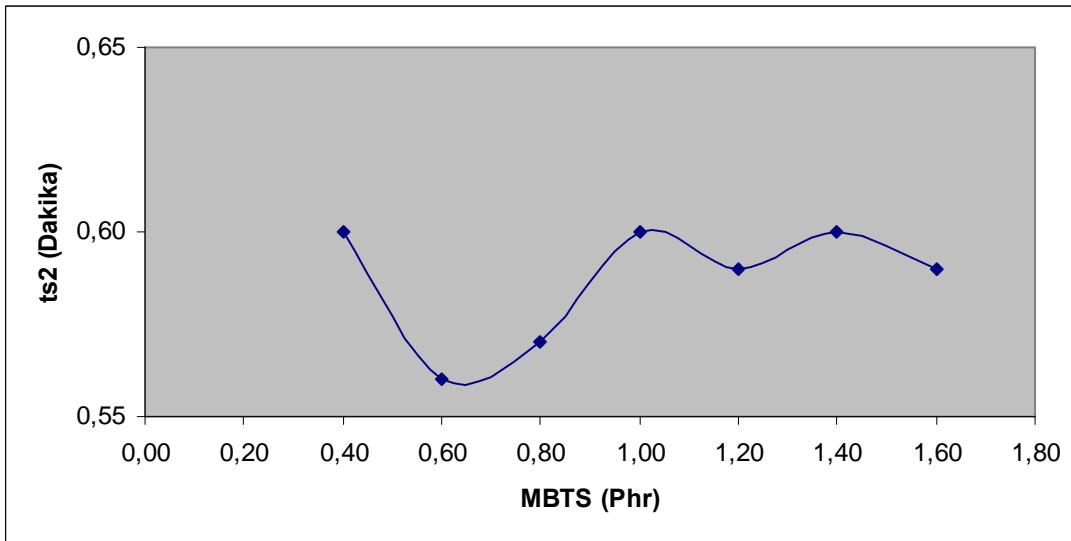
Şekil 5.10. MBTS artışına bağlı olarak MH değerinde meydana gelen değişiklikler

Hızlandırıcı miktarı arttıkça Şekil 5.11'de görüldüğü gibi t90 değerleri düşmüştür, yani vulkanizasyon hızlanmıştır.



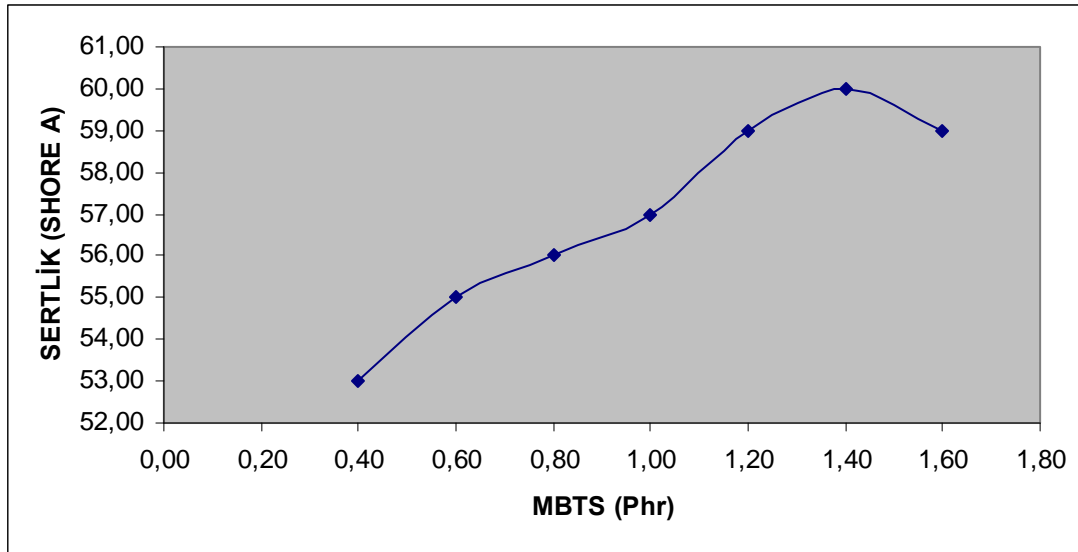
Şekil 5.11. MBTS artışına bağlı olarak t90 değerinde meydana gelen değişiklikler

Hızlandırıcı miktarı arttıkça ts2 yani pişmeye başlama zamanı biraz kısalmış sonra ise artmış ve çok değişikliğe uğramamıştır. Değerler Şekil 5.12’de karşılaştırılmıştır.



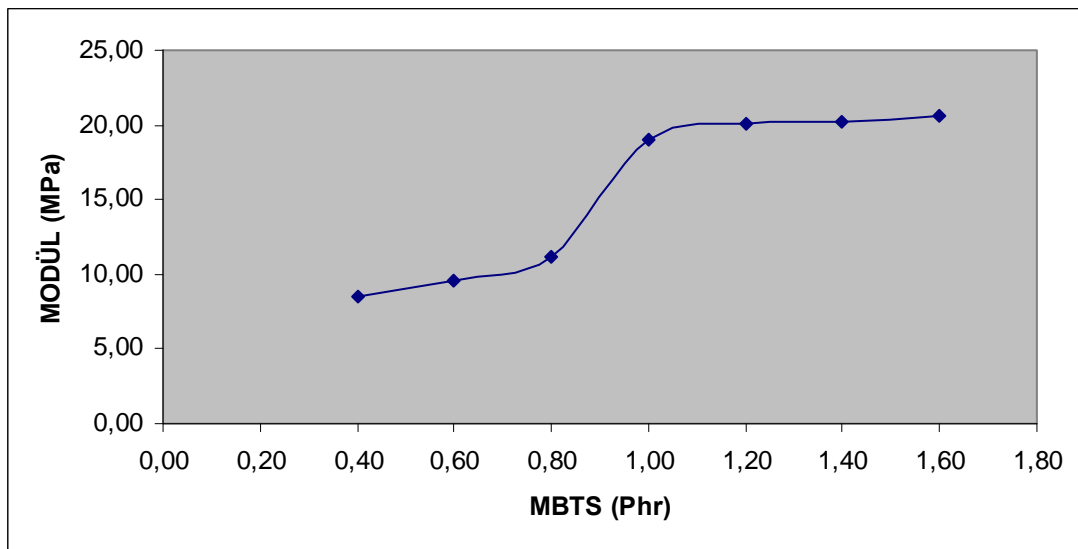
Şekil 5.12. MBTS artışına bağlı olarak ts2 değerinde meydana gelen değişiklikler

Sertlik değerleri hızlandırıcı miktarı artıkça artmıştır (Şekil 5.13).



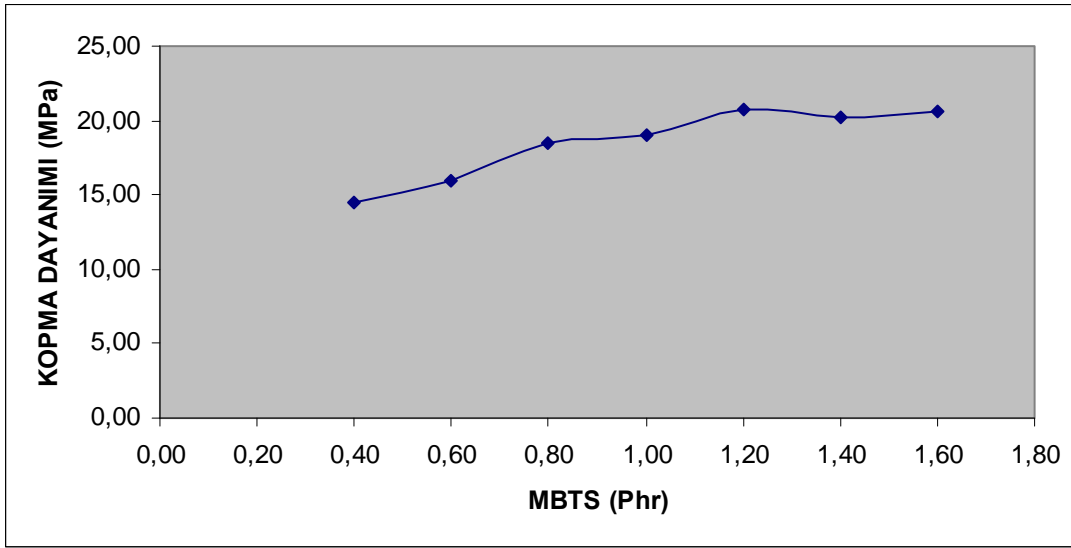
Şekil 5.13. MBTS artışına bağlı olarak sertlik değerinde meydana gelen değişiklikler

Modül değerleri hızlandırıcı miktarı artıkça artmış daha sonra fazla değişikliğe uğramamıştır (Şekil 5.14).



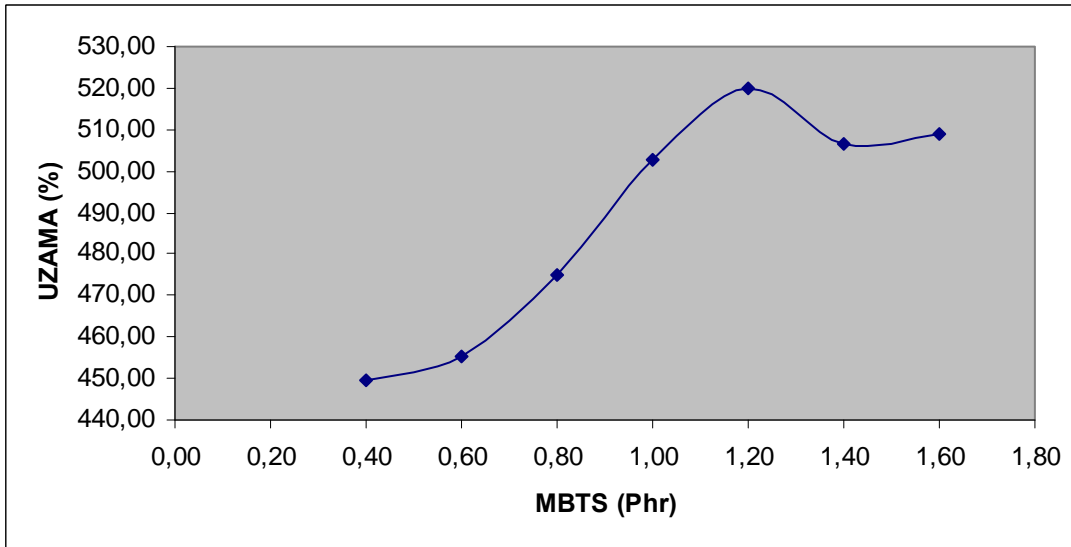
Şekil 5.14. MBTS artışına bağlı olarak modül değerinde meydana gelen değişiklikler

Kopma dayanımı değerleri de hızlandırıcı miktarı artıkça artmış, daha sonra biraz azalma göstermiştir (Şekil 5.15).



Şekil 5.15. MBTS artışına bağlı olarak kopma dayanımı değerinde meydana gelen değişiklikler

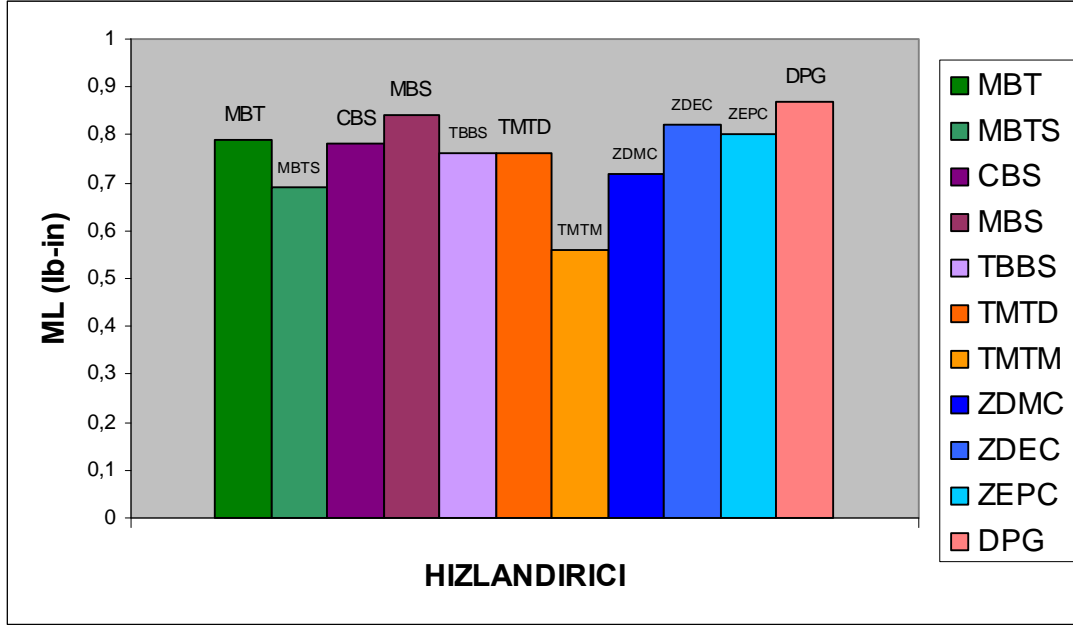
Uzama miktarı da kopma dayanımı gibi hızlandırıcı arttıkça bir süre artmış sonra ise azalmıştır (Şekil 5.16).



Şekil 5.16. MBTS artışına bağlı olarak uzama değerinde meydana gelen değişiklikler

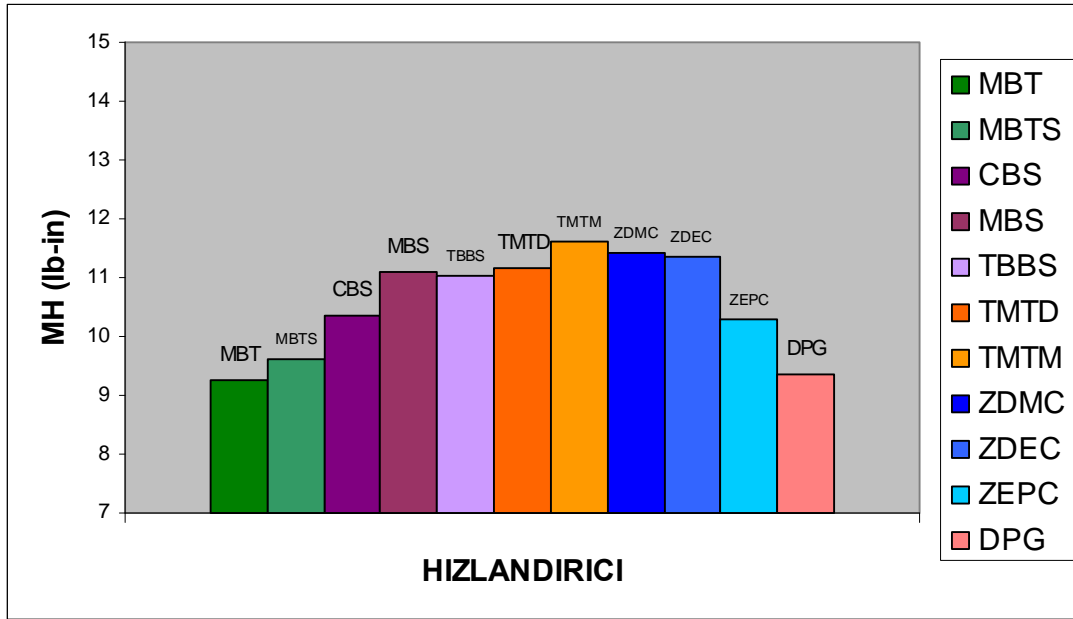
## 5.2. EPDM Kauçuk Karışımlarının Özelliklerine Hızlandırıcının Etkisi

Reometre testinden çıkan sonuçlara göre EPDM kauçuk için yüksek ML değerlerine DPG ve MBS ile ulaşılmıştır. En düşük değer TMTM ile sağlanmıştır (Şekil 5.17).



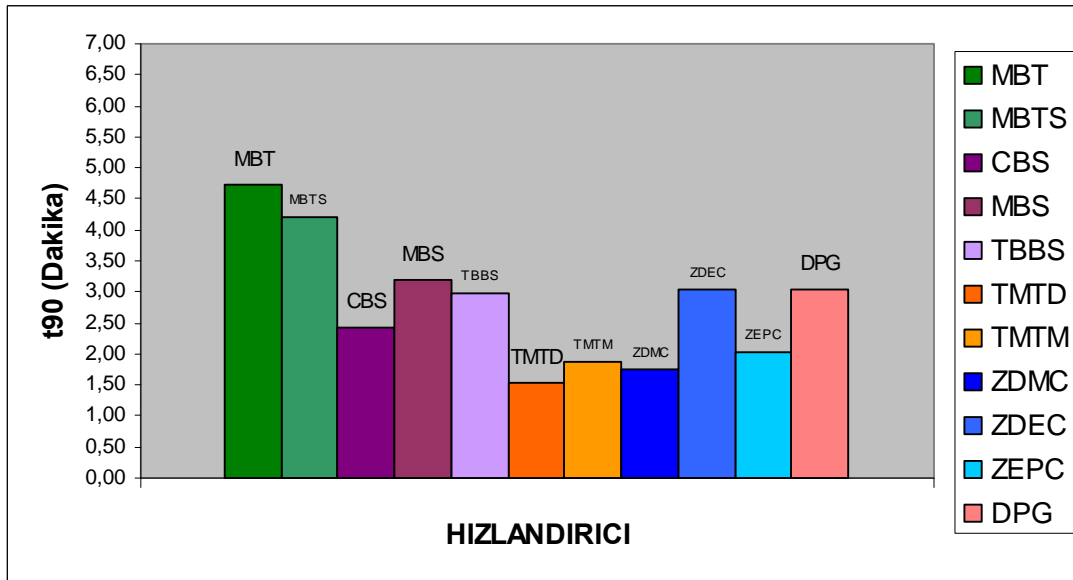
Şekil 5.17. EPDM karışımlarında hızlandırıcıların ML değeri üzerine etkisi

Şekil 5.18'de de görüldüğü gibi yüksek MH değerlerine tiuram ve ditiyokarbamat grupları ile ulaşılmıştır. En düşük değerleri DPG ve merkaptto grupları göstermiştir.



Şekil 5.18. EPDM karışımlarında hızlandırıcıların MH değeri üzerine etkisi

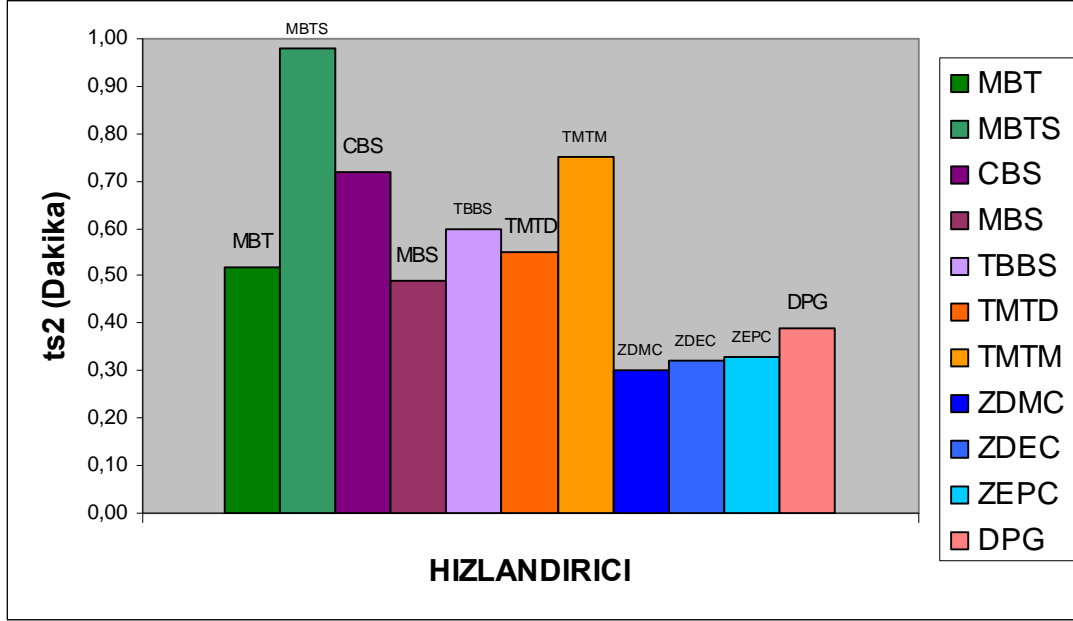
EPDM karışımlar için en kısa pişme zamanlarını ditiyokarbamatlar ve tiuramlar ile sağlanmıştır. En uzun pişme zamanlarını ise orta derece hızlandırıcılar olan merkaptolar göstermiştir (Şekil 5.19).



Şekil 5.19. EPDM karışımlarında hızlandırıcıların t90 değeri üzerine etkisi

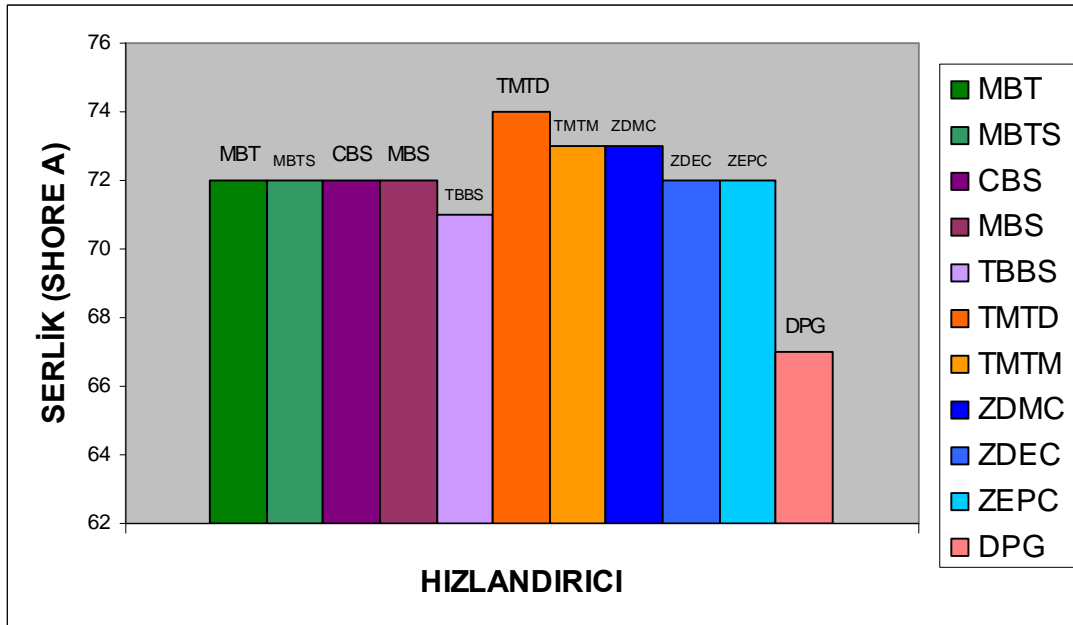


En uzun ts2 değerleri MBTS grupları ile en kısa değerler ise ditiyokarbamatlar ile elde edilmiştir (Şekil 5.20).



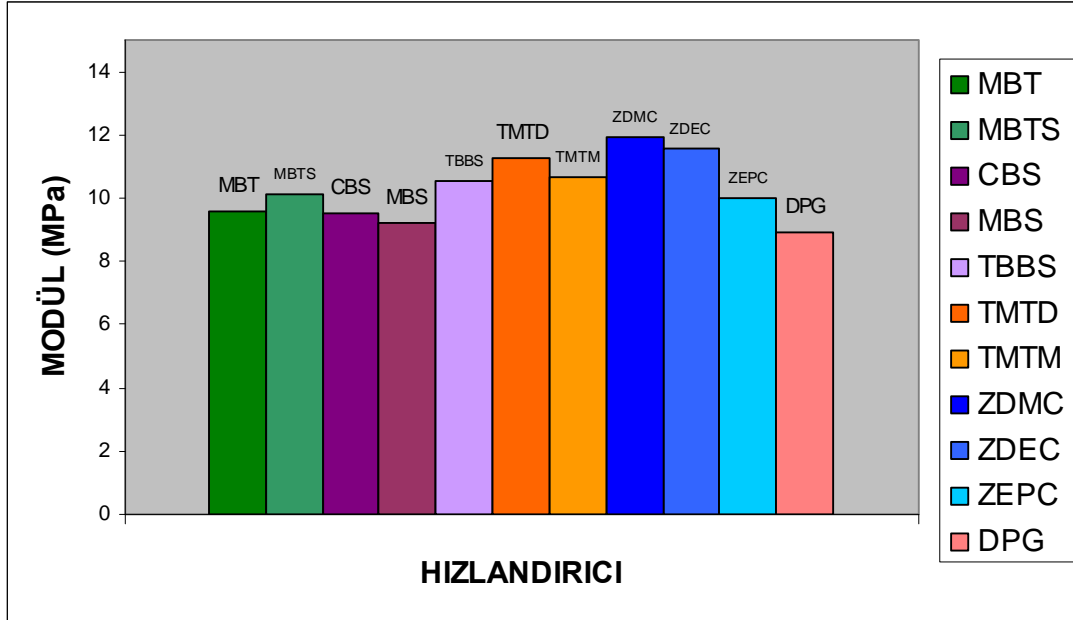
Şekil 5.20. EPDM karışımlarında hızlandırıcıların ts2 değeri üzerine etkisi

Vulkanizasyon sonrası fiziksel değerler karşılaştırıldığında en yüksek sertlik değerine tiuramlar ve ditiyokarbamatlar ile ulaşılmıştır (Şekil 5.21).



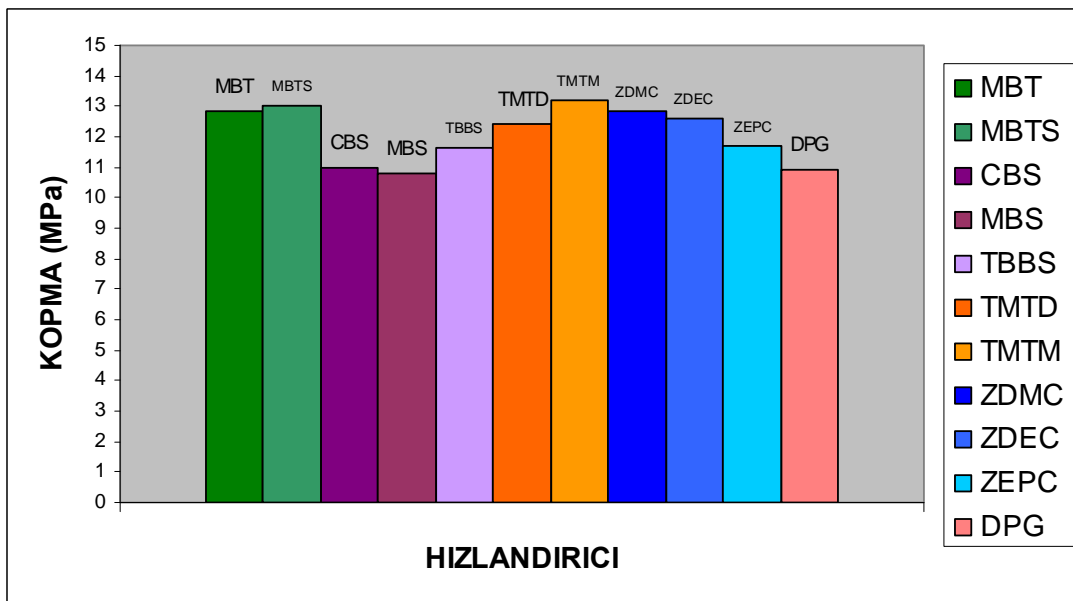
Şekil 5.21. EPDM karışımlarında hızlandırıcıların sertlik değeri üzerine etkisi

Şekil 5.22’de görüldüğü gibi en yüksek modül değerlerine tiuramlar ve ditiyokarbamatlar ile ulaşılmıştır. En az modül DPG ile gözlenmiştir.



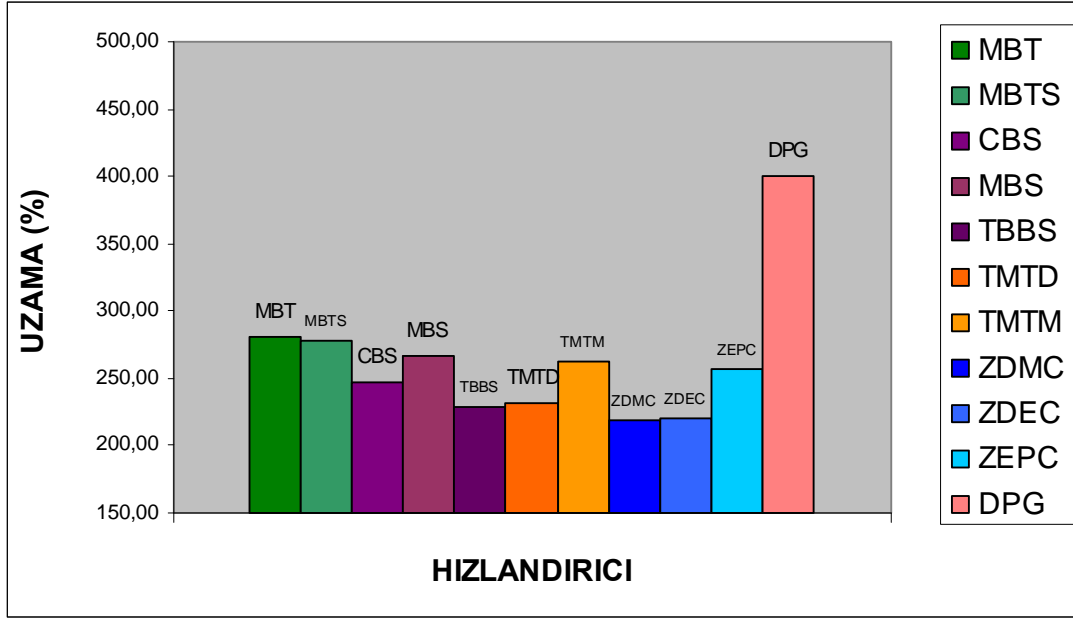
Şekil 5.22. EPDM karışımlarında hızlandırıcıların modül değeri üzerine etkisi

Yüksek kopma dayanımı değerine tiuramlar, merkaptolar ve ditiyokarbamatlar ile ulaşılmıştır (Şekil 5.23).



Şekil 5.23. EPDM karışımlarında hızlandırıcıların kopma dayanımı değeri üzerine etkisi

Uzama değerlerine bakıldığı zaman ise (Şekil 5.24) kopma dayanımı çok iyi olmayan DPG ile daha fazla uzama değeri sağlanmıştır. TMTM ve merkaptolar ile DPG'den sonra en fazla uzama elde edilmiştir.



5.24. EPDM karışımlarında hızlandırıcıların uzama değeri üzerine etkisi

## BÖLÜM 6. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

### 6.1. Hızlandırıcıların Doğal Kauçuk Karışımlarının Özelliklerine Etkisi

Doğal kauçuk karışımları için reometre cihazı ile ölçülen vulkanizasyon özelliklerine bakıldığında yüksek ML değerleri merkaptto ve sülfenamit grubu hızlandırıcılar ile elde edilmiştir. Tiuram ve ditiyokarbamatlar gibi hızlı gruplar ile ise daha düşük ML değerleri elde edilmiştir. ML, minimum tork değeri olarak tanımlanmaktadır ve karışımın viskozitesi ile ilişkilidir [66]. Karışım koşullarına karıştırma süresine de bağlı olarak değişebilen bir özelliktir. Viskozite hızlandırıcının erime noktasına da bağlıdır. Erime noktası yüksek olan gruplar için viskozite değeri yüksektir [12].

MH değerleri karşılaştırıldığında, sülfenamit ve tiuram grupları ile yüksek değerler elde edilmiştir. MH, gerilme, kopma dayanımı gibi özellikler ile ilişkilidir [66]. Bu özellikler de çapraz bağ yoğunluğu arttıkça artmaktadır [80]. Bu yüzden çapraz bağ yoğunluğu arttıkça MH artacaktır. TBBS'nin çapraz bağ yoğunluğunu arttırdığı bilinmektedir. Tiuram gruplar da özellikle CV sistemlerde yüksek çapraz bağ yoğunluğu sağlarlar [45]. Kauçuk üzerinde, S atomlarını zengin kükürt içeren yerlerden zayıf yerlere aktararak çapraz bağ yoğunluğunu artırıyor olabilirler [68].

t90 değeri, karışımın tamamen vulkanize olması (pişmesi) için gereken zamandır [66]. t90 ne kadar düşük ise vulkanizasyon o kadar hızlıdır. Deney sonuçlarına bakıldığında en hızlı vulkanizasyon tiuram ve ditiyokarbamatlar ile sağlanmıştır. Tiuram ve ditiyokarbamatlar çok hızlı vulkanizasyon meydana getiren gruplardır [45]. TMTD genelde radikalik mekanizma üzerinden tepkime verir [68]. TMTD polar yapısı ile NR karışımlarda iyi çözünür ve kolay etki eder [12]. Ditiyokarbamatlar ise aktivasyon enerjisi daha düşük ara ürün oluştururlar [9].

ts2 değeri, vulkanizasyon başlayıncaya kadar geçen süreyi ifade eder [66]. Bu değer ne kadar küçük ise vulkanizasyon o kadar çabuk başlıyor demektir. Dene sonuçlarında TMTD ve ditiyokarbamat grupları oldukça hızlı başlamışlardır. Tiuram ve ditiyokarbamat hızlandırıcılar erime noktalarına ulaşmadan reaksiyon verebilmektedirler ve bu sebeple ts2 değerleri düşük olabilir. Sülfenamidler, monomerik polisüflitleri polimerik polisüflitlere çevirirler. Sülfenamid bittiğinde çapraz bağlanma başlar [69]. Bu sebeple en uzun ts2 zamanını göstermiş olabilirler. MBT orta derecede hızlıdır, çünkü kükürt ve ZnO ile reaksiyon vererek aktif kükürt kompleksi oluşturur [9].

Vulkanizasyon sonrası özelliklere bakıldığında yüksek sertlik özelliği TBBS, tiuram ve ditiyokarbamat grupları ile elde edilmiştir. Bu durum bu grupların yüksek çapraz bağ yoğunluğu sağlama özelliklerinin bir sonucu olarak değerlendirilebilir. Çapraz bağ sayısı arttıkça üç boyutlu yapıya uygulanan kuvvete karşı direnç artmaktadır [67]. Buna bağlı olarak aynı sebeple yine aynı gruplar yüksek modül ve kopma dayanımı değerleri göstermişlerdir. Bu değerler vulkanizasyon eğrisinden elde edilen MH değerleri ile karşılaştırıldığında doğru orantılı oldukları görülebilir.

Uzama özelliklerine bakıldığında ditiyokarbamatlar, DPG ve MBTS ile yüksek uzama değerleri elde edilmiştir. DPG ve MBTS polisüflit bağlar yaparlar çünkü <sup>35</sup>S ile yer değiştirebilir atomları vardır [8]. Polisüflit bağlar sayesinde uzama miktarları artmış olabilir.

Doğal kauçuk karışımları ile yapılan diğer çalışmada MBTS miktarının artışına bağlı olarak meydana gelen değişiklikler izlendi. Vulkanizasyon özelliklerine bakıldığında, MH değerleri karşılaştırıldığında, MBTS miktarı arttıkça MH değerinin arttığı gözlenmiştir. Buna bağlı olarak da tensometre testi sonucu modül ve kopma dayanım değerlerinin de MBTS artışıyla arttığı gözlenmiştir. Ayrıca sertlik de MBTS artışı ile artmıştır. Sonuç olarak, MBTS miktarı arttıkça çapraz bağ yoğunluğunun arttığını ve buna bağlı olarak da mukavemet özelliklerin arttığını ifade edilebilir. Reometre testi sonuçlarındaki t90 değerleri karşılaştırıldığında, hızlandırıcı miktarı arttıkça vulkanizasyon süresinin kısaldığı görülmektedir. Tensometre testi sonucunda elde edilen uzama değeri ise başlarda artmış daha sonra biraz azalmıştır. Bunun sebebi

başlarda kükürt miktarı hızlandırıcı miktarından fazla olduğu için polisülfidik bağların sayısı fazla olabileceğinden uzama yüksektir. Hızlandırıcı miktarı arttıkça çapraz ağ örgüsünde bozulmalar ve kısalmalar meydana gelmiş ve bu sebeple uzama azalmış olabilir.

## **6.2. Hızlandırıcıların EPDM Karışımlarının Özelliklerine Etkisi**

EPDM karışımlar için vulkanizasyon özellikleri incelendiğinde doğal kauçuk karışımları ile benzer şekilde hızlı gruplar olan ve yüksek çapraz bağ yoğunluğu sağladığı bilinen tiuram ve ditiyokarbamat grupları ile yüksek MH ve dolayısıyla yüksek sertlik, modül ve kopma dayanımı değeri elde edilmiştir. Hızlı oldukları için yine tiuram ve ditiyokarbamat grupları ile en kısa vulkanizasyon zamanı (t90) gözlenmiştir. Geç vulkanizasyon başlangıcı yaptığı bilinen MBTS [45] deney sonuçlarında da yüksek ts2 sağlamıştır. MBTS tepkimeye başlamadan önce kendini oluşturan MBT gruplarına ayrılmalıdır [45]. Daha düşük aktivasyon enerjisine sahip ara ürün oluşturan ditiyokarbamat grupları yine en kısa vulkanizasyon başlangıcı zamanını göstermişlerdir. Vulkanizasyon sonrası uzama değerlerine bakıldığında, dayanıklılık sağlama özelliği zayıf olduğu gözlenen DPG'li karışımlar yüksek uzama değeri göstermiştir. Literatürde DPG'nin polisülfid oluşturma kapasitesinin yüksek olduğu belirtilmektedir [8]. Bu nedenle yüksek bir uzama sağlaması mümkündür.

## KAYNAKLAR

- [1] Elastomer Teknolojisi 2, Kauçuk Derneği Yayınları, İstanbul, 2001.
- [2] BATEMAN, L., editor. The chemistry and physics of rubber-like substances. London: Maclaren & Sons; 1963
- [3] <http://www.kaucuk.org/kaucuk.asp>, 12.11.2007
- [4] HOFFMAN, W., Rubber Technology Handbook, Carl Hanser Verlag, Munich, 1989.
- [5] WALKER, B. M., (ed.), Handbook of Thermoplastic Elastomers. Van Nostrand Reinhold.
- [6] Current Economic and Statistical Trends, Tun Abdul Razak Research Centre, Brickendonbury, 1997.
- [7] SUSAMMA, AP., MINI, VTE., KURIAKOSE, AP., J Appl. Polym. Sci. 2001;79:1.
- [8] AKIBA, M., HASHIM, A.S., Vulcanization and Crosslinking in Elastomers, Prog. Polym. Sci., Vol. 22, 475-521, 1997.
- [9] SADEQUIL, A.M., ISHIAKU, U.S., ISMAIL, H. and POH, B.T., The effect of accelerator/sulfur ratio on the scorch time of epoxidized natural rubber, Eur. Polym. J. Vol. 34, No.1, pp. 51-57, 1998.
- [10] ISMAIL, H., AHMAD, Z., MOHD ISHAK, Z.A., Effects of cetyltrimethylammonium maleate on curing characteristics and mechanical properties of polychloroprene rubber, Polymer Testing 22 (2003) 179-183
- [11] RU LIANG FAN, YONG ZHANG, FENG LI, YIN XI ZHANG, KANG SUN, YONG ZHONG FAN, Effect of high-temperature curing on the crosslink structures and dynamic mechanical properties of gum and N330-filled natural rubber vulcanizates, Polymer Testing 20 (2001) 925-936
- [12] PONGDHORN SAE-OUI, CHAKRIT SIRISINHA, UTHAI THEPSUWAN, PHUCHONG THAPTHONG, Influence of accelerator type on properties of NR7EPDM blends, Polymer Testing
- [13] Natuur Rubber 9, December 1997.

- [14] RAMESAN, M.T., ALEX, R., *Kaut. Gummi. Kunstst.* 10 (2000) 596.
- [15] SHINZO KOHJIYA, MASATOSHI TOSAKA, MASAHIRO FURUTANI, YUKO IKEDA, SHIGEYUKI TOKI, BENJAMIN S. HSIAO, Role of stearic acid in the strain-induced crystallization of crosslinked natural rubber synthetic cis-1,4-polyisoprene, *Polymer* 48 (2007) 3801-3808
- [16] SIRQUEIRA, ALEX S., SOARES, BLUMA G., The effect of mercapto- and thioacetate-modified EPDM on the curing parameters and mechanical properties of natural rubber/EPDM blens, *European Polymer Journal* 39 (2003) 2283-2290
- [17] ROLAND, C.M., in: BHOWMICK, A.K. , STEPHENS (EDS.), H.L., *Handbook of Elastomers New Developments Technology*, Marcel Dekker, New York, 1998.
- [18] EL-SABBAGH, S.H., *J. Appl. Polym. Sci.* 90 (2003) 1.
- [19] JOSEPH, R., GEORGE, K.E., JOSEPH, FRANCIS D., *J. Appl. Polym. Sci.* 35 (1988) 1818.
- [20] SIRISHINA, C., LIMCHAROEN, S.B., THUNYARITTIKORN, J., *J. Appl. Polym. Sci.* 82 (2001) 1232.
- [21] CHOI S, S., *J. Appl. Polym. Sci.* 83 (2002) 2609.
- [22] LEHRLE, R.S., WILLIS, S.L., Modification of natural rubber: a study to assess the effect of vinyl acetate on the efficiency of grafting methyl methacrylate on rubber in latex form, in the presence of azo-bis-isobutyronitrile, *Polymer Vol. 38 No. 24*, pp. 5937-5946, 1997.
- [23] LINDLEY, PETER B., *Some engineering applications of natural rubber, plastics and Rubber*, Vol.2 No.1, 1977.
- [24] <http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=300>, 12.11.2007
- [25] <http://en.wikipedia.org/wiki/Isoprene>, 12.11.2007
- [26] BATE, D.M., LEHRL, R. S., PLACE, E.J., WILLIS, S.L., CAMPBELL D.S., HULL C.D., The first sample of synthetic rubber made by William Tilden in 1892 modern work reveals a mystery, *Polymer Vol. 38 No. 21*, pp. 5261-5266, 1997
- [27] <http://64.233.183.104/search?q=cache:AI7PUXZbixkJ:www.iisrp.com/WebPolymers/11POLYISOPRENE.pdf+polyisoprene+rubber&hl=tr&ct=clnk&cd=1&gl=tr&client=firefox-a>, 12.11.2007



- [28] [http://64.233.183.104/search?q=cache:\\_0WuYeRE3zMJ:www.iisrp.com/WebPolymers/12SolutionSBR.pdf+12SolutionSBR&hl=tr&ct=clnk&cd=1&gl=tr&client=firefox-a](http://64.233.183.104/search?q=cache:_0WuYeRE3zMJ:www.iisrp.com/WebPolymers/12SolutionSBR.pdf+12SolutionSBR&hl=tr&ct=clnk&cd=1&gl=tr&client=firefox-a), 14.11.2007
- [29] <http://64.233.183.104/search?q=cache:YmNgt5Qc1goJ:www.iisrp.com/WebPolymers/09E-SBRPolymerSummaryJuly16.pdf+styrene+butadiene+rubber&hl=tr&ct=clnk&cd=1&gl=tr&client=firefox-a>, 13.11.2007
- [30] NESTOR, P.O., Elastomers in cars, *Plastics and Rubber*, Vol. 1 No. 4, 1976.
- [31] <http://en.wikipedia.org/wiki/Polybutadiene>, 12.11.2007
- [32] KANDEMİRLİ, F., DEMİRHAN, E., KANDEMİRLİ, M., Behavior of furnace black types in *cis* polybutadiene rubber (CBR) compounds and changes in the rheological properties of SBR-1502/CBR-1203 types of rubber compounds, *Polymer Testing* 21 (2002) 367-371
- [33] BLOW, C.M., HEPBURN, C., *Rubber Technology and Manufacture*, 2nd ed., Butterworth Scientific, London, 1982.
- [34] Table 14, Nitrile Dry Rubber (NBR), IISRP Synthetic Rubber Manual, 13th Edition, (1995).
- [35] HOFMANN, W., NITRILE RUBBER, *Rubber Chemistry and Technology, A RUBBER REVIEW* for 1963, 154-160 (1964).
- [36] Table 2, Worldwide Long Term New Rubber Consumption Forecast by Elastomer Type, IISRP Worldwide Rubber Statistics (2001).
- [37] YELLAND, P., Polyblack, a nitrile masterbatch in crumb form, Vol.2 No.2, 1977.
- [38] GENT, A.N., *J. Appl. Polym. Sci.* 3 (1965) 3787.
- [39] FISHER, H.L., *Chemistry of Natural and Synthetic Rubbers*, New York, 1957.
- [40] [http://216.109.125.130/search/cache?ei=UTF-8&p=Ethylene-Propylene+Rubbers+%26+Elastomers&fr=yfp-t-501&u=www.iisrp.com/WebPolymers/10EPDMSep11.pdf&w=ethylene+propylene+rubbers+elastomers&d=Rj9tx\\_4-PP60&icp=1&.intl=us](http://216.109.125.130/search/cache?ei=UTF-8&p=Ethylene-Propylene+Rubbers+%26+Elastomers&fr=yfp-t-501&u=www.iisrp.com/WebPolymers/10EPDMSep11.pdf&w=ethylene+propylene+rubbers+elastomers&d=Rj9tx_4-PP60&icp=1&.intl=us), 22.09.2007
- [41] [http://en.wikipedia.org/wiki/EPDM\\_rubber](http://en.wikipedia.org/wiki/EPDM_rubber), 12.11.2007
- [42] [http://en.wikipedia.org/wiki/Butyl\\_rubber](http://en.wikipedia.org/wiki/Butyl_rubber), 12.11.2007

- [43] [http://72.14.205.104/search?q=cache:1Suc39tLfzGJ:intl.mim.gov.ir/myPics/D\\_owainvestpdf/6Butyl%2520Rubber.pdf+isobutylene+isoprene+rubber&hl=tr&ct=clnk&cd=17&gl=tr&client=firefox-a](http://72.14.205.104/search?q=cache:1Suc39tLfzGJ:intl.mim.gov.ir/myPics/D_owainvestpdf/6Butyl%2520Rubber.pdf+isobutylene+isoprene+rubber&hl=tr&ct=clnk&cd=17&gl=tr&client=firefox-a), 14.11.2007
- [44] LOYD, D.G., Rubber chemicals as a means of making polymers work, *Plastics and Rubber*, Vol.1 No.4, 1976.
- [45] Elastomer Teknolojisi 1, Kauçuk Derneği Yayınları, İstanbul, 2001.
- [46] SEMAAN, MARS E., QUARLES, C.A., NIKIEL, L., Carbon black and silica as reinforcers of rubber polymers: Doppler broadening spectroscopy results, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 75, Issue 2, 2002, Pages 259-266.
- [47] WADDELL, W.H. AND EVANS, L.R., *Rubber Chem. Technol.* 69 (1996), p. 377
- [48] MICHELE EDGE, NORMAN S. ALLEN, ROSA GONZALEZ SANCHEZ, CHRISTOPHER M. LIAUW, SIMON J. READ, ROBERT B. WHITEHOUSE, The influence of cure and carbon black on the high temperature oxidation of natural rubber I. Correlation of physico-chemical changes, *Polymer Degradation and Stability* 64 (1999) 197±205.
- [49] CHOI, S., NAH, C., LEE, S.G. AND JOO, C.W., *Polym. Int.* 52 (2002), p. 23
- [50] SO-JIN PARK, MIN-KANG SEO, CHANGWON NAH, Influence of surface characteristics of carbon blacks on cure and mechanical behaviors of rubber matrix compoundings, *Journal of Colloid and Interface Science* 291 (2005) 229–235.
- [51] ARROYA, M., LOPEZ MANCHADO, M.A., HERRERO, B., Organomontmorillonite as substitute of carbon black in natural rubber compounds, *Polymer*, Volume 44, Issue 8, April 2003, Pages 2447-2453.
- [52] US Bureau of Mines. Mineral Industry Survey, Carbon Black Annual, 19 June 1969.
- [53] GENT, AN., editor, *Engineering with rubber*. Rubber division of the Am Chem Soc. New York: Hanser, 1992.
- [54] BARLOW, FW., *Rubber compounding*. 2nd ed. New York: Marcel Dekker Inc., 1993.
- [55] DANNENBERG, E.M., Influences and trends in the carbon black market, *Plastics and Rubber International*, Vol.3 No.1,1978.

- [56] [http://en.wikipedia.org/wiki/Calcium\\_carbonate](http://en.wikipedia.org/wiki/Calcium_carbonate), 12.11.2007
- [57] <http://en.wikipedia.org/wiki/Clay>, 12.11.2007
- [58] SELLERS, J.W., Toonder FE. Reinforcement of elastomers. New York: J. Wiley and Sons, 1965 (Chapter 13).
- [59] HASHIM, A.S., AZAHARI, B., IKELDA, Y. AND KOHJIYA, S., Rubber Chem. Technol. 71 (1998), p. 289.
- [60] [http://en.wikipedia.org/wiki/Calcium\\_silicate](http://en.wikipedia.org/wiki/Calcium_silicate), 12.11.2007
- [61] <http://www.chemicalmarketing-oil.com/>, 10.11.2007
- [62] DANIEL L. HERTZ, JR., Theory & Practice Of Vulcanization, Elestomerics, 1984.
- [63] Encyclopedia in Polymer Science and Technology, Vol. 14. New York: Interscience, 1970. p. 29.
- [64] FREDRIC, RE., Science and Technology of Rubber. New York: Academic Press 1978. p. 292
- [65] Cataldo, A study on the reaction between N-substituted p-phenylenediamines and ozone: experimental results and theoretical aspects in relation to their antiozonant activity, Eur Polym J 38 (2002), pp. 885–893.
- [66] <http://www.thefreelibrary.com/Review+of+vulcanization+chemistry.-a055851457>, 17.09.2007
- [67] [Http://www.thefreelibrary.com/Vulcanization+of+elastomers.+\(Tech+Service\)+\(Column\)-a014459623](Http://www.thefreelibrary.com/Vulcanization+of+elastomers.+(Tech+Service)+(Column)-a014459623), 17.09.2007
- [68] PETER J. NIEUWENHUIZEN, Zinc accelerator complexes. Versatile homogeneous catalysts in sulfur vulcanization, Applied Catalysis A General 207 (2001) 55-68.
- [69] LEIB, R. I., SULLIVAN, A.B., TRIVETTE, JR, C.D., Rubb, Chem. Technol., 1973, 43, 1188.
- [70] [http://en.wikipedia.org/wiki/Rubber\\_vulcanization\\_accelerators](http://en.wikipedia.org/wiki/Rubber_vulcanization_accelerators), 12.11.2007
- [71] GEYSER, M. AND MCGILL, W. J., J.Apply. Polym. Sci., 1995, 55, 215.
- [72] CORAN, A.Y., "Vulcanization," Internal Technical Review, Monsanto Chemical Company, 1988.

- [73] SHAW, D., "People who made it possible," European Rubber Journal, 25, June 1989.
- [74] QUIRK, R. P., Prog. Rubber Plast. Technol., 1988, 4 (1)3,1 .
- [75] CHAPMAN A. V. AND PORTER M., in "Natural rubber science and technology," A.D. Roberts, Ed., Oxford University Press, Oxford, 1988, p. 511-620.
- [76] KRESJA, M.R., KOENIG, J.L., Rubber Chem. Technol, 66, 376 (1993).
- [77] CAMPBELL, R.H., WISE R,W., Rubber Chem. Technol., 37, 650 (1964).
- [78] QUIRK, RP., Prog. Rbb. Plast.Technol., 1988;4(1):31.
- [79] FUNKE, W., Polymer Yearbook, Hans-Georg Elias, R.A. Pethrick, Eds., Harwood Academic Publishers, New York, 1984, p. 102.
- [80] CORAN, A.Y., "Science and Technology of Rubber," F.R. Eirich, Ed., Academic Press, New York, 1978, Ch. 7, p. 292.
- [81] SOUTHERN, E., Elastomers: Criteria for Engineering Design, C. Hepburn, R.J.W. Reynolds, Eds., Elsevier Applied Science Publishers, London, 1979, Fig. 16.1, p. 287.
- [82] RADER, C.P., Vulcanization, Intermediate Correspondence Course, Rubber Division, ACS, Akron, OH, 1985.
- [83] Türk Standardı, TS 3436 ISO 3417.
- [84] <http://www.alpha-technologies.com/instruments/mdr.htm>, 10.11.2007
- [85] <http://en.wikipedia.org/wiki/Tensometer>, 10.11.2007

## ÖZGEÇMİŞ

Esra Öztürk 15.12.1981'de Adapazarı'nda doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Adapazarı'nda tamamladı. 2000 yılında Ali Dilemen Süper Lisesi'nden mezun oldu. 2000 yılında başladığı Gazi Üniversitesi Kimya Bölümünü 2004 yılında bitirdi. 2005 yılında Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümünde yüksek lisans eğitimine başladı. Şubat 2005- Mayıs 2007 tarihleri arasında DRC Kauçuk San. Tic. A.Ş.'de final kalite kontrol sorumlusu olarak çalıştı. Şu anda Melos A.Ş.'de kalite sistem sorumlusu olarak çalışmaktadır.