

**ALEV GECİKTİRİCİ KATKI MADDELERİNİN
KAUÇUK MALZEMEDE MEKANİK VE
YANMA ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN
İNCELENMESİ**

**2012
YÜKSEK LİSANS TEZİ
METAL EĞİTİMİ**

Mesut DEMİRTAŞ

**ALEV GECİKTİRİCİ KATKI MADDELERİNİN KAUÇUK
MALZEMEDE MEKANİK VE YANMA ÖZELLİKLERİNE
ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Mesut DEMİRTAŞ

**Karabük Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Metal Eğitimi Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

KARABÜK

Mart 2012

Mesut DEMİRTAŞ tarafından hazırlanan "ALEV GECİKTİRİCİ KATKI MADDELERİNİN KAUÇUK MALZEMEDE MEKANİK VE YANMA ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ" başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Mustafa ACARER

Tez Danışmanı, Metal Eğitimi Anabilim Dalı



Prof. Dr. Şennur CANDAN

Tez Danışmanı, Bilecik Üniversitesi



Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Metal Eğitimi Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 19/ 03/ 2012

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

İmzası

Başkan : Yrd. Doç. Dr. Saadettin ŞAHİN (KÜ)



Üye : Doç. Dr. Mustafa ACARER (KBÜ)



Üye : Prof. Dr. Şennur CANDAN (BÜ)



Üye : Yrd. Doç. Dr. Yunus TÜREN (KBÜ)



Üye : Yrd. Doç. Dr. Mehmet ÜNAL (KBÜ)



...../...../2012

KBÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Doç. Dr. Nizamettin KAHRAMAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Mesut DEMİRTAŞ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ALEV GECİKTİRİCİ KATKI MADDELERİNİN KAUÇUK MALZEMEDE MEKANİK VE YANMA ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Mesut DEMİRTAŞ

Karabük Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Metal Eğitimi Anabilim Dalı

Tez Danışmanı:

Doç. Dr. Mustafa ACARER

Prof. Dr. Şennur CANDAN

Mart 2012, 117 sayfa

Bu çalışmada, antimon oksit (AO) ve alüminyum hidroksit (ATH) gibi yaygın kullanılan alev geciktiricilerin yanında, çinko borat (ZnB), borik asit (BA) ve tinkal (T) gibi borlu bileşiklerin kombinasyonlarının ilavesiyle hazırlanan kauçuk karışımlarının mekanik (çekme, sertlik, aşınma), fiziksel (yoğunluk), reometre testi ve dikey yanma test sonucunda borlu bileşiklerin yangın geciktirme özelliğine etkisi incelenmiştir.

ATH'ye değişik oranlarda ZnB; BA veya T; ilavesi ile ZnB'a değişik oranlarda BA veya T ilavesi olmak üzere değişik gruplarda kauçuk karışımları kullanılmıştır. Hazırlanan kauçuk karışımlarında AO oranı sabit tutulmuştur. Ayrıca kontrol

numuneleri olarak AO+ATH +ZnB ve alev geciktirici içermeyen katkısız numuneler hazırlanmıştır.

Mekanik test sonuçları; katkı malzemesi miktarının mekanik özellikleri genel anlamda kötüleştirdiğini göstermiştir. En düşük çekme dayanımı ZnB+T içeren kauçuk karışımlarında gözlenmiştir. Alev geciktirici içeren karışımlar kendi içinde kıyaslandığında alev geciktirici miktarının artması ile çekme dayanımlarının azaldığı görülmüştür. Katkısız kauçuk karışımı ile kıyaslandığında alev geciktirici içeren kauçuk karışımlarının aşınma değerlerinde kayda değer oranda artış gözlenmiştir. Sonuçlar, kauçuk karışımları içinde kullanılan alev geciktiricilerinin içerik oranlarının artışı ile mekanik özellikler olumsuz etkilenirken, diğer taraftan, alev geciktirme testinde katkı malzemesin miktarının artmasıyla yanmazlık özelliğinin arttığı görülmüştür. Borlu bileşiklerin bilhassa T'in yanmayı geciktirici etkisinin daha fazla olduğunu görülmüştür.

Anahtar Sözcükler : Kauçuk, alüminyum hidroksit, çinko borat, borik asit, tinkal, mekanik özellikler, yangın geciktiriciler.

Bilim Kodu : 710.1.118

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

AN INVESTIGATION OF FLAME RETARDANTS IN RUBBER MATERIALS ON THEIR MECHANICAL AND FLAMMABILITY PROPERTIES

Mesut DEMİRTAŞ

Karabuk University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Metal Education

Thesis Advisors:

Assoc. Prof. Dr. Mustafa ACARER

Prof. Dr. Şennur CANDAN

March 2012, 117 pages

In this study, effect of flame retardants in various combinations in rubber materials including zinc borate (ZnB), boric acid (BA) and tincal (T) as well as commonly used flame retardants such as antimony oxide (AO) and alumina trihydrate (ATH) were used. Effect of boron containing flame retardants were evaluated by using mechanical (tensile, hardness, wear tests), physical (density), rheometry and horizontal burning rate tests.

Various flame retardants; ZnB; BA or T in combination with ATH and BA or T in combination with ZnB were used in rubber mixtures. Content of AO was kept constant in the all rubber mixtures. In addition to various flame retardants above,

with and without (AO+ATH +ZnB) flame retardant mixtures were also used as control materials.

Mechanical test results showed that mechanical properties of the mixtures deterioration as the content of the retardants increased generally. The lowest tensile strength was observed in ZnB+T containing mixtures. Among the flame retardant containing mixtures, the tensile strength was reduced with increasing the content of the flame retardants. Wear properties were increased considerably in the mixtures that contain flame retardants as compared to the mixtures without a flame retardant. Results showed that with the increasing flame retardant content of the mixtures deteriorated the mechanical properties whereas the flame retarding properties of the mixtures increased considerably. It was observed that the effect of boron containing flame retardant mixtures were more efficient especially T containing mixtures in the flame retardant properties.

Key Word : Rubber, alumina trihydrate, zinc borate, boric acid, tincal, mechanical properties, flame retardants.

Science Code : 710.1.118

TEŞEKKÜR

Bu tez çalıőmasının planlanmasında, araőtırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalıőmamı bilimsel temeller ışığında őekillendiren sayın hocalarım Prof. Dr. şennur CANDAN ve Doç. Dr. Mustafa ACARER 'e sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalıőmalarımız ve malzeme temini için bizlere yardım eden Superlas Süperlastik Kauçuk ve Plastik San. ve Tic. A.ő. alıőanlarına teşekkür ederim.

Sevgili aileme manevi hiçbir yardımı esirgemedен yanımda oldukları için tüm kalbimle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL	ii
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvii
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	4
KAUÇUKLAR	4
2.1. KAUÇUK VE LASTİK KAVRAMLARI	4
2.2. KAUÇUK TÜRLERİ	4
2.2.1. Tabii Kauçuk (NR)	4
2.2.1.1. Tabii Kauçuk Kullanım Alanları	6
2.2.2. Stiren Bütadien Kauçuklar (SBR)	6
2.2.3. Polibütadien Kauçuk – PBR (CBR)	7
2.2.4. Nitril Kauçuk (NBR)	8
2.2.5. Klorosülfone Polietilen (CSM)	9
2.3. ELASTİK VE PLASTİK ÖZELLİKLERİ	10
2.3.1. Çapraz Bağlama	12
2.4. VULKANİZASYON REAKSİYON MEKANİZMASI	13
2.4.1. Kükürt Vulkanizasyonu	15
2.4.1.1. Vulkanizasyonda Kullanılan Kükürdün Özellikleri	16

	<u>Sayfa</u>
2.5. PİŞME ZAMANI ETKİSİ	17
2.6. HIZLANDIRICI KARŞILAŞTIRILMASI	19
2.6.1. Hızlandırıcıların Vulkanizasyondaki Reaksiyonu	19
2.7. İDEAL OLMAYAN VULKANİZASYONLAR	22
2.7.1. Hamurun Geç Pişmesine Sebep Olan Faktörler	23
2.7.1.1. Silisli Dolgu Maddeleri	23
2.7.1.2. Yağlar	23
2.8. DOLGU MADDELERİ	24
2.9. KARBON SİY AHLARI	28
2.9.1. Fırın Siyahları	28
2.9.2. Kanal Siyahları	30
2.9.3. Termal Siyahları	30
2.10. TANE BÜYÜKLÜĞÜNE GÖRE KARIŞIMIN İŞLENEBİLME ÖZELLİKLERİNİN DEĞİŞİMİ	30
2.11. DOLGU MADDELERİNİN KULLANIM YERLERİ	36
2.11.1. Aktif Dolgu Maddeleri	36
2.11.2. Yarı Aktif Dolgu Maddeleri	36
2.11.3. İnaktif Dolgu Maddeleri	37
2.12. PROSES KOLAYLAŞTIRICILAR	37
2.12.1. Proses Yardımcıları	37
 BÖLÜM 3	 39
3.1. KAUCUK TEKNOLOJİSİ UYGULAMALARINDA KULLANILAN PROSES METOTLARI VE MAKİNELER	39
3.1.1. Karışım Hazırlama	39
3.1.1.1. Hammadde Hazırlama	39
3.1.1.2. Hamur Makinesi (Vals)	40
3.1.1.3. Dâhili Karıştırıcılar	41
3.1.2. Ön Şekillendirme ve Konfeksiyon	43
3.1.2.1. Kalender	43
3.1.2.2. Ekstrüder	43
3.1.2.3. Preformer	44

	<u>Sayfa</u>
3.1.3. Vulkanizasyon	44
3.1.3.1. Kalıplama	44
3.1.3.2. Otoklav Vulkanizasyonu.....	45
3.1.3.3. Kontinyu Vulkanizasyon Metotları.....	46
3.1.3.4. Müteakip İşlemler	47
BÖLÜM 4	48
4.1. PLASTİKLERİN ALEVLENME (YANMA) ÖZELLİKLERİ	48
4.2. TUTUŞMA VE YANMA	49
4.3. DUMAN, ZEHİRLİ GAZLAR VE ALEV GECİKTİRİCİLER	52
4.3.1. Yaygın Kullanılan Alev Geciktiriciler	53
4.3.1.1. Çinko Borat	53
4.3.1.2. Çinko Boratın Diğer Alev Geciktiricilere Göre Bazı Avantajları ..	55
4.3.1.3. Borik Asit	55
4.3.1.4. Tinkal	56
4.3.1.5. Alüminyum Hidroksit	57
4.3.1.6. Magnezyum Hidroksit	58
4.3.2. Alev Geciktiricilerin Çalışma Mekanizmaları	58
4.3.2.1. Buhar Fazında Serbest Radikal Bırakmamak	59
4.3.2.2. Isıyla Büyüme/Şişme (Intumescent) Hareketi	60
4.3.2.3. Endotermik/Isı Veren Etki	60
4.4. ALEVE DAYANIKLILIĞIN BELİRLENMESİ VE TEST YÖNTEMLERİ	61
4.4.1. Yatay Yanma	62
4.4.2. Dikey Yanma	64
4.4.3. Oksijen Endeksi (LOI)	65
4.4.4. Atlama Endeksi (CTI)	66
BÖLÜM 5	67
5.1. PLASTİK MALZEMELERE İLAVE EDİLEN ALEV GECİKTİRİCİLERİN MEKANİK VE ALEV ALMA ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİ ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALAR	67

	<u>Sayfa</u>
BÖLÜM 6	75
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	75
6.1. KAÜÇUK MALZEME	75
6.2. KİMYASAL MADDE	76
6.3. DENEY ÖRNEKLERİNİN HAZIRLANMASI	77
6.4. KAÜÇUĞA UYGULANAN LABORATUAR TESTLERİNİN YAPILMASI	78
6.4.1. Çekme Deneyi	78
6.4.2. Sertlik Ölçümü	79
6.4.3. Aşınma Testi	80
6.4.4. Yoğunluk Testi	81
6.4.5. Reometre Testi	81
6.4.6. Yanma Deneyi	82
6.4.6.1. Ağırlık Kaybı	83
 BÖLÜM 7	 84
7.1. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	84
7.1.1. Çekme Deneyi	84
7.1.2. Sertlik Ölçümü	88
7.1.3. Aşınma Testi	89
7.1.4. Yoğunluk Testi	90
7.1.5. Reometre Testi	91
7.1.6. Yanma Deneyi	97
 BÖLÜM 8	 104
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	104
8.1. SONUÇLAR	104
8.2. ÖNERİLER	106
KAYNAKLAR	107
EK AÇIKLAMALAR A. KARIŞIMLARIN DENEYSEL DEĞERLERİ	111

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Doğal kauçuğun yapısı	5
Şekil 2.2. Lateks (kauçuk sütü) nün kauçuk ağacından elde edilmesi	5
Şekil 2.3. Stiren bütadien kauçuğunun yapısı	6
Şekil 2.4. Polibütadien kauçuğunun yapısı	8
Şekil 2.5. Nitril kauçuğunun yapısı	9
Şekil 2.6. Klorosülfone polietilen kauçuğunun yapısı	9
Şekil 2.7. Vulkanizasyon sonucu elastik ve plastik özelliklerin değişimi	10
Şekil 2.8. Karbon atomu	12
Şekil 2.9. Polimer	12
Şekil 2.10. Doymuş C atom bağları	13
Şekil 2.11. Doymamış C atom bağları	13
Şekil 2.12. Kükürt kristali	14
Şekil 2.13. Kükürt kristalinin açılmış hali	14
Şekil 2.14. Tek çapraz bağ yapılı vulkanizasyon mekanizması	15
Şekil 2.15. Komşu çapraz bağ yapılı vulkanizasyon mekanizması	15
Şekil 2.16. Vulkanizasyon değişkenleri	17
Şekil 2.17. Pişme eğrisi	18
Şekil 2.18. İdeal vulkanizasyon eğrisi	19
Şekil 2.19. Hızlandırıcı aktif kükürt ile bağ kurması ve polimerdeki doymamış karbon atomuna köprü kurması	20
Şekil 2.20. Metal oksit ve yağ asidi ile oluşan reaksiyon	21
Şekil 2.21. Vulkanizasyon sistemi	22
Şekil 2.22. Bağlı kauçuk molekülleri a), Vulkanizasyon sonucu oluşan kükürt bağları b)	25
Şekil 2.23. Tane büyüklüğünün kuvvetlendirici tesire göre değişimi	27
Şekil 2.24. Kopma kuvveti – tane büyüklüğü	31
Şekil 2.25. % Uzama - tane büyüklüğü	32
Şekil 2.26. Yırtılma - tane büyüklüğü	32

Sayfa

Şekil 2.27. Aşınma - tane büyüklüğü	33
Şekil 2.28. Dolgu maddelerinin cinsine ve miktarına göre sertlik değişimi	34
Şekil 2.29. Dolgu maddesi miktarına göre kopma kuvveti değişimi	34
Şekil 2.30. Dolgu maddesi miktarına göre % uzama değişimi	35
Şekil 2.31. Dolgu maddesi miktarına göre ebonite değişimi	35
Şekil 2.32. Dolgu maddesi miktarına göre fiziksel özellik değişimi	36
Şekil 3.1. Hamur makinesi (Vals)	40
Şekil 3.2. Banbury	42
Şekil 4.1. Yangın üçgeni	49
Şekil 4.2. Yangının başlaması ile alevin büyümesi arasında geçen zaman	51
Şekil 4.3. Yatay yanma test düzeneği	63
Şekil 4.4. Dikey yanma test düzeneği	64
Şekil 4.5. Oksijen endeksi test düzeneği	65
Şekil 4.6. Atlama endeksi test düzeneği	66
Şekil 5.1. Polipropilen (PP) içine Mg(OH) ₂ ve brom ilave edildiğinde duman odası	68
Şekil 5.2. EVA içinde işlem görmüş ve görmemiş Mg(OH) ₂ 'in su adsorpsiyonunun karşılaştırılması; a) işlem görmemiş Mg(OH) ₂ ; b) İşlem görmüş Mg(OH) ₂	68
Şekil 5.3. ABS içine %10 Mg(OH) ₂ ilavesinde duman bastırma; a) Mg(OH) ₂ ilavesi olmadan; b) %10 Mg(OH) ₂ 'li	69
Şekil 6.1. Çekme deney cihazı (Tensometre 2000)	78
Şekil 6.2. Çekme numunesi	79
Şekil 6.3. Sertlik ölçüm cihazı	79
Şekil 6.4. Aşınma test cihazı (DEVOTRANS D.A.4000)	80
Şekil 6.5. Yoğunluk testi düzeneği	81
Şekil 6.6. Reometre cihazı	82
Şekil 6.7. Yanma deneyinin yapılışı	83
Şekil 7.1. Kauçuk karışımlarında alev geciktiricilerin çekme dayanım değerleri üzerine etkisi	84
Şekil 7.2. Kauçuk karışımlarında alev geciktiricilerin uzama değerleri üzerine etkisi	88
Şekil 7.3. Kauçuk karışımlarında alev geciktiricilerin sertlik değerleri üzerine etkisi	89

Sayfa

Şekil 7.4.	Kauçuk karışımlarında alev geciktiricilerin aşınma değerleri üzerine etkisi	90
Şekil 7.5.	Kauçuk karışımlarında alev geciktiricilerin yoğunluk değerleri üzerine etkisi	91
Şekil 7.6.	Kauçuk karışımlarında alev geciktiricilerin karışımın ML değerleri üzerine etkisi	93
Şekil 7.7.	Kauçuk karışımlarında alev geciktiricilerin karışımın MH değerleri üzerine etkisi	94
Şekil 7.8.	Kauçuk karışımlarında alev geciktiricilerin karışımın t90 değerleri üzerine etkisi	95
Şekil 7.9.	Kauçuk karışımlarında alev geciktiricilerin karışımın ts2 değerleri üzerine etkisi	95
Şekil 7.10.	Kauçuk karışımlarında alev geciktiricilerin karışımın Rh değerleri üzerine etkisi	96
Şekil 7.11.	Kauçuk karışımlarında alev geciktiricilerin karışımın tRh değerleri üzerine etkisi	97
Şekil 7.12.	Kauçuk karışımlarında alev geciktiricilerin karışımın yanma sonucu ağırlık kaybı değerleri üzerine etkisi	99
Şekil 7.13.	Dikey yanma test sonuçları a) Dikey yanma test örneği, b) 1 numaralı numunenin dikey yanma test sonucu, c) 2 numaralı numunenin dikey yanma test sonucu	100
Şekil 7.14.	Dikey yanma test sonuçları a) 3 numaralı numunenin dikey yanma test sonucu, b) 4 numaralı numunenin dikey yanma test sonucu, c) 5 numaralı numunenin dikey yanma test sonucu	100
Şekil 7.15.	Dikey yanma test sonuçları a) 6 numaralı numunenin dikey yanma test sonucu, b) 7 numaralı numunenin dikey yanma test sonucu, c) 8 numaralı numunenin dikey yanma test sonucu	100
Şekil 7.16.	Dikey yanma test sonuçları a) 9 numaralı numunenin dikey yanma test sonucu, b) 10 numaralı numunenin dikey yanma test sonucu, c) 11 numaralı numunenin dikey yanma test sonucu	100
Şekil 7.17.	Dikey yanma test sonuçları a) 12 numaralı numunenin dikey yanma test sonucu, b) 13 numaralı numunenin dikey yanma test sonucu, c) 14 numaralı numunenin dikey yanma test sonucu	101
Şekil 7.18.	Dikey yanma test sonuçları a) 15 numaralı numunenin dikey yanma test sonucu, b) 16 numaralı numunenin dikey yanma test sonucu, c) 17 numaralı numunenin dikey yanma test sonucu	101
Şekil 7.19.	Alev geciktirici maddenin yanıcı yüzeyi seramik bir form kaplaması	102

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Tabii kauçuğun kullanım alanları	6
Çizelge 2.2. 10 dakika 150°C’de ezme işlemine göre yumuşaması	7
Çizelge 2.3. Karışım reçetesi (Formül)	11
Çizelge 2.4. Üretim safhaları ve bunlarla ilgili başlıca makineler	12
Çizelge 2.5. Atomlar arası bağların enerji seviyelerinin karşılaştırılması	14
Çizelge 2.6. Pişirme sistemi uygun olan elastomer tipleri	16
Çizelge 2.7. Bazı dolgu maddelerinin kapladıkları yüzey olarak ifadesi	28
Çizelge 2.8. Fırın siyahı tipleri ve özellikleri	29
Çizelge 2.9. Tane büyüklüklerine göre fırın siyahlarının gösterimi	29
Çizelge 2.10. Tane büyüklüğüne bağımlı olarak karışımın kullanım sahaları	31
Çizelge 3.1. Kauçuk teknolojisi uygulamalarında kullanılan metot, makine ve tesisler	39
Çizelge 4.1 Plastiklerin yanma karakteristiğini belirleyen test yöntemleri	62
Çizelge 6.1. Kauçuk karışımının fiziksel ve mekanik özellikleri	75
Çizelge 6.2. Katkı malzemesinin karışımdaki miktarları	76
Çizelge 6.3. Alev geciktiricilerin fiziksel özellikleri	77
Çizelge 7.1. Kauçuk karışımlarında alev geciktiricilerin vulkanizasyon değerleri	92
Çizelge 7.2. Reometre test değerlerinin açıklamaları	92
Çizelge EK A. 1. Malzemelerin çekme deneyi değerleri	112
Çizelge EK A. 2. Malzemelerin sertlik değerleri	113
Çizelge EK A. 3. Aşınma değerleri	113
Çizelge EK A. 4. Yoğunluk değerleri	114
Çizelge EK A. 5. Yanma deney sonuçları	115

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

μ	: Mikron
$2ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$: Çinko Borat
$Al(OH)_3$: Alüminyum Hidroksit
C	: Karbon
CO	: Karbon Monoksit
CO ₂	: Karbon Dioksit
H	: Hidrojen
H ₂ B ₄ O ₇	: Tetraborik Asit
H ₂ O	: Su
H ₃ BO ₃	: Borik Asit
HBO ₂	: Meta Borik Asit
HBr	: Hidrojen Bromür
HCl	: Hidroklorik Asit
HF	: Hidrojen Florür
HI	: Hidrojen İyodür
Mg(OH) ₂	: Magnezyum Hidroksit
mm	: Milimetre
Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	: Tinkal
nm	: Nanometre
O ₂	: Oksijen
S	: Kükürt
s	: Saniye
Sb ₂ O ₃	: Antimon Tri Oksit
SbCl ₃	: Antimon Triklorür

KISALTMALAR

AO	: Antimon Oksit
ASTM	: American Society for Testing and Materials
ATH	: Alüminyum Hidroksit
BA	: Borik Asit
BR	: Polibütadien Kauçuk
CF	: Conductive Furnace
CIIR	: Klorobütil Kauçuk
CM	: Kompresyon Kalıplama
CTI	: Atlama Endeksi
d	: Numunenin yoğunluğu
DIN	: Deutch Industrie Normen (Alman Endüstri Normları)
DPG	: Difenil Guanidin
EPC	: Proses Kanal Siyahı
EPDM	: Etilenpropilen Kauçuk
EVA	: Etilen Vinil Asetat Kopolimer
FEF	: Fast Extruding Furnace
FF	: Fine Furnace
FT	: İnce Isı Siyahı
FTIR	: Fourier Transformed Infrared
GPF	: General Purpose Furnace
HAF	: High Abrasion Furnace
HMF	: High Modulus Furnace
IIR	: Butil Kauçuk
IM	: Enjeksiyon Kalıplama
IR	: Sentetik Poliisopren
ISAF	: Intermediate Super Abrasion Furnace
ISO	: International Organization for Standardization
L	: Yanma kısmının uzunluğu
LCM	: Sıvı Vulkanizasyon Metodu
LOI	: Kritik Oksijen İndeksi
M1	: Havadaki test öncesi numunenin ağırlığı

M2	: Havadaki test sonrası numunenin ağırlığı
MBT	: Merkaptobenzotiyazol
MH	: Maksimum viskozite
ML	: Minimum viskozite
MPa	: Mega Pascal
MPC	: Orta Proses Kanal Siyahı
MT	: Orta Isı Siyahı
NBR	: Nitril Kauçuk
NIST	: National Institute of Standards and Technology
NR	: Tabii Kauçuk
Ph	: Asitlik veya Bazlık Derecesi
PP	: Polipropilen
Rh	: Karışımın pişme hızı
SAF	: Super Abrasion Furnace
SBR	: Stiren Bütadien Kauçuk
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SRF	: Semi Reinforcing Furnace
t	: Süre
T	: Tinkal
t1	: Alevli yanma süresi
t90:	: % 90'lık pişme
Tg	: Camı geçiş sıcaklığı
TM	: Transfer Kalıplama
tRh	: Karışımın pişme süresi
TS	: Türk Standardı
ts2	: Pişme başlangıç zamanı
UHF	: Ultra Yüksek Frekans Alanları
UL 94	: Alev Geciktirme Standardı
UV	: Ultraviyole
V	: Yanma hızı
ZnB	: Çinko Borat
ΔV	: Aşınma

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Kauçuk aslında bir ağaç adıdır. Bu ağacın kendisinden ve özsuyu olan lâteksinden elde edilen maddeler endüstride kullanım sahası bulmuştur. Son yıllarda tabii kauçuğun yanı sıra sentetik kauçuğun da üretilmesi ile pek çok kauçuk türü ortaya çıkmıştır. Kauçuğun en önemli özelliği yüksek bir elastisiteye sahip olması yani yeniden eski haline dönebilen bir uzayabilirliğinin olmasıdır. Kauçuk işleme endüstrisinin gelişmesinin ve hemen her sektörde kullanılmasının temelinde de bu vardır.

Kauçuk esaslı malzemeler, fiziksel, kimyasal ve teknolojik özellikleriyle artık günümüzün vazgeçilmez bir mühendislik malzemesi olmuştur. Kauçuk esaslı malzemeler olan elastomerler başta otomotiv sanayi olmak üzere tekstil, gıda, hayvancılık, armatür, inşaat vb. gibi pek çok sektörde geniş kullanım alanına sahip olması nedeniyle günümüzde sanayide kullanılan önemli hammaddeler arasındadır (Soyubol, 2006).

Kauçuklar çapraz bağlanmamış; ama çapraz bağlanabilme özelliğine sahip yani vulkanize olabilen polimerlerdir. Elastomerlerin ya da en bilinen adıyla kauçukların farklı bir yapısının elde edilmesi vulkanizasyon ile sağlanır. Vulkanizasyon modern endüstrinin en önemli teknolojilerinden biridir. Vulkanizasyon prosesinin temeli, polimer moleküllerinin çapraz bağlı ağ yapısına dönüşümü ve kauçuk makro moleküllerini birleştiren kimyasal bağlar ya da köprüler kurulmasını sağlamaktır. Çapraz bağ oluşumu kauçuğun elastomerik özelliklerinin oluşumunun başlıca koşullarından biridir. Bir elastomerin en önemli özelliği sıkıştırma ya da gerilme işlemlerinden sonra eski formunu geri kazanabilmesidir (Öztürk, 2008).

Plastik maddelerin günlük hayatta artan oranlarda kullanılması, bu malzemelerin alev almalarının geciktirilmesi işleminin önemini de arttırmıştır. Plastik, tekrar eden organik moleküllerin (monomerlerin) birleşmesi ile oluşan yüksek moleküler ağırlıklı bir malzemedir. Yapıları itibari ile oksijenli ortamlarda yeterli ısı ile karşılaştıklarında kolaylıkla tutuşabilirler. Plastiklerin yanma eğilimlerinden dolayı, bu malzemelerin yanma sorunlarını minimize etmek için bir hayli çaba gösterilmektedir. Bu yüzden alev geciktiriciler söz konusu polimerler için önemli bir gereklilik haline gelmiştir. Bu çabalardan biri plastiğin yanma özelliğini ölçmek ve sınıflandırmak için test metodu geliştirmek, diğeri bu malzemelerin yanmasını engellemek için yanma dayanımı sağlayan kimyasallar ilave etmektir (Yavuz, 2007).

Genelde alev geciktiricilerden iki görev istenir. Öncelikle alev geciktirme etkisine sahip olmak ve ilave edildiği malzemelerin genel özelliklerine zarar vermemesi istenir. Yangınlarda can ve mal kaybını azaltmak için plastik, kâğıt, tekstil, ağaç ürünleri, inşaat malzemeleri vs. içine yanmayı önleyici/geciktirici ve dumanı bastırıcı mineral katkı maddeleri ilavesi günümüzde sürekli artmaktadır (Kaya ve Oz 1999).

Yanmayı geciktirici kimyasal maddeler malzemeyi tamamen yanmaz bir duruma getiremez. Bu maddelerin etkisi tutuşmayı güçleştirmek ve yanma başladıktan sonra ateşin yayılmasını geciktirmektedir.

Birçok alev geciktirici katkı maddesi vardır. Günümüzde bu amaçla halojen bileşikleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak korozyif olması, yanma ürünlerinin ve dumanının zehirli olması halojen içermeyen alev geciktiricilerin önemini arttırmıştır. Halojen içermeyen çinko borat, alüminyum hidroksit, borik asit, tinkal ve magnezyum hidroksit gibi alev geciktiriciler önem kazanmaktadır (Bayça vd, 2006; Yavuz, 2007).

Ülkemiz bor madeni cevherleri açısından çok zengin olmakla beraber maalesef bu zenginliği yeterince kullanamamaktadır. Mevcut alev geciktirici katkı malzemelerine alternatif olabilecek bor bileşiklerinin kullanımının artması ülke ekonomisini olumlu etkileyeceği düşünülmektedir.

Bu çalışmada, alüminyum hidroksit (ATH) gibi yaygın kullanılan alev geciktirici yanında, çinko borat (ZnB), borik asit (BA) ve tinkal (T) gibi borlu bileşiklerin ilavesiyle hazırlanan kauçuk karışımlarının mekanik (ekme, sertlik, aşınma), fiziksel (yoğunluk) ve yanma testi sonucunda borlu bileşiklerin yangın geliştirme özelliğine etkisi incelenmiştir.

BÖLÜM 2

KAUÇUKLAR

2.1. KAUÇUK VE LASTİK KAVRAMLARI

Kauçuk, elastomer malzeme üretiminde kullanılan hammaddedir. Lastik kavramı ise elastomer ile eş anlamlıdır. Kauçuklar, çapraz bağlanmamış ama çapraz bağlanabilme özelliğine sahip, vulkanize olabilen polimerleridir. Yüksek sıcaklıkta ve deforme edici kuvvetlerin etkisi altında koyu-sıvımsı akış gösterirler. Böylelikle uygun şartlar altında şekillendirilebilirler. Vulkanizasyon, kauçuğun daha fazla plastik halden, daha fazla elastik hale getirilerek, elastomer (lastik) haline dönüştürülmesi işlemidir.

2.2. KAUÇUK TÜRLERİ

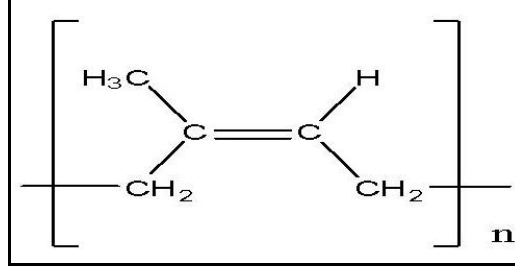
Kauçuk türleri; tabii, stiren bütadien, etilen/propilen, butly, ve chlorobutly, sentetik poliisopren, nitril ve poliakrilat, neopren ve hypalon, polisülfid, silikon, florokarbon, uretan, lateks, rejenere'dir.

Termoplastik elastomerler, polivinil karbür, polietilen esnektir kuvvetlidir, hava ve su geçirmez, katkılarla özellikleri kolayca değiştirilebilir. Kolay işlenir, kolay vulkanize edilir, vulkanize olmuş kauçuğun mekanik özellikleri çok daha yüksektir ve genel olarak maliyeti düşüktür (Anonim, 1989).

2.2.1. Tabii Kauçuk (NR)

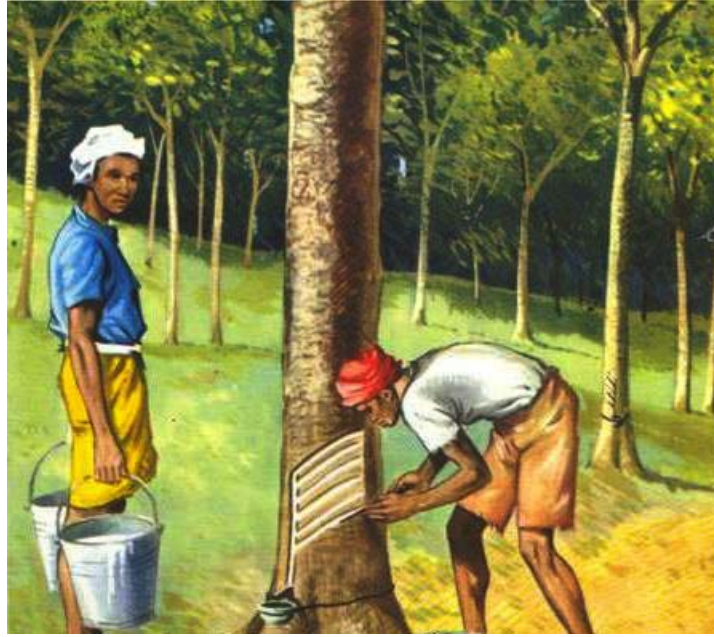
Ticari amaçlı tabii kauçuk üretiminin çoğu hevea brasillensis ağacından elde edilir. Bu türün yetişme sahası tropikal bölgelerin bol yağış alan yerleridir. Dünya

üretimini çoğu Asya kıtasından temin edilir. Doğal kauçuğun yapısı Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Doğal kauçuğun yapısı (Öztürk, 2008).

Kauçuk ağacının kabuğundaki süt beyazı sıvıya lâteks adı verilir. Toplanan taze lâteksin % 30- % 40 kısmı kuru kauçuk olur. Ağaca kanal açılır, kaba toplanan lâteks fabrikalara götürülüp konsantre edilir (Şekil 2.2). Bu arada lâtekse gerekli koruyucular ilave edilir.



Şekil 2.2. Lâteks (kauçuk sütü)’nün kauçuk ağacından elde edilmesi.

Lâteks olduğu gibi veya konsantre olarak kullanılır. Konsantrasyonda santrifüj, buharlaştırma gibi işlemler uygulanır. Konsantre lâtekste, % 60 kauçuk, % 2,5 diğer, % 37,5 su (amonyak dâhil) bulunur. Diğer diye bahsedilen kauçuk harici maddeler

lâteksin kalitesini ve özelliklerini belirler. Lâteksin sıfırın altında donduğu göze alınmalıdır (Anonim, 1989).

2.2.1.1. Tabii Kauçuk Kullanım Alanları

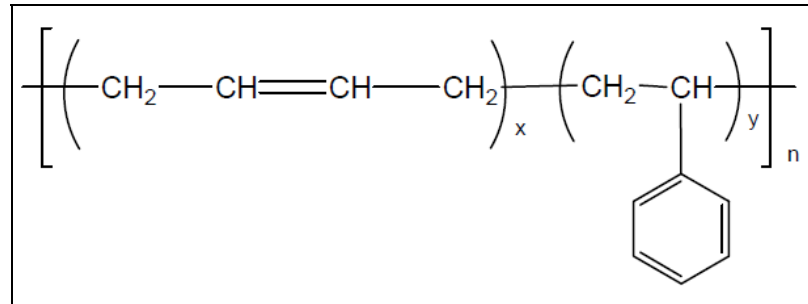
Lâteks sünger üretiminde, daldırma ile yapılan işlemlerde, tel lastik üretiminde, kalıplı lâteks imalatında, su geçirmezlik işlerinde, yapıştırıcılarda, halı tabanlarında kullanılır (Çizelge 2.1) (Anonim, 1989).

Çizelge 2.1. Tabii kauçuğun kullanım alanları (Anonim, 1989).

Oto Lastiği	% 68
Mekanik İşler	% 13,5
Lâteks Mamulleri	% 9,5
Ayakkabı	% 5,5
Yapıştırıcı	% 1,0
Diğer	% 2,5
Toplam	% 100

2.2.2. Stiren Bütadien Kauçuklar (SBR)

Dünyada en çok kullanılan sentetik kauçuk cinsidir. 1920’li yıllarda Nazi Almanya’sında geliştirilmiştir. Stiren bütadien polimerizasyonu ile üretilmektedir. Stiren bütadien kauçuğunun yapısı Şekil 2.3’de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Stiren bütadien kauçuğunun yapısı (Öztürk, 2008).

Karışımı kolaydır ve tabii kauçuğa göre kısadır. Ekstrüdelede çekimi rahattır. Sıcak tipler fiziki özellikler bakımından daha zayıf olmakla beraber daha çabuk ve rahat işlenir. Daha fazla dolgu alırlar (Anonim, 1989).

SBR kauçuklara genellikle 1,5–2,0 phr (part per hundred rubber) kükürt ve tabii kauçuktan daha fazla hızlandırıcı konur. Neticede aşınması ve çatlama başlama mukavemeti tabii kauçuktan iyidir. Isı mukavemetleri ve yaşlanma kaliteleri de kayda değer (Anonim, 1989).

SBR kauçuğun yegâne zorluğu çığ yapışkanlığının olmamasıdır. Sanayide en çok otomotiv lastiklerde, dolgu tekerleklerde, ayakkabı tabanı ve değişik kalıplı imalatta kullanılır.

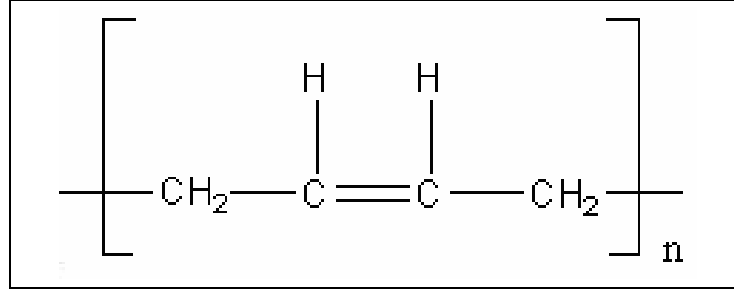
2.2.3. Polibütadien Kauçuk – PBR (CBR)

1930’larda üretildiği halde lastik sanayine 1960’larda girdi. Aşınma mukavemeti, esneme çatlama, mukavemet ve düşük hararete esneme özelliğinin iyi olması tercih sebebidir. Aynı şartlarda SBR ile kıyaslandığında ezmesi daha zor, makineye sarması zayıf ve ekstrüdelede çekimi kabadır. Ezme ile yumuşaması pek değişmez (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.2. 10 dakika 150 °C’de ezme işlemine göre yumuşaması (Anonim, 1989).

ML4 – 100 °C	CBR	SBR	Tabii
Başlangıç	40	54	90
Son	38	45	53

Tabii kauçukla ve SBR ile karıştırılarak kullanılabilir. Aşınma ve çatlama mukavemeti gibi özellikleri dolayısıyla otomotiv sanayinde kullanılmaktadır. Oto lastiği dışında aşınma ve düşük ısıya mukavemeti yönlerinden tercih ediliyor. Neoprenin bazı durumlarda çalışmasını kolaylaştırıyor. Konveyör kayışlarında kesilme, yırtılma ve aşınma mukavemeti yönünden tercih ediliyor. (Vahapoğlu, 2006). Polibütadien kauçuğunun yapısı Şekil 2,4’de gösterilmiştir.



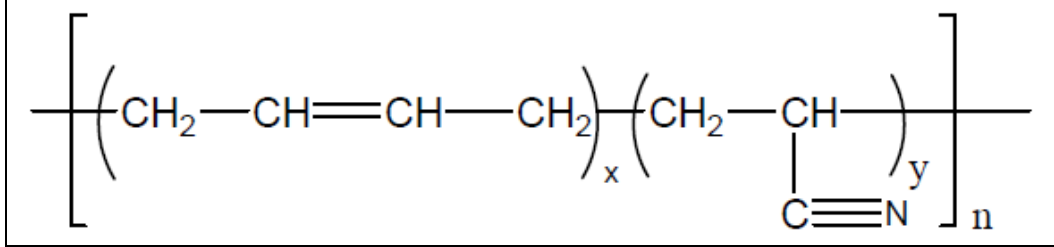
Şekil 2.4. Polibutadien kauçuğunun yapısı (Öztürk, 2008).

2.2.4. Nitril Kauçuk (NBR)

Nitril kauçuk butadien ve akrilonitril monomerlerinin kopolimerizasyonu ile elde edilir. Nitril grubu polar özellik verir, bundan dolayı yağlara, solventlere dayanımı çok iyidir. NBR, akrilik nitril oranına ve Mooney viskozitesine göre sınıflandırılır. Ayrıca 3. monomerin metakrilik asit veya akrilik olduğu nitril kauçuklar vardır. Özellikle aşınma dayanımı çok iyidir. Yine aynı şekilde NBR hamuruna, polivinil klorür (PVC) ilavesi ile çok iyi ozon dayanımı özellikleri elde edilebilir. NBR camısı geçiş sıcaklığı (Tg), akrilik nitril oranına bağlı olarak, düşük oranlarda (% 18) – 40 °C'den, yüksek oranlarda pozitif değerlere kadar değişebilmektedir. Karışım hazırlanırken önemli oranda ısı ortaya çıktığından, mümkün olan en düşük sıcaklıklarda çalışmak gerekir. Ayrıca kükürdün NBR içinde çözünürlüğü yavaş ve dağılımı zor olduğundan, kükürdün karışım hazırlamada ilk başta konulması tavsiye edilir (Anonim, 1989).

NBR, SBR ile aynı şekilde vulkanize olur. Fakat çözünürlüğünün kötü olmasından dolayı kullanılan kükürt oranı daha azdır. NBR, SBR gibi amorf yapıda elastomer olduğundan, iyi mekanik özellikler elde etmek için takviye edilmeleri gerekir. Akrilik nitril oranına bağlı olarak, yağa, solvente, grese dayanımı artar. Fakat diğer taraftan, nitril kauçuğun soğuğa dayanımı artan akrilik oranı ile azalmaktadır. Kauçuk karışımına plastifiyan olarak ester ilave edildiğinde, soğuğa dayanım özelliklerinde önemli iyileşmeler görülmüştür. Nitril kauçuğun ısıya dayanımı iyidir. Ozona dayanımı kötüdür, bu yüzden PVC ilavesi yapılır. NBR, polar olmayan kauçuklara göre önemli oranda yüksek elektrik özelliği gösterir. Bu yüzden elektrik izolasyon malzemesi olarak kullanılmaktadır. NBR, conta, hortum, taşıyıcı bant, fren

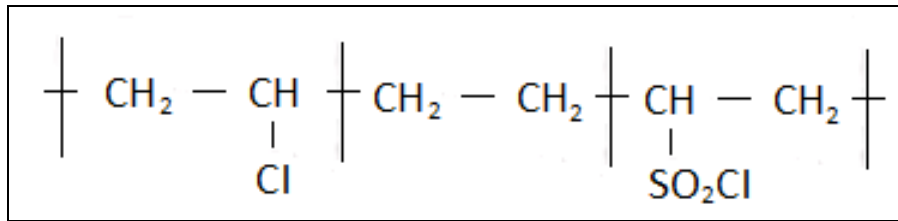
balatası imalatında, mil, silindir ve kazan kaplamalarında kullanılmaktadır. Nitril kauçuğunun yapısı Şekil 2.5’de gösterilmiştir (Vahapoğlu, 2006; Öztürk, 2008).



Şekil 2.5. Nitril kauçuğunun yapısı (Öztürk, 2008).

2.2.5. Klorosülfone Polietilen (CSM)

Klor ve kükürt dioksit ortamında 70-75 °C sıcaklıkta polietilenin klorlanması ile elde edilir. Ticari olarak % 25- 43 arası klor, % 0,8 - 1,5 arası kükürt içerir. % 25 klor içeren tipler ısıya dayanıklı, % 35 klor içeren tipler aleve dayanıklı ürünlerde kullanılır. Oksijen, hava ve nem gibi hava koşullarına mükemmel dayanıklılık gösterir. Yüksek ve düşük ısı özellikleri iyidir. Kimyasallara dayanıklıdır. İyi elektrik özellikleri verir. İyi aşınma değerleri verir. Yanmaya karşı dirençlidir. Konveyör kayışları, kimyasal madde içeren tank kaplamaları, kablo imalatı, tank kaplama, sanayi hortum imalatı ve otomotiv parçaları kullanım alanları içerisinde (Anonim, 1989; Soyubol, 2006). Klorosülfone polietilen kauçuğunun yapısı Şekil 2.6’da gösterilmiştir.

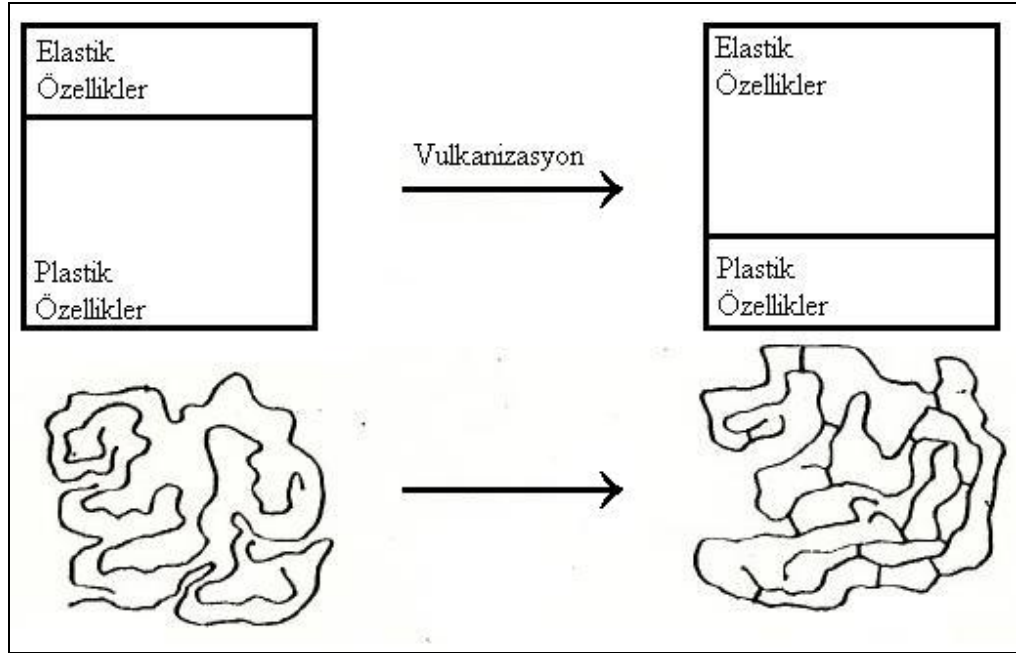


Şekil 2.6. Klorosülfone polietilen kauçuğunun yapısı (Erkek, 2007).

2.3. ELASTİK VE PLASTİK ÖZELLİKLERİ

Kauçuğun kimyasal yapı değişikliğine uğrayarak (çapraz bağlanma reaksiyonu) ve geri dönüşümsüz olarak elastik özelliklere sahip bir duruma gelmesi veya getirilmesi işlemine vulkanizasyon denir.

Kauçuğun vulkanizasyon sonucu kimyasal yapı değişikliğine uğrayarak ve geri dönüşümsüz olarak elastik özelliklere sahip duruma gelmesi Şekil 2.7’de gösterilmiştir (Anonim, 1989).



Şekil 2.7. Vulkanizasyon sonucu elastik ve plastik özelliklerin değişimi (Anonim, 1989).

Vulkanizasyon için;

Vulkanize olabilir bir kauçuk, kauçuk karışımı (karışım), sıcaklık, basınç ve zaman gereklidir.

Kauçuk karışımı, istenen özelliklere göre ayarlanmış, kauçuk ve diğer ham maddeler ile katkı maddelerinden oluşan, vulkanize edilebilen bir karışımdır. Maksada uygun olarak seçilmiş ve birbirleriyle oransal olarak ayarlanmış bu maddeler topluluğu

“Reçete veya Formül” olarak adlandırılır (Çizelge 2.3). Kauçuk teknolojisinde oranlar alışılmış olarak ana hammadde olan polimer ağırlıkça 100 birim (mesela kg) esas alınarak ayarlanır (Anonim, 1989).

Çizelge 2.3’de örnek olarak gösterilen formül her kauçuk karışımında tüm bu maddelerin kullanılması anlamına gelmez. Ama her karışımın müşterek özelliği en az bir kauçuk çeşidinden ve bir vulkanizasyon sisteminden oluşmasıdır. Zira bunlar olmadan elastik özellikler temin edilemez. Kauçuk karışımlarının çok büyük bir çoğunluğunda da dolgu maddesi ve proses yağı bulunur. Kauçuk, dolgu maddesi ve proses yağı bir karışımın iskeletini oluşturur.

Çizelge 2.3. Karışım reçetesi (Formül) (Anonim, 1989).

Ham Madde Adı	Ham Madde Ağırlığı (Kg)
Polimer (kauçuk)	100
Dolgu maddesi	50
Proses yağı	20
Aktivatör (çinkooksit)	5
Aktivatör (stearik asit)	1
Hızlandırıcı	0,6
Pişirici (kükürt)	2
Geciktirici	0,5
Antioksidant	0,5
Antiozonant	0,5
Dispergatör	3
Sair katkı maddeleri (boya, pişirici, koku verici, kaydırıcı...)	Kalan

Kauçuk teknolojisinde prosesi yani işlemler dizisini üç safhada toplamak mümkündür.

- a) Karışımın hazırlanması
- b) Ön şekillendirme ve konfeksiyon
- c) Vulkanizasyon

Ayrıca çapak alma, boyama, kontrol ve diğer işlemler de “müteakip işlemler” faslında ayrı bir safha olarak değerlendirilebilir.

Üretim safhaları ve bunlarla ilgili başlıca makineler Çizelge 2.4’de gösterilmektedir.

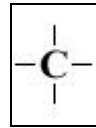
Çizelge 2.4. Üretim safhaları ve bunlarla ilgili başlıca makineler (Anonim, 1989).

Üretim Safhaları (Proses)	Kullanılan Makineler
a) Karışımın Hazırlanması	Vals, Banbury (dâhili karıştırıcılar)
b) Ön şekillendirme ve Konfeksiyon	Vals, Kalander, Ekstrüder, Konfeksiyon makineleri
c) Vulkanizasyon	Pres, Otoklav, Sürekli vulkanizasyon tesisleri

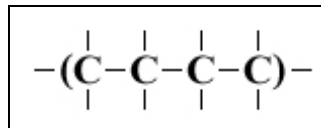
2.3.1. Çapraz Bağlama

Plastik haldeki kauçuk hamurun tatbik edilen bir enerji ile elastik hale dönüşüm işlemine çapraz bağlanma denir.

Kauçuk, katkı maddeleri karıştırıldığı zaman elastik haldedir. Isıtılır veya bir dış etkene maruz bırakılırsa deforme olur veya bulunduğu kabın şeklini alır. Bir polimeri bir ip parçası gibi görelim. Bu ip parçasının her bir noktasında karbon atomları oturmuş olsun (Şekil 2.8). Kauçuk Şekil 2.9’da gösterdiğimiz model ipin binlercesi milyonlarcasının bir arada bulunduğu bir yapıya sahiptir (Anonim, 1989).



Şekil 2.8. Karbon atomu.



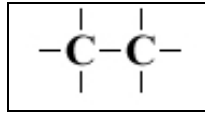
Şekil 2.9. Polimer.

Bu yapı dolgu taneciği üzerinde düğümlenerek birbirine dolanır daha bir dirençli olur, (green streetgh – çığlık kuvveti) bu durumda hamur çığdır ve plastiktir. Kauçuk hamuru ısıtılırsa ya da bir enerji yüküne maruz kalırsa birçok yönlü köprülerle polimerle birbirine bağlanır. Hamur plastik halden elastik hale döner. Yani dışarıdan bir dış kuvvet ile deforme olsa bile ona daha çok direnç gösterir. Hem bu direnç ortadan kalkınca eski haline geri dönmeye çalışır.

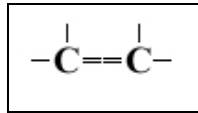
2.4. VULKANİZASYON REAKSİYON MEKANİZMASI

Vulkanizasyon bir çapraz bağlama işlemidir. Polimerin karbon atomları arasındaki çapraz bağ köprüleri, vulkanizasyonda kükürt ile sağlanmaktadır. Ancak bu bağların, köprülerin kurulması içinde köprünün uçlarının bağlanacağı uygun yerlerin var olması gerekir.

Karbon atomunun (C) uzayda 4 kolu vardır. Polimerik yapıda bu 4 kolun en az ikisine komşu C atomları, kalanlara başka atomlar bağlıdır. Bazı polimerlerde son iki koldan biriside diğer iki koldan biri ile beraber komşu C atomuna bağlı olmalıdır. C– atomları tek kollu bağa doymuş (Şekil 2.10), çift kollu bağada doymamışlık (Şekil 2.11) adı verilir (Anonim, 1989).

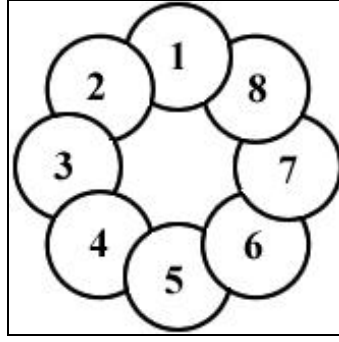


Şekil 2.10. Doymuş C atom bağları.



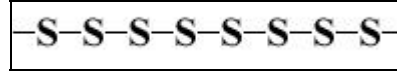
Şekil 2.11. Doymamış C atom bağları.

Vulkanizasyon reaksiyonu işte bu çift kollu yani doymamış C– atom bağları üzerinden cereyan eder. Köprübaşları bu C– atomlarıdır (Sx). Kükürt atomunun sembolü S'dir. Kristalinde Şekil 2.12'de görüldüğü gibi 8 adet kükürt atomu bulunur.



Şekil 2.12. Kükürt kristali (Anonim, 1989).

8 tane S- atomu birbirlerine belli bir enerji ile bağlıdır. Bu enerjinin üzerine bir etki ile bağ kırılabilir. O zaman Şekil 2.13'deki gibi kristal açılmış bir kolyeyi andırır.



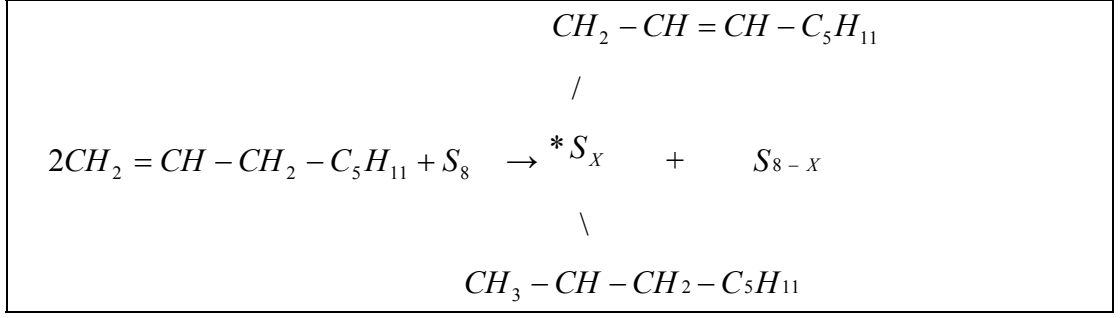
Şekil 2.13. Kükürt kristalinin açılmış hali.

Atomlar arası bağların enerji seviyelerinin karşılaştırılması Çizelge 2.5'de gösterilmiştir.

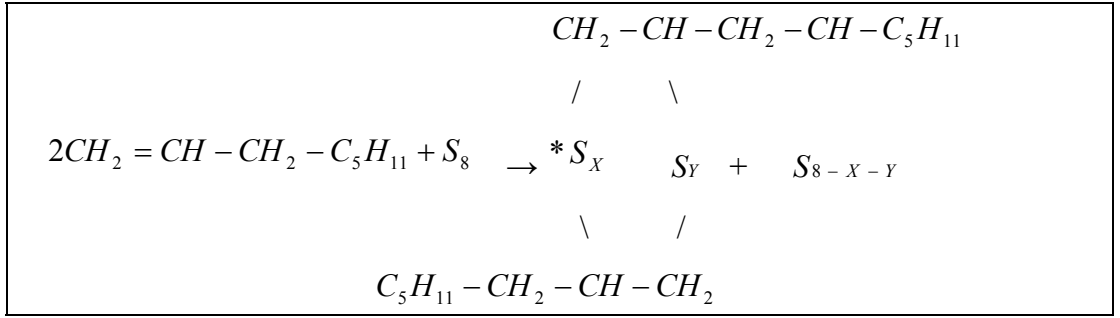
Çizelge 2.5. Atomlar arası bağların enerji seviyelerinin karşılaştırılması (Anonim, 1989).

Bağ Tipi	Bağ Enerjisi
- C - SX - C -	< 64
- C - S - S - C -	64
- C - S - C -	68
- C - C -	64

Vulkanizasyon mekanizması, kolye açılınca S aktif hale gelir. Uçları açık ve aktif S atomları doymamış C- atom bağlarına saldırıp onların bağlarını kırarak derecede enerjiye sahiptirler.



Şekil 2.14. Tek çapraz bağ yapılı vulkanizasyon mekanizması (Erkek, 2007).



Şekil 2.15. Komşu çapraz bağ yapılı vulkanizasyon mekanizması (Erkek, 2007).

Kırılan doymamışlık bağında bozulan C- atomuna bağlanır (Şekil 2.14). Diğer aktif olan -S- başka veya komşu polimerdeki başka bir uygun -C- bağlanırsa köprü kurulur (Şekil 2.15). Köprüdeki -S- atom sayısı (1) den çok fazla olabilir (S_x) (Anonim, 1989; Erkek, 2007).

2.4.1. Kükürt Vulkanizasyonu

Kükürt, ilk defa tabii kauçuk vulkanizasyonunda kullanılmıştır. Vulkanizasyon, 100 phr polimerin 8 phr kükürt ile karıştırılarak 5 saatte 140 °C'de pişirilmesi ile oluşmuştur. Daha sonraları metal oksit (5 phr çinko asit) Fatty asit ve organik hızlandırıcılar (0,5 – 2 phr) ilave edilerek modern pişirme sistemleri oluşmuştur. Bu ilaveler pişim sürelerini 2 – 5 dakikalara indirmiştir. Serbest kükürt 2 – 3 phr azaltmak fiziksel ve performans özelliklerinde iyileştirme sağlar (Anonim, 1989).

Pişirme sistemi (hızlandırıcı + kükürt) Çizelge 2.6'daki elastomerler için uygundur.

Çizelge 2.6. Pişirme sistemi uygun olan elastomer tipleri (Anonim, 1989).

Genel Amaç	Özel Amaç
- Tabii Kauçuk (NR)	- Nitril Kauçuk (NBR)
- Sentetik Poliisopren (IR)	- Butil Kauçuk (IIR)
- Polibütadien Kauçuk (BR)	- Klorobütül Kauçuk (CIIR)
- Stiren Bütadien Kauçuk (SBR)	- Etilenpropilen Kauçuk (EPDM)

Vulkanizasyon için basit reçete;

Çinko oksit	2 – 10 phr
Stearic asit	1 – 4 phr
Kükürt	0,5 – 4 phr
Accelator	0,5 – 10 phr

2.4.1.1. Vulkanizasyonda Kullanılan Kükürdün Özellikleri

Vulkanizasyonda kullanılan kükürt aşağıda belirtilen özelliklere sahip olmalıdır (Anonim, 1989).

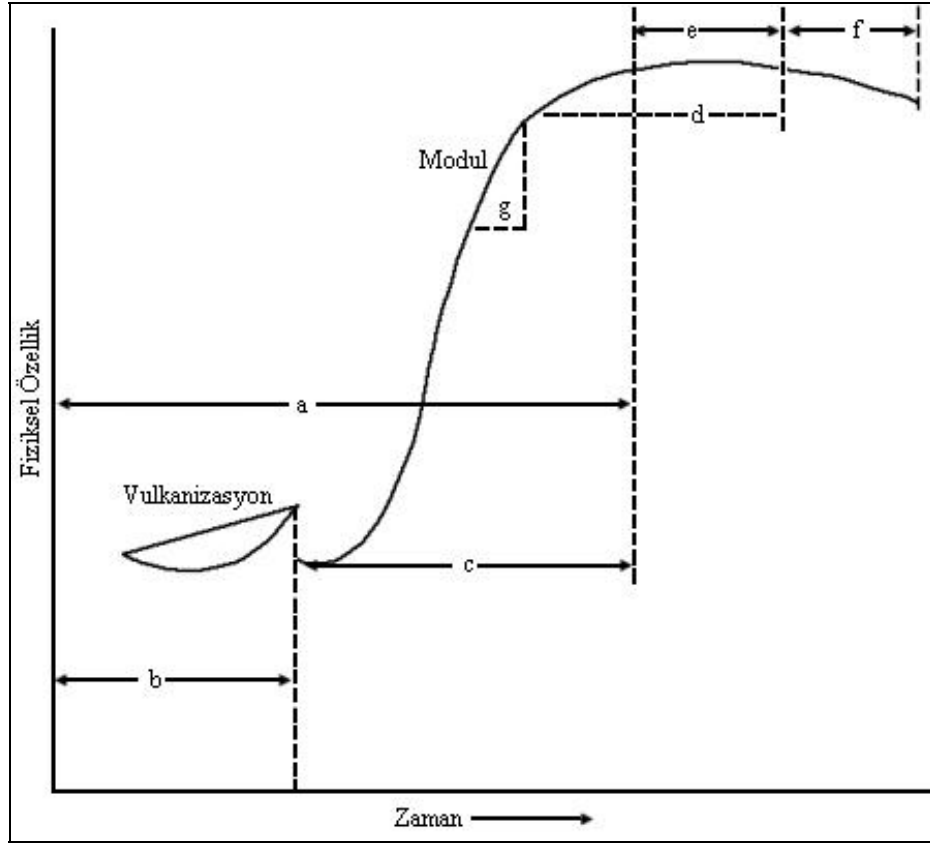
- % 99,5 saflıkta olmalıdır.
- Maksimum % 0,5 kül ihtiva etmelidir.
- Asidik maddeler taşıyamamalıdır.
- Belirli bir tane iriliğinde olmalıdır.

NR ve SBR de kolayca oda sıcaklığında çözünür fakat NBR ve CBR de daha az çözünür. Yüksek ısıda kükürdün kauçuk içinde çözünürlüğü artar. Fakat fazla çözünen kükürt hamurun soğuyup oda sıcaklığına gelmesi durumunda kauçuğun o dereceye kadar taşıyabileceği kükürdün fazlasını kusar. Dinlendirilmiş hamurda görülen beyazlanma (blooming) bundan ileri gelmektedir. Blooming hamurun birbirine yapışmasını önler, bunu gidermek için çözünmez kükürt (karbon sülfürde % 65 – 95 çözünmeyen) kükürt çeşidi kullanılır. Piyasada çiçek kükürt veya yağlı olan insoluble sülfür olarak bilinir. Çözünmez kükürtte zamanla ve yüksek ısı ile

normal kükürde (rubber maker sülfür) döner. Organik hızlandırıcılar yalnız pişim zamanını azaltırlar, aynı zamanda hamurun fiziksel özelliklerini de artırırlar. Çünkü az ısınma kauçukta daha az degradesyona ve oksidasyona sebep olur (Anonim, 1989).

2.5. PİŞME ZAMANI ETKİSİ

Optimum pişme en iyi fiziksel özellikler dengesini veren pişme zamanıdır. Vulkanizasyon değişkenleri Şekil 2.16'da gösterilmiştir (Anonim, 1989).

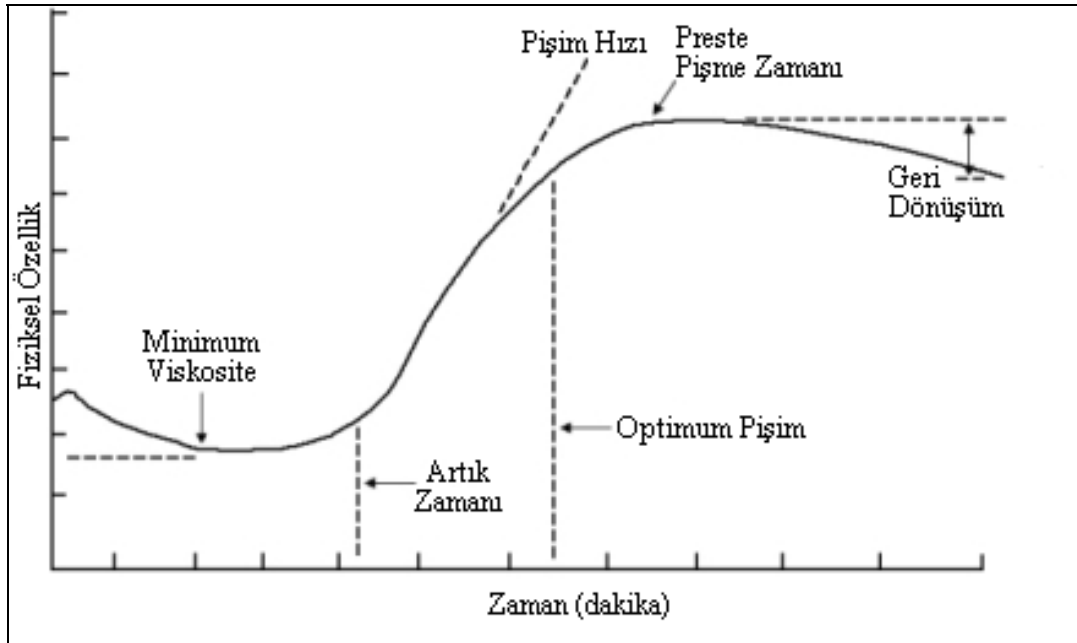


Şekil 2.16. Vulkanizasyon değişkenleri (Anonim, 1989).

- Pişme Zamanı; Optimum pişmeye ulaşmak için gerekli zamandır.
- Scroch (Pişmeye Başlama Zamanı); Isıtma zamanı başlangıç ile pişme başlangıcı arasındaki zamandır.
- Vulkanizasyon Zamanı; Pişme başlangıcı ile optimum pişme arasındaki zamandır.

- d) Optimum Pişme; Genellikle maksimum kopma mukavemetinin % 90'ına ulaşmak için gereklidir.
- e) Plato Etkisi; Pek çok gerilme – esneme eğri seviyesinin maksimuma yaklaşması ve gerilmenin (veya esnemenin) bir zaman aralığında sabit kalmasıdır.
- f) Geri Dönüş; Özellikle kükürtle pişirilen yüksek doymamış elastomerlerde ısıtma ve vulkanizasyonun optimum pişmeye ulaşmak için gerekenden daha fazla yapılmasıdır ve özellikle gerilim değerinin düşmesine neden olur.
- g) Pişme Hızı; Vulkanizasyon eğrileri genellikle, yavaş bir reaksiyon periyodunu takip eden hızlı bir reaksiyon sürecini ve sonradan azar azar yavaşlayan bir reaksiyon periyodunu gösterirler.

Pişme hızı, hızlı reaksiyon periyodu sırasındaki vulkanizasyon eğrisinin eğimi olarak kabul edilmiştir. Pişme eğrisi Şekil 2.17’de gösterilmiştir.

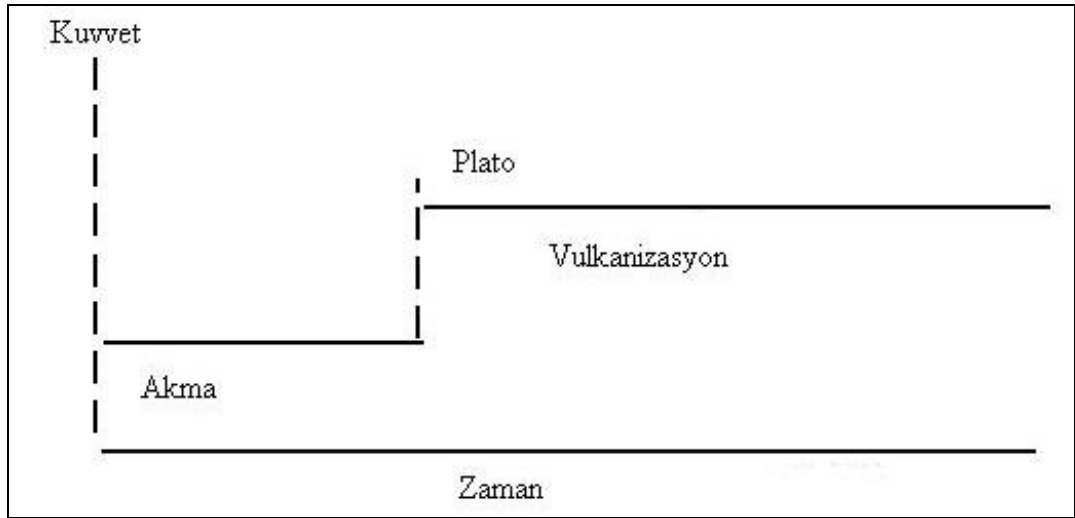


Şekil 2.17. Pişme eğrisi (Anonim, 1989).

2.6. HIZLANDIRICI KARŞILAŞTIRILMASI

İdeal vulkanizasyon eğrisine erişmek için ikili hızlandırıcılar kullanılmalıdır. Tivazol grupları tiuram ile veya asidik hızlandırıcılar bazik hızlandırıcılarla takviye edilerek daha emniyetli ve hızlı reaksiyonlar elde edilebilir (Örnek: 2 - merkaptobenzotiyazol (MBT) - difenil guanidin (DPG)). Tivazol grubundan bir hızlandırıcı MBT bir aminle birleşip sulfanemidi meydana getirir. Sulfanemidin reaksiyon öncesi parçalanması gerekir. Bu süre çalışma emniyetini sağlar. Parçalanmış sulfanemid yerine artık çok hızlı olan tazol + amin kombinasyonu vardır. Böylece eğrinin eğimi dikleşir ve hızlı reaksiyon olur (Sadequl et al, 1998).

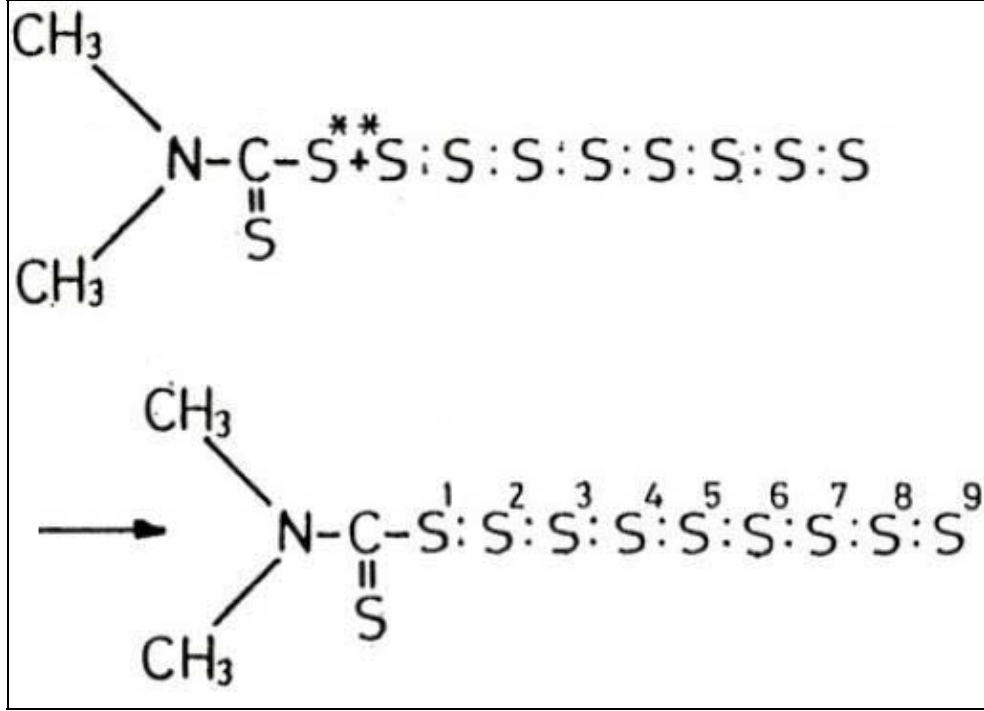
Yanma zamanının uzunluğu kükürt halkalarının daha fazla parçalanmalarını ve sonuçta S- in bir atoma kadar düşmesini sağlar. Meydana gelen köprüler kısalmış olur. Isıya daha dirençli olur. Daha geniş platoya sahiptir, bu durum Şekil 2.18’de gösterilmiştir (Anonim, 1989).



Şekil 2.18. İdeal vulkanizasyon eğrisi (Anonim, 1989).

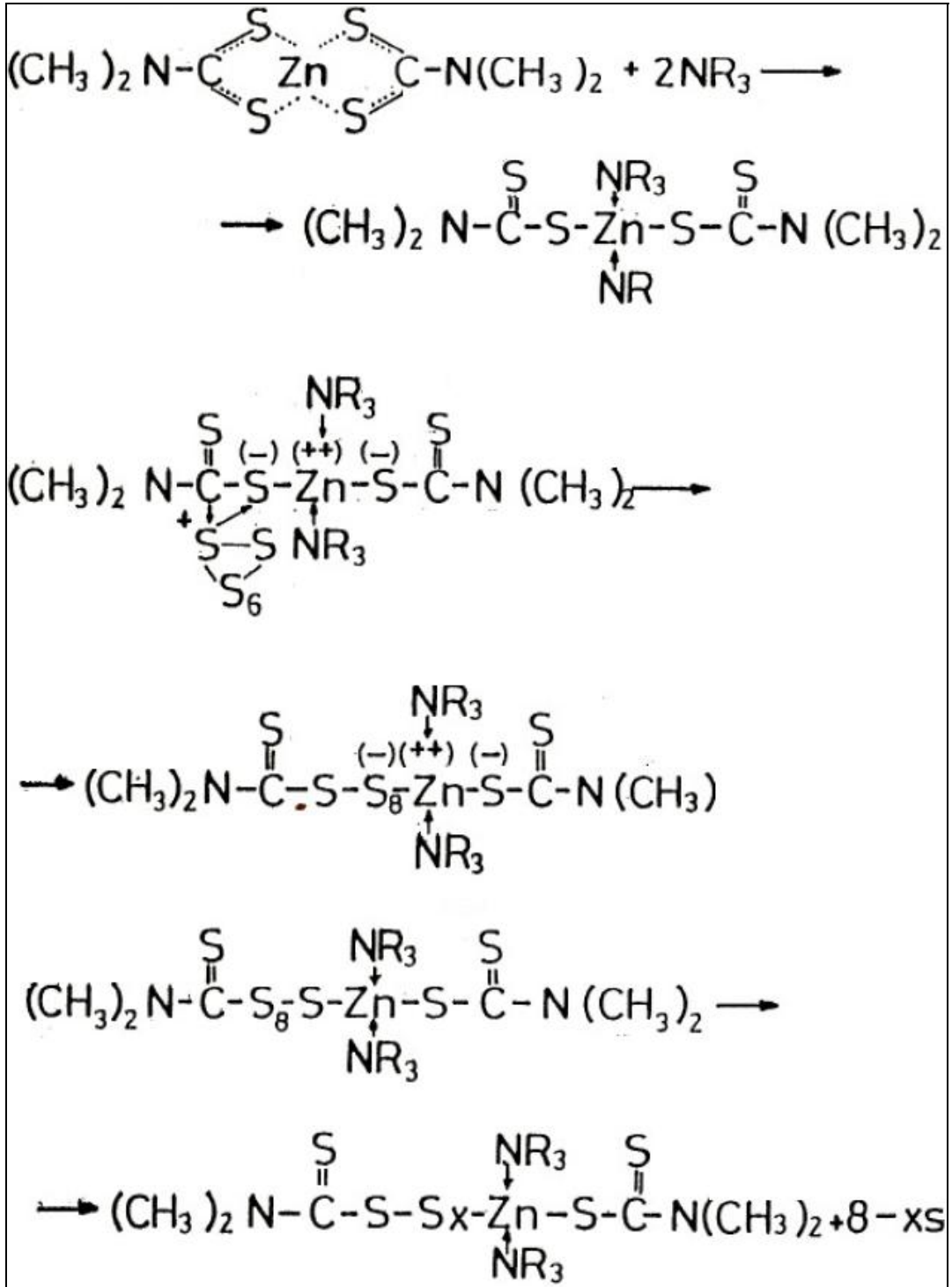
2.6.1. Hızlandırıcıların Vulkanizasyondaki Reaksiyonu

Hızlandırıcı önce aktif kükürtle bağ kurar ve polimerdeki doymamış C- atomuna köprü kurma işlemini çok hızlandırır. Bu reaksiyon Şekil 2.19’da görülmektedir (Anonim, 1989).



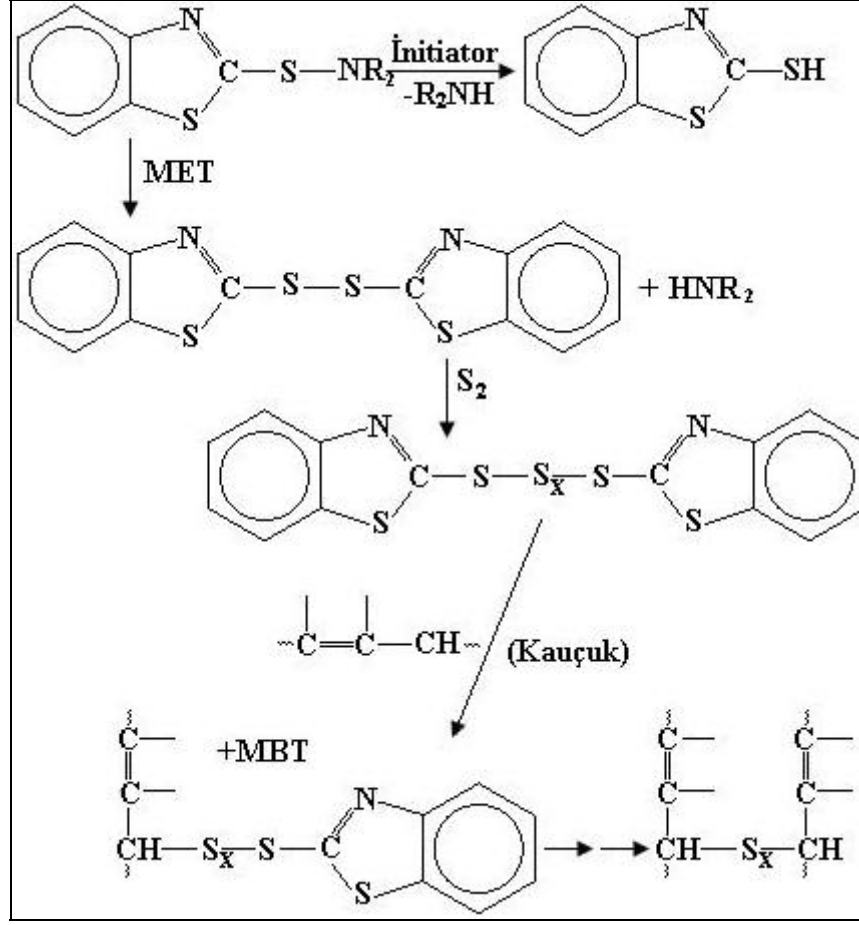
Şekil 2.19. Hızlandırıcı aktif kükürt ile bağ kurması ve polimerdeki doymamış karbon atomuna köprü kurması (Anonim, 1989).

Metal oksit ve yağ asidi ile reaksiyona girince aşağıdaki reaksiyon grubu Şekil 2.20'deki gibi oluşur (Anonim, 1989).



Şekil 2.20. Metal oksit ve yağ asidi ile oluşan reaksiyon (Anonim, 1989).

Vulkanizasyon sistemi Şekil 2.21’de gösterilmiştir (Anonim, 1989).



Şekil 2.21. Vulkanizasyon sistemi (Anonim, 1989).

2.7. İDEAL OLMAYAN VULKANİZASYONLAR

S- halkaları tam olarak parçalanamazlar ve bazen S- polimeri oluşur. Uzun köprüler meydana gelir. Bağlanmamış bu kükürtler veya uzun köprülerin sonradan parçalanmaları ile açığa çıkan S atomları mamulün yüzeyine akıp “kusma” meydana getirirler. Bilhassa NBR de vulkanizasyon sırasında bütün doymamış bağlar açılabilir. Oda sıcaklığında serbest S- atomları görevlerine devam eder. İmalat sonunda sertliği 60 – 65 shore olan bir mamul 6 ay sonra sertliği 75 shore gelebilir (Anonim, 1989).

Bunun sebebi:

Sonradan devam eden bağlanmalar yani vulkanizasyondur.

Bağ ve reaksiyon sonucu hacim kaybı olur. Vulkanizasyon eğrisindeki (a) kısmı pişim zamanını verir. Pratikte bu zaman yerine t_{90} denilen (a)'nın % 90'ını alınır ki bu da optimum pişme zamanıdır.

Vulkanizasyon işlemi optimum pişme zamanında kesilir. Sıcak mamulün kalıptan çıkana kadar ve hatta soğuyana kadar ısınması için bir pay bırakılmış olur.

Ham bir elastomer (kauçuk) vulkanizasyondan sonra şu özellikleri gösterir.

- a) Yapışkanlığın önlenmesi,
- b) Çekme kuvvetinde artma,
- c) Solventlerde çözünmede azalış,
- d) Soğukta akma ve plastiklikte azalma,
- e) Elastiklik artışı,
- f) Temperatur hassasiyetliğinde azalma gösterir.

2.7.1. Hamurun Geç Pişmesine Sebep Olan Faktörler

2.7.1.1. Silisli Dolgu Maddeleri

Asidik olduklarından hızlandırıcıları yutarlar hatta pişmenin tamamlanmamasına sebep olurlar. Bunu gidermek için kullanılan dolgu maddesinin ağırlığının % 2 – 3'ü kadar hamura glikoller ve trietanolamin ilave edilir (Anonim, 1989).

2.7.1.2. Yağlar

Hamurda geç pişmeye sebep olurlar, bunun için hızlandırıcılarla koymak gerekir. Hamurların erken pişmesi, yanması (Scorch) olayı; hamurlar bazen bütün istediğimiz şartlarda olmasına rağmen vulkanizasyonun erken olduğu malın yandığı haller olabilir. Buna scorch denir. Bunu gidermek için hamura geciktirici kimyasalların ilave edilmesi gerekir (Anonim, 1989).

İki prensipte geciktiriciler vardır.

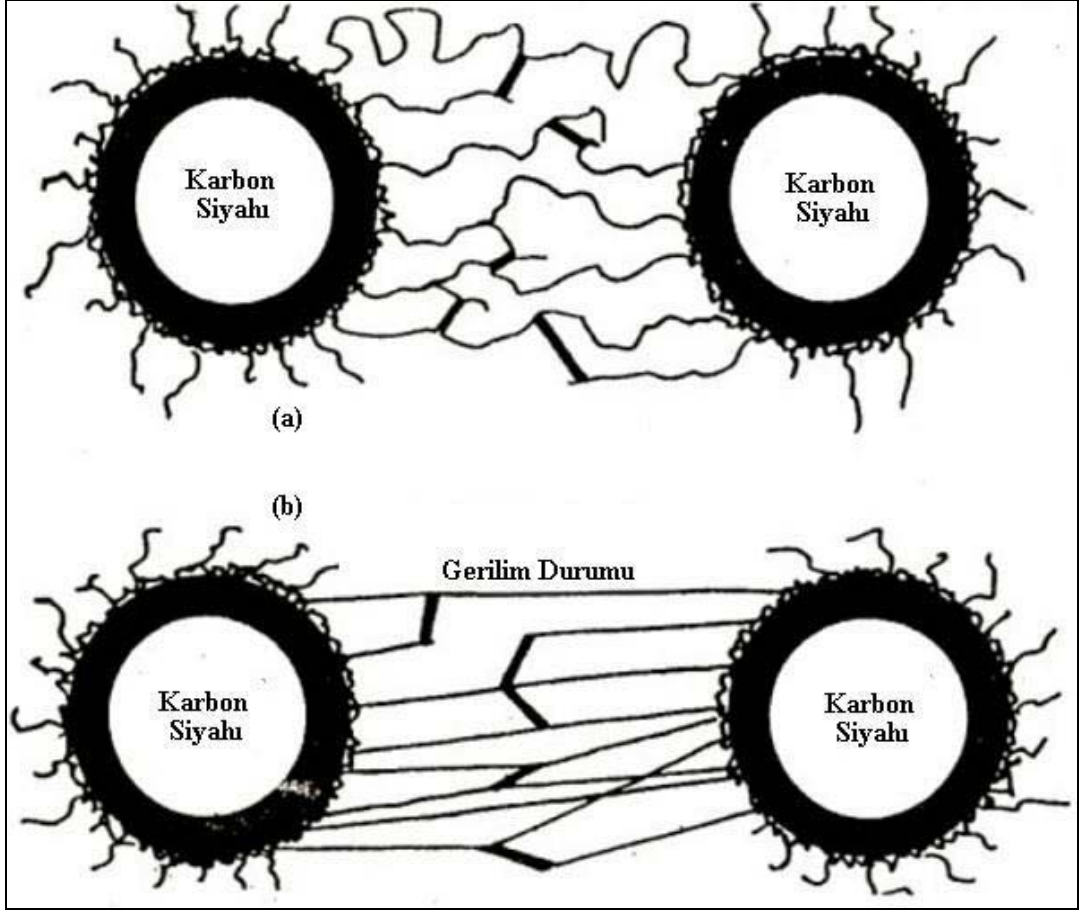
- a) Asitler - salisilik asit, benzoik asit
- b) Nitroso compounds - N – Nitrosodip henylamine (NDPA)

Geciktiriciler hamurlarda 0,5 – 2 phr olarak ilave edilirler.

2.8. DOLGU MADDELERİ

Kauçuk karışımlarında maliyet düşürücü ve daha önemlisi fiziksel özelliklerini arttırıcı olarak yağlar ile birlikte kullanılan muhtelif kimyasal yapıdaki çok küçük tane boyutu olan malzemelerdir. Dolgu maddeleri kauçuk ve proses yağları ile birlikte bir karışımın iskeletini oluştururlar.

Başlangıçta sadece maliyeti düşürmek ve kauçuk hamurun işlenmesini kolaylaştırmak amacıyla kullanılmışlardır. Daha sonraları ise dolgu maddelerinin “kuvvetlendirici tesir” yaptığı anlaşılmış ve sonradan karbon siyahının kullanılması ile de bu unsur daha da büyük bir önem kazanmıştır. “Kuvvetlendirici tesir” sözcüğünden polimer molekülleri ile etkileşime girerek (Şekil 2.22) dolgu maddelerinin katılmış oldukları kauçuk karışımlarının fiziksel özelliklerini (kopma kuvveti, yırtılma, gerilme değeri v.s.) arttırmalarını anlıyoruz. Şöyle ki, hiç dolgu maddesi olmayan bir SBR kauçuk karışımının kopma mukavemetinin değerini 25–30 kg/cm² olduğunu farz edersek belirli oran ve özelliklerde karbon siyahı ile takviye edildiğinde bu değer 200 kg/cm² ye kadar çıkabilmektedir (Anonim, 1989; Erkek, 2007; Öztürk, 2008).



Şekil 2.22. Bağlı kauçuk molekülleri a), Vulkanizasyon sonucu oluşan kükürt bağları b) (Anonim, 1989).

Dolgu maddeleri iki kategoride olmak üzere (siyah ve beyaz dolgu maddeleri), yapmış oldukları tesire göre de,

Aktif (kuvvetlendirici), yarı aktif (az kuvvetlendirici), inaktif (kuvvetlendirici tesiri olmayan), dolgu maddeleri olarak sınıflandırılırlar.

Dolgu maddelerini ayrıca kimyasal yapılarına, tabii ve sentetik menşeli olmalarına ve elde edilmiş biçimlerine göre de aşağıda gösterildiği gibi sınıflandırmak mümkündür.

Tabii dolgu maddeleri

- a) Kalsiyum karbonat (tebeşir, mermer ve kireç tozu v.s.)
- b) Kalsiyum ve magnezyum silikatlar (talk, dolomit)

- c) Amorf silis asidi
- d) Kavolinler (mikrolin)
- e) Daitome toprağı (Bir nevi silikat asidi)
- f) Öğütölmüş bitum kömürü

Sentetik çökeltölmüş dolgu maddeleri

- a) Kalsiyum karbonat
- b) Silis asidi (Ultrasil, Hi-Sil)
- c) Sodyum – alüminyum silikat (Zeolex)
- d) Alüminyum silikat (Silteg, Vulkasil A)
- e) Kalsiyum silikat (Silene, Vulkasil)
- f) Alüminyum trihidrat

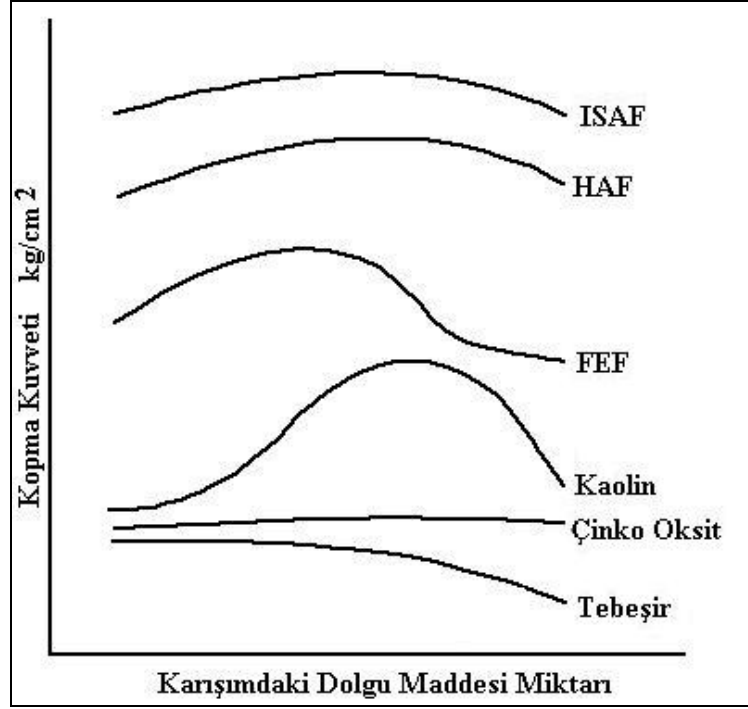
Sentetik çökeltölmüş dolgu maddeleri

- a) Karbon siyahı (FEF, HAF v.s)
- b) Pirojenik silis asidi
- c) Çinko oksit
- d) Magnezyum Oksit
- e) Pirojenik alüminyum oksit

Yukarıda gösterölen dolgu maddelerinden bugün kauçuk endüstrisinde başlıca karbon siyahı, silis asitleri, tebeşir ve kaolin kullanılmaktadır.

Karbon siyahının içinde bulunduğumuz yüzyılın başından beri kullanılmaya başlanmasından beri çinko oksit pahalı ve özgül ağırlığının yüksek olmasından dolayı dolgu maddesi olarak önemini kaybetmiş olmasına rağmen “Aktivatox” olarak önemini devam ettirmektedir. Dolgu maddelerinin kuvvetlendirici tesir yapması açısından en önemli özellikleri tane büyüklüğü, yapısı ve yüzey aktivitesidir. Dolgu maddelerinin tane büyüklüğü genellikle nanometre (nm) cinsinden ifade edilir. 1 nm milimetrenin milyonda biri büyüklüğündedir. Dolgu maddeleri tane büyüklüğü olarak 1 – 5000 nm arasında geniş bir sahaya yayılmışlardır. Tane büyüklüğünün

kuvvetlendirici tesire göre değişimi Şekil 2.23’de gösterilmiştir. İnakatif olan tebeşir hemen hemen hiçbir tesir yapmamasında rağmen yarı aktif olan FEF ve kaolinin önemli yönde tesiri açıkça görülmektedir. Bu 6 adet dolgunun içinden tane büyüklüğü en küçük olan ISAF’ın kuvvetlendirici tesiri en fazladır (Anonim, 1989; ztrk, 2008).



Şekil 2.23. Tane büyüklüğünün kuvvetlendirici tesire göre değişimi (Anonim, 1989).

Dolgu maddelerinin diğer bir fiziksel sınıflandırma şekli ise yüzey genişliğidir ki bu değerde kaç gram malzemenin yüzeyini 1 m² olduğunun bir ifadesidir. Bazı dolgu maddelerinin kapladıkları yüzey olarak ifadesi izelge 2.7’de gösterilmektedir.

Çizelge 2.7. Bazı dolgu maddelerinin kapladıkları yüzey olarak ifadesi (Anonim, 1989).

Tip	Yüzey (m ² /g)
1 - Fırın siyahları	
a - Yarı aktif (N550)	20 – 45
b- Aktif (NGİRİŞ 10)	65 – 150
2 - Termal siyahları	6 – 8
3 - Asetilen siyahlar	60
4 - Pirojenik silis asidi	45 – 175
5 - Kaolin	9 – 26
6 - Kalsiyum karbonat	4 – 100

2.9. KARBON SİY AHLARI

Kauçuk sanayisinde kullanılan en önemli dolgu maddeleridir. Karbon siyahlarını üretim metotları ve teknik özelliklerine göre sınıflandırmak mümkündür.

Üretim metotlarına göre sınıflandırma;

2.9.1. Fırın Siyahları

Orta büyüklükte yani 18 – 85 nm arasında tane büyüklüğü olan karbon siyahları elde edilmesinde kullanılırlar. Ön ısıtmada geçen muhtelif yağların kapalı kaplarda kısıtlı oksijen ile yakılmasından elde edilirler. Bu karbon siyahlarının başlıca tipleri, high aprasyon furnace (HAF), fast extruding furnace (FEF), general purpose furnace (GPF), semi reinforcing furnace (SRF), intermediate super abrasion furnace (ISAF)'dır. En sonda bulunan "F" harfi İngilizce furnace (fırın)'dan gelmektedir. Önemli fırın siyahı tipleri Çizelge 2.8'de gösterilmektedir (Öztürk, 2008).

Çizelge 2.8. Fırın siyahı tipleri ve özellikleri (Öztürk, 2008).

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

Tane büyüklüklerine göre fırın siyahları Çizelge 2.9’da gösterilmiştir.

Çizelge 2.9. Tane büyüklüklerine göre fırın siyahlarının gösterimi (Anonim, 1989).

Sıra	ASTM İsimlendirilmesi	Genel İsim	Tane Büyüklüğü (nm)
1	N110	SAF	11 – 19
2	N220	ISAF	20 - 25
3	N3310	HAF	26 – 30
4	N440	FF	31 – 39
5	N550	FEF	40 – 48
6	N660	GPF	49 – 60
7	N601	HMF	49 – 60
8	N770	SRF	69 - 100

Amerikan Standartlarına göre adlandırma ise 1 harf 3 rakam esastır. N harfi normal vulkanizasyonu ifade etmektedir. 1. rakam karbon siyahının parça büyüklüğünü temsil etmektedir. 2. ve 3. rakamlar ise geliş güzel olarak sıralama amacı ile seçilmiştir.

2.9.2. Kanal Siyahları

Diğer bir ismi de baca siyahıdır. İnce partikül taneli karbon siyahı elde edilmesinde kullanılır. Bu metotta karbon siyahı doğal gazın demir plakalar üzerinde bazı katkı maddeleri ve kısıtlı oksijen ile yakılmasıyla elde edilir, verimi düşük bir metottur ve kullanım alanı çok sınırlıdır.

Bu karbon siyahlarının başlıca tipleri, kolay proses kanal siyahı (EPC), orta proses kanal siyahı (MPC)'dir. En sondaki "C" harfi İngilizcede channel (kanal) kelimesinden gelmektedir (Anonim, 1989).

2.9.3. Termal Siyahları

Yağların ısı tesiri ile bozulmasıyla elde edilirler. Bu metotla orta tane büyüklüğünde karbon tozları eldesi mümkündür. Bunlara örnek olarak, ince ısı siyahı (FT)/ orta ısı siyahı (MT) tiplerini örnek verebiliriz. Sondaki "T" harfi İngilizcede thermal (termal) kelimesinden gelmektedir (Anonim, 1989).

Bunlardan başka asetilen ve lamba siyahları vardır. Bunlardan en geniş olarak kullanılanlar fırın siyahlarıdır.

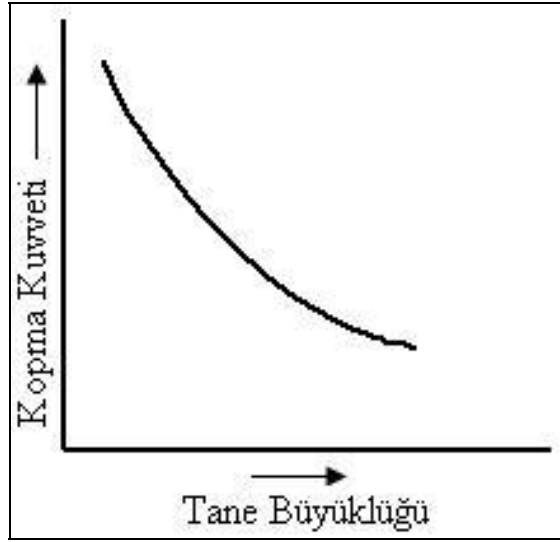
2.10. TANE BÜYÜKLÜĞÜNE GÖRE KARIŞIMIN İŞLENEBİLME ÖZELLİKLERİNİN DEĞİŞİMİ

Dolgu maddelerinin tane büyüklüğü değişimi kauçuk karışımının hazırlanmasında ve müteakip işlemlerin tesisinde önemli bir yer taşıyacaktır. Tane büyüklüğüne bağımlı olarak karışımın kullanım sahaları geniş bir aralık içinde de olsa Çizelge 2.10'da gösterilmiştir (Anonim, 1989).

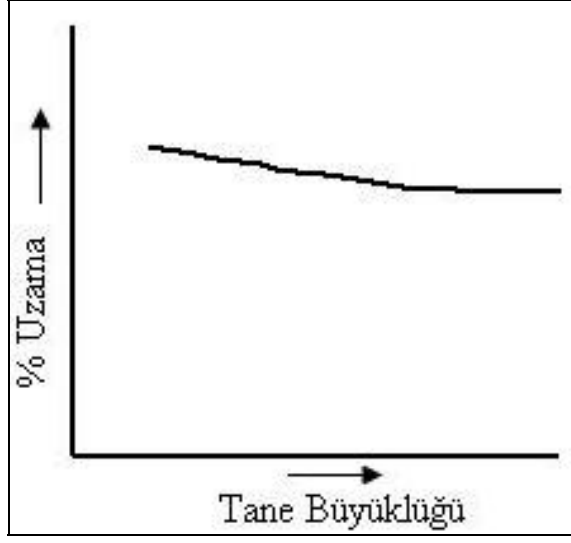
Çizelge 2.10. Tane büyüklüğüne bağlı olarak karışımın kullanım sahaları (Anonim, 1989).

Tane büyüklüğü (nm)	Bambury ve açık mikser	Ektrüder	Kalender
0	↑ ↓	↑ ↓	↑ ↓
50			
100			
500			
1000			
5000			

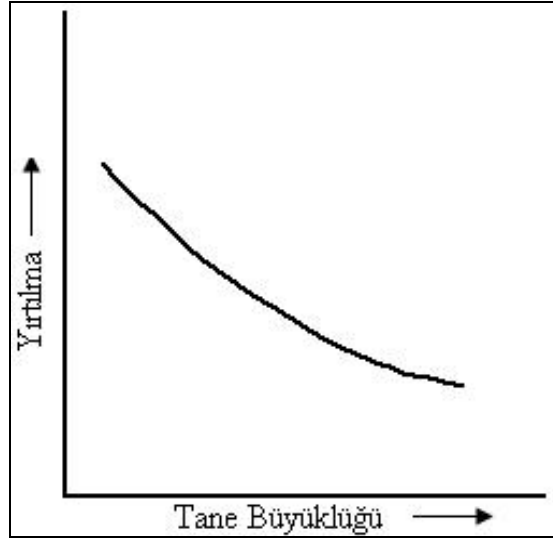
Ancak tane büyüklüğü arttıkça dolgu maddelerinin aktiflik özelliği de azalmakta ve kuvvetlendirici tesiri düşmektedir. Karışımı iyi bir şekilde yapabilmek uğruna fiziksel özelliklerden de feragat etmek mümkün değildir. Tane büyüklüğünün, karışımın fiziksel özelliklerine tesirleri Şekil 2.24-2.27’de gösterilmektedir.



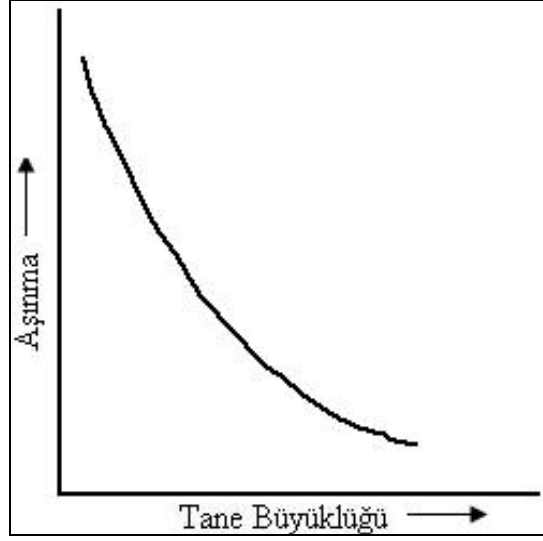
Şekil 2.24. Kopma kuvveti – tane büyüklüğü (Anonim, 1989).



Şekil 2.25. % Uzama – tane büyüklüğü (Anonim, 1989).



Şekil 2.26. Yırtılma - tane büyüklüğü (Anonim, 1989).

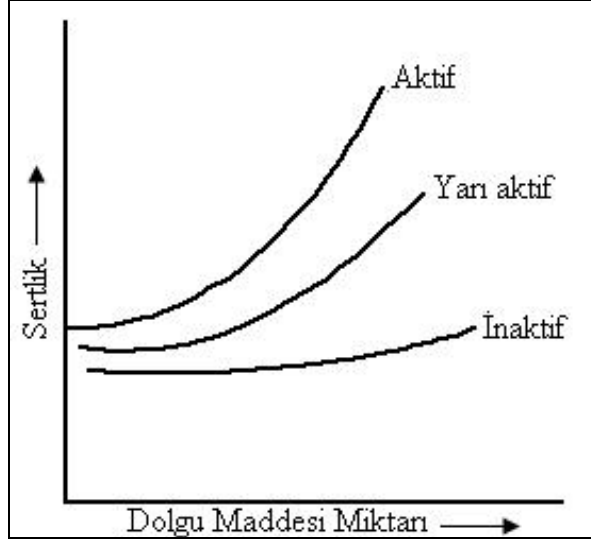


Şekil 2.27. Aşınma - tane büyüklüğü (Anonim, 1989).

Görüldüğü gibi incelenen fiziksel değerlerin hepsinde de (kauçuk karışımı içinde tane büyüklüğü arttıkça) düşme görülmektedir. Kauçuk karışımları içinde kullanılan dolgu maddelerinin tane boyu kadar yükleme miktarı da önemlidir. Daha öncede görüldüğü gibi kauçuk karışımlarında aktif dolgu maddesi miktarı arttıkça kuvvetlendirici tesir artmaktadır. Ancak bu ilgili dolgu maddesini ne kadar çok koyarsak fiziksel değerleri o kadar iyi bir karışım elde edebileceğimiz manasına gelmemektedir.

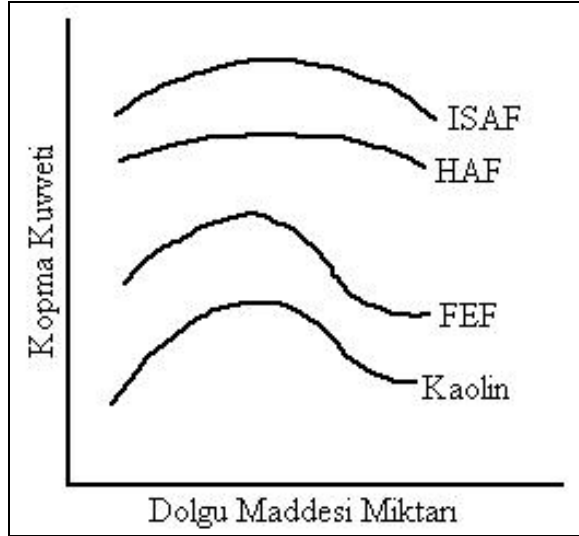
Ancak sertlik değişimi bu konunun dışında düşünülmelidir. Şöyle ki, teorik olarak dolgu maddesi miktarının artmasıyla sertlik de artmaktadır ve ebonite kadar yükselmektedir. Ancak belli bir miktardan sonra dolgu maddesinin kauçuk karışımına ilave etmenin güçlüğü göz önüne alınırsa sertlik temininin sadece dolgu maddesi ile sağlanamayacağı görülmektedir.

Dolgu maddelerinin cinsine ve miktarına göre sertlik değişimi Şekil 2.28'de görülmektedir (Anonim, 1989).



Şekil 2.28. Dolgu maddelerinin cinsine ve miktarına göre sertlik değişimi (Anonim, 1989).

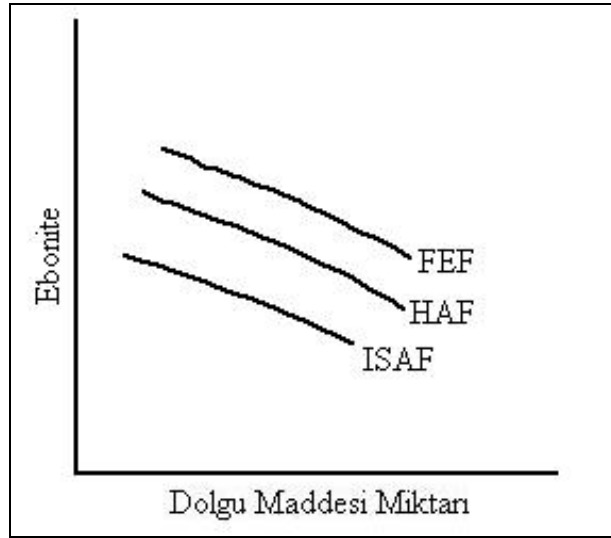
Şekil 2.29-2.31'de dolgu maddesi miktarına göre fiziksel özelliklerin değişimleri görülmektedir.



Şekil 2.29. Dolgu maddesi miktarına göre kopma kuvveti değişimi (Anonim, 1989).

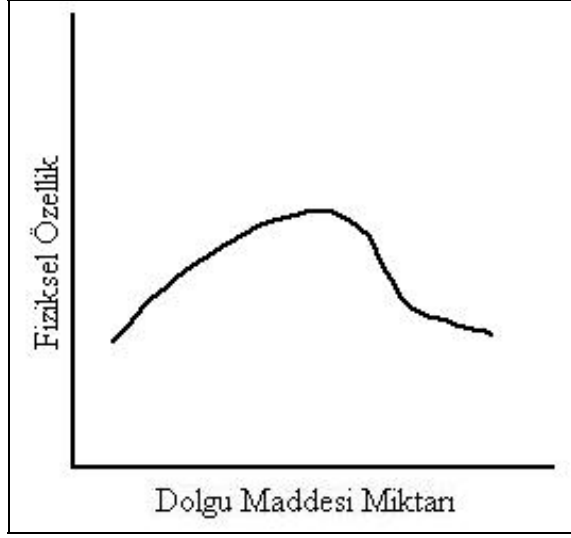


Şekil 2.30. Dolgu maddesi miktarına göre % uzama değişimi (Anonim, 1989).



Şekil 2.31. Dolgu maddesi miktarına göre ebonite değişimi (Anonim, 1989).

Dolgu maddesi miktarına göre fiziksel özelliklerin değişimi Şekil 2.32’de tek bir grafikte görülmektedir. Görüldüğü gibi fiziksel özelliklerin en mükemmel olduğu bir maksimumdan sonra dolgu maddeleri olumsuz tesir yapmaktadırlar.



Şekil 2.32. Dolgu maddesi miktarına göre fiziksel özellik değişimi (Anonim, 1989).

2.11. DOLGU MADDELERİNİN KULLANIM YERLERİ

Dolgu maddeleri kullanım yerlerine göre üç grupta toplanabilir.

2.11.1. Aktif Dolgu Maddeleri

Kuvvetlendirici tesirleri açısından bu dolgu maddeleri çok geniş alana sahiptir. SAF, ISAF, HAF gibi karbon siyahları enleme özelliği iyi olması istenen tüm pres parçalarında, oto lastiğinin sırt yapımında kullanılabilirler. Ancak SAF kauçuk hamuru içinde çok zor dağıldığından fazla bir kullanım alanı yoktur. Beyaz dolgu maddelerinden silis asitleri beyaz hamurlar içinde pres parçalarında emniyetle kullanılırlar.

2.11.2. Yarı Aktif Dolgu Maddeleri

Bunlar pres parçaları kalenderlerde kullanılan karışımlarda (GPF, Kaolin v.s.), ekstrüzyonda (FEF, Kaolin) kullanılırlar.

2.11.3. İnaktif Dolgu Maddeleri

Bunlar kalın tane büyüklüğüne sahip olduğundan belirli oranları aşmamak suretiyle (fazlası fiziksel özellikleri düşürür) ucuzlatıcı amaçlarla her tür pres malzemesinde kullanmak mümkündür.

2.12. PROSES KOLAYLAŞTIRICILAR

Kauçuk sanayinde kullanılan, yumuşatıcı (softeners) ve proses yardımcıları (processing aids) olarak bilinen maddeler proses kolaylaştırıcılar olarak adlandırılırlar. Bir arada kullanıldıkları zaman prosese ve bitmiş mamul üzerine çok etkili olabilmektedirler. Kauçuklar, özellikle yüksek viskozitede olanları ilk hali ile oldukça zor işlenebilen bir yapıya sahiptirler. Karıştırma ve işleme sırasında bu zorlukları ortadan kaldırmak gerekir. Proses kolaylaştırıcılar polimeri ve dolgu maddelerini ıslatarak karıştırma sırasında sürtünmeleri azaltır ve mekanik aşınmaları önlemiş olurlar. Karışımın viskozitesini düşürerek karıştırma enerjisini azaltırlar, buda enerji maliyetlerinin düşürülmesini sağlar. Aynı zamanda düşük karıştırma ısıları sağlanarak ön vulkanizasyon tehlikeleri ortadan kaldırılmış olur. Kimyasallarının ve dolgu maddelerinin polimer içerisinde kolayca dağılımını sağlayarak homojen bir yapı oluştururlar. Kalenderleme, ekstrüzyon, kalıplama, enjeksiyon işlemleri, proses yardımcılarının yukarıdaki etkileri ile oldukça kolay hale getirilebilmektedir (Anonim, 1989; Erkek, 2007).

2.12.1. Proses Yardımcıları

Prosesin değişik aşamalarında kullanılarak imalatı kolaylaştırmada büyük faydalar sağlarlar. Karıştırma sırasında zaman ve enerji tasarrufu, ekstrüzyon işlemlerinde akış kolaylığı, kalıplama ve enjeksiyon işlemlerinde akıcılık ve kalıptan çıkarma işlemlerinde kolaylık sağlayarak, bitmiş malın yüzey düzgünlüğüne ve elastik özelliklerine çok iyi tesirler yaparlar. Bu maddeler yağ asitleri, yağ asiti esterleri ve sabunları olarak bilinirler.

Yağ kullanımında dikkat edilecek hususlar;

- a) Yağ içerisinde bulunan asitler vulkanizasyonu geciktirdiği için yağda asitlikten kaçınılmalıdır.
- b) Yağda doymamış halde bulunan karbonatlar vulkanizasyon gecikmesine sebep olurlar.
- c) Uçucu yağlar zamanla sertliğe sebep olurlar.
- d) Aşırı yağ kullanımı fiziksel özelliklerin bozulmasına sebep olur.
- e) Aşırı yağ kullanımı renk bozulmasına sebep olur.

BÖLÜM 3

3.1. KAUCUK TEKNOLOJİSİ UYGULAMALARINDA KULLANILAN PROSES METOTLARI VE MAKİNELER

“Kauçuk Teknolojisi” uygulamalarında kullanılan metot, makine ve tesisler Çizelge 3.1’de gösterilmektedir.

Çizelge 3.1. Kauçuk teknolojisi uygulamalarında kullanılan metot, makine ve tesisler (Anonim, 1989).

1 - Karışım Hazırlama	2 - Ön Şekillendirme ve Konfeksiyon	3 - Vulkanizasyon	4 - Müteakip İşlemler
1 - Hammadde hazırlama (giyotin, terazi, sıcak oda, otomatik besleme) 2 - Hamur makinesi - vals 3 - Dâhili karıştırıcılar	1 - Kalender 2 - Ekstrüder 3 - Preformer 4 - Özel makineler	1 - Kalıplama (CM, TM, IM) 2 - Otoklav vulkanizasyonu 3 - Kontinyu vulkanizasyonu metodları	Çapak alma, kesme, boyama, markalama, ambalaj v.s.

3.1.1. Karışım Hazırlama

3.1.1.1. Hammadde Hazırlama

Hammaddeler fabrikaya muhtelif şekillerde ambalajlanmış olarak gelirler. Mesela kauçuklar ekseriya 25 ila 111 kg’lık balyalar halindedir. Bunların hazırlanmış olan “imalat reçetesi” ne göre öngörülen toleranslar içinde tartılması gerekir. Kesim giyotin tabir edilen makine ile yapılır. Bundan başka kullanılan makineler arasında torba kesme ve boşaltma makinelerini, otomatik tartı ve besleme tesislerini, kauçukları belli bir sıcaklığa getirmek için gerekli sıcak oda tesislerini sağlayabilir.

3.1.1.2. Hamur Makinesi (Vals)

Hamur makinesi elastomer malzeme üreten bir fabrikanın “temel makinesi” dir. Bu makine ayarlanabilir ara mesafesi olan iki paralel milden oluşur. Mil uzunlukları laboratuvar valsleri için 305 mm boydan, üretim için 2134 mm’ ye kadar değişir. Sık rastlanan ölçüler 1524 ve 2134 mm uzunluğundaki millerdir. Montaj, tek, çift veya aynı hatta birkaç adet olabilir. Bu fabrikanın çalışma düzenine göre değişebilir. Friksiyon (millerin birbirine göre dönme hızı) 1,1’den 1:1,22’ ye (parçalama işlemleri için) kadar değişebilir. Sık rastlanan friksiyon genel işlemler için 1:1,05’dir. Blender (veya Stockblender) sayesinde hamur daha homojen ve iyi karışır. Hamur makinesi (vals) Şekil 3.1’de görülmektedir (Anonim, 1989).



Şekil 3.1. Hamur makinesi (Vals) (Anonim, 1989).

Valsler de yapılan muhtelif işlemler;

Mastikasyon

Karışım hazırlama

Soğutma

Nihai karıştırma (Banbury’ den sonra) ve

Müteakip işlemler için ön ısıtma, olarak gruplandırılabilir.

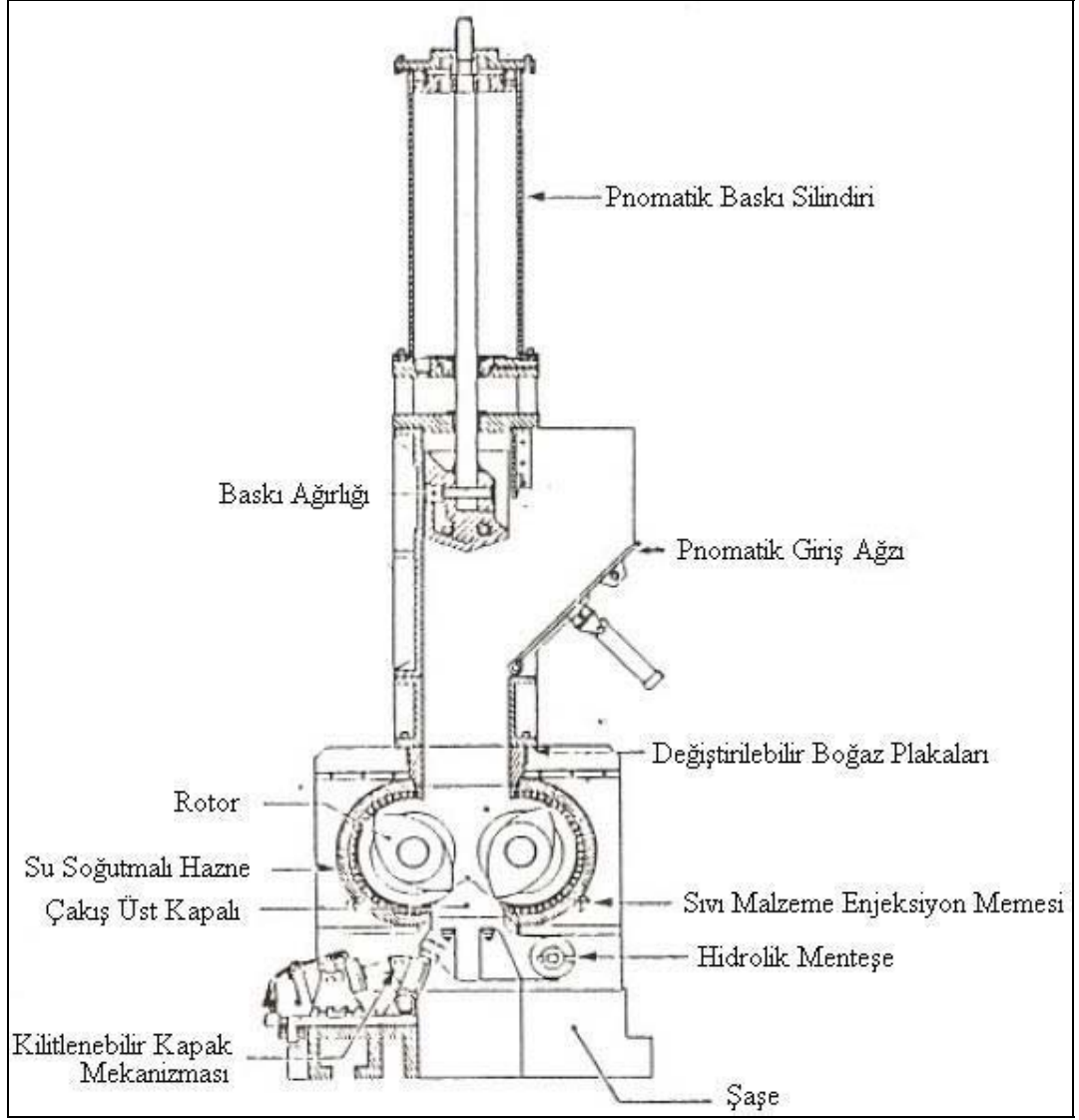
3.1.1.3. Dâhili Karıştırıcılar

En çok kullanılan iki tip karıştırıcı, Banbury ve İntermix makineleridir. Banbury ve İntermix'ler laboratuvar ve tip ölçülerden, çok büyük fabrikasyon makinelerine kadar her ebatta bulunabilir. İki sistemde birbirinden değişik kurallarda dizayn edilmişlerdir, fakat sonuçta aynı amaç için çalışırlar. İki tip makinede yeterli karışım hızında kimyasalların uygun bir şekilde karışmasını sağlar.

Banbury

Banbury karıştırıcı üç ana bölümden oluşur. Bu bölümler, beslenme ünitesi, karışım ünitesi ve motor/şanzıman tertibatıdır.

Besleme ünitesi besleme ağzından ham maddelerin karışım ünitesine verildikleri kısımdır. Bu kimyasallar bir piston (çekiç) vasıtasıyla karışım ünitesinde sıkıştırılırlar. Karışım ünitesi kapalı bir gövdeden, karıştırıcı rotorlardan ve de karışımın dışarı atılabilmesi için bir kapaktan oluşur. Rotor'lar birbirlerine ters yönde ve ekseriyetle farklı hızlarda hareket ederler ve böylece sürekli bir kayma hareketi sağlarlar. Yüksek karışım hızı ve hassas ısı kontrolü, yüksek kaliteli karışımların kısa zamanda meydana gelmesini sağlarlar. Şekil 3.2'de Banbury makinesi görülmektedir (Anonim, 1989).



Şekil 3.2. Banbury (Anonim, 1989).

İntermix

İntermix' in Banbury' den farklılığı rotor'ların daha büyük olması ve aynı hızda dönmeleridir. Karışım, ham maddelerin rotor ile gövde arasında sıkışmasından ve sürtünmesinden dolayı meydana gelir. Hamur makinesi her yönden mükemmel bir karışım makinesi olarak kabul edilmiştir, sebebi de soğutulmuş mil yüzeyinin devamlı hamur ile temas halinde olmasından ve de düşük friksiyon ile çalışmasından dolayıdır. Bu özellikler İntermix' de de korunmaya çalışılmıştır.

3.1.2. Ön Şekillendirme ve Konfeksiyon

3.1.2.1. Kalender

Kalenderler hamurların plaka haline çekilmesinde ve ön şekillendirmede (profil kalenderi/ taban kalenderi) ve muhtelif maksatlar için kullanılan takviye edici tekstillerin (tekerlek lastiği, hortum, v-kayışı v.s. imalatında) kauçuk karışımı ile kaplanmasında kullanılırlar. Kullanıldıkları maksada göre, genellikle 3 ila 4 mil'den oluşurlar.

3.1.2.2. Ekstrüder

Ekstrüderler profil/hortum tipi mamullerin üretiminde kullanılırlar ve genelde “Sıcak Besleme” ve “Soğuk Besleme” olmak üzere iki kategoriye ayrılırlar.

Sıcak Besleme Ekstrüderleri

En çok kullanılan metottur ve şerit olarak hamur makinesinden çıkan sıcak hamur ile yapılan beslemeye denir. Besleme için paralel çalışan bir vals gereklidir. En eski ekstrüzyon metodu olmasına rağmen, hala devamlı ve en hızlı ekstrüzyon metodudur. Bu metot da helezon boyu daha kısadır ve böylece fabrikada az yer işgal eder (Anonim, 1989).

Soğuk Besleme Ekstrüderleri

Sistemde hamur, ekstrüderi soğuk şerit halinde verilir. Ekstrüderin dizaynında kovan çapı, kovan çapının helezon uzunluğuna oranı, besleme ağzı şekli ve helezon dizaynı önemli rol oynar. Sistemin dizaynı ayrıca kauçuğun tipine ve hamur sertliğine göre de değişkenlik gösterir. Soğuk beslemenin sıcak besleme ekstrüderlerine sağladıkları avantajlar şunlardır:

- a) Daha az işletme maliyeti (valsler yok, v.s.)
- b) Daha az iş emeği

- c) Hamurda daha iyi ısı kontrolü
- d) Düşük ve yüksek Mooney viskoziteli hamurları da işleme kapasitesi

3.1.2.3. Preformer

Preformer makinesi de elastomer malzeme üretiminde kullanılan bir çeşit ön hazırlık makinesidir. Bu makinede kovan boşluğuna konan sıcak hamur bir piston vasıtası ile çok yavaş ve kontrollü bir şekilde ileriye itilir. Ağızdaki kalıbın şekline göre ağızdan çıkan hamur bıçak vasıtası ile kesilir. Kesilen parça hep aynı ağırlıkta ve aynı şekildedir. Böylece kalıplama operasyonu için hamur daha düzgün ve daha az kayıplı olacak şekilde ayarlanmış olur ve ayrıca iş emeğinden de büyük miktarda tasarruf edilir.

3.1.3. Vulkanizasyon

3.1.3.1. Kalıplama

Elastomer malzeme üretiminde en yaygın kullanılan vulkanizasyon metodudur. En basit şekli ısıtıcı plakaları bulunan bir hidrolik presin plakaları arasına konulan kalıbın içine yerleştirilen kauçuk karışımının sıcaklık ve basınca maruz kalarak belirli bir sürede vulkanize olmasıdır. Normal kompresyon kalıplama tekniği (CM) kalıplama öncesi işlemlerde ön hazırlığı yapılmasını gerektirmektedir. Bu da karışımın plakalardan kesilmesi ve ekstrüderlerden çekilmiş profillerle veya preformer ile şekillendirilmiş parçalar ile olabilir (Anonim, 1989).

Kompresyon kalıplama sistemin kullanılan kalıplar genellikle iki parçadan oluşur. Önceden hazırlanmış hamur kalıbın boşluğuna konur ve presleme gerçekleştirilir. Pres sayesinde kalıp üzerine verilen basınçla hamur mal boşluğunu doldurur ve malın eksik kalmamasını sağlamak için konulan fazlalık da bir kanal vasıtasıyla dışarı atılır. Bu fazlalığa çapak adı verilir. Kompresyon tekniğinin yanı sıra transfer ve enjeksiyon kalıplama teknikleri geliştirilmiştir.

Transfer kalıplama da (TM) kalıp üç parçadan oluşur. Burada kalıbın en üst bölümüne konulan hamur preslenirken bir kanal vasıtasıyla mal boşluğuna akar. Bu akış esnasında dar bir kanalda geçtiği içinde sürtünmede dolayı ısınır ve böylece vulkanizasyon süresi kısaltılmış olur. Bu işlemle zor şekillerde olan parçalar bile kolaylıkla basılabilir. Kalıplar genelde kompresyon kalıplarına göre pahalı olmalarına rağmen daha kısa sürede mal alınması ve daha yüksek ısılar kullanılması bir avantajdır.

Enjeksiyon kalıplama (IM) işlemi ilk önce plastik ürünlerin üretilmesinde kullanılmıştır. Daha sonra küçük kauçuk ürünler bu şekilde kalıplanmaya başlanmış ve vulkanize edilmiştir. Çok hassas ısı kontrolü ile ürünler kısa sürede vulkanize edilebilmektedir. Bu sektörde enjeksiyon makineleri ekstrüzyon makineleri ile paralellik göstermiş ve bugün en önemli ve hızlı kalıplama sistemi olarak tarihe geçmiştir. Enjeksiyon presleri dikey veya yatay olarak iki tiptir, hamur şerit halinde kesilerek besleme ağzından verilir ve plastifikasyon ünitesi vasıtası ile ileriye aktarılan hamur, daha sonra kalıbı dolduracak kadar bir miktarda otomatik olarak kalıba aktarılır (enjekte edilir). Vulkanizasyon süresi sonunda otomatik olarak pres açılır ve mal dışarı alınır. Bu sistemin diğer büyük avantajı az insan emeği ile yüksek sayıda ürün elde edilmesidir. Ayrıca fire oranı çok düşüktür ve ürünü temizleme operasyonu da daha basitleştirilmiştir. Fakat pres sisteminin çok yüksek maliyet göstermesi ile kalıpların daha çok pahalıya imal edilmesi bu sistemin gelişmesinin en büyük engelidir (Anonim, 1989).

3.1.3.2. Otoklav Vulkanizasyonu

Basınca dayanıklı kapalı kazanlarda sıcak hava, buhar veya basınçlı sıcak su kullanılmasıyla yapılan vulkanizasyondur.

Sıcak hava fırınları ince cidarlı ürünlerin vulkanizasyonunda kullanılır. Önceden ekstürüder vasıtası ile şekillendirilmiş veya bir kalıpta ön pişmeye tabii tutulmuş ürünlerde bu tip fırınlarda temperleme işlemi görürler. Bu sistem sıcak havanın zayıf ısı transferi yüzünden pek etkili bir sistem değildir. Ürünün deformasyonunu ve hava kabarcıklarını önlemek için düşük ısıda daha uzun bir vulkanizasyon zamanı

gerektirmektedir. Açık buhar vulkanizasyonu otoklav ismi de verilen kapalı kazanlarda yapılır. Bu işlemde basınç altında doymuş buhar vulkanizasyon vasıtası olarak kullanılır. Doymuş buhar inert gaz olarak görev yapar, böylece daha iyi ısı transferi elde edilir, buda daha yüksek ısıların kullanılmasını ve daha kısa vulkanizasyon zamanlarının elde edilmesini sağlar. Hortum, kablo, profiller hep bu metotla vulkanize edilir (Anonim, 1989).

Su vulkanizasyonu sudan etkilenmeyen ürünlerin imalatında kullanılır. Büyük ürünlerin vulkanizasyonunda ve de özellikle sert kauçuk ürünlerin üretilmesinde çok avantajlıdır. Sıcak suyla direk temas buhardan ve sıcak havadan daha iyi bir ısı transferi sağlar ve böylece daha az deformeli hızlı vulkanizasyonlar elde edilir.

3.1.3.3. Kontinyu Vulkanizasyon Metotları

Kontinyu vulkanizasyon genellikle kauçuk ürün şekillendirildikten sonra ısıtılmış bir ortamda aniden gerçekleştirilir ve sonsuz olarak devam eder. Bu metot ekstürüze olmuş ürünlerde, kablolarda, konveyör bandlarda ve Elastomer plakaların üretiminde kullanılır.

Sıvı vulkanizasyon metodu (LCM); bu sistemde bir havuz içerisinde bulunan vulkanizasyon ortamı belli bir ısıya 200 - 300 °C' ye getirilerek bodinozdan çıkar. Ürün yüksek bir süratle ve sürekli olarak vulkanize edilir. Karışım reçetesinin hava kabarcıklarının oluşmasına meydan vermeyecek şekilde hazırlanmış olması gerekir. Vulkanizasyon ortamı için seçilebilen maddeler genellikle yüksek sıcaklıkta eritilmiş anorganik tuzlardır.

Sıvılaştırılmış kürecik havuzu; sıcak hava ile ısıtılmış küçük cam kürecik topluluğu sürekli vulkanizasyonu sağlayıcı bir sistemdir. Genellikle sürekli sünger profil üretiminde uygulanır. Isı transferi sıcak havaya nazaran yaklaşık 50 kat daha fazladır. Kontinyu sıcak hava tüneli aynen sıcak hava fırını gibi kullanılır. İnce zarlı ürünler, mesela daldırma ürünleri daldırmadan sonra bir konveyör vasıtasıyla sıcak hava tüneline geçirilerek vulkanize edilirler.

Buhar tüneli genellikle plakaların ve kabloların sürekli vulkanizasyonunda kullanılan bir sistemdir. Tel üzerine ekstürüder de hamur kaplandıktan sonra, kablo için basınçlı buhar bulunan bir tünelden geçirilerek vulkanize edilir. Kablo kanalına göre, tünel içine ürünün kalma süresi kontrol edilebilir veya tünelin uzunluğu ayarlanabilir.

Rotocure metodu ile geniş konveyör bantları ve elastomer plakalar v-kayışları vulkanize edilirler. Bu metotta sonsuz çelik bir bant, ürünü ısıtılmış geniş bir tambura sıkıştırılarak, vulkanize eder. Tamburun çok ağır dönmesi vulkanizasyonu yavaş gerçekleştirmesini sağlar.

Mikrodalga vulkanizasyonu ultra yüksek frekans alanları (UHF), geniş veya düzensiz kesitlere sahip kauçuk ürünlerin vulkanize edilebilmesi için, değişken akımlı elektro manyetik devreler geliştirilmiştir ve bu vulkanizasyon metodu elde edilmiştir. Bu metodun bir sakıncası karışımların muhakkak polar olması gerektiğidir. UHF sistemleri ile ürünler 200 °C' ye kadar 30 saniye içerisinde vulkanize edilebilirler (Anonim, 1989).

3.1.3.4. Müteakip İşlemler

Mekanik veya soğutma (dondurma) metodu ile çalışırlar. Mekanik çapak alma makinelerinde bir sehpa üzerine konan ürünler şekline göre kesici bıçak sayesinde temizlendiği gibi bir tambur içinde birbirine vurdurularak ta temizlenebilirler. Soğutma metodunda ise nitrojen kullanımı sayesinde kauçuk ürün doldurularak çok sert hale getirilir ve birbirine çarptırılarak veya kum, plastik, cam, çelik bilye gibi malzemelerin püskürtülmesi yoluyla bu çok ince olan çapak kısmı üründen ayrılır (Anonim, 1989).

BÖLÜM 4

4.1. PLASTİKLERİN ALEVLENME (YANMA) ÖZELLİKLERİ

Plastikler alevle karşı çok hassastırlar. Genellikle termoplastiklerin çoğu alevle veya aşırı ısı ile temas ettikten sonra kullanılmaz hale gelirler. Polimerler çok yüksek oranda C, H ve O içeren bileşikler oldukları için kolaylıkla ve hızla yanarlar. Polimerlerin yanması sırasında ısı ile birlikte yanma ürünü olarak zehirli ve yanıcı gazlar ortaya çıkar. Ayrıca, ısı etkisiyle polimer zincirlerinin küçük parçalara veya moleküllere parçalanmasıyla ortam daha yanıcı hale gelir. Örneğin polipropilenin yanması sırasında, kendisinden daha yanıcı olan propan gazı açığa çıkar. Yanmanın yayılması; yanmanın şiddetine ve polimerin buna tepkisine bağlıdır. Polimerin doğal olarak yanmaya dayanıklı olması için: düşük sıcaklıklarda kömürleşmenin çok fazla olması, 400 °C üstünde ısıl kararlılığa sahip olması (yüksek erime sıcaklığı), 400 °C altında meydana gelen bozunma ürünlerinin yanmayan gazlardan oluşması (CO₂, HCl, H₂O vs.) gerekir (Saçak, 2002; Günsal, 2007).

Bir ideal yanmayı geciktirici polimer sentezi için: ateşleme ve alev yayılmasına karşı yüksek dirençlilik, düşük tutuşma hızı, düşük hızda ve miktarda duman meydana gelmesi, yanabilen gazları düşük seviyede tutuşabilmeleri ve zehirli olmaması, kullanım sırasında yanıcılığın şiddetinin azaltılabilmesi, belirli kullanım alanı için özelliklerinin ve görünüşlerinin kabul edilebilir olabilmesi, malzemenin fiyatına etkisinin az olması gereklidir (Günsal, 2007).

Yanan plastiklerin yanma hızı, aditif (yanmadan koruyan madde) kullanarak yavaşlatılabilir. Bununla beraber birçok plastik, alev uzaklaştırıldıktan sonra yanmaya devam etmez. Bir plastik malzemenin alevlenme kabiliyeti ölçülebilir, fakat genellikle bu özellik yanmanın özel şartları ile ilgili birçok faktöre bağlıdır. (Kısacık, 2006).

Yangınının gerçekleşmesi riskini azaltabilmenin çok mümkün olmaması sebebiyle yangına karşı korunmalı ürünler tasarlanması gerekmektedir. Bu noktada yanmaz ürünler ön plana çıkmaktadır. Bunlar ya hiç tutuşmayan ya da tutuştuktan sonra alevin ilerlemesini durdurarak yanma olayının sona ermesini sağlayan maddeler olarak tanımlanabilir (Atay ve Çelik, 2010).

4.2. TUTUŞMA VE YANMA

Yanma, en genel anlamda yanıcı denenen bir maddenin yakıcı olarak adlandırılan bir başka madde ile birleşmesi sonunda ısı vererek meydana getirdiği olayların tümüdür. Organik malzeme bileşimi C ve H içermesi nedeniyle yanmaya müsaittir. Bir maddenin yanabilmesi için havanın en az % 14–18 oksijen içermesi gerekir. Normal şartlar altında havadaki oksijen oranı % 21'dir.

Yanma olayının meydana gelebilmesi için üç koşul gerekmektedir. Bu koşullar yanıcı madde, ısı ve oksijendir. Koşullardan herhangi birisinin bulunmaması veya yeterli miktarda olmaması durumunda yanma olayı gerçekleşmez. Bu olayı Şekil 4.1'deki yangın üçgeni ile izah edilebilir (Yavuz, 2007; Atay ve Çelik, 2010).



Şekil 4.1. Yangın üçgeni (Atay ve Çelik, 2010).

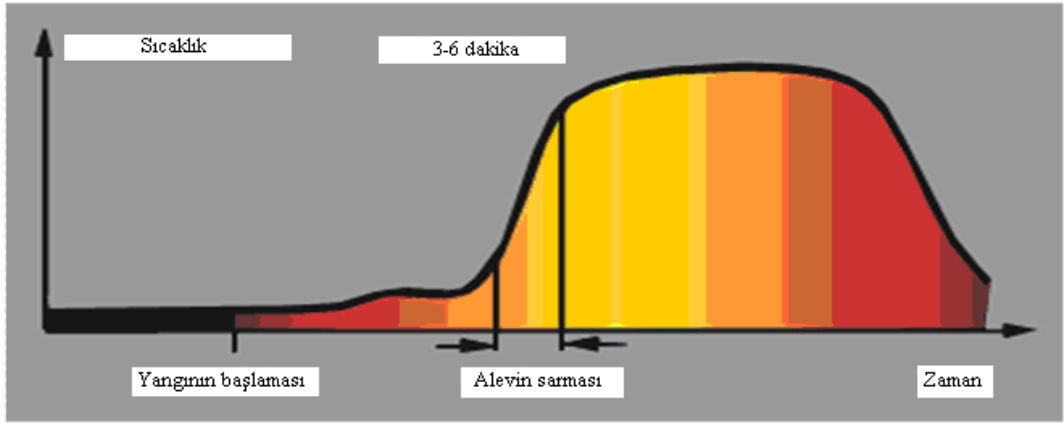
Yanma üç aşamada gerçekleşir. Birinci aşamada polimerik malzeme ısınır, ikinci aşamada ısı etkisiyle bozunmaya başlar ve son aşamada ise bozunma sonucu oluşan yanıcı gazlar alevlenerek polimerik malzeme tutuşur. Yanma bölgesi, polimerik malzeme yüzeyine dik doğrultuda özellikleri farklı birkaç katmana ayrılır (Saçak, 2002; Yavuz, 2007).

Malzemenin yanma bölgesinden yeterince uzaktaki iç kısımları yanmadan etkilenmemiştir. Bu katmanın üzerinde ısınmış ancak, yanmanın zararlarının gözlenmediği tabaka yer alır. Daha sonra yanmanın etkisi ile bozunmuş ve kurum, zift vb atıkların bulunduğu malzeme yüzeyindeki piroliz bölgesine geçilir. Piroliz bölgesine en yakın katman, polimerin bozunması ile oluşan gazların bulunduğu katmandır. Gaz katmanındaki yanıcı gazlar, hava (oksijen) ile karışarak alevlenme bölgesinde yanarak, en dış katman olan yanma ürünleri bölgesine geçerler (Saçak, 2002; Yavuz, 2007).

Alevlenme, polimerin bozunarak oluşturduğu yanıcı gazların havadaki oksijenle etkileştiği anda görünen bir olaydır. Yanma sırasında polimer zincirleri daha yanıcı olan küçük zincirlere veya moleküllere parçalanırlar ve ortamın alevlenme özelliği sürekli artar. Polimerin yanması sırasında oluşacak gazların türü, polimerin ve katkı maddelerinin yapısına bağlıdır. Poli(vinil klorür), politetrafloretilen gibi yapılarında halojen atomları bulunan polimerler yandığında C, H veya başka atomlar yanında halojenler de salınır. Halojen atomları hidrojenle birleşirler ve HF, HCl, HBr, HI türü ağır gazlar oluştururlar. Oluşan ağır gaz tabakası yanma bölgesinin üstünü örterek oksijeni yanma bölgesinden uzak tutar ve yanmayı engeller. Termoset polimerlerin yanması sırasında malzeme yüzeyinde daha çok kül gibi katı yanma atıkları oluşur ve bu atık tabakaları ileri yanmayı önler. Polimerler genelde yanıcı maddelerdir, ancak alev kaynağından uzaklaştırıldıklarında yukarıda verilen örneklere benzer etkiler sonucu çoğu polimerin yanması durur. Bu nedenle polimerler, kendiliğinden sönebilen malzemeler grubunda değerlendirilirler (Saçak, 2002; Ayar, 2007).

Alev geciktirici ürünleri elde etmek için bu ürünlerin içerisine katılan yardımcı katkı malzemeleri yanar özellikteki malzemeyi yanmaz hale getirebilmektedir. Yanmaz maddeler kullandığımız malzemelerin üretiminde doğrudan kullanılabilmesi gibi yanabilen maddeler içerisine belli oranlarda katılarak son ürünün alev geciktirici hale getirilmesi sağlanabilir (Atay ve Çelik, 2010).

Şekil 4.2’de yanma olayının başlaması ve alevin büyüüp tehlikeli boyuta dönüşmesi için geçen zaman görülmektedir. Yanmaz maddeler kullanarak bu zamanı artırarak güvenlik için kazanılan zaman da artırılabilir (Atay ve Çelik, 2010).



Şekil 4.2. Yangının başlaması ile alevin büyümesi arasında geçen zaman (Atay ve Çelik, 2010).

Yanmayı geciktirici kimyasal maddeler malzemeyi tamamen yanmaz bir duruma getiremez. Bu maddelerin etkisi tutuşmayı güçleştirmek ve yanma başladıktan sonra ateşin yayılmasını geciktirmektedir. Tutuşma kabiliyeti ile özgül kütle arasındaki sıkı bir ilişki bulunmaktadır. Malzemenin özgül kütlesi azaldıkça kolay tutuşmakta ve hızlı yanmaktadır. Yanma bir yüzey olayıdır, bu nedenle malzemede yüzey/hacim oranı önemlidir.

Alev geciktirici maddeler yangına karşı güvenli kullanım alanları sağlamalıdır ve bunun yanında malzemelere ayrıca çekme eğme mukavemeti, darbe kırılmalarına karşı direnç, akışkanlık, oksijen veya UV ışınlarına direnç, ateşe dayanıklılık gibi özellikleri açısından iyileştirmeler sağladıkları için her geçen gün önem kazanmaktadır (Atay ve Çelik, 2010). Katkı maddeleri genellikle dolgu maddeleri olarak kullanılır, reaktif bileşenlerin aksine, diğer bileşenlerle reaksiyona girmez (Kaya ve Oz, 1999).

Genelde alev geciktiriciler öncelikle alev geciktirme etkisine sahip olması ve daha sonra içine katıldığı ana malzemenin işlenme özelliklerine zarar vermemesi, uygun olması istenir. Belli oranlarda ilave edilen alev geciktirici katkı maddeler hem kolay yanıcı ana malzemeyi seyreltmekte hem de ana maddenin oksijen indeksini azaltmaktadır (Kaya ve Oz, 1999).

4.3. DUMAN, ZEHİRLİ GAZLAR VE ALEV GECİKTİRİCİLER

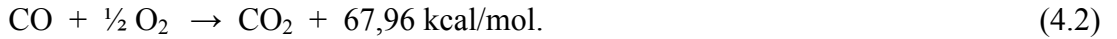
Organik malzemeler tutuştuğunda (C, H, O₂ içeren), ısı ve ışık dışındaki yegâne ürünler, yanma sıcaklığında renksiz gazlar olan ve yanmanın tamamlanmasıyla duman haline dönüşen CO₂ ve sudur.

Organik maddelerde oksijen malzemenin kimyasal yapısındaki karbonu yakar ve bu arada bir yanma ısı meydana gelmektedir. Malzeme tutuşma sıcaklığına eriştikten sonra ortaya çıkan gazlar O₂ ile birleşerek uzun alevli bir yanmaya dönüşür. Yanma süreci içinde sıcaklığın artması daha çok gaz çıkarmasına ve yangının devamına yol açar.

Katı C ve O₂, CO₂ oluşturmak üzere kombinasyonu iki aşamada meydana gelmektedir. Birinci aşama C ve O₂ 'le yüzeyde gerçekleşir.



Meydana gelen CO son yanma ürünü CO₂ 'yi oluşturmak üzere daha fazla ısı yayarak gaz fazında yanar.



Tam bir yanmanın gerçekleşmesi kontrollü koşullarda bile güçtür. Bu nedenle malzemenin yanması az veya çok dumanlı olup, kısmi yanmadan çıkan katı ve sıvı partiküller yanma gazlarına karışmaktadır. Duman zararlı ve zehirli maddeleri içermesinden ve görmeyi engellemesinden ötürü görünmez tehlikeleri içermektedir.

Yangın başladığında duman ve sıcak gaz çıkmakta, sıcak gaz gittiği yerleri ısıtıp, gereçlerden yanıcı gaz çıkarmakta ve çıkan gazlar yanmaya başlayınca yangın o ölçüde yayılmış olmaktadır. Yangında can kaybının esas nedeni boğulmadır. Dolayısıyla alevlenmesi ve alev yayılmasını geciktirici olarak kullanılan kimyasal maddelerin zehirli gaz yaymaması önem taşımaktadır. Alevlenme, termik bozunmanın neticesinde ortaya çıkan organik maddelerin yanmasıdır (Günsal, 2007).

Yangın geciktirici madde alevlenmeyi, tahrip derecesini akkor halinde yanmayı önlemelidir. Ayrıca tutuşmayı geciktirmeli ve alev kaynağı yokluğunda ya da söndürme sonrası yanmayı önlemelidir.

4.3.1. Yaygın Kullanılan Alev Geciktiriciler

Plastik maddelerin günlük hayatta artan oranlarda kullanılması, bu malzemelerin alev almalarının geciktirilmesi işleminin önemini de arttırmıştır.

Ticari olarak kullanılan önemli alev geciktiricilerden bazıları; alüminyum trihidrat (ATH), magnezyum hidroksit, çinko borat, antimon bileşikleri, bromin, klorür ve fosfat bileşikleridir. Alüminyum trihidrat, dünya toplam talebinin yarısını teşkil etmektedir. Magnezyum hidroksit ise giderek artan oranlarda kullanılmaktadır. Bunlardan antimon trioksit ve antimon trioksit-halojen karışımlarının, yanma esnasında zehirli duman açığa çıkarmaları sebebiyle kullanımları yasaklama yoluna gidilmiştir. Halojenli bileşiklerin kullanımının yasaklanması, alev geciktiricilerin kombine olarak kullanımını teşvik etmiştir. Çinko borat, ATH ile bağlantılı olarak artan şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Çünkü bu iki madde, halojen olmayan bir formasyonda olup yanma koşullarında daha az duman ve zehirli madde çıkmasını sağlar. Bunun yanında çinko borat, çinko borat-antimon oksit kombinasyonu ile veya yalnız başına da kullanılabilir (Tektaş ve Mergen, 2003; Ersoy, 2007).

4.3.1.1. Çinko Borat

Çinko boratlar, alev geciktirici, duman bastırıcı, korozyon geciktirici olarak polimerlerde ve kaplamalarda, özellikle PVC, halojenli polyester ve naylonlarda kullanılır. En yaygın olarak kullanılan çinko borat $2ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$ 'dır.

Bununla birlikte birçok farklı kimyasal formüle sahip çinko boratlar mevcuttur (örneğin; $4ZnO.B_2O_3.H_2O$, $2ZnO.3B_2O_3$, $ZnO.B_2O_3.2H_2O$, $ZnO.3B_2O_3.7H_2O$, $2ZnO.3B_2O_3.9H_2O$).

Molekül formülü $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ veya $4\text{ZnO} \cdot 6\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ olan çinko borat beyaz, nem çekmez, viskoz, toz bir mamuldür. Çinko borat, plastik ve kauçuk bileşiklerinde çok fonksiyonlu alev geciktirici katkı maddesi olarak kullanılır. Çinko borat, hidrasyon suyunu 290–300 °C 'ye kadar muhafaza ederek yüksek sıcaklıktaki polimer proseslerine olanak sağlar. Böylece sıcak bir polimer şarjına ilave edilebilme özelliği taşır. Çinko borat, birçok polimer sistemin kırılma indisine benzer bir indise sahiptir. Bu nedenle hem düşük pigment yüküne izin verir, hem de yarı şeffaflığı muhafaza eder. Diğer katı polimer katkı maddelerine benzer yöntemle, yani sıkma (extruders), veya püskürtmeli kalıplama yoluyla ilavesi yapılabilir (Tektaş ve Mergen, 2003).

Kullanılan polimerlere ve arzu edilen standartlara uygun olarak çinko borat, kısmi olarak veya tamamen antimon oksit gibi bazı alev durdurucuların yerine kullanılabilir. Antimon oksit ile kullanıldığında daha kuvvetli bir etkiye sahiptir. Halojen içeren sistemlerde alev durdurucu 3,5 suya sahip çinko boratın kullanım seviyesi 100 birim reçine başına 3–25 birim arasında değişirken, halojen içermeyen sistemlerde bu miktar 10-250 birimdir (Tektaş ve Mergen, 2003).

Çinko boratlar, kablolarda, yanmaya dayanıklı boyalarda, kumaşlarda, elektrik/elektrotronik parçalarda, yanmaya dayanıklı halı kaplamalarda, otomobil/uçak iç aksamalarında, tekstil ve kağıt endüstrisinde kullanım alanına sahiptir.

Diğer alev geciktiricilerle karşılaştırıldığında çok daha etkili bir duman bastırıcı olması ve diğer alev geciktiricilere göre daha ucuz olması sebebiyle, bazı alev geciktiriciler yerine tamamen olmasa bile kısmen kullanılır (örneğin Sb_2O_3 'ün kullanıldığı alanlarda kullanılmaktadır).

Son yıllarda çinko boratın, diğer alev geciktiricilerle farklı uygulamalarda kombine kullanımını gittikçe artmaktadır. Örneğin, çinko borat halojen içeren ve içermeyen sistemlerde $\text{Al}(\text{OH})_3$ ve $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ile birlikte kullanılma özelliğine sahiptir (Tektaş ve Mergen, 2003).

Çinko borat, alev geciktirici olarak kullanılmasının dışında, mantar ve böcek öldürücü olarak ahşap aksamaların korunmasında, bor silikat cam hammaddesi ve seramik sanayisinde ergime noktasını düşürücü (flux) olarak da kullanılabilir.

4.3.1.2. Çinko Boratın Diğer Alev Geciktiricilere Göre Bazı Avantajları

Duman emisyonunu azaltma yeteneğine sahiptir ve kömürleşmeyi çabuklaştırmaktadır. Çok çeşitli sayıda plastikte, etkili alev geciktirici olarak kullanılır. Borun varlığı çinko boratı etkin bir alev bastırıcı yapar. Antimon ile birlikte yüksek dereceli bir alev geciktirici özelliğe sahiptir. ATH ile birlikte kullanılarak duman bastırma özelliği kuvvetlendirilir. Boyama (renk verme) kuvveti zayıftır. Antimon ile karşılaştırıldığında daha ucuzdur. Elektriksel özellikleri iyileştirir (naylon ve polyesterlerde dikkate değer anti-ark özellikleri sağlar). Metallerle plastikler arasında yapışma özelliğini artırır. Antimon oksidin aksine, reçine tabakalarında yarı şeffaflık özelliği gösterir. Zehirli özelliğe sahip olmadığından, reçinelere ilave edilmeleri esnasında özel aletlere ihtiyaç yoktur. Nem absorblamaz ve suda çözünmez (Tektaş ve Mergen, 2003).

4.3.1.3. Borik Asit

Borik asit, elementel borun bir oksit asidi olup, formülü H_3BO_3 şeklindedir. Borik asit, kokusuz, tatsız, havada kararlı, beyaz kristaller şeklinde bir maddedir. Molekül ağırlığı 61,83 gr/mol, erime noktası 169 °C ve kaynama noktası 300 °C'dir. Özgül ağırlığı 1,46 gr/cm³ tür. Borik asit suda orta derecede çözünür. Sıcak sudaki çözünürlüğü soğuk sudakinden fazladır. Alkol ve gliserinde çözünür. Borik asit bir lewis asidi vazifesi yapan ve bir hidroksil iyonu olan çok zayıf mono bazik asittir. Borik asit 175 °C'ye kadar ısıtılırsa su kaybederek meta borik asit (HBO_2) şeklini alır. Daha çok ısıtıldığında tetraborik asit ($H_2B_4O_7$) meydana gelir. Hatta daha da ısıtıldığında camsı bor trioksit halini alır. Borik asit, sodyum peroksit ile reaksiyona sokulursa, beyazlatıcı olarak ticarete kullanılan peroksoborat elde edilir. Gliserin gibi belirli polialkollerle reaksiyona girer ve asidik çelat kompleksleri verir. Metal oksitlerle eritildiği zaman gerçek metal iyonlarını karakterize eden oldukça renkli camsı boratları verir. Bu olay metal iyonlarının analizinde kullanılır (Ayaz, 2006).

Mineral halinde bulunabilir. Fakat daha çok çözeltilerde bulunur (mesela kaplıca sularında). Ayrıca buhar püskürten volkanların yakınında da bulunabilir. Laboratuvarında, borik asit, bor halojenürlerin hidrolizinden elde edilir. Ticari maksatlı borik asit, boraks çözeltisine klorür veya sülfürik asit ilavesiyle elde edilir. Ticari borik asit % 99,9 saflıktadır.

Borik asit, ısıya dayanıklı borosilikat camı ve aynı zamanda cam elyafı üretiminde kullanılır. Metalürjide kaynak ve bakırın pirinçle kaplanması için de kullanılır. Borik asit, antiseptik, böcek ilacı ve yangın geciktirici olarak kullanılır. Dâhilen kullanıldığında borik asit zehirleyicidir. Göz damlasında, ağız gargarası ve kozmetikte kullanılır. Yara tozlarının içine de katılabilir. Suların sertliğini gidermekte de faydalıdır (Birlik, 1999).

4.3.1.4. Tinkal

Bor içeren doğal minerallere genel olarak boratlar denilmekte ve boratlar insanoğlu tarafından binlerce yıldır kullanılmaktadır. Arapça' da boraks anlamına gelen "baurach" sözcüğüne 2000 yıl öncesinden kalan eski İran ve Arabistan'daki el yazmalarında rastlanılmaktadır. Boraks dekahidrat kimyasal bileşiğinin doğal hali olan tinkal ise Sanskritçe'de boraks anlamına gelen tincana' dan türemiştir. Boratların M.Ö. 300 yıllarından kalan Çin seramiklerinde ve Babil uygarlığı zamanından önce altın dökümü için ergitici olarak kullanıldığı bilinmektedir. Marco Polo 13. yüzyılın sonlarında boraksı Tibet'ten Avrupa'ya getirmiş ve bu tarihlerde boraks lehimleme ve sırlama malzemesi olarak Ticari bor minerallerinin en önemlilerinden olan tinkal ya da doğal boraks dekahidrat, doğada genellikle renksiz ve saydam olmasına rağmen bünyesindeki diğer bileşenlere göre pembe veya sarımsı gri renkler de taşıyabilir. Sertliği 2-2,5 olup, dilinimi nadiren iyi, gevrek ve konkoidal kırınımlıdır. Monoklinal ve kristal yapısı kısa prizma şeklindedir. Sodyum borat beyaz olup, toz ve kristal halinde bulunabilir. Yoğunluğu 1,73 gr/cm³'tür. Sodyum borat suda ve gliserinde çözünür. Fakat alkolde çözünmez. Boraks 75 °C'de erimeye başlar. Eridikçe kristal suyunu kaybeder, 200 °C'de kaynar.

Bor tuzlarından olan boraks, yanmayı önleyici olarak etkili bir madde olup, diğer maddelere katılarak kullanılmakta ve su ile yıkanarak uzaklaşmaktadır. Genellikle, kimyasal formülü $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ olarak yazılır. Ateşe dayanıklı malzeme yapımında, yangın söndürücülerde; tekstil boya ları, böcek öldürücüler (karıncalar), yapıştırıcı yapımında; ağaç emprenyasyonunda ve diğer bazı alanlarda direkt olarak kullanıldığı gibi; fotoğrafçılık, yapıştırıcı, deterjan ve tekstil endüstrisinde kullanılan sodyum metaboratın, deterjanlarda beyazlatıcı olan, tekstil boya larında antiseptiklerde ve diş sularında kullanılan sodyum perboratın, gübrelerde ve yangın söndürücülerde kullanılan sodyum pentaboratın da ana maddesini oluşturur (Birlik, 1999).

4.3.1.5. Alüminyum Hidroksit

Uzun dayanım ömrüne sahip, mikron altı, yüksek saflığa sahip ve beyaz trihidratlar gerçekten ileri teknoloji ürünleri olup, kullanılacağı yerdeki özelliklerine ve proses gerekliliklerine göre üretilmektedir. Alüminyum hidroksitler amfoterik özelliklere sahip olup, genellikle pH değerleri 4 ile 9 arasında bulunmayan çözeltilerde çözünmektedir. Aşındırıcı güce sahip değildir. Alüminyum trihidrat, dünyada en büyük hacimli alev yavaşlatıcısıdır. 200 °C'ye ısıtmayla $\text{Al}(\text{OH})_3$, % 66 Alumina ve % 34 suya bozunur. Alev geciktirici özelliği bu dönüşümden kaynaklanmaktadır. Oluşan su buharı, yanmayı sağlayacak olan oksijeni yok eder ve alevi örter. Halojenli bileşiklere gerek duyulmadan da alüminyum hidroksit yanmazlığı sağlayabilmektedir. Diğer alev geciktirici katkı malzemeleri ile karışım halinde de daha düşük oranlarda da kullanılabilir (Kaya ve Oz, 1999).

Alüminyum kimyasallarının üretimi (alüminyum sülfat, poli alüminyum klorür, sodyum alüminat, zeolitler, alüminyum florür); cam üretiminde bir hammadde-sırlar ve karışımlar; katalizör üretiminde hammadde; alevlenme geciktirici; kauçuk ürünler ve halı arkaları gibi plastik benzeri ürünlerde duman bastırıcı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca absorban, emülsifiye edici, iyon değiştirici, mordan (boyada pekiştirici), asit giderici ve filtre edici ortam olarak da kullanılmaktadır. Diğer kullanımları; seramiklerde, baskı mürekkeplerinde, deterjanlarda, ıslanmaz kumaşlarda, diş macunu veya tozunda anti perspirantlardandır.

Yanmanın önlenmesi yanmanın adımları göz önüne alındığında yanmanın önlenmesi için çeşitli yöntemler vardır;

Isının uzaklaştırılması veya soğutma uygulanması; ısının belli bir noktada birikmesini önleyen ısı-absorblayıcı ürünlerle yapılabilmektedir. Piroliz sıcaklığının yükseltilmesi; materyali ısıya dayanıklı hale getirmektedir. Buharlaşmanın önlenmesi; uçucu olmayan kömür halindeki ürünlerinin oluşmasının sağlanması anlamına gelmektedir. Bu etki katı fazda etkili olan kükürt, fosfor ve bor içeren güç tutuşurluk maddeleriyle elde edilmektedir. Oluşan asitler hidroksil grupları ile birlikte sağlam, uçucu olmayan esterler oluşturmaktadır ve bu da kömürleşme oluşmasını desteklemektedir. Yanmanın önlenmesi; oksijenin yanma bölgesinden uzaklaştırılması ve dolayısıyla oksidasyonun durdurulmasıyla yapılmaktadır. Bu prensip, karbondioksit ve karbon tetraklorür içeren yangın söndürücülerde kullanılmaktadır. Gaz fazında etkili olan bir yanma önleme yöntemidir (Kutlu, 2002).

Yangın beş ana aşamada yayılır:

Isıtma Aşaması: Dış kaynak çevrede sıcaklığın artmasıyla ısınma.

Bozuşma Aşaması: Yanıcı gazlar çıkar.

Ateşleme Aşaması: Yükselen sıcaklık malzemeyi ateşler.

Yanma Aşaması: Isı ve duman çıkar.

Yayıma Aşaması: Çıkan zehirli gazlar itilerek ısı çıkışıyla alevli yanma olur ve yayılır. Alev geciktiricilik mekanizması oldukça karmaşık ve birden farklı mekanizmanın iç içe girmesinden meydana gelir. Üç mekanizma malzemenin yanmazlığını belirleyici üç önemli özelliktir (Kaya ve Oz, 1999).

4.3.2.1. Buhar Fazında Serbest Radikal Bırakmamak

Polimer yanarken yanma prosesini geliştiren buhar fazı tarafından serbest radikaller (HC) yaratılır. Katkı maddeleri, tek başına veya bileşikteki diğer malzemelerle birlikte, alt tabakalardan zincirleme reaksiyonlarla serbest bırakılan radikallerin yaratılmasını engelleyerek alev geciktirmeyi sağlar. Bromlu ve klorlu alev geciktiriciler bu şekilde çalışır. Eğer, ortamda Sb_2O_3 varsa etkileri birleşir. Halojenli

malzemeler ve $Sb_2C>3$ arasındaki reaksiyon uçucu $SbCl_3$ oluşturur, bundan dolayı ısıl bozuşma sonucunda serbest radikaller oluşur. Bu yüzden, bromlu ve klorlu alev geciktiriciler Sb_2O_3 ile bileşik yapılarak kullanılır. $Sb_2C>3$ tek başına çok az alev geciktirir. Sb_2O_3 , PVC'de kullanılır, bu durumda polimerin kendisi halojen kaynağı görevi yapar (Kaya ve Oz, 1999).

4.3.2.2. Isıyla Büyüme/Şişme (Intumescent) Hareketi

Ön yanma aşamasında, yanıcı polimerin devam eden yanmadan izole olmasını sağlayan plastik yüzeyde dengeli hacimsel kor (char) oluşturmaya denir. Isıyla kabarma oluşumunun bileşenleri şunlardır: Isıtma ile malzemenin kuvvetli fosforik asit gibi oksiasit vermesi, korun polialkol tipi bileşik oluşturmaya ve oluşan korun köpürmesi için bir gaz kaynağı yaratmasıdır. Tipik sistemlerde organofosfatlar veya inorganik fosfatlar (amonyum fosfat) oksiasit kaynağı; pentaerithritol çok fonksiyonlu alkol molekülü ve melamin azot gaz oluşturuçu olarak bulunur (Kaya ve Oz, 1999).

4.3.2.3. Endotermik/Isı Veren Etki

Isı ile bozuşan malzemeler aşağıdaki etkilerin kombinasyonu ile alev geciktirici olarak görev yaparlar.

Bozuşma reaksiyonu kuvvetli endotermiktir. Böylece ısı yanma yüzeyinden uzaklaşır, yanan alt tabaka soğur ve sonuçta alevlerin daha fazla yayılması ve duman oluşumu sınırlanır.

Eğer gaz yan-ürünler bozuşma reaksiyonu sonucunda serbest bırakılırsa, ateşin hemen civarında ısı yükünün daha fazla yayılmasına yol açar.

Gaz yan-ürünler yanma alanında oksijen konsantrasyonunu da azaltır, böylece alevin yayılması azalır.

ATH ve $Mg(OH)_2$ 'in termal bozuşma ile oksit ve su oluşur. Bu endotermik proses polimer yüzeyini soğutur ve ateşin yayılmasını bir süre geciktirir. Alev geciktiricinin hacmindeki su miktarı arttıkça, alev geciktirici malzemenin etkinliği artar. Diğer bazı mineral fonksiyonlu dolgu maddeleri, hem su hem de CO_2 veya diğer gazları oluşturur. Ancak onların verimi sadece su çıkan tiplerden daha azdır. Gerçek sistemlerde alev geciktirmenin yukarıdaki mekanizmaların biri veya diğeri tarafından olduğunu saptamak zordur, çünkü, birçok plastik katkı maddeleri farklı fonksiyonlar gerçekleştirir (Kaya ve Oz, 1999).

4.4. ALEVE DAYANIKLILIĞIN BELİRLENMESİ VE TEST YÖNTEMLERİ

Polimerlerin aleve karşı gösterdikleri davranışlarını tam anlamıyla analiz edebilmek için birtakım standart test yöntemlerini uygulamak gerekmektedir. Malzemenin aleve dayanıklılığını belirlemek için yapılan testler gerek malzemenin türü, şekli ve boyutları ve gerekse testin yapıldığı cihaz anlamında birbirinden ayrılmaktadır. Örneğin malzeme (substrat) olarak ahşap, kâğıt kaplamaları, tekstil ürünleri ve polimerlere uygun olan farklı türlerde test yöntemleri mevcuttur. Bu malzemeler için tutuşabilirlik, malzemenin kendi kendine sönebilme zamanı, yüzeyin alev alabilirliği ve duman oluşumu gibi sonuçlar alınabilmektedir. Ayrıca, yanan bölgeyle ilgili olan testin uygulandığı geometri de önem taşımaktadır. Yani, malzemenin üst bölgesine ya da alt kısmına dikey veya yatay olarak alev uygulanabilmekte ya da alev belli bir açıyla malzeme ile temas ettirilebilmektedir (Yavuz, 2007).

Örneğin A.B.D’de daha çok UL 94 testi yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, bu testlerin sonuçlarının tekrar edilebilir olmasında problemler yaşanabilmektedir. Uygulanan testler arasında, tutuşabilirliğin belirlenmesinde en önemli testin LOI yani sınırlayıcı oksijen indis testi olduğu görülmektedir. NIST (National Institute of Standards and Technology)’de yapılan bir araştırmaya göre de alevlenme esnasındaki en önemli değişkenlerden birinin ısı salma hızı olduğu belirlenmiştir. Polimerik malzemenin alev alabilirliğinin belirlenmesinde kullanılacak olan bazı testler Çizelge 4.1’de özetlenmiştir (Yavuz, 2007).

Çizelge 4.1. Plastiklerin yanma karakteristiğini belirleyen test yöntemleri (Yavuz, 2007).

Malzeme Türü	Test No	Test Tipi	Test sonuçları
Plastikler	ASTM D2843	Duman yoğunluğu	Yanma basamaklarında oluşan dumanın miktarı, oluşma hızı
	ASTM D2863 (ISO 4589-2)	Sınırlayıcı oksijen indis (LOI)	Malzemenin yanması için gereken en az hacimce %O ₂ miktarı
	ASTM D635	Yatay pozisyonda plastiklerin yanma hızı ve yanma süresi	Çubuk şeklinde, levha veya panellerden kesilmiş plastiklerin yatay pozisyonda doğrusal yanma hızı ve yanma süresi
	ASTM D1929 (ISO 871)	Plastiklerin tutuşma sıcaklığının belirlenmesi	Sıcak hava fırını içerisinde plastiklerin flaş tutuşma sıcaklığı ve kendiliğinden tutuşma sıcaklığı tayini
	ASTM D3801 ^{1,2} (UL 94, ISO9772, ISO9773)	Dikey pozisyonda plastiklerin karşılaştırmalı yanma davranışları testi	20 mm lik önceden ayarlanmış alevin dikey pozisyondaki numuneye tutulmasıyla yanma davranışlarının karşılaştırılması
	ASTM E1354	Oksijen ortamında ısı ve görünür duman çıkış hızının belirlenmesi	Numuneler 0 ile 100 kW/m ² arası ısı akılarına maruz bırakılır. Isı akışının değeri ve tutuşturucunun kullanımı malzemeye göre değişmektedir. Numune yatay olarak, bazı durumlarda ise dikey olarak test edilmektedir. Etkin yanma ısısı numunenin ağırlık kayıp hızıyla ısı salma hızı arasındaki ilişkiden bulunmaktadır. Duman oluşum miktarının belirlenmesi de ışık absorpsiyonu ile bulunmaktadır.

4.4.1. Yatay Yanma

Deneye tabi tutulan numunenin, şartnamesinde aksi belirtilmedikçe 3' er adetten iki takım deney parçası TS 720/ISO 291'e göre 23 °C±2 °C ve % (50±5) bağıl nemde 48 saat süreyle kondisyonlanır. Deney, kondisyonlamanın bitmesini müteakip en kısa zamanda, en çok 1 saat içerisinde oda sıcaklığında yapılmalıdır.

Alev deney parçasının serbest ucunun alt kenarına, bek borusunun merkezinden geçen eksen ile deney parçasının uzunluğu yönündeki alt kenarı aynı düzlemde olacak şekilde uygulanır. Bu durumda bek borusu yatayda 45 °'lik açı yapmış olur (Şekil 4.3).

Alev, deney parçasının serbest ucunun 6 mm±1 mm' lik bir kısmını yalayacak şekilde bek ayarlanır ve 30 saniye süreyle bu durumda tutulur. Bek, 30 saniye sonunda veya yanma 25 mm'deki işaret çizgisine 30 saniyeden daha kısa sürede ulaşırsa, uzaklaştırılır. Kronometre, yanma 25 mm'deki çizgisine ulaşır ulaşmaz yeniden başlatılır.

Deney parçası, deney alevi uygulandıktan sonra alevli veya alevsiz 100 mm' deki işaret çizgisine kadar yanmaya devam ederse, yanma süresi ve yanma uzunluğu (L) (75 mm olarak) kaydedilir. Yanma, 25 mm' deki işaret çizgisini geçmesine rağmen 100 mm' ye ulaşmazsa, geçen süre (t) ile yanan kısmın uzunluğu (L) kaydedilir.

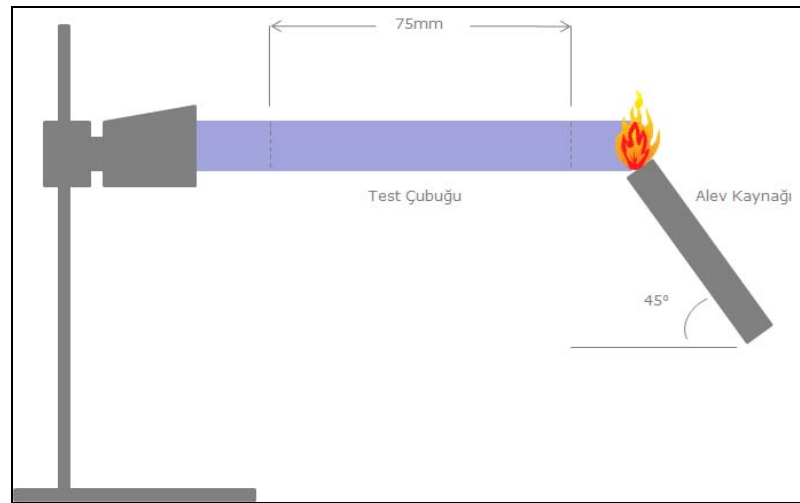
Deney en az üç deney parçası üzerinde yapılır. Her deney parçasının çizgisel yanma hızı, V, dakikada mm olarak, aşağıdaki bağıntıyla hesaplanır:

$$V = \frac{600 * L}{t} \quad (4.3)$$

Burada;

L, Yanma kısmının uzunluğu, (mm)

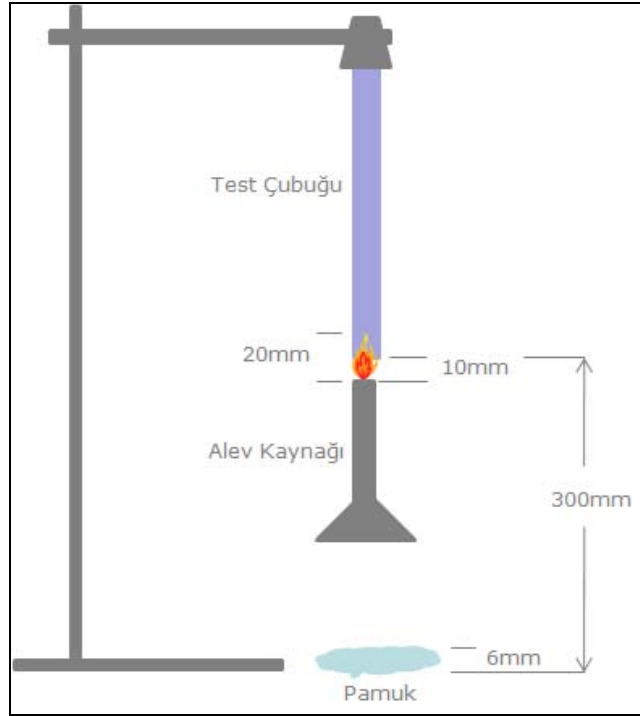
t, Süre, (s)



Şekil 4.3. Yatay yanma test düzeneği (<http://www.interplast.com.tr/>, 2010).

4.4.2. Dikey Yanma

5'er adetten 2 takım deney parçası, $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve % (50±5) bağıl nemde 48 saat ön kondisyonlamaya tabi tutulur. Deney parçası üst 6 mm' lik kısmından süpore, eksenini düşey ve alt ucu 50 mm x 50 mm ebadında yatay, kuru bir pamuk tabakasına 300 mm mesafede olacak şekilde tutturulur. Pamuk tabakasının bastırılmış kalınlığı en fazla 6 mm olmalıdır. Bek alevi deney parçasının alt kenarının ortasına, bekin üst ucu buradan 10 mm aşağıda olacak şekilde tutulur ve bu vaziyette 10 saniye bekletilir (Şekil 4.4).



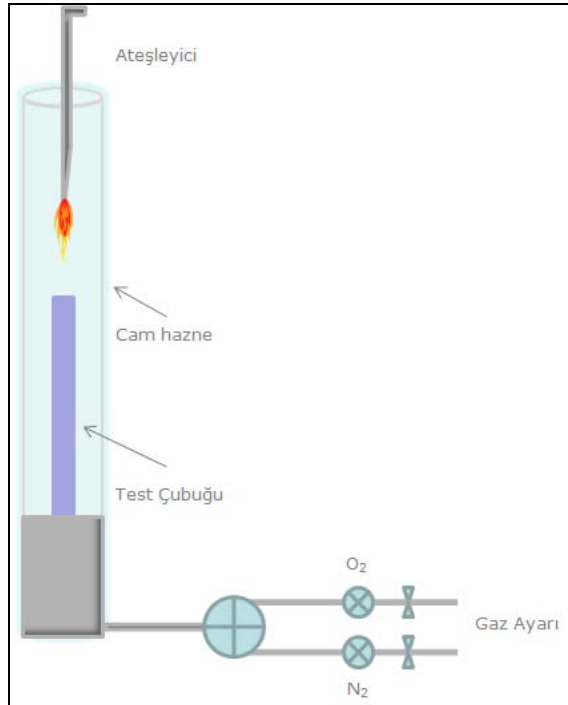
Şekil 4.4. Dikey yanma test düzeneği (<http://www.interplast.com.tr/>, 2010).

Bu sırada deney parçasının pozisyonunda veya uzunluğunda bir değişiklik meydana gelirse, bekin durumu da buna göre ayarlanır. Alev tatbik edildiğinde deney parçası eriyerek veya yanay halde damlarsa, bek 45° 'ye kadar eğilir ve damlaların bek borusundan içeri girmemesi için deney parçasının altından hafifçe yana çekilir. Bu sırada bekin üst ucuyla kalan numunenin alt ucu arasındaki mesafenin 10 mm olarak tutulmasına çalışılır. Deney parçasından sarkan parçacıklar ölçü alınırken dikkate alınmaz. Bek bu durumda 10 saniye tutulduktan sonra, deney parçasından en az 150

mm kadar uzaklaştırılır ve aynı anda kronometre çalıştırılarak alevli yanma süresi (t) saniye olarak ölçülür ve kaydedilir.

4.4.3. Oksijen Endeksi (LOI)

Oksijen endeksi, belirli deney şartlarında, dik konumdaki deney numunelerinin yanmalarının devamı için, azot ve oksijen gaz karışımlarında, bulunması gerekli en küçük oksijen konsantrasyonu olarak açıklanmaktadır. Sonuçlar, hacimce % oksijen cinsinden verilmektedir. LOI yöntemi, ASTM D2863-00 ya da ISO4589-2 standartlarına uygun olarak gerçekleştirilen deneysel prosedürleri kapsamaktadır. Çeşitli malzeme türleri için önceden belirlenmiş boyutlara sahip deney numunesi, içerisinden yukarı doğru bir oksijen ve azot karışımı geçen şeffaf bir baca içine düşey olarak yerleştirilmektedir (Şekil 4.5). Deney numunesinin üst ucu tutuşturulduktan sonra deney numunesinin yanma davranışı gözlenerek yanmanın devam süresi veya yanan deney numunesi uzunluğu, bu tür bir yanma için önceden belirlenmiş sınır değerlerle karşılaştırılabilmektedir (Yavuz, 2007).

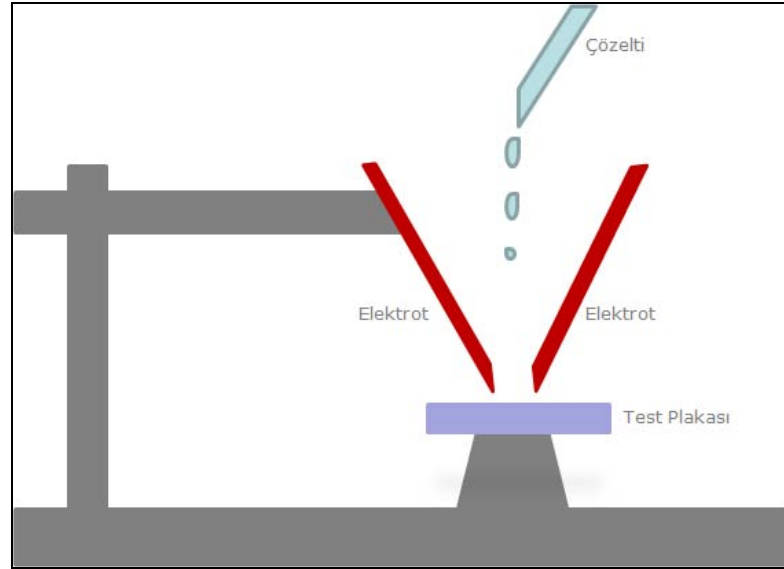


Şekil 4.5. Oksijen endeksi test düzeneği (<http://www.interplast.com.tr/>, 2010).

Oksijen endeksi sonuçları, bazı kontrollü laboratuvar şartları altında plastik malzemelerin yanma özelliklerinin hassas bir ölçümünü sağlamaktadır ve bu bakımdan kalite kontrol amacı için faydalı olabilmektedir. Elde edilen sonuçlar, deney numunelerinin şekline, yönlenmesine, yalıtımına ve tutuşturma şartlarına bağlıdır.

4.4.4. Atlama Endeksi (CTI)

Elektriksel uygulamalarda kullanılan bir ölçüm değeridir. Plastik malzemelerin elektriksel yük altında ark yaparak atlamasına karşı gösterdiği dirençtir. Bu malzemelerin CTI değeri yüksek ise elektrik iletkenliği düşük, özellikle ark' a dayanımı yüksek demektir. Numune plastik plaka üzerine iki adet platin elektrot şeklinde görüldüğü gibi yerleştirilir (Şekil 4.6) Elektrotlara minimum 175 volt değerinde potansiyel farkı uygulanır. Parçalara elektriksel stres verilir. Voltaj 25 voltluk adımlarla yükseltilir. Maksimum 600 volt uygulanır. Plastik test plakası 50 damla 0,1 % amonyum klorür çözeltisi ile ıslatılır. Elektrik akımı oluşuna kadar voltaj yükseltilir. Elektrik akımı oluştuğu voltaj CTI değeri olarak tespit edilir.

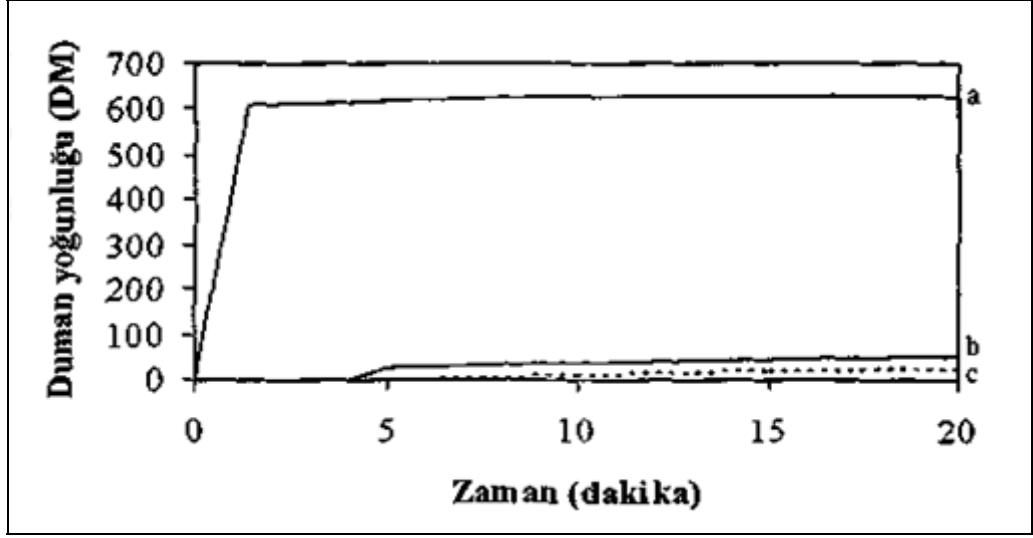


Şekil 4.6. Atlama endeksi test düzeneği (<http://www.interplast.com.tr/>, 2010).

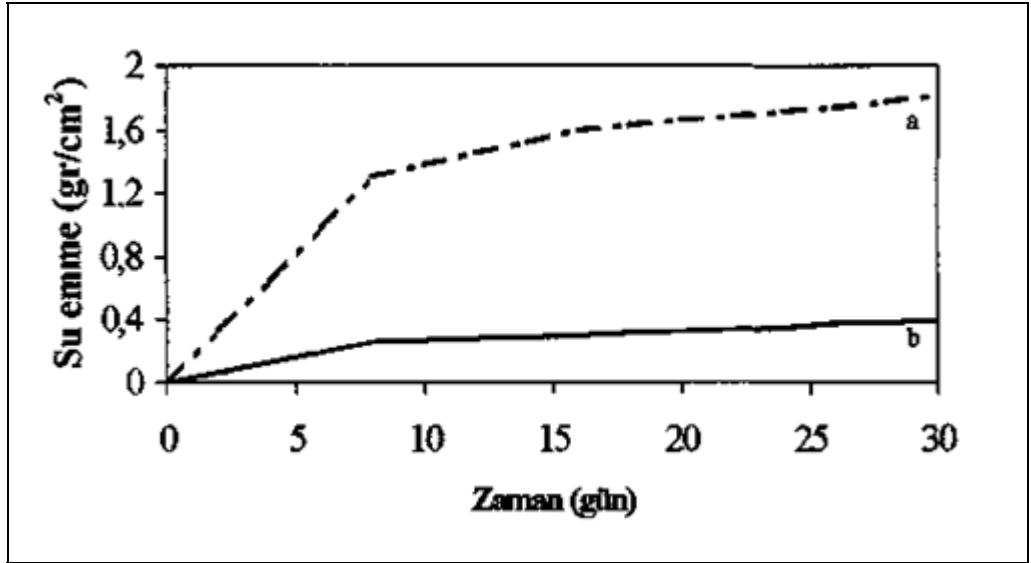
BÖLÜM 5

5.1. PLASTİK MALZEMELERE İLAVE EDİLEN ALEV GECİKTİRİCİLERİN MEKANİK VE ALEV ALMA ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİ ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALAR

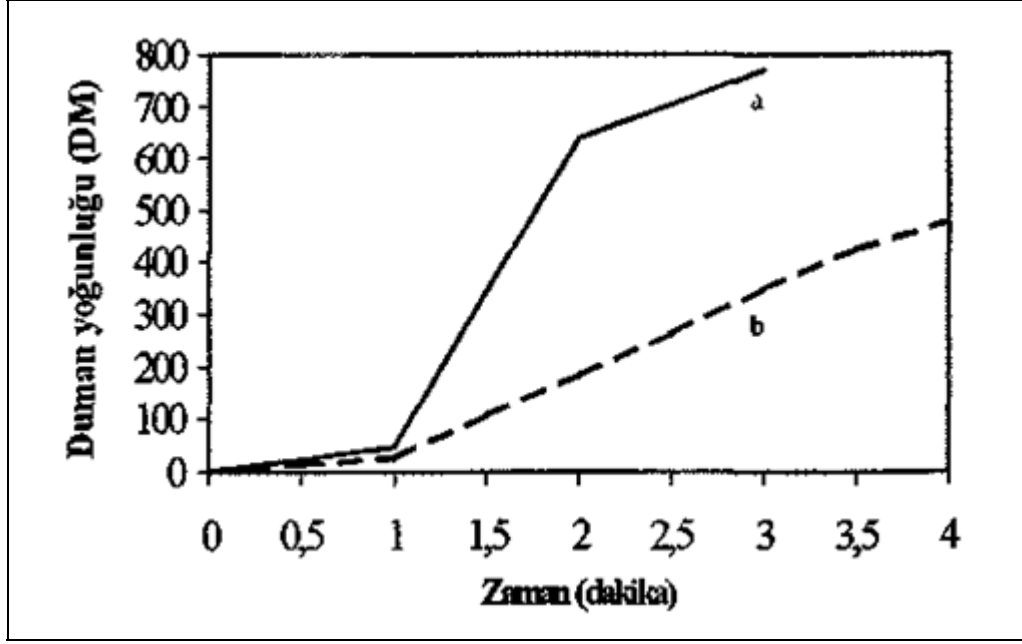
Polipropilen (PP) içine $Mg(OH)_2$ ve brom ilave edildiğinde duman odası içerisinde ölçülen duman yoğunluklarının karşılaştırılması Dead Sea Bromine Company (1996) tarafından rapor edilmiştir (Kaya ve Oz, 1999). Şekil 5.1'de $Mg(OH)_2$ 'in PP ve bromlu PP içine ilave edildiğinde NBS duman odasında ölçülen duman yoğunluğunu göstermektedir. Spesifik optik yoğunluk ile ölçülen duman yoğunluğu bromlu PP'de 627 DM'lere kadar çıkarken değiştirilmiş poliolefinli yüzey işlemi görmüş $Mg(OH)_2$ 'te 13 DM'lere kadar düşmektedir. Yağ asidiyle işlem görmüş $Mg(OH)_2$ 'in kablo üretiminde kullanılan lastik ve elastomerlerde % 39 oranında katkı olarak kullanılması malzemenin yüzeysel su emmesini önemli ölçüde azaltmaktadır (Şekil 5.2). Aynı zamanda naylonun içine % 60 civarında $Mg(OH)_2$ 'in ilavesi polimere yüksek seviyede termo fiziksel özellikler sağlar. Alev geciktiricilik artar ve toplam alevli yanma süresi 5 kat azalır. Isı ve gerilme mukavemetleri artar ısısal bozuşma sıcaklığı 2 kat yükselir. HIPS (polisteren) genellikle bromlu ve antimonoksitli alev geciktiriciler ile alev geciktirme standardı olan UL94 V-0'a ulaşır. Ancak bu bileşikler hala yanarken kesif duman çıkarırlar. % 10 $Mg(OH)_2$ 'in ilavesi dumanı yarı yarıya indirip, duman birikimini önemli ölçüde azaltırlar (Şekil 5.3). Alev geciktirici ilavesi polisteren özelliklerini hemen hiç etkilemez ve inşaat endüstrisinde asma tavan malzemesi yapımında kullanılır (Kaya ve Oz, 1999).



Şekil 5.1. Polipropilen (PP) içine Mg(OH)₂ ve brom ilave edildiğinde duman odası içerisinde ölçülen duman yoğunluklarının karşılaştırılması a) PP/brom; b) PP; c) PP/Mg(OH)₂ (Kaya ve Oz, 1999).



Şekil 5.2. EVA içinde işlem görmüş ve görmemiş Mg(OH)₂'in su adsorpsiyonunun karşılaştırılması; a) işlem görmemiş Mg(OH)₂; b) İşlem görmüş Mg(OH)₂ (Kaya ve Oz, 1999).



Şekil 5.3. ABS içine % 10 Mg(OH)₂ ilavesinde duman bastırma; a) Mg(OH)₂ ilavesi olmadan; b) % 10 Mg(OH)₂'li (Kaya ve Oz, 1999).

Bourbigot vd. (1999), yapmış oldukları çalışmada; çinko boratlar, EVA (etilen vinil asetat copolymer) – ATH ve EVA – Mg(OH)₂ alev geciktirici bileşiklerinde görevdeş ajanlar ve duman bastırıcı olarak kullanmışlardır. Polimerin ısıtılması esnasında alüminyum trihidroksitin (ATH), Al₂O₃'e bozunmasının, tutuşma zamanında bir yükselme ile sonuçlandığı kanıtlanmışlardır. Ayrıca, polimerin yanması esnasında ATH' den Al₂O₃ 'in oluşumu birinci olaydır. Aynı zamanda, çinko boratın derecesi azalır ve daha verimli kalıntı veren camdan yapılmış bir koruyucu tabaka meydana getirilir. Bu çalışma sonucunda, çinko boratların (FBZB ve FB415), EVA24 – ATH ve EVA24 – Mg(OH)₂ bileşiklerinde yararlı görevdeş ajanlar olduklarını ve duman bastırıcı gibi davrandıklarını ispatlanmıştır (Bourbigot et al. 1999).

Carpentier vd. (2000), alev geciktiricili etilen vinil asetat copolymer – magnezyum hidroksit / çinko borat bileşiklerinin yanarak kömürleştirilmesi çalışmasında, çinko boratlar, EVA – Mg(OH)₂ alev geciktirici (FR) bileşiklerinde görevdeş maddeler olarak kullanmışlardır. Termal davranış sonrası alınan kalıntılardaki karbonun katı hal NMR 'ı, alev geciktirici sistemlerin yanarak kömürleştirilmesinin çalışılmasına izin vermektedir. Burada, polimer parçalarının, kalıntı tabakasında bulunduğunu

göstermiştir. Çinko boratın polimerin derecesinin azalmasını yavaşlattığı, fiziksel bir bariyer gibi hareket eden camdan koruyucu bir artık tabakası ve polietilen zinciri için bir cam kafes oluşturduğu önerilmektedir (Carpentier et al. 2000).

Hull vd. (2002), yapmış oldukları çalışmada; farklı yanma koşulları altında, etilen vinil asetat copolymer (EVA) 'in alev geciktirici ile birlikte ve birlikte olmadan yanma özelliklerini araştırmışlardır. Kullanılan malzemeler % 30 EVA ve % 70 ATH veya % 65 ATH ve % 5 çinko hidroksit stannat (ZS) veya % 5 (magnezyum borat) MgB veya % 5 çinko borat içermektedirler. Her seferde eşit kütlede EVA kullanılmıştır. Alev geciktirici içeren EVA örneğindeki ürün CO' in (g polimer basına) miktarı, iyi havalandırılmış şartlardaki saf EVA 'nın ürün CO miktarına çok benzerlik göstermesine rağmen yüksek zehir içeren zengin yakıt şartlarında baz alınan polimer olan saf EVA 'nın verdiği ürün CO miktarından daha fazla CO verdiği rapor edilmiştir. Bunun tek istisnası ATH ve çinko borat içeren örnektir. Bu bileşik, zengin yakıt koşullarında kullanabileceği oksijenin tamamını kullanmamış ve daha az ürün CO dışarı vermiştir (yanma zehirliliğindeki sekiz katlık bir azalmanın sonucu olarak). EVA için, zengin yakıt koşullarında, CO ve CO₂ dışında, C 'un % 60 'ı uçucu organik türler olarak kaybolmuştur. Çinko borat içeren bileşik için bu oran %50 'dir ve diğer örnekler için bu oran % 20 ile % 38 arasında değişmektedir. Katı alümina kalıntısı içinde tutulan organik malzemenin CO 'e oksitlendiğini gösteren sonuçlar verilmiştir. Çinko borat içeren bileşikte ise bu, organik karbon olarak yok olmuştur. EVA 'nın alev geciktirici içeren bileşikleri için, zengin yakıt koşulları altında CO üretimi, katı kalıntı içinde tutulan karbon miktarına bağlı gibi görünmektedir. Örneklerin çoğunda, fazla tutma, CO ürün miktarını artırmaktadır. Deneyin tasarımında, tutulan karbon fırının sıcak bir bölgesinde uçucu hale gelmiş olabilir veya katı fazda oksitlenmiş olabilir. Çinko boratlar kalıntı içindeki organik malzemenin CO 'e dönüşümünü etkilemiş olabilirler (Hull et al. 2002).

Sain vd. (2004), magnezyum hidroksit içeren doğal elyaf – polipropilen (PP) bileşiklerinin alev geciktiriciliği ve mekanik özelliklerini inceledikleri çalışmada; polipropilenin ve talaş / pirinç kabuğu ile doldurulmuş polipropilen bileşiklerinin yanıcılıkları ve bu bileşiklerde magnezyum hidroksitin alev geciktirici etkisi, yatay yanma hızı ve oksijen içerik testleriyle çalışmıştır. Bu çalışma sonucunda da % 25

oranındaki magnezyum hidroksit, ilave edilmiş bileşiğin yanıcılığı, alev geciktirici ilave edilmemiş bileşiğe göre % 50 oranında etkin bir şekilde azaldığı rapor edilmiştir. % 5 oranındaki magnezyum hidroksitin borik asit veya çinko borat ile kısmi yer değiştirmesi, magnezyum hidroksitin alev geciktirici özelliğinde bir görevdeş etki yerine azaltıcı bir etki göstermiştir. Alev geciktirici ilave edilmiş bileşikler, içeriğinde alev geciktirici olmayan bileşiklerle karşılaştırıldığında, mekanik özelliklerinde çok az bir azalma gözlemlenmiştir, ancak aynı zamanda işlenmemiş polipropilenle karşılaştırıldığında daha iyi özelliklere sahip olduğu görülmüştür (Sain et al. 2004).

Erdoğdu (2004) tarafından yapılan çalışmada; çinko borat (ZB), çinko fosfat (ZP), PVC ve dioktilfitalat (DOP) plastisollerinden elde edilen plastijellerin termal kararlılığı üzerindeki sinerjistik etkileri spektroskopik ve termal teknikler kullanılarak incelenmiştir. Çeşitli çinko borat ve çinko fosfat oranlarına sahip olan plastijeller 140°C ve 160°C altında 15 dakikadan 90 dakikaya kadar 15 dakikalık aralıklarla ısıtılmış ve bu numuneler üzerinde FT-IR spektroskopisi, elektron taramalı mikroskop (SEM), EDX analizleri yapılmıştır. Kinetik çalışmalar 763 PVC Thermomat cihazıyla yapılmıştır. Plastijellerin 140°C ve 160°C altında ısıtılmalarından dolayı açığa çıkan HCl gazı azot gazı yardımıyla bu cihazın ölçüm hücrelerine taşınarak deionize suyun içerisindeki iletkenlik değerlerini arttırmıştır. Açığa çıkan HCl gazının deionize suyun içine absorplanarak suyun iletkenlik değerlerini değiştirmesi ve bu değerlerin ölçülmesinden PVC plastijel filmlerinin ısı kararlılığı reaksiyon hızları, reaksiyon sabitleri ve aktivasyon enerjileri cinsinden çalışılmıştır. Sadece çinko borat ya da sadece çinko fosfat içeren birleşimlerin PVC'nin dehidroklorinasyonunu, kontrol örneğine göre geciktirdiği görülmüştür. Aynı zamanda hem çinko borat hem de çinko fosfat içeren birleşimler PVC'nin kömürleşmesinde daha iyi sinerjistik etkiye sahiptir. Çinko borat ve çinko fosfat içeren birleşimlerin indüksiyon zamanları kontrol numunesine göre daha yüksek olduğundan dolayı sinerjistik etkinin olduğu gözlenmiştir. İlk birleşimler kömürleşmeyi de hızlandırmıştır (Erdoğdu, 2004).

Martin vd. (2006), çalışmalarında bor içeren stirenik monomerlerin polimerlerinin çapraz bağlanmasını ve alev geciktiriciliğini incelemişlerdir. Stirenik monomerler

2,2-bis (4-vinylbenzyl) propan-1,3-diol ve 5,5-bis (4-vinylbenzil)-2-fenil[1,3,2]-dioksa- borinan malzemelerinin özellikleri üzerinde borun etkisini test etmek için sentezlenmiş ve kopolimerleştirilmiştir. Bor içeren kopolimer, bor içermeyene ve polystirene göre daha yüksek termal kararlılık ve kömür oluşumu göstermiştir. Bor bileşimi ile LOI değerleri arttırılmıştır. En yüksek LOI değeri B:ST (70:30) oranında % 20,6 olarak bulunmuştur (Martin et al. 2006).

Etilen vinil asetat kopolimer (EVA) kompozit içinde $Mg(OH)_2$ ve ultra ince vulkanize toz kauçuğun (Akronil nitril butadien ultra ince kauçuk tozu, NB-UFPR) alev geciktirme üzerine sinerjistik etkisi Gui vd. (2007) tarafından çalışılmıştır. EVA ve EVA kompozitlerin alev performansları kalorimetre testi (CCT) ile karşılaştırılmıştır. Bu test sonucunda ısı yayılma hızı (heat release rate, HRR), tutuşma zamanı (ignition time, IT), kütle kaybı (mass loss rate, MLR), etkin ısı tutuşma testi (effective heat combustion (EHC)), CO ve CO₂ gibi parametreler kaydedilmiştir. Termo gravimetrik analiz sonucunda nano- $Mg(OH)_2$ asetik asit kaybını hızlandırdığı fakat NB-UFPR nano- $Mg(OH)_2$ hızlandırıcı etkisini yavaşlattığı rapor edilmiştir. CCT sonucunda EVA nano- $Mg(OH)_2$ de ilave edilen NB-UFPR ilavesi kompozitin sadece HRR yi azaltmakla kalmayıp tutuşma zamanını da uzattığı görülmüştür. Bu çalışma sonucunda, polimer içindeki nano- $Mg(OH)_2$ ile NB-UFPR alev geciktiricilerin sinerjistik etki yapabileceği bulunmuştur. Buna karşılık EVA içindeki NB-UFPR karışımı yalnız başına ilave edildiğinde ters etki yaptığı gözlenmiştir (Gui et al. 2007).

Kurt (2007), tarafından yapılan çalışmada, yanmaya dayanıklı odun/plastik kompozitlerinin (OPK) orman endüstrisi atıklarından elde edilen odun unu, kullanılmamış polipropilen/polietilen, katkı maddeleri ve borlu bileşik kullanılarak üretilmesi amaçlanmıştır. Bu çalışmada, orman edüstri atıklarından elde edilen odun unu, plastikler (yüksek yoğunluklu polietilen ve polipropilen), uyum sağlayıcılar ve yangın geciktiriciler (borik asit, boraks, çinko borat, amonyum polifosfat ve her ikisinin kombinasyonu) kullanılarak ekstrüzyon yöntemiyle yanmaya dayanıklı OPK üretimi gerçekleştirilmiştir. Bor bileşikleri başarılı bir sinerjist olarak amonyum polifosfatla birlikte yanmaya dayanıklı OPK üretiminde kullanılmıştır. Üretilen kompozitler, UL-94 standardına göre HB yanma sınıfı değerini almıştır.

Yangın geciktiricilerin katılmasıyla mekanik özellikleri azalan OPK 'ya bor bileşiklerinin olumlu etkisinin olduğu rapor edilmiştir (<http://www.boren.gov.tr/>, 2010).

Öztürk (2008), tarafından yapılan çalışmada; doğal kauçuk ve etilen propilen dien monomer (EPDM) kauçuklar ile hazırlanan karışımların vulkanizasyon ve vulkanizasyon sonrası özelliklerine hızlandırıcı çeşidinin etkisi araştırılmıştır. Ayrıca doğal kauçuk karışımlarında artan Dibenzotiyazol disülfür (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 N-tersiyer bütül-2-benzotiyazol sülfenamit (TBBS) olmak üzere sülfenamitler 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 Difenil guadin (DPG) ile sağlanmıştır (Öztürk, 2008).

Çinko borat (ZnB) ve Al(OH)₃ (ATH) polipropilen kompozitlerin fiziksel, mekaniksel ve alev geciktirme özellikleri Ramazani vd. (2008) tarafından çalışılmıştır. Dolgu miktarının artması ile bütün numunelerde çekme dayanımının düştüğü gözlenmiştir. Sonuçlar mekanik özelliklerin iyileşmesi için ATH içeren kompozit içindeki ZnB optimum değerinin % 10 olması gerektiğini göstermiştir. ATH ve ZnB kristalizasyonu artırmaktadır. Kompozite ATH ilavesi polimerin yanmasını geciktirmiştir. ATH içeren kompozite ZnB ilavesi de kompozitin yanmasını geciktirmektedir. ATH ve ZnB yangın geciktirici olarak ayrı ayrı kullanılmaktansa birlikte belli bir konsantrasyonda kullanılmasının daha olumlu olacağı rapor edilmiştir (Ramazani et al. 2008)

Huntit/hidromanyezit mineralinin plastiklerde ateş önleyici olarak kullanılması ve boyut dağılımının alev geciktirici etkisinin incelenmesi üzerine Atay ve Çelik (2010)

tarafından yapılan çalışmada elektrik kablolarında uygulanmak üzere inorganik bir malzeme olan huntit ve hidromanyezit mineralinin plastik kompozitlerdeki davranışları incelenmiştir. Kompozit malzemelerin üretimi için öncelikle huntit ve hidromanyezit minerali 10 µm, 1 µm ve 0,1 µm'a kadar öğütülmüş, sonra XRD ve SEM-EDS cihazları ile bu minerallerin minerolojik yapıları tespit edilmiştir. Plastik kompozitlerin hazırlanma safhasında ise önce katkı malzemesinin boyut değeri sabit tutulmuş, mineral katkı oranları değiştirilerek numuneler elde edilmiş, daha sonra katkı oranının sabit tutulup boyut değerlerinin değiştirilmesiyle farklı mineral boyutlara sahip fakat aynı katkı oranında mineral içeren numuneler elde edilmiştir. Huntit ve hidromanyezit mineralinin katkısıyla elde edilen bu kompozit numuneleri DTA-TG, FTIR ve SEM-EDS ile karakterize edilmiştir. Ayrıca elde edilen numunelere yanmazlık testi yapılmıştır. Sonuçta polimer kompozitlere katılan huntit ve hidromanyezit malzemesinin miktarının artırılmasıyla alev geciktirici özelliğin arttığı görülmüştür. Diğer taraftan boyut dağılımı farklı olan numunelerin yanmazlık testinde ise katılan huntit ve hidromanyezit mineralinin boyutlarının incelenmesi sonucu elde edilen plastik kompozitin alev geciktirici özelliğinin arttığı tespit edilmiştir (Atay ve Çelik, 2010).

BÖLÜM 6

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. KAÜÇUK MALZEME

Kauçuk karışımı, Superlas Süperlastik Kauçuk ve Plastik San. ve Tic. A.Ş.'den temin edilmiştir. Katkı malzemeleri olarak; antimon oksit (AO), alüminyum hidroksit (ATH), çinko borat (ZnB), borik asit (BA) ve tinkal (T) kullanılmıştır. Malzemeler 445'er gramlık numuneler halinde üretilmiştir. Kauçuk karışımının fiziksel ve mekanik özellikleri Çizelge 6.1'de, katkı malzemesinin karışımdaki miktarları Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Kauçuk karışımının fiziksel ve mekanik özellikleri.

Üretici Firma	Superlas Süperlastik Kauçuk ve Plastik San. ve Tic. A.Ş. (Türkiye)
Ticari İsmi	Akaryakıt Üst
Yoğunluk 1,58 (gr/cm ³)	1,58
Aşınma (mm ³)	238
Çekme Dayanımı (MPa)	13,23
Uzama (%)	240
Sertlik (Shore A)	86

Çizelge 6.2. Katkı malzemesinin karışımdaki miktarları.

Karışımların Adı	Alev Geciktiriciler				
	AO %	ATH %	ZnB %	BA %	T %
1	7,5	20	7,5	-	-
2	-	-	-	-	-
3	7,5	17	7	-	-
4	7,5	18,5	7,5	-	-
5	7,5	20	8	-	-
6	7,5	17	-	7	-
7	7,5	18,5	-	7,5	-
8	7,5	20	-	8	-
9	7,5	17	-	-	7
10	7,5	18,5	-	-	7,5
11	7,5	20	-	-	8
12	7,5	-	17	7	-
13	7,5	-	18,5	7,5	-
14	7,5	-	20	8	-
15	7,5	-	17	-	7
16	7,5	-	18,5	-	7,5
17	7,5	-	20	-	8

6.2. KİMYASAL MADDE

Alev geciktirici katkı malzemesi olarak kullanılan AO, ATH ve ZnB Superlas Süperlastik Kauçuk ve Plastik San. ve Tic. A.Ş.'nden, BA ve T Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'nden temin edilmiştir. Kauçuk karışımına ilave edilen katkı malzemelerinin fiziksel özellikleri Çizelge 6.3'de verilmiştir.

Çizelge 6.3. Alev geciktiricilerin fiziksel özellikleri.

Alev Geciktirici Adı	Bileşik	Yoğunluk (gr/cm ³)	Ergime Noktası (°C)	Dehidrasyon Sıcaklığı (°C)	Boyutu (Mikron)	Sertlik (Mohs)	Kristal Suyu (%)	B ₂ O ₃ İçeriği (%)
Antimon Tri Oksit	Sb ₂ O ₃	5,7	656		1,5μ	2,5		
Alüminyum Hidroksit	Al(OH) ₃	2,4	300	180-200	10μ	2,5-3,5		
Borik Asit	H ₃ BO ₃	1,4	171	185	1,000 mm (%45) 0,125 mm (%55)	3		56,3
Çinko Borat	2ZnO ₃ B ₂ O ₃ .3H ₂ O	2,8	980	290	12	4	14,50	48,05
Tinkal	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	1,7	741	350-400	1,000 mm (% 60) 0,063 mm (% 40)	2-2,5		36,6

6.3. DENEY ÖRNEKLERİNİN HAZIRLANMASI

Kauçuk karışımına, katkı malzemeleri Çizelge 6.2’de belirtilen oranlarda karıştırılarak hamur makinesi - vals S-20 makinesinde üretilmiştir (Şekil 3.1). Deney numuneleri Superlas Süperlastik Kauçuk ve Plastik San. ve Tic. A.Ş. laboratuvarlarında hazırlanmıştır. Bu makine ayarlanabilir ara mesafesi olan iki paralel milden oluşur. Laboratuvar valsleri için kullanılan mil uzunlukları 1524 mm ve 2134 mm dir. Millerin birbirine göre dönme hızı 1 : 1,05 dir.

Kauçuk karışımına Çizelge 6.2’de belirtilen oranlarda katkı malzemeleri ilave edilip ve hamur makinesinin milleri arasından geçirilerek levha halinde homojen bir karışım elde edilmiştir. Levha halinde üretilen kauçuk karışımları preste 160 °C - 20 dakika 200 bar basınç altında vulkanize edilmiştir.

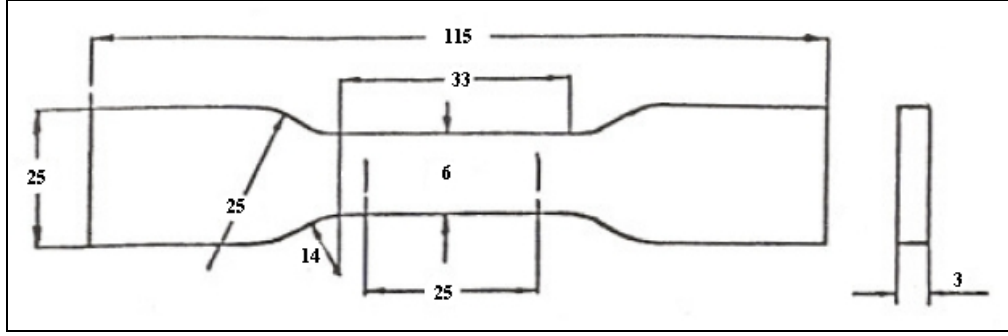
6.4. KAUCUĞA UYGULANAN LABORATUAR TESTLERİNİN YAPILMASI

6.4.1. Çekme Deneyi

Çekme deneyinde Tensometre 2000 cihazı kullanılmıştır (Şekil 6.1). Çekme deneyi DIN 53504, ISO - R 37, ASTM D 412, TS 1967 standartlarına göre belirlenir. Vulkanize olmuş kauçuk karışımından 3 adet çekme deneyi numunesi hazırlanmıştır. Çekme deneyi numunesinin şekli ve ölçüleri Şekil 6.2’de belirtilmiştir. Çekme deneyi sonucunda vulkanize olmuş kauçuk karışımının kopma / uzama eğrileri elde edilmiştir.



Şekil 6.1. Çekme deney cihazı (Tensometre 2000).



Şekil 6.2. Çekme numunesi.

6.4.2. Sertlik Ölçümü

Sertlik; belirli bir formdaki bir parçanın, belirli bir basınç kuvveti altında batmasına karşı gösterilen dirençtir. Plastiklerin sertliği, Shore A birimi ile ölçüm yapan aletle ölçülür (Şekil 6.3). Sertlik Shore A ISO R 868 / DIN 53505 standartlarına göre belirlenir. Sertliği ölçülecek numuneler vulkanizasyondan sonra çevre sıcaklığına soğutulmuş olmalıdır. Deney parçası kalınlığı 5-6 mm, 12-13 mm çapında ve düz yüzeyli olmalıdır. Batıcı uç deney parçası kenarlarında 5-6 mm içerde kalacak şekilde bastırılır ve yaklaşık 3 saniye sonra değer okunur.



Şekil 6.3. Sertlik ölçüm cihazı.

6.4.3. Aşınma Testi

Aşınmanın önemli olduğu durumlarda, numunenin bir aşındırıcıya sürtünmesi ve aşınma kaybının tespiti şeklinde yapılır.

Vulkanize olmuş hamur ve ürünlerin aşınmalarının ölçülmesinde DEVOTRANS D.A.4000 aşınma cihazı kullanılmıştır (Şekil 6.4) 5 mm kalınlındaki çapağı temizlenmiş, preste 160 °C – 20 dakika 200 bar basınç altında vulkanize olmuş disk numunesinin havadaki ağırlığı (M1) gram olarak terazide tartılmıştır. Numunenin 2 mm'si dışarıda kalacak şekilde aşınma aparatındaki yuvasına yerleştirilmiştir. Aşınma aparatı yuvasında bulunan numune üzeri zımpara kâğıdı ile (60'lık) kaplanmış dakikada 40 devir ile dönen tambura düz degecek şekilde aşağı indirilmiştir. Toplam aşınma mesafesi 40 metre'dir. Test bittikten sonra numune cihazın numune yuvasından alınarak havadaki ağırlığı (M2) gram olarak terazide tartılmıştır. Aşınma değeri aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

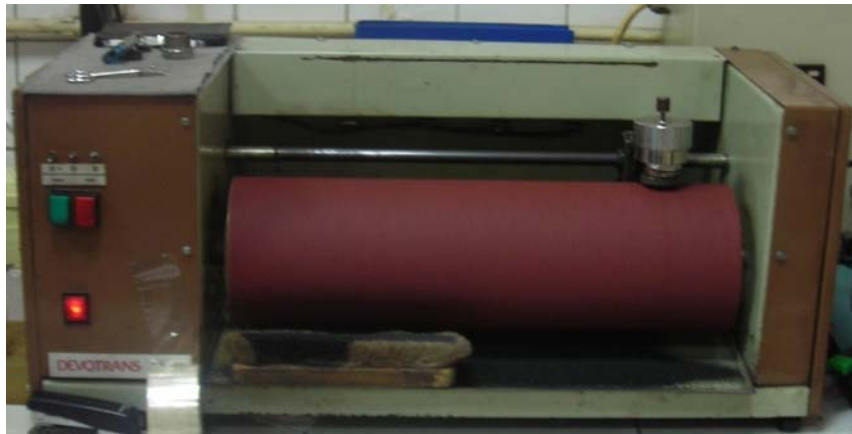
$$\Delta V = \frac{(M1 - M2) * (\text{aşınma faktörü})}{d} \quad (6.1)$$

M1 = havadaki test öncesi numunenin ağırlığı (gr)

M2 = havadaki test sonrası numunenin ağırlığı (gr)

d = numunenin yoğunluğu (gr/ cm³)

ΔV = aşınma (mm³)



Şekil 6.4. Aşınma test cihazı (DEVOTRANS D.A.4000).

6.4.4. Yoğunluk Testi

Tartım için temiz saf su kullanılmıştır. Tartımı yapılacak olan malzeme kefeye konduktan sonra cam çerçeve hassas tartım için kapatılarak, hava sirkülasyonu gibi dış etkenlerden etkilenmemesi sağlanmıştır (Şekil 6.5). Yoğunluk tayini aşağıdaki işlemler takip edilerek yapılmıştır.

Terazi sıfırlanır. Ortam sıcaklığı ayarlanır. Numune yoğunluk kitinde havadaki tartım için olan kefeye konulur ve ölçüm yapılır. Havadaki tartımı alınan numune yoğunluk kitindeki saf suyun içine konulur. Terazi havadaki ve sudaki ölçümleri otomatik olarak kaydeder ve numunenin yoğunluğunu gr/cm^3 cinsinden verir.



Şekil 6.5. Yoğunluk testi düzeneği.

6.4.5. Reometre Testi

Deneyde, MDR 2000 Reometre cihazı kullanılmıştır (Şekil 6.6). Reometreler kauçuk karışımlarının vulkanizasyon özelliklerini gösteren “vulkanizasyon eğrisini” kaydeden cihazlardır. Pişme karakterlerinin tahmini, kalite kontrol ve karışım geliştirme alanlarında kullanılırlar. Test numunesi Reometre cihazının diski üzerine konularak, test süresi 3 dakika ve test sıcaklığı 190 °C olarak ayarlanmıştır. Test

süresi bitiminde kauçuk karışımının vulkanizasyon özelliklerini gösteren “vulkanizasyon eğrisi” elde edilmiştir.

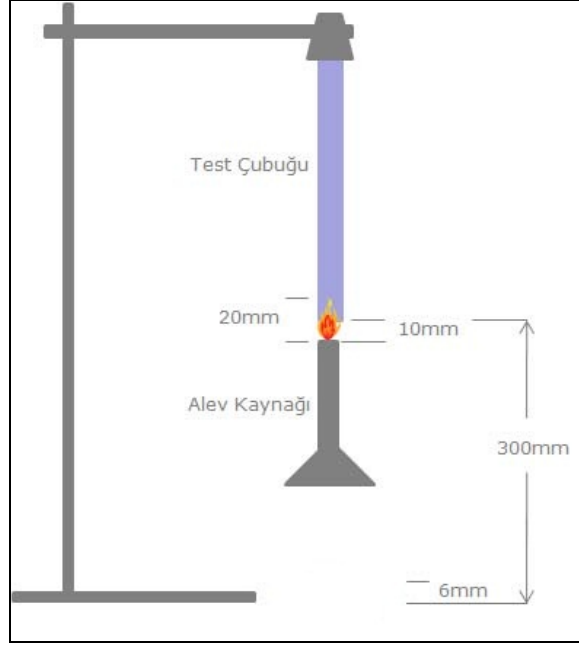


Şekil 6.6. Reometre cihazı.

6.4.6. Yanma Deneyi

Dikey yanma test metodu (UL 94) ile yapılan deneylerde standart bir alev etkisi ile 3 mm kalınlığındaki deney numunelerine 2 dakika süre ile uygulanmaktadır. Yanma deneyi, Superlas Süperlastik Kauçuk ve Plastik San. ve Tic. A.Ş. laboratuvarında yapılmıştır. Bu metotta kullanılan dikey yanma test metodu Şekil 6.8’de gösterilmiştir.

Yanma deneyleri, hava ceyyanı olmayan bir odada sadece gazlar ve dumanı dışarı atacak kadar bir havalandırma sağlayan çeker ocak altında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.7. Yanma deneyinin yapılışı (<http://www.interplast.com.tr/>, 2010).

Şekil 6.8'deki gibi yanma deney numunesi dikey olarak asıldıktan sonra alt tarafta bulunan gaz ocağının ağzı ile malzemenin alt ucu arasında açıklık ayarlanıp, 2 dakika süre ile standart gaz alevinin malzeme ile teması sağlanarak dikey yanma deneyi uygulanmıştır.

6.4.6.1. Ağırlık Kaybı

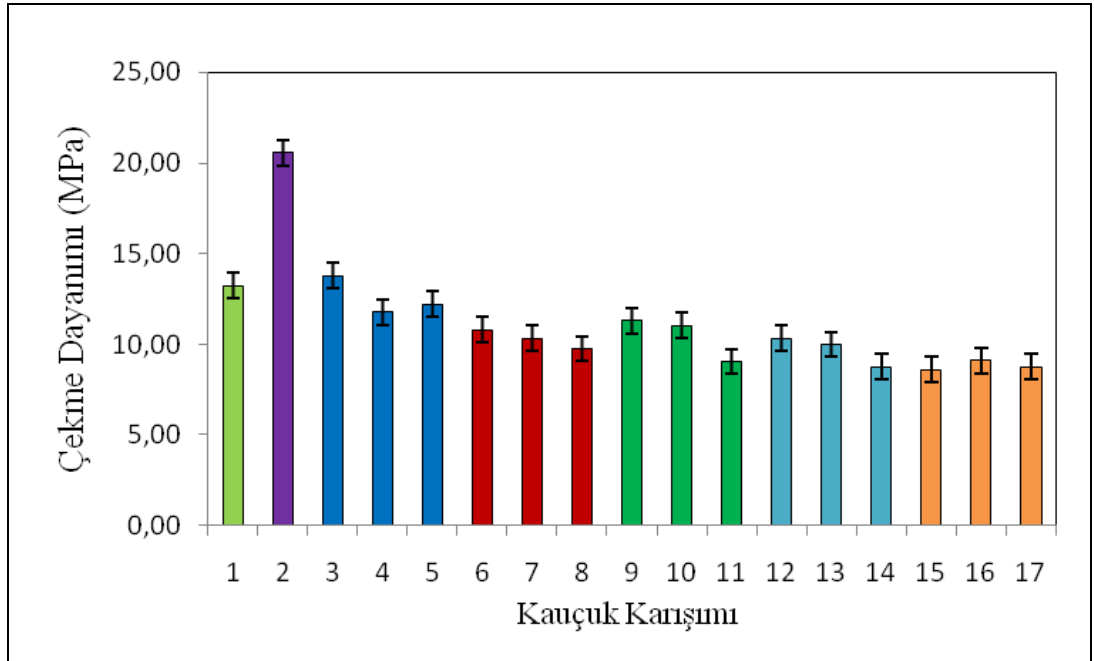
Yanma deneyi sonrasında deney numunelerinde meydana gelen ağırlık kaybı 0,0001 gr duyarlılıkta bir hassas terazi yardımıyla tespit edilmiştir.

BÖLÜM 7

7.1. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

7.1.1. Çekme Deneyi

Kauçuk karışımlarına ilave edilen farklı alev geciktiriciler ve bunların kombinasyonları ile elde edilen çekme dayanım ve uzama değerleri Şekil 7.1 ve Şekil 7.2’de karşılaştırılmıştır (Bkz. Çizelge EK A. 1.).



Şekil 7.1. Kauçuk karışımlarında alev geciktiricilerin çekme dayanım değerleri üzerine etkisi.

Katkısız kauçuk karışımının (2 numaralı kauçuk karışımı) çekme dayanımının alev geciktirici ilave edilen kauçuk karışımlarından daha fazla olduğu görülmektedir. 2 numaralı katkısız kauçuk karışımının çekme dayanımı 20,58 MPa iken 1 numaralı kontrol numunesinin (AO+ATH+ZnB) çekme dayanımının 13,23 MPa'dır. Yine katkısız kauçuk karışımı ile kıyaslandığında, AO ilave oranları aynı olup farklı oranlarda ATH+ZnB (3-5 numaralı kauçuk karışımı), ATH+BA (6-8 numaralı kauçuk karışımı), ATH+T (9-11 numaralı kauçuk karışımı), ZnB+BA (12-14 numaralı kauçuk karışımı) ve ZnB+T (15-17 numaralı kauçuk karışımı) alev geciktirici içeren kauçuk karışımlarında da çekme dayanımlarının azaldığı gözlenmiştir. Diğer alev geciktiriciler ile kıyaslandığında (6-17 numaralı kauçuk karışımı) en yüksek çekme dayanım değerleri ATH+ZnB (3-5 numaralı kauçuk karışımı) içeren gruplarda sağlanmıştır. En düşük çekme dayanımı ise 8,60-9,10 MPa olan ZnB+T (15-17 numaralı kauçuk karışımı) içeren kauçuk karışımlarında gözlenmiştir. Bütün kauçuk karışımlarında ilave edilen alev geciktirici oranına bağlı olarak çekme dayanımlarının düştüğü görülmüştür. Alev geciktiricilerin plastiklerin mekanik özellikler üzerine olumsuz etkisi literatürde de rapor edilmiştir (Sain et al. 2004; Ramazani et al. 2008).

Sain vd. (2004), tarafından yapılan çalışmada; $Mg(OH)_2$ içeren doğal fiber-PP kompozitlerin alev geciktirme ve mekanik özellikleri çalışılmıştır. Alev geciktirici içermeyen numunelerde çekme dayanımı $34,8 \pm 0,3$ MPa iken % 25 $Mg(OH)_2$ içeren kompozitin çekme dayanımının $28,8 \pm 0,3$ MPa olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca % 20 $Mg(OH)_2$ + % 5 borik asit içeren kompozitin çekme dayanımının $26,4 \pm 0,1$ MPa ve % 20 $Mg(OH)_2$ + % 5 çinko borat içeren kompozitin çekme dayanımının ise $28,6 \pm 0,1$ MPa'a düştüğü gözlenmiştir. Bu durum, alev geciktiricilerin kompozitlere zayıf bağlanmasına dayandırılmıştır (Sain et al. 2004).

Organik dolgular (ATH ve ZnB gibi), matris ve dolgu malzemesi yüzeyi arasındaki gevrek yapışkanlığı nedeni ile çekme gerilmesinin azalmasına neden olabilirler. Şekil 2.19'daki mekanizma incelendiğinde Zn, S köprülerinin aralarına girerek bağ yapmakta ve buda kauçuğun çekme dayanımını zayıflattığı düşünülmektedir.

Plastiklere ilave edilen dolgu maddelerinin kuvvetlendirici tesir yapması açısından en önemli özellikleri tane büyüklüğü, yapısı ve yüzey aktivitesidir. Tane büyüklüğü küçüldükçe kopma mukavemetinin değeri artmaktadır (Anonim, 1989). Kopma mukavemeti-tane büyüklüğü bağlantısı Şekil 2.23'te verilmiştir. Tane büyüklüğünün artması ile kuvvetlendirici tesirinin düşmesi, dolgu maddelerinin (tane büyüklüğü arttıkça) aktiflik özelliğinin azalmasına dayandırılmıştır. İlave edilen katkı maddelerinin tane büyüklüğü değişimi kauçuk karışımının hazırlanmasında ve müteakip işlemlerin tesisinde önemli bir yer taşımaktadır. Çok küçük tanelerin genelde hamur karışımında homojen bir şekilde dağılımı zorlaşmakta ve tane büyüklüğü arttıkça karışımın yapılması kolaylaşmaktadır. Ancak tane büyüklüğü arttıkça yukarıda da açıklandığı katkı maddelerinin aktiflik özelliği de azalmakta ve kuvvetlendirici tesiri düşmektedir (Anonim, 1989; Soyubol, 2006; Kısacık, 2006; Erkek, 2007). Karışımı iyi bir şekilde yapabilmek uğruna fiziksel özelliklerden feragat etmek mümkün değildir.

Atay ve Çelik (2010), tarafından yapılan çalışmada; katkı malzemesinin (huntit/hidromanyezit) boyutunun düşürülmesi ile plastik kompozitlerin mekanik özelliklerinin yüksek miktarda iyileştiği, bunun ise matris ile katkı malzemesi arasındaki kontak noktalarının artması ile partikül-polimer arasında daha iyi bir etkileşim sağlanabildiği ve bağlanma/yapışma kuvveti arttırması sebebiyle olduğu rapor edilmiştir (Atay ve Çelik, 2010).

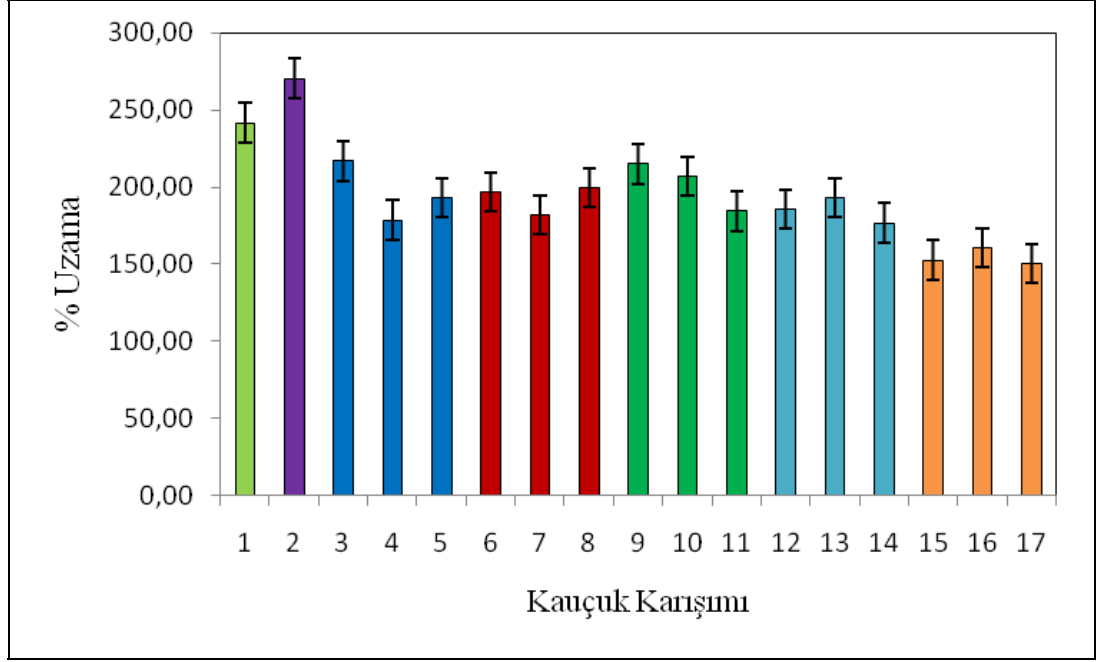
Bu çalışmada kullanılan alev geciktiricilerin tane boyutları: AO (1,5 μ), ATH (10 μ), BA (1- 0,125 mm), ZnB (12 μ) ve T (1-0,063 mm) dir. Yukarıdaki açıklamaların ışığında, BA ve T içeren karışımların çekme dayanımlarının daha düşük olması tane boyutunun büyük olmasına dayandırılabilir. Yüksek çekme dayanımının, ATH+ZnB (3-5 numaralı kauçuk karışımı) içeren gruplardan sağlanması da bunu doğrulamaktadır.

Şekil 7.1'de görüldüğü gibi, alev geciktirici içeren karışımlar kendi içinde kıyaslandığında alev geciktirici miktarının artması ile çekme dayanımlarının azaldığı görülmektedir (3-17 numaralı kauçuk karışımı). Bu sonuçlar, kauçuk karışımları

içinde kullanılan alev geciktiricilerin tane boyutu kadar içerik oranlarının artışının da önemli olduğunu göstermektedir.

Vulkanizasyon (bir çapraz bağlama işlemi) mekanizması incelendiğinde (Bkz. Kısım 2.4) polimerlerin karbon atomları arasındaki çapraz bağ köprüleri, S ile sağlanmaktadır. Polimer zincirleri arasında kuvvetli kovalent bağların oluşması halinde karşılıklı bağlanma (çapraz bağ) söz konusudur. Çapraz bağlanma mukavemeti artırır ve diğer fiziksel ve mekaniksel özellikleri önemli ölçüde değiştirir (Erdoğan, 1998; Soyubol, 2006; Öztürk, 2008). Çapraz bağ sayısı vulkanizasyon derecesine göre değişir. Çapraz bağlanma ise zincirlerin birbiri üzerinden kaymasını engellediği için mukavemeti artırır. Alev geciktirici katılmasında ise takviye oranı arttıkça çapraz bağ oluşması engellenebilir, bu da çekme dayanımının düşmesine neden olabilir.

Katkısız kauçuk karışımı ile karşılaştırıldığında (2 numaralı kauçuk karışımı), alev geciktirici ilavesi ile karışımların uzama değerlerinin düştüğü görülmektedir (Şekil 7.2). Örneğin; alev geciktirici içermeyen 2 numaralı kauçuk karışımının uzama değeri % 270,34 iken alev geciktirici içeren kontrol numunesinin uzama değerinin % 241,50 'ye düştüğü gözlenmiştir. Dolgu maddelerinin varlığından dolayı kauçuk karışımı elastik deformasyon özelliğini kaybedebilir. Alev geciktirici oranı arttıkça çapraz ağ örgüsünde bozulmalar ve kısalmalar meydana gelmiş ve bu sebeple uzama azalmış olabilir.



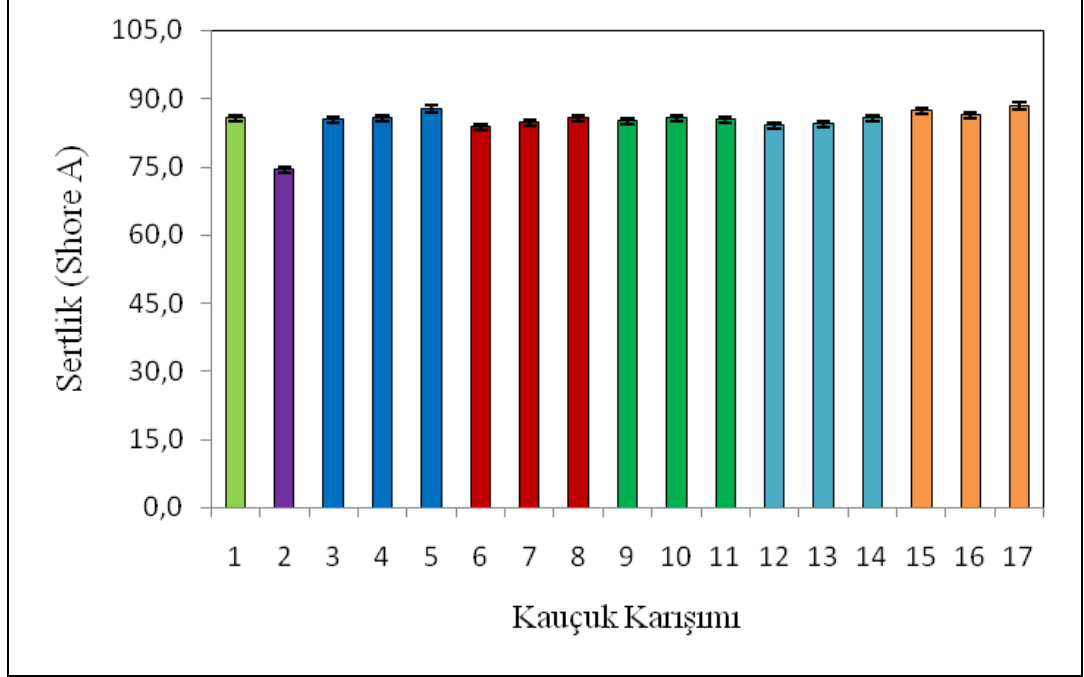
Şekil 7.2. Kauçuk karışımlarında alev geciktiricilerin uzama değerleri üzerine etkisi.

Uzama değerleri karşılaştırıldığında, ZnB+T (15-17 numaralı kauçuk karışımı) içeren kauçuk karışımlarının en az uzama değerleri gösterdiği görülmektedir. ZnB ($2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$) ve T ($Na_2B_4O_7.10H_2O$), ATH ($Al(OH)_3$) ve BA (H_3BO_3)'e oranla yapısında daha fazla su içermektedir. Bu alev geciktiricilerin termal bozulması ve proses esnasında buhar açığa çıkması sonucunda numune içindeki boşlukların oluşması sonucu uzama azalabilir.

7.1.2. Sertlik Ölçümü

Vulkanizasyon sonrasında sertlik değerlerinin karşılaştırılması Şekil 7.3'te gösterilmiştir (Bkz. Çizelge EK A. 2.). Şekil 7.3'te görüldüğü gibi farklı alev geciktirici ilave edilen kauçuk karışımlarında, alev geciktirici oranına göre sertlik değerlerinde kısmen de olsa farklılıklar gözlenmiştir. Her bir kauçuk karışımı kendi içinde kıyaslandığında alev geciktirici oranı arttıkça sertlik değerlerinde bir miktar artış gözlenmiştir. Yüksek sertlik değerleri ATH+ZnB (3-5 numaralı kauçuk karışımı) ZnB+T (15-17 numaralı kauçuk karışımı) alev geciktirici ilave edilen kauçuk karışımlarından elde edilmiştir. Kauçuk karışımına ilave edilen alev geciktiricilerin sertlikleri: AO (2,5 Moh's), ATH (2,5 Moh's), BA (3 Moh's), ZnB (4

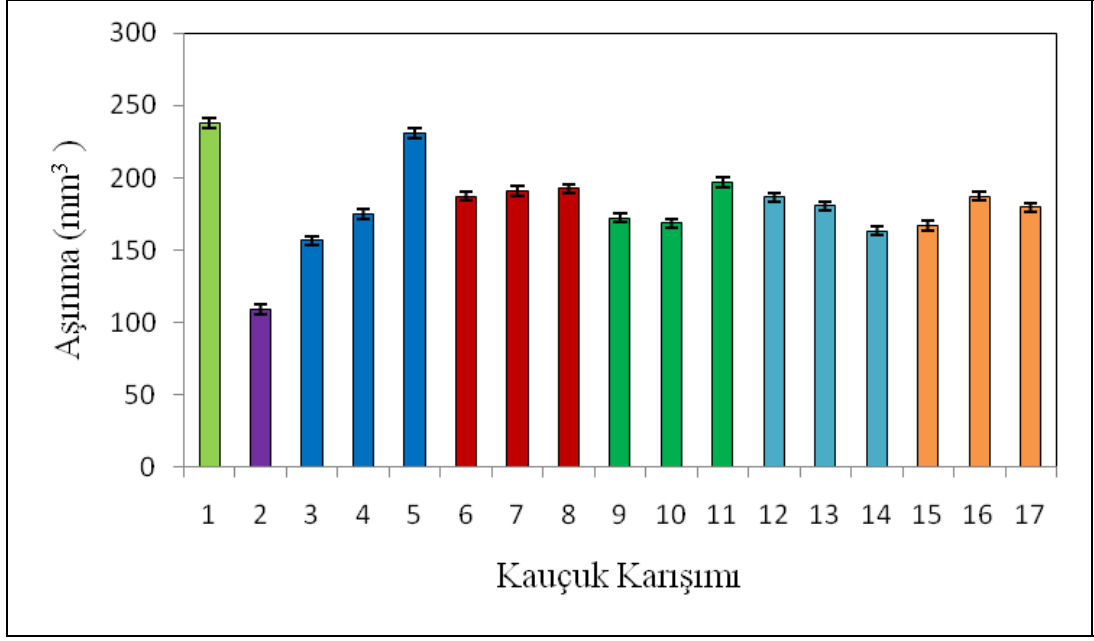
Moh's) ve T (2,5 Moh's) dir. Bu değerlerden de görüldüğü gibi, ZnB içeren alev geciktiricilerin sertliklerinin (3-5 ve 15-17 numaralı kauçuk karışımları) bir miktar daha yüksek çıkmasının nedeni ZnB'nin sertlik değerinin diğerlerinden yüksek olmasına dayandırılabilir.



Şekil 7.3. Kauçuk karışımlarında alev geciktiricilerin sertlik değerleri üzerine etkisi.

7.1.3. Aşınma Testi

Kauçuk karışımlarında alev geciktiricilerin aşınma değerleri üzerine etkisi Şekil 7.4'de verilmiştir. (Bkz. Çizelge EK A. 3.). Katkısız kauçuk karışımı (2 numaralı kauçuk karışımı) ile kıyaslandığında alev geciktirici içeren kauçuk karışımlarının aşınma değerlerinde artış gözlenmiştir. 2 numaralı kauçuk karışımında aşınma değeri 109 mm^3 iken 1 numaralı kontrol numunesinin aşınma değerinin 238 mm^3 olduğu kaydedilmiştir. Aynı zamanda ATH+ZnB (3-5 numaralı kauçuk karışımı) alev geciktirici içeren karışımın aşınma dayanımının diğer karışımlara (6-17 numaralı kauçuk karışımı) oranla daha iyi olduğu görülmektedir. Bu karışımların aşınma dayanımlarındaki artış, sertlik değerlerinin yanında proses esnasında oluşan reaksiyon ürünlerinin sertliklerinde artışa neden olmasına dayandırılabilir.



Şekil 7.4. Kauçuk karışımlarında alev geciktiricilerin aşınma değerleri üzerine etkisi.

Kauçuk dolgu maddesi miktarı arttıkça kuvvetlendirici tesir yaptığı, ancak tane büyüklüğü arttıkça aşınmanın olumsuz etkilendiği Şekil 2.27’de belirtilmiştir (Anonim, 1989; Soyubol, 2006; Erkek, 2007). Kuvvetlendirici tesir sözcüğünden, polimer molekülleri ile etkileşime girerek dolgu maddelerinin katılmış oldukları kauçuk karışımlarının fiziksel özelliklerinin artırılması anlaşılmaktadır. Ancak bu dolgu maddesi ne kadar çok ilave edilirse fiziksel değerleri o kadar iyi bir kauçuk karışım elde edileceği anlamına gelmediği Şekil 2.32’de açıkça görülmektedir.

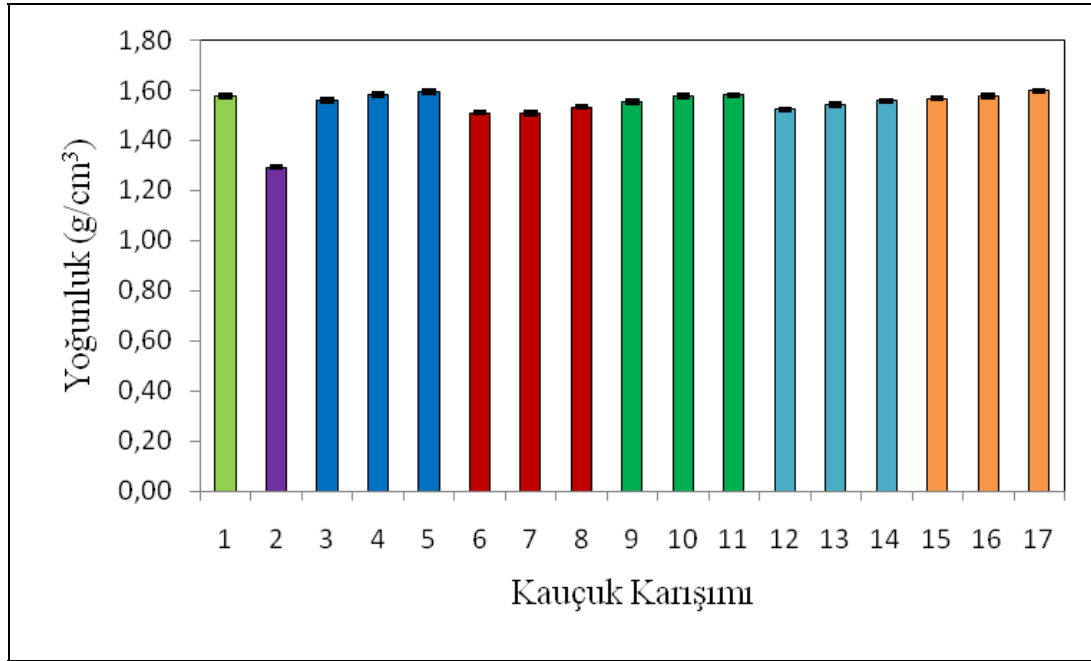
7.1.4. Yoğunluk Testi

Şekil 7.5’te kauçuk karışımlarında alev geciktiricilerin yoğunluk değerleri üzerine etkisi verilmiştir (Bkz. Çizelge EK A. 4.). Katkisız kauçuk karışımının (2 numaralı kauçuk karışımı) yoğunluğu ($1,29 \text{ gr/cm}^3$) ile kıyaslandığında, alev geciktirici içeren kauçuk karışımlarının yoğunluklarının ($1,51-1,60 \text{ gr/cm}^3$) daha yüksek olduğu görülmektedir.

Kauçuk karışımına ilave edilen alev geciktiricilerin yoğunlukları; ATH ($2,4 \text{ gr/cm}^3$), ZnB ($2,8 \text{ gr/cm}^3$), BA ($1,4 \text{ gr/cm}^3$), ve T ($1,7 \text{ gr/cm}^3$)’dür. En düşük yoğunluğa sahip olan BA katkılı karışımların; ATH+BA (6-8 numaralı kauçuk karışımı) ve ZnB+BA

(12-14 numaralı kauçuk karışımı) daha düşük yoğunluğa sahip oldukları görülmektedir (Şekil 7.5).

Yoğunluk, plastiklerin fiyatları açısından ayrı bir öneme sahiptir. Ayrıca, bu özellik gerek mamul, gerekse işlenmiş madde üretiminde önemli bir kontrol parametresi olarak da kullanılmaktadır (Yaşar, 2001).



Şekil 7.5. Kauçuk karışımlarında alev geciktiricilerin yoğunluk değerleri üzerine etkisi.

7.1.5. Reometre Testi

Farklı alev geciktiriciler ile hazırlanan kauçuk karışımları için reometre testi sonucunda elde edilen vukanizasyon değerleri Çizelge 7.1’de, verilmiştir.

Çizelge 7.1. Kauçuk karışımlarında alev geciktiricilerin vulkanizasyon değerleri.

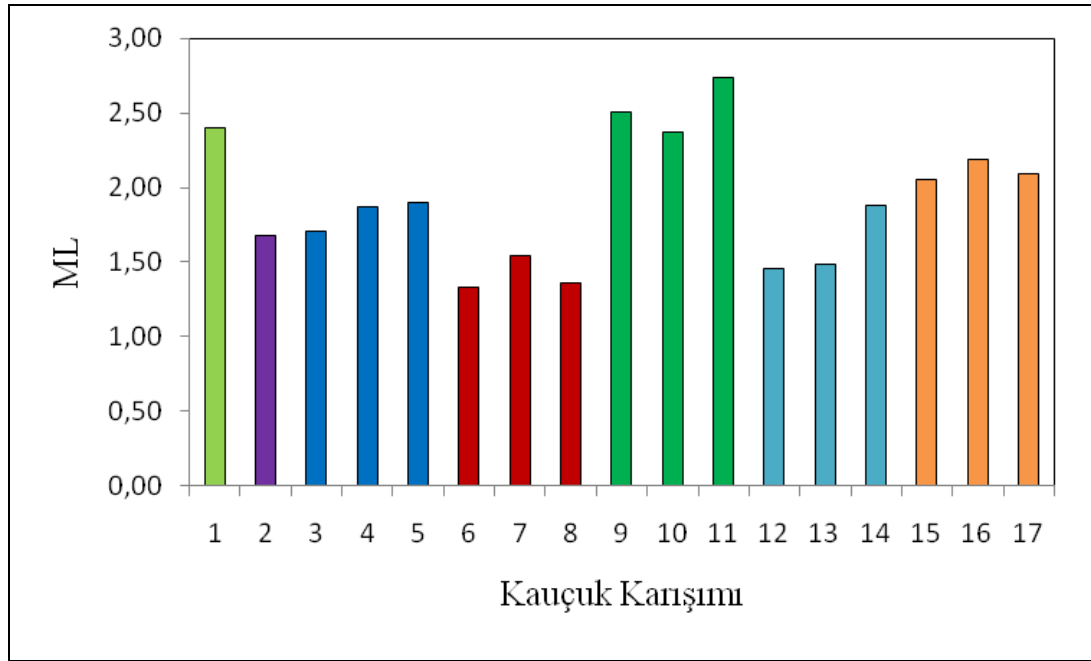
	Test Zamanı (dakika)	Test Sıcaklığı (°C)	ML	MH	t90	ts2	Rh	tRh
Alt Limit	3	190	2,00	25,00	1,00	0,20	50,00	0,30
Üst Limit	3	190	2,50	30,00	1,50	0,30	55,00	0,50
1	3	190	2,40	25,31	1,19	0,28	52,00	0,45
2	3	190	1,68	19,57	1,59	0,38	18,00	0,47
3	3	190	1,71	15,82	1,05	0,30	38,00	0,35
4	3	190	1,87	24,58	1,16	0,29	73,67	0,36
5	3	190	1,90	15,90	1,01	0,29	36,57	0,35
6	3	190	1,33	14,49	1,50	0,30	29,86	0,33
7	3	190	1,54	15,54	1,32	0,27	40,14	0,29
8	3	190	1,36	13,49	1,53	0,29	27,57	0,31
9	3	190	2,51	15,95	0,34	0,17	83,17	0,20
10	3	190	2,37	18,07	0,29	0,14	82,86	0,19
11	3	190	2,74	15,75	0,29	0,17	70,43	0,20
12	3	190	1,46	11,42	1,56	0,32	22,83	0,34
13	3	190	1,49	11,59	1,55	0,31	22,29	0,32
14	3	190	1,88	11,98	2,01	0,31	20,29	0,32
15	3	190	2,05	16,08	0,44	0,19	43,14	0,23
16	3	190	2,19	17,07	0,38	0,17	53,71	0,23
17	3	190	2,09	15,29	0,42	0,19	45,43	0,23

Çizelge 7.2. Reometre test değerlerinin açıklamaları.

Kısaltma	Açıklama
Rh	Karışımın pişme hızı
tRh	Karışımın pişme süresi (saniye)
ML	Min. Viskozite (lb-in) (libre x inch) (libre (pound)=0,45 3 kg)
MH	Max . Viskozite (lb-in) (libre x inch) (1 inch = 25.4 mm 1 lb-in = 11,5 kg.mm)
ts2	Pişme başlangıç zamanı (ML + 1 birim yükselme için gerekli zaman) (saniye)
t90	%90 lık pişme (saniye)

Şekil 7.6'da görüldüğü gibi yüksek ML değeri ATH+T (9-11 numaralı kauçuk karışımı), düşük değerler ise ATH+BA (6-8 numaralı kauçuk karışımı) ile sağlanmıştır. ML, minimum tork değeri olarak tanımlanmaktadır ve karışımın viskozitesi ile ilişkilidir (Öztürk, 2008). Karışım koşullarına, karıştırma süresine de

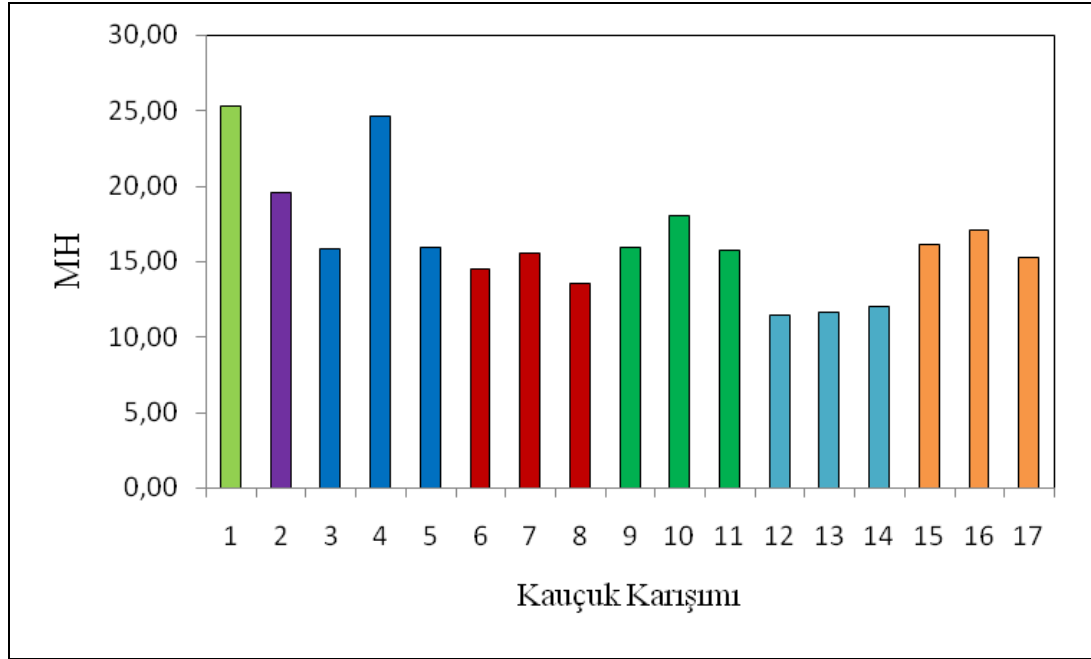
bağlı olarak değişebilen bir özelliktir. Viskozite hızlandırıcının erime noktasına da bağlıdır. Erime noktası yüksek olan gruplar için viskozite değeri yüksektir (Öztürk, 2008). Çizelge 6.3'deki (Bkz. Kısım 6.2) ergime noktaları kıyaslandığında, ATH'in ergime noktasının 300 °C ve T'in 741 °C olduğu görülmektedir. ATH+T içeren kauçuk karışımının daha yüksek ML değerlerine sahip olması ergime sıcaklıklarının yüksek olmasının yanısıra dehidratasyon sıcaklığının da yüksek olmasına dayandırılabilir. Aynı zamanda, ATH+BA karışımının ML değerinin daha düşük olması da BA'in dehidratasyon sıcaklığının daha düşük olması ile açıklanabilir.



Şekil 7.6. Kauçuk karışımlarında alev geciktiricilerin karışımın ML değerleri üzerine etkisi.

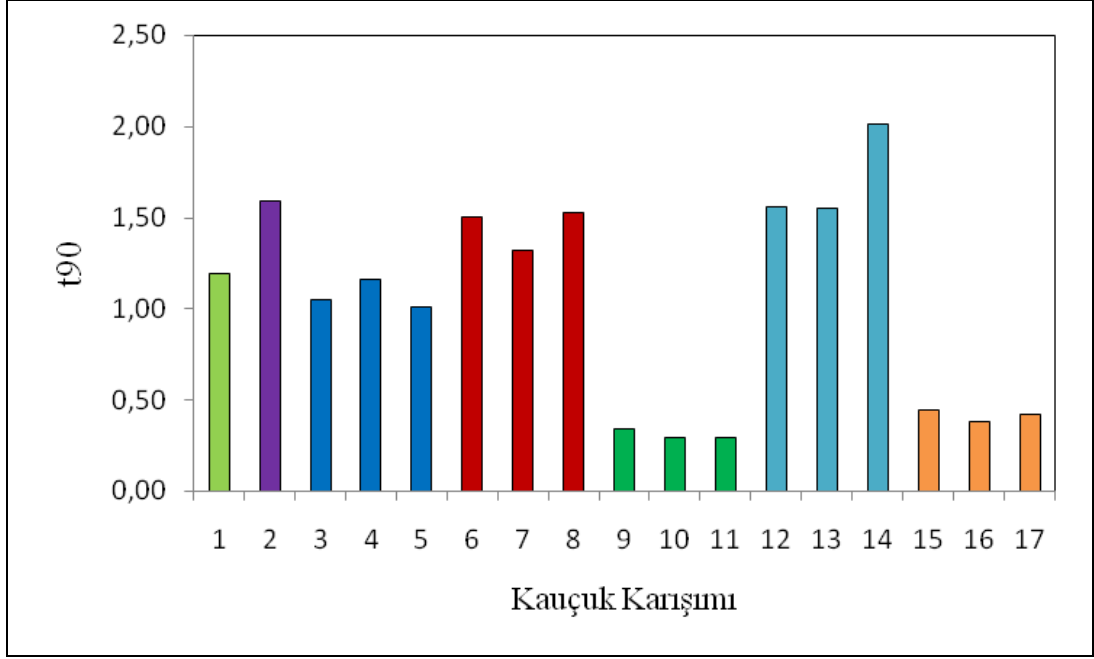
Şekil 7.7'de gösterildiği gibi en yüksek MH değerine ATH+ZnB (3-5 numaralı kauçuk karışımı) en düşük değere ise ZnB+BA (12-14 numaralı kauçuk karışımı) ile ulaşılmıştır. MH, gerilme, kopma dayanımı gibi özellikler ile ilişkilidir (Öztürk, 2008). Bu özellikler de çapraz bağ yoğunluğu arttıkça artmaktadır (Soyubol, 2006; Erkek, 2007; Öztürk, 2008). Bu yüzden çapraz bağ yoğunluğu arttıkça MH artacaktır. Şekil 7.1 incelendiğinde en düşük çekme dayanımı ZnB+T (15-17 numaralı kauçuk karışımı) alev geciktiri içeren karışımdan elde edilmiştir. Hızlı pişme sağlayan borlu bileşiklerin güçlendirici özelliğinin düşük olduğu görülmüştür. Literatürde poly (ethylene-co-vinyl alcohol) (EVOH) polimeri üzerinde yapılan

çalışmada, moleküller arası bağlantı oluşumunda borik asitin çapraz bağ yoğunluğunu artırdığına dair kanıt bulunamadığı rapor edilmiştir (Armitage et al. 1996). Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar literatür ile benzerlik göstermektedir.

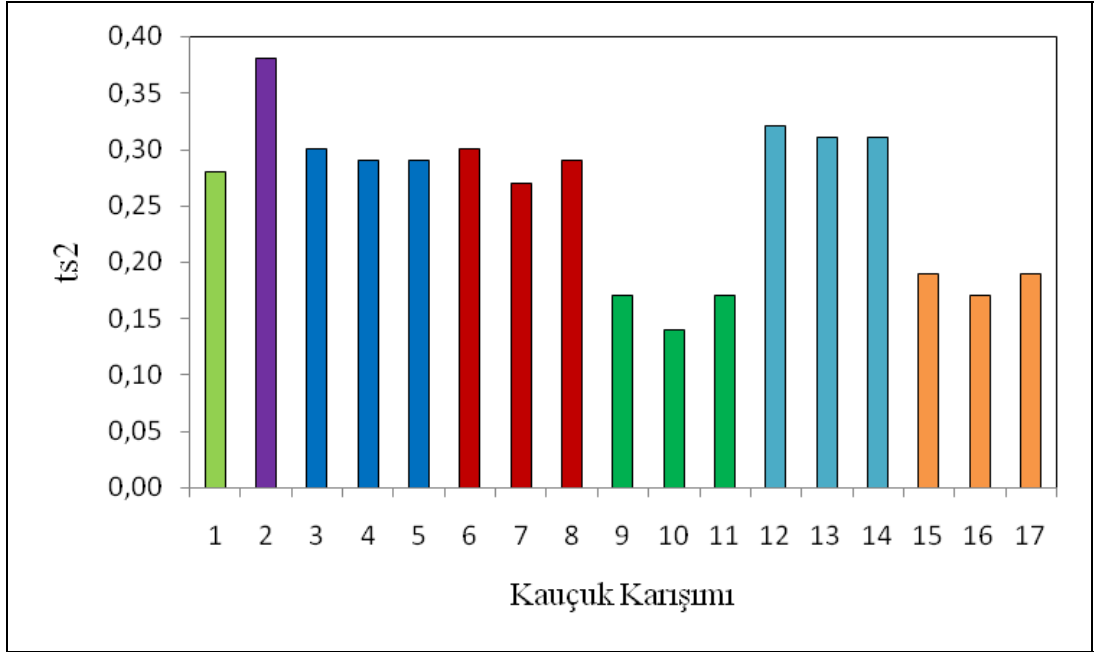


Şekil 7.7. Kauçuk karışımlarında alev geciktiricilerin karışımın MH değerleri üzerine etkisi.

Şekil 7.8’de gösterildiği gibi düşük pişme zamanı (t_{90}) yani en hızlı pişmeyi sağlayan grup tinal içeren karışımlardır (9-11, 15-17 numaralı kauçuk karışımları). Uzun pişme zamanlarını ise ZnB+BA karışımları (12-14 numaralı kauçuk karışımı) göstermişlerdir. t_{90} değeri, karışımın tamamen vulkanize olması (pişmesi) için gereken zamandır (Öztürk, 2008). t_{90} ne kadar düşük ise vulkanizasyon o kadar hızlıdır.



Şekil 7.8. Kauçuk karışımlarında alev geciktiricilerin karışımın t90 değerleri üzerine etkisi.



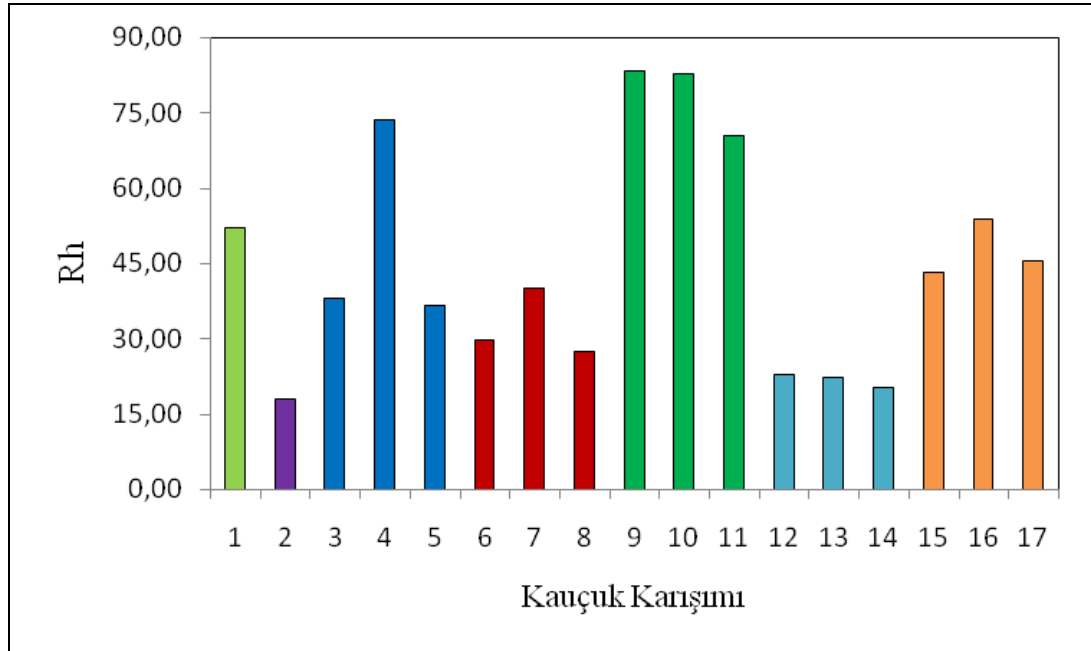
Şekil 7.9. Kauçuk karışımlarında alev geciktiricilerin karışımın ts2 değerleri üzerine etkisi.

ts2 değerlerinin karşılaştırıldığı Şekil 7.9’da görüldüğü gibi ts2 değeri en yüksek olan yani vulkanizasyona en geç başlayanlar ZnB+BA (12-14 numaralı kauçuk karışımı) karışımlarıdır. ATH+T (9-11 numaralı kauçuk karışımı) karışımları ise pişmeye en

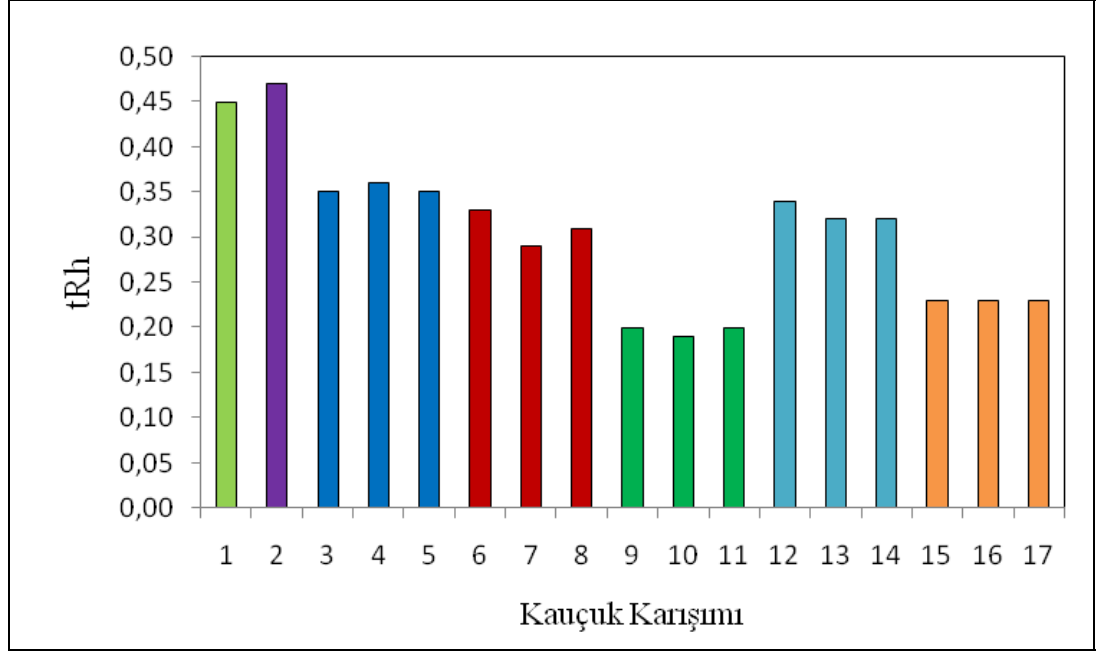
hızlı başlayan gruptur. ts2 değeri, vulkanizasyon başlayıncaya kadar geçen süreyi ifade eder (Öztürk, 2008). Bu değer ne kadar küçük ise vulkanizasyon o kadar çabuk başlıyor demektir. Deneysel sonuçlarından tinkal içeren grupların oldukça hızlı vulkanizasyona neden olduğu sonucuna varılabilir.

Kauçuk karışımlarında alev geciktiricilerin karışımın pişme hızı (Rh) ve pişme süresi (tRh) sırasıyla Şekil 7.10 ve Şekil 7.11’de verilmiştir. Rh değerleri incelendiğinde, en hızlı Rh değerlerinin ATH+T (9-11 numaralı kauçuk karışımı) içeren karışımların buna karşılık en düşük Rh değerlerinin ise ZnB+BA (12-14 numaralı kauçuk karışımı) ait olduğu görülmektedir. tRh sonuçları da buna paralel sonuç vermiştir. Yani pişme süresi en hızlı olan ATH+T (9-11 numaralı kauçuk karışımı) içeren karışımlardır.

Tinkal kısa zamanda 5 molekül suyunu kaybederek çok ince taneli, beyaz görümlü tinkalkonite dönüşür. Dolayısıyla tinkal dahidratasyon sıcaklıklarına ulaşmadan reaksiyon verebilmektedir ve bu sebeple ts2 ve tRh değerleri düşük olabilir.



Şekil 7.10. Kauçuk karışımlarında alev geciktiricilerin karışımın Rh değerleri üzerine etkisi.



Şekil 7.11. Kauçuk karışımlarında alev geciktiricilerin karışımın tRh değerleri üzerine etkisi.

7.1.6. Yanma Deneyi

Deneysel çalışmada kullanılan alev geciktiricilerin yanma reaksiyon ürünleri aşağıda açıklanmıştır.

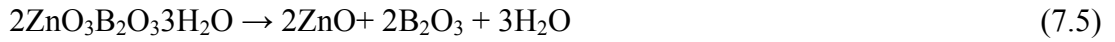
Al(OH)₃ (ATH) ısıtıldığı zaman, endotermik davranır. ATH 315 °C ‘nin altında ısıtılırsa su buharı ve diğer gazları kolayca soğuran aktif Al₂O₃ elde edilir. Alev geciktirici özelliği bu dönüşümden kaynaklanmaktadır. Bozuşma aşamasında su çıkarır. Bu reaksiyon ısıyı absorbe eder, yanıcı gazları seyreltir ve ısıtılan ürün yüzeyinden serbest kalan oksijen engellenip, ateşleme bastırılır (Kaya ve Oz, 1999).



Borik asit, 100°C’ye kadar yavaşça ısıtıldığında bir mol su kaybederek metaborasidine (HBO₂), ısıtmaya devam edildiğinde 140 °C’de bir mol su daha kaybederek pro veya tetraborasidine (H₂B₄O₇) ve nihayet ısıtma şiddetlendirildiğinde kızıl derecede suyunu tamamen kaybederek bor triokside (B₂O₃) dönüşür (Demir, 2006).

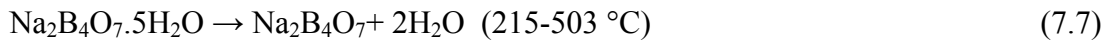
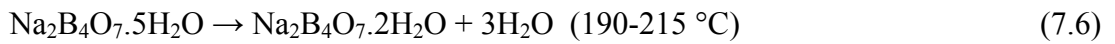


Çinko borat yanma sonucunda çinko oksit ve bor bileşikleri oluşturur. Çinko boratlar 300 - 450 °C sıcaklık aralığında ağırlıklarının % 10'undan fazlasını kaybetmektedir. Bununla birlikte ısı etkisi altında çinko borat camsı faza dönüşerek yalıtkan bir bariyer oluşturmakta ve yanmayı engellemektedir (Kandola and Harrock, 1999).



Çinko borat diğer alev geciktiricilere göre duman emisyonunu azaltma yeteneğine sahiptir ve kömürleşmeyi çabuklaştırmaktadır. Borun varlığı çinko boratı etkin bir alev bastırıcı yapar (Bayça vd, 2004).

Tinkalin termal ayrışmasının kinetik parametreleri konusunda yapılan çalışmada, tinkalin ayrışma kinetiğinin iki kademe halinde meydana geldiği rapor edilmiştir (Şenol, 2006). Elde edilen verilere göre boraks pentahidratın dehidratasyonu aşağıdaki şekilde gösterilen iki kademeli reaksiyonla meydana geldiği düşünülmektedir:

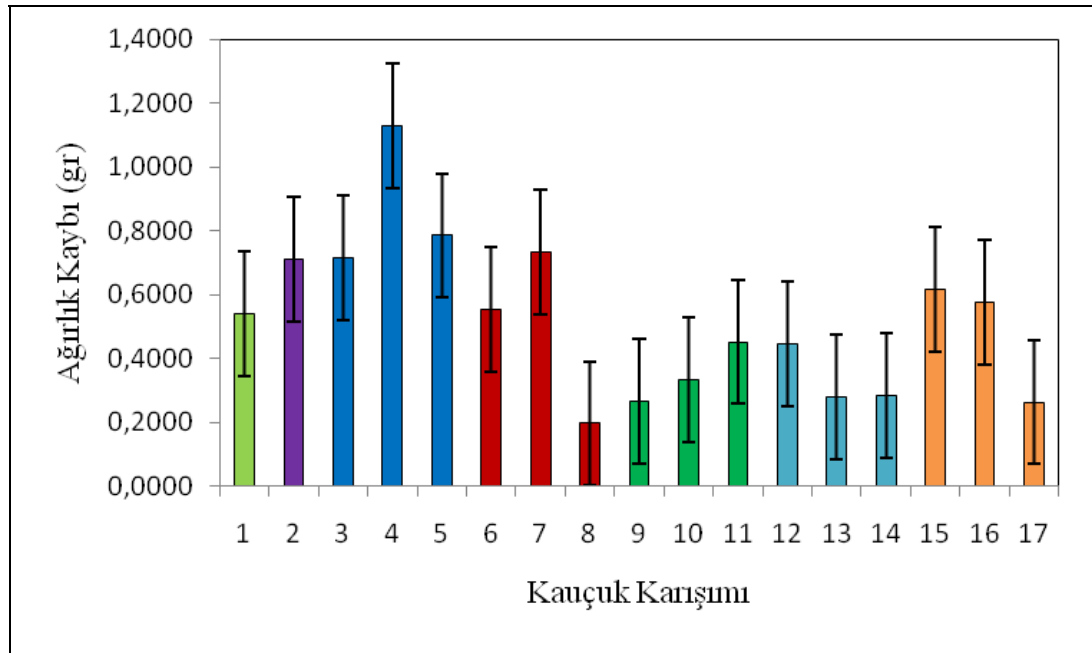


Tinkal kısa zamanda 5 molekül suyunu kaybederek çok ince taneli, beyaz görümlü tinkalkonite dönüşür.

Yanma önleyiciler, ısınma, piroliz, tutuşma veya alev yayılması sırasında yanma sürecini bölmek için kimyasal ve/veya fiziksel bir mekanizma aracılığıyla ya buhar evresinde ya da yoğunlaşma/sıvılaşma/yoğuşma evresinde harekete geçerler (Günsal, 2007; Yavuz, 2007).

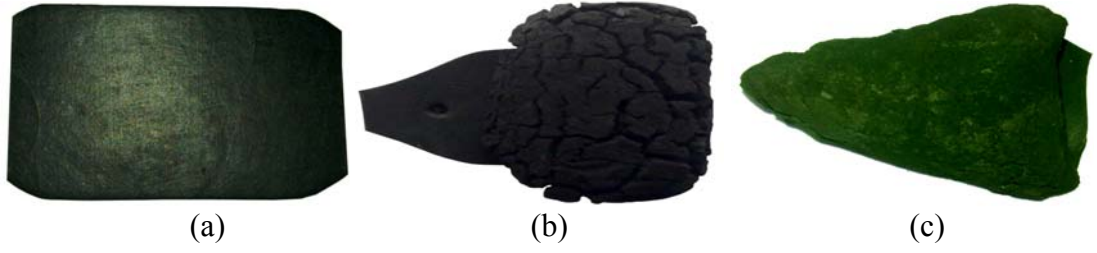
Yanma deneyi öncesi ve sonrası tartım sonuçları (Bkz. Çizelge EK A. 5.), deney sonucundan elde edilen ağırlık kayıpları Şekil 7.12’de ve yanma deneyine tabii tutulan kauçuk numunelerinin resimleri Şekil 7.13-7.18’de gösterilmektedir.

Şekil 7.12’de görüldüğü gibi ATH+BA (6-8 numaralı kauçuk karışımı), ATH+T (9-11 numaralı kauçuk karışımı), ZnB+BA (12-14 numaralı kauçuk karışımı) ve ZnB+T (15-17 numaralı kauçuk karışımı) alev geciktirici içeren kauçuk karışımlarının yanma sonucu ağırlık kayıplarının, kontrol numunesi (1 numaralı kauçuk karışımı), katkısız kauçuk karışımı (2 numaralı kauçuk karışımı) ve ATH+ZnB (3-5 numaralı kauçuk karışımı) alev geciktirici içeren kauçuk karışımlarına göre daha az oldukları görülmüştür. Bu sonuçlar, borlu bileşiklerin ilavesiyle ağırlık kaybının kayda değer oranda azaldığını göstermiştir.

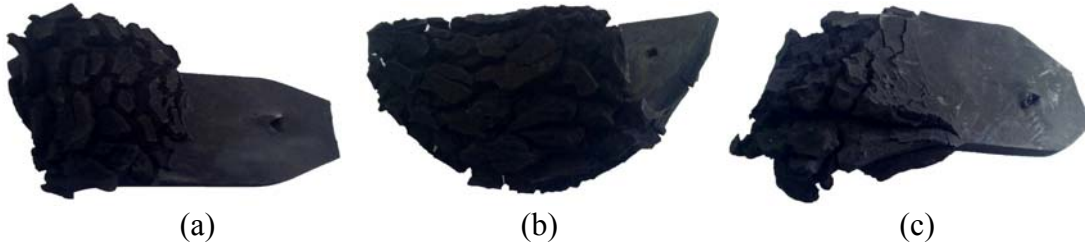


Şekil 7.12. Kauçuk karışımlarında alev geciktiricilerin karışımın yanma sonucu ağırlık kaybı değerleri üzerine etkisi.

Şekil 7.13-7.18 incelendiğinde kullanılan karışımlar içinde borlu bileşiklerin bilhassa tinkalin yanmayı geciktirici etkisi olduğunu görülmektedir (9-17 numaralı kauçuk karışımları).



Şekil 7.13. Dikey yanma test sonuçları a) Dikey yanma test örneği, b) 1 numaralı numunenin dikey yanma test sonucu, c) 2 numaralı numunenin dikey yanma test sonucu.



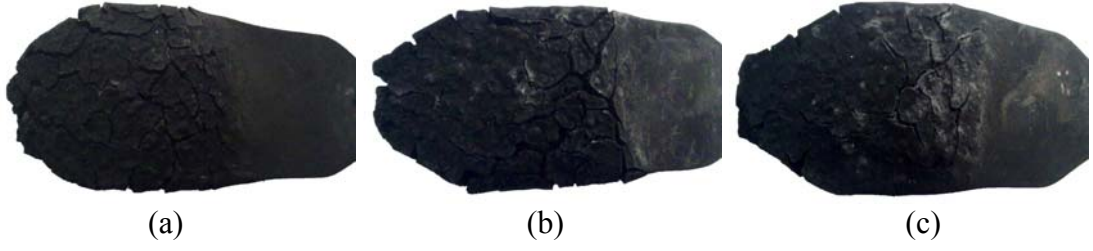
Şekil 7.14. Dikey yanma test sonuçları a) 3 numaralı numunenin dikey yanma test sonucu, b) 4 numaralı numunenin dikey yanma test sonucu, c) 5 numaralı numunenin dikey yanma test sonucu.



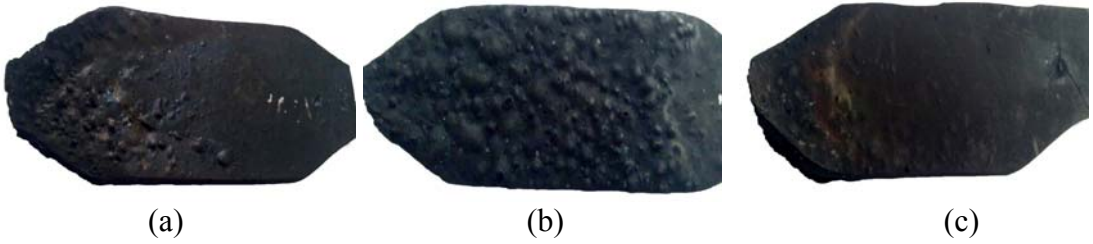
Şekil 7.15. Dikey yanma test sonuçları a) 6 numaralı numunenin dikey yanma test sonucu, b) 7 numaralı numunenin dikey yanma test sonucu, c) 8 numaralı numunenin dikey yanma test sonucu.



Şekil 7.16. Dikey yanma test sonuçları a) 9 numaralı numunenin dikey yanma test sonucu, b) 10 numaralı numunenin dikey yanma test sonucu, c) 11 numaralı numunenin dikey yanma test sonucu.

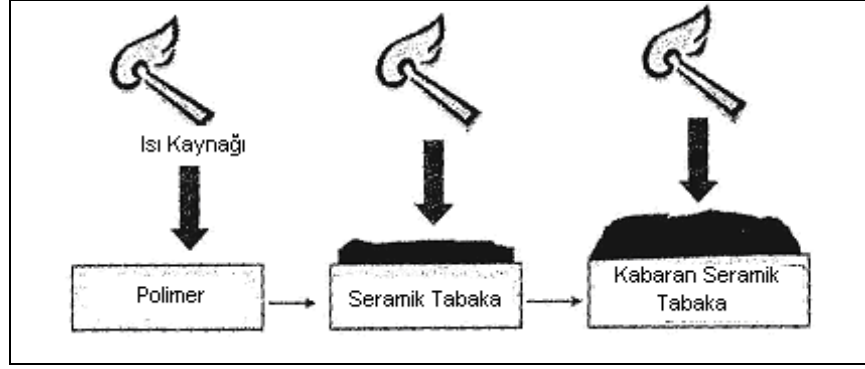


Şekil 7.17. Dikey yanma test sonuçları a) 12 numaralı numunenin dikey yanma test sonucu, b) 13 numaralı numunenin dikey yanma test sonucu, c) 14 numaralı numunenin dikey yanma test sonucu.



Şekil 7.18. Dikey yanma test sonuçları a) 15 numaralı numunenin dikey yanma test sonucu, b) 16 numaralı numunenin dikey yanma test sonucu, c) 17 numaralı numunenin dikey yanma test sonucu.

Borlar, yanan malzemenin üzerine oksijenle temasını kesecek şekilde kaplayarak yanmayı bastırır. Bu tür maddeler genellikle yangın başladığı anda devreye giren ve hidroksit ve hidrokarbonatlar içerirler, 200 – 400 °C sıcaklıklarda kompozisyon değişikliğine uğrayarak su açığa çıkarırlar. Açığa çıkan su yanıcı gazı sulandırır ve yanma için gerekli oksijene engel olur. Ortamdaki soğutma olayından dolayı yanmaz madde yanıcı yüzeyde seramik bir yapı oluşturarak yanıcı yüzeyi kaplar, bu ise alevin ve ısının artmasını önleyerek, yanma olayının ilerlemesini engeller (Şekil 7.19). Sonuç olarak alev geciktirici madde yangına gerekli ısı, yakıt ve oksijeni azaltır. Bununla birlikte kolay ateşlenmeyi, alevin yayılmasını önler; ısı dağılım hızını ve yayılan duman miktarını azaltır (Georgiades et al. 1996; Kalın, 2008; Atay ve Çelik, 2010).



Şekil 7.19. Alev geciktirici maddenin yanıcı yüzeyi seramik bir form oluşturarak kaplaması (Atay ve Çelik, 2010).

Bor bileşikleri yoğunlaşma evresinde harekete geçip ayrışma sürecini CO ya da CO₂ yerine karbon oluşumu lehinde yönlendirirler. Aynı zamanda, yanma önleyiciliğin, karbon oksidasyonunu önlemek için oksijen ulaşımına bir bariyer görevi yapan koruyucu bir tabaka (char) oluşumuyla ilgili olduğu varsayılmaktadır. Polimere karboran birimlerinin dâhil edilmesinin yanma önleyicilik bağlantılı uygulamaları olmasa da, karboran içeren polimerlerin tabaka (char) oluşturma özellikleri vardır (Ayar, 2007; Günsal, 2007).

Borlu bileşiklerin alev geciktirici etkilerine yukarıdaki açıklamalara ilave olarak alev geciktiricinin hacmindeki su miktarının da rolü olduğu göz ardı edilmemelidir. Alev geciktiricinin hacmindeki su miktarı arttıkça, alev geciktirici malzemenin etkinliğinin arttığı literatürde rapor edilmiştir (Kaya ve Oz, 1999; Günsal, 2007; Ersoy, 2007).

Tinkalin yanmayı geciktirici etkisi diğer borlu bileşikler ile kıyaslandığında hacmindeki su miktarının daha fazla olmasına bağlı olabilir. Tinkal ilaveli karışımlarda (9-11 ve 15-17 numaralı kauçuk karışımları) ısı altında kabardığı gözlemlenmiştir (Şekil 7.16 ve Şekil 7.18). Bu durum alev geciktiricilerin ısı altında kabarma özelliği kondense olmuş faz mekanizmasının özel bir durumu olması ile açıklanabilir. Üretilen yakıt çoğunlukla azaltılır ve yanabilen gazlar ortaya çıkar. Isı altında şişme özelliğinin bu proste özel bir rolü vardır. İki yollu bariyer oluşumunu sağlar, bunlar yanabilen gazların geçişini ve polimerin ısıya dayanıklılığını artırır. Üç ana parametreye bağlıdır: katalizör, köpük ajanı, kabarma ajanı. Alev geciktiriciler ve türevleri gaz fazında gerçekleşen yanma prosesinin radikal

mekanizmasını durdururlar. Böylece alevde gerçekleşen ekzotermik prosesler durdurulur bu da sistemin soğumasını ve yanıcı gazların azalmasını sağlar. Çok reaktif olan HO ve H gaz fazda diğer radikallerle reaksiyona girebilirler. Yanmanın hızını düşüren daha az reaktif radikaller oluşturulur (Ayar, 2007).

BÖLÜM 8

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

8.1. SONUÇLAR

Mekanik test sonuçlarında katkı malzemesi miktarının mekanik özellikleri genel anlamda kötüleştirdiği görülmüştür.

Katkısız kauçuk karışımının (2 numaralı kauçuk karışımı) çekme dayanımının alev geciktirici ilave edilen kauçuk karışımlarından daha fazla olduğu görülmektedir. Bu durum, alev geciktiricilerin kükürt köprülerinin arasına girerek bağ yapmasını ve çekme dayanımını olumsuz yönde etkilemesine dayandırılmıştır.

En yüksek çekme dayanım değerleri ATH+ZnB (3-5 numaralı kauçuk karışımı) içeren gruplarda sağlanmıştır. En düşük çekme dayanımı ise ZnB+T (15-17 numaralı kauçuk karışımı) içeren kauçuk karışımlarında gözlenmiştir. T içeren karışımların çekme dayanımlarının daha düşük olması tane boyutunun büyük olmasına dayandırılmıştır.

Alev geciktirici içeren karışımlar kendi içinde kıyaslandığında alev geciktirici miktarının artması ile çekme dayanımlarının azaldığı görülmüştür. Bu sonuçlar, kauçuk karışımları içinde kullanılan alev geciktiricilerin tane boyutu kadar içerik oranlarının artışının da önemli olduğunu göstermektedir. Alev geciktirici katılmasında takviye oranı arttıkça çapraz bağ oluşması engellenebilir, bu da çekme dayanımının düşmesine neden olabilir. Alev geciktirici ilavesi ile karışımların uzama değerlerinin de düştüğü görülmüştür. Alev geciktirici oranı arttıkça çapraz ağ örgüsünde bozulmalar ve kısalmalar meydana gelmiş ve bu sebeple uzama azalmış olabilir.

Kauçuk karışımındaki alev geciktirici oranı arttıkça sertlik değerinde de bir miktar artış gözlenmiştir. Yüksek sertlik değeri ZnB+T (15-17 numaralı kauçuk karışımı) alev geciktirici ilave edilen kauçuk karışımlarından elde edilmiştir. ZnB içeren alev geciktiricilerin sertliklerinin (3-5 ve 15-17 numaralı kauçuk karışımları) bir miktar daha yüksek çıkmasının nedeni ZnB'in sertlik değerinin diğerlerinden yüksek olmasına dayandırılmıştır.

Katkısız kauçuk karışımı ile kıyaslandığında alev geciktirici içeren kauçuk karışımlarının aşınma değerlerinde kayda değer oranda artış gözlenmiştir. Bu karışımların aşınma dayanımlarındaki artış, alev geciktiricilerin sertlik değerlerinin yanında proses esnasında oluşan reaksiyon ürünlerine de dayandırılmıştır.

Alev geciktirici içeren kauçuk karışımlarının yoğunluklarının daha yüksek yoğunluklu olduğu görülmüştür. Bu durum ilave edilen katkı maddelerinin yoğunluklarının yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.

Karışımın viskozitesi ile ilgili olan yüksek ML değeri, ATH+T (9-11 numaralı kauçuk karışımı), düşük değerler ise ATH+BA (6-8 numaralı kauçuk karışımı) ile sağlanmıştır. ATH+T içeren kauçuk karışımının daha yüksek ML değerlerine sahip olması ergime sıcaklıklarının yüksek olmasının yanı sıra dehidratasyon sıcaklığının da yüksek olmasına dayandırılmıştır. Aynı zamanda, ATH+BA karışımının ML değerinin daha düşük olması da BA'in ergime sıcaklığının daha düşük olması ile açıklanabilir.

Gerilme, kopma dayanımı gibi özellikler ile ilişkili olan en yüksek MH değerine ATH+ZnB (3-5 numaralı kauçuk karışımı) ve en düşük değere ise ZnB+BA (12-14 numaralı kauçuk karışımı) ile ulaşılmıştır. Hızlı pişme sağlayan borlu bileşiklerin güçlendirici özelliğinin düşük olduğu görülmüştür.

Düşük pişme zamanı (t90) yani en hızlı pişmeyi sağlayan grup T içeren karışımlardır (9-11, 15-17 numaralı kauçuk karışımları). Uzun pişme zamanlarını ise ZnB+BA karışımları (12-14 numaralı kauçuk karışımı) göstermişlerdir. Pişme süresi (tRh) en hızlı olan ATH+T (9-11 numaralı kauçuk karışımı) içeren karışımlardır. Deney

sonuçlarından tinkal içeren grupların oldukça hızlı vulkanizasyona başlamış olduğu sonucuna varılmıştır. Bu durum, tinkalin dahidratasyon sıcaklıklarına ulaşmadan reaksiyon vermesine dayandırılmıştır.

Alev geciktirme testinde katkı malzemesin miktarının artmasıyla yanmazlık arttığı görülmüştür. Borlu bileşiklerin bilhassa tinkalin yanmayı geciktirici etkisi olduğunu görülmüştür (9-17 numaralı kauçuk karışımı). Tinkalin yanmayı geciktirici etkisi diğer borlu bileşikler ile kıyaslandığında hacmindeki su miktarının daha fazla olmasına dayandırılmıştır.

Yerli bor kaynakları tek başlarına veya mevcut alev geciktiricilerle kombine halinde kullanılarak, mevcut alev geciktiricilere iyi birer alternatif olabilirler.

8.2. ÖNERİLER

Alev geciktiricilerin boyutunu düşürerek özellikle nano boyutlara inilerek çalışılması sonucu gerek mekanik özellikler ve gerekse alev geciktirme özelliği üzerine etkileri daha sağlıklı değerlendirilebilir.

Bu çalışmada yanma deney sonuçları, dikey yanma testi ve ağırlık kaybı sonuçlarına dayandırılarak değerlendirilmiştir. Sonuçlar diğer yanma deneyleri (LOI, kalorimetre testleri) ve yanma reaksiyon rnleri (CO, CO₂) ile de değerlendirilebilir.

Mikro yapı (SEM) alışmaları ile alev geciktiricilerin mikro yapıya etkileri incelenebilir.

Alev geciktiricilerin, yanma mekanizmalarını değerlendirmek için FTIR alışmaları yapılabilir.

KAYNAKLAR

1. Armitage, P., Ebon, J. R., Hunt, B. J., Jones, M. S. and Thorpe, F. G., "Chemical modification of polymers to improve flame retardance 1. The influence of boron-containing groups", *Polymer Degradation and Stability*, 54 (2-3): 387-393 (1996).
2. Atay, H. Y. ve Çelik, E., "Huntit/hidromanyezit mineralinin plastiklerde ateş önleyici olarak kullanılması ve boyut dağılımının alev geciktirici etkisinin incelenmesi", *Mehmet Kemal Dedeman Araştırma ve Geliştirme Proje Yarışması*, İzmir, 6-35 (2010).
3. Ayar, B., "Çinko borat sentezi ve yüksek sıcaklıkta pigment olarak kullanılabilirliği", Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 30-38 (2007).
4. Ayaz, S., "Borik asit esterlerinin üretimi", Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya, 3-6 (2006).
5. Bayça, S. U., Köseoğlu, K. ve Batar, T., "Bor mineral ve bileşiklerinin endüstride başlıca kullanım alanları", *Soma MYO Teknik Bilimler Dergisi*, 2: 10-19 (2004).
6. Birlik, E., "Kirka tinkalinin özelliklerinin belirlenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir, 27-38 (1999).
7. Bourbigot, S., Bras, M. L., Leeuwendal, R., Shen, K. K. and Schubert, D., "Recent advances in the use of zinc borates in flame retardancy of EVA", *Polymer Degradation and Stability*, 419 - 425 (1999).
8. Carpentier, F., Bourbigot, S., Bras, M. L., Delobel, R. and Foulon, M., "Charring of fire retarded ethylene vinyl acetate copolymer - magnesiumhydroxide / zinc borate formulations", *Polymer Degradation and Stability*, 83 - 92 (2000).
9. Demir, C., "Bor minerallerinin enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 14-18, 49-52 (2006).
10. Erdoğan, M., "Malzeme Bilimi ve Mühendislik Malzemeleri, 1", *Nobel Yayın Dağıtım*, Ankara, 15-31 (1998).

11. Erdoğan, C. A., “The development of synergistic heat stabilizers for PVC from zinc borate – zinc phosphate”, Master of Science, *Izmir Institute of Technology*, İzmir, 91-93 (2004).
12. Erkek, S., “Karbon siyahı/dolgu maddesi oranının farklı vulkanizasyon sistemlerinde EPDM, NBR VE SBR elastomerlerinin fiziko-mekaniksel özellikleri üzerine etkisi”, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 9-45 (2007).
13. Ersoy, A., “Elektriksel yalıtım sistemlerinde kullanılan polimerik izolatlara bor katkısı ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi”, Doktora Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 25-28, 143-149 (2007).
14. Georgiades, G. N., Larsson, B. J. and Pust, C., “Huntitehydromagnesite production & applications”, *12th Industrial Minerals International Congress*, Chicago, 57-60 (1996).
15. Gui, H., Zhang, X., Liu, Y., Dong, W., Wang, Q., Gao, J., Song, Z., Lai, J. and Qiao, J.,” Flame retardant synergism of rubber and Mg(OH)₂ in EVA composites”, *Polymer Communication*, 48: 2537-2541 (2007).
16. Günsal, Ç., “Tekstil malzemelerine yanmazlık özelliğinin kazandırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilim Enstitüsü*, Ankara, 33-39, 45, 87 (2007).
17. Hull, T. R., Quinn, R. E., Areri, I. G. and Purser, D. A., “Combustion toxicity of fire retarded EVA”, *Polymer Degradation and Stability*, 235 – 242 (2002).
18. İnternet: İnterplast Mühendislik Plastikleri “Alev Geciktiricilik Testleri” <http://www.interplast.com.tr/cat.asp?nid=186&n=17>, (2010).
19. İnternet: Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü “Bor Bileşikleri Kullanılarak Yanmaya Dayanıklı Odun/Plastik Kompozitleri Üretimi” <http://www.boren.gov.tr/proje-ozet.php?id=3978>, (2010).
20. Kalın, M. B., “Tekstil yüzeylerinin yamaya karşı dirençlerinin artırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kahramanmaraş, 35-39 (2008).
21. Kandola, B. K. and Horrock, A. R.,” Complex char formation in flame retarded fiber/intumescent combinations: physical and chemical nature of char, *Textile Research Journal*, 69 (5): 374–381 (1999).
22. Kauçuk Derneği Yayınları, ”Kauçuk Teknolojisine Giriş”, *Kauçuk Derneği Yayınları*, İstanbul, 5-132 (1989).
23. Kaya, M. ve Oz, D., “Mineral esaslı alev geciktirici ve duman bastırıcı katkı maddeleri”, 3. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, İzmir, 152-161 (1999).

24. Kısacık, F., “İki komponentli kauçuk hortum”, Yüksek Lisans Tezi, **Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Kocaeli, 12-22 (2006).
25. Kutlu, B., “Isıya dayanıklı ve ısıdan koruyucu giysilerin termal analizi ve performans özellikleri”, Yüksek Lisans Tezi, **Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İzmir, 6, 41-49 (2002).
26. Martin, C., Hunt, B. J., Ebdon, J. R., Ronda, J. C. and Cadiz, V., “Synthesis, crosslinking and flame retardance of polymers of boron-containing difunctional styrenic monomers”, **Reactive & Functional Polymers**, 88-96, (2006).
27. Öztürk, E., “Farklı kauçuk karışımlarının vulkanizasyonuna hızlandırıcıların etkisi”, Yüksek Lisans Tezi, **Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Sakarya, 1-42, 54-71 (2008).
28. Ramazani, S. A. A., Rahimi, A. and Frounchi, M., “Investigation of flame retardancy and physical–mechanical properties of zinc borate and aluminum hydroxide propylene composites”, **Materials and Design**, 29: 1051-1056 (2008).
29. Saçak, M., “Polimer Kimyası”, **Gazi Kitabevi**, Ankara, 85-89, 221-224, 275-297, 393-397 (2002).
30. Sadequl, 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”, **European Polymer Journal**, 34 (1): 51-57 (1998).
31. Sain, M., Park, S. H., Suhara, F. and Law, S., “Flame retardant and mechanical properties of natural fibre–PP composites containing magnesium hydroxide”, **Polymer Degradation and Stability**, 83: 363-367 (2004).
32. Soyubol, B., “Elastomerlerin statik ve dinamik özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Bursa, 1-7, 20-45 (2006).
33. Şenol, H., “Tinkalin termal gravimetrik analizinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Erzurum, 49-51 (2006).
34. Tektaş, E. ve Mergen, A., “Çinko borat üretimi ön fizibilite etüdü”, **ETİ Holding A.Ş. Genel Müdürlüğü Araştırma Geliştirme Dairesi Başkanlığı**, 5-12 (2003).
35. Vahapoğlu, V., “Kauçuk türü malzemeler II. sentetik kauçuk”, **Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen ve Mühendislik Dergisi**, 9 (1): 44-54 (2006).

36. Yaşar, H., “Plastikler Dünyası”, *TMMOB Makine Mühendisleri Odası*, Ankara, 40-44 (2001).
37. Yavuz, H., “Plazma polimerizasyon yöntemiyle polimerik malzemelere yanmazlık özelliğinin kazandırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 5-63 (2007).

EK AÇIKLAMALAR A. KARIŞIMLARIN DENEYSEL DEĞERLERİ

Çizelge EK A. 1. Malzemelerin çekme deneyi değerleri

Malzeme	1. Malzeme		2. Malzeme		3. Malzeme		Ortalama Çekme Dayanımı (MPa)	Ortalama % Uzama
	Çekme Dayanımı (MPa)	% Uzama	Çekme Dayanımı (MPa)	% Uzama	Çekme Dayanımı (MPa)	% Uzama		
1	13,64	246,38	13,03	237,13	13,02	241,00	13,23	241,50
2	20,78	275,00	20,20	265,38	20,77	270,63	20,58	270,34
3	15,03	260,00	12,69	186,88	13,66	203,13	13,80	216,67
4	11,97	179,63	12,19	183,00	11,18	172,75	11,78	178,46
5	11,67	184,63	12,22	195,75	12,75	198,13	12,21	192,84
6	10,89	196,50	10,91	198,50	10,61	194,50	10,80	196,50
7	10,39	180,75	11,10	183,00	9,53	181,88	10,34	181,88
8	9,58	194,25	9,71	202,75	9,98	200,88	9,75	199,29
9	11,53	210,75	11,41	227,50	10,97	206,63	11,30	214,96
10	11,81	213,75	9,61	182,88	11,64	224,13	11,02	206,92
11	8,05	159,38	8,99	181,63	10,10	212,00	9,04	184,34
12	10,67	197,62	9,78	176,75	10,55	182,25	10,GİRİŞ 1	185,54
13	9,62	184,13	10,50	194,75	9,88	199,88	10,00	192,92
14	8,99	176,13	8,88	179,88	8,39	173,38	8,75	176,46
15	10,73	181,75	7,81	137,13	7,25	137,88	8,60	152,25
16	8,49	151,75	9,17	160,12	9,64	169,25	9,10	160,37
17	11,31	187,50	8,23	145,63	6,74	117,88	8,76	150,34

Çizelge EK A. 2. Malzemelerin sertlik değerleri

Malzeme	Sertlik (Shore A) 1. Malzeme	Sertlik (Shore A) 2. Malzeme	Sertlik (Shore A) 3. Malzeme	Sertlik (Shore A) Ortalama
1	85	86	86	85,7
2	74	75	74	74,3
3	85	85	86	85,3
4	86	85	86	85,7
5	88	87	88	87,7
6	83	83	85	83,7
7	84	85	85	84,7
8	85	86	86	85,7
9	84	85	86	85,0
10	85	86	86	85,7
11	85	86	85	85,3
12	83	85	84	84,0
13	84	84	85	84,3
14	86	86	85	85,7
15	87	87	88	87,3
16	86	86	87	86,3
17	88	88	89	88,3

Çizelge EK A. 3. Aşınma değerleri

Malzeme	Aşınma (mm ³) 1. Malzeme	Aşınma (mm ³) 2. Malzeme	Aşınma (mm ³) 3. Malzeme	Aşınma (mm ³) Ortalama
1	236	240	238	238
2	105	110	112	109
3	154	160	156	157
4	172	175	178	175
5	226	235	232	231
6	190	185	187	187
7	188	190	195	191
8	192	196	190	193
9	169	178	170	172
10	166	170	170	169
11	194	195	201	197
12	187	185	188	187
13	177	180	185	181
14	163	167	160	163
15	166	165	170	167
16	185	190	187	187
17	175	180	184	180

Çizelge EK A. 4. Yoğunluk değerleri

Malzeme	Yoğunluk (gr/cm ³) 1. Malzeme	Yoğunluk (gr/cm ³) 1. Malzeme	Yoğunluk (gr/cm ³) 1. Malzeme	Yoğunluk (gr/cm ³) Ortalama
1	1,58	1,57	1,58	1,58
2	1,29	1,30	1,29	1,29
3	1,56	1,55	1,57	1,56
4	1,58	1,58	1,59	1,58
5	1,60	1,59	1,59	1,59
6	1,50	1,51	1,52	1,51
7	1,51	1,51	1,50	1,51
8	1,53	1,53	1,54	1,53
9	1,55	1,55	1,56	1,55
10	1,57	1,58	1,58	1,58
11	1,58	1,57	1,59	1,58
12	1,52	1,52	1,53	1,52
13	1,54	1,54	1,55	1,54
14	1,56	1,55	1,56	1,56
15	1,56	1,57	1,57	1,57
16	1,58	1,58	1,57	1,58
17	1,60	1,60	1,59	1,60

Çizelge EK A. 5. Yanma deney sonuçları

Malzeme	İlk Ağırlık (gr)	Son Ağırlık (gr)	Ağırlık Kaybı (gr)	Ağırlık Kaybı Ort. (gr)	Süre (dakika)	Kor Kalma	Sonuç
1	6,4466	6,2391	0,2075	0,5409	2	Yok	İyi
	7,1902	6,4322	0,7580		2	Yok	İyi
	5,3451	4,6878	0,6573		2	Yok	İyi
2	3,9891	3,2781	0,7110	0,7099	2	Yok	Olumsuz
	3,7601	3,2981	0,4620		2	Yok	Olumsuz
	4,5909	3,6341	0,9568		2	Yok	Olumsuz
3	5,5551	4,7765	0,7786	0,7141	2	Yok	İyi
	4,6636	4,0885	0,5751		2	Yok	İyi
	5,0172	4,2285	0,7887		2	Yok	İyi
4	5,1672	4,5925	0,5747	1,1270	2	Yok	İyi
	6,5315	5,4192	1,1123		2	Yok	İyi
	6,3895	4,6956	1,6939		2	Yok	İyi
5	5,5473	5,0352	0,5121	0,7849	2	Yok	İyi
	5,1882	4,6871	0,5011		2	Yok	İyi
	6,1123	4,7709	1,3414		2	Yok	İyi
6	5,9171	5,5507	0,3664	0,5538	2	Yok	İyi
	5,0325	4,1565	0,8760		2	Yok	İyi
	4,5751	4,1562	0,4189		2	Yok	İyi
7	6,009	5,1549	0,8541	0,7315	2	Yok	İyi
	5,4604	4,3425	1,1179		2	Yok	İyi
	5,5766	5,3542	0,2224		2	Yok	İyi
8	3,8666	3,6903	0,1763	0,1960	2	Yok	Çok İyi
	3,8607	3,6608	0,1999		2	Yok	Çok İyi
	3,8924	3,6805	0,2119		2	Yok	Çok İyi
9	5,5452	5,2125	0,3327	0,2665	2	Yok	Çok İyi
	5,0835	4,7835	0,3000		2	Yok	Çok İyi
	5,5389	5,3721	0,1668		2	Yok	Çok İyi
10	5,7188	5,4992	0,2196	0,3328	2	Yok	Çok İyi
	6,0397	5,6597	0,3800		2	Yok	Çok İyi
	6,8806	6,4818	0,3988		2	Yok	Çok İyi
11	7,2394	6,6374	0,6020	0,4520	2	Yok	Çok İyi
	6,3294	5,8176	0,5118		2	Yok	Çok İyi
	6,5884	6,3463	0,2421		2	Yok	Çok İyi
12	4,9209	4,6443	0,2766	0,4443	2	Yok	Çok İyi
	5,6761	4,9164	0,7597		2	Yok	Çok İyi
	5,7098	5,4131	0,2967		2	Yok	Çok İyi
13	6,0213	5,9728	0,0485	0,2803	2	Yok	Çok İyi
	5,8151	5,2941	0,5210		2	Yok	Çok İyi
	5,3661	5,0948	0,2713		2	Yok	Çok İyi

Çizelge EK A. 5. (devam ediyor).

14	6,2402	5,8557	0,3845	0,2825	2	Yok	Çok İyi
	6,7545	6,5989	0,1556		2	Yok	Çok İyi
	7,0901	6,7826	0,3075		2	Yok	Çok İyi
15	7,0664	6,0032	1,0632	0,6164	2	Yok	Çok İyi
	8,1988	7,6235	0,5753		2	Yok	Çok İyi
	7,6122	7,4015	0,2107		2	Yok	Çok İyi
16	5,1838	4,9528	0,2310	0,5756	2	Yok	Çok İyi
	4,1665	3,4171	0,7494		2	Yok	Çok İyi
	6,7497	6,0032	0,7465		2	Yok	Çok İyi
17	6,6489	6,2459	0,4030	0,2632	2	Yok	Çok İyi
	5,7927	5,6171	0,1756		2	Yok	Çok İyi
	5,6752	5,4642	0,2110		2	Yok	Çok İyi

ÖZGEÇMİŞ

Mesut DEMİRTAŞ 1982 yılında Ardauç'da doğdu; ilk ve orta öğrenimini aynı Kocaeli'nde tamamladı. Lafarge Aslan Çimento Endüstri Meslek Lisesi Kimya Bölümü'nden mezun oldu. 2003 yılında Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Metal Eğitimi Bölümü'nde öğrenime başlayıp 2007 yılında mezun oldu. 2008 yılında Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metal Eğitimi Anabilim Dalı'nda başlamış olduğu yüksek lisans programını tamamladı. 2007 yılında Kocaeli İl Nüfus ve Vatandaşlık Müdürlüğü'nde göreve başladı ve halen aynı yerde çalışmaya devam etmektedir.

ADRES BİLGİLERİ

Adres : Kocaeli Valiliği
İl Nüfus ve Vatandaşlık Müdürlüğü
Merkez / KOCAELİ

Tel : (530) 937 5988
E-posta : mesut08@gmail.com