T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

EKSTRÜZYON ile KAUÇUK KÖPÜK ÜRETİMİNDE KATKI MADDELERİNİN ve ÜRÜN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Berna AVŞAR

DANIŞMAN
Doç. Dr. Tuncer YALÇINYUVA

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Programı

İSTANBUL-2019

Bu çalışma 10.07.2019 Tarihinde aşağıdaki jüri tarafından
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Programı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

TEZ JÜRİSİ

Doç. Dr. Tuncer Yalçınyuva
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Fakülte

Prof. Dr. Mehmet Burçin Pişkin
Yıldız Teknik Üniversitesi-Cerrahpaşa
Kimya ve Metalurji Fakültesi

Prof. Dr. Tülin Banu İyim
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa'nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

ÖNSÖZ

"Ekstrüzyon ile kauçuk köpük üretiminde katkı maddelerinin ve özelliklerinin incelenmesi" adlı yüksek lisans tezimde bana sürekli yol gösteren Doç.Dr. Tuncer YALÇINYUVA'ya,

Deneysel çalışmalarım için her türlü malzeme temini ve gerekli teknik bilgiyi sunan "Isıdem Yalıtım" fabrikasının teknik direktörü Ayhan GÖKBAĞ'a,

Hayatımın her döneminde, maddi ve manevi hiçbir desteği esirgemeyen, aldığım her kararda beni destekleyen babama teşekkür ederim.

Temmuz 2019 Berna AVŞAR

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **iv**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **viii**
TABLO LİSTESİ ..... **x**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xi**
ÖZET ..... **xiii**
SUMMARY ..... **xv**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL KISIMLAR **2**
2.1.KAUÇUK 2
2.1.1. Kauçuğun Tarihi 2
2.1.2. Doğal Kauçuk 4
2.1.3. Sentetik Kauçuk 6
2.1.4. Kauçuk Katkı Maddeleri 8
2.1.4.1. Plastikleştiriciler *9*
2.1.4.2. Alev Geciktiriciler *11*
2.1.4.3. Dolgu Maddeleri *13*
2.1.4.4. Antioksidanlar *15*
2.1.4.5. UV Stabilizatörleri *15*
2.1.4.6. Köpürtücü Ajanlar *16*
2.1.4.7. Kayganlaştırıcılar *16*
2.1.4.8. Hızlandırıcılar *16*
2.1.4.9. Aktivatörler *17*
2.1.4.10. Vulkanizasyon Reaktifleri *17*
2.1.4.11. Erken Vulkanizasyon Önleyiciler *18*
2.1.5. Kauçuğun Şekillendirilmesi 18
2.1.5.1. Hamur Hazırlama *19*
2.1.5.2. Şekillendirme Yöntemleri *21*
2.1.6. Vulkanizasyon 24
2.2. Nitril Kauçuğu (NBR) 25

2.3. PVC 26
2.4. Nitril Kauçuğu/ Polivinil Klorür (NBR/PVC) Harmanları 27
2.5. Klorlu Parafinler (CP) 28
3. MALZEME VE YÖNTEM 31
3.1. KİMYASAL MADDELER 31
3.1.1. Nitril Kauçuğu (NBR) 32
3.1.2. Polivinil Klorür (PVC) 32
3.1.3. Klorlu Parafin (CP) 32
3.2. CİHAZLAR 33
3.2.1. Kauçuk Hazırlama Mikseri (Banbury) 33
3.2.2. Çift Silindirli Kauçuk Hamur Makinesi (Two-Roll Mill) 34
3.2.3. Etüv 34
3.2.4. Reometre Cihazı 35
3.2.5. Mooney Viskozitemetresi 35
3.2.6. Yanma Test Cihazı (Limiting Oxygen Index –LOI) 36
3.2.7. Viskozimetre 36
3.2.8. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) 37
3.2.9. Sıkıştırma Test Cihazı 37
3.3. YÖNTEMLER 38
3.3.1. Masterbatch Hazırlama 38
3.3.2. Finalbatch Hazırlama 39
3.3.3. Köpük Formundaki Örneklerin Hazırlanması 40
3.3.4. Mooney Viskozimetre Ölçümü 40
3.3.5. Reometre Ölçümü 40
3.3.6. Yanma Test Cihazı Ölçümü (Limiting Oxygen Index-LOI) 41
3.3.7. Yoğunluk Ölçümü 41
3.3.8. Viskozimetre Ölçümü 41
3.3.9. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Ölçümü 41
3.3.10. Sıkıştırma Testi Ölçümü 42
4. BULGULAR 43
4.1. CP HAMMADDE ANALİZLER 43
4.1.1. Klorlu Parafin Hazırlanması (C4) 43
4.1.2. Viskozite Ölçümü 44
4.2. MASTERBATCH BANBURY ÇALIŞMALARI 44

4.3. MASTERBATCH TWO-ROLL MILL ÇALIŞMALARI 45
4.3.1. Yoğunluk Tayini 46
4.3.2. Mooney Viskozite Ölçümü 46
4.3.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Çalışmaları 47
4.3.4. Sıkıştırma Testi 51
4.4. FİNALBATCH BANBURY ÇALIŞMALARI 53
4.5. FİNALBATCH TWO-ROLL MILL ÇALIŞMALARI 54
4.5.1. Yoğunluk Ölçümü 55
4.5.2. Reometre Testleri 55
4.6. KÖPÜK NUMUNELERİNİN ELDESİ 56
4.6.1. Yanma Test Cihazı Testleri (Limiting Oxygen Index –LOI) 56
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 58
KAYNAKLAR 61
ÖZGEÇMİŞ 67

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Doğal Kauçuk, (NR). 5

Şekil 2.2: Kauçukların şekillendirilmesinde izlenen genel adımlar. 19

Şekil 2.3: Tek vidalı ekstrüder. 22

Şekil 2.4: Kükürt vulkanizasyonu. 24

Şekil 2.5: Akrilonitril- bütadien kopolimeri (NBR). 25

Şekil 2.6: Şematik olarak NBR polimerizasyonu. 25

Şekil 2.7: PVC 26

Şekil 2.8: NBR/PVC köpüğü. 28

Şekil 3.1: Kauçuk hazırlama mikseri. 33

Şekil 3.2: Çift silindirli kauçuk hamur makinesi. 34

Şekil 3.3: Etüv. 34

Şekil 3.4: Reometre. 35

Şekil 3.5: Mooney viskozimetresi. 35

Şekil 3.6: LOI cihazı. 36

Şekil 3.7: Viskozimetre. 36

Şekil 3.8: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre. 37

Şekil 3.9: Sıkıştırma Testi Cihazı. 37

Şekil 4.1: B2-B3-B4 numunelerine ait DSC analizi erime bölgesi grafiği. 47

Şekil 4.2: C2-C3-C4 numunelerine ait DSC analizi erime bölgesi grafiği. 48

Şekil 4.3: B2-B3-B4 numunelerine ait DSC analizi Tg bölgesi grafiği. 49

Şekil 4.4: C2-C3-C4 numunelerine ait DSC analizi Tg bölgesi grafiği. 49

Şekil 4.5: B2 numunesine ait sıkıştırma testi grafiği. 51

Şekil 4.6: B2-B3-B4 numunelerine ait sıkıştırma testi grafiği. 52

Şekil 4.7: C2-C3-C4 numunelerine ait sıkıştırma testi grafiği.....52

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Doğal kauçuğun pozitif ve negatif yönleri. 5

Tablo 2.2: Bazı önemli elastomerler. 6

Tablo 2.3: Kauçuk katkı maddeleri. 8

Tablo 2.4: AB'de uygulanan yapı malzemelerinde kullanılan test metotları. 13

Tablo 2.5: Tipik bir kauçuk hamuru örneği. 19

Tablo 2.6: Zincir uzunluklarına ve klor yüzdelerine göre klorlu parafinlerin sınıflandırılması. 29

Tablo 3.1: NBR/PVC kauçuk karışımlarında kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri. 31

Tablo 3.2: Karbon zincir uzunluğuna ve klorlanma yüzdelerine göre sınıflandırılan klorlu parafin örnekleri. 32

Tablo 4.1: Masterbatch banbury değerleri. 44

Tablo 4.2: Masterbatch two-roll mill sonuçları. 46

Tablo 4.3: Masterbatch yoğunluk değerleri. 46

Tablo 4.4: Masterbatch mooney viskozimetre değerleri. 46

Tablo 4.5: Masterbatch kauçuk ürünlerinin $T_{onset,}$ $T_{offset,}$ T_{peak} ve ΔH değerleri. 48

Tablo 4.6: Klorlu parafinlerin Camsı geçiş sıcaklıkları (Tg) değerleri. 50

Tablo 4.7: Klorlu parafinlerin sıkıştırma testi sonucu analizleri. 53

Tablo 4.8: Finalbatch banbury değerleri. 54

Tablo 4.9: Finalbatch two-roll mill değerleri. 54

Tablo 4.10: Finalbatch yoğunluk değerleri. 55

Tablo 4.11: Finalbatch reometre değerleri. 55

Tablo 4.12: Köpük numunelerinin etüvde kalma süreleri. 56

Tablo 4.13: LOI değerleri. 56

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler **Açıklama**

Tg : Camsı geçiş sıcaklığı
°C : Santigrat derece
TS1 : Viskozitenin, bir monney viskozitesi birimi kadar artması için geçen süre
TS2 : Viskozitenin, iki monney viskozitesi birimi kadar artması için geçen süre
ML : Minimun kuvvet (tork)
MH : Test zamanı içinde ölçülebilen maksimum tork değeridir
MU : Mooney viskozitesi

Kısaltmalar **Açıklama**

ACM : Akrilat kauçuğu
ACN : Akrilonitril
ADCR : Azodikarbonamid
ATH : Alüminyum trihidrat
BR : Bütadien kauçuğu
CB : Karbon siyahı
CP : Klorlu parafin
CR : Kloropren kauçuğu
DOP : Dioktil ftalat
DPTT : Dipentametilen tiuram hekzasülfür
DSC : Diferansiyel taramalı kalorimetre
EPDM : Etilen-propilen-dien kauçuğu
EPM : Etilen-propilen kauçuğu
EVM : Etilen-vinil asetat kauçuğu
FPM : Floroelastomerler
FR : Alev geciktirici
HNBR : Hidrojenlenmiş nitril kauçuğu
IR : Isopren kauçuğu
IIR : Bütil kauçuğu

ISO : International organization for standardization
LCCP : Uzun zincir klorlu parafin
LOI : Limiting Oxygen Index
MBT : Mekraptobenzotiazol
MCCP : Orta zincir klorlu parafin
MH : Magnezyum hidroksit
mg : Miligram
mm : Milimetre
NBR : Akrilonitril bütadien kauçuğu
NR : Doğal kauçuk
ODPA : Oksidiftalikanhidrid
PEG : Polietilen glikol
phr : Kauçuk karışımındaki maddelerin oranını (Parts Per Hundred Rubber)
PTR : Polisülfid
PVC : Polivinil klorür
PVI : Vulkanizasyon önleyici inhibitör
rpm : Revolutions per minute
SBR : Stiren butadien kauçuğu
SBS : Stirenik blok kopolimer
SCCP : Kısa zincir klorlu parafin
SI : Silikon kauçuğu
sn : Saniye
TDS : Teknik veri formu
UV : Ultaviyole ışını
ZBS : Benzen sülfinik asit çinko tuzu
ZDCM : Çinko Dimetil Trikarbamat
ZMBT : Çinko 2-merkaptobenzotiazol

ÖZET

EKSTRÜZYON ile KAUÇUK KÖPÜK ÜRETİMİNDE KATKI MADDELERİNİN ve ÜRÜN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Berna AVŞAR

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Tuncer YALÇINYUVA

Kauçuk esaslı ürünler, otomotiv, tarım, sağlık ve gıda sanayi gibi birçok alanda kullanılmaktadırlar. Kauçuk ürünlerinin üretimi gün geçtikçe artmaktadır. Bu durum kauçuk ürünlerinin mekanik ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesini gerektirmektedir. Kauçuk ürünlerden beklenen bu özellikler kullanım yeri ve kullanım amacına göre farklılık göstermektedir. Bu duruma; yangın riski yüksek olan yerlerde kullanılan, ısı yalıtım kauçuk köpük borularında alev geciktirici özelliklerinin yüksek olmasının istenmesi örnek verilebilir.

Bu tez ile sunulan çalışmada, boru yalıtımı olarak kullanılan akrilonitril bütadien kauçuğu (NBR)/polivinil klorür (PVC) kauçuk köpüğünün üretiminde alev geciktirici ve plastikleştirici özelliklerinin geliştirilmesi istenmektedir. Bu gelişim için kauçuk karışımlarında esas kullanım amacı plastikleştirici olan fakat içerdiği klor miktarından dolayı alev geciktiricilik özelliği de sağlayan klorlu parafinler ile çalışılmıştır.

Farklı klor yüzdelerine (%40-49, %50-59, %60-69) ve farklı zincir uzunluklarına (C14-C17, orta zincir ve C18-C30, uzun zincir) göre altı farklı klorlu parafin örneği ile NBR/PVC kauçuk köpüğü hazırlanmış ve gerekli analizlere tabi tutulmuştur.

Temmuz 2019, 83. sayfa.

Anahtar kelimeler: Kauçuk, alev geciktirici, klorlu parafin, plastikleştirici

SUMMARY

INVESTIGATION of ADDITIVES and PRODUCT PROPERTIES of EXTRUDED RUBBER FOAM

M.Sc. THESIS

Berna AVŞAR

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Tuncer YALÇINYUVA

Rubber based products are used in fields such as automotive, agriculture, health and food industry. The production of rubber is increasing day by day. This requires improved technological mechanical and chemical properties of rubber. These properties expected from rubber products varies according to the place of use and purpose of use. In this case; for example, it is desirable to have high flame retardant properties in the thermal insulation rubber foamed pipes used in high fire risk.

In this thesis, in the production of acrylic butadiene rubber (NBR) / polyvinyl chloride (PVC) rubber foam used as thermal insulation pipe, it is aimed to improve flame retardancy and plasticating properties. For this development, the chlorinated paraffins which have main function of plasticising as well as flame retardancy due to chlorine content, has been studied.

Six different chlorinated paraffins were used according to different chlorine percentages (40-49%, 50-59%, 60-69%) and different chain lengths (C14-C17, medium chain and C18-C30, long chain) and NBR / PVC foams were prepared and the necessary analyzes were performed.

July 2019, 83. pages.

Keywords: Rubber, flame retardant, chlorinated paraffin, plasticizer

1. GİRİŞ

Doğal kauçuk, kauçuk ağacı olarak da bilinen Hevea Brasiliensis'ten elde edilir. Doğal kauçuk çok geniş molekül ağırlığı dağılımına sahiptir bu sebeple mükemmel işlenebilme özelliğini gösterir.

Kauçuk ürünlerinin çok çeşitli olması ve metal malzemeler ile tamamlayıcı olarak kullanılmaları doğal kauçuğun yanı sıra sentetik kauçuk üretiminin de gelişmesine sebep olmuştur. Doğal kauçuğun üçte ikisi lastik üretiminde kullanılmaktadır. Genel olarak kauçuklar; bant, hortum, ayakkabı tabanı, sünger imalatı, eldiven, membran, otomotiv parçaları, balonlar ve yer döşemeleri gibi birçok alanda kullanılmaktadır [1].

Günümüzde kauçukların çok geniş kullanım alanına sahip olmalarından dolayı kullanılan ürünlerde güvenlik problemleri ortaya çıkmaktadır. Bu problemlerden en önemlisi de yangın problemidir.

Bu çalışmada, NBR/PVC kauçuk karışımında ikincil plastikleştirici olarak kullanılan klorlu parafinlerin, öncelikle ürün özelliklerini iyileştirmek ve daha sonra alev geciktiricilik özelliklerini incelemek amacı ile klorlu parafinlerin altı örneği ile kauçuk hamurları hazırlanmış ve ilgili analizler yapılarak sonuçlar değerlendirilmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1.KAUÇUK

Kauçuk, bazı tropik bitkilerin süte benzeyen özsuyundan doğal olarak ya da petrol ve alkolün bileşimlerinden suni olarak elde edilen bir malzemedir [1].

"Kauçuk" terim, harici bir kuvvete maruz kaldığında nispeten düşük bir yük/sapma oranı ile deforme olan ve kendisine uygulanan kuvvetler kaldırıldığında hızlı bir şekilde orijinal şeklini geri alan herhangi bir malzeme için kullanılır.

Bu tanıma dayanarak birçok malzeme genel olarak aşağıdaki iki sınıfa ayrılır;

1) Doğal Kauçuk
2) Sentetik Kauçuk

Doğal kauçuk, brezilya kökenli bir ağaç olan ve kauçuk ağacı olarak da anılan Hevea Brasiliensis'ten elde edilir [2].

Kauçuk tipi malzemeler, katı malzeme olan polimerler grubunda bulunmaktadır. Kauçuklar göstermiş oldukları mekanik davranışlar ve moleküler dizilişleri sebebi ile elastomerler grubunda yer almaktadırlar. 1839 yılında vulkanizasyon işleminin Charles Goodyear tarafından bulmasından önce *termoplastik elastomer* olan kauçuk tipi malzemeler vulkanizasyon işlemi sonrasında *termoset elastomer* grubunda yer almıştır [3].

Termoset elastomerler içinde ise ASTM-D1418 (ASTM-D1418-Rubber and rubber lattices-nomenclature) standardına göre, kauçuk tipi malzemeler M, N, O, R, Q, T, U ve Z sınıflandırmasına tabi tutulmuştur [4].

2.1.1. Kauçuğun Tarihi

Avrupalıların ilk defa kauçuk ile tanışmaları, Kristof Kolomb'un 1493-1496 yılları arasında ikinci kez Amerika kıtasına gitmesi ve Haiti adasında elastik reçineden yapılış bir top ile oynayan yerlileri görmesi ile başlamıştır. Maya medeniyetinde yapılan araştırmalar bu oyunun 11. yüzyılda başladığını göstermiştir.

Kauçuk ağaçları ilk defa 1516 yılında, Pietro Matire d'Angiere tarafından Latince olarak yayınlanan De Orbo Nova adlı kitapta yer almıştır. Kauçuğun çeşitli alanlarda kullanılabilir olması ise, 1615 de yayınlanan De La Monarquia Indiana isimli kitapta yer alır. Bu kitapta Meksikalıların "Ule" isimli ağacın lateksinden "Ulei" isimli su geçirmez bir malzeme ürettikleri yazmaktadır.

Charles Marie de la Condamine isimli Fransız bilim adamı ise Paris Akademisi tarafından dünyanın şekli konusunda araştırmalar yapmak üzere Güney Amerika'ya gönderilir. La Condamine 1744 yılında akademiye sunduğu raporda; yerlilerin "Heva" olarak adlandırdıkları bir ağacın gövdesinden açtıkları yarıktan elde edilen koyu renkli ve reçinemsi bir maddeden bahsetmiştir. Bunun yanı sıra Amazon nehri kıyısında yaşayan yerlilerin bu ağaca *caa-o-chu* dediklerini ve dillerinde *caa'*nın odun- tahta, *o-chu*'nun ise akmak- ağlamak anlamına geldiğini belirtmiştir. Sonuç olarak *caa-o-chu* ağlayan ağaç anlamına gelmektedir.

La Condamine 1743 yılında Guayana'da yaşayan Fransız mühendis Fresneau ile karşılaşır. Fresneau, kauçuğun nasıl elde edildiğini ve hammadde olarak önemli pratik faydalarını da anlatır. 1762'de Fresneau ağaca Hevea Guianensis adını verir.

Bu arada ağacın yalnız Amerika'da değil, Asya ve Afrika'da da yetiştirileceği bulunur. Roxbourgh "Florida Indica" adlı eserinde Asya kıtasının doğusunda yaşayan yerlilerin Ficus Elastica adlı ağacın sütünden daldırma ile bazı üretimler yaptıklarını yazar [5].

"Kauçuk'' terimi, John Priestly tarafından 1770 yılında, malzemenin kurşun kalem izlerini silebileceğini keşfettiğinde ortaya çıktı. On sekizinci yüzyıl sonlarına doğru Avrupa ve Amerika'da yılda birkaç ton kauçuk kullanılıyordu. Fakat kullanıcılar katı kauçuk ile çalışmayı zor bulmuşlardır. Doğal Kauçuk ile üretilen ürünler sıcak havalarda yumuşamış, soğuk havalarda ise sertleşmiştir. On dokuzuncu yüzyılda meydana gelen iki önemli gelişme sayesinde bu sorunlar çözülmüş ve milyar dolarlık modern kauçuk endüstrisinin temeli atılmıştır. 1820'de Thomas Hancock, katı kauçuğun yumuşatılması, karıştırılması ve şekillendirilmesini sağlayan "mastikatör" (masticator) adını verdiği makineyi icat etmiştir. 1839'da ise Charles Goodyear vulkanizasyonu keşfetmiştir. Bununla beraber kauçuk ve kükürt karışımının ısıtılmasının ham kauçuktan çok daha iyi özelliklere sahip ürünler verdiğini bulmuştur [6].

Kauçuk tarihindeki diğer önemli gelişmeler ise;

1888 yılında John Boyd Dunlop tarafından ilk havalı bisiklet lastiğinin üretilmesi.

1909 yılında Almanya'da Bayer laboratuvarlarında F.Holman tarafından ilk sentetik kauçuğun üretilmesi ve ilk patentin alınması.

1912 yılında Almanya'da %100 sentetik kauçuktan ilk otomobil lastiğinin üretilmesi.

1929 yılında Herman Staudinger'in bütadienden stiren butadien kauçuğu (SBR) ve nitril kauçuğu (NBR)'nu elde etmesi ve üretime başlanması.

1937 yılında Amerikalı kimyagerler Sparks ve Thomas tarafından bütil kauçuğu elde edilmesi şeklindedir.

Daha sonraki dönemlerde kauçuk teknolojisi gelişimini sürdürmüş ve günümüzde de bu gelişmeler ve araştırmalar devam etmektedir [1].

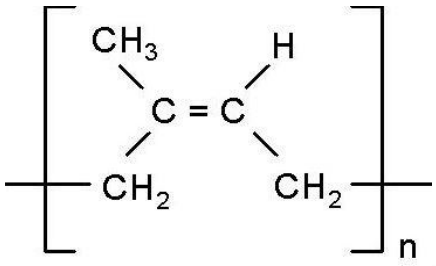
2.1.2. Doğal Kauçuk

Doğal kauçuk yukarıda da belirtildiği gibi birçok tropik bitkinin sütümsü özsuyundan elde edilmektedir. Bunların bazıları; Hevea Brasiliensis, Russian dandelion, Jelutong, Goldenrod, Guayule'dir. Fakat sadece Hevea Brasiliensis ticari ölçekte yaygın olarak kullanılmış olup, bunun yanı sıra elastomer bilimi ve teknolojisindeki "NR" kısaltması da Hevea Brasiliensis'den elde eden kauçuğu tanımlamaktadır. Bugün NR, tüm dünyada tüketilen toplam kauçuğun yaklaşık %46'sını oluşturmaktadır [7].

Doğal kauçuk, kauçuk ağacından elde edilen beyaz renkli lateks (polimer taneciklerinin su içinde dağılmış hali) içerisinde bulunur. Lateks kauçuk ağacının kabuğu çizildikten sonra ağaç üzerine tutturulan bir kap içerisinde toplanır ve elde edilen bu lateksin %35'i kauçuktur. Doğal kauçuk lateksi bazı ürünler için ekstra bir işleme tabi tutulmadan doğrudan kullanılabilir. Şekillendirilmiş parçaların (kalıp) sadece lateks içine daldırılması ile elde edilen cerrahi eldivenler bu ürünlerden biridir. Fakat doğal kauçuğun lateks halinde tüketim miktarı fazla değildir. Bu sebeple kauçuk lateksi önce formik asit eklenip sulandırıldıktan sonra koagüle edilir ve 1-18 saat arası olgunlaşmaya bırakılır.

Daha sonra su uzaklaştırılır ve silindirler arasından geçirilerek kauçuk tabakalar hazırlanır. Son aşamada ise bu tabakalar kurutulur [8].

Doğal kauçuğun amprik bağıntısı ilk defa 1826 yılında, Michael Faraday tarafından C_5H_8 olarak ifade edilmiştir. Kimyasal adı cis 1-4 poli izopren'dir [9].



Şekil 2.1: Doğal Kauçuk, (NR).

Doğal kauçuğun ortalama molekül ağırlığı 200,000- 500,000 g/mol arasındadır. Geniş bir molekül ağırlığı dağılımına sahip olduğu için mükemmel işlenebilme özelliğine sahiptirler. Her izopren monomerinde bir çift bağ bulunmaktadır. Çift bağlar ve metilen grupları aktif gruplardır. Çift bağlar doğal kauçuğun vulkanize olmasını sağlarken aynı zamanda ozon ve oksijene karşı dirençsiz olmasına yol açar. Doğal kauçuk %99 cis özelliğine sahip olduğu için yüksek derecede kristallenebilir. Yani çok kolay sertleşir. Bu özellik ona yüksek elastikiyet kazandırır. Doğal kauçuğun pozitif ve negati özellikleri Tablo 2.1'de gösterilmiştir [10].

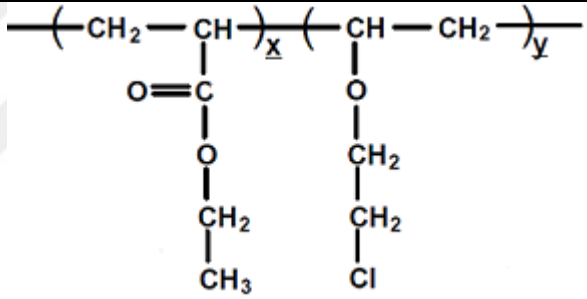
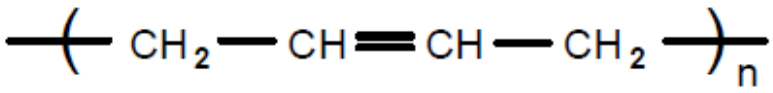
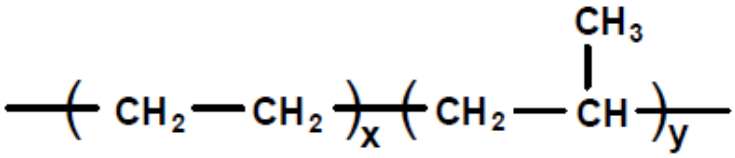
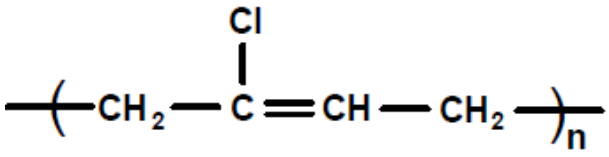
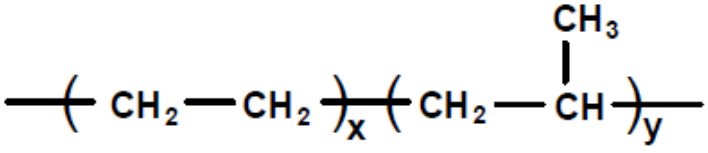
Tablo 2.1: Doğal kauçuğun pozitif ve negatif yönleri.

POZİTİF	**NEGATİF**
Yüksek dayanıklılık	Hidrokarbonlara dayanıksızlık
Düşük deformasyon	Geniş gözenek yapısı
İyi dinamik özellikler	Hava ve ozana dayanıksızlık
Kolay işlenme	Değişken fiyat
Aşınmaya dayanım	Sıcağa dayanıksızlık
Polar sıvılara dayanıklılık	Düşük esneklik

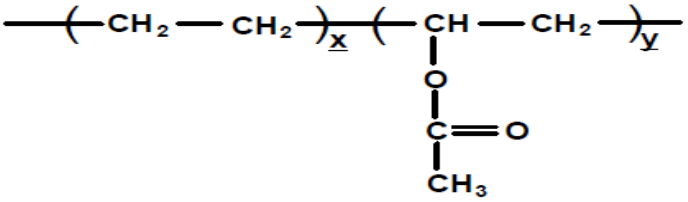
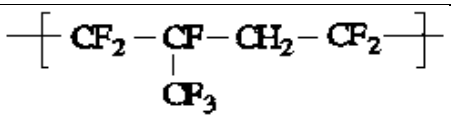
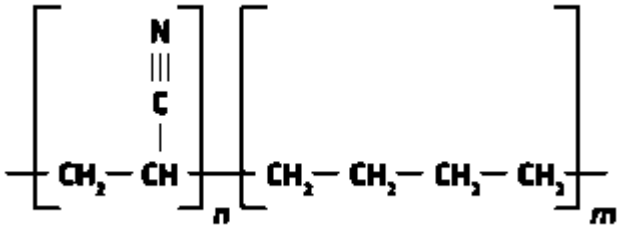
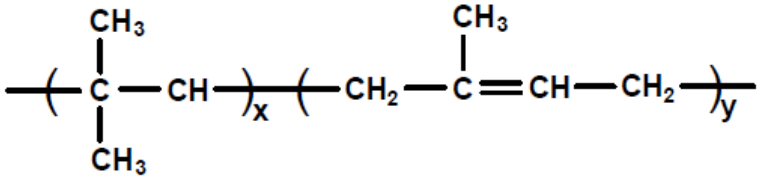
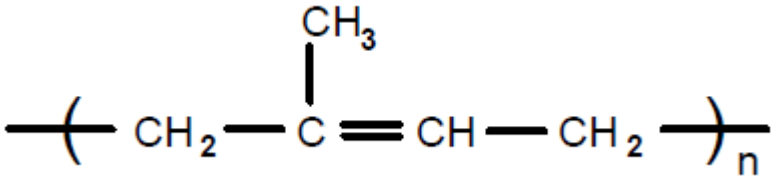
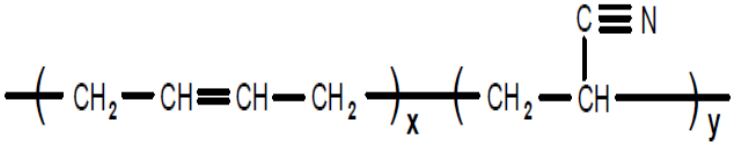
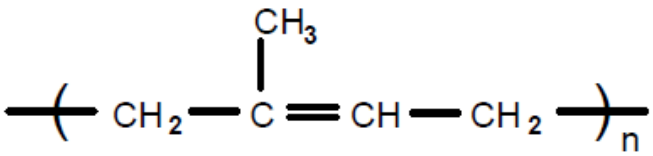
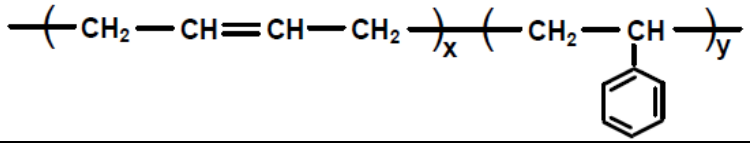
2.1.3. Sentetik Kauçuk

1900'lü yıllar sonrasında hızla artan teknolojik gelişmeler, yeni teknolojik ürünleri de beraberinde getirmiştir. Bu durum kauçuk malzeme kullanımı da hızlı bir şekilde arttırmıştır. Fakat artan kauçuk ihtiyacı, doğal kauçuk üretiminin belirli ülkelerde olması ve savaş yılları dolayısıyla araştırmacıları sentetik kauçuk üretimine yönelmiştir. Günümüze kadar tüketim çoğunluğu sırasıyla; Stiren-bütadien kauçuğu (SBR), bütadien kauçuğu (BR), butil kauçuğu (IIR), etilen-propilen kauçuğu (EPM ve EPDM), isopren kauçuğu (IR), kloropren kauçuğu (CR), akrilonitril-bütadien kauçuğu (NBR) ve polisülfid (PTR) gibi birçok sentetik kauçuk üretilmiştir [11].

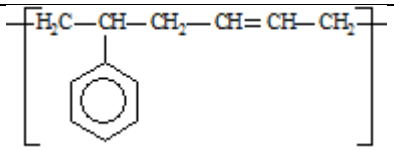
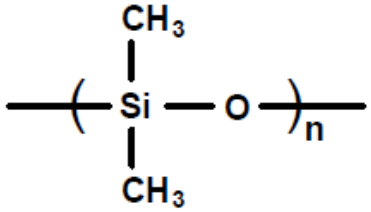
Tablo 2.2: Bazı önemli elastomerler.

Kısaltma	**Kauçuk Adı**	**Tekrar Eden Birimler**
ACM	Akrilat kauçuğu	
BR	Bütadien kauçuğu	
EPDM	Etilen-propilen-dien kauçuğu	
CR	Kloropen kauçuğu (neopren kauçuğu)	
EPM	Etilen-propilen kauçuğu	

Tablo 2.2 (devam): Bazı önemli elastomerler.

EVM	Etilen-vinil asetat kauçuğu	
FPM	Floroelastomerler	
HNBR	Hidrojenlenmiş nitril kauçuğu	
IIR	Bütil kauçuğu	
IR	İsopren kauçuğu	
NBR	Nitril kauçuğu	
NR	Doğal kauçuk	
SBR	Stiren-bütadien kauçuğu	

Tablo 2.2 (devam): Bazı önemli elastomerler.

SBS	Stirenik blok kopolimer	
SI	Silikon kauçuğu	

2.1.4. Kauçuk Katkı Maddeleri

Pratik olarak, tüm termoplastik reçineler, monomer geri kazanımı, kurutulması, katkıların vb. ilavesi (compounding) ve hatta bazı durumlarda depolama sırasında bozulmaları önlemek için polimerizasyon esnasında veya hemen sonrasında eklenen temel stabilizatörleri içerir. Stabilizatör türleri ve miktarları polimerin tipine bağlı olarak değişir. Farklı işleme aşamalarında başka katkı maddeleri ilave edilebilir, bu da işleme ve/veya uygulama sırasında malzemenin kendine has özelliklerinin gelişmesini sağlar [12].

Genel olarak kauçuk katkı maddeleri aşağıda Tablo 2.3'de verilmektedir.

Tablo 2.3: Kauçuk katkı maddeleri.

Hızlandırıcılar	Dolgular
Aktivatörler	Alev Geciktiriciler
Stabilizatörler	Peroksitler
Anti-reversiyon Ajanı*	Petrol Yağları
Antistatik Ajan	Pigmentler
Biyositler ve Fungisitler	Plastikleştiriciler
Köpürtücü Ajanları	Erken Vulkanizasyon Önleyiciler
Yapıştırma Katkı Maddeleri	Proses Katkıları
Deodorantlar ve Reodorantlar	Serbest Bırakma Ajanı (Kayganlaştırıcılar)
Kurutucular	Reçineler
Toz Alma ve Yapışma Önleyici Maddeler	Vulkanizasyon Ajanları
Uyumlaştırıcılar	Mumlar

Anti-reversiyon Ajanı*: Reversiyon, daha yüksek sertleşme işleminin uzun sürmesi veya yüksek sıcaklıklarda yaşlanma sonrası fiziksel özelliklerin bozulması halinde doğal kauçuk vulkanizatın yumuşaması ve zayıflaması olarak tanımlanmaktadır. Bu fenomenin basit nedeni, iki çok farklı mekanizma nedeniyle vulkanizattaki çapraz bağlantı ağının aşağı doğru bir frenlenmesidir [13].

Bu tez çalışmasında kullanılan ticari formülasyonda yer alan dolgu maddeleri ise aşağıda tanımlanmaktadır.

2.1.4.1. Plastikleştiriciler

Plastikleştiriciler, dolgu maddelerinden sonra en çok kullanılan katkı malzemeleridir. Günümüzde yaygın olarak kullanılan birçok polimerin camsı geçiş sıcaklığı oda sıcaklığının üzerindedir. Camsı geçiş sıcaklığı, (Tg) altında polimerler camsı ve kırılgandır. Bu katkı maddeleri camsı geçiş sıcaklıklarını azaltmak için ya da başka bir ifadeyle polimerleri yumuşatmak için kullanılırlar [14].

Yarı- kristalli polimerde ise, plastikleştiriciler camsı geçiş sıcaklığını düşürmenin yanı sıra kristal fazın erime noktasını da düşürürler. Bu tür sistemlerin en iyi örneği, gelişmiş esnekliğe sahip plastikleştirilmiş naylon bileşikleridir [15].

Plastikleştiricinin etkin olabilmesi için polimer ile iyi bir şekilde karıştırılması gerekmektedir. Bu karıştırma işlemi için iki yöntem vardır. İlk yöntemde polimer plastikleştiricinin içinde çözününceye kadar ısıtılır ve elde edilen karışım şekillendirilir ve soğutulur. İkinci yöntemde ise; polimer ile plastikleştirici bir çözücüde karıştırılır, daha sonra çözücü buharlaştırılarak ortamdan uzaklaştırılır. 1930'dan beri ftalat esterleri, özellikle dialkil ftalatlar, plastikleştirici uygulamalarında en fazla kullanılan plastikleştiricileridir. Çok uzun bir süreden beri dioktil ftalat (DOP), PVC'de kullanılan genel amaçlı plastikleştiriciler içinde endüstri standardı olarak kabul edilmiştir ve diğer plastikleştiriciler içinde, bir karıştırma referansı olarak alınmıştır.

Polimer endüstrisinde kullanılan bir başka grup plastikleştirici de ürünün yanmasını ve alev almasını geciktiren plastikleştiricilerdir. Bu gereksinimin nedeni ise esnek vinil polimerlerinin konutlarda ve araçlarda artan bir şekilde kullanımı ve bu durum neticesinde güvenlik

önlemlerinin ön plana çıkmasıdır. Hem plastikleştirici hem de alev geciktirici işlevi gören plastikleştiriciler, klorlu parafin hidrokarbonlar ve alkil aril fosfatlardır [16].

Plastikleştiriciler, prosesin birçok aşamasında işlem kolaylığı sağlarlar:

1) Polimer ve dolgu maddelerini ıslatarak, karıştırma esnasında meydana gelen sürtünmeleri azaltır. Bu sayede mekanik aşınmalar azalmış olur.
2) Karıştırma esnasında karışımın viskozitesi düşürerek karıştırma enerjisini azaltır. Bu şekilde enerji tasarrufu sağlanmış olur.
3) Dolgu maddelerinin ve kimyasalların karışım içerisinde kolayca dağılımını sağlayarak homojen karışımlar oluşmasını sağlar.
4) Karışımının akışkanlığını arttırarak işlenme kolaylığı sağlar.
5) Karışımın yapışkanlığını arttırır.
6) Düşük karıştırma ısıları sağlayarak ön vulkanizasyon tehlikesini azaltır.
7) Yüksek oranda dolgu maddeleri ile kullanıldığında maliyeti düşürür.
8) Elastikiyet artması, çekme gerilimi azalması, uzama artması, kırılganlık sıcaklığı azalması ve direnç azalması gibi fiziksel özelliklerde değişikliler meydana getirir.

Plastikleştiriciler, polimer ile yaptıkları etkileşim özelliklerine göre fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki kısımda incelenmektedir.

Kimyasal Plastikleştiriciler

Doğal ve yüksek viskoziteli sentetik kauçukların ilk halleri sert ve zor işlenebilen bir yapıya sahiptir. Özellikle doğal kauçuk oldukça karışık bir polimer yapısına sahiptir. Kauçuklar ezilerek parçalanmakta ve havadaki oksijen bu durumu hızlandırmaktadır. Kauçuğun ezilme işlemine “mastikasyon” denir. Ezilme sırasında serbest radikaller oluşur ve bu radikallerin eskiye dönme eğilimleri fazla olduğundan işlem uzun zaman alır. Bu durum maliyet artışına sebep olur. Ezme işleminin süresini kısaltmak amacı ile kauçuğa kimyasal maddeler katılır. Kauçuğun kimyasal olarak yumuşatılmasına “ peptizasyon” katılan kimyasal maddelere ise “peptizer” denir. Peptizasyon sonucu kauçuğun viskozitesi düşürülerek, dolgu ve kimyasalların dağılımı kolaylaştırılmaktadır.

Fiziksel Plastikleştiriciler

Kauçuk içinde çok az ya da hiç çözünmeyen plastikleştiricilerdir. Kauçuk molekülleri arasında kaydırıcı görevi görürler ve kauçuğun viskozitesini bozmadan, işlenmesini kolaylaştırırlar. 100 phr* kauçuk esasına göre 5-20 phr arasında kullanıldığında plastikleştirici, 20 phr'ın üzerinde kullanıldığında ise ucuzlatıcı görevi görürler.

Fiziksel plastikleştiriciler: 1) Petrol türevli mineral yağlar, 2) Doğal yağlar 3) Sentetik yağlar olmak üzere 3 gruba ayrılmıştır [17].

phr*: Kauçuk karışımındaki maddelerin oranını ifade eder (Parts Per Hundred Rubber).

2.1.4.2. Alev Geciktiriciler

Hidrokarbon elastomerler, diğer tüm organik maddeler gibi son derece yanıcıdır. Bu sebeple alev geciktirici elastomerik bileşikler hazırlanır. Alev geciktiriciliği sağlamak için klorlu veya brom halojen kaynakları kullanılır. Bunlara ilave olarak, bileşikleştirme aşamasında klorlu parafin veya dekabromodifenil oksit gibi bir halojen kaynakları eklenir. Alev geciktiricilik özelliğini arttırmak için antimon oksit, sıklıkla sinerjik katkı maddesi olarak kullanılır. Halojen/ antimon oksit birleşimi gaz fazındaki zincir-dallanma serbest radikal reaksiyonlarını etkili bir şekilde önleyerek iyi bir alev geciktirici işlevi görür [18].

Alev geciktiriciler, inorganik, organofosfor veya azot bazlı halojenli bileşiklerdir ve bunlara ek olarak yaygın olarak kullanılan şişen (intumescent) alev geciktirici sınıfını da içerir. İnorganik alev geciktiriciler arasında en çok kullanılanlar; alüminyum trihidrat (ATH) ve magnezyum hidroksit (MH)'dir.

Bu malzemeler zehirli olmamasına, kullanımı kolay ve nispeten ucuz olmasına rağmen, etkili alev geciktirme için gerekli olan yüksek birleşme seviyeleri, işlem zorlukları polimerin, mekanik, fiziksel ve elektriksel özelliklerinin bozulmasına neden olur. Bu sebeple sinerjistik sistemler geliştirilmiştir [19].

Genelde alev geciktiricilerden; alev geciktirme etkisine sahip olması ve içine katıldığı ana malzemenin işlenme özelliklerine negatif etkide bulunmaması ya da uygun olması istenir. Alev geciktiriciler, hem yanıcı ana malzemenin yanıcılığını azaltmak hem de ana maddenin

oksijen indeksini düşürmektedir. Oksijen indeksi ana malzemenin yanmasını sürdürebilmesi için gerekli olan minimum oksijen miktarını temsil etmektedir.

Etkin bir alev geciktiricide; zehirsiz olması, renksiz veya beyaz renkli olması, çözünmeyen veya çok az çözünen safsızlıklar içermesi, parça boyutunun ince olması, mohs sertliğinin 4'den az olması, bozunma esnasında yüzey alanı fazla oksitler oluşturması beklenir [20].

Alev geciktiricilerin etkilerinin ölçülmesinde sık kullanılan test metotlarından bazıları; LOI, UL 94, NBS duman odası ve Konik Kalorimetresi testleridir.

DIN EN ISO 4589 uyarınca "Limiting Oxygen Index" (LOI) alev geciktiriciliğinin ve özellikle polimer malzemelerin yanıcılığının değerlendirilmesinde gösterge niteliğindedir. LOI, dikey olarak yönlendirilmiş bir numunenin yanmasını desteklemek için yeterli olan oksijen/azot karışımındaki minimum oksijen konsantrasyonunu açıklar. Düşük oksijen konsantrasyonunda alev söner. Bu nedenle yüksek LOI değerleri yüksek alev geciktiriciliğini veya düşük yanıcılığı gösterir.

Alev yayılımı, çeşitli alev geciktirici standartlarla tanımlanmaktadır. UL 94, The Standart for Safety of Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances Testing, Underwriters Laboratories adlı Amerikalı bir kuruluş tarafından yayınlanmış, plastikler için bir yanıcılık standardıdır. UL 94, elektronikte uygulanan polimer malzemelerde kullanılmaktadır. Bu test metodunda numuneler dikey yönde test edilir ve ateşleme kaynağı olarak standart bir Bunsen brülörü kullanılır. Sınıflandırması; V0, V1, V2 ve sınıflandırılmamış şeklindedir. V0 en yüksek koruma seviyesini gösterir ve bu seviyeye ulaşmak için farklı alev geciktirici dolum seviyeleri gerekir.

Polimerlerin duman emisyonlarına göre sınıflandırılmasının yaygın bir yöntemi, NBS (NBS-Smoke Chamber- National Bureau Standards) duman odası testi de denilen ASTM E662'ye göre duman yoğunluğunun belirlendiği testtir. Bu yöntemde optik yoğunluğa dayanarak zaman içinde duman salınımı kayıt edilir. Test sırasında ne kadar fazla duman gelirse iletim o kadar düşük olur ve bu nedenle optik yoğunluk o kadar yüksektir.

Malzemelerin ısı emisyonunu değerlendirmek için ISO 5660 "Konik Kalorimetre" testi kullanılır. Standart hale getirilmiş örnekler tipik olarak 30 - 100 kW / m^2 ısıl enerji yayan konik bir ısı radyatörüne maruz bırakılır. Polimerlerin bozunması sırasında salınan düşük

molekül ağırlıklı ürünler bir elektrikli ateşleyici tarafından tutuşturulurlar ve örneği ateşe verirler. Serbest kalan ısı miktarı, oksijen tüketim prensibi kullanılarak hesaplanır ve zamana karşı gösterilir [21].

Avrupa Birliği 8 nisan 1999 tarihinde "yapı malzemelerinin yangın" özellikleri için ortak Avrupa Sınıflarını (Euro Classes) standardizasyon komitesinde benimsemiştir. Aşağıda Tablo 2.4'de AB'de uygulanan yapı malzemelerinde kullanılan test metotları görülmektedir.

Tablo 2.4: AB'de uygulanan yapı malzemelerinde kullanılan test metotları.

Standart	Adı	Türkçe Adı
EN ISO 1182	Non-Combustibility Test	Yanmazlık Testi
EN ISO 1176	Calorific Potential Determination	Kalorifik Potansiyel Tayini
EN 13823	Single Burning Item Test (SBI Test)	SBI Testi
ISO 9705	Full-Scale Room Test/Room Corner Test	Tam Ölçek Oda Testi
EN ISO 11925-2	Small Flame Test	Küçük Alev Testi

Yapılan Sınıflandırmalarda yanma özelliğinin yanı sıra, duman oluşumu ve alevlendirici damlama özelliklerinin tanımlanması da söz konusudur. Yapı malzemeleri yanma özelliklerine göre A1, A2, B, C, D, E, F, duman özelliklerine göre, s1, s2 ve s3, ve damlama özelliklerine göre d0, d1 ve d2 sınıflarına ayrılmıştır [22].

2.1.4.3. Dolgu Maddeleri

Dolgu maddeleri, son ürün maliyetini azaltmak ya da polimerin teknik özelliklerini geliştirmek veya ürün özelliklerini değiştirmek amacı ile ilave edilen katkı maddeleridir. Dolgu maddelerinin, mühendislik termoplastikleri ile birlikte kullanılması bazı temel dezavantajların üstesinden gelmeye yardımcı olur. Bu tür kompozit malzemelerin kullanımı plastiklerin, dev metal pazarının yerine girmesine izin vermiştir [23].

Dolgu maddeleri kabaca aktif olmayan veya genişletici ve aktif veya fonksiyonel veya takviye edici olarak sınıflandırılabilir. Literatürde, aktif dolgular genellikle polimerin belirli bir özelliğini değiştirmeye yönelik, aktif olmayan dolgular ise maliyet azaltıcı etkiye sahip olarak bilinse de gerçekte aktif olmayan dolgular tek başına maliyet azaltıcı etki gösteremezler.

Takviye edici dolgular polimerler ile kimyasal bağ oluşturarak işlev görürler. Diğer dolgular ise mekanik özelliklerde yer alarak iyileştirme gösterirler [12].

Karbon siyahı, kauçuk bileşikleri için en çok kullanılan dolgu maddesidir. Fakat karbon siyahının yanı sıra takviye edici silikalardan, kireçtaşlarına kadar çok çeşitli beyaz dolgu maddeleri de kauçuk endüstrisi tarafından kullanılmaktadır [24].

Karbon Siyahı (Carbon Black / CB)

Karbon siyahları temel olarak doğal gaz veya yağın kimyasal olarak parçalanmasından oluşur. Karbon siyahlarında iki sınıf baskındır. İlki aktif olan fırın siyahları (karbon siyahı kullanımın %95'i) ikincisi ise; aktif olmayan ısıl siyahlar (kullanımın %5'i) [24].

Karbon siyahı minimum miktarlarda oksijen, hidrojen, azot ve kütlece %97'den fazla elementel karbon içerir. Karbon siyahı kauçuk ürünlerinde, (yaklaşık olarak karbon siyahı üretiminin %90'ı) takviye ve performans katkısı olarak ve bazen de kaplama, plastik, polimer ve baskı endüstrisinde pigment, UV emici ve iletken maddeler olarak kullanılır [25].

Yukarıda da bahsedildiği gibi karbon siyahı kauçuk için en önemli takviye dolgu maddesidir ve lastiğin pürüzlü yüzeylerde aşınma direncinde önemli bir rol oynar. Aynı zamanda karbon siyahı kauçuğun gerilme direncini de arttırır [26].

Karbon siyahının etkisini; tane büyüklüğü veya yüzey alanı, yapısı ve yüzey aktivitesi belirler. Örneğin; çok ince tanecik boyutuna sahip siyahların yeterince dağılması zor iken, dağılım elde edildikten sonra takviye oranı yüksektir. Büyük tanecikler kolayca dağılmasına rağmen düşük takviye oranına sahiptir [24].

Beyaz Dolgu Maddeleri

Mineral veya siyah olmayan dolgu maddeleri, kauçuk karışımlarının fiziksel veya mekanik özelliklerini iyileştirmek ve maliyetini düşürmek için kullanılırlar. Bunlar açık renkli ürün üretiminde tek başına veya diğer dolgu maddeleri ile birlikte kullanılırlar. Kalsiyum karbonat, kil, talk, silikalar, silikatlar, çinko oksit kauçuk endüstrisinde kullanılan belli başlı dolgu maddelerinden bazılarıdır [27].

Killer (kaolen), az güçlendirici özelliğe sahiptir. Alüminyum silikatlar ve kalsiyum silikatlar kısmen güçlendirici özelliğe sahip iken, beyaz güçlendirici dolgu ise silikalardır. Fakat silikalar karbon siyahı gibi güçlendirici etkiye sahip değildir. Bunun nedeni ise; silikaların kauçuk ile olan bağları karbon siyahına göre daha zayıftır ve silikalar kauçuk içerisinde karbon siyahı gibi homojen bir şekilde dağılmamaktadır [28].

2.1.4.4. Antioksidanlar

Polimerler dâhil birçok organik materyal oksijen ile reaksiyona girer. Polimerler oksitlendiğinde, gerilme mukavemeti gibi mekanik özelliklerini kaybederler ve yüzeyde pürüz veya çatlak ya da renk değişimi meydana gelebilir. Bu tip oksidasyon belirtileri "yaşlanma" (aging) olarak adlandırılır ve oksidasyonun polimerlerin kimyasal yapısı üzerindeki etkilerine "bozulma" (degradation) denir. Yaşlanma ve bozulma, antioksidan adı verilen kimyasal maddeler tarafından engellenebilir veya geciktirilebilir. Kullanılan antioksidan tipi ve miktarı reçinenin türüne ve uygulamasına bağlıdır; tipik seviyeler polimerin ağırlığına göre ağırlıkça %0,05-1 aralığındadır [12].

2.1.4.5. UV Stabilizatörleri

Polimerler, uygun kaplama formülasyonları ile çok çeşitli renklerde ve kolayca çekici bir görünüme sahip olabilirler. Dış mekân uygulamalarında düzenli kullanım sırasında bu malzemeler sürekli güneş ışığına maruz kalırlar. Bu nedenle güneş ışığı ve UV ışınlarına maruz kalan malzemeler fiziksel görünüşlerinden de anlaşılacağı gibi hızlı ve ciddi bozunma ve bozulmalara maruz kalırlar. Bu tür foto-bozulma özellikle yüzey çatlaması, artan kırılganlık, mekanik mukavemet kaybı ve polimerin renk bozulması ile kanıtlanabilir.

UV ışığının veya radyasyonunun polimerler üzerine ön etkisi, molekül bağlarının kırılmasından ötürü serbest radikallerin meydana gelmesidir. Oluşan serbest radikaller, peroksi serbest radikalleri oluşturmak için atmosferik oksijen ile reaksiyona girerler ve bu işleme "Otomatik Oksidasyon" adı verilir. Serbest radikal oluşumu devam ettikçe polimerde daha da fazla moleküler bağ kırılır ve bu da mekanik özelliklerin bozulmasına ve polimerlerin renk değiştirmesine neden olabilir. Polimerlerin bu bozulmalarını önlemek veya üstesinden gelmek için, UV inhibitörleri veya ışık stabilizatörleri ışığın zararlı etkilerini stabilize etmek için polimerler ile birleştirilmiştir [29].

2.1.4.6. Köpürtücü Ajanlar

Plastik köpük üretiminde kimyasal ve fiziksel olmak üzere iki tip köpürtücü ajan kullanılır. Kimyasal köpürtücü ajanlar genellikle yüksek yoğunluklu köpüklü poliolefinler üretmek için kullanılır. Bu tür ajanların arasında azodikarbonamit, köpük ekstrüzyonunda başarıyla kullanılmıştır. Kritik bir sıcaklıkta ve üzerinde ayrıştırıp azot, karbon monoksit veya karbon dioksit gibi bir gazı açığa çıkararak işlev görürler. Bu şekilde başlatılan kabarcıklar, sıcak eriyik içinde yüksek basınç altında eritilebilir ve erimiş polimer bir ekstrüzyon kalıbı boyunca akarken basınç azaldığında büyür. Fiziksel şişirici maddeler azot, diklorotetrafloroetan, n-pentan ve diğerleri gibi gazlardır [30].

2.1.4.7. Kayganlaştırıcılar

Kayganlaştırıcıların birincil amacı, nispi hareket halinde temas eden yüzeyler arasındaki aşınmayı ve ısıyı azaltmaktır. Aşınma ve ısı tamamen yok edilemezken, ihmal edilebilir veya kabul edilebilir seviyelere gelebilir. Isı ve aşınma, sürtünme ile ilişkili olduğundan temas yüzeyleri arasındaki sürtünme katsayısının azaltılmasıyla her iki etki de en aza indirilebilir.

Ayrıca kayganlaştırıcılar, oksidasyonu azaltmak ve paslanmayı önlemek, trafo uygulamalarında yalıtım sağlamak, hidrolik sıvı gücü uygulamalarında mekanik güç iletmek, toza, kire ve suya karşı sızdırmazlık sağlamak için de kullanılır [31].

2.1.4.8. Hızlandırıcılar

Hızlandırıcılar, kauçuğun kükürt ile reaksiyonunu hızlandıran maddelerdir. Hızlandırıcı kullanımı ile yaşlanmaya karşı direnç, kür süresinin kısalması, homojen karışım elde edebilmesi gibi özellikler kazanılmış olur [32].

Belli başlı hızlandırıcıların vulkanizasyon hızına göre sınıflandırmaları aşağıdaki şekildedir.

-Yavaş hızlandırıcılar: Aldehit- amine, tiokarbanilid.

- Orta hız hızlandırıcılar: Guanidin.

- Yarı - ultra hızlandırıcılar: Tiazol-sülfenamidler.

- Ultra hızlandırıcılar: Tiuramlar, ditiokarbamatlar, ksantatlar.

Günümüzde en yaygın olan hızlandırıcılar asidik tip olanlardır. Mekraptobenzotiazol (MBT) ve ondan elde edilen hızlandırıcılar, düşük miktarlarda tiuram ve ditiokarbamatlarla takviye edilerek genel kauçuk işlerinde yaygın olarak kullanılırlar [33].

2.1.4.9. Aktivatörler

Aktivatörler hızlandırıcıların etkisini artıran maddelerdir. Kauçuğun vulkanizasyonunda ikinci kimyasal olarak kullanılan çinko oksit (ZnO) aynı zamanda ilk aktive edicidir. ZnO dışında diğer aktive ediciler; magnezyum oksit (MgO) ve yağ asitleridir (stearik asit, oleik asit vb.) [8].

Çinko oksit, bağlı sülfür miktarını ve çapraz bağlama sisteminin verimini artırarak, kükürt veya kükürt donörleri tarafından kauçuğun çapraz bağlanması için aktivatör görevi görür.

Chapman ve Porter, çinko aktivatörünün doğal kauçuğun (NR) hızlandırılmış vulkanizasyonundaki rolünü araştırmış ve çalışmalarına göre; çinko oksidin vulkanizasyon oranı üzerinde çok az etkisinin olduğunu, ancak çapraz bağlama verimini arttırdığını görmüşlerdir. Çinko oksidin, vulkanizatların, ısı oluşumu ve aşınma direnci gibi fiziksel özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu da belirtmişlerdir [34].

2.1.4.10. Vulkanizasyon Reaktifleri

Vulkanizasyon sistemlerinin çoğu nadiren kullanılır ve bazıları önemsizdir. Günümüzde, kükürt ve peroksit kürleme sistemleri, kauçuk malzemelerin çapraz bağlanması için en yaygın kullanılanlardır.

Kükürt vulkanizasyonu en eskisidir ve doymamış elastomerlerin çapraz bağlanması için en yaygın kullanılan yöntem olmaya devam etmektedir. Kauçuk malzemelerin kükürt ile etkili ve hızlı bir şekilde çapraz bağlanması sadece hızlandırıcıların ve aktivatörlerin varlığında ilerler. Yokluklarında, kükürt elastomer zincirleriyle çok yavaş reaksiyona girer ve kükürt çapraz bağları şeklinde değil, yanal döngüsel yapılar biçiminde birleşir. Hızlandırıcılar ve aktivatörler vulkanizasyonun zaman ve sıcaklık gibi kinetik parametrelerini etkiler.

Yaygın olarak kullanılan vulkanizasyon ajanı, belirli bir yağ oranına sahip öğütülmüş formdaki temel kristalimsi kükürttür. Temel kükürt, sekiz kükürt atomuna sahip siklik moleküllerden oluşur.

Hızlandırıcılar tüm kükürt vulkanizasyon sistemlerinde temel bileşenlerdir. Reaksiyon hızını ve çapraz bağlama yoğunluğunu arttırırlar, kükürt oluşturan çapraz bağların verimini arttırırlar ve indüksiyon süresi, reaksiyon hızı ve çapraz bağlantı tipleri arasındaki oranı ayarlamak için kullanılır [35].

2.1.4.11. Erken Vulkanizasyon Önleyiciler

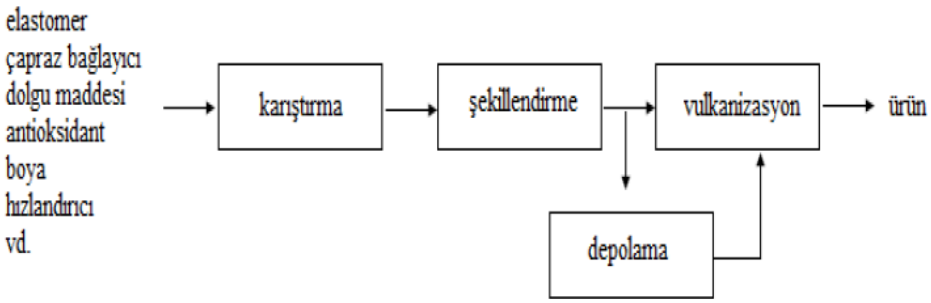
Vulkanizasyon Önleyici İnhibitörü (PVI) N-sikloheksil tiyoftalimid (CTP), geleneksel geciktiricilere bağlı problemlerin çoğunu çözmüştür. CTP, sülfenamid hızlandırıcılarla çok hassastır ve bu nedenle, mevcut işleme koşulları altında belirli bir bileşik için istenen işleme güvenliğini elde etmek için gereken optimum CTP dozajının belirlenmesi önemlidir. Sertleşme süresini geciktirebileceği veya ürünü kür altında bırakabileceğinden aşırı CTP dozajından kaçınılmalıdır [36].

2.1.5. Kauçuğun Şekillendirilmesi

Kauçuklar içlerine önemli miktarlarda (kütlece %50'ye ulaşabilir) çapraz bağlayıcı, dolgu maddesi, boya, hızlandırıcı, antioksidan vb. katkı maddeleri ile karıştırılarak kalıplanmaya hazırlanır. Karışımdaki bileşenlerin oranlarının ayarlanması kauçuk işlemede önemli bir aşamadır. İkinci önemli aşama ise kauçuk içerisinde homojen dağılım için yoğun bir karıştırma işleminin uygulanmasıdır [8].

Karıştırma işlemi hammaddelerin kauçuğa homojen bir şekilde dağılması açısından çok önemli bir aşamadır. İyi karışmış bir hamur sonraki işlemlerde yani kalender, ekstruder ve kalıplama yaparken veya vulkanize olduktan sonra fiziksel test sonuçları ile kendini belli eder. Dolgu ve kimyasalların kauçuğa homojen dağılımı ile kaliteli ve ekonomik bir üretim sağlanmış olunur [37].

Kauçukların şekillendirilmesi; karışım hazırlama, şekillendirme ve vulkazinasyon adları verilen üç aşamada işlenir. Bu aşamalar Şekil 2.4'de gösterilmiştir [8].



Şekil 2.2: Kauçukların şekillendirilmesinde izlenen genel adımlar.

2.1.5.1. Hamur Hazırlama

Kauçuklar yalnız başlarına kullanılamazlar ve kauçuk hamurları genellikle ağırlıkça %50 oranında kauçuk içerir. Tipik bir karışım içeriği aşağıdaki Tablo 2. 3'de gösterilmektedir.

Tablo 2.5: Tipik bir kauçuk hamuru örneği.

Ham Kauçuk	100 phr
Dolgu Maddeleri	20-100 phr
Plastifiyanlar	0-30 phr
Stabilizatörler	0-10 phr
Yağlayıcılar	0-5 phr
Vulkanizasyon Sistemi	6-10 phr

Yukarıdaki hamur karışımı örneğinde en önemli olan vulkanizasyon (pişirme) sistemidir. Vulkanizasyon kauçuğu çapraz bağlamak için gereklidir. Dolgu maddeleri, takviye etmek ya da ucuzlatıcı olarak kullanılır. Plastifiyanlar, hamura yumuşaklık vererek işleme esnasında

kolaylık sağlamak ve daha sonra da istenilen esnekliği ve düşük sıcaklık esnekliğini kazandırmak için gereklidirler. Stabilizatörler, hem işleme esnasında hem de parçanın kullanımında karışımı bozulmaktan korurlar. Diğer katkı maddeleri (yağlayıcılar, şişiriciler, manyetik dolgular vb.) ihtiyaç duyulduğunda ilave edilebilirler [33].

Kauçuk hamuru bileşenlerinin homojen bir şekilde dağılabilmesi için hamura en uygun karıştırıcı sistemi ile etkili bir karışım sağlanmalıdır. Karıştırma işlemi kapalı veya açık tip karıştırıcılarda yapılabilir [38].

Kapalı Karıştırıcılar (Banbury): Banbury, açık tip karıştırıcıların aksine kapalı bir hazne içinde ve üstten bir pistonun baskısı altında silindirik olmayan iki karıştırıcı mil ile karıştırma yapan bir mikserdir [38].

Kapalı karıştırıcılar;

1) Teğetsel (Tangential) rotor kapalı karıştırıcılar: Baskın karıştırma işlemi, karışım bileşiğini karıştırıcının kenarlarına doğru kesecek şekilde düzenlenmiş mikserler.
2) Girişimli (Intermeshing) rotor kapalı karıştırıcılar: Baskın karıştırma etkisinin, karıştırıcıyı karıştırıcının rotorları arasında keseceği ve rotorlar arasındaki mesafe rotor çapından daha az olacak şekilde düzenlenmiş olan karıştırıcılar [39].

Genellikle banbury'ler ön karıştırma işlemi için kullanılır ve pişiriciler hamur makinelerine düşük derecede katılır. Hamur makineleri diğer bazı makinelere kauçuk karışımı beslemek için de kullanılır. Özellikle doğal kauçuk karıştırılırken bir ön işlem tabi tutulur. Mastikasyon denilen bu ön karıştırma ile molekül boylarının kısaltılarak ilerdeki işlemlerin kolaylaştırılması sağlanır [33].

Karışım dağılımı iyidir. Soğutma prosesi çok önemlidir. Banburyler'de en büyük sorun hazne içi temizliğin yapılamamasıdır. Bu durum tek formül çalışan firmalarda bir sorun teşkil etmezken farklı formülasyonlara sahip firmalarda büyük bir sorun teşkil etmektedir. Girişimli (Intermeshing) tip rotora sahip kapalı karıştırıcılarda karışım kalitesi daha iyi ve kalma süresi daha kısadır [40].

Açık Karıştırıcılar (Two-roll mill): Düşük sıcaklıklarda çalışılmaktadır. Bu durum, karıştırılan malzemenin düşük sıcaklığa bağlı olarak istenilen viskozite değerlerine

çıkamamasına, kalma süresinin uzamasına ve istenilen homojenliğin sağlanamamasına neden olur. Bu sistemde karışım dağılımı her zaman farklılık gösterir. Elde edilen karışımların kalitesi standartlara pek uygun olmamaktadır. Fakat küçük ölçekli birçok firma bu yöntemi tercih etmektedir [41].

Açık karıştırıcılar genel olarak ters istikamette dönen iki valsten meydana gelirler. Valsler gerektiğinde ısıtılabilir veya soğutulabilir. Kauçuk, hamur makinasının valsleri arasına konur ve karıştırma valsler arasında ezme işlemi ile gerçekleşir. İşlem sonunda karışım levha halinde alınır [40].

2.1.5.2. Şekillendirme Yöntemleri

Sanayide üretilen polimerler ancak iyi bir biçimlendirme ile değer kazanabilir. Polimerler türlerine ve kullanım amaçlarına göre değişik şekillerde biçimlendirilirler [41].

İşleme davranışının belirlenmesi, karıştırma, ekstrüzyon, kalenderleme ve kalıplama gibi bilinen işlemleri içeren birim işlemlerinin etkili bir şekilde kurulması ve işletilmesi için gereklidir [42].

Kalenderleme

Bu yöntem genellikle termoplastiklere ve özellikle ısıya karşı dayanıklılığı düşük olan polimerlere uygulanır. Toz veya granül haldeki polimerler, uygun miktarda katkı maddeleri ile karıştırılıp yumuşak hale getirilir. Daha sonra bu karışım 150-200 °C arasında ısınmış haddeler arasından geçirilerek film veya levha haline dönüştürülür. İstenilen kalınlığa gelince bir seri soğutma haddesi arasından geçirilerek sertleşir ve sonra merdane üzerine sarılır.

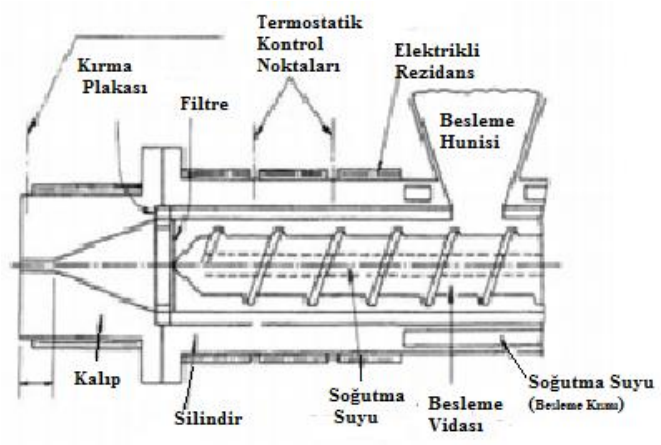
Kalenderleme hattındaki merdaneler; karıştırıcı- yumuşatıcı, kalibrasyon yapıcı, soğutucu yönlendirici gibi işlemleri yerine getirebilecek özelliktedir. Merdanelerin grup halinde dizilişleri; I, F, L, Z, S gibi harflere benzer şekilde olabilir [44].

Ekstrüzyon

Plastik bir maddenin ısı ile akıcı hale getirilerek belirli bir şekilli kalıptan basınç ile geçirilmesi ve biçimlendirilmesi yöntemidir. Az maliyetli ve sürekli üretim yöntemidir. Ekstrüzyonda genel olarak yüksek molekül ağırlıklı termosplastik malzemeler kullanılır [41].

Ekstrüzyonun işlem aşaması; Besleme, erime veya yumuşatma, eritmeli taşıma, karıştırma, gaz alma, kalıp şekillendirme. Her bölgenin adı, o bölgedeki aktiviteyi tanımlar. Besleme bölgesinde, erimiş polimer, besleme hunisinden besleme boğazı ve besleme bölümünden ekstruder bölgesine akar. Formülasyon geçiş bölgesine iletilirken sıkıştırılır.

Erime veya plastikleştirme, polimerin, yarı kristalli polimerler için bir katıdan bir eriyik haline dönüştürüldüğü veya şekilsiz polimerler ile kabul edilebilir bir işlem viskozitesine yumuşatıldığı bölümdür. Plastikleştirmeden sonra, eriyik ölçme bölümünden ileri doğru iletilir ve kalıba pompalanır. İki aşamalı bir ekstrüderde eriyik, nemin, uçucu maddelerin veya çözücünün uzaklaştırıldığı bir buharlaşma veya dekompresyon bölgesinden geçebilir. Homojen bir polimer eriyiği elde etmek için, eriyik, ürünün biçimlendirildiği kalıp şekillendirme bölgesine taşınmadan önce karıştırılabilir [45].



Şekil 2.3: Tek vidalı ekstrüder.

Ekstrüzyon yöntemi sadece plastiklerin üretiminde, birleştirilmesinde ve işlenmesinde değil aynı zamanda kauçuk ve gıda işleme sektörleri gibi diğer sanayi dallarında da

kullanılmaktadır. Birlikte dönen çift vidalı ekstrüzyon presleri çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır [46].

Kalıplama

Kalıplama yöntemlerinden en çok kullanılanları; sıkıştırarak kalıplama, transfer kalıplama ve enjeksiyon'dur. Her üç yöntemde de parça kalıp içindeki sıcaklık ve basınç altında vulkanize olur. Vulkanizasyon süresi karışımın içeriğine ve kalıp sıcaklıklarına bağlıdır. Kalıp sıcaklıkları 150-220 ºC sıcaklık arasında değişmektedir [38].

- **Enjeksiyon Kalıplama (Injection Molding)**

Bu proseste, plastik granül veya tozlar, kalıptan ayrı olan bir silindirde (kovan) ısıtılırlar. Malzeme sıvılaşıncaya kadar ısıtılır; bu sırada bir vida tarafından kovan içinde taşınır ve soğuyup katılaştığı kalıbın içine doğru sıkıştırılır. Bu proses, plastik endüstrisindeki en önemli proseslerden biridir. Bu yöntemle ürünler çok düşük maliyetle imal edebilmektedir. Transfer ve enjeksiyon kalıplama prensipte aynı olsa da kullanılan makine çok farklıdır. Transfer kalıplama, normalde termoset malzemelerle sınırlıyken enjeksiyon kalıplama termoplastiklerle sınırlıdır [47].

- **Transfer Kalıplama (Transfer Molding):**

Yıllar önce icat edilen ve termosetler için yaygın olarak kullanılan transfer kalıplama işlemi, piyasaya sürüldüğünden beri kauçuk endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Fren camları, contalar ve diğer pek çok endüstriyel kauçuk ürün transfer kalıplama yöntemi ile üretilmektedir. Sıkıştırma kalıplamanın aksine, transfer kalıplama, tek bir ön form ile çok boşluklu kalıplamaya izin verir, daha kısa kürlenme süresi sağlar [48].

- **Sıkıştırarak Kalıplama (Compression Molding):**

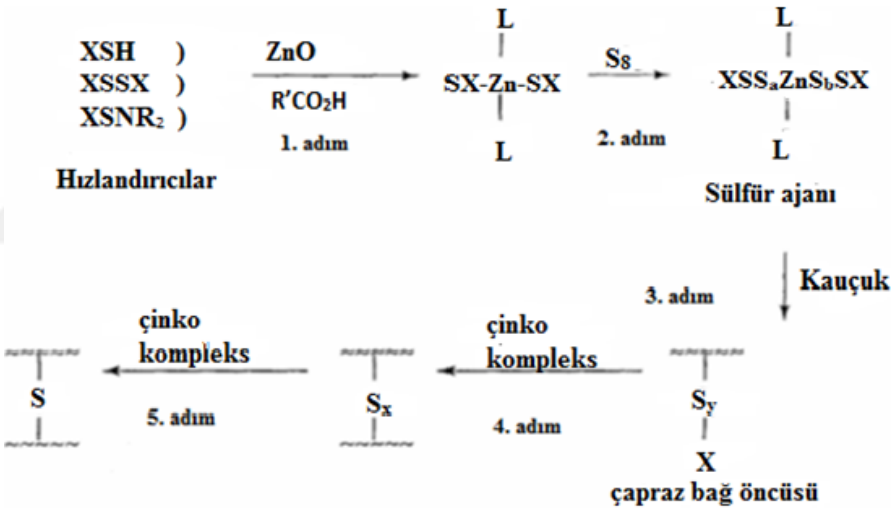
Sıkıştırarak kalıplama, transfer kalıplama ve enjeksiyonla kalıplama ile karşılaştırıldığında düşük maliyetli kalıplama yöntemlerinden biridir. Erimiş plastik malzemenin, kalıbın şekline uyacak şekilde ısı ve basınç uygulanarak doğrudan bir kalıp boşluğuna sıkıştırıldığı yüksek basınçlı bir şekillendirme işlemidir. Sıkıştırılmanın gerçekleştirildiği kalıp boşluğu çok çeşitli şekillere ve boyutlara sahiptir, bu nedenle plastik ürünler farklı şekil ve boyutlarda üretilebilir [49].

2.1.6. Vulkanizasyon

Vulkanizasyon, tarihsel olarak kauçuğun, sülfürün ve beyaz kurşunun ısıtılması sürecini ifade eden bir terimdir. Kauçuğun çapraz bağlanma işlemi, kükürt veya kükürt bileşiklerinin kullanımını içerdiğinde terminolojide genellikle vulkanizasyon olarak adlandırılır.

Çapraz bağlanma, kimyasal veya fiziksel bir yöntemle doğrusal bir polimerden üç boyutlu bir ağ yapısı oluşturma işlemidir. Ağ yapısının oluşumu, kauçukların elastomerik özelliklerini geliştirmek için temel koşullardan biridir. Bu nedenle çapraz bağlanma tekniği son derece önlemlidir [50].

Aşağıda Şekil 2.3'te ZnO, yağ asidi ve aktivatörün hızlandırılmış kükürt vulkanizasyondaki rolü gösterilmektedir. Burada X: hızlandırıcı kalıntısı, L: ligand (nitrojen ya da çinko karboksilat.)



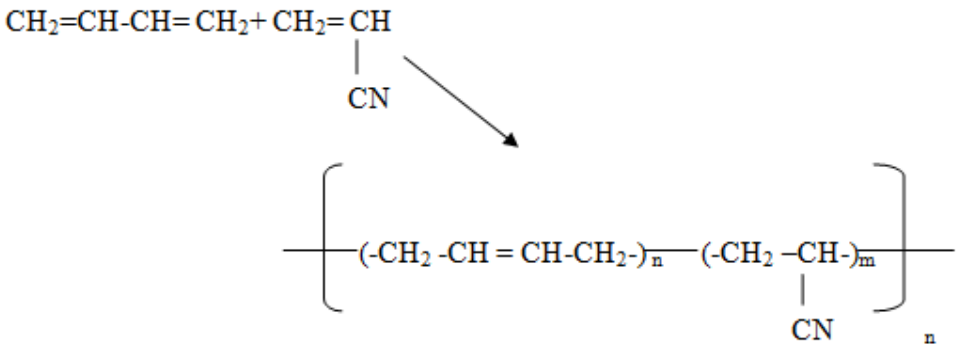
Şekil 2.4: Kükürt vulkanizasyonu.

Akrilonitril-bütadien polimeri yapısında kimyasal doymamışlık barındırdığı için birkaç cins kimyasalla vulkanize edilebilir. Sürekli ısıtma ile kükürt, organik hızlandırıcılar, çinko oksit ve yağ asitleri arasında başlayan reaksiyonlar aktif kükürdü meydana getirerek polimer zincirleri arasında çapraz bağlanma sağlamış olur. Elementel kükürt haricinde en uygun vulkanizasyon peroksit veya tiuramlarla sağlanır. Her ikisi de ısıya karşı dayanıklı ve düşük deformasyon set değerleri istenilen durumlarda kullanılır. Fakat tiuramlı pişirmelerde az da olsa kükürt ilavesi tercih edilir [51].

2.2. Nitril Kauçuğu (NBR)

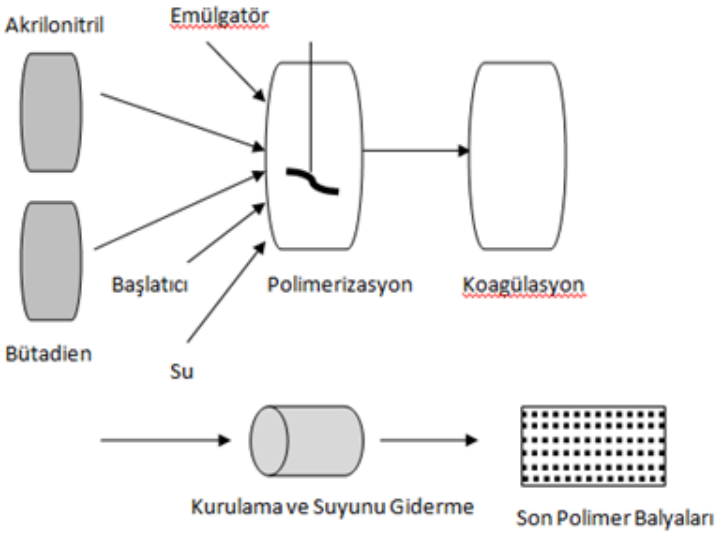
Akrilonitril-bütadien kopolimerizasyonu 1930'lu yıllarda gerçekleşmiştir. NBR kauçuk ilk kez 1934 yılında Almanya'da üretilmiştir [1].

Nitril-bütadien kauçuğu, akrilonitril ile 1,3- Bütadien'in emülsiyon polimerizasyonu ile üretilir.



Şekil 2.5: Akrilonitril- bütadien kopolimeri (NBR).

Polimerizasyon tipik bir emülsiyon polimerizasyonundur. Aşağıda şematik görüntüsü yer almaktadır:



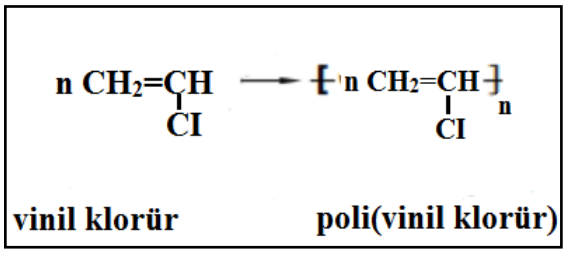
Şekil 2.6: Şematik olarak NBR polimerizasyonu.

Genel olarak NBR, %18-50 arasında ACN geri kalan kısmında ise Bütadien içerir [51]. Akrilonitril, karışıma polar özellik kazandırarak hidrokarbonlara karşı çözünmeyi azaltır. Karışım içindeki akrilonitril oranı arttıkça; malzemenin yağlara, yakıtlara, yağlayıcı maddelere, greslere, gazlara dayanıklılığı artar. Yoğunluğu, sertliği, pişme hızı artar. Karışımın işlenebilirliği kolaylaşır. Mekanik özellikleri iyileşir. Elastikiyet katsayısı, sürekli kalıcılık değeri, yaşlanma, yorulma ve aşınmaya karşı direnci artar; ömrü uzar. Karışım içindeki akrilonitril oranı azaldıkça; malzemenin düşük sıcaklıklardaki dayanımı azalır, gaz geçirgenliği düşer, (Bütil kauçuk özelliklerine yaklaşır.) kalıcı deformasyon değerleri kötüleşir, elastikiyeti azalır, üretimi zorlaşır [1].

NBR çok çeşitli kullanım alanlarına sahiptir. Bu sebeple alev direncindeki gelişmeler önem kazanmıştır. Alev geciktirici malzemelerin eklenmesiyle, tercihen çevre dostu alev geciktirici/dolgu maddeleri veya her ikisi kullanılarak NBR'nin alev geciktirici özelliklerinin geliştirilmesi üzerine çok sayıda araştırma yapılmıştır [19].

2.3. PVC

Polivinil Klorür (PVC) çok geniş bir kullanım alanına sahiptir. PVC tokluğu ve esnekliği sayesinde birçok geleneksel malzemeye göre daha avantajlıdır. PVC aynı zamanda kolay uygulanabilirliğe ve düşük maliyete sahiptir. PVC'ye plastikleştirici eklenerek yumuşak ve daha esnek bir yapı elde edilebilir. PVC yapısında klor atomlarının tekrar etmesine rağmen polar bir yapıya sahiptir. PVC, vinil klorür monomerinden (CH_2=CHCl) üretilir. Amorf yapısı uygulamalarda avantaj sağlamaktadır.



Şekil 2.7: PVC.

PVC korozif akışkanlara karşı olağanüstü kimyasal dirence sahiptir. Diğer termoplastiklere göre daha fazla mukavemet ve dayanıklılık sunar [52].

PVC, döşeme, sert borular, esnek hortumlar, taşıma bantları, tel ve kablo yalıtımı gibi çeşitli uygulamalarda kullanılan çok yönlü bir polimerdir. PVC'nin ağırlıkça %56.8 klordur. Bu, çoğu organik polimerden daha fazla tutuşmaya ve yanmaya dayanıklı olmasını sağlar. Bununla birlikte, esnek PVC üretiminde kullanılan geleneksel plastikleştiriciler, PVC'nin bu olağanüstü yangın direncinden uzaklaşmasına sebep olmaktadır. Bu nedenle, oksijen indeksi, ısı tahliye hızı, duman oluşumu veya yanma derecesi gibi ürün test spesifikasyonlarını karşılamak için alev geciktirici ve duman önleyici katkı maddeleri dahil edilmelidir. Fosfat esterleri esnek PVC'de alev geciktirici plastikleştiriciler olarak yararlıdır [53].

2.4. Nitril Kauçuğu/ Polivinil Klorür (NBR/PVC) Harmanları

Polimer harmanları, kolay uygulanabilirlik ihtiyacı, özelliklerinin genişletilmesi ya da her bir bileşenin tipi, nispi miktarları veya morfolojisinin değiştirilmesi gibi birçok endüstriyel gereksinimlerini karşılamak üzere geliştirilmiştir. Bu materyaller, örneğin yüksek mekanik dayanıklılığını birleştirmek, daha iyi bir boyutsal kararlılık ve ısıl direnç için hazırlanabilir. Bazen daha yüksek bir sertlik aynı zamanda bir dolgu maddesinin kullanımı ile elde edilmektedir [54].

Ticari açıdan önemli ve karışabilir polimer harmanlarından biri de NBR ve PVC'i harmanıdır. NBR, tel ve kablo yalıtımı, yemek kapları vb. uygulamalarda PVC için kalıcı bir plastikleştirici görevi görür. Bunun yanı sıra, PVC'de besleme hortum kapakları, contalar, konveyör bant kapakları, baskı rulo kapakları gibi uygulamalarda ozon, ısıl yaşlanma ve NBR'ın kimyasal direncini iyileştirir. Ayrıca PVC aşınma direncini, yırtılma direncini ve gerilme özelliklerini de büyük ölçüde geliştirir. Aynı zamanda, parlaklık kazandırır ve kalıptan çekilmiş malzemenin kaplamasını iyileştirir ve alev geciktirici karakter verir. NBR ve PVC'nin başarılı karışımlarını oluşturmada ki zorluk, PVC için uygun olan ve NBR'yi etkilemeyen stabilizatörlerin bulunmamasıdır [55].

PVC, NBR'ye belirli bir seviyeye kadar alev geciktirici özellik sağlamaktadır. Farklı alev geciktiricilere sahip NBR/PVC karışımları yangın hortumu, rulo kapağı, elektrik bağlantı fişleri, otomotiv parçaları ve köpük yalıtımı gibi uygulamalarda kullanılır.

Aşağıdaki Şekil 2.4'te bir alev geciktirici olan alüminyum trihidroksit (ATH), antimon oksit, çinko borat, fosfat plastikleştirici ve klorlu parafin içiren NBR/PVC köpüğü formülasyonu verilmiştir [18].

Components	Parts by weight
NBR/PVC (50:50)	100
Diisodecycl phthalate	25
Chlorinated paraffin	20
2-Ethylhexyl diphenyl-phosphate	30
Sb_2O_3	7
Zinc borate	7
Alumina trihydrate	30
Super clay	30
Azodicarbonamide	20
Zinc oxide	5
Magnesium oxide	5
Other curatives	–
Properties	
Final density	0.08 g/ml

Şekil 2.8: NBR/PVC köpüğü.

2.5. Klorlu Parafinler (CP)

Klorlu parafinler (CP) veya poliklor n-alkanlar, genel molekül formülleri $C_nH_{2n}+_{2-x}Cl_x$ olan maddelerin karmaşık karışımlarıdır [56]. Teknik olarak klorlu parafinler, farklı zincir uzunluklarına ve klorlama seviyelerine sahip düz zincirli klorlu parafinlerin karışımlarından oluşur. Klorlu parafinler zincir uzunluklarına göre; kısa zincirli (C10-C13), orta zincirli (C14-C17) ve uzun zincirli (> C_{17}) olmak üzere üç başlık altında incelenirler. Teknik ürünlerin klorlanma seviyeleri ise %30-70 arasında değişmektedir [57].

İçerdiği klor yüzdelerine ve zincir uzunluklarına göre değişiklik gösteren klorlu parafinlerin büyük bir kısmı, aşağıdaki Tablo 2.3 ' de olduğu gibi genel olarak 15 hücreli bir matriste gösterilebilir [58].

Tablo 2.6: Zincir uzunluklarına ve klor yüzdelerine göre klorlu parafinlerin sınıflandırılması.

Zincir Uzunlukları	**Klor Yüzdeleri**				
	% < 40	% 40-49	% 50-59	% 60-69	% >70
C_{10-13}	A1	A2	A3	A4	A5
C_{14-17}	B1	B2	B3	B4	B5
C_{18-30}	C1	C2	C3	C4	C5

Klorlu parafinler içerdiği klor miktarına ve zincir uzunluklarına göre farklı fiziksel şartlara sahip olmalarına rağmen, yüksek klor içerikli (%70) katı olan ve uzun karbon zincir uzunluğuna C18-30 sahip olanlar hariç

Viskoziteleri, yoğunlukları, ısıl stabiliteleri ve hidrolize karşı dirençleri, artan klor içeriği ve artan karbon zincir uzunluğu ile artmaktadır. Kısa zincirli klorlu parafinler (Short Chain Chlorinated Paraffin-SCPP) esas olarak, metal işleme sıvılarında, sızdırmazlık malzemelerinde, lastiklerde ve tekstillerde alev geciktirici maddeler olarak, deri işlemede, boyalarda ve kaplamalarda kullanılır. Orta zincirli klorlu parafinler (Medium Chain Chlorinated Paraffin-MCCP) ve uzun zincirli klorlu parafinlerin (Long Chain Chlorinated Paraffin-LCPP) ana kullanımı ise, esnek polivinilklorürde (PVC) plastikleştirme, mühendislikte ve imalatta metal kesme, delme, işleme ve damgalama işlemlerinde kullanılan endüstriyel metal işleme sıvılarıdır. Bunların yanı sıra boyalarda ve diğer kaplamalarda, derilerde, tekstillerde ve sızdırmazlık bileşiklerinde kullanılır [59].

Çeşitli derecelerde klor içeren klorlu parafinler, hem ikincil plastikleştirici hem de halojenler için ilave alev geciktirici kaynakları olarak kullanılır. Bu düşük maliyetli alev geciktirici (Flame Retardant-FR) katkı maddeleri, daha fazla yanma direnci için daha fazla klor

sağlarken, aynı zamanda duman üretimine asgari düzeyde katkıda bulunduğu iddia edilmektedir.

Yakın zamanlarda "Dover Chemicals", antimon oksit ve fosfat plastikleştiriciler gibi diğer FR'lere olan ihtiyacı azaltarak formülasyon maliyetlerini azaltabilen daha verimli bir klorlu parafin sınıfı olduğunu iddia etmiştir. Bu verimlilik daha iyi üretim teknikleri (düşük dallanma), hammadde ve parafin için optimal zincir uzunluğu seçilerek gerçekleştirilir [60].

Orta zincirli klorlu parafinler, çoğunlukla PVC'de ikincil plastikleştiriciler olarak kullanılır. Kullanılan birincil plastikleştiriciler genellikle ftalatlar veya fosfat esterlerdir.

Fosfat esterleri normalde yalnızca alev geciktirici faydalar gerektiğinde kullanılır. Orta zincirli klorlu parafinler başka plastiklerde de kullanılabilir, ancak burada ana fonksiyon bir plastikleştiriciden ziyade bir alev geciktirici olabilir. PVC'deki primer akışkanlaştırıcılar, polimerin uzama özelliklerini ve yumuşaklığını arttırmak için kullanılır. İkincil plastikleştiriciler, birincil plastikleştiricilerle birlikte kullanıldığında, plastikleştirici etkilerin artmasına neden olur (sinerjistik etki) ve bu yüzden de uzatıcılar olarak bilinir [61].

Bir kirleticinin çevre üzerindeki etkisini değerlendirmek için zehirlilik derecesi, akıbeti ve seviyeleri hakkında bilgi gereklidir. Klorlu parafinler için, bu tarz bilgiler nispeten azdır, ancak yüksek üretim hacimleri ve potansiyel kalıcı, biyoakümülatif ve zehirlilik özellikleri ile ilgili endişeler artmaktadır. CP grupları arasında, kısa zincirli CP'ler en yüksek toksisiteye, biyolojik biriktirmeye ve uzun menzilli nakil potansiyeline sahiptir. Bu nedenden dolayı inceleme altındadır. Orta zincirli CP'ler için kesin veriler hala sınırlı ve uzun zincirli CP'ler için ise bilgiler tamamen eksiktir [62].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KİMYASAL MADDELER

Bu tez çalışmasında, nitril kauçuğu/polivinil klorür (NBR/PVC) kauçuk karışımında kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri Tablo 3.1' de gösterilmiştir.

Tablo 3.1: NBR/PVC kauçuk karışımlarında kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri.

Ticari Adı/ Kodu	Kimyasal Adı	İşlevi
NBR	Akrilonitril-1,3-Bütadien Kopolimer	Kauçuk
PVC	Polivinil Klorür	Polimer
CP	Klorlu Parafin KP-45,(B2)	Plastikleştirici
CP	Klorlu Parafin Cp-50,(C2)	Plastikleştirici
CP	Klorlu Parafin (B3)	Plastikleştirici
CP	Klorlu Parafin (C3)	Plastikleştirici
CP	Klorlu Parafin Cp137,(B4)	Plastikleştirici
CP	Klorlu Parafin (C5)	Plastikleştirici
DOP	Dioktil Ftalat	Plastikleştirici
ATH	Alüminyum Trihidroksit	Alev Geciktirici
PENTA BROM	1,2-Bis(pentabromofenil) Etan	Alev Geciktirici
ANTİMON	Antimontrioksit	Alev Geciktirici
ANTİLUX	Seçilen parafinlerin ve mikro mumların orta-geniş moleküler ağırlık dağılımına sahip karışım.	UV stabilizatörü
REAGENS AP/25	Kalsiyum-Çinko temelli Stabilizatör	Stabilizatör
CB	Karbon Siyahı	Dolgu maddesi
PEG4000	Polietilen Glikol	Kayganlaştırıcı
ZnO	Çinko Oksit	Aktivatör
TALK	Magezyum Alüminyum Slikat	Dolgu maddesi
ODPA	Oksidiftalikanhidrid	Antioksidan
ADCR	Azodikarbonamid	Köpürtücü ajan
ZDCM	Çinko Dimetil Trikarbamat	Hızlandırıcı
ZMBT	Çinko 2-merkaptobenzotiazol	Hızlandırıcı
DPTT	Dipentametilen tiuram hekzasülfür	Hızlandırıcı
PV1	N-(sikloheksiltiyo) ftalimit (CTP)	Erken vulkanizasyon önleyici
S-80	Kükürt	Vulkanizasyon ajanı
ZBS	Benzen sülfinik asit çinko tuzu	Köpürtücü ajan

3.1.1. Nitril Kauçuğu (NBR)

Bu tezle sunulan çalışmada kullanılan NBR, Geneks ürünü olup ürün kodu Europrene N 2845 GRN'dir. Rengi açık sarı ve akrilonitril içeriği %27-29 arasındadır**.**

3.1.2. Polivinil Klorür (PVC)

Bu tezle sunulan çalışmada kullanılan PVC, Petkim Petvinil ürünü olup ürün kodu S39/71'dir. Viskozite sayısı 125 cm^3/g ve yığın yoğunluğu 0,48 g/$cm^{3'}$dır.

3.1.3. Klorlu Parafin (CP)

Bu tezle sunulan çalışmada, karbon zincir uzunluğuna ve klor yüzdelerine göre sınıflandırılan altı klorlanmış parafin örneği Tablo 3.2'de gösterilmektedir;

Tablo 3.2: Karbon zincir uzunluğuna ve klorlanma yüzdelerine göre sınıflandırılan klorlu parafin örnekleri.

Klor Yüzdeleri				
	%40-49	%50-59	%60-69	%>70
C14-17 (orta zincir)	**B2** (Koruma Klorlu Kp-45)	**B3** (Geneks)	**B4** **(**Leuna- Tenside Cp-137)	
C18-30 (uzun zincir)	**C2** (Leuna- Tenside Cp-50)	**C3** (Geneks)	**C4** **(C3+C5)**	**C5** (Katı) (Everkem)

B2 (Koruma Klor ürünü olup ürün kodu Kp-45'dir.): İçerdiği klor miktarı %45-46, sıvı formda, viskozitesi 1,8-2,2 poise,

B3 (Geneks ürünü olup %52'lik klorlu parafin'dir.): İçerdiği klor miktarı %52, sıvı formda, viskozitesi 18±6 poise,

B4 (Leuna- Tenside ürünü olup ürün kodu Cp-137'dir.): İçerdiği klor miktarı %63, sıvı formda, viskozitesi 27,5 poise

C2 (Leuna- Tenside ürünü olup ürün kodu Cp-50'dir.): İçerdiği klor miktarı %49, sıvı formda, viskozitesi 37-62 poise

C3 (Geneks ürünü olup %52'lik klorlu parafin'dir.): İçerdiği klor miktarı %52, sıvı formda, viskozite 25±5 poise

C5 (Everkem ürünü olup ürün kodu CP 70 FX'dir.): İçerdiği klor miktarı %71, katı formda

C4*: C3 (%60) + C5 (%40) alınarak %60'lık C4 elde edilmiştir. Sıvı formdadır.

C4*: Tez kapsamında yapılan incelemelerde %60-69 klor yüzdesi ve C18-C30 zincir uzunluğunda ticari ürün temin edilememiştir. Ticari olarak temin edilen C3 ve C5 ürünleri kullanılarak *European patent specification* EP 3 006 491 B1 patentine göre Bölüm4.1.1' de formül hesaplamaları yapılarak karışım olarak hazırlanmıştır.

3.2. CİHAZLAR

3.2.1. Kauçuk Hazırlama Mikseri (Banbury)

Kauçuk formülasyonunda kullanılan kimyasalların, mekanik-basınç etkisiyle karıştırılarak hamur haline getirilmesi için, 4 litre hacminde, su soğutmalı, hız kontrollü, rotorları 4 kanatlı ve tangential tip Met-Gür marka Banbury cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.1: Kauçuk hazırlama mikseri.

3.2.2. Çift Silindirli Kauçuk Hamur Makinesi (Two-Roll Mill)

Hazırlanan kauçuğun homojen bir şekilde karışmasını sağlamak amacıyla, su soğutmalı, silindir ölçüleri 220 x 400 mm olan Met-Gür marka two-roll mill kullanılmıştır.



Şekil 3.2: Çift silindirli kauçuk hamur makinesi.

3.2.3. Etüv

Genel olarak ısıtma ve soğutma amacı ile kullanılan, hızlandırıcı eklenmiş ve two-roll mill'den çıkan masterbatch'lerin şişmesini sağlamak amacıyla Testform marka etüv kullanılmıştır.



Şekil 3.3: Etüv.

3.2.4. Reometre Cihazı

Karışımların vulkanizasyon sürelerini ölçüp, vulkanizasyon eğrisini kaydeden RheoCheck Gibitre marka salınımlı disk reometresi kullanılmıştır. Salınım hızı 100 devir/dakika, salınım açısı 1°, 3° ve sıcaklık 50-230 °C'dir.



Şekil 3.4: Reometre.

3.2.5. Mooney Viskozitemetresi

Mooney viskozimetresi, stres gevşeme özellikleri ve yanma süresi gibi ölçümler yapabilen Gibitre marka mooney viskozimetre cihazında two-roll mill'den çıkan hızlandırıcı eklenmemiş kauçuğun mooney viskozite değerleri ölçülmüştür.



Şekil 3.5: Mooney viskozimetres

3.2.6. Yanma Test Cihazı (Limiting Oxygen Index –LOI)

Etüvde kurutulan ve şişen son ürünün yanmaya devam edebilmesi için gerekli oksijen' inin en küçük karışımının belirlenmesi için TS 11162 (EN ISO 4589-2) standardına uygun Microx marka cihaz kullanılmıştır.



Şekil 3.6: LOI cihazı.

3.2.7. Viskozimetre

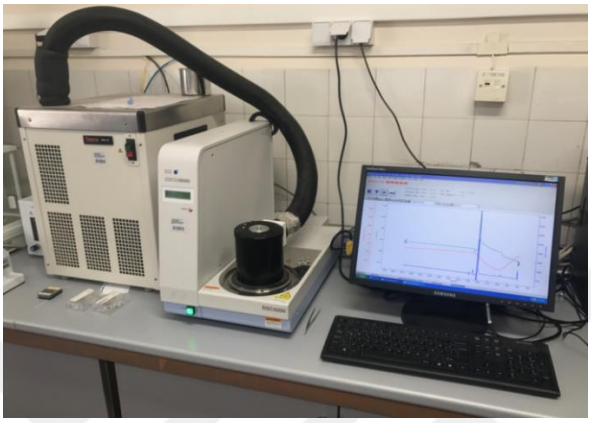
Deneyde kullanılan klorlu parafinlere ait teknik veri formunda (TDS) yer alan viskozite değerleri Brookfield marka cihaz ile kontrol edilmiştir.



Şekil 3.7: Viskozimetre.

3.2.8. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Elde edilen masterbatchlerde Klorlu parafinlerin (CP) camsı geçiş (Tg) sıcaklıklarına etkisi, EXSTAR6000 marka, DSC 6200 model diferansiyel taramalı kalorimetre (differential scanning calorimetry DSC) cihazında gerçekleştirilen ısıl analizler ile belirlenmiştir.



Şekil 3.8: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre.

3.2.9. Sıkıştırma Test Cihazı

Masterbatchlerin mekanik özellikleri sıkıştırma test cihazında ISO 527 standardına göre Universal marka WDW-20 model cihazla ölçülmüştür. Kapasitesi 20Kn, sıcaklık aralığı 50 °C -300 °C'dir.



Şekil 3.9: Sıkıştırma Testi Cihazı.

3.3. YÖNTEMLER

NBR/PVC karışımları, ürettiğimiz ürünün özelliklerine bağlı olarak seçilen katkı maddeleri tartıldıktan sonra belirlenen sıraya göre; genellikle ön karıştırma işlemi için kullanılan banbury'de (kapalı karıştırıcı'da) belirlenen şartlar altında (sıcaklık, kalma süresi, vb.) karıştırılır.

İkinci aşama da ise; mastikasyon (kauçuğun veya karışımın ezilmesi), havalandırma, karışım ısıtma-soğutma, pişirici veya hızlandırıcı ilavesi ve kapalı karıştırıcı sonrası nihai formasyon için de kullanılan two-roll mill'de (açık karıştırıcı) ikinci kez karıştırılır. Banbury ve two-roll mill'in çalışma prensipler Bölüm 2, sayfa 20'de verilmiştir.

Son olarak kauçuğun vulkanizasyon işlemi yapılır. Bu işlem, genellikle ince cidarlı ürünlerin vulkanizasyon'unda kullanılan sıcak hava fırınlarında gerçekleştirilir.

Bu tez çalışmasında yapılan deneylerde laboratuvar boyutlarında bir ekstrüdere sahip olmadığımız için, ticari ürün üretiminde izlenen banbury, two-roll mill, ekstrüder ve fırın sıralaması kullanılamamıştır. Bu sıralama yerine kauçuk hamuru, laboratuvar ölçeklerdeki banbury ve two-roll mill'de hazırlandıktan sonra malzemeler etüvde ısıl işleme tabi tutularak gerekli testlere gönderilmiştir.

Yukarıda bahsedilen bu yöntem, altı farklı klorlu parafin örneği için ayrı ayrı uygulanmıştır. Bu uygulamaların aşamaları aşağıda açıklanmaktadır.

3.3.1. Masterbatch Hazırlama

Bu işlem iki aşamada gerçekleşmektedir. 1.aşama hamurların banbury'de hazırlanması 2.aşama ise homojen karışım elde etmek için two-roll mill'de karıştırılmaları.

1. AŞAMA: Tüm denemelerde hız 36 devir/dakika ve sıcaklık 74 °C 'dir. Banbury'e formülasyondaki miktarlar kadar sırasıyla aşağıdaki malzemeler eklenir:

NBR
↓
+PVC
↓
+ATH
↓

+(CP + DOP) (%20'lik kısmı ayrılıyor)

⇓

+Penta Brom + Antimon

⇓

+CP + DOP (kalan %20'lik kısım)

⇓

+Antilux

⇓

+(Karbon Siyahı + Reagens AP/25 + PEG_{4000} + Talk + ZnO+ ODPA)

Toplam malzeme ekleme süreleri 350 sn pistonun tam olarak kapanması ise yaklaşık olarak 400 sn yi bulmaktadır. Akım, Tork, $T_{giriş\ suyu}$, $T_{çıkış\ suyu}$, değerleri 1.100'üncü saniyede okunmuş olup her deneye göre bu değerler farklılık göstermektedir. Son olarak hamurların sıcaklığı, makinenin göstergesinden ve infrared termometreden okunmuştur. Hamurların banbury'de kalma süreleri 1.140 sn (19 dak.'dır).

2. AŞAMA: Banbury'den çıkan hamurlar bekletilmeden two-roll mill'de 180 sn (3 dak.) süreyle karıştırılmıştır. Two-roll mill'den alınan hamurların mooney viskoziteleri ve yoğunlukları ölçülmüştür.

3.3.2. Finalbatch Hazırlama

Bu işlem iki aşamada gerçekleşmektedir. 1. Aşama masterbatchlerin banbury'de hızlandırıcılar eklenerek finalbatch haline gelmeleri. 2. Aşama da ise homojen karışım elde etmek için two-roll mill'de karıştırılmaları.

1. AŞAMA: Tüm denemelerde hız 24 (rpm) ve sıcaklık ortalama 45 °C'dir. Banbury'e formülasyondaki miktarlar kadar sırasıyla aşağıdaki malzemeler eklenir:

Masterbatch (%50'si)

⇓

+ADCR

⇓

+(CP + DOP)

⇓

+(ZDCM +ZMBT + DPTT +PVI + S-80 + ZBS)

⇓

+Masterbatch (%50'si)

Hamurların banbury'de bekleme süresi ortalama 230 sn dir. Banbury'de makine giriş-çıkış sıcaklıkları ve hamurun sıcaklığı gözlemlenmiş ve göstergeden kaydedilmiştir.

2. AŞAMA: Banbury'den çıkan hamurlar bekletilmeden, açıklığı 6 olarak ayarlanan two-roll mill'de 125 sn (~ 2dak.) karıştırılmıştır. Two-roll mill'den alınan hamurların Ts1, Ts2, ML, MH, ve yoğunlukları ölçülmüştür.

3.3.3. Köpük Formundaki Örneklerin Hazırlanması

Two-roll mill'den çıkan hamurlardan kesilerek alınan 9 cm x 9 cm boyutundaki parçalar önceden 160 °C 'ye ısıtılmış etüvde şişmeleri beklenmiştir. Hamurların şişmesi ortalama 21 dak. sürmüştür. Sonrasında şişen hamurların LOI değerleri ölçülmüştür.

3.3.4. Mooney Viskozimetre Ölçümü

Belirli bir sıcaklık ve süre altında kauçuğun sonsuz dönen bir rotora gösterdiği direncin sayısal ifadesi, "mooney viskozimetresi" olarak tanımlanır. Birimi "mooney"dir. Belirli bir sıcaklığa kadar kontrollü olarak ısıtılan silindirik bir kabın içine konulan polimerik karışım, içinde sabit bir hızla dönen rotora karşı direnç gösterir. Bu direnç, ölçülerek örneğin mooney viskozimetresi belirlenir.

ASTM D1646 standardına uygun olarak 100 °C sıcaklıkta NBR/PVC kauçuklarının mooney viskozimetre değerleri ölçülmüştür.

3.3.5. Reometre Ölçümü

Two-roll mill'den çıkan test örneği, pozitif bir basınç ile sürekli sıcaklık altında çift konik diski içeren test boşluğuna yerleştirilir. Cihaz 150 °C ve 6 dakika'ya ayarlanır. Boşluk kapanır ve disk salınım yapmaya başlar. Kauçuğun katılığına bağlı olarak salınım için bir güce ihtiyaç duyulur. Bu güç tork cinsinden zamanın fonksiyonu olarak kaydedilir. Kaydedilen tork bir denge ya da maksimum değere ulaştığında tamamlanmış bir eğri gözlenir. ML minimun kuvvet (tork), MH test zamanı içinde ölçülebilen maksimum tork değeridir. TS1 viskozitenin, bir mooney viskozitesi birimi kadar artması için geçen süre. TS2 viskozitenin, iki mooney viskozitesi birimi kadar artması için geçen süredir. Bu değerler cihazdan direkt okunabilir.

3.3.6. Yanma Test Cihazı Ölçümü (Limiting Oxygen Index-LOI)

LOI, oksijen-azot atmosferi içerisinde bir alevi başlatmak ve arttırmak için gerekli olan minimum oksijen konsantrasyonunun ölçüsüdür. Bir başka deyişle, LOI değeri bir malzemenin yanması için gerekli minimum oksijen miktarıdır. LOI testi, malzemelerin yanmasını devam ettireceği atmosferde minimum oksijen miktarını belirler.

Küçük kesitler halinde kesilen NBR/PVC kauçuk köpükleri, içerisinden yukarı doğru oksijen ve azot karışımı geçen şeffaf bir baca içine dikey olarak yerleştirilmiştir. Köpüklerin üst ucu tutuşturulmuş ve arkasından köpüklerin yanma davranışı gözlenerek yanmanın devam süresi (5 sn) ve yanan köpüklerin uzunluğu, yanma için önceden belirlenmiş sınır değerlerle karşılaştırılmıştır. Sonuçlar hacimce % oksijen cinsinden rapor edilmiştir.

3.3.7. Yoğunluk Ölçümü

Masterbatch ve Finalbatchler'den alınan kesitlerin kütleleri ölçülür. Sonrasında kesitler hacmi bilinen içi su dolu kaba daldırılır. Son hacim ilk hacimden çıkartılarak kesitlerin hacmi belirlenir. d = m/v denkleminden faydalanılarak yoğunluklar hesaplanır.

3.3.8. Viskozimetre Ölçümü

Brookfield marka cihazda ölçüm için öncelikle; cihazın sıcaklığının 25 °C'ye gelmesi beklenir daha sonra her bir klorlu parafinin akışkanlıklarına uygun olarak spindle seçimi yapılır. Sonrasında klorlu parafinlerin akışkanlıklarına göre hız seçimi yapılır ve spindle klorlu parafinlere daldırılarak dönmeye başlarlar. Tork %50'ye ulaştığında ya da %50'ye en yakın değere ulaştığında dönme işlemine son verilerek viskozite değerleri Cp olarak cihazdan okunur.

3.3.9. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Ölçümü

17-24 mg arası tartılan örnekler, -65 °C'den 200 °C'ye 10 °C/dak. hızla ısıtılmış ve bu sıcaklıkta örneklerin ısıl geçmişlerini ortadan kaldırmak amacıyla 2 dakika bekletilerek yine 10 °C/dak. hızla -50 °C'ye soğutulmuş ve bu sıcaklıkta 2 dakika bekletilmiştir. Kontrollü soğutma işlemi cihaza bağlı ThermoHaake marka elektrikli soğutma cihazıyla gerçekleştirilmiştir.

Takiben örnekler -50 °C'den 200 °C'ye, 10 °C/dak. hızla tekrar ısıtılarak örneklerin erime ve kristallenme eğrileri kaydedilmiştir. Tüm ısıtma ve soğutma işlemleri, 50 ml/dak. akış hızıyla ortamdan geçen azot (N_2) gazı akımı altında gerçekleştirilmiştir.

3.3.10. Sıkıştırma Testi Ölçümü

Masterbatchlerden alınan 1,5 cm kalınlığındaki kauçuk parçalarından, çapı 16 mm olan punch ile silindirik numuneler elde edilmiştir. Elde edilen numuneler sabit sıcaklıkta, tek eksende ve 5 mm/dakika sıkıştırma oranı ile malzeme dağılıncaya kadar sıkıştırılır. Burada numunelerin, ilk çapı ile son çapı not edilir ve gerilim-sıkışma yüzdelerine ait veriler elde edilir.

4. BULGULAR

Bu tezle sunulan çalışmada, NBR/PVC kauçuk harmanlarında klorlu parafin katkılarının plastikleştirici ve alev geciktirici özellikleri incelenmektedir. Bu amaçla klor içerikleri ve zincir uzunlukları farklı altı klorlu parafin kullanılmıştır. NBR/PVC kauçuk formülasyonunda kullanılan NBR ve PVC'nin birbirine oranı ağırlıkça %50/%50'dir. Klorlu parafin ise tüm denemelerde aynı oranda olmak koşulu ile 54 phr olarak kullanılmıştır. Bu bölümde yapılan analizlere ait bulgular aşağıda yer almaktadır.

phr: Kauçuk karışımındaki maddelerin oranını ifade eder (Parts Per Hundred Rubber).

4.1. CP HAMMADDE ANALİZLER

4.1.1. Klorlu Parafin Hazırlanması (C4)

Bölüm 3 sayfa 33'de bahsedildiği gibi ticari olarak elde edilemeyen C4 klorlu parafini aşağıdaki formülasyon kullanılarak elde edilmiştir. NBR/PVC kauçuk formülasyonunda CP 1053 gramdır.

C3 %60 = 631,8 gr (sıvı)

C5 %40 = 421,2 gr (katı)

C3'ün klor içeriği %52'dir. Bu durumda; 631,8 x 0,52 = 328,5 gr

C5'in klor içeriği %71'dir. Bu durumda; 421,2 x 0,71 = 299,1 gr

328,5 + 299,1 = 627,6 gr

C4: 627,6 / 1053 = 0,596 ≈ %60

C4= %60'lık elde edilmiş olur.

4.1.2. Viskozite Ölçümü

Farklı karbon zincir uzunluğuna ve klor yüzdelerine göre tedarik edilen altı klorlu parafin örneğinden, dört tanesine teknik veri formlarında (TDS) belirtilen viskozite değerlerini kontrol etmek amacı ile tekrar viskozite ölçümleri yapılmıştır. Ölçümler esnasında parafinlerin viskozluğuna göre spindle seçimleri yapılmıştır. Sıcaklık neredeyse tüm testlerde aynıdır. Cihazın %50 Tork değerinde en doğru sonuca ulaşmasından dolayı her bir test için uygun rpm'ler seçilmiştir. Bu işlemler sonucunda elde edilen viskozite değerlerinin TDS'lere benzer sonuçlar olduğu görülmüştür.

4.2. MASTERBATCH BANBURY ÇALIŞMALARI

Masterbatch kauçuk karışımının hamur haline getirilmesi için banbury mikser kullanılmıştır. Banbury'de makine sıcaklığı ve karıştırıcı hızı (rpm) tüm denemelerde sabit tutulmuştur. Hamurun sıcaklığı hem cihaz üzerinden hem de infrared dijital termometre ile ölçülmüş olup her bir denemeye göre sıcaklık değerleri değişiklik göstermiştir. B4 denemesi dışında banbury'de kalma süreleri aynıdır. Hamur olmadan önce alınan Akım, Tork, $T_{giriş\ suyu}$, $T_{çıkış\ suyu}$ değerleri, malzemelerin belirtilen sıraya göre eklenmesinden hemen sonra (350 sn) alınan ölçümleri, İkinci ölçüm ise hamur makineden alınmadan hemen önce (1.100 sn) alınan ölçümleri ifade etmektedir. Son olarak elde edilen hamurların gr cinsinden kütleleri de Tablo 4.1'de görülmektedir.

Tablo 4.1: Masterbatch banbury değerleri.

	B2	**C2**	**B3**	**C3**	**B4**	**C4 (C3+C5)**
$T_{başlangıç}$ [°C]	74	74	74	74	74	74
rpm [devir/dakika]	36	36	36	36	36	36
T_{hamur}, makine [°C]	102,4	103	101,2	104	100	110
Thamur, Infrared Ter. [°C]	126	125	125	129	129	142
t banbury [sn]	1140	1140	1140	1140	1260	1140

Tablo 4.1 (devam): Masterbatch banbury değerleri.

Hamur Olmadan Önce [350sn]						
Akım	15,5	15,5	17	16,2	18,5	16,6
Tork [N.m]	2050	2100	2300	2250	2490	2230
$T_{giriş\ suyu}$ [°C]	47,7	45,8	46,5	47	45,8	46,1
$T_{çıkış\ suyu}$ [°C]	45,1	35,1	37,1	37,2	34,8	35,5
Hamur Olduktan Sonra [1100sn]						
Akım	13,2	13,8	13,5	13,6	15,4	13,8
Tork [N.m]	1590	1710	1650	1650	2020	1750
$T_{giriş\ suyu}$ [°C]	59	52,7	53,5	53	51,7	54,6
$T_{çıkış\ suyu}$ [°C]	49,7	35,4	37,2	37,3	35,1	35,4
Hamur Ağırlığı [gr]	5448	5426	5435	5507	5249	5549

Yukarıda ki Tablo 4.1' de de görüldüğü gibi her bir CP denemesinde hamur sıcaklıkları banbury'de karışma işlemi devam ettikçe belirli bir artış göstermiştir. Klorlu parafinlerin zincir uzunluğu arttıkça sabit karıştırma hızında moleküler arası sürtünmenin de artmasıyla hamur sıcaklığında artış gözlenmektedir.

4.3. MASTERBATCH TWO-ROLL MİLL ÇALIŞMALARI

Her bir denemede homojen bir karışım elde edebilmek için banbury sonrası kauçuklar two-roll mill'de belirli kalma sürelerinde karıştırılmışlardır. Two-roll mill'de kalma süreleri denemelere göre değişkenlik göstermektedir. Bu değerler aşağıdaki Tablo 4.2'de gösterilmiştir.

Tablo 4.2: Masterbatch two-roll mill sonuçları.

	B2	**C2**	**B3**	**C3**	**B4**	**C4 (C3+C5)**
$t_{\text{two-roll mil}}$ [sn]	180	180	180	200	210	200

Yukarıdaki Tablo 4.2'de masterbachlerden homojen bir ürün elde edilebilmesi için two-roll mill'de kalma sürelerinin yoğunluk artışı ile birlikte arttığı görülmektedir.

4.3.1. Yoğunluk Tayini

Two-roll mill sonrası her bir denemeden alınan örneklerin ölçülen yoğunluk değerleri aşağıdaki Tablo 4.3 'de gösterilmiştir.

Tablo 4.3: Masterbatch yoğunluk değerleri.

	B2	**C2**	**B3**	**C3**	**B4**	**C4 (C3+C5)**
d [Kg/m^3]	1448	1439	1394	1378	1446	1458

4.3.2. Mooney Viskozite Ölçümü

Two-roll mill sonrası her bir denemeden alınan örneklerin mooney viskozimetre değerleri aşağıdaki Tablo 4.4 'de gösterilmiştir.

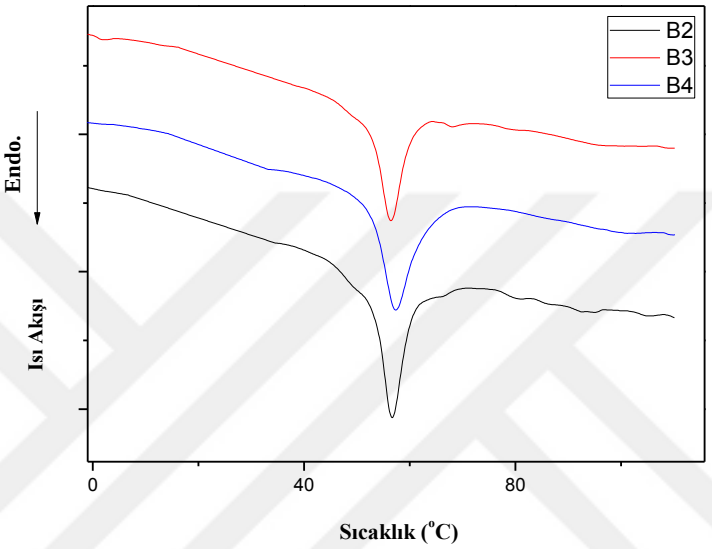
Tablo 4.4: Masterbatch mooney viskozimetre değerleri.

	B2	**C2**	**B3**	**C3**	**B4**	**C4 (C3+C5)**
Mu [mooney]	29	31,72	33	32,1	46,29	40,13

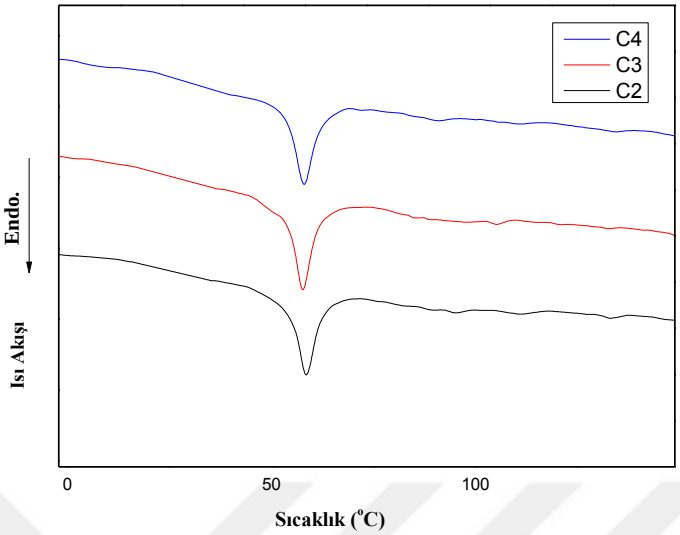
Kauçukların akışkanlıkları düşük olduğunda rotora verilen direnç de aynı oranda düşüktür. Aksi durumda kauçukların akışkanlıkları yüksek olduğunda rotora verilen direnç de yüksek olmaktadır. Yukarıdaki tablo 4.4. de gösterilen sonuçlara göre B2 en yumuşak kauçuğu B4 ise en sert kauçuğu temsil etmektedir.

4.3.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Çalışmaları

Two-roll mill'den alınan masterbatch örneklerinin, B2-B3-B4 ve C2-C3-C4 üçlü gruplarına ait DSC erime ve Tg bölgesi grafikleri şekil 4.1, şekil 4.2, şekil 4.3 ve şekil 4.4'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1: B2-B3-B4 numunelerine ait DSC analizi erime bölgesi grafiği.

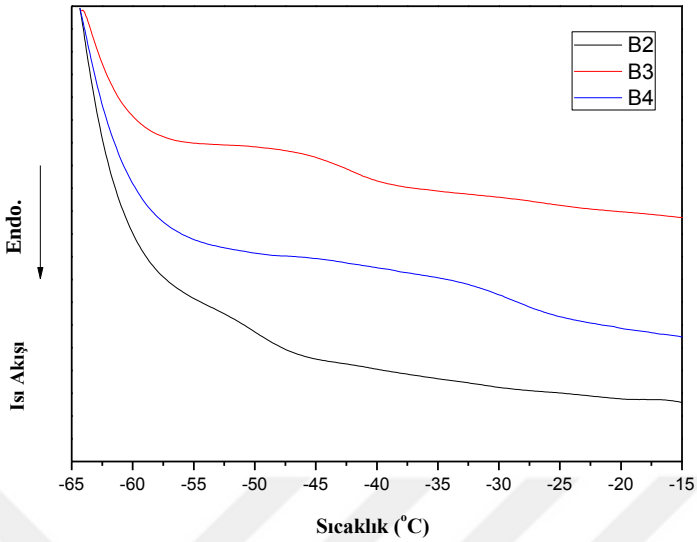


Şekil 4.2: C2-C3-C4 numunelerine ait DSC analizi erime bölgesi grafiği.

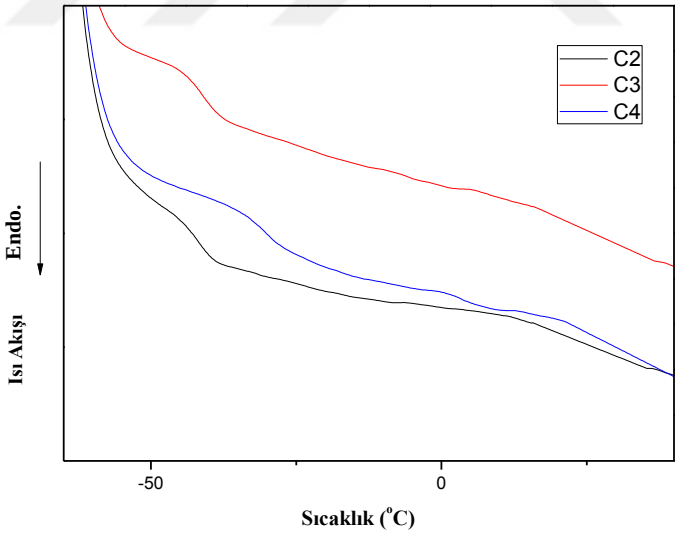
Tablo 4.5: Masterbatch kauçuk ürünlerinin T_{onset}, T_{offset}, T_{peak} ve ΔH değerleri.

Klorlu Parafin Örnekleri	**T_{onset}(°C)**	**T_{peak} (°C)**	**T_{offset} (°C)**	**ΔH(mj/mg)**
B2	50,45	56,6	61,1	3,58
B3	52,1	56,4	60,7	3,19
B4	52,3	57,2	63,7	3,77
C2	54,4	58,5	62,7	4,14
C3	53,1	57,9	61,9	3,98
C4	53,2	57,9	62,6	3,34

Kauçuk ürünlerin DSC analizleri gerçekleştirilmiştir. Malzemelerin erime eğrileri incelendiğinde (Tablo 4.5) farklı zincir uzunluğu ve klor oranı içeren CP'lerin benzer erime sıcaklıklarına sahip olduğu tespit edilmiştir. Diğer bir deyişle klorlu parafinlerin türünün değişmesi erime sıcaklığı üzerinde etkili değildir.



Şekil 4.3: B2-B3-B4 numunelerine ait DSC analizi Tg bölgesi grafiği.



Şekil 4.4: C2-C3-C4 numunelerine ait DSC analizi Tg bölgesi grafiği.

Tablo 4.6: Klorlu parafinlerin Camsı geçiş sıcaklıkları (Tg) değerleri.

Klorlu Parafin Örnekleri	Camsı Geçiş Sıcaklığı Tg (°C)
B2	-50,03
B3	-42,13
B4	-27,92
C2	-41,68
C3	-41,42
C4	-30,10

DSC analizlerinde kauçuk numunelerin Tg camsı geçiş sıcaklıkları tespit edilmiştir. (Şekil 4.3, Şekil 4.4, Tablo 4.6). Tg değerleri karşılaştırıldığında numunelerin klor yüzdesi artışı ile Tg değerlerinde artış görülmektedir. B serisinde Tg değerleri -50,0 °C'den -27,9 °C'ye yükseltilmiştir. C serisinde ise -41,7 °C'den -30,1 °C'ye yükselme görülmektedir.

Klor miktarı arttıkça camsı geçiş sıcaklığı artmakta, malzemenin esnekliği bir miktar azalmakta ve soğukta kullanım sıcaklıkları ise artmaktadır.

Zincir uzunluğu bakımından Tg değerleri incelendiğinde, benzer klor içeriği için B2-C2 çiftinde CP zincir uzunluğu arttıkça Tg -50,0 °C'den -41,7 °C'ye yükselmiştir (yaklaşık 80 °C artış). Daha yüksek klor oranlarında B3-C3 ve B4-C4 serilerinde ise Tg değerlerinde anlamlı bir fark gözlemlenmemektedir.

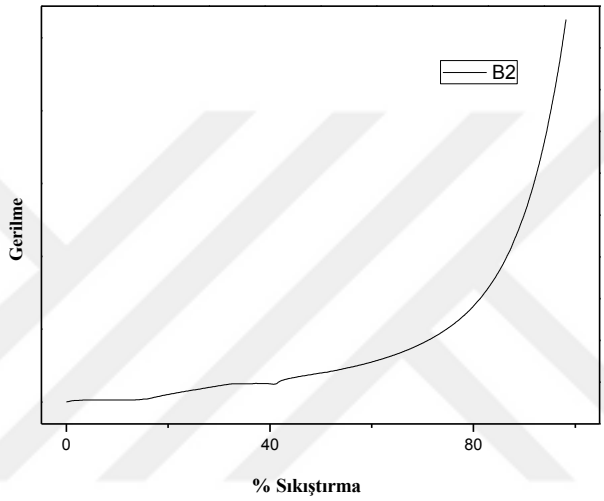
Kauçuk örnekleri içinde B2 ile üretilen numune en düşük Tg değerine (-50,0 °C) sahiptir. Düşük sıcaklık uygulamaları için daha uygundur. Klor oranına göre, klor oranı arttıkça Tg değerlerinin B serisinde ~20 °C, C serisinde ~10 °C'lik artışlar gözlenmektedir. Klor oranı arttıkça yapısal esneklik azalmaktadır.

Zincir uzunluğuna bağlı olarak sadece düşük klor oranına sahip CP ürünlerinde (%40-49) Tg zincir uzunluğu ile artmaktadır. Daha yüksek klor %'li CP'lerde ise zincir uzunluğunun Tg

değeri üzerinde bir etkisi olmadığı, CP'lerin plastikleştirici etkilerinin fark yaratmadığı gözlemlenmektedir.

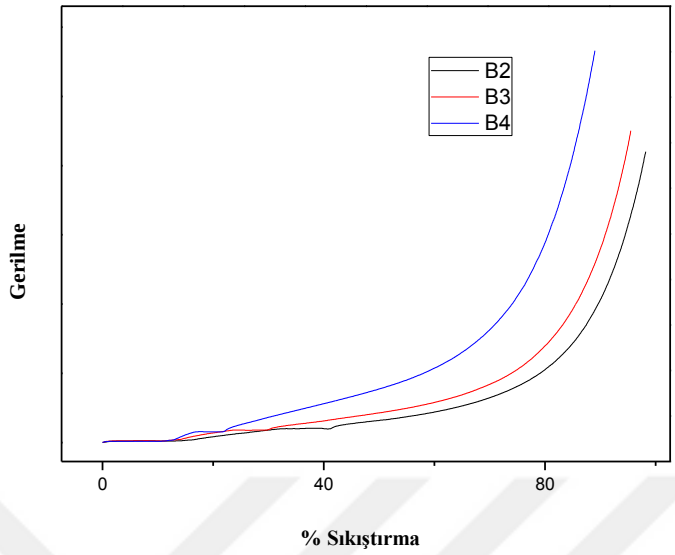
4.3.4. Sıkıştırma Testi

Two-roll mill'den alınan masterbatch örneklerinin, B2'ye, B2-B3-B4 ve C2-C3-C4 üçlü gruplarına ait sıkıştırma testi grafikleri şekil 4.5, şekil 4.6 ve şekil 4.7 gösterilmiştir.

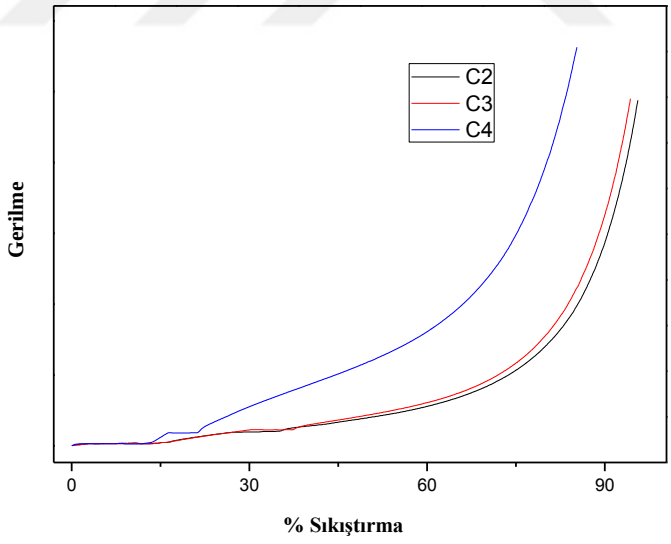


Şekil 4.5: B2 numunesine ait sıkıştırma testi grafiği.

Gerilme - %sıkıştırma arasında çizilen sıkıştırma grafikleri incelendiğinde, belirli bir sıkıştırma oranına kadar gerilimin yükselmediği görülmektedir. Diğer bir deyişle belirli bir yüzdeye kadar aşırı gerilim uygulanmaksızın malzeme minimum gerilimde direnç göstermeksizin yaklaşık %15 sıkıştırma oranına kadar sıkışmaktadır. Belli bir sıkışma oranından sonra malzeme sıkışmaya karşı direnç göstermeye başlamaktadır. Bundan sonraki aşamada gerilme ile sıkıştırma yüzdesi arasında lineer bir ilişki olduğu gözlemlenmektedir. Bu bölge elastik bölge olarak nitelenebilir. Bu bölgenin eğiminden sıkıştırma modülü tespit edilecektir. Bu bölgeden sonra gerilme - %sıkıştırma eğrisi eğimi artacak şekilde değişmektedir. Ve böylece sıkıştırma testi tamamlanmaktadır.



Şekil 4.6: B2-B3-B4 numunelerine ait sıkıştırma testi grafiği.



Şekil 4.7: C2-C3-C4 numunelerine ait sıkıştırma testi grafiği.

Tablo 4.7: Klorlu parafinlerin sıkıştırma testi sonucu analizleri.

Numuneler	**Sıkışma modülü**
B2	0,0598
B3	0,0681
B4	0,1026
C2	0,0564
C3	0,0588
C4	0,096

Masterbatch örneklerinden puncher ile kesilerek alınan numuneler silindirik şekilde olup çapları 15,8 mm ve yükseklikleri ortalama 13,6 mm'dir Klor oranı arttıkça sıkışma modülü de artmaktadır. Modül arttıkça sıkıştırmaya karşı direnç daha fazladır. B2'den - B4'e gidildikçe klorun artması deformasyona karşı direnci artırmaktadır.

Aynı şekilde C serisinde de C2'den – C4'e gidildikçe klor oranı arttığı için modülün arttığı gözlenmektedir. Bu durum grafiklerden de görülmektedir. Zincir uzunluklarına göre, B2-C2, B3-C3 ve B4-C4 numunelerinin sıkıştırma modelleri karşılaştırıldığında, modül değerlerinin benzer mertebede olduğu görülmektedir. Uzun zincirli klorlu parafinlerde sıkıştırma modülünün orta zincirli parafinlere göre az miktar düşük olduğu görülmektedir.

4.4. FİNALBATCH BANBURY ÇALIŞMALARI

Hızlandırıcılar ve vulkanizasyon ajanları eklenmiş köpük haline getirilmeye hazır olan Finalbatch hamuru, banbury'de ön karıştırmaya tabi tutulmuştur. Banbury giriş ve çıkış sıcaklıkları her denemede farklı olup birbirine yakın değerlerdedir. Karıştırma işlemi sonrasında ise kauçuk hamurlarının sıcaklıkları infrared termometre ile ölçülmüştür.

Makinenin rpm değerleri, B4 denemesinde daha yüksek olup (katılığından ötürü), diğerlerinde aynıdır. Birde bunun dışında B3 denemesinin rpm değeri de daha iyi karışım sağlamak

amacıyla 140. Saniye de 24'den 26'ya yükseltilmiştir. Banbury'de kalma süreleri ise tüm denemelerde aynıdır. Ölçülen tüm değerler Tablo 4.8 'de gösterilmiştir.

Tablo 4.8: Finalbatch banbury değerleri.

	B2	**C2**	**B3**	**C3**	**B4**	**C4 (C3+C5)**
$T_{giriş\ makine}$ [°C]	46	45,7	45,7	45,7	41,3	45,3
$T_{çıkış\ makine}$ [°C]	57	55,5	55,5	51	57,8	57
T_{hamur}, Infrared Ter. [°C]	73	71	71	69	80	72
rpm [devir/dakika]	24	24	24*	24	29	24
$t_{banbury}$ [sn]	200	200	200	200	200	200

* B3: deviri 140 sn de 24'den 26'ya yükselmiştir.

4.5. FİNALBATCH TWO-ROLL MİLL ÇALIŞMALARI

Her bir denemede homojen bir karışım elde edebilmek için banbury sonrası kauçuklar two-roll mill'de belli kalma sürelerinde karıştırılmışlardır. Two-roll mill'de kalma süreleri denemelere göre değişkenlik göstermektedir.

Tablo 4.9: Finalbatch two-roll mill değerleri.

	B2	**C2**	**B3**	**C3**	**B4**	**C4 (C3+C5)**
Two-roll mill [sn]	125	125	125	125	120	125

4.5.1. Yoğunluk Ölçümü

Two-roll mill sonrası her bir denemeden alınan örneklerin ölçülen yoğunluk değerleri aşağıdaki Tablo 4.10'de gösterilmiştir.

Tablo 4.10: Finalbatch yoğunluk değerleri.

	B2	C2	B3	C3	B4	C4 (C3+C5)
d [Kg/m^3]	1334	1317	1317	1229	1410	1369

4.5.2. Reometre Testleri

Two-roll mill sonrası her bir denemeden alınan örneklerin ML, MH, TS1, TS2 değerleri reometre cihazı ile ölçülerek Tablo 4.11'de gösterilmiştir.

Tablo 4.11: Finalbatch reometre değerleri.

	B2	C2	B3	C3	B4	C4 (C3+C5)
TS1 [sn]	1,06	1,09	1,09	1,01	1,13	1,33
TS2 [sn]	1,34	1,34	1,34	1,25	1,29	1,52
ML [lb-in]	5,91	5,94	5,94	5,90	10,07	6,57
MH [lb-in]	15	19,6	19,6	16,51	23,94	17,33

Reometre çalışmalarında numunede (150°C'de) ölçüm yapılırken numune içerisinde vulkanizasyon reaksiyonu (çapraz bağlanma) başlar. Vulkanizasyonun artmasıyla numunenin viskozitesi artar dolayısı ile reometrenin tork değerinde artış gözlenir. Viskozitenin artış hızı kauçuk hamurunun vulkanize olma hızının bir göstergesidir. Diğer taraftan tork değerinin maksimum değerine (MH) ulaşana kadar geçen süre toplam vulkanizasyon süresi olarak ifade edilir. ML minimun kuvvet (tork), MH test zamanı içinde ölçülebilen maksimum tork değeridir. TS1 viskozitenin, bir mooney viskozitesi birimi kadar artması için geçen süre. TS2 viskozitenin, iki mooney viskozitesi birimi kadar artması için geçen süredir. Farklı kauçuk hamurları için TS1 ve TS2 arasındaki süre farkı, malzemelerin vulkanizasyonun başlangıcındaki vulkanizasyon hızının bir göstergesidir. Kauçuk hamurlarının, Scorch

time'ları karşılaştırıldığında başlangıçtaki vulkanizasyon hızlarının en hızlı olduğu numune B4, en yavaş olduğu numunenin B2 olduğu görülmektedir. Klor oranı arttıkça hem B serisinde hem de C serisinde vulkanizasyon hızının arttığı görülüyor.

4.6. KÖPÜK NUMUNELERİNİN ELDESİ

Two-roll mill'den alınan finalbatchleri, köpük haline getirebilmek için etüv'de belirlenen bir sıcaklık'da (160°C) ve her bir deneme iyice şişip, köpük haline gelene kadar etüv içerisinde tutulmuştur. Her bir deneme için belirlenen kalma süreleri Tablo 4.12'de gösterilmiştir.

Tablo 4.12: Köpük numunelerinin etüvde kalma süreleri.

	B2	**C2**	**B3**	**C3**	**B4**	**C4 (C3+C5)**
Sıcaklık [°C]	160	160	160	160	160	160
Kalma Süresi [dak.]	13,5	20	19,5	21	20	25

4.6.1. Yanma Test Cihazı Testleri (Limiting Oxygen Index –LOI)

Etüv sonrası elde edilen kauçuk köpüklerinin her birine, yanma davranışlarını belirlemek amacı ile uygulanan LOI testlerinin sonuçları Tablo 4.13'de gösterilmiştir.

Tablo 4.13: LOI değerleri.

Klorlu Parafinler	**LOI [5sn]**
B2	25,1
B3	28,8
B4	29,5
C2	29,2
C3	27,9
C4 (C3+C5)	33,7

Buradaki LOI değeri, polimer örneğinin 5sn süre ile aleve maruz kaldığında sürekli olarak yanmasını sağlayan oksijen azot karışımındaki oksijen yüzdesinin değeridir. Dolayısı ile daha yüksek LOI değerine sahip malzemelerin yanmaya karşı daha dirençli olduğu bilinmektedir. Öncelikle orta zincir ele alındığında artan klor miktarı ile doğru orantılı olarak yanma özelliklerinde iyileşme görülmektedir. Aynı şekilde uzun zincir ele alındığında da klor miktarı arttıkça yanma özelliklerinde iyileşme gözlenmiştir.

Orta zincir uzunluğunda (C14-C17), B serisinde B2'den B4'e doğru ilerledikçe değerler, 25,1'den, 29,1'e yükselmiş yani B2'den B4'e gidildikçe yanmaya karşı direnç artmıştır. B2'den B4'e doğru gidildikçe klor oranının arttığı göz önünde bulundurulursa bu beklenen bir durumdur.

Uzun zincir uzunluğunda (C18-C30), C serisinde C2'den C4'e doğru ilerledikçe değerler, 29,2'den, 33,7'ye yükselmiş yani C2'den C4'e gidildikçe de yanmaya karşı direnç artmıştır. B serisinde de olduğu gibi C2'den C4'e doğru gidildikçe klor oranının artışı göz önünde bulundurulursa bu beklenen bir durumdur.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tezle sunulan çalışmada esnek kauçuk köpük üretiminde kullanılan akrilonitril bütadien kauçuğu (NBR)/ polivinil klorür (PVC) kauçuk harmanlarında plastikleştirici ve alev geciktirici etkileri olan klorlu parafinlerin kauçuk hamur özelliklerine ve vulkanizasyon prosesine etkileri incelenmiştir. Tez kapsamında farklı klor yüzdelerine (%40-49, %50-59, %60-69) ve farklı zincir uzunluklarına (C14-C17, orta zincir ve C18-C30, uzun zincir) sahip altı farklı klorlu parafin kullanılmıştır. Söz konusu klorlu parafinlerin klor içerikleri ve zincir uzunluklarının kauçukları nasıl etkilediği gözlemlenmiştir. Klorlu parafinlerden beş tanesi ticari ürün olarak elde edilmiş olup, biri (C4) farklı ticari ürünlerin karışımı olarak üretilmiştir.

Çalışmada kullanılan klorlu parafinler sıvı formda olup klor içerikleri ve zincir uzunlukları arttıkça vizkozite değerleri de artmaktadır. Kauçuk formülasyonlarında NBR/PVC oranı ağırlıkça %50/%50'dir. Tüm deneme ürün formülasyonlarında klorlu parafin oranı sabit olup 54 phr olarak kullanılmıştır. Klorlu parafinin toplam formülasyondaki oranı yaklaşık ağırlıkça %25'dir. Çalışmada üretilen altı farklı kauçuk ürünlerinde klorlu parafinler dışında tüm bileşenlerin türü, adedi ve miktarları sabit tutulmuştur.

Kauçuk hamurları banbury mikser ve two-roll mill sistemlerinde önce masterbatch ve sonra finalbatch olarak iki aşamada üretilmişlerdir. Önce polimer ve katkılar ile masterbatch, vulkanizasyon ajanı (kükürt) ve hızlandırıcılar ilave edilerek finalbatch ürünler hazırlanmaktadır. Ürünleri karaterize etmek amacıyla sırası ile masterbatch ürünlere Mooney Viskozitesi, DSC analizleri ve sıkıştırma testleri uygulanmış, finalbatch kauçuk hamurlarda ise Reometre (scorch time) ve yanmazlık testleri (LOI) uygulanmıştır.

Masterbatch hamurlarda ölçülen Mooney Viskozitesi kalite kontrol amaçlıdır ve masterbatch hamurun belirli bir değere ulaşması beklenmektedir. (min.29 Mu) Farklı klorlu parafinlerle hazırlanan masterbatchlerde özellikle klor oranının artışının viskozite değerini arttırdığı görülmektedir (Tablo 4.4).

Masterbatch kauçuk numunelerinin DSC analizlerinde örneklerin sırasıyla camsı geçiş (Tg) sıcaklıkları ve erime davranışları incelenmiştir. Farklı klorlu parafinlerin, kauçuk

hamurlarının erime sıcaklığı üzerinde etkili olmadığı, numunelerin benzer erime sıcaklıklarına sahip olduğu gözlenmektedir (Tablo 4.5, Şekil 4.1 ve Şekil 4.2). DSC analizinden elde edilen Tg değerleri karşılaştırıldığında genel olarak klorlu parafinlerindeki klor yüzdesi arttıkça Tg değerlerinin yükseldiği gözlenmektedir. Bu durum hem orta (B serisi) hem de uzun zincirli (C serisi) numuneler için geçerlidir. Klorlu parafinlerin klor oranı azaldıkça plastikleştirici etkilerinin arttığı görülmektedir. Klorlu parafinlerdeki zincir uzunluğunun Tg değerlerine etkisi incelendiğinde klor içeriği kadar etkisi olmadığı görülmektedir. Düşük klor yüzdeli B2 ve C2 numuneleri karşılaştırıldığında zincir uzunluğunun artışı ile Tg değerinin ~ 80 °C kadar arttığı görülmektedir. %50-59 klor aralığında olan B3,C3 ve %60-69 klor aralığındaki B4 C4 numunelerinin Tg değeri karşılaştırıldığında Tg'nin CP'nin zincir uzunluğundan fazla etkilenmediği görülmektedir. Dolaysıyla düşük klor içerikli CP'lerde zincir uzunluğunun plastikleştirici etkisini bir miktar azaltmakta ancak orta ve yüksek klor içerikli ürünlerde zincir uzunluğunun Tg eğrisinde fazla bir etkisi olmadığı tespit edilmiştir (Şekil 4.3, Şekil 4.4 ve Tablo 4.6).

Masterbatch kauçuk numunelerine kauçuklarda uygulanan mekanik testlerden sıkıştırma testi uygulanmıştır. Bu test ile üretilen kauçuk hamurlarında, köpük ve vulkanizasyon oluşumları öncesinde farklı klorlu parafinlerin kullanımının malzemenin strese karşı verdiği elastik davranışın karşılaştırılması amaçlanmıştır. Sıkıştırma testlerine ait gerilme- %sıkıştırma eğrileri (Şekil 4.6, Şekil 4.7) incelendiğinde orta zincirli klorlu parafinlerde (B2,B3,B4) düşük klor içeriğinden yüksek klor içeriğine geçtikçe elastik sıkışma modülü değerinin arttığı görülmektedir. Benzer şekilde uzun zincirli ürünlerde (C2,C3,C4) de klor oranı arttıkça modül artmaktadır. Diğer bir deyişle klor oranı arttıkça malzemelerin sıkıştırma gerilimine karşı gösterdikleri direnç artmakta, moleküler esneklik azalmaktadır. Zincir uzunluğunun modül üzerine önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Tg ve modül incelemeleri birlikte değerlendirildiğinde klorlu parafinler katkılar ile plastikleştirici arttırılması için klor oranı ve zincir uzunluğu düşük CP'lerin seçilmesinin uygun olacağı görülmektedir.

Finalbatch kauçuk hamurlarında uygulanan reometre çalışmalarında örneklerin scorch time ve en düşük ve en yüksek tork değerleri ölçülmüştür. Yapılan değerlendirmelerde hamur formülasyonlarında klorlu parafinlerin klor oranı arttıkça vulkanizasyon başlangıç hızının arttığı gözlemlenmektedir. Klorun vulkanizasyon hızını arttırıcı etki yaptığı tespit

edilmektedir. Aynı klor aralığındaki klorlu parafinlerde zincir uzunluğunun artışı ile vulkanizasyon hızı az miktarda artmakla birlikte klor içeriğine kıyasla daha az etkilidir.

Çalışmalarda kullanılan kauçuk formülasyonlarında alev geciktirici olarak; ATH, penta brom ve Sb_2O_3 sabit oranlarda kullanılmaktadır. Bu katkıların yanı sıra klor içerikleri sebebiyle klorlu parafinlerin de alev geciktirici etkisi olduğu bilinmektedir.

Gerçekleştirilen LOI test sonuçları değerlendirildiğinde aynı zincir uzunluğunda klor içeriği arttığında yanmaya karşı direncin arttığı görülmektedir. Benzer şekilde aynı klor içeriğindeki numunelerde de genel olarak zincir uzunluğu arttıkça yanmaya karşı direnç artmaktadır.

Sonuç olarak klorlu parafinlerdeki klor oranının artışı alev geciktirici özelliği artırırken moleküler esnekliği ve plastikleştirici özelliği azalttığı tespit edilmiştir. Kauçuk ürünlerde talep edilen özelliklere göre uygun CP'lerin seçimi gerekmektedir. Kısa zincir uzunluğuna sahip klorlu parafinler (SCCP) toksisite ve biyobirikime sahip olduğu için tüm dünyada kullanımına kısıtlamalar getirilmiştir. Fakat buna karşın orta zincir (MCCP) ve uzun zincir (LCCP) klorlu parafinler hakkında henüz kesin bir yargıya varılmamıştır. Bu sebeple bu tez çalışmasında plastikleştirici ve alev geciktirici özellikleri incelenen orta ve uzun zincirli klorlu parafinler kısa zincirli olanlara alternatif oluşturmaktadır.

KAYNAKLAR

[1]. Savran, H.Ö., 2001, *Elastomer teknolojisi- I, Kauçuk Derneği Yayınları,* İstanbul.

[2]. Chandrasekaran, V.C., 2007, *Essential rubber formulary: formulas for practitioners* William Andrew, USA, ISBN:978-0-8155-1539-5.

[3]. Brazel, C. S., & Rosen, S.L., 1993, *Fundamental principles of polymeric material*s, John Wiley & Sons, New york, ISBN: 0-471-57525-9.

[4]. ASTM-D 1418, 1993, *Standard practice for rubber and rubber lattices-nomenclature,* In Annual Book of ASTM Standards, Volume: 09.01, Philadelphia, ASTM International.

[5]. Akdeniz, H., 1992, *Kauçuk'a başlarken, Kauçuk derneği dergisi,* 2(1), 3-4.

[6]. Subramaniam, A., 1999, *Natural rubber, Rubber technology*, In: Morton, M. (ed.), Chapter 6,.Springer, USA, ISBN: 978-90-481-4010-7, 179-208.

[7]. Sarkar, P., Bhowmick, A.K., 2018, *Sustainable rubbers and rubber additives,* Journel of applied polymer science, 135 (5), 1-33.

[8]. Saçak, M., 2005, *Polimer teknolojisi, Gazi kitabevi*, Ankara, ISBN: 975-8895-82-6.

[9]. Vahapoğlu, V., 2007, *Kauçuk türü malzemeler I. Doğal kauçuk,* C.B.Ü. Fen bilimleri dergisi, 3 (1), 57-70.

[10]. Simpson, R.B., 2002, *Rubbers,* Rubber basics, In: Simpson, R.B. (ed.), Section 3, Rapra technology limited, UK, ISBN: (1-85957-307-X), 77-79.

[11]. Vahapoğlu, V., 2006, *Kauçuk türü malzemeler II. Sentetik kauçuk,* K.S.Ü. Fen ve mühendislik dergisi, 9 (1), 44-55.

[12]. Drobny, J.G., 2007, *Additives, Handbook of thermoplastic elastomers,* In: Drobny, J.G., chapter 3, William Andrew, USA, ISBN: 978-0-8155-1549-4, 13-27.

[13]. Graf, H. J., 2000, Reversion resistance of engine, *Rubber world,* 221(5), 55-58.

[14]. Gizem, S., 2011, *Plastikleştiriciler,* https://tr.scribd.com/document/98412848/Plastikle%C5%9Ftiriciler, [Ziyaret tarihi: 29 Nisan 2019].

[15]. Mascia, L., & Xanthos, M. (1992). An overview of additives and modifiers for polymer blends: facts, deductions, and uncertainties. *Advances in Polymer Technology: Journal of the Polymer Processing Institute*, *11*(4), 237-248.

[16]. Deveci, S., 2007, *PVC üretimi,* http://www.kimyamuhendisi.com/index.php/dokumanlar/projeler-tezler/224-pvc-ueretimi, [Ziyaret tarihi: 13 Mart 2019].

[17]. Savran, H.Ö., 2008, Yumuşatıcılar*, Kauçuk derneği yayınları,* 33(4), 22-26.

[18]. Dick, J.S., 2009, *Rubber technology - compounding and testing for performance (2nd Edition),* Hanser Publishers.

[19]. Srivastava, S.K., Kuila, T., 2014, Fire Retardancy of Elastomers and Elastomer Nanocomposites, Polymer Green Flame Retardants, In: Papaspyrides, C.D., Kiliaris, P. (ed.), Chapter 18, Elsevier, Oxford, ISBN: 978-0-444-53808-6, 597-641.

[20]. Kaya, M., Oz, D., 1999, Mineral esaslı alev geciktirici ve duman bastırıcı katkı maddeleri, *3. Endüstriyel hammaddeler sempozyumu*, 14-15 Ekim 1999 İzmir, 152-162.

[21]. Sauerwein, R., 2014, *Mineral filler flame retardants,* Non-halogenated flame retardant handbook, In: Morgan, A.B., Wilkie, C.A. (ed.), chapter 3, Scrivener publishing, New Jersey, USA, ISBN: 9781118686249, 75-141.

[22]. Taşçı, S., 2004, *Esnek kapalı hücre elastomerik esaslı yalıtım malzemesinin doğru kullanımı ve uygulanması,* Mühendis ve Makine Dergisi, 45 (5), 42-47.

[23]. Whelan, A., & Whelan, T., 1994, *Polymer technology dictionary*, Springer Science & Business Media.

[24]. Simpson, R.B., 2002, *Rubbers compounding ingredients,* Rubber basics, In: Simpson, R.B. (ed.), Section 4, Rapra technology limited, UK, ISBN: (1-85957-307-X), 134-141.

[25]. Afroughi, M.J., Falahati, F., Kostiuk, L.W., Olfert J.S., 2019, Properties of carbon black produced by the thermal decomposition of methane in the products of premixed flames, *Journal of Aerosol Science*, 131 (3), 13-27.

[26]. Wang, L.L., Zhang, L.Q., Tian, M., 2012, Mechanical and tribological properties of acrylonitrile–butadiene rubber filled with graphite and carbon black, *Materials and Design*, 39 (57), 450-457.

[27]. Öztürk, E., 2008, *Farklı kauçuk karışımlarının vulkanizasyonuna hızlandırıcıların etkisi,* Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi.

[28]. Savran, H.Ö., 2000, Kauçukta güçlendirici dolgu maddelerinin özellikleri*, Kauçuk Derneği Yayınları,* 13 (4), 14-18.

[29]. Durairaj, R. B. (2005). *Resorcinol: chemistry, technology and applications*. Springer Science & Business Media.

[30]. Han, C. D., Kim, Y. W., Malhotra, K. D., 1976, A study of foam extrusion using chemical blowing agent, *Journal of applied polymer science*, 20 (15), 1583-1595.

[31]. Ahmed, N. S., Nassar, A. M., 2013, *Lubrication and lubricants,* Tribology: fundamentals and advancements, In: Gegner, J.(ed.), chapter 2, IntechOpen, ISBN: (978-953-51-1135-1).

[32]. Aslan, M., Kara, L., 1997, Taşıt lastiklerinin hammaddeleri ve üretilme metodları, *Makina tasarım teorisi ve modern imalat yöntemleri konferansı,* 15-16 Eylül 1997 Ankara, Gazi Üniversitesi.

[33]. DPT, 2001, *Sekizinci beş yıllık kalkınma planı: kauçuk ürünleri sanayii özel ihtisas komisyonu raporu, Devlet planlama teşkilatı,* Ankara, ISBN: 975-19-2639 – 4.

[34]. Przybyszewska, M., Zaborski, M., Jakubowski, B., Zawadiak, J., 2009, Zinc chelates as new activators for sulphur vulcanization of acrylonitrile-butadiene elastomer, *eXPRESS Polymer Letters*, 3 (4), 256–266.

[35]. Kruželák, J., Sýkora, R., Hudec, I., 2016, Sulphur and peroxide vulcanisation of rubber compounds – overview, *Chemical Papers,* 70 (12), 1533–1555.

[36]. Nocil Limited, *Technical notes- Vulcanization & Accelerators,* http://www.nocil.com/Downloadfile/DTechnicalNote-Vulcanization-Dec10.pdf [Ziyaret tarihi: 09 Nisan 2019].

[37]. T.C. Millî Eğitim Bakanlığı, 2011, Kimya teknolojisi: lastik karışımı oluşturma 524KI0310, Ankara.

[38]. Boşnak, B., 2010, *Kauçuktan yarı mamül üretim teknolojileri*, Yüksek lisans tezi, Yıldız teknik üniversitesi.

[39]. Wood, P. R., *Mixing of vulcanisable rubbers and thermoplastic elastomers,* Rapra technology limited, United kingdom, ISBN: 1-85957-496-3.

[40]. Kauçuk derneği, 1991, *Kauçuk'un lisanı, Kauçuk derneği dergisi*, 1(1), 3-7.

[41]. Metin, B., 2010, *Kauçuk hamur karıştırma sistemleri, Kauçuk derneği dergisi,* 38 (2), 12-14.

[42]. Eker, A. D., 2009, *Plastiklerin şekillendirilme yöntemleri,* Ders notları, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.

[43]. Freakley, P. K., 1985, *Rubber processing and production organization,* Plenum press, New York.

[44]. Ay, İ., 2008, *Plastik malzemelerin işlenme teknikleri,* Ders notları, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir.

[45]. Giles, H. F., Wagner, J.R., Mount, E. M., 2005, *Extrusion- the definitive processing guide and handbook*, William Andrew, United States.

[46]. Klemens, K., 2007, *Fundamentals, technology, and applications- Co-Rotating Twin-Screw Extruders,* Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG.

[47]. T.C. Çalışma ve sosyal güvenlik bakanlığı iş sağlığı ve güvenliği genel müdürlüğü, 2016, *plastik sektörü kişisel koruyucu donanım rehberi,* Ankara.

[48]. Lee, L. J., Griffith, R. M., Sommer, J.G., 1984, Flow analysis of rubber transfer molding, *Polymer engıneerıng and scıence,* 24 (6), 403-416.

[49]. *Kopeliovich*, D., https://nptel.ac.in/courses/112107085/module4/lecture4/lecture4.pdf, *Lecture 4.4: Transfer molding and compression molding*, [Ziyaret tarihi: 11 mayıs 2019].

[50]. Akıba, M., Hashım, A.S., 1997, Vulcanızatıon and crosslınkıng ın elastomers, Progress in polymer science, 22(2), 475-521.

[51]. Mayo, F.R., Lewis, F.M., 1944, Copolymerization. I. A basis for comparing the behavior of monomers in copolymerization; the copolymerization of styrene and methyl methacrylate. *Journal of the American Chemical Society,* 66(9), 1594-1601.

[52]. Muralisrinivasan, S.N., 2011, *Update on troubleshooting the PVC exstrusion process*, Smithers rapra update, United Kingdom, ISBN: 978-184735-551-5.

[53]. Focke, W.W., Muiambo, H., Mhike, W., Kruger, H.J., Ofosu, O., 2014, Flexible PVC flame retarded with expandable graphite, *Polymer Degradation and Stability,* 100 (8), 63-69.

[54]. Lapa.,V.L.C., Visconte, L.L.Y., Affonso, J.E.S., Nunes, R.C.R., 2002, Aluminum hydroxide and carbon black filled NBR/PVC composites—vulcanization and processability studies, *Polymer Testing*, 21 (4) 443–447.

[55]. George, K.E., Francis, D.J., Joseph, R., 1986, *Studies on NBR/PVC Blends*, Thesis (PhD), Cochin University.

[56]. Glüge, J., Wang, Z., Bogdal, C., Scheringer, M., Hungerbühler, K., 2016, Global production, use, and emission volumes of short-chain chlorinated paraffins – a minimum scenario, Science of the total environment, 573 (119), 1132–1146.

[57]. Reth, M., Oehme, M., 2004, Limitations of low resolution mass spectrometry in the electron capture negative ionization mode for the analysis of short- and medium-chain chlorinated paraffins, *Analytical and Bioanalytical Chemistry, 378 (13),* 1741–1747.

[58]. Chlorinated paraffins industry association, 2012, *What Are CPs?*, http://www.regnet.com/cpia/whatarecps.html, [Ziyaret tarihi: 1 Aralık 2018].

[59]. El-Sayed, A.T., Fiedler, H., Legler, J., Muir, D., Nikiforov, V. A., Tomy, G. T., Tsunemi, K., 2010, *The Handbook of Environmental Chemistry; Chlorinated*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

[60]. Grossman, F.,R., 2008, *Handbook of vinyl formulating*, John Wiley & Sons. New Jersey.

[61]. European Chemicals Bureau, 2008, *European union risk assessment report of alkanes, C_{14-17}, chloro (MCCP), Part II–human health*, CAS No: 85535-85-9, EINECS No: 287-477-0, European Commission.

[62]. Mourik, L.,M., Gaus, C., Leonards, P.,E.,G., Boer, J., 2016, Chlorinated paraffins in the environment: A review on their production, fate, levels and trends between 2010 and 2015, *Chemosphere*, 155 (40), 415-428.]

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Berna AVŞAR
Doğum Yeri	İSTANBUL
Doğum Tarihi	04.09.1985
Uyruğu	☑ T.C. ❒ Diğer:
Telefon	05447831009
E-Posta Adresi	berna13kaya@gmail.com
Web Adresi	

Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	ANKARA ÜNİVERSİTESİ
Fakülte	MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ
Bölümü	KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
Mezuniyet Yılı	2012

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Kimyasal Teknolojiler Programı