BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TİCARİ OLARAK ÜRETİLİP SATILAN KAUÇUKLARIN KARAKTERİZASYON PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Saffet AYIK

Biyokompozit Mühendisliği Anabilim Dalı

HAZİRAN 2021

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TİCARİ OLARAK ÜRETİLİP SATILAN KAUÇUKLARIN KARAKTERİZASYON PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Saffet AYIK
(19278603015)

Biyokompozit Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Kenan YILDIRIM

HAZİRAN 2021

BTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 9278603015 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Saffet AYIK, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "TİCARİ OLARAK ÜRETİLİP SATILAN KAUÇUKLARIN KAREKTERİZASYON PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	**Prof. Dr. Kenan YILDIRIM** Bursa Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Dr. Öğr. Üyesi Ömer Yunus GÜMÜŞ** Bursa Teknik Üniversitesi	….....
	Prof. Dr. Belgin İZGİ Uludağ Üniversitesi	.....

Teslim Tarihi : 11 Haziran 2021
Savunma Tarihi : 21 Mayıs 2021

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

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Saffet AYIK

ÖNSÖZ

Bursa Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyokompozit Mühendisliği Anabilim Dalı programı kapsamında "Ticari Olarak Üretilip Satılan Kauçukların Karakterizasyon Parametrelerin Belirlenmesi" adlı Yüksek Lisans Tezi hazırlanmıştır.

Yüksek lisans eğitimim ve akademik çalışmalarım esnasında her konuda benden desteğini esirgemeyen, değerli fikir ve önerileriyle yol gösteren, tezimin yönlendirilmesi ve yürütülmesinde beni teşvik eden Tez Danışmanım Sayın Prof. Dr. Kenan YILDIRIM'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımda kullanmış olduğum kauçuk malzemelerin analiz edilmesi hususunda yardımlarını esirgemeyen Bursa Teknik Üniversitesinde görev alan Öğr. Gör. İbrahim ŞEN, Arş. Gör. Dr. Yasin ALTIN, Dr. Öğr. Üyesi Erman FERİK ve Doktora öğrencisi Erdem FERİK'e çok teşekkür ederim.

Çalıştığım esnada tez çalışmalarımı yürütebilmeme imkân veren Aktaş Körük Holding A.Ş firmasına ve katkılarından dolayı ekip arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımda gerekli olan kauçuk malzemelerin hazırlanmasında desteğini esirgemeyen Aktaş Körük Holding A.Ş şirketinde Laboratuvar Uzmanı Olarak Çalışan Emre ÇELİK bey'e teşekkürlerimi sunarım

Hayatımın her alanında yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, saygı, sevgi ve anlayışıyla bana örnek olan, her anlamda bana inanarak güç veren annem ve kardeşlerime sonsuz teşekkürlerimi ve minnettarlığımı sunarım.

Hayatıma girdiğinden beri bana olan inancıyla beni cesaretlendiren, çalışmalarım esnasında gösterdiği anlayış için, varlığıyla yanımda olan ve hep yanımda olmasını istediğim eşim'e ve çocuklarıma sevgi dolu teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2021 Saffet AYIK

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **vi**
KISALTMALAR ..... **viii**
SEMBOLLER ..... **ix**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **x**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xii**
ÖZET ..... **xvi**
SUMMARY ..... **xviii**
1. ELASTOMERLER **1**
1.1 Kauçuk 1
1.1.1 Kauçuk tanımı 2
1.1.2 Kauçuk sınıflandırılması 2
1.1.3 Doğal kauçuk (NR) 3
1.1.4 Sentetik kauçuk 4
1.1.4.1 Polibutadien kauçuk (PBR) 5
1.1.4.2 Sentetik poliisopren (IR) 6
1.1.4.3 Polikloropren (CR)-neopren kauçuk 8
1.1.4.4 Poliizobutilen (PIB) butil kauçuğu 9
1.1.4.5 Stiren-butadien kauçuğu (SBR) 10
1.1.4.6 Akrilonitril-butadien kauçuğu (NBR) 12
1.1.4.7 Etilen-propilen kauçuğu (EPR) 13
1.1.4.8 Klorlanmış polietilen (CPE ve CM) 14
1.1.4.9 Klorlanmış ve kükürtlenmiş polietilen (CSPE) 16
1.1.4.10 Etilen vinil asetat kopolimeri (EVA) 17
1.1.4.11 Etilen akrilat kopolimeri (EAR) 18
1.1.4.12 Flor elastomerler (FKM) ve Türleri P(VDF-CTFE) , P(VDF-HFP), PTFE-PFA), P(VDF-HFP-TFE) 19
1.1.4.13 Silikon Kauçuk 21
1.1.4.14 Akrilik kauçuğu (AR) 25
1.1.4.15 Epikloridin kauçuğu (ECHR) 25
1.2 Kauçuk Üretimi 26
1.2.1 Kauçuk Üretimi ilgili Temel Kavramlar 27
1.2.2 Dolgu maddeleri 30
1.2.2.1 Dolgu maddelerinin Sınıflandırılması 30
1.2.2.2 Dolgu maddelerinin Tanımlanması 31
1.2.2.3 Siyah dolgular 32
1.2.2.4 Beyaz dolgular 33
1.2.3 Yumuşatıcılar 34
1.2.4 Yaşlanma önleyiciler 35
1.2.5 Vulkanizasyon 35

1.2.5.1 Çapraz bağlanabilmede vulkanizasyon şartların oluşabilmesi için 36
1.2.5.2 Vulkanizasyon (pişirme) işlemi 41
1.2.6 Hızlandırıcılar 42
1.2.7 Aktivatörler 42
1.3 Kauçuk Hamuru Hazırlama 43
1.3.1 Kauçuk Hamurundan Mamül Üretimi 44
2. KAUÇUK KULLANIM ALANLARI VE ÜRETİM POTANSİYELLERİ ... 45
2.1 Kauçuk Mamuller Üretim 46
2.2 Türkiye'de Kauçuk Sektörüne Genel Bakış 48
2.2.1 İthalat 48
2.2.2 İhracat 48
2.2.3 Kauçuğun Malzemelerin Dış Ticaret Fiyatları 50
2.2.3.1 Kauçuk dış ticaret istatistikleri 50
2.2.4 Kauçuğun Malzemelerin İç Pazar Tüketimi 52
3. MATERYAL VE METOT 53
3.1 Metot 54
3.1.1 FT-IR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi) cihazı 54
3.1.2 TGA (Termogravimetrik Analiz) Cihazı 55
3.1.3 DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) cihazı 56
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 57
4.1 Poliisopren ve Doğal Kauçuk (IR - NR) 57
4.2 Polibutadien Kauçuk (BR) 62
4.3 Polikloropren (CR)-Neopren 65
4.5 Akrilonitril-Butadien Kauçuğu (NBR) 71
4.6 Etilen-Propilen Kauçuğu (EPR) 74
4.7 Klorlanmış Polietilen (CPE ve CM) 77
4.8 Klor ve Kükürtlenmiş Polietilen (CSPE ve CSM) 80
4.10 Etilen Akrilat Kopolimeri (EAR) 86
4.11 Flor Elastomerler (FKM) 89
4.12 Silikon Kauçuk 92
4.13 Akrilik Kauçuğu (AR) 95
4.14 Epikloridin Kauçuğu (ECHR) 98
5. SONUÇ VE ÖNERİLER 102
KAYNAKLAR 104
EKLER 107
A. Ham Etilen-propilen kauçuk (EPR) hamur verileri 107
B. Katkılı vulkanize olmuş mamul etilen-propilen kauçuk (EPR) verileri 108
ÖZGEÇMİŞ 117

KISALTMALAR

ACM : Akrilik Kauçuk (Acrylic Rubber)
AU : Poliüretan Kauçuk (Polyurethane Rubber)
BR : Bütadien Kauçuk (Butadiene Rubber)
CR : Kloropren Kauçuk (Chloroprene Rubber)
CSPE : Kükürtlenmiş Polietilen Kauçuk (Sulphured Polyethylene Rubber)
DSC : Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
EAR : Etilen Akrilat Kauçuk (Ethylene Acrylate Rubber)
ECHR : Epiklorohidrin Kauçuk (Epichlorohydrin Rubber)
EPM-EPDM : Etilen-propilen Dien Polimer (Ethylene Propylene Diene Monomer)
EVA : Etilen Vinil Asetat Kopolimeri (Ethylene Vinyl Acetate Copolymer)
FKM : Flor Kauçuk (Flor Rubber)
FT-IR : Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektrofotometre
IR : İsopren Kauçuk (Isopren Rubber)
IIR : Bütil Kauçuk (Butyl Rubber)
NBR : Akrilonitril Bütadien Kauçuk (Acrylonitrile Butadiene Rubber)
NR : Doğal Kauçuk (Natural Rubber)
PHR : Kauçuk Reçete Hazırlama
PNB : Polinorbornine Kuçuk (Polynorbornine Rubber)
PROR : Propilenoksit Kauçuğu (Propylene Oxide Rubber)
PPZ : Poliorganofosfat Kauçuk (Polyorganophosphosphate Rubber)
SBR : Stiren Bütadien Kauçuk (Stiren Butadiene Rubber)
TE : Erime sıcaklığı
TGA : Termogravimetrik Analiz Cihazı
TG : Camsı geçiş sıcaklığı
UV : Ultraviyole
ZnO : Çinko oksit

SEMBOLLER

^{o}C	**:** Santigrat Derece
C	**:** Karbon Elementi
cm	**:** Santimetre
cm^3	**:** Santimetreküp
cm^2	**:** Santimetrekare
CI	**:** Klor Elementi
dk.	**:** Dakika
H	**:** Hidrojen Elementi
j	**:** joule
kg	**:** Kilogram
N	**:** Azot Elementi
S	**:** Kükürt Elementi
t	**:** Zaman

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : Kauçuk hazırlamada genel kullanım aralığı……...**29**
Çizelge 1.2 : Kauçuk hazırlama işlemleri…….**37**
Çizelge 2.1 : Kauçuk mamul üretimi 9 aylık dönem ……...……....**45**
Çizelge 2.2 : Kauçuk mamul ithalatı……....**47**
Çizelge 2.3 : KauçukMamul İhracatı 9 aylık dönem Kıyaslaması……...**47**
Çizelge 2.4 : Kauçuk Ürünleri İhracat Pazarları…….. **48**
Çizelge 2.5 : Kauçuk dış ticaret istatistikleri……... **49**
Çizelge 2.6 : Kauçuk Ocak- Aralık-2020 Türkiye geneli istatistikleri……....**50**
Çizelge 2.7 : Kauçuk Ocak 2020 istatistikleri……... . **50**
Çizelge 2.8 : Kauçuk Ocak 2021 istatistikleri……... . **50**
Çizelge 2.9 : Kauçuk Ocak 2021 ihracat - ithalat istatistikleri……....**50**
Çizelge 2.10 : Kauçuk mamullerde iç pazar tüketimi……...**51**
Çizelge 3.1 : Tez çalışmasında kullanılan kauçuk malzemeler……**52**
Çizelge 4.1 : SVR 3L doğal kauçuk pikleri…… **57**
Çizelge 4.2 : SMR 20 doğal kauçuk pikleri…… **58**
Çizelge 4.3 : SMR 20 doğal kauçuk TGA termogramı sonuçları…… **60**
Çizelge 4.4 : Polybutadiene pikleri…….. **62**
Çizelge 4.5 : Polibutadien TGA termogramı sonuçları……... **63**
Çizelge 4.6 : Polikloropren (CR)-neopren pikleri……....**64**
Çizelge 4.7 : Polikloropren (CR) TGA termogrami sonuçları…… **66**
Çizelge 4.8 : Styren-Butadien kauçuğu (SBR) pikleri……**68**
Çizelge 4.9 : Stren-Butadien kauçuğu (SBR) TGA termogramı sonuçları……..... **69**
Çizelge 4.10 : Akrilonitril-butadien kauçuk (NBR) pikleri……**71**
Çizelge 4.11 : Akrilonitril-Butadien kauçuk (NBR) TGA termogramı sonuçları.... . **72**
Çizelge 4.12 : Etilen-Propilen kauçuk (EPR) pikleri……..... **74**
Çizelge 4.13 : Etilen-Propilen kauçuk (EPR) TGA termogramı sonuçları…….. . **76**
Çizelge 4.14 : Klorlanmış polietilen (CPE ve CM) pikleri…….. . **77**
Çizelge 4.15 : Klorlanmış polietilen (CPE ve CM) TGA termogramı sonuçları…. . **78**
Çizelge 4.16 : Klorlanmış ve kükürtlenmiş polietilen (CSPE) pikleri…… . **80**
Çizelge 4.17 : Klorlanmış ve kükürtlenmiş (CSPE) TGA termogrami sonuçları.... . **81**
Çizelge 4.18 : Etilen Vinil Asetat Kopolimeri (EVA) pikleri..... . **83**
Çizelge 4.19 : Etilen Vinil Asetat Kopolimeri (EVA) TGA termogramı sonuçları. . **85**
Çizelge 4.20 : Etilen Akrilat Kopolimeri (EAR) pikleri……... **86**
Çizelge 4.21 : Etilen Akrilat Kopolimeri (EAR) TGA termogramı sonuçları..... . **88**
Çizelge 4.22 : Flor elastomerler (FKM) pikleri……..**89**
Çizelge 4.23 : Flor elastomerler (FKM) TGA termogramı sonuçları……... **91**
Çizelge 4.24 : Silikon polimeri pikleri.…… . **92**
Çizelge 4.25 : Silikon polimeri TGA termogramı sonuçları…… **94**
Çizelge 4.26 : Akrilik kauçuğu (AR) pikleri pikleri……..... **95**
Çizelge 4.27 : Akrilik kauçuğu (AR) TGA termogramı sonuçları……...**97**

Çizelge 4.28 : Epikloridin kauçuğu (ECHR) pikleri …….. .**98**
Çizelge 4.29 : Epikloridin kauçuğu (ECHR) TGA termogramı sonuçları……..**100**
Çizelge A.1 : Etilen-propilen kauçuk pikleri……..……..……..……...**107**
Çizelge A.2 : Etilen-propilen kauçuğu (TGA) termogram sonuçları. ……**108**
Çizelge B.1 : Etilen-propilen kauçuk pikleri. …….……..……..……..**109**
Çizelge B.2 : Katkılı etilen-propilen kauçuğu (TGA) termogram sonuçları.……..**111**
Çizelge B.3 : Tez çalışmasında kullanılan malzemelerin toplu dsc (Tg) sonuçları. …….**111**
Çizelge B.4 : Tez çalışmasında kullanılan malzemelerin toplu "FT-IR" sonuçları.……**112**
Çizelge B.5 : Tez çalışmasında kullanılan malzemelerin toplu "TGA" sonuçları.**113**

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : (a) Plastomerler (termokauçukler), (b) Elastomerler, (c) Duromerler (sert kauçuk, termosetler) Çapraz bağların yoğunluğu (Smith, 1993). **1**
Şekil 1.2 : Hevea Brasiliensis ağacından kauçuk öz suyu elde edilişi, (Vahapoğlu, 2006). **3**
Şekil 1.3 : Doğal kauçuk malzemesinden üretilen örnek ürünler. **4**
Şekil 1.4 : Polibutadien kauçuk (BR). **5**
Şekil 1.5 : Polibutadien kauçuk polimer yapısı. **6**
Şekil 1.6 : Polibutadien kauçuk malzemesinden üretilen örnek malzemeler, (Url-4). **6**
Şekil 1.7 : Sentetik doğal kauçuk. **6**
Şekil 1.8 : Poliisopren polimer yapısı (Url-1). **6**
Şekil 1.9 : Sentetik poliisopren kauçuk'tan elde edilen bazı ürünler, (Url-1). **7**
Şekil 1.10 : Polikloropren (CR)-neopren kauçuk. **8**
Şekil 1.11 : Polikloropren (CR)-polimer yapısı (Arjunan, 2003). **8**
Şekil 1.12 : Polikloropren (CR)-neopren kauçuk malzemeden üretilen malzemeler. **9**
Şekil 1.13 : Poliizobutilen (PIB) butil kauçuğu. **9**
Şekil 1.14 : Poliizobutilen (PIB) butil kauçuk malzemenin polimer yapısı (Url-2). **10**
Şekil 1.15 : Poliizobutilen (PIB) butil kauçuk malzemesinden üretilen malzemeler, (Url-4). **10**
Şekil 1.16 : Stren-Butadien kauçuğu (SBR). **10**
Şekil 1.17 : Stren-Butadien Kauçuğu (SBR), malzemesinin polimer yapısı. **11**
Şekil 1.18 : Stiren-butadien kauçuk (SBR) malzemesinden üretilen malzemeler, ... **11**
Şekil 1.19 : Akrilonitril-butadien kauçuğu (NBR). **12**
Şekil 1.20 : Akrilonitril-Butadien kauçuğu (NBR), malzemesinin polimer yapısı. .. **12**
Şekil 1.21 : Akrilonitril-butadien kauçuk (NBR) malzemesinden üretilen malzemeler, (Nihmath, 2018). **13**
Şekil 1.22 : Etilen-propilen kauçuğu (EPR). **13**
Şekil 1.23 : Etilen-Propilen kauçuk (EPR), malzemesinin polimer yapısı. **14**
Şekil 1.24 : Etilen-Propilen kauçuk (EPR) malzemesinden üretilen kauçuk malzemeler, (Url-5). **14**
Şekil 1.25 : Klorlanmış Polietilen (CPE ve CM). **14**
Şekil 1.26 : Klorlanmış polietilen (CPE ve CM) polimer yapısı. **15**
Şekil 1.27 : Klorlanmış Polietilen (CPE ve CM) malzemesinden üretilen malzemeler, (Url-5). **15**
Şekil 1.28 : Klorlanmış ve kükürtlenmiş polietilen (CSPE). **16**
Şekil 1.29 : Klorlanmış ve kükürtlenmiş polietilen (CSPE) yapısı. **16**
Şekil 1.30 : Klorlanmış ve kükürtlenmiş polietilen (CSPE) malzemesinden üretilen malzemeler, (Url-5). **16**
Şekil 1.31 : Etilen Vinil Asetat kopolimeri (EVA). **17**
Şekil 1.32 : Etilen Vinil Asetat kopolimeri (EVA) polimer yapısı. **17**
Şekil 1.33 : Etilen Vinil Asetat Kopolimeri (EVA) malzemesinden üretilen malzemeler, (Url-2). **17**

Şekil 1.34 : Etilen Akrilat kopolimeri (EAR). **18**
Şekil 1.35 : Etilen Akrilat kopolimeri (EAR) polimer yapısı. **18**
Şekil 1.36 : Etilen Akrilat kopolimeri (EAR) malzemesinden üretilen malzemeler, (Url-3). **18**
Şekil 1.37 : Flor elastomer. **19**
Şekil 1.38 : a) Viniliden Florür (VDF). **20**
Şekil 1.39 : b) Trifloretilen polimer yapısı (PCTFE). **20**
Şekil 1.40 : c) Hegzafloropropilen polimer yapısı (PHFP). **21**
Şekil 1.41 : d) Tetraflor etilen polimer yapısı (PTFE). **21**
Şekil 1.42 : Flor kauçuk malzemesinden elde edilen bazı ürünler, (Altın, 2015). **21**
Şekil 1.43 : Silikon kauçuk. **22**
Şekil 1.44 : Silikon polimerleri polimer yapısı. **22**
Şekil 1.45 : Silikon kauçuk malzemesinden üretilen malzemeler. **24**
Şekil 1.46 : Akrilik kauçuğu (AR) ve polimer yapısı. **25**
Şekil 1.47 : Akrilik kauçuğu (AR) malzemesinden üretilen malzemeler, (Url-5). **25**
Şekil 1.48 : Epikloridin kauçuğu (ECHR) ve polimer yapısı. **26**
Şekil 1.49 : Epikloridin kauçuk (ECHR) malzemesinden üretilen malzemeler,(Url-2). **26**
Şekil 1.50 : Hevea brasiliensis ağacından doğal kauçuk eldesi,(Url-3). **27**
Şekil 1.51 : Karbon siyahının moleküler yapısı, (Edge ve diğ, 1998). **32**
Şekil 1.52 : P: Fiziksel durum, M: Moleküler konformasyon, R: Vulkanize olmamış kauçuk, C: Karışma sonrası, V: Vulkanizasyon sonrası, R: Ham kauçuk, A: Volkanizasyon katkısı, E: Semi elastik durum, F: Semi akıcı durum, C: Karışım, E: Full elastik durum, L-L: Polimerik zincir, molekül ağ, N: Molekül ağ yapısı. **36**
Şekil 1.53 : Çapraz bağ oluşumu. **36**
Şekil 1.54 : Çapraz bağ yoğunluğu ile değişen fiziksel özellikler. **40**
Şekil 1.55 : Vulkanizasyon eğrisi. **40**
Şekil 1.56 : Kauçuk hamuru hazırlanmasında kullanılan açık mil, (Savran, 2001). **43**
Şekil 2.1 : Dünya kauçuk mamul üretimi verileri. **47**
Şekil 2.2 : Ülkemizdeki kauçuk üretim makinası yatırımının dağılımı (2020/9). **47**
Şekil 2.3 : Yıllara göre ülkemizdeki kauçuk mamul ihracatı verileri. **49**
Şekil 2.4 : Kauçuk mamuller ortalama dış ticaret fiyatları ($/ton), (PAGEV, 2020). **50**
Şekil 3.1 : Karakterizasyon çalışmalarında kullanılan FTIR cihazı, (Url-6). **54**
Şekil 3.2 : Karakterizasyon çalışmalarında kullanılan TGA cihazı, (Url-6). **55**
Şekil 3.3 : Karakterizasyon çalışmalarında kullanılan DSC cihazı, (Url-6). **56**
Şekil 4.1 : SMR 20 doğal kauçuk. **57**
Şekil 4.2 : SVR 3L doğal kauçuk. **57**
Şekil 4.3 : SVR 3L doğal kauçuk - (FT-IR) **58**
Şekil 4.4 : SMR 20 poliisopren - (FT-IR). **58**
Şekil 4.5 : SVR 3L doğal kaucuk - (DSC). **59**
Şekil 4.6 : SMR 20 doğal kauçuk malzemesinin DSC analiz sonucu. **60**
Şekil 4.7 : SVR 3L doğal kauçuk malzemesinin TGA analiz sonucu. **61**
Şekil 4.8 : SMR 20 doğal kauçuk malzemesinin TGA analiz sonucu. **61**
Şekil 4.9 : Polibutadien (PB). **62**
Şekil 4.10 : Polibutadien - (FT-IR). **62**
Şekil 4.11 : Polibutadien -(DSC). **63**
Şekil 4.12 : Polibutadien - (TGA). **64**
Şekil 4.13 : Polikloropren (CR)-neopren. **65**

Şekil 4.14 : Polikloropren (CR)-Neopren -(FT-IR). **65**
Şekil 4.15 : Polikloropren (CR)-Neopren -(DSC). **66**
Şekil 4.16 : Polikloropren (CR)-neopren -(TGA). **67**
Şekil 4.17 : Stiren-butadien kauçuğu (SBR). **68**
Şekil 4.18 : Styren-butadien kauçuğu (SBR) - (FT-IR). **69**
Şekil 4.19 : Stiren-butadien kauçuğu (SBR)-(DSC). **69**
Şekil 4.20 : Stiren-butadien kauçuğu (SBR) - (TGA). **70**
Şekil 4.21 : Akrilonitril-butadien kauçuk (NBR). **71**
Şekil 4.22 : Akrilonitril-butadien kauçuk (NBR) - (FT-IR). **72**
Şekil 4.23 : Akrilonitril-butadien kauçuk (NBR) - (DSC). **72**
Şekil 4.24 : Akrilonitril-butadien kauçuk (NBR) - (TGA). **73**
Şekil 4.25 : Etilen-propilen kauçuğu (EPR). **74**
Şekil 4.26 : Etilen-propilen kauçuğu (EPR) - (FT-IR). **75**
Şekil 4.27 : Etilen-propilen kauçuğu (EPR) - (DSC). **76**
Şekil 4.28 : Etilen-propilen kauçuğu (EPR) - (TGA). **76**
Şekil 4.29 : Klorlanmış polietilen. **77**
Şekil 4.30 : Klorlanmış polietilen - (FT-IR). **78**
Şekil 4.31 : Klorlanmış polietilen - (DSC). **79**
Şekil 4.32 : Klorlanmış polietilen - (TGA). **79**
Şekil 4.33 : Klorlanmış ve kükürtlenmiş polietilen **80**
Şekil 4.34 : Klorlanmış ve kükürtlenmiş polietilen - (FT-IR). **81**
Şekil 4.35 : Klorlanmış ve kükürtlenmiş polietilen - (DSC). **81**
Şekil 4.36 : Klorlanmış ve kükürtlenmiş polietilen - (TGA). **82**
Şekil 4.37 : Etilen Vinil Asetat Kopolimeri (EVA). **83**
Şekil 4.38 : Etilen vinil asetat kopolimeri (EVA) - (FT-IR). **84**
Şekil 4.39 : Etilen vinil asetat kopolimeri (EVA) - DSC. **85**
Şekil 4.40 : Etilen vinil asetat kopolimeri (EVA) -TGA. **85**
Şekil 4.41 : Etilen akrilat kopolimeri (EAR). **87**
Şekil 4.42 : Etilen akrilat kopolimeri (EAR) - FT-IR. **87**
Şekil 4.43 : Etilen akrilat kopolimeri (EAR) - (DSC). **88**
Şekil 4.44 : Etilen akrilat kopolimeri (EAR) - (TGA). **88**
Şekil 4.45 : Flor elastomerler (FKM) **90**
Şekil 4.46 : Flor elastomerler (FKM) - (FT-IR). **90**
Şekil 4.47 : Flor elastomerler (FKM) - (DSC) **91**
Şekil 4.48 : Flor elastomerler (FKM) - (TGA). **91**
Şekil 4.49 : Silikon Polimer. **93**
Şekil 4.50 : Silikon polimeri (FT-IR). **93**
Şekil 4.51 : Silikon polimeri (DSC). **94**
Şekil 4.52 : Silikon Polimeri-(TGA). **94**
Şekil 4.53 : Akrilik kauçuğu (AR). **96**
Şekil 4.54 : Akrilik kauçuğu (AR) - (FT-IR). **96**
Şekil 4.55 : Akrilik kauçuğu (AR) - (DSC). **97**
Şekil 4.56 : Akrilik kauçuğu (AR) - (TGA). **98**
Şekil 4.57 : Epikloridin kauçuğu (ECHR). **99**
Şekil 4.58 : Epikloridin kauçuğu (ECHR) - (FT-IR). **99**
Şekil 4.59 : Epikloridin kauçuğu (ECHR) - (DSC). **100**
Şekil 4.60 : Epikloridin kauçuğu (ECHR) - (TGA). **100**
Şekil A.1 : Etilen-propilen kauçuğu (EPR) - (FT-IR). **107**
Şekil A.2 : Etilen-propilen kauçuğu (EPR) - (DSC). **108**
Şekil A.3 : Etilen-propilen kauçuğu (EPR) - (TGA). **108**

Şekil B.1 : Katkılı etilen-propilen kauçuğu (EPR) - (FT-IR).....**109**
Şekil B.2 : Katkılı etilen-propilen kauçuğu (EPR) - (DSC).....**110**
Şekil B.3 : Katkılı etilen-propilen kauçuğu (EPR) - (TGA).....**110**
Şekil B.4 : Tez çalışmasında kullanılan malzemelerin toplu kütle değişimi diyagramı.....**114**
Şekil B.5 : Tez çalışmasında kullanılan malzemelerin toplu kütle değişimi türevi diyagramı.....**115**
Şekil B.6 : Tez çalışmasında kullanılan malzemelerin toplu DSC termogramı.....**116**

TİCARİ OLARAK ÜRETİLİP SATILAN KAUÇUKLARIN KARAKTERİZASYON PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ

ÖZET

Ham kauçuk olarak elde edilen malzeme tropik bölgelerde yetişen süte benzer yapısı ile 'Lateks' olarak adlandırılan bitki veya ağaç öz suyundan elde edilmektedir. Bu malzeme doğal halde veya petrol ve alkolün bileşimlerinden elde edilir. Kauçuk terimi, Hevea Brasiliensis ağacından elde edilen malzemeyi adlandırmaktadır. Doğal kauçuk kendine özgü esneme, elastiklik, aşınma, darbe dayanımı, etkili ısı dağıtımı, iyi işlenebilirlik, düşük sıcaklıklarda yumuşaklık gibi üstün özellikler sayesinde birçok sentetik alternatifi olmasına rağmen bu üstün özelliklerin gerekli olduğu alanlarda uygulama bulmakta ve kauçuk sektöründeki önemini korumaktadır. Polimerik ve elastomerik malzemeler olarak bilinen ve bu yapıların yanında, günümüzde birçok endüstri bölgelerinde uygulama alanına sahip olan kauçuk malzemelerin mekanik fonksiyonel bileşimler alanında ve buna bağlı bir çok kauçuk üretim sistemlerinde geniş bir kullanım alanlarında sahip olunmuştur. Kauçuk malzemeler karmaşık mekanik ve reolojik davranışlar gösterirler. Yük altında meydana gelen küçük gerilme veya zorlanma değerleri ile beraber kırılmadan önce çok büyük deformasyonlar meydana gelir. İlaveten, gerilim ve zorlanma değerleri arasındaki kuvvetli doğrusal olmayan bir ilişki vardır. Buna ek olarak viskoz davranışlı malzemeler elastomerlerin tipik bir karakteristiğidir. Visko elastik modeller malzemenin statik olarak yapıya uygulanırlar. Kauçuk malzemeler; Endüstri uygulamalarında başta otomotiv olmak üzere, ayakkabı, giyim ve bir çok benzer sektörlerde geniş çapta kullanılmaktadır. Örnek olarak: Boru, hortum, taşıma bantları ve kayışlar vb. gibi kauçuk malzemeler daha çok tercih edilmektedir. Ayrca ağır sanayi fabrikalarda, araçlar, donanımlar, hareketli makineler, uçaklar, oyuncaklar bir çok mobilya malzemelerinde yoğun bir şekilde kalanılmaktadır. Kauçuk sektörü hızla ilerleyen bir sektör olduğu için teknolojiyi izlemek amaçlı sürekli yatırım yapılmasını gerektirmektedir. Türkiye'de en büyük sorun ise, hammadde alımında dışa bağımlı olunmasıdır. Ticari olarak alınan ve satılan kauçuk malzemelerin cinsi ve kompozisyonun tanımlanmasında sektörler büyük zorluk yaşamaktadır. Özellikle alım satım işlemlerinde teknik şartnamalerde yer alan kauçuk cinsi parametresinin analizinde büyük sorunlar oluşmaktadır. Bunun başlıca 2-sebebi vardır; bunlardan birincisi kauçuğun thermoset yapıda olması nedeliyle çözücülerde çözünmemesi, diğeri ise yüksek miktarda karbon siyahı içermesinden dolayı FTIR gibi tekniklerle analizinin zor olmasıdır. Her ne kadar polimer malzemelerin karekterizasyonunda kullanılan başlıca analiz cihazları FT-IR, NMR, SEM, DSC (diferansiyel taramalı kalorimetre), TGA (Termogravimetrik Analiz Cihazı) olsada, kauçuk cinsi analizinde en uygun cihazların DSC ve TGA olduğu görülmüştür. Diğer tekniklerden NMR tekniği, kauçuk ürünlerinin termoset olmasından dolayı çözünememesi nedeniyle katı NMR dışındaki analizlerin

uygulamasının imkansız olmasıdır. FTIR tekniği ise kızılötesi ışınla çalışması ve karbon siyahının siyah cisim olarak ışını absorblama nedeniyle çözünürlüğü düşük spektrum oluşmasından dolayı uygulamasında sorunlar yaşanmaktadır. Termal analiz tekniklerinden olan DSC ve TGA analizlerinin ise kauçuk ürünlerin cinsinin belirlenmesinde en etkin teknikler olduğu görülmüştür. Bu tez kapsamında termal tekniklerin yanında elementel bazda analiz yapan XRF ve AAS gibi tekniklerinde uygulanması ile cins tayinindeki analiz sonuçlarının kesinliğini artabilir. Tez çalışması kapsamında kullanılan kauçuklar nihayi bitmiş ürün olan malzmeler olmadığından karbon siyahı içermemektedir. Bu nedenle FTIR spectrum analizleri yapılmıştır. Kauçuk hamuru cinsinin tayininde termal analizler yanında FTIR tekniğininde kullanılmasının analiz sonuçlarındaki kesinliği artırdığı görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Ticari olarak üretilip satılan kauçuklar, Kauçuk karekterizasyonu, Doğal kauçuk, Sentetik kauçuklar.

CHARACTERIZATION PARAMETERS OF RUBBERS PRODUCED AND SOLD COMMERCIALLY

SUMMARY

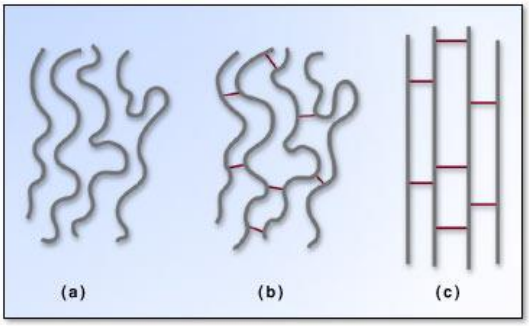
The material obtained as raw rubber is obtained from plant or tree sap called "Latex" with its milklike structure grown in tropical regions. This material is obtained in natural form or from combinations of petroleum and alcohol. The term rubber refers to the material obtained from the Hevea Brasiliensis tree. Although natural rubber has many synthetic alternatives thanks to its unique features such as flexibility, elasticity, abrasion, impact resistance, effective heat dissipation, good processability, softness at low temperatures, it finds applications in areas where these superior properties are required and maintains its importance in the rubber industry. Rubber materials, which are known as polymeric and elastomeric materials and have applications in many industrial areas as well as these structures, have been used in a wide range of areas of use in the field of mechanical functional compounds and in many rubber production systems. Rubber materials exhibit complex mechanical and rheological behavior. With the small stress or strain values occurring under load, very large deformations occur before breaking. In addition, there is a strong nonlinear relationship between stress and strain values. In addition, materials with viscous behavior are a typical characteristic of elastomers. Visco elastic models are applied statically to the structure of the material. Rubber materials; It is widely used in industrial applications, especially in automotive, footwear, clothing and many similar sectors. For example: pipes, hoses, conveyor belts and straps etc. such as rubber materials are more preferred. In addition, vehicles, equipment, moving machines, planes, toys are left intensely in many furniture materials in heavy industry factories. Since the rubber industry is a rapidly developing sector, it requires continuous investment to monitor technology. The biggest problem in Turkey is foreign dependency in purchasing raw materials. Sectors have great difficulty in defining the type and composition of rubber materials purchased and sold commercially. Especially in trading transactions, big problems occur in the analysis of the rubber type parameter in the technical specifications. There are two main reasons for this; The first is that rubber is not dissolved in solvents due to its thermoset structure, and the other is that it is difficult to analyze with techniques such as FTIR because it contains high amounts of carbon black. Although the main analysis devices used in the characterization of polymer materials are FT-IR, NMR, SEM, DSC (differential scanning calorimeter), TGA (Thermogravimetric Analyzer), it has been seen that the most suitable devices in the analysis of rubber type are DSC and TGA. NMR technique, one of the other techniques, is that it is impossible to apply analyzes other than solid NMR because rubber products are not dissolved due to thermosetting. The FTIR technique, on the other hand, has problems in its application due to the fact that it works with infrared rays and the low resolution spectrum of carbon black due to the absorption of the beam as a black body. DSC and TGA analysis, which are among the thermal analysis techniques, have been

found to be the most effective techniques in determining the type of rubber products. Within the scope of this thesis, besides thermal techniques, the application of techniques such as XRF and AAS, which analyze on an elemental basis, may increase the accuracy of analysis results in determination of breed. Since the rubbers used within the scope of the thesis study are not materials that are final products, they do not contain carbon black. For this reason, FTIR spectrum analyzes were carried out. It has been observed that the use of FTIR technique in addition to thermal analysis in the determination of the rubber pulp type increases the precision of the analysis results.

Keywords: Commercially produced and sold rubbers, Rubber characterization, Natural rubber, Synthetic rubbers.

1. ELASTOMERLER

Elastomerle 2 sınıf altında toplanmıştır. Bunlardan birisi vulkanize olan elastomerler olup, kauçuk ismiyle adlandırılmaktadır. Diğer gruptakiler ise termo kauçuk elastomerlerdir. Elastomer malzemeler oda sıcaklığında bir gerilime maruz kaldığı zaman boyunun en az iki katına kadar uzayabilen, gerilim ortadan kaldırıldığında ise ilk boyutlarına dönebilen düşük elastikiyet modülüne sahip polimerik malzemelerdir. Elastomerler malzemeler düşük sıcaklıklarda cam gibi sert, yüksek sıcaklıklarda ise koyu sıvımsı akışkan özellik göstermeyen, kauçuk malzemelerin seyrek çapraz bağlanması sonucu ile elde edilen polimerik malzemelerdir. Şekil 1.1'de çapraz bağların oluşumları gösterilmektedir. Kaçuk malzemelerin dirençleri, yüksek kopma uzamaları ve aşınma dayanımları ve kabul edilebilir seviyedeki kopma mukavemetleri, çözelti dayanımları ve dış hava koşullarına dayanıklı olmasıyla nedeni ile diğer polimer gruplarından ayrılmaktadır. Polimerlerin elastomerik bir hal alması için sahip olması gereken özellikler yüksek gelişi güzel bir zincir yapısı, molekül ağırlığı, düşük zincirler arası kuvvet ve çapraz bağlanabilme özelliğidir. Elastomer malzemeler kauçuk malzemeler gibi yüksek sıcaklıklarda termokauçuk davranış göstermezler (Coran, 2013).



Şekil 1.1 : (a) Plastomerler (termokauçukler), (b) Elastomerler, (c) Duromerler (sert kauçuk, termosetler) Çapraz bağların yoğunluğu (Smith, 1993).

1.1 Kauçuk

Kauçuk malzemesinin ortaya çıkması ve tarihi süreci, Kristof Kolomb tarafından ortaya atıldığı bilinmektedir. Kolomb Amerika kıtasında yapmış olduğu seyahat

sırasında sırasında Haiti olarak adlandırılan bir adada yerlilerin, ağaçtan elde ettiği elastik bir yapıda top veya çeşitli giysiler yaptığını görmüştür. Amozon nehrinin yakınlarında yaşayan bu yerliler bu ağaca ‘’caa – o -cuu’’ demektedir. Yerliler dilinde ‘’caa’’ odun-tahta, ‘’o – chu’’ akmak – ağlamak demektir. ‘‘Caa – o – chu‘’ ağlayan ağaç anlamaına gelmektedir. Esas üretim dünyanın heryerinde Hevea Brasiliensis ağacı olarak bilinen ve bu ağacın gövdesine açılan bir yarıktan akan süte benzer bir yapısı olan sıvıdan bu malzemeler üretilmektedir.

Kauçuğun tarihçesine şu şekilde göz atabiliriz.

1751, İlk kez teknik anlamda kullanılmıştır.
1803, Pariste ilk kauçuk fabrikası kurulmuştur.
1839, Charles Goodyear vulkanizasyonu keşfetmiştir.
1888, John Boyd Dunlop tarafından ilk havalı bisiklet lastiği üretilmiştir.
1909, Almanya’da Bayer Laboratuvarında F.Holman tarafından ilk sentetik kauçuk üretilmiş ve dünyada ilk patenti alınmıştır.
1912, Almanya’da % 100 sentetik kauçuktan ilk otomobil lastiği üretilmiştir.
1929, Herman Staudinger Bütadien’den SBR ve NBR kauçukları elde etmiş ve bu kauçukların üretimine başlamıştır.
1937, Amerikalı kimyager Sparks ve Thomas tarafından Butil kauçuğu elde edilmiştir (Long, J.C. 2001).

1.1.1 Kauçuk tanımı

Çok düşük sıcaklıklarda cam gibi sert olan, çok yüksek sıcaklıklarda dahi koyu sıvımsı akışkan özellikler göstermeyen, oda sıcaklığından, parçalanma sıcaklığına kadar geniş bir alan içerisinde elastik özellikler gösteren seyrek çapraz bağlanmış (vulkanize olmuş) polimerik malzemeler’’ olarak tarif edebiliriz (Savran, 2001).

1.1.2 Kauçuk sınıflandırılması

Kauçuk üretilmiş mamullerin hava , güneş ışığı, sıcak ve soğuk ısılara maruz kaldıkları ve bunlardan etkilendikleri bilinmektedir. Kuaçuk parçanın bu dış etkenlerden ne kadar etkileneceği ve ömrünün ne olacağı değişik testlerle yıllardan beri tespit edilmeye çalışılmaktadır. Kauçuk malzeme ile çalışanlar ve bunları kullanalanlar çeşitli kalitedeki malzemeler arasında şeçim yapabilmek ve kalitede sürekliliği sağlayabilmek için özelliklerin belirlenmesinde belli standartlara ihtiyaç

duymuşlardır. Kauçuk malzmelerin yaşlanma davranışları, performansları, fiziksel özellikleri üretim tekniği ve katkılardan ziyade kauçuk cinsine bağlıdır. Ticari olarak kullanılan kauçuk cinsleri kısa kısa açıklanmıştır.

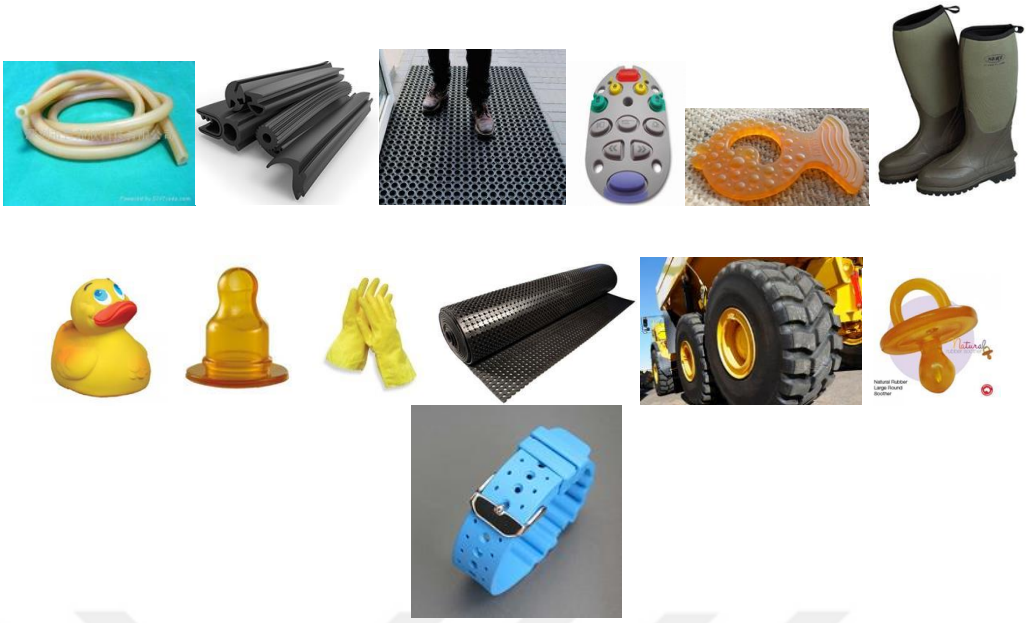
1.1.3 Doğal kauçuk (NR)

Hevea brasiliensis ağacından elde edilen ve Şekil 1.2'deki gibi gövdeden açılan ve kesiklerden çıkarılıp toplanan ve sonrasında şekillendirilmek üzere kabuk tutması için beklenen ham malzemeye kauçuk öz suyu (lateks) adı verilmektedir.



Şekil 1.2 : Hevea Brasiliensis ağacından kauçuk öz suyu elde edilişi, (Vahapoğlu, 2006).

Doğal kauçuk ilk kez ingiliz kimyacı olan Charles Hanson Greville Williams (1829-1910) 1860 yılında kauçuk malzemesini damıtarak saf isopreni elde etmiştir. Kauçuk malzemesi geniş bir alanda büyük molekül ağırlığına sahiptir ve bu sebeple mükemmel işlenebilirlik özelikleri göstermektedir. Doğal (Tabi) kauçuk sıralı yapı özelliği ile belli derecelerde kristalleşme özelliği gösterir. Kauçuk malzeme gerilim ve düşük sıcaklıklarda kristalleşebilir. Kristalleşmenin olması ile bir takım fiziksel özellikler sergiler; Yüksek derecede kopma, yırtılma ve aşınma mukavemeti, göstermektedir. Bu fiziksel özellikler sebebiyle dinamik özelliği, kolay işlenebilme, düşük yırtılma ve yüksek kopma mukavemeti sayesinde kolayca şekil verilebilmektedir. Kristalleşmenin yüksek olduğu durumlarda bir takım olumsuz surumlar ortaya çıkmaktadır; Depolama sırasında sertleşme, proses sırasında yüksek ısı oluşumu (heat build-up) meydana gelir. Bu durum proses sırasında bazı yardımcı maddeler ve uygun dolgu maddesi kullanımı ile bu durumun önüne geçilebilmesi münkündür (Vahapoğlu, 2006). Doğal kauçuk malzemesinden elde edilen bazı kauçuk ürünler Şekil 1.3' da gösterilmektedir.



Şekil 1.3 : Doğal kauçuk malzemesinden üretilen örnek ürünler.

1.1.4 Sentetik kauçuk

19. yüzyıl ile birlikte başlayan teknolojik hareketler, sanayinin iyi bir şekilde gelişme göstermersi ile pazar arayışları hızla başlamıştır. Birçok malzeme ile dolgu maddesi olarak kullanılmaya başlanması ile kauçuk malzemelerin mükemmel özellikleri sayesinde birçok alanda kullanılmaya başlanmıştır. Ortaya çıkan bu yeni durum karşısında endüstri ürünlerinde kauçuk malzeme kullanımında hızlı bir artış meydana gelmiştir. Çok geniş bir alanda üretilen kauçuk malzemelerden arzu edilen yerlerde kullanılması için bir takım fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerin amaca uygun bir şekilde hizmet etmesi açısından farklı türde bulunan kauçukların özelliklerin araştırılmasına ve yeni sentetik kauçuk türlerinin ortaya çıkmasına vesile olmuştur. Yapılan incelemeler sonrasında elde edilen sentetik kauçuk çeşitlerinden günümüzde yaygın olarak kullanılmaya devam eden kauçuk türleri şu şekildedir (Vahapoğlu, 2006).

- Polibutadien kauçuk (PBR)
- Sentetik poliisopren (PI)
- Polikloropren (CR)-neopren kauçuk
- Polibutadien kauçuk (PBR)
- Poliizobutilen (PIB), butil kauçuğu

- Stren-butadien kauçuğu (SBR)
- Akrilonitril-butadien kauçuğu (NBR)
- Etilen-propilen kauçuğu (EPR)
- Klorlanmış polietilen (CPE ve CM)
- Klorlanmış ve kükürtlenmiş polietilen
- Etilen vinil asetat kopolimeri (EVA)
- Etilen akrilat kopolimeri (EAR)
- Flor elastomerler (FKM)
- Silikon Polimerler
- Akrilik kauçuğu (AR)
- Epikloridin kauçuğu (ECHR)

Yapılan incelemeler sonucunda doğal kauçuk ile aynı özelliklere yakın ancak istenilen özelliklerde olan sentetik kauçuk çeşitleri aşağıda ayrıntılı olarak değinilmiştir.

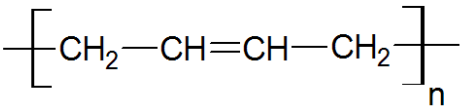
1.1.4.1 Polibutadien kauçuk (PBR)

Polibutadien kauçuk (BR) malzemesi Şekil 1.4'de gösterilmektedir. Bu malzemeyi oluşturan polimer yapı Şekil 1.5' de tanımlanmaktadır.



Şekil 1.4 : Polibutadien kauçuk (BR).

Cis-1,4 polibutadien ticari olarak kullanılan butadiendir. İşleme zorluğundan dolayı tek başına genelde kullanılmaz SBR, NBR kauçuklarında birincil bileşen olarak kullanılır. Diğer kauçuklarlada karışım yapılabilir. Butadien, ürünlerin düşük sıcaklık özelliklerini, resilyansını, aşınma ve eskime dayanımını geliştirmek için katılır. ABS plastiğinde de bileşen olarak bulunmaktadır. Polibutadien kauçuk malzemesinden genelde a) araba lastiği ve b) çeşitli contalar üretilmektedir (Şekil 1.6).



Şekil 1.5 : Polibutadien kauçuk polimer yapısı.

-Polibutadien kauçuk malzemesinin camsı geçiş sıcaklığı (T_g): -90 °C (-108/-85)' dir.

a)  b) 

Şekil 1.6 : Polibutadien kauçuk malzemesinden üretilen örnek malzemeler, (Url-4).

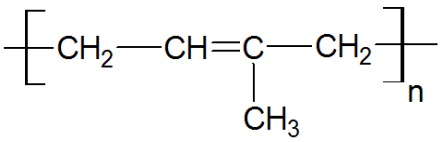
1.1.4.2 Sentetik poliisopren (IR)

Doğal kauçuğun molekül yapısı cis-isoprendir. Trans isopren kristalleşebildiği için kauçuk üretimine uygun olmadığı görülmüştür. Doğal kauçuk malzemesinin ham hamur hali Şekil 1.7'de gösterilmektedir.



Şekil 1.7 : Sentetik doğal kauçuk.

Kauçuktaki en önemli özellik, kolay bir şekilde bağ kurabilmesi ve homejen bir şekilde karışım sağlayabilmesidir. Doğal kauçuğa örnek olarak, Strien- Bütadien Kauçuk (SBR) ve Bütadien Kauçuk (BR) malzemesine katıldığı zaman aşınma mukavemeti, ısı dayanımı ve düşük ısı özelliklerini arttırdığı bilinmektedir. Kauçuk olarak satılan bir çok polimerik ürünler «dien- C=C grubu» bazlıdır, bunlar kükürt bazlı kimyasallar ile vulkanize olan kauçuklardır. Sentetik doğal kauçuk malzemesinin polimer yapısı Şekil 1.8' de verilmiştir.



Şekil 1.8 : Poliisopren polimer yapısı (Url-1).

Camsı geçiş sıcaklığı (T_g):-70 ºC (-75/-70), Erime Sıcaklığı (T_m): 68 ºC (60/7Cis-1,4 poliisopren doğal kauçuğun ana bileşenidir. Trans-1,4 poliisopren sumatra zamkı ve balata zamkının ana bileşeni olup, kauçuk imalatında kullanılmaz (Url-1). Doğal kauçuk, kauçuk parçalarının bir sıvı içinde dispersiyon olarak bulunduğu latex olarak ağaçtan alınır. Koagülasyon, öğütme, kurtuma,dumanlama gibi proseslerden geçirilerek balya halinde satılır, latexten kauçuk koagilasyonu (pıhtılaşması) formik veya asetik asit ile yapılır. Latex içindeki kauçuğun moleküler ağırlığı 200000-1000000 arasında değişmektedir. Poliisopren sentetik olarak da üretilmektedir. Gerilimsiz halde Tm (28 ºC) ile Tg (-70 ºC) arasında yavaş ve düşük seviyede kristalleşir. Gerilimli ortamda stress-induced (%80 uzama halinde) kristalleşme ile hızlı kristalleşir. Kauçuğun üstün mekanik dayanımı stress-induced kristalleşme ile elde edilir. SBR veya BR ile alaşım yapabilir. Vulkanize kauçuk, boyunun %800-1000 katı kadar uzayabilir. Doğal kauçuk ürünleri yüksek kopma ve yırtılma dayanımına sahiptir, rezilyansı çok iyidir, yorulma, aşınma, sürünme ve eskime dayanımı yüksektir. Doğal kauçuk gün ışığı, oksijen, ozon, ısı ve yağlardan çabuk etkilenir ve bozunur. Bundan dolayı bu bozunmayı önleyici karbon siyahı gibi katkılar katılır. Katkısız doğal kauçuk yüksek elastik deformasyon veya yüksek rezilyans istenen uygulamalarda kullanılır; Şekil 1.9'da poliisopren kauçuk malzemesinden elde edilen bazı ürünler; a) lastik, b) conta, , c) şok emme aparatları vb.alanlarda sık kullanılır (Url-1).

a) 

b) 

c) 

Şekil 1.9 : Sentetik poliisopren kauçuk'tan elde edilen bazı ürünler, (Url-1).

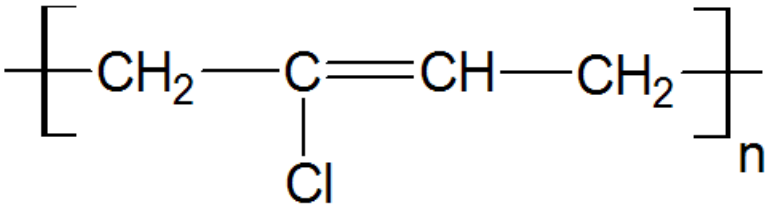
1.1.4.3 Polikloropren (CR)-neopren kauçuk

Polikloropren (CR)-neopren kauçuk malzemesine ait ham mamül Şekil 1.10'da gösterilmiştir. Polikloropren kauçuğu neopren olarak da adlandırılır. İlk sentetik kauçuktur, kristalleşme yapabilir ve moleküler yapısı buna uygundur.



Şekil 1.10 : Polikloropren (CR)-neopren kauçuk.

Aşınma ve buruşma esnasında çatlamaya karşı dayanımı iyidir. Bu sayede doğal kauçukta olduğu gibi iyi bir mekanik özellik sergiler. Şekil 1.11'de polikloropren (CR)-neopren kauçuk malzemesinin polimer yapısı gösterilmektedir. Düşük sıcaklıkta uzun süreli beklemede kristalleşme sorun oluşturur. Bu sorunun çözümü için butadien ile kopolimer yapılır. Elektrik yalıtımı iyi değildir, polar olmasından dolayı her türlü yağlara dayanımı iyidir. Ozon ve hava şartlarına dayanımı iyidir. Yanması geciktirilmiş ürünlerdendir. Yakıt hortumu, kablo kılıfı gibi otomobil parçalarının yapımında en çok kullanılır.



Şekil 1.11 : Polikloropren (CR)-polimer yapısı (Arjunan, 2003).

Şekil 1.12' de polikloropren (CR)-neopren kauçuk malzemesinden üretilen bazı malzemeler; a) köprü takozları ve çeşitli contalar, b) Koruyucu eldiven, c) konveyör bandı gibi malzemelerde kullanılır (Arjunan, 2003).

- Polikloropren (CR)-neopren kauçuk malzemesinin camsı geçiş sıcaklığı (Tg): -50 ºC (-50/-46)' dir.

a) b) c)



Şekil 1.12 : Polikloropren (CR)-neopren kauçuk malzemeden üretilen malzemeler.

1.1.4.4 Poliizobutilen (PIB) butil kauçuğu

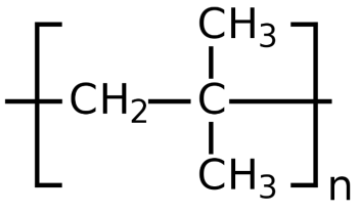
Ham halde bulunan poliizobutilen (PIB) butil kauçuk malzemesi Şekil 1.13' de gösterilmektedir.



Şekil 1.13 : Poliizobutilen (PIB) butil kauçuğu.

Butil kauçuğu 2 yönden (düşük gaz geçirgenliği ve yüksek enerji absorbsiyonu) diğer kauçuklardan ayrılır. Molekül yapısında doymamış grup (C=C) yoktur, Şekil 1.14 'de butil kauçuk malzemesinin polimer yapısı görüldüğü gibidir. Konvansiyonel metot ile çapraz bağ oluşmaz. İzobutilen, %1-2 oranında izopren ile kopolimer yapılarak izopren yapısındaki çift bağlar üzerinden çapraz bağ oluşumu sağlanır ve butil kauçuğu (IIR) elde edilir. Yağ ve petrole dayanımı iyi değildir. Ozon, ısıl yaşlanma ve hava koşullarına dayanımı iyidir. Diğer kauçuklar ile uyumlu değildir ve yapışma özelliği iyi değildir. ürünlerde, şok ve titreşim absorblama ürünlerinde, buhar hortumunlarında kullanılmaktadır.

Hızlı kür için klorlanmış (klorabutil) veya bromlanmış (broma butil) versiyonları kullanılır. Şekil 1.15' de poliizobutilen (PIB) butil kauçuk malzemesine ait bazı ürünler yer almaktadır. Bunlar a) lastik, b) lastik içi ve c) sızdırmazlık contalar gibi şişirilebilen.



Şekil 1.14 : Poliizobutilen (PIB) butil kauçuk malzemenin polimer yapısı (Url-2).

- Poliizobutilen (PIB) butil kauçuk malzemenin camsı geçiş sıcaklığı (T_g): -65 ^{0}C (-70/-50)' dir.

a) b) c)



Şekil 1.15 : Poliizobutilen (PIB) butil kauçuk malzemesinden üretilen malzemeler, (Url-4).

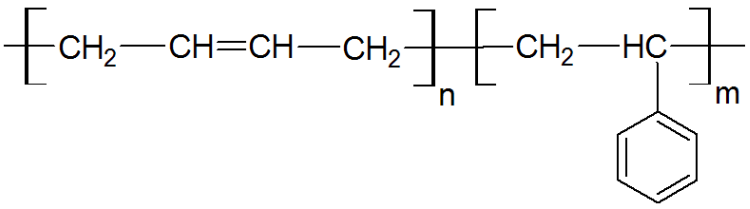
1.1.4.5 Stiren-butadien kauçuğu (SBR)

Stiren-Butadien kauçuğu (SBR) malzemesine ait ham mamül Şekil 1.16' da gösterilmiştir. SBR ilk olarak Buna-S olarak Almanya'da (1930), sonra GR-S olarak ta Amerika'da (1940) geliştirildi. Emülsiyon polimerizasyonu ile sıcak (41 ºC) ve soğuk (5 ºC) olmak üzere 2 farklı sıcaklıkta elde edilir. Çözelti polimerizasyonu ile de elde edilir. Stren (%15-33) ve butadienin (%85-67) rastgele bir kopolimeridir. 75/25 oranındaki kopolimerin t_g'si -60 ºC civarındadır.



Şekil 1.16 : Stren-Butadien kauçuğu (SBR).

Butadien tarns 1,4 yapıdadır. Şekil 1.17' de polimer yapısı gösterilmektedir. Stres kaynaklı kristalleşme göstermez, bu nedenle sıvı koyu yapısında mekanik dayanımı diğer kauçuklara göre iyi değildir.



Şekil 1.17 : Stren-Butadien Kauçuğu (SBR), malzemesinin polimer yapısı.

En ucuz kauçuktur, İşlenmesi kolaydır. Aşınma dışında iyi bir mekanik özellik sergiler. Isı, ozon ve hava koşullarında yaşlanması iyidir. 30-120 moneey viskozite aralığında üretilebilir. %0-50 arasında stren içerebilir, ticari olarak en yaygını %23.5 içerendir, t_g'si -50 ºC dir. Polar olmadığında, elektrik yalıtımı iyidir. Hidrokarbon çözücüler ve yağlara karşı dayanımı iyi değildir. Kükürt, peroksit ve fenolik kür işlemine uygundur. SBR özellikleri, emilsiyon tipi, koagülasyon tipi, moneey viskozitesi, yağ içeriği, karbon siyahı miktarı ve tipine göre değişir. Şekil 1.18'de 'SBR'kauçuk malzemesinden üretilen bazı ürünler yer almaktadır. Bu ürünler, a) teker lastiği, b) yalıtım kauçuğu ve c) ayakkabı birincil kullanım alanıdır. Stiren-butadien-stren blok koplimer kauçuğuda mevcuttur (Jovanovic, 2016).

a) b)





c)



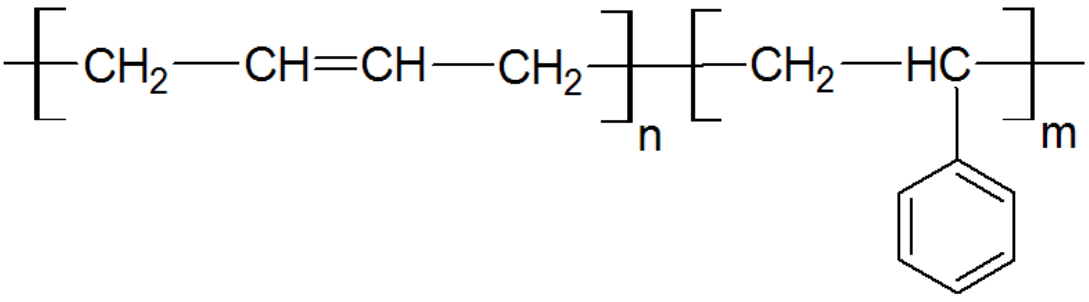
Şekil 1.18 : Stiren-butadien kauçuk (SBR) malzemesinden üretilen malzemeler, (Url-4).

1.1.4.6 Akrilonitril-butadien kauçuğu (NBR)

Şekil 1.19' da yer alan akrilonitril-bütadien kauçuğu; %20-50 arasında nitril monomeri içeren nitril kauçuğu olarak adlandırılan bir kauçuk olup, Şekil 1.20' de polimer yapısı gösterilmektedir. Yağlara daha iyi dayanıklı bir ürün olarak geliştirilmiştir. Polar nitril grubu nedeniyle yağ, petrol, çözgenlere karşı dayanımı çok iyidir. Neoprenden daha dayanıklıdır. Emülsiyon polimerizasyonu ile yapılır, fiyat normaldir. Isıyla yaşlanması kabul edilebilir seviyede olup, aşınma dayanımı iyidir. Ozon ve hava şartlarında yaşlanması iyi değildir. Düşük sıcaklık esnekliği iyi değildir. Yüksek dielektrik kaybı gösterir (polar yapı nendiyle). Şekil 1.21' de 'NBR'kauçuk malzemesinden üretilen bazı ürünler yer almaktadır. Bu ürünler, a) conta sızdırmazlık, b) yangın hortumları ve c) konveyor kayışı ana kullanım alanlarıdır (Nihmath, 2018).



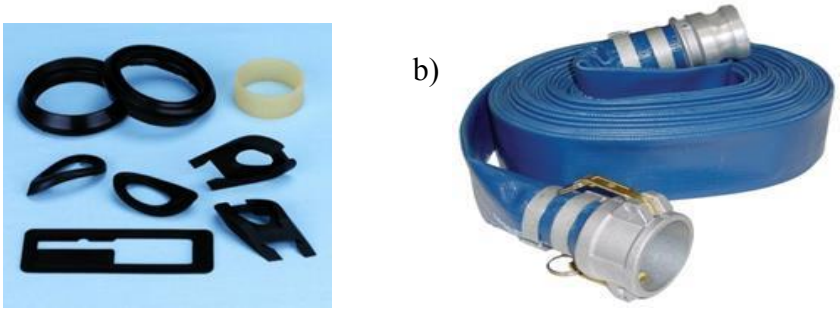
Şekil 1.19 : Akrilonitril-butadien kauçuğu (NBR).



Şekil 1.20 : Akrilonitril-Butadien kauçuğu (NBR), malzemesinin polimer yapısı.

- Akrilonitril-Butadien kauçuk malzemesinin camsı geçiş sıcaklığı (T_g): -25;-50 ºC' dir. (Nitril oranına bağlı).

a) b)



c)



Şekil 1.21 : Akrilonitril-butadien kauçuk (NBR) malzemesinden üretilen malzemeler, (Nihmath, 2018).

1.1.4.7 Etilen-propilen kauçuğu (EPR)

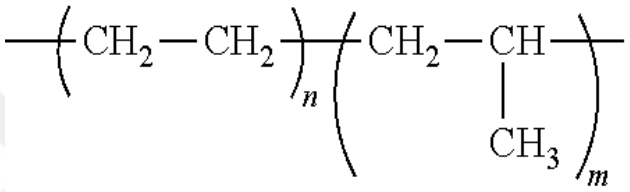
Etilen - propilen kauçuk (EPR) malzemesine ait ham ürün Şekil 1.22' de gösterilmektedir. Polietilende, polipropilende kristalleşebilen polimerler olmasına rağmen, rastgele kopolimer olan etilen-propilen polimeri kristalleşmez. Doymuş moleküler yapıya sahiptir. Vulkanizasyon (çapraz bağlanma) peroksit aracılığı ile olur. Vulkanizasyon (çapraz bağlanma) peroksit aracılığı ile olur. Zieglernatta katalizörü ile etilen-propilen kopolimeri bal kıvamından-elastomerik kauçuk arasında bir yapıda elde edilebilir. Monomer oranları ve moleküler ağırlık önemlidir. Şekil 1.23' de etilen propilen kauçuk malzemesinin polimer yapısı gösterilmektedir. Etilen miktarı arttıkça çapraz bağ oluşumu kolaylaşır.



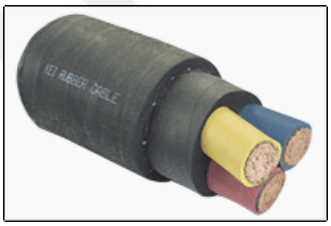
Şekil 1.22 : Etilen-propilen kauçuğu (EPR).

Doymuş yapıda olduğundan, ozon ve dış ortam şartlarına dayanımı yüksektir. Aşınma dayanımı iyi, kir tutmaz. Kimyasallara dayanımı iyidir. Düşük t_g'si kauçuk olarak kullanımına olanak sağlar 67/33 E/P kauçuğun t_g'si -60C'dir, 50/50 oranında

olanı da vardır. Yapıya doymamış grup (dien) içeren 3. bir monomerin ilavesi ile EPDM kauçuğu elde edilir. Elektrik özelliği iyidir. EPR ve EPDM yağ ve petrol dayanımı iyi değildir. Bir çok malzemeye yapışması (kord bezi gibi) zordur. Diğer kauçuklarla uyumu düşüktür. Şekil 1.24' de etilen-propilen kauçuk malzemesinden elde edilen üsürnler genelde, çoğunlukla otomotiv parçalarından iç ortamında kullanılır ve ayakkabı malzemesi imalatında kullanılır. Örnek olarak, a) otomobil iç plastik döşeme, b) ayakkabı tabanı ve c) kablo ve tel izolasyonu üretimde kullanılır. Diğer kauçukların ve polipropilenin ozon ve dış ortam dayanımını artırmak için karışım olarakta kullanılır (Zhang, 2018).



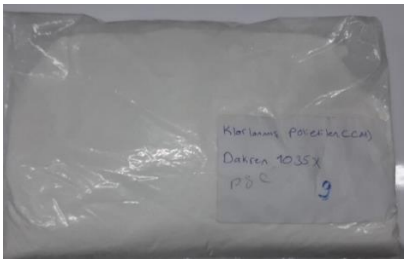
Şekil 1.23 : Etilen-Propilen kauçuk (EPR), malzemesinin polimer yapısı.

a)  b)  c) 

Şekil 1.24 : Etilen-Propilen kauçuk (EPR) malzemesinden üretilen kauçuk malzemeler, (Url-5).

1.1.4.8 Klorlanmış polietilen (CPE ve CM)

Klorlanmış polietilen (CPE ve CM) malzemesine ait ham ürün Şekil 1.25'de gösterilmektedir.

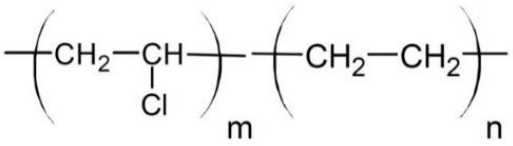


Şekil 1.25 : Klorlanmış Polietilen (CPE ve CM).

Polietilenin gelişigüzel klorlanması ile moleküler yapıya Cl bağlanmasıyla elde edilir. PVC'deki kadar Cl bağlanmaz, PVC'de oran %56,8 iken burada %36-42 arasındadır. Klorlanmış polietilen malzemenin polimer yapısı Şekil 1.26' da gösterilmektedir. Ortamda Cl olması PE'nin kristalleşme eğilimini azaltarak kauçukumsu yapı oluşur. Organik peroksitlerle çapraz bağlanma sağlanır. Ozon, ısıl ve yağ dayanımı iyidir. PVC için kauçukleştirici olarakta kullanılır. Klorlanmış polietilen malzemeler genelde elektrik kablo yalıtımlarında, şişme botlarda ve genelde kaplamalarda kullanılmaktadır (Şekil 1.27). Polietilenin gelişigüzel klorlanması ile moleküler yapıya Cl bağlanması (%24-43) ve yapıya çapraz bağlanma yapacak klor-kükürt grubunun (SO_2Cl) eklenmesiyle (%1-1,5) elde edilir (Yıldırım, 2019). Açık tonlarda bile hava şartlarına dayanımı çok iyidir. Ozon, ısı, kimyasal ve çözgenlere dayanımı iyi olmasının yanında;

- Gaz geçirgenliği düşük
- Elektrik özelliği iyidir
- Her türlü malzemeye yapışma eğilimi vardır
- Petro dayanımı düşük
- Suya dayanıklı iyidir.

a) kablo ve elektrik teli mantosu b) çeşitli yapı malzemesi ve c) branda olarak kullanımı vardır.



Şekil 1.26 : Klorlanmış polietilen (CPE ve CM) polimer yapısı.

a) b) c)



Şekil 1.27 : Klorlanmış Polietilen (CPE ve CM) malzemesinden üretilen malzemeler, (Url-5).

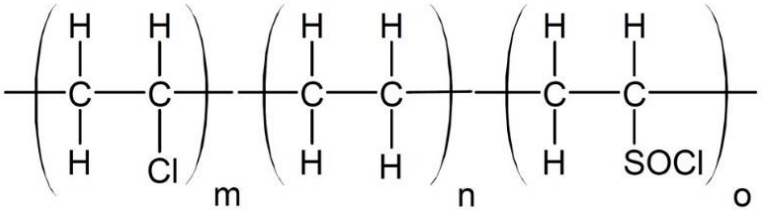
1.1.4.9 Klorlanmış ve kükürtlenmiş polietilen (CSPE)

Polietilenin gelişigüzel klorlanması ile moleküler yapıya Cl bağlanması (%24-43) ve yapıya çapraz bağlanma yapacak klor-kükürt grubunun (SO_2Cl) eklenmesiyle (%1-1,5) elde edilir. Klorlanmış ve kükürtlenmiş polietilen malzeme Şekil 1.28' deki gibidir. Açık tonlarda bile hava şartlarına dayanımı çok iyidi, ozon, ısı, kimyasal ve çözgenlere dayanımı iyidir.



Şekil 1.28 : Klorlanmış ve kükürtlenmiş polietilen (CSPE).

Şekil 1.29' da polimer yapısı gösterilmektedir. Gaz geçirgenliği düşük, elektrik özelliği, petro dayanımı düşük ve suya karşı dayanıklıdır, her türlü malzemeye yapışma eğilimi vardır, a) tank astarı, b) branda, ve çeşitli yer döşemelerinde yapı malzemesi olarak kullanımı vardır (Şekil 1.30).



Şekil 1.29 : Klorlanmış ve kükürtlenmiş polietilen (CSPE) yapısı.

a) b) c)



Şekil 1.30 : Klorlanmış ve kükürtlenmiş polietilen (CSPE) malzemesinden üretilen malzemeler, (Url-5)

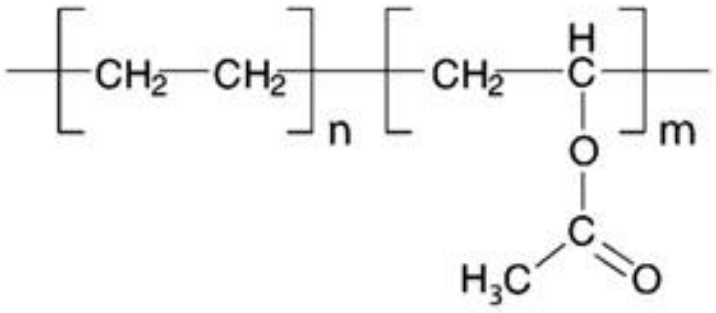
1.1.4.10 Etilen vinil asetat kopolimeri (EVA)

Etilen vinil asetat ham malzemesi Şekil 1.31' deki gösterilmektedir. Etilen ile vinil asetatın rastgele kopolimerizasyonu ile amorf yapılı ürün elde edilir %40-45 arasında vinil asetat içeren bu yapı elastomerik hale gelir. Şekil 1.32' de polimer yapısı gösterilmektedir.



Şekil 1.31 : Etilen Vinil Asetat kopolimeri (EVA).

Organik peroksit ile vulkanize (çapraz bağlanma) oluşarak kauçuk ürün elde edilir. a) kaplama , b) branda ve birçok poşet üretimde kullanılmaktadır (Şekil 1.33). Ozon, hava şartları ve ısı dayanımı oldukça iyidir (Yıldırım, 2019).



Şekil 1.32 : Etilen Vinil Asetat kopolimeri (EVA) polimer yapısı.

a) b)





Şekil 1.33 : Etilen Vinil Asetat Kopolimeri (EVA) malzemesinden üretilen malzemeler, (Url-2).

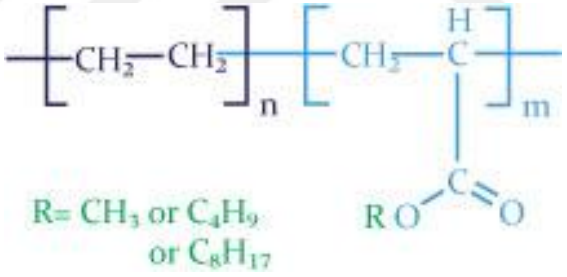
1.1.4.11 Etilen akrilat kopolimeri (EAR)

Etilen akrilat kopolimeri Şekil 1.34' deki şeffah beyaz ham kauçuk malzemesinden oluşmaktadır.



Şekil 1.34 : Etilen Akrilat kopolimeri (EAR).

Etilen ile metilakrilatın kopolimeridir. Şekil 1.35' deki etilen akrilat kauçuk malzemesinin polimer yapısında yan grup olarak karboksilik (COOH) asit bulunur. Butil kauçuğundan daya iyi enerji absorblar. Ozon ve hava şartları dayanımı iyidir. Düşük sıcaklık dayanımı iyidir. Dinamik dayanımı iyidir. a) Conta ve b) plartik boru ve benzeri bir çok ana ve yan üründe bulunmaktadır (Şekil 1.36). Yüksek sıcaklık dayanımı iyidir (Yıldırım, 2019).



Şekil 1.35 : Etilen Akrilat kopolimeri (EAR) polimer yapısı.

a) b)





Şekil 1.36 : Etilen Akrilat kopolimeri (EAR) malzemesinden üretilen malzemeler, (Url-3).

1.1.4.12 Flor elastomerler (FKM) ve Türleri P(VDF-CTFE) , P(VDF-HFP), PTFE-PFA), P(VDF-HFP-TFE)



Şekil 1.37 : Flor elastomer.

Flor elastomerin malzemesi Şekil 1.37' de gösterildiği gibidir. Flor polimerinin kristalizasyonunu engelleyecek şekilde zincir yapısının rast gele kopolimerize edilmesi ve söz konusu yapının çapraz bağlama mekanizması ile kauçuğa dönüştürülmesi ile elde edildiği gibi, bir üçüncü monomer katarakta rastgele 3'lü polimerizasyon ile de elde edilir. Florhidrokarbon elastomeri olarak ta bilinir, flor oranına göre özelliği değişir. Flor elastomerleri şu monomerleri içerebilir;

- Viniliden florür (VDF)
- Klorotrifloretilen (CTFE)
- Hegzaflorpropilen (HFP)
- Tetraflor etilen (TFE)
- Perfloralkoxi (PFA)
- Perflorvinilmetileter (PFVME)
- Perflorbutilakrilat(PFBA)
- Hegzafloropropilen oksit(HFPO)

En önemli flor elastomer kopolimerleri;

- P(VDF-CTFE), PTFE-PFA)
- P(VDF-HFP), P(VDF-HFP-TFE)

Pahalıdır, bir takım özelliğinden dolayı tercih edilir. Yağlara, çözgenlere, özellikle klorlu çözgenlere ve kimyasallara dayanımı çok çok iyidir, yüksek sıcaklığa dayanır, hava şartları ve ozon dayanımı çok iyidir, gaz geçirgenliği çok düşüktür, düşük sıcaklık elastomeri sayılmaz, mekanik özellikleri orta seviyededir, uzay, kimya sanayi, petrol ve otomobil alanında kullanılır.

Mekanik sızdırmazlık, paketleme, O ring, conta, diyafram, konektör, genleşme bağlantısı, hortum astarı, araba bagaj örtüsü, kablo ve tel izolasyonu olarak kullanımı vardır. Yapıda F, C, H olduğundan ve «O» nadiren bulunduğundan flor elastomerleri florohidrokarbon elastomeri ismi verilmiştir (Yıldırım K. 2019). Diğer 2 çeşit ise florlanmış elastomer olarak adlandırılır, bunlar;

- Florosilikon elastomerleri (FSIE): düşük sıcaklıkta esnekliği iyidir
- Florlanmış poliorganofosfazen elastomeri (FPZE): düşük sıcaklıkta esnekliği iyi olmasının yanında yağ ve petrol dayanımı da iyi
- Viton ve Dyneon ticari ismidir.

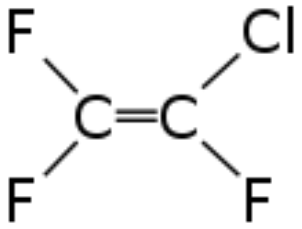
Flor kauçuk malzemesi'nin kimyasal yapıları Şekil 1.38, 1.39, 1.40, 1.41' de gösterildiği gibi yüksek bir molekül oluşturmak için flor atomlarıyla tamamen yer değiştirmiş polietilenin hidrojen atomlarına sahiptir. Sık kullanılan bazı flor kauçuğu polimerlerin kimyasal yapısı gösterilmektedir.

a) Viniliden Florür (VDF), b) Klorotrifloretilen (CTFE), c) Hegzaflorpropilen (HFP), d) Tetraflor etilen (TFE).



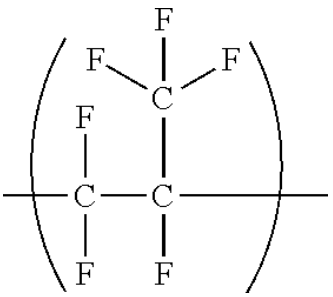
Şekil 1.38 : a) Viniliden Florür (VDF).

- Viniliden malzemesinin camsı geşiç sıcaklığı (Tg): -35 ^{o}C (-40/-30)' dir.



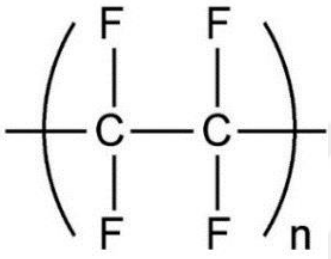
Şekil 1.39 : b) Trifloretilen polimer yapısı (PCTFE).

- Trifloretilen malzemesinin camsı geçiş sıcaklığı (T_g): 40 ^{0}C (20/60)' dir.



Şekil 1.40 : c) Hegzafloropropilen polimer yapısı (PHFP).

- Hegzafloropropilen mazlemesinin camsı geçiş sıcaklığı (T_g): 11 ^oC' dir.



Şekil 1.41 : d) Tetraflor etilen polimer yapısı (PTFE).

- Tetraflor etilen malzemesinin camsı geçiş sıcaklığı (T_g): -30 ^0C (-150/-112)' dir.



Şekil 1.42 : Flor kauçuk malzemesinden elde edilen bazı ürünler, (Altın, 2015).

1.1.4.13 Silikon Kauçuk

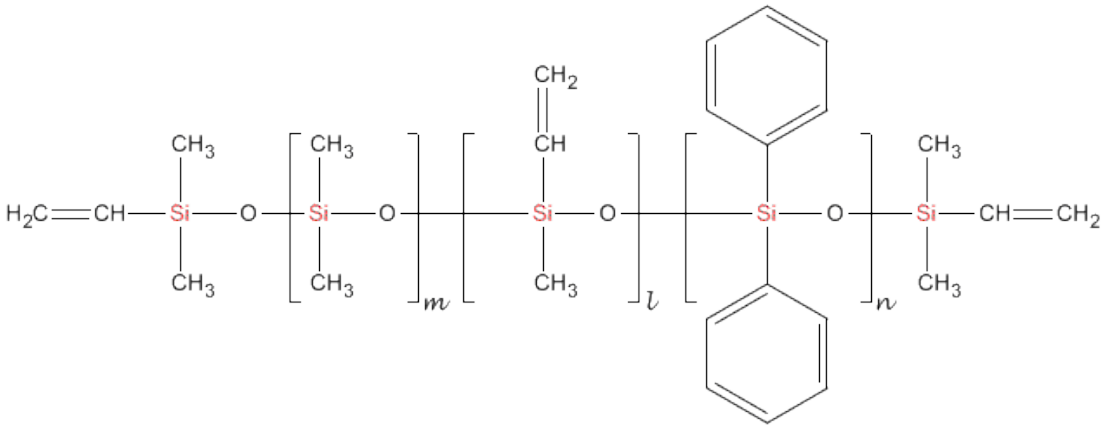
Zincir yapısı değişik kombinasyonda ve stabil «Si» ve «O» elementinden oluşan silisyuma farklı hidrokarbon yan grupların bağlandığı polimerik yapı olup, silikon polimerleri veya polisiloksan olarak anılan polimerik yapıdan oluşmaktadır. Şekil 1.43'deki ham silikon malzemesi Genelde hidrokarbon grubu olarak 2 adet metil (CH_3) grubu bağlanır ve adı polidimetilsiloksandır (PDMS).

Erime sıcaklığı altında kristalleşebilir, kristalleşmenin önlenmesi amacıyla yapıya %5-10 civarı fenil grubu katılır (fenilmetilsiloksan-PMS) veya difenilsiloksan (DPS) yapıya dönüştürülür, zincir yapısı çok esnek olduğundan tg'si çok düşüktür.



Şekil 1.43 : Silikon kauçuk.

Şekil 1.44' de silikon kauçuk malzemesine ait polimer yapısının zincir yapısında (%0,5) vinil yan grubu ilavesi ile yapı doymamış yapıya dönüşür ve çapraz bağlanma özelliği kazanır- vinilmetilsiloksan (VMS) ile Çözücülerlde şişmeyi önlemek için yapıya triflorpropil (TFP) katılır. Flormetilsiloksan (FMS) florosilikon polimeri olarak anılır. Lineer, çapraz bağlanmamış polisiloksanların PD-low 200-1000, PD-high 3000-10000 dir. Polisilikson çapraz bağlanma olmaksızın sıvı olarakta kullanılır. Çapraz bağlanmış polisiloksanlar katı durumda olup, tg-Tm arasında oda sıcaklığında elastomer formunda bulunur, yüksek çapraz bağlanma olmaksızın, vulkanizasyon vinil grubu veya reaktif sonlandırıcı (alkoksi, asetoksi) gruplar üzerinden yapılır, silikon polimerleri genelde elastomer olarak kullanılır.



Şekil 1.44 : Silikon polimerleri polimer yapısı.

-Erime sıcaklığı (T_m): -55 ^oC , Camsı geçiş sıcaklığı (T_g):-123 ^oC;

Silikon Elastomerler bir takım özellikleri ise;

- Diğer elastomerlerde olmayan bir çok özelliklere sahiptir

- Yırtılma dayanımı vasattır, ancak yapıya silika dolgu katılarak bu özellik iyileştirilmiştir
- Mekanik özellikleri sıcaklıktan etkilenmez (-90,250 ^{o}C arası)
- Yüzey özellikleri diğer kauçuklardan farklı olup, kaygan, yağlı ve kolay bırakandır
- Yüzey gerilim enerjisi düşüktür, Yapışmazdır
- Su itici özelliktedir
- Kür işleminden sonra diğer malzemelere çok iyi bir tutunma özelliği gösterir, (sızdırmazlık contası, astar bileşeni gibi)

Kimyasal olarak inertir, flor elastomerlerine göre hidrokarbon çözücülerden daha çok etkilenir. Yağ ve greslere dayanımı iyidir. UV ve hava şartlarına dayanımı çok iyidir. Nükleer endüstri için yüksek enerji radyasyonuna dayanımı iyidir. Alev alma dayanımı iyidir. Elektrik izolasyon özelliği çok iyi ve stabildir, yüksek ışık geçirgenliği ve düşük reflaktans özelliğine sahiptir. Bazı silikon çeşitleri biyolojik olarak inert olduğundan ve toksik olmadığından vücüda uyumludur ve implant olarak kullanılır. Elastomer olarak kullanılan siliksanlar; düşük kıvamlı- oda sıcaklığında kür olanlar (RTV), düşük kıvamlı- yüksek sıcaklığında kür olanlar (LIM,LSR), yüksek kıvamlı- yüksek sıcaklığında kür olanlar (HTV,HCV) ve sert reçinedir. RTV tipler düşük moleküler ağılıktaki polisiloksanlardır, çapraz bağlanma reaktif sonlandırıcılar üzerinden yapılır, tek bileşenli (tek paket) olanları havanın nemi ile çapraz bağlanma reaksiyonu verirken, çift bileşenli (2 paket) olanlar katalist ile çapraz bağlanma reaksiyonu verir, bu nedenle çift bileşenlerde 2 bileşenin karıştırılması gerekir, reaksiyon ekzotermiktir. Tek bileşenler kaplama gibi ince tabakalarda kullanılırken, çift bileşenler kalın parçaların üretiminde kullanılır. Sıvı silikon reçine (LSR) düşük moleküler ağılıktaki polisiloksanlardır, çapraz bağlanma reaksiyonu yüksek sıcaklıkta (150^{o}C-10-30s) olur, söz konusu karışım oda sıcaklığında stabildir, sıvı enjeksiyon sistemine (LIM) uygundur, sıvı olduğundan küçük ve kompleks parçaların imalatı yapılır. Sıcaklıkla kür olan elastomerler (HCE) olan bu tip silikonlar yüksek moleküler ağırlığa sahip polisiloksanlar olup, yapısında doyamamış bağ bulunur, bu nedenle tipik kauçuk vulkanizasyonu gibi çapraz bağlanma reaksiyonu oluşacağından peroksit eşliğinde yüksek sıcaklıkta vulkanize

(HTV) olur ve çok sık çapraz bağlanma özelliğine sahip polisiloksanlardan rijit malzeme elde edilir, bu tip silikonlar solvent içinde stabildir solvent uçtuğundan çapraz bağlanma başlar, bu nedenle vernik, boya, kaplama, parlatma ve laminatlar için matriks olarak kullanılır. Solventin uçması için yüksek sıcaklık uygulanabilir. Silikon-epoksi sistemleri de bu sınıftadır, elektrik devrelerinin kapsülasyonunda kullanılır- özellikle uçakların elektrik devrelerinde. Çok farklı esneklikte silikon elastomerler üretilebilir, silikon polimerlerin ekseriyeti elastomer olarak kullanılır. Yüksek voltaj, yüksek ve düşük sıcaklık elektrik uygulamalarında (güç kablosu, yüksek voltaj kablosu izolasyonunda, yalıtım pabuçları, ateşleme kablosu, buji yalıtım pabucu) yalıtım malzemesi olarak kullanılır, yarı iletkenler de silikon ile kapsüle edilir. Mekanik uygulamalarda yüksek ve düşük sıcaklıkta esnek olması ve kimyasallara dayanımı istenir, bu nednele O ring, conta, sızdırmazlık, diyafram, hareketli diyafram (flapper valve), koruyucu bot ve körükleri ve baskı silindiri olarak kullanılır. Poliüretan, poliester ve epoksi dökümler için kalıp yapılır. Şok ve titreşim sönümleme amacıyla da kullanılır, bu amaca yönelik çapraz bağlanma olmamış yüksek moleküler ağırlıklı PDMS silikoksanların dolgu ve kauçuk eşleştiricilerle modifiye edilmesiyle tam viskoz veya yüksek elastik bir yapının (oyun hamuru) elde edilmesi sağlanır, bu durum hız, sıcaklık ve kuvvetle ayarlanır. Biyolojik inertlikten dolayı biyomedikal uygulamalarında kullanılır, Bunlar; protezler, yapay organ olarak kullanılan membranlar, yapay böbrek-dializ, diaminoalkil polisiliksonlar (DAAPS) su itici apre olarak kullanılır. Sert silikonlar bazı kauçuklerin (akrilik, polikarbonat gibi) yüzeyinin kaplanmasında kullanılır kür olduktan sonra çizilme, aşınma ve eskime dayanımları iyileşir, hava şartlarına dayanımı ve çevresel gerilme-çatlama (ESC) özelliği iyileştirir. Silikon kauçuk yoğunluklar Şekil 1.45’ de silikon kauçuk malzemesinden elden nihai ürünler; a) çıtalar, b) sızdırmazlık contalar ve koruyucu deniz gözlüklerinde kullanılır (Yıldırım, 2019).

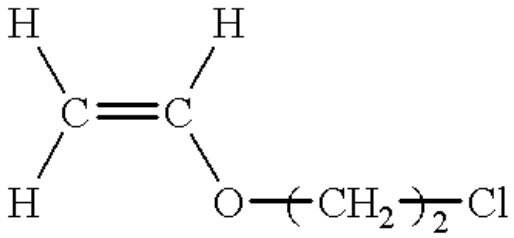
a)  b)  c) 

Şekil 1.45 : Silikon kauçuk malzemesinden üretilen malzemeler.

1.1.4.14 Akrilik kauçuğu (AR)

Akrilik (AR) veya akrilat (ACM) kauçuğu olarak bilinen malzeme Şekil 1.46' da gösterilmektedir.

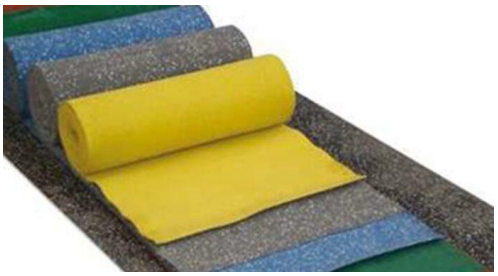




Şekil 1.46 : Akrilik kauçuğu (AR) ve polimer yapısı.

Polietilakrilat-PEA (%95) ve 2-kloroetilvinileter-CEVE (%5) kopolimerinden oluşur. Düşük sıcaklıkta kullanılmaz (tg'den dolayı) ,Polibutilakrilat olması durumunda kullanılır, Tg'si -45 ^{o}C dir. Yüksek sıcaklığa, yağlama yağlarına, özellikle kükürtlü yağlara, dayanımı iyi olduğundan bu alanda zemin döşeme, park ve bahçe dekarasyon zemin döşeme gibi yerlerde sıklıkla kullanılır (Şekil 1.47). Özellikle kükürtlü yağlar diğer kauçukları sertleştirir, alkali ve asitlere dayanımı kötüdür, Nitril kauçuğundan pahalıdır ve hızlı yanar (Yıldırım, 2019). Akrilik kauçuk malzemesi genelde a) koruyucu döşme ve b) zemin kaplamalarında kullanılır.

a)



b)

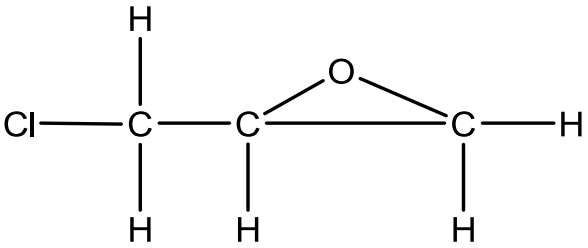


Şekil 1.47 : Akrilik kauçuğu (AR) malzemesinden üretilen malzemeler, (Url-5).

1.1.4.15 Epikloridin kauçuğu (ECHR)

ECHR veya CO olarak bilinen malzeme Şekil 1.48' de gösterildiği gibi ECH'nın polimerizasyonu ile elde edilir. Aleve dayanımı iyidir. Yapıdaki Cl den dolayı yağ ve petrole dayanımı iyidir,asit, alkali, ozon ve ısıl yaşlanmaya dayanımı iyidir.

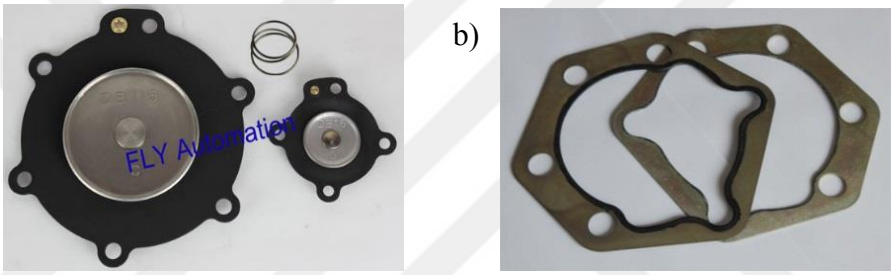




Şekil 1.48 : Epikloridin kauçuğu (ECHR) ve polimer yapısı.

Düşük sıcaklık uygulamalarına uygun değildir. Etilenoksit (EO) kopolimerizayonun düşük sıcaklık dayanımı iyidir, Şekil 1.49' da yer alan bazı malzemeler -40 ^{o}C a) sızdırmazlık, conta diyafram, ve b) izolasyon parçası gibi malzemelerde sıklıkla kullanılmaktadır. Kumaş kaplaması vardır, gaz geçirgenliği düşüktür, hydrin ticari ismi ile satılır, nitril kauçuğuna benzerdir (Yıldırım, 2019).

a) b)



Şekil 1.49 : Epikloridin kauçuk (ECHR) malzemesinden üretilen malzemeler,(Url-2).

1.2 Kauçuk Üretimi

Yıllar öncesine dayanan kauçuk üretimi ilk olarak doğal kauçuk hammaddesi olan kauçuk ağacın özü (lateks'in) toplanması ve toplanan lateksin pıhtı haline getirilmesi ile süreç başlatılmıştır. Pıhtılaşan lateks malzeme doğal şartlarda hiçbir ısıl işleme tabi tutulmadan kolayca şekil verilerek çeşitli yer ve alanlarda kullanılmaktaydı. Fakat artan kauçuk ihtiyacı ve pazar arayışları, sanayi devrimi ile beraber yükselmiş ve kauçuğun hammaddesinin işlendiği alanlar giderek artmıştır. I. Dünya Savaşı sonrasında artan sanayileşme ile doğal kauçuk malzemenin az olması ve talep yoğunluğunun fazla olması neticesinde yetersiz kalmıştır. Ayrıca kauçuk malzemelere istenilen şeklin daha kolay ve ekonomik olarak verilmesi isteği sentetik kauçuk üretim araştırmalarını da beraberinde getirmiştir. Kauçuk malzemesinin polar özellikte olması özelliğinden yararlanarak zaman içerisinde çeşitli sentetik kauçuk türleri oluşturulmaya başlanmıştır. Tüm dünyada yıllık 15 milyon tonun üzerinde kauçuk üretilmektedir; bunun kabaca yaklaşık üçte biri doğal kauçuktur. Kalanı ise

petrolden elde edilen kimyasal maddelerle yapıla yapay olan (sentetik) kauçuktur. Doğal kauçuk kauçuk ağacının (*Hevea brasiliensis*) kabuğundan akan sütümsü özsudan (lateks) elde edilir. Bu ağacın en iyi yetiştirildiği bölgeler ekvator bölgesiydi. Örnek vermek gerekirse, doğal kauçuk yetiştiren başlıca ülkeler; Brezilya, Nijerya, Liberya, Zaire, Güney Hindistan, Sri Lanka, Malezya, Endonezya, Tayland ve Filipinlerdir (Demirci,2011). Şekil 1.50' da gösterildiği gibi doğal kauçuk üretimi kauçuk ağaçları üzerinde açılan 'v' şeklindeki derin çiziklerden çıkarılan kauçuk öz suyunun toplanması ardından bu suyun koagüle olup pıhtı haline gelmesi sağlanmaktadır. Kauçuk ağacından toplanan suyun yaklaşık %40'ı kauçuktur. Toplanan kauçuğun pıhtılaşması işlemi için asetik asit veya formik asit kullanılmaktadır. Elde edilen doğal kauçuk çekme dayanımı az olan bir kauçuktur. Kauçuğun kopmaya karşı dayanıklı olması için kauçuk kükürt ile işlenerek dayanıklı hale getirilmektedir. Kauçuk malzemesinin bir takım mekanik özelliklerin geliştirilmesi yönünde, çekme kopma mukavemeti, ısıya dayanımı ve kimyasallara karşı direncinin arttırılması yönünde birçok çalışmanın yanı sıra, kauçuk malzemeler vulkanizasyon işleminden geçirilerek üretim safhaları değişiklik göstermiştir. Kauçuk ile ilgili daha geniş anlamda incelemek için teknik bilgilere göz atmak gerekir



Şekil 1.50 : Hevea brasiliensis ağacından doğal kauçuk eldesi,(Url-3).

Kauçuk ile ilgili daha geniş anlamda incelemek için teknik bilgilere göz atmak gerekir.

1.2.1 Kauçuk Üretimi ilgili Temel Kavramlar

Kauçuk olarak tanımladığımız elastomerler polimerlerin seyrek çapraz bağlanması ile oluşan ağ yapısı halidir. Polimerlerin elastomer olması için; yüksek molekür

ağırlığına, gelişi güzel zincir yapısına ve çapraz bağlanabilme özelliğine sahip olması gerekmektedir. Kauçuklar çapraz bağlanmamış fakat çapraz bağlanabilme özelliğine sahip olan yani vulkanize olabilen polimerik malzemelerdir (Savran, 2001). Kauçuk karışımı; istenilen özelliklere göre ayarlanmış, kauçuk ve diğer hammaddeler ile (karbon siyahı, yağ, aktivatörler) vulkanize edilebilen karışımlardır. Kauçuk hamur reçeteleri genel bir şekilde yumuşatıcılar, dolgu maddeleri, yaşlanmayı önleyiciler, proses kolaylaştırıcılar, hızlandırıcılar aktivatörler, pişiriciler (vulkanizasyon sistemi), boyalar, geciktiriciler (karbon siyahı), koku kimyasalları, şişiricilerden oluşmaktadır. Kauçuklar çapraz bağlanmamış ama çapraz bağlanabilme özelliğine sahip, yani vulkanize olabilen polimerlerdir. Yüksek sıcaklıkta ve deforme edici kuvvetlerin etkisi altında koyu sıvımsı akış özelliği gösterirler. Böylece uygun şartlarda şekillendirilebilirler. Lastik kavramı, yukarıda tarifi yapılan elastomer kavramı ile eş anlamlıdır. Çapraz bağlanabilme özelliği vulkanizasyon ile ifade edilmektedir. Vulkanizasyon terimi kauçuğun kimyasal yapı değişikliğine uğrayarak (çapraz bağlanma reaksiyonu) ve geri dönüşümsüz olarak elastik özelliklere sahip bir duruma gelmesi ve getirilmesi işidir. Vulkanizasyon öncesi yüksek kauçuk özellikler, vulkanizasyon sonrası yerini yüksek elastik özelliklere bırakır (Hertz, 1984). Elastomerleri birbirleriyle karıştırmak kauçuk endüstrisinde en iyi fiziksel özelliklerini sağlamak, prosesleri kolaylaştırmak, yaşlanmaya karşı dayanıklılığı arttırmak ve fiyatı düşürmek için uygulanmaktedır. 1840'lı yıllarda kauçuk çoğu kez kord bezi, pamuklu bez veya ipek ile birlikte sarılarak, top, su geçirmez elbise ve ayakkabı yapımında kullanılıyordu. Yazın sıcakta yumuşayan, kışın soğukta donarak sertleşen bu malzemeler, kullanım sırasında sorunlar yaratıyordu. Pişirilmeden kullanılan kauçuk, çok yapışkan, kopma mukavemeti düşük ve kirleten malzeme görünümündeydi. İlk defa Amerika'da Charles Goodyear, kauçuğun kükürt ile karıştırılıp ısıtıldığında yapışkan olmayan, yüksek elastikiyeti ve iyi mekanik özellikleri olan bir malzeme haline dönüştüğünü keşfetti (Savran, 2001). Kükürt ile Vulkanizasyonun ilk adımı: Kauçuk + Kükürt; birleşmesinden oluştu. Bu keşfin sonunda, dünyada büyük bir kauçuk eşya kullanımı başladı; fakat kauçuğun kükürtle pişirme sistemi çok yavaş olup uzun süreler alıyordu.

Araştırmalar, metal oksitlerin (çinko oksit) vulkanizasyonu belirgin bir biçimde hızlandırdığını sonucunu ortaya çıkardı ve karışımın geliştirilmesinde ikinci adım (Savran, 2001). Kauçuk + Kükürt + Çinko Oksit; birleşiminden oluştu. Daha sonra,

organik hızlandırıcılar (akseleratör) kullanılmaya başlandı. Bu maddeler, hem vulkanizasyonu hızlandırdı, hem de mekanik özelliklerin artmasını sağladılar. Organik hızlandırıcıların bulunuşu ile üçüncü bir tip karışım elde edilmiştir (Savran, H. 2001). Kauçuk + Kükürt + Çinko Oksit + Organik Hızlandırıcılar; bu şekilde hazırlanmış karışımın işlenmesi zor olmaktaydı. İşlenmeyi kolaylaştırmak için , mastikasyon işlemi gerekiyordu. Mastikasyon keşfi ile kauçuğa dolgu maddelerin daha kolay katılması sağlandı. Bu şekilde kauçuğun mukavemeti ve sertliği artırılmış oldu. Dolgu maddelerinin kauçuğa daha kolay katılmasını sağlamak ve sertliği düşürmek için bu kez yumuşatıcıların kauçuğa ilave edilmesi gerekliliği bulundu, bu çalışmalar neticesinde dördüncü evre (Savran, 2001). Kauçuk + Kükürt + Çinko Oksit + Organik Hızlandırıcılar + Dolgu Maddeleri + Yumuşatıcılardan oluştu; daha sonra bazı organik antioksidantların, kauçuğun yaşlanmasına engel olan özellikleri keşfetti.

Yine bu sıralarda tabii kauçuk içerisindeki hidrokarbon olmayan kısımlardaki yağ asitlerin, hızlandırıcıların etkinliğine yardımcı olduğu ortaya çıkarıldı. Stearik asidin ilk olarak tabii kauçuk, daha sonra sentetik kauçuklu karışımlara katılması pratik hale geldi. Vulkanizasyon kükürtle pişirme işlemi (Kükürt + Organik Hızlandırıcı + Çinko Oksit + Stearik Asit) yapılması en yaygın çapraz bağlanma sistemini oluşturdu.

Çizelge 1.1'de karışımdaki beşinci evre ve temel reçete sunulmuştur (Savran, 2001). Kauçuk + Kükürt + Çinko Oksit + Organik Hızlandırıcılar + Dolgu Maddeleri + Yumuşatıcılar + Antioksidantlar + Yağ Asitleri haline dönüştü.

Bu karışım genellikle % 50 civarında kauçuk içerir; genel kullanım aralığı,

Çizelge 1.1 : Kauçuk hazırlamada genel kullanım aralığı, (Savran, 2001).

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

Kauçuk hamurunda yer alan maddeler şu şekilde açıklanabilir;

1.2.2 Dolgu maddeleri

Kauçuklara, kuru toz halinde katılan çok küçün tane boyutlu maddeler, ya güçlendirici ya da dolgu maddeleri olarak tanımlanır. Bu maddeler kauçuğun kuvvetlendirilmesi, işlenebilme özelliklerin geliştirilmesi, ekonomik karışımlar oluşturması ve renklendirilebilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Güçlendirici türünde olanlar, kauçuğun fiziksel ve mekanik özelliklerinde, kuvvetlendirici etkiler yaparken, dolgu maddesi türünde olanlar genellikle formülasyonu ucuzlatmakta ve bazı proses işlemlerinde iyileştirici özellikler sağlanmaktadır. Örneğin; hiçbir dolgu maddesi içermeyen saf 'SBR' kauçuğun oluşan bir karışımın kopma mukavemeti değeri 25 – 30 kg/cm^2 olarak test edilmesine rağmen, belli bir oran ve özellikte karbon siyahı ile takviye edilmesi halinde bu değerin 200 kg /cm^2 ulaştığını görmekteyiz (Savran, 2001).

1.2.2.1 Dolgu maddelerinin Sınıflandırılması

Dolgu maddelerini, siyah ve beyaz dolgu maddeleri olarak iki sınıfa ayrımak mümkündür.

- Aktif dolgu maddeleri (Güçlendiriciler)
- Yarı aktif dolgu maddeleri (Kısmen Güçlendiriciler)
- İnaktif dolgu maddeleri (Güçlendirici Etkisi Olmayan) olarak üç kısma ayrılır.

Ayrıca kimyasal yapılarına, tabii ve sentetik olmalarına göre aşağıda gösterildiği gibi bir sınıflandırma yapmak münkündür.

A-Tabii Dolgu Maddeleri

- Kalsiyum karbonat (Kireçtaşı, Tebeşir, Mermer)
- Kalsiyum ve magnezyum silikat (Talk, Dolomit)
- Amorf silika
- Kil (Kaolin)
- Diatome toprağı
- Uçucu maddesi az bitümlü kömür.

B-Sentetik Çöktürmeyle Elde Edilen Dolgu Maddeleri;

- Kalsiyum karbonat
- Silis asidi
- Sodyum alüminyum silikat, Kalsiyum silikat
- Alüminyum trihidrat.

C-Gaz Fazda, Alevli İşlemlerle Elde Edilen Dolgu Maddeleri;

- Karbon siyahları,
- Silikalar,Çinko oksit,
- Magnezyum oksit,
- Alüminyum oksit.

D-Yüzey İşlem Görmüş Dolgu Maddeleri;

- Kalsiyum karbonatlar ve killer,
- Kalsine edilmiş killer ve silikalar.

Karbon siyahının kaullanılmaya başlanması ile birlikte çinko oksit ve mahnezyum oksit pahalı ve spesifik graviteleri yüksek olması nedeniyle, dolgu maddesi olarak önemlerini yitirmiştir.

1.2.2.2 Dolgu maddelerinin Tanımlanması

Kauçuklarda kullanılan dolgu maddelerini tanımlayan başlıca özellikler şunlardır.

- Spesifik gravite,
- Tanecik büyüklüğü,
- Yüzey alanı ve yapı özellikleri.

Spesifik gravite; Kauçuktan elde edilen mamülün son ağılrığının belirlenmesi bakımından önemlidir (Savran, H. 2001).

Tane büyüklüğü ve dağılımı; dolgu maddelerinin kauçuğu güçlendirmesi yönünde en önemli parametrelerden biridir.

Doldu maddelerinin tane büyüklüğü, nanometre cinsinden ifade edilmektedir. Dolgu maddelerin tane büyüklüğü 1-5000 nanometre arasında değişmektedir. Kauçuğu güçlendirme özelliğine sahip olanlar 1-100 nanometre arasında tane büyüklüğüne sahiptir. Karbon siyahı taneleri küçüldükçe birim hacimdeki yüzey artacağından, daha kolay ve daha fazla absorbe edileceğinden, renk koyulaşır bu nedenle küçük taneli karbon siyahları, daha koyu siyah renkte olurlar (Savran, 2001).

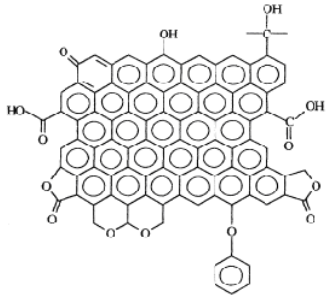
Yüzey alanı; dolgu maddelerinin kauçuğu güçlendirici özelliklerinden bir diğeri, yüzey alanıdır. Yüzey alanı, tanecik büyüklüğü ve gözenekliğin bir fonksiyonudur.Yüzey alanı, kaç gram dolgu maddesinin yüzeyinin bir metre kare olduğu ifadesidir (Savran, 2001). Yapı özelliği; dolgu maddelerini oluşturan taneciklerin birbirine eklenerek uzun zincirler halinde üç boyutlu kümeler oluşturması sonucunda dolgu maddesi bir yapı kazanmaktadır. Dolgu maddelerini, siyah dolgular ve beyaz dolgular şeklinde iki sınıfa ayırmak mümkündür.

Yaptıkları etkilere göre de üçe ayrılır:

- Aktif dolgu maddeleri (güçlendirici türde olanlar): karbon siyahı ve çöktürülmüş silikalar
- Yarı aktif dolgu maddeleri(kısmen güçlendirici türde olanlar): sodyum alüminyum silikat, kalsiyum silikat, kaolin, talk
- İnaktif dolgu maddeleri (güçlendirici etkisi olmayanlar): kalsiyum karbonat (tebeşir) (Savran, 2001).

1.2.2.3 Siyah dolgular

Kauçuk bileşimine karbon siyahı katılması ile kauçuğun güçlendirilmesi sanayide yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir (Ghosh, 1999). Karbon siyahları kuvvetlendirici olarak İngiltere'de Mote, Mathews ve diğer bilginler tarafından 1904 yılında keşfedilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Daha sonra 1910 yılında oto lastiği imalatına girmesiyle karbon siyahları lastiğin kullanım ömrünü uzatmıştır. Dünyada üretilen karbon siyahlarının %95'i kauçuk sektöründe tüketilmektedir. Kauçuk sektörü dışında boya maddesi, kauçuk, adsorban madde ve matbaa mürekkebi olarak kullanılmaktadır (Savran, 2001).



Şekil 1.51 : Karbon siyahının moleküler yapısı, (Edge, 1998).

Amorf bir karbon olan karbon siyahları yarı grafitik yapıya sahiptir. Karbon siyahı tanecikleri, zincir şeklinde birbirlerine bağlanarak, üzüm salkımı gibi yığınlar oluştururlar. Bu yığınlaşma ne kadar fazla olursa, yapı o derece yüksek olur. Şekil 1.51' de karbon siyahının yapısı gösterilmektedir. Karbon siyahları üretim şekillerine göre fırın siyahları, kanal siyahları ve termal siyahlar olarak isimlendirilir. Hidrokarbonların kısmi olarak yanması sonucu fırın siyahları elde edilir. Hava/hidrokarbon oranı, zaman, sıcaklık, fırın tipi ve içindeki akım gibi değişkenlerin kontrolü ile farklı tipte fırın siyahlarının üretimi yapılır. Sanayide yaygın olarak kullanılan fırın siyahları aşağıda verilmektedir

- SAF - Süper Aşınma Fırın Siyahı
- ISAF – Orta Süper Aşınma Fırın Siyahı
- HAF - Yüksek Aşınma Fırın Siyahı
- HMF - Yüksek Modül Fırın Siyahı
- FEF - Hızlı Ekstrüzyon Fırın Siyahı
- SRF - Yarı-takviye Fırın Siyahı
- GPF - Genel Maksat Fırın Siyahı
- CF - İletken Fırın Siyahı
- FF – İnce Fırın Siyahı

Karbon siyahı seçiminde, işlenebilirlik, istenilen özellikleri ve maliyet göz önünde bulundurulmalıdır (Edge ve diğ, 1998). Vulkanize olmuş kauçuktaki özellikler yapısında bulunan karbon siyahının tane büyüklüğüne, elastomer tipine ve karbon siyahı miktarına bağlıdır. İçerdiği karbon siyahının tane büyüklükleri küçüldükçe, yani yüzey alanları arttığında aşınma, yorulma ve kopma dayanımı artar. Bununla birlikte tane büyüklüğü artışıyla karışımların işlenebilirliği kolaylaşırken fiziksel özelliklerinde artış sağlamak için tanecik büyüklüğünün küçük olması gerekmektedir. Karbon siyahlarının kauçuk formülasyonlarında kullanımı geniş uygulama alanları kazandırır ve performans parametrelerini belirler. Karbon siyahının kauçuğa eklendiğindeki ana etkisi kauçuğu pekleştirmektir (Edge, 1998)

1.2.2.4 Beyaz dolgular

Kauçuk teknolojisinde kullanılan mineral dolgular veya siyah olmayan dolgu maddeleri, karışımdaki fiziksel veya mekanik özellikleri iyileştirmek ve maliyeti düşürmek için kullanılmaktadır. Bu özellikleri karbon siyahı ile birlikte karıştırarak

veya açık renkli ürünler için dolgu maddesinin tek başına kullanılması ile sağlanabileceği gibi, birlikte kullanılan bir kaç beyaz dolgu maddesiyle de yapılabilmektedir. Birçok çeşitte mineral dolgu tipleri vardır ve bunlar takviye edici ve inert (etkisiz, ucuzlatıcı) olmak üzere iki ana sınıfta toplanabilirler. Tane büyüklüğü küçük olan takviye edici dolgular ile daha yüksek sertlik ve kopma kuvveti gerilim değeri elde edilebilir. Tane büyüklüğü fazla olan ucuzlatıcı türdeki mineral dolgular (inert) daha küçük değerler gösterirler. Bu türler genellikle kötü derecede esneme, aşınma dayanımı ve yırtılma dayanımına sahiptirler. Fiziksel özelliklerini etkileyen diğer bir faktör dolgu malzemelerinin tipleri kadar karışımdaki dolgu malzemelerin miktarlarıdır. Mineral dolgu maddeleri ince taneli hidrat silika dışındakiler genellikle proses aşamasında karbon siyahlarından daha az açığa çıkarlar. Mineral dolgu maddeleri düşük gerilim ve kötü kalıcı deformasyona yol açarlar. Kauçuk sektöründe kullanılan başlıca mineral dolgu malzemeleri kalsiyum karbonat, talk, kil, silikalar, çinko oksit ve silikatlardır (Öztürk, 2008).

1.2.3 Yumuşatıcılar

Yumuşatıcılar, kauçuk sanayisinde, dolgu maddeleri ile birlikte, bir karışımın iskeletini oluşturur. Dolgu maddelerinden sonra en çok kullanılan malzemelerdir. Yumuşatıcı kavramını, esas itibariyle, işlem kolaylaştırıcı yönüyle ele almak gerekir. İşlem kolaylaştırma prosesin çeşitli kademelerinde karşımıza çıkmaktadır.

- Yumuşatıcılar, polimer ve dolgu maddelerini ıslatarak, karıştırma sırasında meydane gelen sürünmeleri azaltır.
- Karıştırma sırasında, karışımın vizkozitesini düşürerek, karıştıma enerjisini azaltır. Bu şekilde enerji tasarrufu sağlanmış olur.
- Dolgu maddelerinin ve kimyasalların karışım içerisinde kolayca dağılımını sağlayarak, homejen karışımlar oluşmasını sağlar.
- Karışımın akışkanlığını artırarak, işlenmesini kolaylaştırır.
- Karışımın akışkanlığını artırır.
- Düşük karıştırma ısıları sağlayarak, ön vulkanizasyon tehlikesini azaltır.
- Karışımın fiziksel özelliklerinde değişikler meydane getirir (sertlik, uzama, elastikiyet ve düşük sıcaklık özellikleri) sağlar (Savran, 2001).

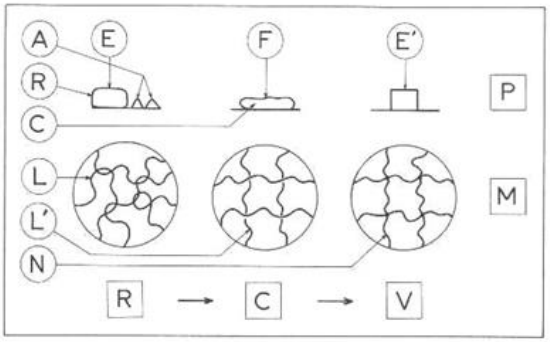
1.2.4 Yaşlanma önleyiciler

Tüm malzemelerde olduğu gibi kauçuk malzemeler de zaman aldıkça bozulmaya başlarlar. Yapılarındaki bu bozulma zincir yapısında, çapraz bağlarda ya da oksijen içerikli fonksiyonel gruplarda oksitlenme olarak meydana gelmektedir. Bu olaya yaşlanma olarak adlandırabiliriz.

Yaşlanma olayı kauçuğun kimyasal ve fiziksel yapısındaki değişimlere sebep olabilir. Aynı anda kauçuk ile vulkanize edilen kauçuklarda, kükürt zamanla kauçuğun sertleşmesine ve fiziksel görünümünün de bozulmasına sebep olur. Özellikle sentetik kauçuklarda yaşlanma, kırılma, sertleşme, renk bozulması gibi çeşitli durumlara yol açabilir. Güneşe maruz kalan kauçuk daha çabuk yaşlanma özelliği göstermektedir (Elastomer Derneği, 2001). Sanayide kullanılan yaşlanma önleyiciler arilaminler, fenoller ve fenolfosfitler olarak üç ana grupta toplanabilir. Yaşlanma geciktiriciler, kauçukta oluşma için gerekli olan kritik enerjiyi yükselterek zamanla meydana gelen çatlama, kısalma, sertleşme, renk atması gibi problemlerin oluşum hızını yavaşlatır. Aynı anda geciktiriciler ozona karşı daha etkili ve kauçuğun oksidasyonunu yavaşlatmaktadırlar (Oztürk, 2008).

1.2.5 Vulkanizasyon

Kauçuklar çapraz bağlanmamış; ama çapraz bağlanabilme özelliğine sahip yani vulkanize olabilen malzemelerdir. Yüksek sıcaklıklarda ve deforme edici kuvvetlerin etkisi altında koyu sıvımsı akışkan özellik gösterirler. Uygun şartlar sağlandığı süre içerisinde kolayca şekillendirirler. Çapraz bağlanabilme özelliği vulkanizasyonla açıklanabilir. Şekil 1.52’ de kauçuk malzemesinin vulkanizasyon sonrası, kauçuğun kimyasal yapı değişikliğine uğraması Şekil 1.53’ de (çapraz bağlanma reaksiyonu) ve geri dönüşümsüz olarak elastik özelliklere sahip bir duruma gelmesi ve getirilmesi işidir. Vulkanizasyon öncesi yüksek kauçuk özellikler, vulkanizasyon sonrası yerini yüksek elastik özelliklere bırakır (Savran, 2001).



Şekil 1.52 : P: Fiziksel durum, M: Moleküler konformasyon, R: Vulkanize olmamış kauçuk, C: Karışma sonrası, V: Vulkanizasyon sonrası, R: Ham kauçuk, A: Volkanizasyon katkısı, E: Semi elastik durum, F: Semi akıcı durum, C: Karışım, E: Full elastik durum, L-L: Polimerik zincir, molekül ağ, N: Molekül ağ yapısı.



Şekil 1.53 : Çapraz bağ oluşumu.

Vulkanize elastomerler kauçuğa bir çok katkı katılabilir.

Bu katkılar;

- Antioksidantlar
- Antiozonlar
- Kauçuğu yumuşatmak veya ucuzlatmak için yağ katkıları
- Kauçuğu sertleştirmek veya ucuzlatmak için dolgu maddeleri
- Kompozit yapı oluşturmak için takviye elemanları
- Başlatıcı ve hızlandırıcılar, kükürttün aktivitesini artırmak için kullanılır.

1.2.5.1 Çapraz bağlanabilmede vulkanizasyon şartların oluşabilmesi için

Vulkanize edilebilir bir kauçuk karışımı, Sıcaklık, Basınç, Zaman faktörlerine ihtiyaç vardır. Çapraz bağlanabilme derecesi çok önemlidir. Elastomerler az çapraz bağlanırken; termoset kauçukler fazla miktarda çapraz bağlanırlar. Doğal kauçukta bir karışımda kükürt miktarı artarsa, esneme azalır ve mamu, kırılgan termoset malzeme haline dönüşür. Kauçuk karışımı; İstenilen özelliklere göre ayarlanmış, kaukçuk ve diğer hammaddeler ile katkı maddelerinden oluşan, vulkanize edilebilen

bir karışımdır (Savran, 2001). Bir kauçuk karışımından beklenen özellikler şu şekilde sıralanabilir:

- Bitmiş mamülün çalışacağı ortama uygun özelliklerin yaratılması
- Karışımın kullanılacağı proses metot ve makinelere uygun olması
- Rekabet edilebilmesi için maliyet özellikleri

Kaukçuk karışımı, bitmiş üründen istenilen özelliklerin sağlanabilmesi için uygun kaukçuk (polimer) ve hammaddeler ile katkı maddelerinin seçilebilmesi ve birbiriyle karıştırılması işlemidir. Maksada uygun olarak seçilmiş ve birbiriyle oransal bir bütünlük sağlamış maddeler topluluğu reçete veya formül olarak adlandırılır. Kaukçuk teknolojisinde oranlar, hammadde olan polimer (kauçuk) ağırlıkça 100 birim kabul edildiği esasa dayanır (Savran, 2001).

Bir reçete (formül) şunlardan oluşur:

- Kauçuk
- Dolgu maddeleri
- Yumuşatıcılar
- Proses kolaylaştırıcılar
- Yaşlamayı önleyiciler
- Aktivatörler
- Hızlandırıcılar
- Pişiriciler
- Geciktiriciler
- Diğer katkı maddeleri (Boya, koku vericiler, şişiriciler)

Her kauçuk karışımı, yukarıdaki maddelerin tamamının kullanılmasını gerektirmez; ancak kaukçuk ile vulkanizasyon sistemini oluşturan maddelerin muhakkak bulunması gerekir. Kaukçuk teknolojisi, elastomer malzeme üretebilmek için uygulanması gereken bilgi, usul, beceri, metot ve teknolojilerin tamamıdır (Savran, 2001).

Çizelge 1,2' de gösterilen süreç işlemleri aşağıdaki gibidir. Kaukçuk teknolojisini üç safhada incelemek gerekir:

- Karışımın hazırlanması
- Ön şekillendirme ve hazırlık
- Vulkanizasyon

Çizelge 1.2: Kauçuk hazırlama işlemleri

Prosess	Makinalar
Karşım Hazırlama	Açık Karıştırıcılar (Valsler), Kapalı Karıştırıcılar
Ön Şekillendirme (Konfeksiyon)	Valsler, Ekstruderler, Kalenderler, Barwell
Vulkanizasyon	Presler (Kompresyon, Enjeksiyon), Otoklavlar, Sürekli Vulkanizasyon Sistemleri (LCM, UHV, Hava Fırınları)

Kauçuk karışım hazırlama işlemi; genellikle açık karıştırıcılar (valsler) veya kapalı karıştırıcılarda yapılır. Açık karıştırıcılar (valseler), değişik çap ve boylarda, yatay ve paralel olarak birbirlerine ters yönde dönen iki valsten meydane gelmiştir.

İki vals arasında friksiyon sözkonusudur. Arka vals daha hızlı döner. Gerktiğinde ısıtılabilir ve soğutulabilir. Kauçuk karıştırma işlemi, valsler arasında ezme işlmi ile sağlanır. Hassas şekilde tartılmış katkı maddeleri bu işlem sırasında katılır. İşlem bitince karışım, levha halinde alınılır. Kaplı karıştırıcılar, kapalı bir haznede, az farklı süratle ve ters istikametle dönen helisel kanatçıklı iki rotardan meydane gelir. Çabuk ve homejen karıştırma işlemi rotor kanatçıklarının oluşturduğu ezme işlemi ile olur. Açık ve kapalı karıştırıcılarda meydane gelen levha, son mamul haline getirilmeden önce, bir ön şekillendirme (konfeksiyon) işleminden geçer. Ön şekillendirme, açık karıştırıcılarda yapıldığı gibi, üç veta dört valsten oluşan kalenderler ile de yapılabilir. Diğer bir ön şekillendirme, (ekstruderler) ile yapılır. Ekstruderler ile kalıbın şekline uygun biçimde şekillendirme yapılır ve çıkışa konulan kesiciler ile uzunluk ve eğırlık ayarı sağlanır. Vulkanizasyon için ilk metot, kalıplama şeklinde olandır. Kalıplama işlemi, kompresyon, transfer ve direkte enjeksiyon olmak üzere üç şekilde yapılır. Kompresyon işleminde ön şekillendirilmiş karışım kompresyon kalıbının iki yarısına konulur, basınç ve ısı ile kalıbın şeklini alır. Transfer kalıplamasında, karışım kaplanacak boşluğun dışında bir hazeneye konur. Basınç uygulamasıyla karışım bir veya birkaç besleme ağzından akarak boşluğu doldurur. Direk enjeksiyon, işleminde karışım işlenerek yumuşatılır ve piston vasıtasıyla kalıba enjekte edilir. İkinci bir vulkanizasyon şekli, otoklavlarda yapılır. Ekstruzyonla şekillendirilmiş hortum ya da profiller yuvarlak tavalara sarılarak otoklavlara sürülür,

kapak kapatılır. Buhar basıncıyla mamul vulkanize edilir. Kalenderlenmiş levhalarda tamburlara sarılarak otoklavlarda pişirilebilmektedir.

Diğer bir vulkanizasyon metodu sürekli vulkanizasyon metodudur. Ekstruderden şekillendirilmiş biçimde çıkan kauçuk hamuru, bu yolla vulkanize edilir. Kesintisiz vulkanizasyon sağlandığı için oldukça ekonomiktir (Savran, 2001).

Vulkanize elastomerler;

- Aktivatör olarak çinko oksitler kullanılır,
- Oksijen ve ozonların bozucu etkisini azaltmak için koruyucular kullanılır, Bunlar;
- Fenil beta naftilamin (PBNA),
- Alkil para fenil diamin (APPD)
- En çok kullanılan dolgu karbon siyahıdır,
- Pastel tonlu ürünlerde dolgu olarak silika kullanılır
- Kalsiyum karbonat, kil ve kaolinde fiyatı ucuzlatmak için kullanılan dolgulardır.

Kauçuğun rijitliğini düşürmek, maliyeti azaltmak ve işlenebilirliğini iyileştirmek için birçok parafin, wax mineral ve diğer yağlar gibi sıvı katkıda kullanılır, Bunlar; kauçukleştirici, yağlama ajanı, yağ, peptizer, kauçuklaştırıcı olarak adlandırılır.

Örnek: Tipik bir araba lastik kompozisyonu şöyledir; Doğal kauçuk-100 birim, Kükürt-2.5, Sulfenamid-0.5, MBTS-0.1, Sterik asit-3, Çinkooksit-3, PNBA-2, Karbon siyahı - 45 ve Mineral Yağ-3 şeklinde oluşmaktadır.

Vulkanizasyon, uzun bir miktar yer değiştirme enerjisine sahip moleküllerin, çapraz bağlarla birbirine bağlanıp meydana gelen ağ örgüsü sayesinde yer değiştirmeyen bir yapının elde edilmesidir. Vulkanizasyon bir çapraz bağlanma işlemidir.

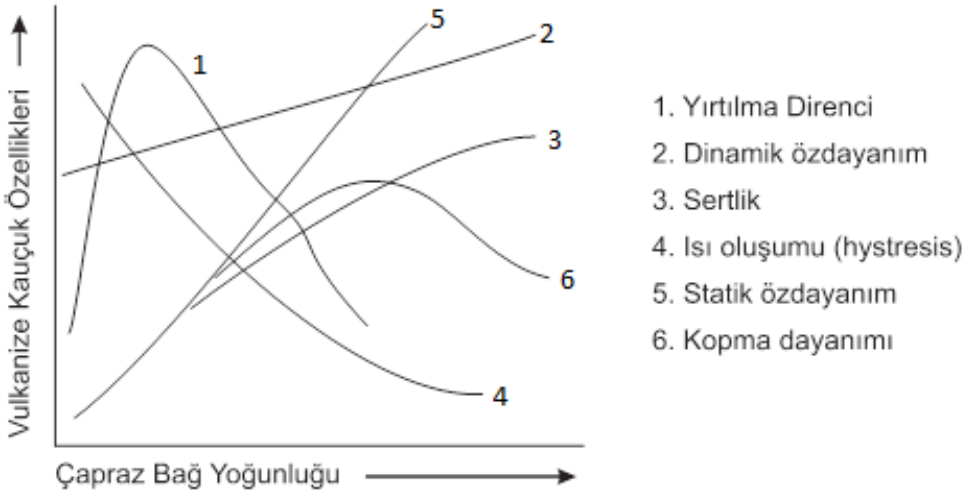
Polimerin, karbon atomları arasındaki çapraz bağ köprüleri, vulkanizasyonda kükürt ile sağlanmaktadır. Vulkanizasyon için iki çeşit kükürt kullanılır: normal kükürt ve çözünmeyen kükürttür (Savran, 2001).

Normal kükürt sekizli halka yapısındaki kükürttür. Sıcaklık arttıkça çözünürlüğü arttırdığı için bazen depolanma esnasında ön vulkanizasyona sebep olabilir. Yapı içinde serbest dolaşım olanağına sahip olduğu için zamanla karışımdaki homojen dağılımı bozulabilir.

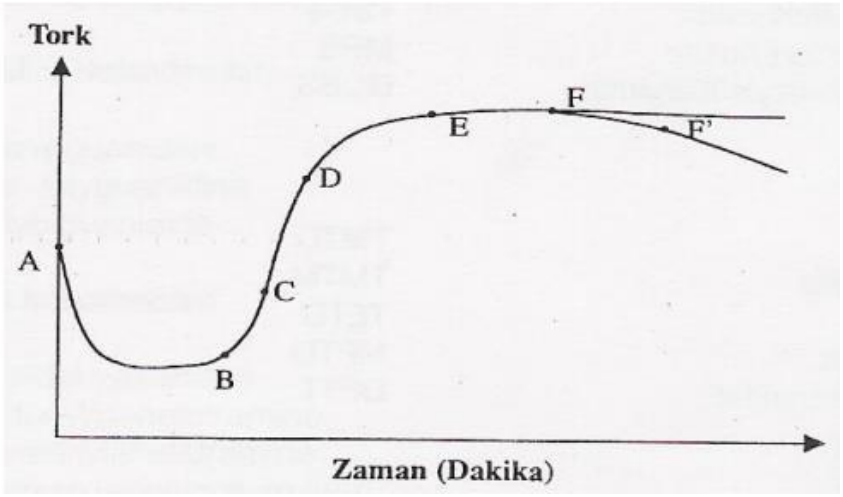
Çözünmez kükürt ise amorf yapıda polimer zincirlerinden oluşur. Bekleme esnasında çözünmediği için depolama esnasında ön vulkanizasyon sorunu ile karşılaşılmaz ve homojen bir dağılım sağlanabilir.

Şekil 1.54‘ de kauçuk malzemesine uygulanan vulkanizasyon işlem sonrası malzeme yapısındaki değişiklik ayrıca uygulan koşul ve yöntemler neticesinde Şekil 1.55’ de kauçuk malzemesinin vulkanizasyon eğrisi gösterilmektedir.

Kauçuğun ve katkı maddelerinin tipi ve miktarlarının da lastiğin çapraz bağ yoğunluğu üzerinde etkili olduğu bilinmektedir (Savran, 2001).



Şekil 1.54 : Çapraz bağ yoğunluğu ile değişen fiziksel özellikler.



Şekil 1.55 : Vulkanizasyon eğrisi.

AB: Akma zamanıdır, hamur kauçuktir, yumuşar ve kalıba akar (kauçuk kauçuk formdadır, yumuşayarak ve kalıbın içine akar)

BC: Yanma zamanı, kükürt halkası açılarak polimeri etkilemeye başlamıştır.
CD: Yetersiz vulkanizasyondur, Çapraz bağlanmaların başladığı zaman, kükürt halkası açılıp yeni bağlar kuruyor.
DE: Optimum vulkanizasyon, vulkanizasyon için en uygun zaman
EF: Sertleşir, hem kükürt bağları kısalır hem de esnekliği azalır.
EF' : Karbonlar arası bağlar bozunarak açılır ve mekanik nitelikler düşer

Pişirme işlemi olarak bilinen vulkanizasyon işlemi ile kauçuğun kopma, çekme mukavemeti yükselterek kullanılabilirliği kolaylaştırılır. Bu eğrinin en önemli parçası CD parçasıdır. CD parçasının eğimi, bize vulkanizasyonun Hızını verir. Eğim ne kadar disk ise, vulkanizasyon o kadar hızlı olur. AB'nin uzzunluğu çalışma emniyetini ifade eder. Tercih edilen uzun alma zamanı ve dik CD eğrisidir (Savran, 2001).

1.2.5.2 Vulkanizasyon (pişirme) işlemi

Vulkanizasyon işlemi sırasında, uzun kauçuk malzeme zincirlerinin çapraz bağlanarak üç boyutlu elastik bir yapı oluşturması olayıdır. Bu işlem en çok kükürt yardımıyla bazen de peroksit gibi farklı bir kimyasalla da uygulanmaktadır. Çapraz bağlanma özelliği, vulkanizasyonu sağlayan maddenin aktivitesine, miktarına ve reaksiyon zamanına bağlı olarak gerçekleşir. Bu özellik ile çapraz bağlanma yoğunluğu ve vulkanizasyon derecesi olarak ifade edilmektedir. En sık kullanılan kükürt vulkanizasyonunda, diğer katkı maddelerinin, özellikle kullanılan hızlandırıcıların cins ve miktarına bağlı olarak, farklı çapraz bağlanma şekilleri oluşturulabilmektedir. Kükürt ile yapılan vulkanizasyon işlemi yüksek ısıda hidrojenin kükürt köprüsü oluşturmak üzere yer değiştirmesini kapsamaktadır (Oztürk, 2008). Vulkanizasyon işlemi ile kauçuk hamuru pişirilerek homojen dağılım sağlanabilmektedir. Vulkanizasyon sırasında ısınan kauçuğa şekil vermek de içerisinde bulunan katkı malzemeleri ile birlikte kolaylaşmıştır. Pişirme işlemi olarak bilinen vulkanizasyon işlemi sırasında kauçuğun kopma mukavemeti, çekme dayanımı arttırılarak kullanılabilirliği kolaylaştırılmıştır. İlaveten vulkanizasyon işlemi sırasında kauçuğa istenilen form verilir. Vulkanizasyon işlemi sırasında, kauçuk hamur reçetelerinde bulunan kimyasallar , aktivatörler ve diğer malzemelere bağlı olarak farklı sıcaklık ve sürelerde yapılabilir. Vulkanizasyon kauçuk karışımlarının fiziksel özelliklerini iyileştiren kimyasal bir prosestir ancak tüm bu

istenilen özellikler aynı zamanda maksimun seviyeye erişemez. Bu sebeple pişirici sistemi, sıcaklık ve zaman uygun şekilde seçilmelidir (Öztürk, 2008). Vulkanizasyonun işlem oluşumu için iki mekanizma önerilmiş ancak tam olarak hangi mekanizma üzerinden yürüdüğü tespit edilememiştir. Bu önerilen iki yol, iyonik reaksiyon ve serbest radikalık reaksiyonudur (Akıba ve Diğ. 1997). Kauçuk vulkanizasyon işlemi çeşitli şekillerde yapılabilir. Günümüzde en sık kullanılan vulkanizasyon işlem sırası;

- Pres vulkanizasyonu,
- Tuz ile yapılan vulkanizasyonlardır.
- Mikrodalga vulkanizasyonu ve
- Otoklavda vulkanizasyon'dır.

1.2.6 Hızlandırıcılar

Hızlandırıcılar, adından da anlaşılacağa gibi vulkanizasyon hızını artırarak mamul özelliklerine olumlu etkiler yapan maddeler olarak tanımlanır. Hegzametilen tetra amin (HMTA), Difenilguanidin (DPG), Mercaptobenzothiazol disülfit (MBTS), Tetrametilthiuram disülfit (TMTD), Çinko dietildithiocarbamate'dir. Organik hızlandırıcıların temel etkileri aşağıdaki gibidir;

- Kükürtle birlikte kullanıldığı zaman çağraz bağlanma reaksiyonunu hızlanmaktadır. Bu şekilde kısa ekonomik pişme zamanları oluşur. Ürünün yaşlanmaya karşı direnci artar. İki veya daha fazla hızlandırıcı bir arada kullanıldığı zaman bibirlerini kuvvetlendiren etkisi oluşur.
- Hızlandırıcı etkisi ile düşük kükürt kullanarak sağlanan vulkanizasyon işlemlerinde kauçuk ürünün ısı dayanımı, dinamik özellikleri ve yaşlanma özelliklerinde optimum iyileşmeler sağlanmaktadır (Savran, H. 2001).

1.2.7 Aktivatörler

Hızlandırıcıların aktivasyonunu gerçekleştiren maddelerdir. Başka bir deyişle vulkanizasyon esnasında kauçuk ile kükürdün bağ kurmasını sağlayan maddelerdir. Etkinlikleri kauçuğun cinsine ve kullanım amacına bağlı olarak değişim

göstermektedir. Başlıca örnekleri; çinko oksit ve stearik asittir (Daniel, 1984).

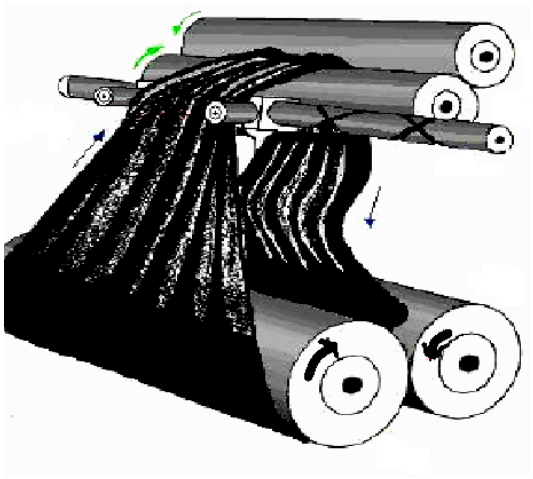
1.3 Kauçuk Hamuru Hazırlama

Kauçuk ve diğer katkı malzemelerinin karıştırılarak hamur haline getirilmesi işlemi iki şekilde yapılabilmektedir. Bunlardan birincisi açık mil karıştırıcılar ile, ikincisi ise kapalı mil (iç karıştırıcılar) ile sağlanmaktadır. Açık mil ile karıştırma tekniği , Kapalı mil ile karıştıma tekniğine göre daha eskidir. Mil, yatay ve birbirine paralel, dökme demirden hazırlanan iki silindirden oluşmakta, iki silindir birbirlerinden farklı hızla dönmektedir. Silindirler arası mesafe, öndeki silindirin hareket ettirilmesi ile gerçekleşmektedir. Silindirlerin soğutma işlemi silindir içerisindeki su kanalları ile gerçekleşmektedir.

Silindirler temel olarak beş farklı işlem yapmaktadır; Bunlar;

- Yumuşatma
- Karıştırma
- Soğutma
- Kauçukların cilalanması
- Ön ısıtma

Lastik hamurunu oluşturan bileşenler Şekil 1.62’ de görüldüğü gibi iki silindir arasına dökülür, silindirler döndükçe bileşenler karışır, silindirin arka kısmından çıkan bileşenler yeniden silindir içerisine sokularak istenilen hamur karışımı elde edilene kadar işlem tekrarlanır (Savran, 2001).



Şekil 1.56 : Kauçuk hamuru hazırlanmasında kullanılan açık mil, (Savran, 2001).

1.3.1 Kauçuk Hamurundan Mamül Üretimi

Hazırlanan kauçuk malzemeler, istenilen yumuşaklık, sertlik değerine gelinceye kadar silindirler yardımı ile homojen olarak karıştırma işlemi yapılmaktadır. Bu esnada kauçuğun ön ısıtma işlemi de gerçekleşmiş olacaktır. Kauçuk malzemeye istenilen özelliklerde kazandırdıktan sonra, kauçuk pişirme yani vulkanizasyon işlemlerinden geçirilerek kauçuk mamüller elde edilmektedir. İstenilen ürün ile ilgili yapılan pişirim esnasında kullanılan kalıplar yardımı ile kauçuklar kolayca şekillendirilir ve pişirilerek şekillerinin sabit kalması sağlanır. İstenilen şekiller elde edilerek kauçuk malzemeler, akaryakıt, otomobil lastikleri ve cam silecekleri, fren hortumları, radyatör, contalar ve hava hortumları, izolasyon elemanları, kapı ve cam profilleri, otoyol viyadüklerdeki elastomer yataklar, beyaz eşya sektöründeki körükler, içme suyu borularındaki sızdırmazlık contaları, ayakkabı tabanı üretimi yapılabilmektedir. İlaveten her sektör için vazgeçilmez olan kauçuk; elektrik, gıda, ve sağlık hizmetlerinde de yaygın olarak kullanılmaktadır (Savran, 2001). Kauçuk sektöründe araştırma geliştirme ve kalite bölümlerinde, kauçuk kalitesini belirlemek amacı ile en çok karşılaşılan testler şunlardır.

- Yoğunluk,
- Sertlik,
- Kopma – uzama,
- Yırtılma kalıcı deformasyon,
- Rheometre,
- Yaşlandırma, kül.

2. KAUÇUK KULLANIM ALANLARI VE ÜRETİM POTANSİYELLERİ

Türkiyedeki kauçuk sektörü, kimya ve imalat sanayimizin önemli sektörlerinden biri olup, dünyada toplam kauçuk ihracatından % 1,6 ithalatından da % 1,4 pay almaktadır. Ülkemiz kauçuk malzemesinde neredeyse tümüyle dışarıya bağlı olan ve örnek olarak başta otomatik sektörüne ihracatçı bir çok endüstri kanalı ile dolaylı olarak ihracat yapılarak ekonomimize yaklaşık yılda 6 milyar dolar girdisi sağlamaktadır. Yapılan araştırmalar neticesinde 2017 yılında yaklaşık olarak 35 milyon ton kauçuk imal edilmiş ve bunun % 42'si NR (Doğal Kauçuk'tur). Şimdiki zamanda doğal kauçuk malzemesinin ana kaynağı Asya ülkesinde yer almaktadır, 2019 üretiminin yaklaşık olarak %94' ü Asya'da yapılmıştır. Üretiminin meydana gelmesinde liderlik eden üç ülke vardır bunlar; Malezya, Tayland ve Endonezya'dır. 2020 yılında bu üç ülke toplamda dünya üretiminin %75'ni gerçekleştirmiştir. 2021 yılı itibariyle bu veriler geçerliliğini halen sürdürmektedir (PAGEV, 2020). Hammadde de hemen hemen tümüyle dışa bağımlı olan sektör başta otomotiv olmak üzere ihracatçı birçok sektör kanalı ile dolaylı ihracat da yapmakta olup direk ve dolaylı olarak ekonomiye yılda 4 milyar doların üzerinde döviz girdisi sağlamaktadır. Yapılan incelemer şunu göstermektedir ki 2005 yılında yaklaşık 21 milyon ton kauçuk imal edilmiştir ve bunun %42'si doğal kauçuktur. Günümüzde doğal kauçuğun ana kaynağı Asya'dır, 2005 üretiminin yaklaşık %94'ü Asya'da yapılmıştır. Üretimin oluşmasında liderlik eden üç ülke; Endonezya, Malezya ve Tayland'dır. 2005 yılında bu üç ülke toplamda dünya üretiminin %72'sini gerçekleştirmişlerdir. 2020 Yılı itibariyle bu veriler geçerliliğini halen sürdürmektedir. Kauçuğun günümüz dünyasında geniş alanlarda kullanılmaktadır. Endüstrinin çeşitli alanlarına, ev yaşantısından, yarı mamulden nihai ürüne kadar kadar çeşitlilik gösterir. 2020 yılında 9,46 milyon tonluk toplam kauçuk mamul üretimi içinde yaklaşık 3,8 milyon ton ile kauçuk ambalaj malzemelerinin başı çektiği, kauçuk inşaat malzemeleri üretiminin ise 2,1 milyon ton ile kauçuk ambalaj malzemelerini takip ettiği görülmektedir (PAGEV, 2020).

Kauçuk sektörü; doğal kauçuğun elde edilmesi ve çeşitli işlemlerden geçmesinden, sentetik kauçuğun üretilmesinden, bu malzemeler kullanılarak elde edilen ürünler, bu ürünlerin pazarlanarak satılması, dağıtımı, depolanması gibi geniş bir alanı kapsar. Kauçuk ürünler sektörü ağırlıklı olarak ara mal üreten bir sektör görünümündedir. Kauçuk ürünler başta otomotiv olmak üzere inşaat, havacılık, sağlık, madencilik, makine, giyim, ayakkabıcılık, büro eşyaları, mobilya, oyuncak ve benzeri çeşitli sektörlerde kullanılmaktadır. Boru, hortum, taşıma bantları, kayışlar, sızdırmazlık elemanları, hareketli mekanizmalarda titreşim sönümleyici takozlar, körükler gibi pek çok ürünün hammaddesini kauçuk oluşturmaktadır. En yaygın olarak ulaşım araçlarının lastik tekerleklerinde kullanılmasının yanı sıra ayakkabı tabanları, bağlantı parçaları, contalar vb. farklı pek çok alanda kauçuk ürünler kullanılmaktadır. Sektörün bir diğer özelliği ürünlerinin birçoğunun aynı zamanda yenileme pazarına yönelik olması nedeniyle nihai ürün niteliğini taşımasıdır.

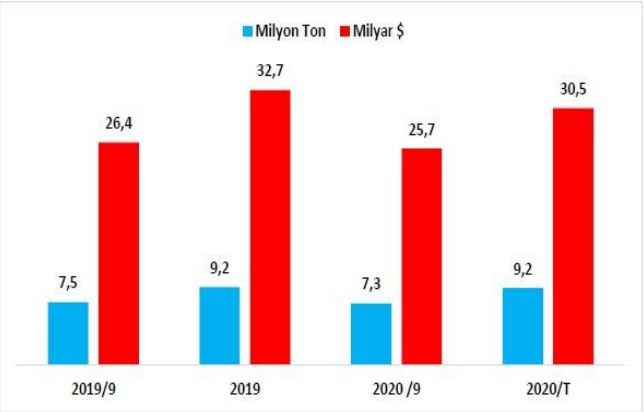
2.1 Kauçuk Mamuller Üretim

2020'nin Şubat ayında tespit edilen Korona Virüs salgınının mart ayından itibaren iç ve dış talepte oluşturduğu gerilemenin etkisi ile ham kauçuk malzemelerin, Çizelge 2.1 'de 2020 yılı 8 ayında 2019 yılının aynı dönemine kıyasla miktar bazında %3 ve değer bazında %2,7 gerileyerek 7,2 milyon ton ve 24,7 milyar dolar olarak gerçekleştiği görülmektedir. Çizelge 2.2.'de 2020 yılında üretimin 2019 yılına kıyasla miktar bazında %1,2 ve değer bazında %5,6 gerileyeceği ve 9,4 milyon ton ve 31,2 milyar dolar olarak gerçekleşeceği tahmin edilmektedir (PAGEV, 2020).

Çizelge 2.1 : Kauçuk mamul üretimi 9 aylık dönem kıyaslaması.

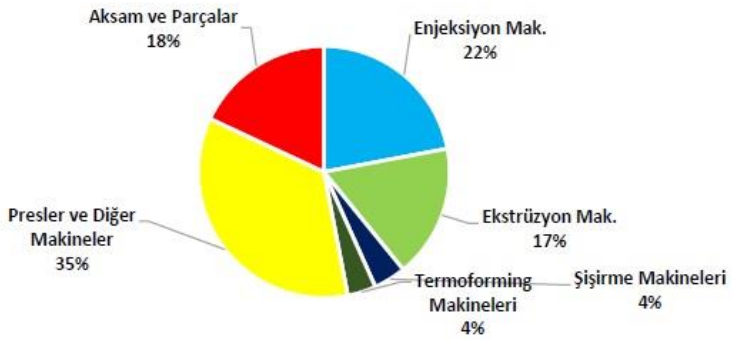
	2019/9	**2019**	**2020/9**	**2020/T**	**%Değişim 2020/2019 9(ay)**	**%Değişim 2020/2019 (T)**
Milyon Ton	7,5	9,2	7,3	9,2	-2,0	-0,9
Milyar $	26,4	32,7	25,7	30,5	-2,8	-6,6

Dünyada endüstriyel bazda üretilen kauçuk malzemelerin talebi ve buna bağlı tüketimin geçen yıllara bağlı olarak artmaya devam etmektedir. 2016 yılında 138,9 milyar dolar olan tüketim geçen 5 yılda 2021 yılı itibariyle 181,7 milyar dolara ulaşacağı öngörülmektedir.



Şekil 2.1 : Dünya kauçuk mamul üretimi verileri.

Dünya endüstriyel kauçuk ürünlerinin üretiminde ise Çin gibi gelişen ülkeler kapasite ve miktar olarak hızlı büyümekle birlikte gelişmiş ülkeler halen üretim, ürün teknolojisi ve yüksek katma değerli ürünleri ile liderliklerini sürdürmektedir. ABD, Almanya, Japonya, İngiltere, Fransa, İsveç bu alanda önemli üretici ülkelerdir. Bu ülkeler sanayide uluslararası nitelikte faaliyet gösteren firmalara sahiptir. Bu firmalar küresel ölçekte pazarlara yön vermektedir. Gelişen ülkelerde ise firmalar daha çok kapasite odaklı ve daha düşük katma değerli üretimde yer almaktadır. Endüstriyel kauçuk ürünleri üretiminde en büyük payı otomotiv, savunma, havacılık ve uzay sanayi gibi sanayiler için üretim yapılan mekanik kauçuk ürünler almaktadır. Yatırım malları ile dayanıklı tüketim mallarına yönelik ürünlerin üretimi ise ikinci sırada yer almaktadır. Şekil 2.2' de gösterilen kauçuk makina dağılımı, son dönemlerde daha iyi performans gösteren kauçuk ürünlerin üretimi de genişlemektedir. Ancak, sektörün makine teçhizat yatırımlarının 2020 yılında 2019 yılına kıyasla artacak olmasına rağmen, 2015 yılının gerisinde kalacağı tahmin edilmektedir. Çizelge 2.5' de kauçuk sektörüne yapılmış olan makine yatırım dağılım gösterilmektedir (PAGEV, 2020).



Şekil 2.2 : Ülkemizdeki kauçuk üretim makinası yatırımının dağılımı (2020/9).

2.2 Türkiye'de Kauçuk Sektörüne Genel Bakış

2.2.1 İthalat

Ham kauçuk malzemesinin ithalatı, 2020 yılı 9. ayında 2019 yılının eş dönemine kıyasla, Çizelge 2.2 'e bakıldığında miktar bazında %3,2 değer bazında da %7,1 artmış ve 427 bin ton ve 2 milyar 17 milyon dolara inmiştir. 2020 yılında ithalatın 2019 yılına kıyasla miktar bazında %1,8 ve değer bazında %4,8 artarak 570 bin ton ve 2,69 milyar dolar olarak gerçekleşeceği tahmin edilmektedir (PAGEV, 2020).

Çizelge 2.2 : Kauçuk mamul ithalatı, (PAGEV, 2020).

	2019/9	2019	2020/9	2020/T	%Değişim 2020/2019 9(ay)	%Değişim 2020/2019 (T)
1000 Ton	414	559	427	570	3,2	1,8
Milyar $	1,884	2,568	2,017	2,690	7,1	4,8

Türkiye kauçuk hammadde ihtiyacının tamamına yakınını ithalat ile karşılamaktadır.

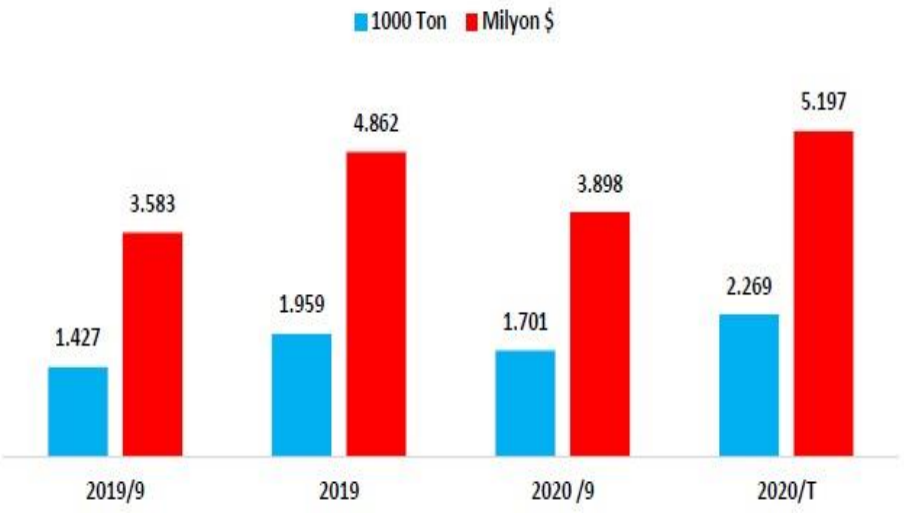
2.2.2 İhracat

Kauçuk mamul ihracatı, Çizelge 2.3 ve 2.4' de 2020 yılı Ocak - Eylül döneminde 2019 yılı eş dönemine kıyasla miktar bazında %19,2 değer bazında da %8,8 artarak 1 milyon 701 bin ton ve 3 milyar 898 milyon dolar olarak gerçekleşmiştir. 2020 yılında ihracatın 2019 yılınakıyasla miktar bazında %15,8 değer bazında da %6,9 artarak 2 milyon 269 bin ton ve 5 milyar 197 milyon dolar olarak gerçekleşeceği tahmin edilmektedir (PAGEV, 2020).

Çizelge 2.3 : Kauçuk mamul ihracatı 9 aylık dönem kıyaslaması, (PAGEV, 2020).

	2019/9	2019	2020/9	2020/T	%Değişim 2020/2019 9(ay)	%Değişim 2020/2019 (T)
1000 Ton	1,427	1,959	1,701	2,269	19,2	15,8
Milyar $	6,119	9,095	5,468	8,201	-10,7	-9,8

Şekil 2.3' de Türkiye'nin kauçuk ürünleri imalatı sanayinde ihracat pazarları üç ana gruptan oluşmaktadır. İlk grupta Avrupa Birliği ülkeleri yer almaktadır. İkinci grubu yakın ve komşu ülkeler oluşturmaktadır. Üçüncü grupta ise ABD ve Güney Afrika Cumhuriyeti gibi uzak pazarlar yer almaktadır.



Şekil 2.3 : Yıllara göre ülkemizdeki kauçuk mamul ihracatı verileri.

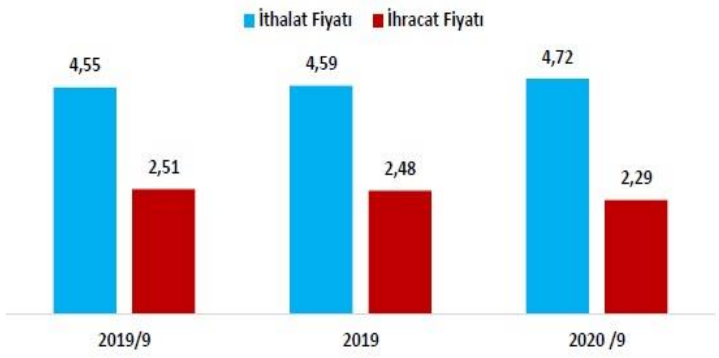
Avrupa Birliği içinde Almanya, İtalya, İspanya, Fransa, İngiltere, Hollanda ve Polonya önemli ihracat pazarlarıdır. Komşu ve yakın ülke pazarları içinde Mısır, Fas, İran, Bulgaristan ve Romanya gibi ülkeler yer almaktadır. Çizelge 2.4' de gösterilen ülkelerin dolar cinsinden toplam ihracat. Uzak pazarlar olarak ise ABD ve Güney Afrika Cumhuriyeti'ne ihracat yapılmaktadır.Alt ürün gruplarında Çin ve Tayland gibi Asya ülkelerine ihracatın başladığı görülmektedir.

Çizelge 2.4 : Kauçuk Ürünleri İhracat Pazarları (Dolar, 2020), (PAGEV, 2020).

Sıra	Ülke	İhracat
1	Almanya	422.788.684
2	İtalya	168.574.792
3	ABD	92.644.793
4	İspanya	86.320.902
5	Fransa	86.292.833
6	İngiltere	83.135.537
7	Hollanda	79.378.442
8	Polonya	78.316.340
9	Bulgaristan	78.102.228
10	Mısır	60.876.924
11	Romanya	56.851.081
12	Belçika	56.190.539
13	Fas	43.051.831
14	İran	40.962.061
15	Güney Afrika Cumhuriyeti	35.606.372

2.2.3 Kauçuğun Malzemelerin Dış Ticaret Fiyatları

Kauçuk mamullerde birim ithal fiyatları birim ihraç fiyatlarının daima üzerinde seyretmektedir.



Şekil 2.4 : Kauçuk mamuller ortalama dış ticaret fiyatları ($/ton), (PAGEV, 2020).

Şekil 2.4' de 2020 yılı Ocak - Eylül döneminde kauçuk mamullerde ortalama ithalat fiyatları 4,72 $/Kg, ortalama ihracat fiyatları da 2,29 $/Kg olarak gerçekleşmiş olup, 2019 yılının eş dönemine kıyasla ortalama ithalat fiyatı %3,8 artarken, ortalama ihracat fiyatı %8,8 gerilemiştir. Bu durum, sektörde ihracattaki katma değerin gerilemesine neden olmuştur (PAGEV, 2020).

2.2.3.1 Kauçuk dış ticaret istatistikleri

Kauçuk dış ticaret İhracat ve ithalat 2020 yılı istatistikleri Çizelge 2.5' de gösterilmektedir.

Çizelge 2.5: Kauçuk dış ticaret istatistikleri, (PAGEV, 2020).

2020	kg	İhracat $	$/kg	kg	İthalat $	birim fiyat $/kg	İhracat/İthalat farkı
Ocak	58.792.465	230.413.331	3,92	92.777.532	217.080.379	2,34	3.332.952
Şubat	61.102.931	229.155.706	3,75	94.874.681	215.548.097	2,27	13.607.609
Mart	56.231.690	215.283.520	3,83	108.453.618	257.966.555	2,38	-42.683.035
Nisan	30.851.982	112.199.227	3,64	113.414.137	166.469.489	1,47	-54.270.262
Mayıs	36.670.623	132.850.228	3,62	70.423.896	150.231.918	2,13	-17.381.690
Haziran	55.954.794	209.877.290	3,75	92.013.008	171.316.788	1,86	38.560.502
Temmuz	64.242.295	242.820.235	3,78	93.057.211	199.977.795	2,15	42.842.440
Ağustos	57.774.854	227.667.079	3,94	111.231.011	226.477.840	2,04	1.189.239
Eylül	69.422.556	274.960.338	3,96	101.125.661	260.175.673	2,57	14.784.665
Ekim	68.960.567	270.030.282	3,92	102.326.111	261.275.025	2,55	8.755.257
Kasım	63.191.568	243.022.526	3,85	123.160.796	264.214.684	2,15	-21.192.158
Aralık	65.092.016	261.006.262	4,01	127.110.698	294.558.899	2,32	-33.552.637
TOPLAM	688.288.341	2.649.286.024	3,85	1.229.968.360	2.685.293.142	2,18	-36.007.118

-İhracatın ithalatı karşılama oranı: % 98,66, ihracat miktarının (kg) ithalat miktarını karşılama oranı: % 55,96'dır.

Çizelge 2.6: Kauçuk Ocak- Aralık-2020 Türkiye geneli istatistikler, (PAGEV, 2020).

OCAK-ARALIK-2020 TÜRKİYE GENELİ $	İHRACAT	İTHALAT
	169.481.944.810 $	219.397.191.317 $

-Türkiye geneli -2020 ocak – aralık ihracatın ithalatı karşılama oranı: %77,25

Çizelge 2.7: Kauçuk Ocak 2020 istatistikleri, (PAGEV, 2020).

2020	kg	İhracat $	$/kg	kg	İthalat $	$/kg	İhracat/İthalat farkı
OCAK	58.792.465	230.413.331	3,92	92.777.532	217.080.379	2,34	13.332.952
TOPLAM	58.792.465	230.413.331	3,92	92.777.532	217.080.379	2,34	13.332.952

İhracatın ithalatı karşılama oranı: % 106,14 ihracat miktarının (kg) ithalat miktarını karşılama oranı: % 63,37'dir. Bu değerler toplamı Çizelge 2.6, 2.7, 2.8 ve 2.9' da sayısal değer ile açıklanmaktadır. Kauçuk dış ticaret İhracat ve ithalat 2021 yılı istatistikleri Çizelge 2.15' de gösterilmektedir.

Çizelge 2.8: Kauçuk Ocak 2021 istatistikleri, (PAGEV, 2021).

2021	kg	İhracat $	$/kg	kg	İthalat $	$/kg	İhracat/İthalat farkı
OCAK	57.331.031	239.918.164	4,18	113.964.559	244.797.934	2,15	-4.879.770
TOPLAM	57.331.031	239.918.164	4,18	113.964.559	244.797.934	2,15	-4.879.770

-İhracatın ithalatı karşılama oranı: % 98,01, ihracat miktarının (kg) ithalat miktarını karşılama oranı: % 50,31'dir. Bu değerler toplamı Çizelge 2.10, 2.11 ve 2.12' de gösterilmektedir.

-Türkiye geneli -2021 ocak ihracatın ithalatı karşılama oranı: % 83,22

Çizelge 2.9: Kauçuk Ocak 2021 Türkiye ihracat - ithalat oranı, (PAGEV, 2021).

Yıl	İhracat	Artış	Kg	Artış %	İthalat	Artış %	Kg	Artış %
2021-1	239.918	-	57.331	-	244.797.934	-	113.964	-
2020-1	230.413	(+) 4,13	58.792.4	(-) 2,46	217.080.379	(+)12,77	92.777	(+) 22,8

2.2.4 Kauçuğun Malzemelerin İç Pazar Tüketimi

Türkiye'de bulunan kauçuk malzemelerin tüketimi karşısında iç pazar büyüklüğün hesaplanması için gerekli olan ürünlerin tüketimi ile iç pazar büyüklüğünün hesaplanması için ihracat ve ithalat verileri kullanılmaktadır. Ülkemizde kauçuk malzemelerin neredeyse tamamına yakın ithat edilmesinden dolayı 2019 yılı kauçuk ğrğnler ihracatı 479 bin ton, ithalatı ise 328 bin ton olmuştur. Günümüzde ihracatın 579 bin ton olarak gerçekleşeceği öngörülmektedir. İthalatta gerileme beklenmektedir.Kauçuk hammadde iç pazar talebi, 2020 yılı Ocak - Eylül döneminde bir önceki yılın eş dönemine kıyasla miktar bazında %1,6, değer bazında da %10,7 gerilemiş ve 5,06 milyon ton ve 5,47 milyar dolar olarak gerçekleşmiştir. 2020 yılında kauçuk hammadde iç tüketiminin 2019 yılına kıyasla miktar bazında %8 artarak ve değer bazında da %9,8 gerileyerek yılsonunda 7,6 milyon ton ve 8,2 milyar dolar olarak gerçekleşeceği Çizelge 2.10' e göre tahmin edilmektedir (PAGEV, 2020).

Çizelge 2.10: Kauçuk mamullerde iç pazar tüketimi.

	2019/9	**2019**	**2020/9**	**2020/T**	**%Değişim (2020/2019) 9(ay)**	**%Değişim (2020/2019) (T)**
1000 Ton	5,148	7,034	5,064	7,595	-1,6	8,0
Milyar $	6,119	9,095	5,468	8,201	-10,7	-9,8

3. MATERYAL VE METOT

Bu araştırmada, nihayi ürün yerine ticari olarak üretilen kauçukların hammaddeleri kullanılmıştır. Nihayi ürün bir çok katkı içerdiğinden bu yöntem tercih edilmiştir. Çalışmada kullanılan kauçuk malzemeler Çizelge 3.1' de verilmiş olan kauçuk malzemelerin tamamı Aktaş Hava Süspansiyon Sistemleri San. ve Tic. A.Ş.'den temin edilmiştir

Çizelge 3.1 : Tez çalışmasında kullanılan kauçuk malzemeler.

Kauçuk Türü	**Ticari İsmi**	**Üretici Firma**
Doğal kauçuk	NR SMR20	(WURFBAIN NR) Wurfbain Nordmann
Polyisopren kauçuk (IR)	SVR 3L	
Polibutadien kauçuk (PBR)	BR CBR 1203	Europren Neocıs BR Versalis S.p.A.Piazza Boldrini
Polikloropren (CR) - neopren kauçuk	BAYPREN 210 M 39-47	ARLANXEO
Stren-butadien kauçuğu (SBR)	SBR 1502 %23.5 Stren, %76.5 Butadien	HIP-Petrohemija a.d. Pancevo
Akrilonitril-butadien kauçuğu (NBR)	NBR 3345 %35 Akrilonitril, %65Butadien	Industrias Negromex
Etilen-propilen kauçuğu (EPR)	Keltan – 4460 D %58 Etilen %42 Propilen	LANXESS Elastomers BV
Klorlanmış polietilen (CPE ve CM)	CM 3680 L	Hangzhou Keli Chemical Co., Ltd.
Klorlanmışve kükürtlenmiş polietilen (CSPE)	TOSO 530	HIND ELASTOMERS PVT. LTD
Etilen vinil asetat kopolimeri (EVA)	ML 50 %45 Vinil Asetat %55 Etilen	Versalis SpA Greenflex'
Etilenakrilat kopolimeri (EAR)	VAMAC 6	Scientific Polymer, Inc.
Flor elastomerler (FKM)	DAI-EL 8002 % 66 Flor % 34 Propilen	Daikin Chemicals
Silikon Polimerler	RBB-2100-60	Dow Türkiye Kimya Sanayi ve Ticaret Limited
Akrilik kauçuğu (AR)	AR212HR	Zeon Europe GmbH
Epikloridin kauçuğu (ECHR)	C2000L	

3.1 Metot

Çizelge 3.1'de adı geçen kauçuk malzemelerin karakterizasyonun belirlenmesinde termal analiz tekniklerinden olan Şekil 3.2'de DSC ve Şekil 3.3'de TGA analizlerinin kauçuk ürünlerin cinsinin belirlenmesinde kullanılmıştır. Tez çalışması kapsamında kullanılan kauçuklar nihayi bitmiş ürün olan malzmeler olmadığından karbon siyahı içermemektedir. Bu nedenle adı geçen kauçuk malzemelerin sonuçların kesinliği sebebiyle Şekil 3.1'de FTIR spectrum analiz cihazı kullanılmıştır. FTIR, ile moleküler yapı DSC ve TGA ile 'tg' sıcaklığı ve bozulma Kinetiği, Numune içindeki katkı miktarı ölçümü ile kauçuğun türü belirlenebilmektedir.

3.1.1 FT-IR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi) cihazı

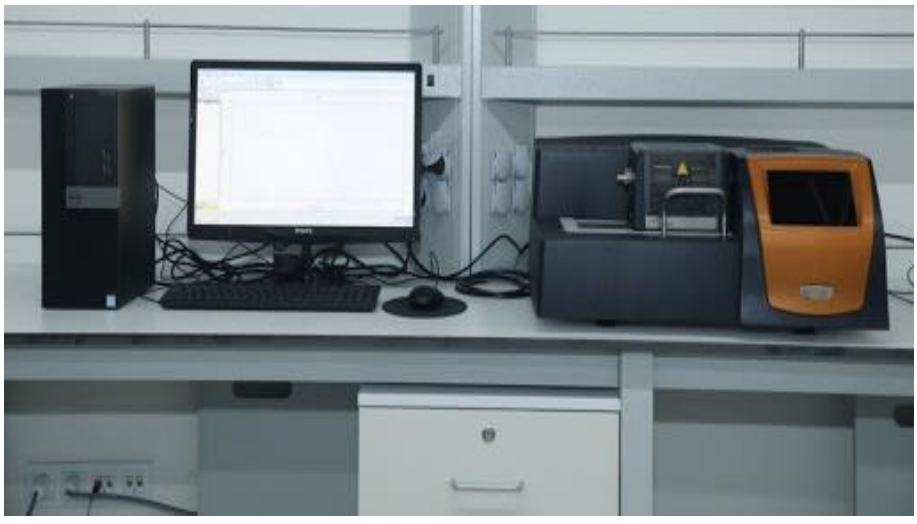
Şekil 3.1' deki resimde yer alan cihaz laboratuvar deneylerinde kullanmış olduğum 'FTIR' cihazının görünümüdür. Bu cihaz, ham mamül olan kaçuk malzemelerin moleküler yapısı FTIR cihazı (Thermo Nicolet, IS50) ile belirlenmiştir. Analizler 4000-500 cm^{-1} frekans aralığında 16 taramanın ortalaması alınarak 4 cm^{-1} çözünürlükte ki Smart Orbit Diamond model ATR ünitesi ile elde edilmiştir (Url-6).



Şekil 3.1 : Karakterizasyon çalışmalarında kullanılan FTIR cihazı, (Url-6).

3.1.2 TGA (Termogravimetrik Analiz) Cihazı

Termogravimetri, genel olarak malzemelerde sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak meydana gelen kütle kaybı ve/veya kazanımlarının belirlenmesinde kullanılır . Deney numunesi, sabit ısıtma hızında ısıtılır ve kütle değişimi sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülüp kaydedilir. Alternatif olarak, numunenin, uygun bir sabit sıcaklıkta, belli bir zaman aralığında kütle değişimi zamanın bir fonksiyonu şeklinde ölçülüp kaydedilir. Genel olarak, deney numunesinin kütlesinin değişmesine neden olan reaksiyonlar; bozunma veya yükseltgenme reaksiyonları veya bir bileşenin buharlaşmasıdır.Kütlenin zamana veya sıcaklığa karşı çizilen grafiği TG eğrisidir. Sıcaklığın fonksiyonu olarak malzemenin kütlesindeki değişim ve bu değişimin yayıldığı aralık malzemenin termal kararlılığının göstergesidir. TG verileri, aynı deney şartları altında elde edilen ölçümler kullanılmak kaydıyla, aynı monomerden elde edilmiş polimerler ailesinin bağıl termal kararlılıklarının değerlendirilmesinde ve polimer-polimer veya polimer-katkı maddesi etkileşimlerinin irdelenmesinde kullanılabilir. Şekil 3.2'deki resimde yer alan cihaz laboratuvar deneylerinde kullanmış olduğum bir diğer cihaz 'TGA'cihazının görünümüdür. Kauçuk malzemelerin ısıya karşı kütle kaybının belirlenmesinde termal karakterizasyonu (TGA-STA, TA 6000) kullanılarak 30-600 °C sıcaklık aralığında 20°C/dk ısıtma hızı ile azot gazı ortamında, 600-900 °C sıcaklık aralığında 20 °C/dk ısıtma hızı ile oksijen gazı ortamında yaklaşık 2-5 mg ağırlığında numuneler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu analizler neticesinde ısıl etkiye bağlı olarak numunelerde meydana gelen ağırlık kayıpları ve bozunma sıcaklıkları tespit edilmiştir (Url-6).



Şekil 3.2 : Karakterizasyon çalışmalarında kullanılan TGA cihazı, (Url-6).

3.1.3 DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) cihazı

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Cihazı (DSC); numune ısıtılırken, soğutulurken veya sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan veya salıverilen enerji miktarını ölçer. Bu teknikte, referans ile numuneden gelen veya uzaklaşan ısı farkı sıcaklığa veya zamana bağlı olarak gösterilir. DSC, DTA ile aynı ölçüm prensiplerini kullanır. Şekil 3.3‘ deki resimde yer alan cihaz laboratuvar deneylerinde kullanmış olduğum ‘DSC’ cihazının görünümüdür. Kauçuğun moleküler yapısındaki camsı geçiş, erime sıcaklıkları ve kristalizasyon sıcaklıklarının belirlenmesi amacı ile yapılan termal analizde TA/Discovery DSC 251 model DSC cihazı kullanılarak gerçekleşmiştir. 0--80 °C sıcaklık aralığında 10 °C/dk ısıtma hızı ile azot gazı ortamında, 5-10 mg ağırlığındaki numuneler kullanılmıştır (Url-6).



Şekil 3.3 : Karakterizasyon çalışmalarında kullanılan DSC cihazı, (Url-6).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde kauçuk hamurlara uygulanan FT-IR (Fourier Transform İnfra-Red Spektroskopi Tekniği), DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Tekniği) ve TGA (Termal Gravimetrik Tekniği) cihazları ile yapılan testlerin sonuçları verilerek gerekli tartışma yapılmıştır. Her bir kauçuk malzemenin FT-IR spektrumu, DSC ve TGA termogramları verilmiş ve sayısal değerleri çizelgeler halinde sunulmuştur.

4.1 Poliisopren ve Doğal Kauçuk (IR - NR)

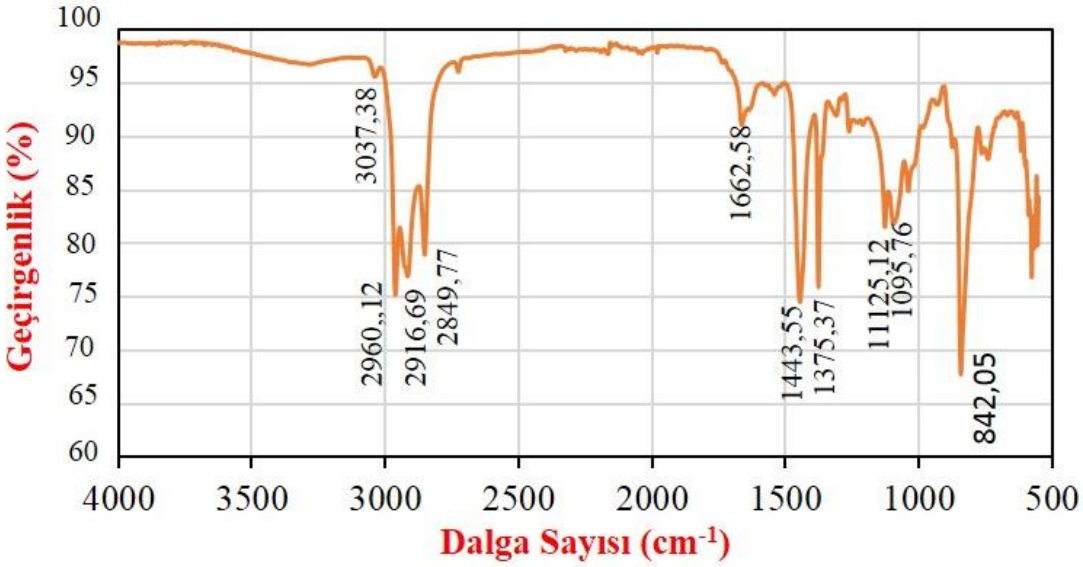
Şekil 4.1 ve 4.2'de yer alan malzemeler ham mamül olan doğal kauçuk malzemesidir.



Şekil 4.1 : SMR 20 doğal kauçuk.



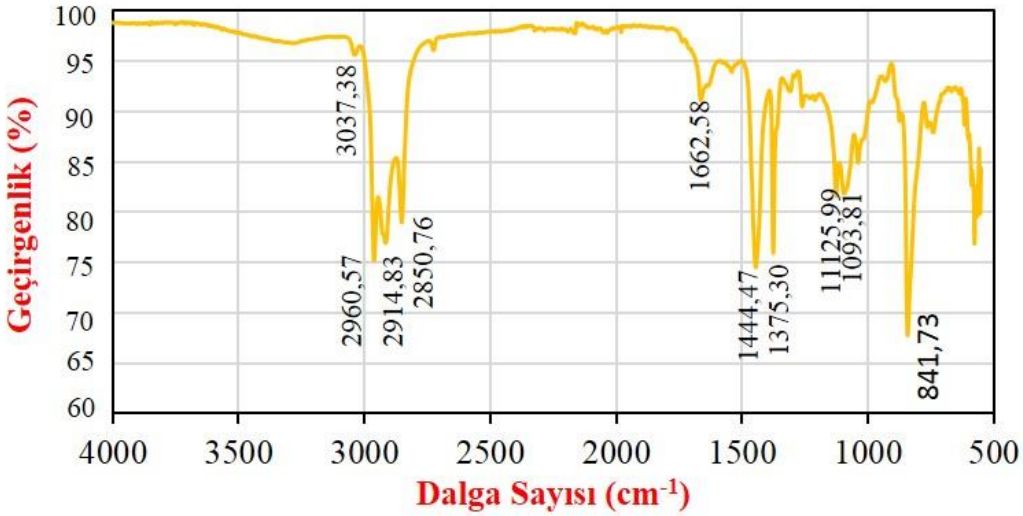
Şekil 4.2 : SVR 3L doğal kauçuk.



Şekil 4.3 : SVR 3L doğal kauçuk - (FT-IR)

Çizelge 4.1 : SVR 3L doğal kauçuk pikleri.

Bağ Yapısı	**Pik Frekansı (cm^{-1})**
CH_3 simetrik olmayan gerilim	2960
CH_2 simetrik olmayan gerilim	2916
CH_3 simetrik gerilim	2870
CH_2 simetrik gerilim	2849
C=C (vinil yapı)	842
CH_3 eğilme	1375
CH_2 eğilme	1443
Vinil yapıdaki CH	3037

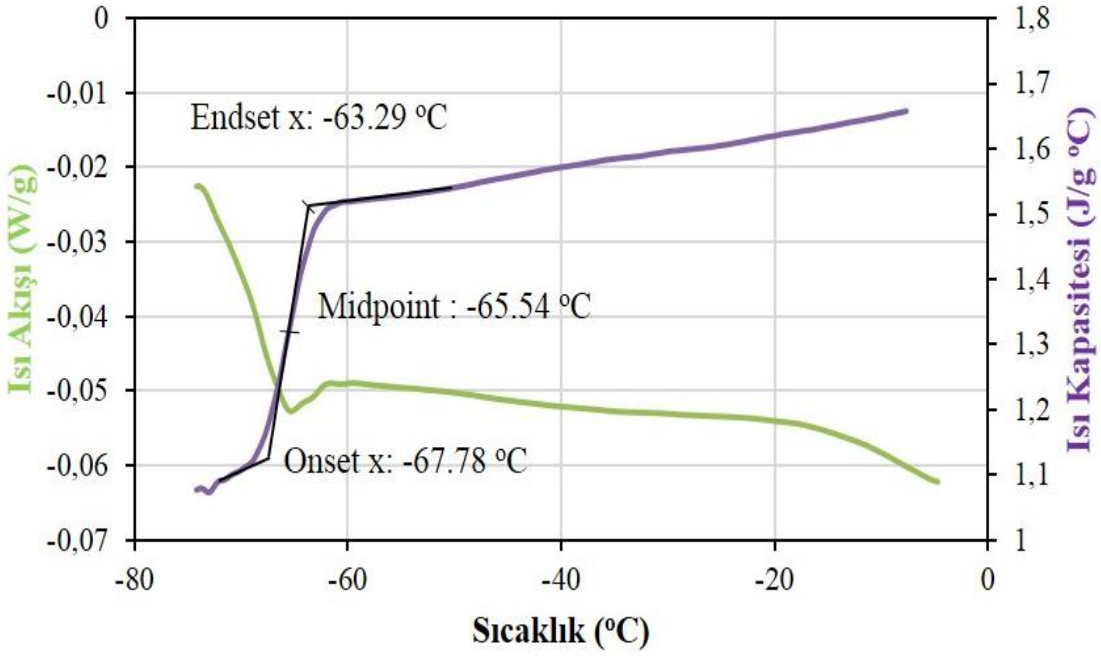


Şekil 4.4 : SMR 20 poliisopren - (FT-IR).

Çizelge 4.2 SMR 20 doğal kauçuk pikleri.

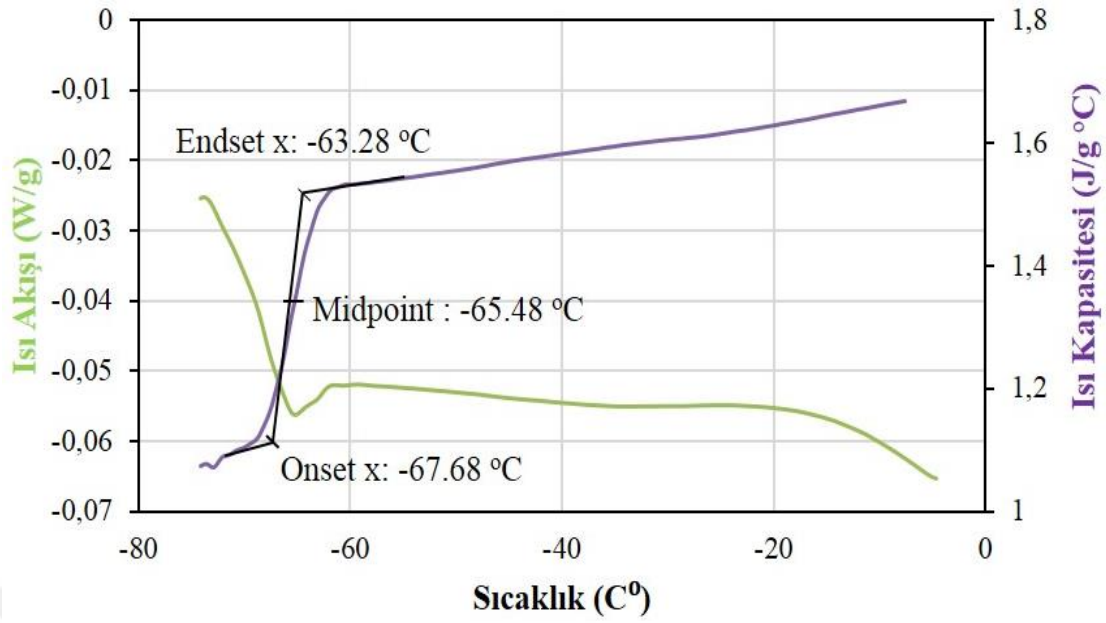
Bağ Yapısı	Pik Frekansı (cm^{-1})
CH_3 simetrik olmayan gerilim	2960
CH_2 simetrik olmayan gerilim	2914
CH_3 simetrik gerilim	2870
CH_2 simetrik gerilim	2850
C=C (vinil yapı)	841, 1662
CH_3 eğilme	1375
CH_2 eğilme	1444
Vinil yapıdaki CH	3037

Doğal kauçuk SVR 3L ve SMR20 kodlu kauçuk malzemeler kaydedilen FT-IR sonuçları Şekil 4.3 ve Şekil 4.4 'de gösterilmektedir. Doğal kauçuğun FTIR spektrumundaki, pikler ve ilgili moleküler yapılar Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2 özetlenmiştir. FTIR spektrumundaki 1225 ve 1095 cm-^{1}'deki pikler parmak izi olup, yapıdaki safsızlıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir (Arjunan ve Diğerleri 2001).



Şekil 4.5 : SVR 3L doğal kaucuk - (DSC).

Doğal kauçuk SVR 3L ve SMR 20 kodlu kauçuk malzemelerin ait DSC termogramı Şekil 4.5 ve Şekil 4.6 verilmiştir. Söz konusu termogramlar incelendiğinde SVR 3L kodlu doğal kauçuk malzemesine ait termogramda Tg (camsız geçiş sıcakılığı) termal olayının -65 °C' de ve SMR 20 kodlu kauçuğuna ait termogram ise Tg termal olayı -65 °C' de gerçekleşmiştir.



Şekil 4.6 : SMR 20 doğal kauçuk malzemesinin DSC analiz sonucu.

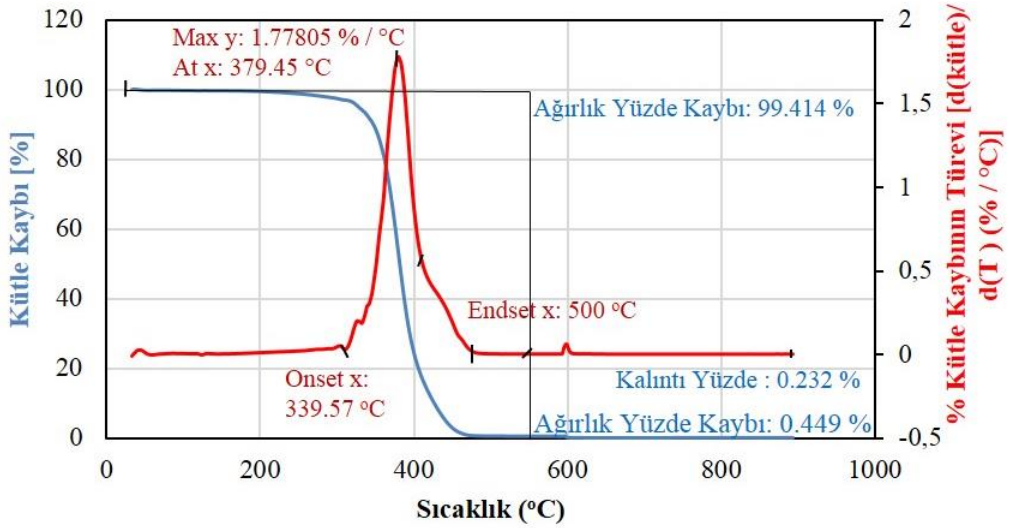
Söz konusu kauçuk malzemelerin termal davranışları incelendiğinde tg sıcaklığının hesaplanması basamak tipi termal olayda başlangıç ve bitiş sıcaklıları arasındaki orta nokta camlaşma sıcaklığı olarak ölçülmüştür.

Isı akışı eğrisindeki çözünürlülüğün düşük olması nedeniyle kauçuk malzmelerde tg sıcaklığı Cp'deki (ısı kapasitesi) değişim eğrisinden hesaplanamsı daha doğru sonuç vermiştir. SVR 3L ve SMR 20 kodlu doğal kauçuk malzemesine ait TGA sonuçları Çizelge 4.3' de verilmiştir.

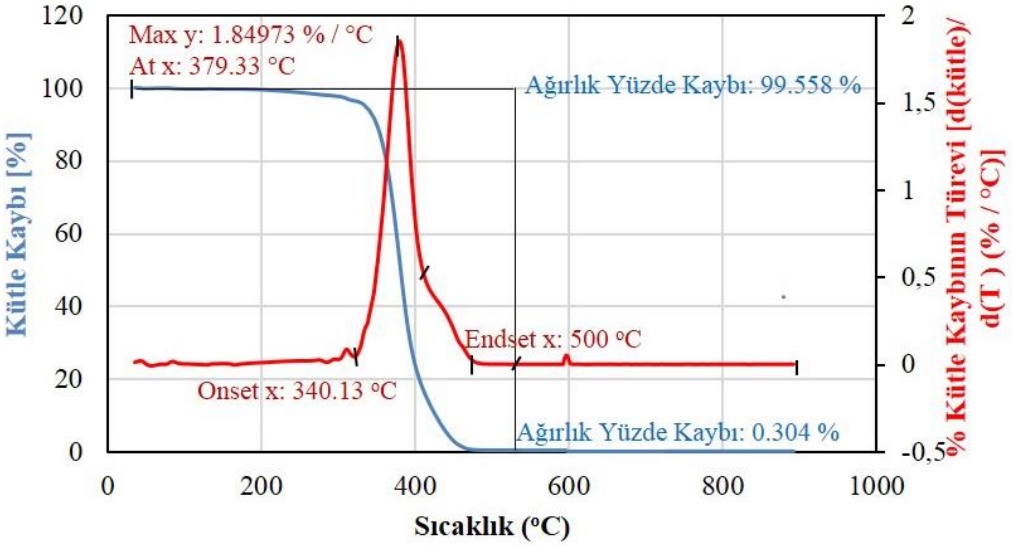
TGA analiz sonuçlarında doğal kauçuk içerisinde uçucu bileşen gözlenmemiş ve termal bozunmaya yaklaşık 340 °C 'de başlanmıştır. R.L. Zeyen kişinin yaptığı çalışmada ise bozunma başlangıç sıcaklığı 365 °C olarak bulunmuştur (R.L. Zeyen ve Diğerleri, 1989).

Termal bozunmanın 500 °C 'de sonlandığı ve başlangıç kütlesinin bozunma sırasında %99.5'inin gaz faza geçerek yapıdan uzaklaştığı görülmektedir. Termal bozunma sonrasında ise kalıntı oksijen ortamında yakılmıştır.

Yanma sonrasında %0,2' lik bir miktarın kül olarak kaldığı, %0,3 'lük kısmın ise oksijen ortamında yandığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.7 : SVR 3L doğal kauçuk malzemesinin TGA analiz sonucu.



Şekil 4.8 : SMR 20 doğal kauçuk malzemesinin TGA analiz sonucu.

Çizelge 4.3 : SMR 20 doğal kauçuk (TGA) termogram sonuçları

KAUÇUK	Onset (x) Bozulmanın başladığı sıcaklık	Endset (x) Bozulmanın Bittiği Sıcaklık	Bozulmadaki Kütle Miktarı (%)	N_2 ortamında Kül Miktarı (%)	O_2 ortamında Kül Miktarı (%)	Uçucu Bileşen Miktarı (%)
SMR 20 Dogal Kaucuk 1.Bozunma	340 °C	410 °C	99,5	0,3	0,2	0
SMR 20 Dogal Kaucuk 2.Bozunma	410 °C	500 °C				

Kauçuk uçucu katkı içermediği, mamul ürün üzerinden olmayıp hamur halinde analize tabi tutulduğu için uçucu çıkışı gözlenmemiştir. Saf kauçuk olduğu için diğer katkı bozunmalarına ait pik gözlenmemiştir. Bu sayede kauçuğun bozunma karekteri daha belirgin bir şekilde incelenebilmiştir. Kauçuğun bozunma eğrisi karekteristik bir veri olup, doğal kauçuk iki farklı bozunma davranışı sergilemiştir.

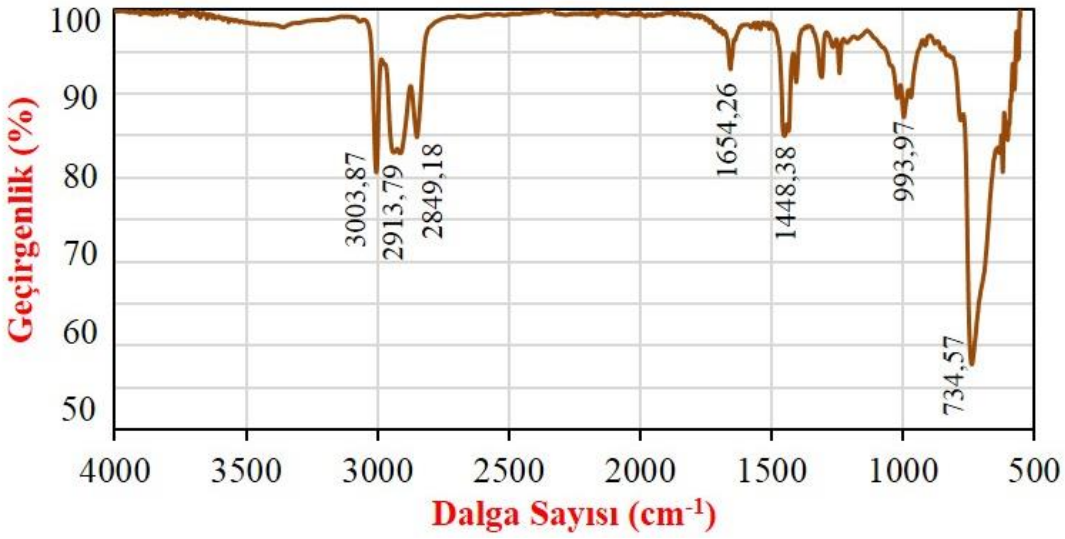
Birincisi hızlı bir bozunma olup 340-410 °C arasında gerçekleşmiş, diğeri ise yavaş bir bozunma özelliği sağlayarak 410-500 °C arasında olmuştur. Kütle değişiminin türevi eğrisinden bu fark daha net bir şekilde görülmeketdir.

4.2 Polibutadien Kauçuk (BR)

Şekil 4.9' da yer alan malzeme ham mamül olan polibutadien kauçuk malzemesidir.



Şekil 4.9 : Polibutadien (PB).

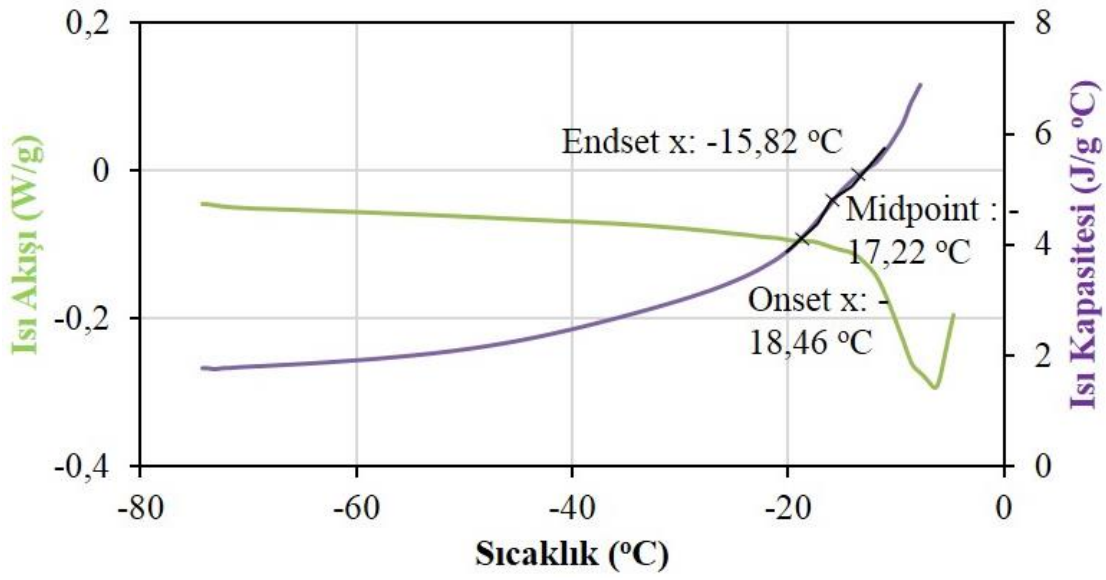


Şekil 4.10 : Polibutadien - (FT-IR).

Çizelge 4.4 : Polybutadiene pikleri.

Bağ Yapısı	Pik Frekansı (cm^{-1})
C=C yapıdaki C–H gerilim	3003
CH_2 simetrik ve simetrik olmayan gerilim	1424, 1120, 901
CH_2 eğilme	1448
Vinil yapı	734, 993
C=C (vinil yapı)	841, 1654
CH_3 eğilme	1375
CH_2 eğilme	1444

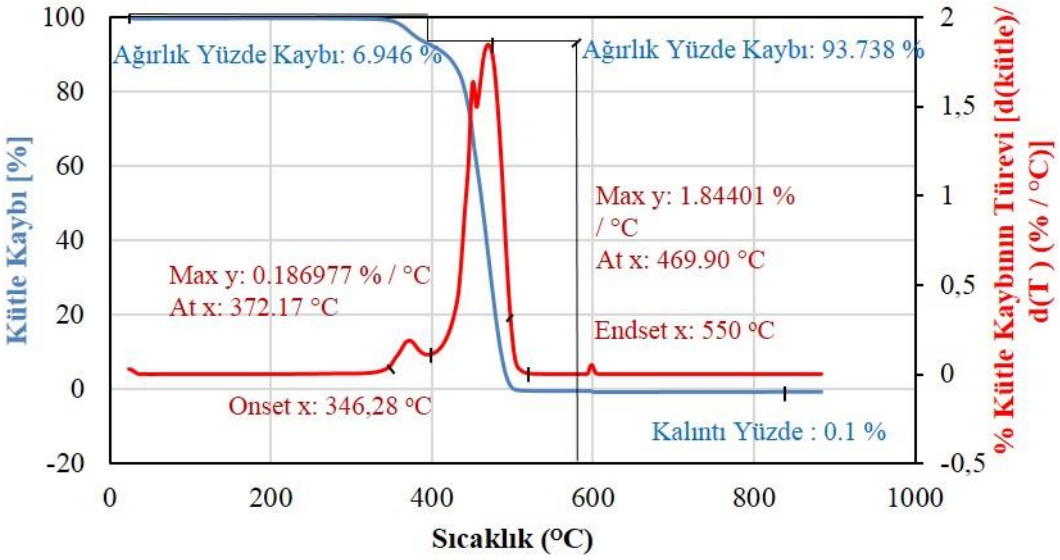
Polibutadien (PB) - BR CBR 1203 kodlu kauçuk malzemeler kaydedilen FT-IR sonuçları Şekil 4.10'da gösterilmektedir. Butadien moleküler yapısındaki gruplara ait spektrum pikleri Çizelge 4.4'de verilmiştir. Spektrumdaki pikler atıfta belirtilen çalışmasında gösterilmiştir, C=C yapıdaki C-H; 3003 $cm^{-1,}$ CH_2 ; 2914 ve 2850 cm^{-1}, C=C; 1665 cm^{-1}, ve vinil yapı piki 734 cm^{-1} frekanslarında oluşmuştur (Alhareb ve Diğ.2017).



Şekil 4.11 : Polibutadien -(DSC).

BR CBR 1203 kodlu polibutadien kauçuk malzemesine ait DSC termogramı Şekil 4.11'de verilmiştir. Söz konusu termogram incelendiğinde BR CBR 1203 kodlu polibutadien kauçuk malzemesine ait termogramda T_g termal olayı görülememiştir. Bunun nedeni ise ; BR kauçuğun Tg sıcaklığının -100 ^oC olması ve analiz cihazının -80 °C sıcaklığına kadar inebilmesidir. Dolayısıyla BR kauçuğun tg sıcaklığı tespit edilememiştir.

-17 °C' de görülen bu ısıl olayın ise BR içindeki safsızlıktan dolayı oluştuğu düşünülmektedir. Bu yargıyı destekleyen veri ise TGA termogramındaki kısmı bozunma karakteridir (346 °C de başlayan bozulmaya başlama sıcaklığıdır).



Şekil 4.12 : Polibutadien - (TGA).

Çizelge 4.5: Polibutadien (TGA) termogramı sonuçları.

KAUÇUK	Onset (x) Bozulmanın başladığı sıcaklık	Endset (x) Bozulmanın Bittiği Sıcaklık	Bozulmadaki Kütle Miktarı (%)	N_2 ortamında Kül Miktarı (%)	O_2 ortamında Kül Miktarı (%)	Uçucu Bileşen Miktarı (%)
Polibutadien1. Bozunma	346 °C	400 °C	6,9	0,1	0,1	0
Polibutadien 2. Bozunma	400 °C	550 C	93,7			

BR CBR 1203 kodlu polibutadien kauçuk malzemesine ait TGA sonuçları Çizelge 4.5 'de verilmiştir. TGA analiz sonuçlarında polibutadien kauçuk içerisinde uçucu bileşen gözlenmemiş ve termal bozunmaya yaklaşık 346 °C 'de başlanmıştır. D.W. Brazier ve diğerlerin yapmış olduğu çalışmada ise bozunma başlangıç sıcaklığı 390 °C olarak bulunmuştur (D.W. Brazier, 1978). Termal bozunmanın 550 °C 'de sonlandığı ve başlangıç kütlesinin bozunma sırasında %93.7' inin gaz faza geçerek yapıdan uzaklaştığı görülmektedir. Termal bozunma sonrasında ise kalıntı oksijen ortamında yakılmıştır. Yanma sonrasında %0,1' lik bir miktarın kül olarak kaldığı, %0,1 'lik kısmın ise oksijen ortamında yandığı gözlemlenmiştir.

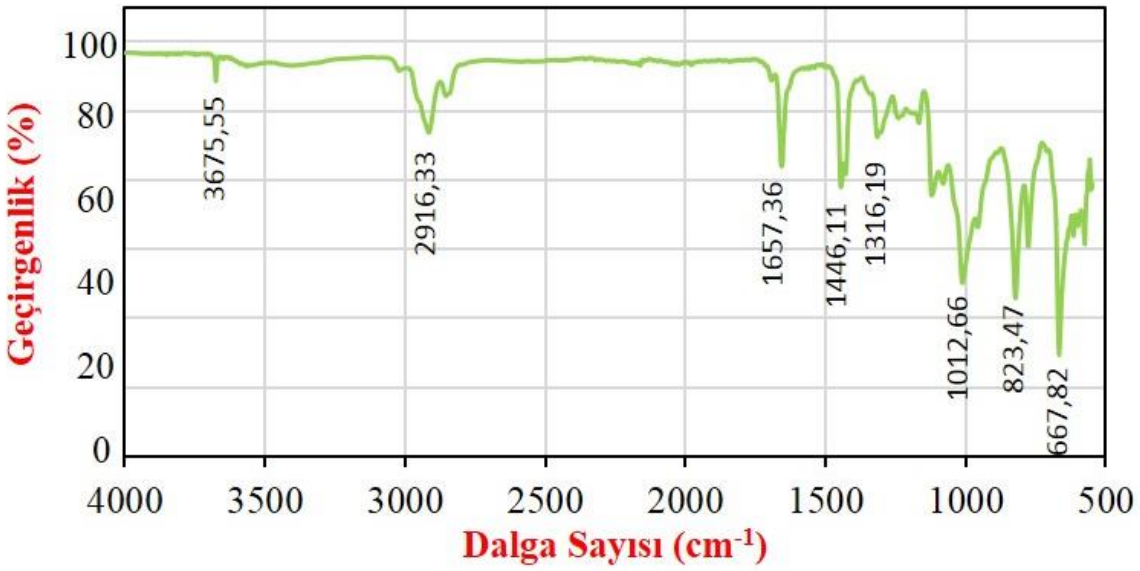
Kauçuk uçucu katkı içermediği, mamul ürün üzerinden olmayıp hamur halinde analize tabi tutulduğu için uçucu çıkışı gözlenmemiştir.Saf kauçuk olduğu için diğer katkı bozunmalarına ait pik ortaya çıkmamıştır. Bu sayede kauçuğun bozunma karekteri daha belirgin bir şekilde incelenebilmiştir. Kauçuğun bozunma eğrisi karekteristik bir veri olup, polibutadien iki farklı bozunma davranışı sergilemiştir. Birincisi düşük miktardaki kütle kaybıyla ilgili olup, 346-400 °C arasında gerçekleşmiş, diğeri ise yüksek kütle kaybının olduğu bir bozunma özelliği sergileyerek 400-550 °C arasında olmuştur. Kütle değişiminin türevi eğrisinden bu fark daha net bir şekilde görülmektedir.

4.3 Polikloropren (CR)-Neopren

Şekil 4.13' de yer alan malzeme ham mamül olan polikloropen-neopren kauçuk malzemesidir.



Şekil 4.13 : Polikloropren (CR)-neopren.

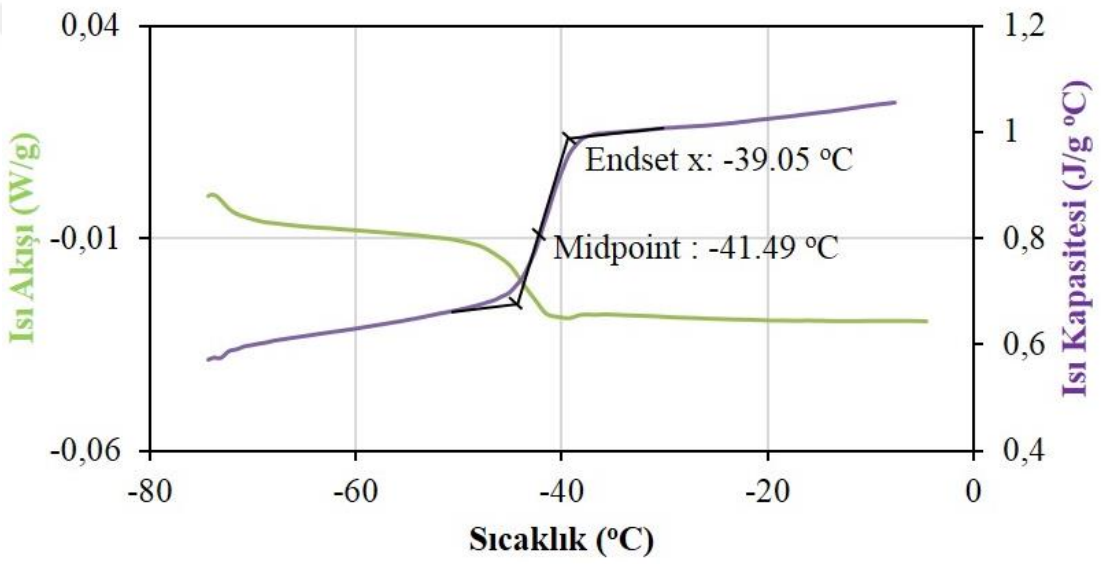


Şekil 4.14 : Polikloropren (CR)-Neopren -(FT-IR).

Çizelge 4.6: Polikloropren (CR)-neopren pikleri.

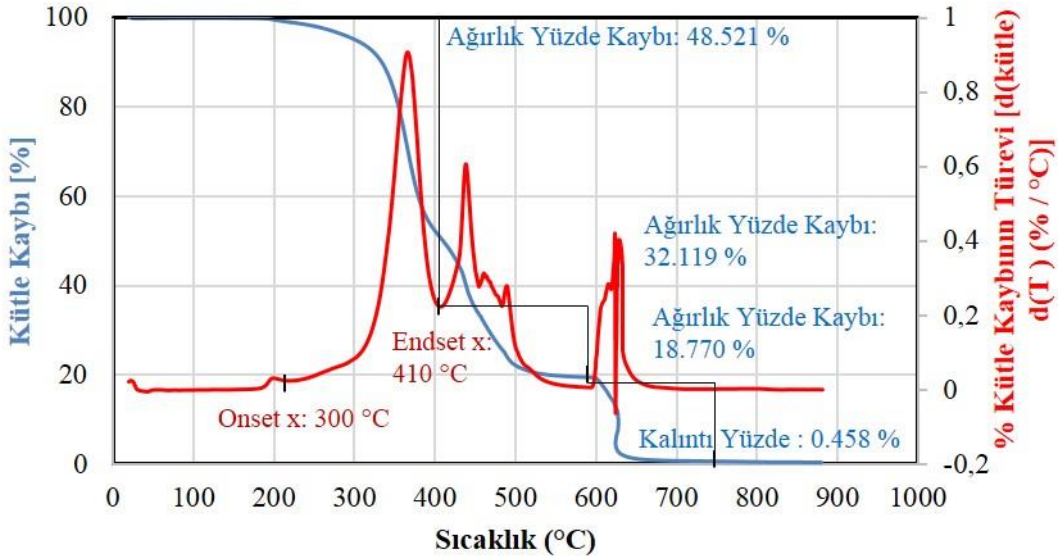
Bağ Yapısı	Pik Frekansı (cm^{-1})
Kauçuk üzerindeki talk toz ait	3675
CH_2 simetrik olmayan gerilim	2916
CH_2 simetrik gerilim	2849
C=C (vinil yapı)	1657, 823
CH_2 eğilme	1446
C-Cl	667

BAYPREN 210 M 39-47 kodlu polikloropren kauçuk malzeme kaydedilen FT-IR sonuçları Şekil 4.14‘ de gösterilmektedir. Polikloropen kauçuğun FTIR spektrumundaki, pikler ve ilgili moleküler yapılar Çizelge 4.6’ da özetlenmiştir (Dikobe, 2009).



Şekil 4.15 : Polikloropren (CR)-Neopren -(DSC).

BAYPREN 210 M 39-47 kodlu polikloropen kauçuk malzemesine ait DSC termogramı Şekil 4.15’ de verilmiştir. Söz konusu termogram incelendiğinde BAYPREN 210 M 39-47 kodlu polikloropen kauçuk malzemesine ait termogramda T_g termal olayının -41 °C’ de gerçekleşmiştir. Söz konusu kauçuk malzemelerin termal davranışları incelendiğinde tg sıcaklığının hesaplanması basamak tipi termal olayda başlangıç ve bitiş sıcaklıları arasındaki orta nokta camlaşma sıcaklığı olarak ölçülmüştür. Isı akışı eğrisindeki çözünürlülüğün düşük olması nedeniyle kauçuk malzmelerde tg sıcaklığı Cp’deki (ısı kapasitesi) değişim eğrisinden hesaplanamsı daha doğru sonuç vermiştir.



Şekil 4.16 : Polikloropren (CR)-neopren -(TGA).

Çizelge 4.7: Polikloropren (CR) neoprene - (TGA) termogram sonuçları.

KAUÇUK	Onset (x) Bozulmanın başladığı sıcaklık	Endset (x) Bozulmanın Bittiği Sıcaklık	Bozulmadaki Kütle Miktarı (%)	N_2 ortamında Kül Miktarı (%)	O_2 ortamında Kül Miktarı (%)	Uçucu Bileşen Miktarı (%)
Polikloropren (CR)-Neopren 1. Bozunma	300 °C	410 °C	48,5	18,8	0,45	0
Polikloropren (CR)-Neopren 2. Bozunma	410 °C	530 °C	32,1			
3. Piroliz ürünlerin yanması	600 °C		18,8			

BAYPREN 210 M 39-47 kodlu polikloropen kauçuk malzemesine ait TGA sonuçları Çizelge 4.7 ’de verilmiştir. TGA analiz sonuçlarında polikloropen kauçuk içerisinde uçucu bileşen gözlenmemiş ve termal bozunmaya yaklaşık 240 °C 'de başlanmıştır. 240-300 °C arasında yavaş bir bozunma davranışı gösterdiğinden gerçek bozunma sıcaklığı 300 °C’den başladığı kabul edilmiştir. 240 °C’de başlayan ancak başlangıcı 300 °C olarak kabul edilen 1. bozunmanın 410 °C 'de sonlandığı ve başlangıç kütlesinin bozunma sırasında %48,5' lik kısmı gaz faza geçerek yapıdan uzaklaştığı görülmektedir. 2. Bozunma 410 °C başlayarak 530 °C’de sonlandığı görülmüştür.

2.bozunma davranışı 1. Bozunmadan farklılıklar içermekte olup, bu fark kütle değişimi türevi eğrisinden görülmektedir. 2. Bozunma sırasında kauçuk kademeli bir bozunma davranışı sergilemiştir. Azot ortamındaki bozunma sırasında piroliz ürünler oluşmuş olduğundan 600 °C oksijen ortamına geçildiğinde piroliz yapıların yanması sonucu %18 civarında ağırlık kaybı olmuştur. Azot ortamındaki bozunmada %18 piroliz ürünü oluşurken, oksijen ortamındak kül olarak %0,45 'lık kaldığı gözlemlenmiştir. Kauçuk uçucu katkı içermediği, mamul ürün üzerinden olmayıp hamur halinde analize tabi tutulduğu için uçucu çıkışı gözlenmemiştir. Saf kauçuk olduğu için diğer katkı bozunmalarına ait pik gözlenmemiştir. Bu sayede kauçuğun bozunma karekteri daha belirgin bir şekilde incelenebilmiştir. Kauçuğun bozunma eğrisi karekteristik bir veri olup, polikloropen iki farklı bozunma davranışı sergilemiştir. Birincisi hızlı bir bozunma olup 300 – 410 °C arasında gerçekleşmiş, ikincisi ise yavaş bir bozunma özelliği sağlayarak 410-530 °C arasında gerçekleşmiştir.

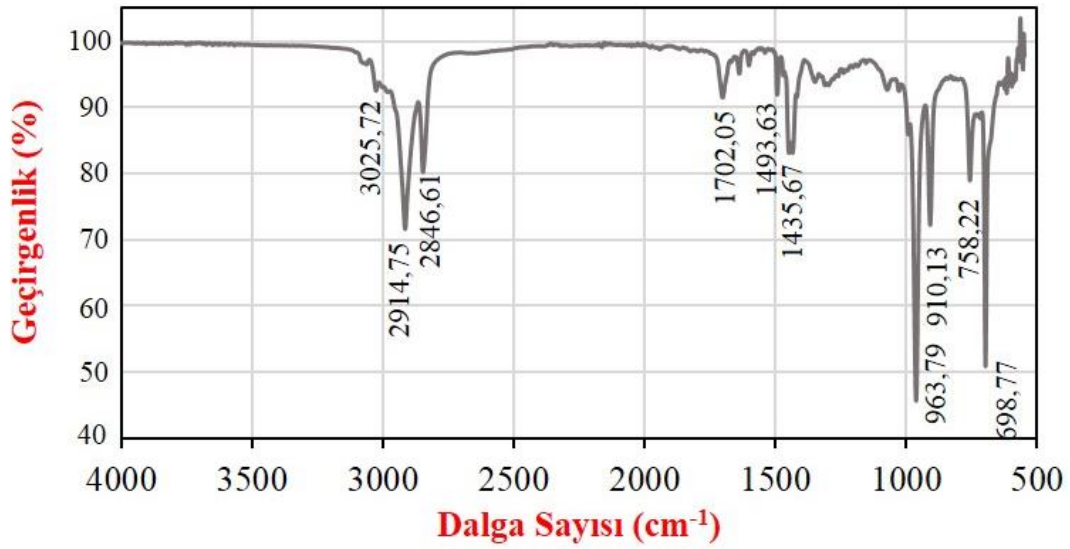
4.4 Stiren-Butadien Kauçuğu (SBR)

Şekil 4.17’ de yer alan malzeme ham mamül olan stiren-butadien kauçuk malzemesidir



Şekil 4.17 : Stiren-butadien kauçuğu (SBR).

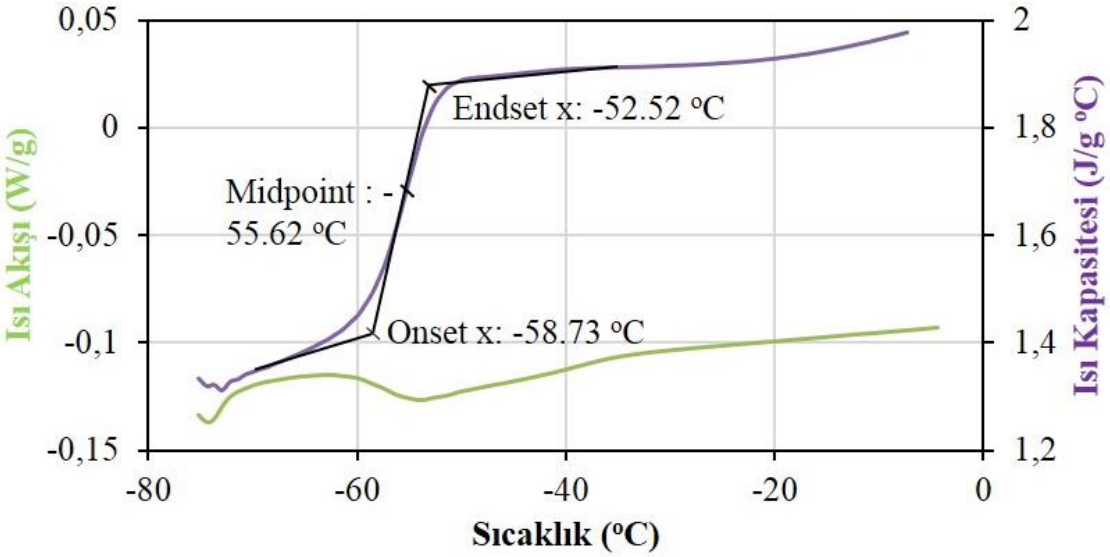
SBR 1502 kodlu stiren-butadien kauçuk (SBR) malzemesi kaydedilen FT-IR sonuçları Şekil 4.18 ‘de gösterilmektedir. Stiren-butadien kauçuğun FTIR spektrumundaki, pikler ve ilgili moleküler yapılar Çizelge 4.8’de özetlenmiştir (Bokobza, 2011).



Şekil 4.18 : Stiren-butadien kauçuğu (SBR) - (FT-IR).

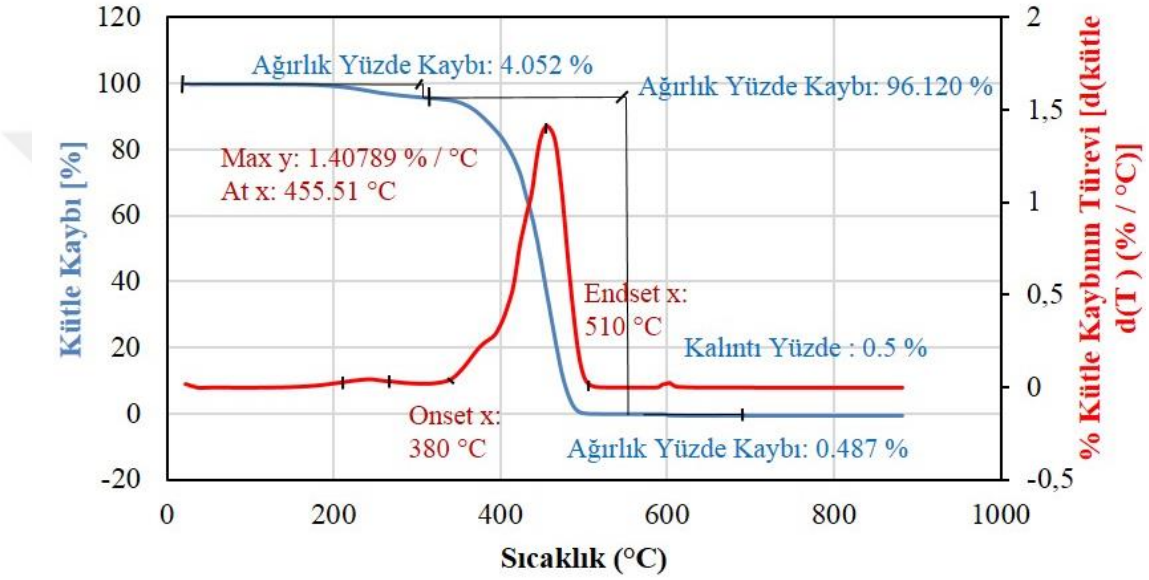
Çizelge 4.8: Stiren-butadien kauçuğu (SBR) pikleri.

Bağ Yapısı	**Pik Frekansı (cm^{-1})**
CH_2 simetrik olmayan gerilim	2914
CH_2 simetrik gerilim	2846
C=C vinil yapı	963, 910
C=C vinil yapı	1702
CH_2 eğilme	1435
Stiren halkası	3025
Stren halkası	698, 758
Stren halkası	1500, 1435



Şekil 4.19 : Stiren-butadien kauçuğu (SBR)-(DSC).

SBR 1502 kodlu stiren-butadien kauçuk (SBR) malzemesine ait DSC termogramı Şekil 4.19'da verilmiştir. Söz konusu termogram incelendiğinde SBR 1502 kodlu stiren-butadien kauçuk malzemesine ait termogramda T_g termal olayının -56 °C' de gerçekleşmiştir. Söz konusu kauçuk malzemelerin termal davranışları incelendiğinde tg sıcaklığının hesaplanması basamak tipi termal olayda başlangıç ve bitiş sıcaklıları arasındaki orta nokta camlaşma sıcaklığı olarak ölçülmüştür. Isı akışı eğrisindeki çözünürlülüğün düşük olması nedeniyle kauçuk malzmelerde tg sıcaklığı Cp'deki (ısı kapasitesi) değişim eğrisinden hesaplanaması daha doğru sonuç vermiştir.



Şekil 4.20 : Stiren-butadien kauçuğu (SBR) - (TGA).

Çizelge 4.9: Stiren-butadien kauçuğu (TGA) termogram sonuçları.

KAUÇUK	Onset (x) Bozulmanın başladığı sıcaklık	Endset (x) Bozulmanın Bittiği Sıcaklık	Bozulmadaki Kütle Miktarı (%)	N_2 ortamında Kül Miktarı (%)	O_2 ortamında Kül Miktarı (%)	Uçucu Bileşen Miktarı (%)
Stren-Butadien Kauçuğu 1.Bozunma	220 °C	280 °C	4	0,48	0,5	0
Stren-Butadien Kauçuğu 2.Bozunma	380 °C	510 °C	96			

Şekil 4.20' de verilen SBR 1502 kodlu stiren-butadien kauçuk malzemesine ait TGA sonuçları Çizelge 4.9' da ayrıntılandırılmıştır.

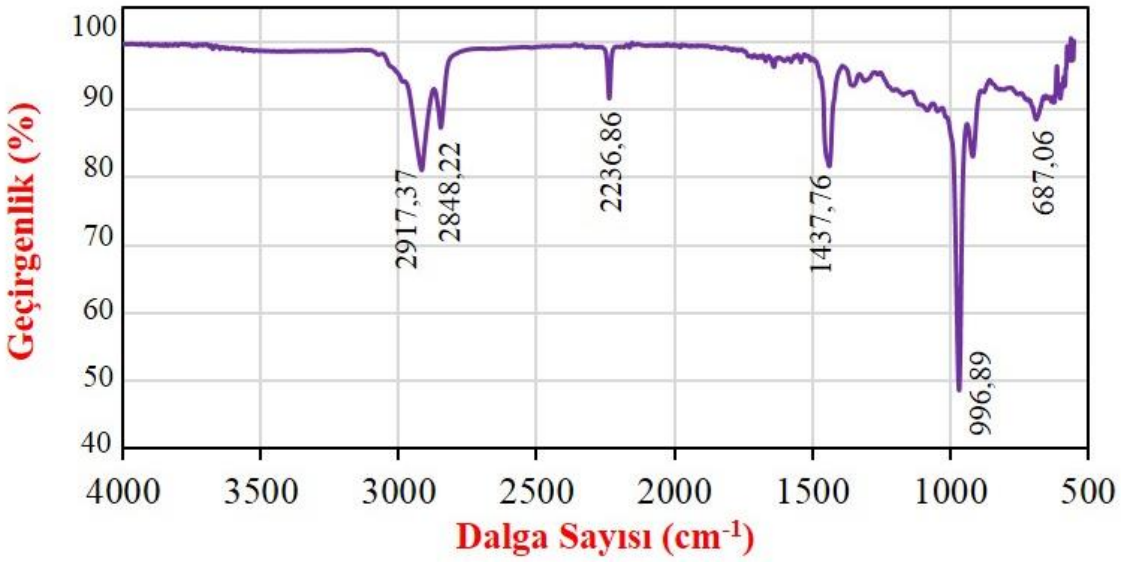
TGA analiz sonuçlarında stiren-butadien kauçuk içerisinde uçucu bileşen gözlenmemiş ve termal bozunmaya yaklaşık 380 °C 'de başlanmıştır. V.A. Escobar Barrios ve diğerlerin yapmış olduğu çalışmada ise bozunma başlangıç sıcaklığı 420 °C olarak bulunmuştur (V.A. Escobar, 2003). Termal bozunmanın 510 °C 'de sonlandığı ve başlangıç kütlesinin bozunma sırasında %96,1' lik kısmı gaz faza geçerek yapıdan uzaklaştığı görülmektedir. Ana yapının bozunması ile ilgili bu bozunma öncesinde 220 - 280 °C arasında %4 kütle kaybı oluşturan bir bozunma gerçekleşmiş olup, bunun kauçuk üretmi esnasında yapıda kalmış safsızlıklar olduğu düşünülmektedir. Termal bozunma sonrasında is kalıntı kalmamıştır. Bu nednele 600 °C ‘de oksijen ortamına geçişte herhangi bir fark edilebilir kütle değişimi görülmemiştir. Kauçuk uçucu katkı içermediği, mamul ürün üzerinden olmayıp hamur halinde analize tabi tutulduğu için uçucu çıkışı gözlenmemiştir. Saf kauçuk olduğu için diğer katkı bozunmalarına ait pik gözlenmemiştir. Bu sayede kauçuğun bozunma karekteri daha belirgin bir şekilde incelenebilmiştir. Kauçuğun bozunma eğrisi karekteristik bir veri olup, stiren-butadien iki farklı bozunma davranışı sergilemiştir. Birincisi yavaş ve kısmi bir bozunma olup 380 - 400 °C arasında gerçekleşmiş, ikincisi ise hızlı bir bozunma özelliği sağlayarak 400 - 510 °C arasında olmuştur. Kütle değişiminin türevi eğrisinden bu fark daha net bir şekilde görülmektedir.

4.5 Akrilonitril-Butadien Kauçuğu (NBR)

Şekil 4.21’ de yer alan malzeme ham mamül olan akrilonitril-butadien kauçuk malzemesidir



Şekil 4.21 : Akrilonitril-butadien kauçuk (NBR).

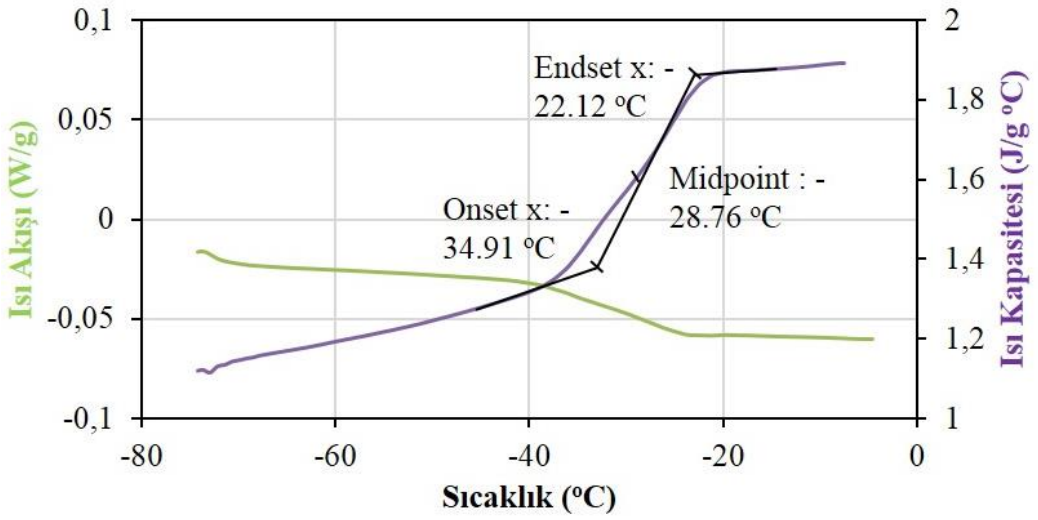


Şekil 4.22 : Akrilonitril-butadien kauçuk (NBR) - (FT-IR).

Çizelge 4.10: Akrilonitril-butadien kauçuk Pikleri

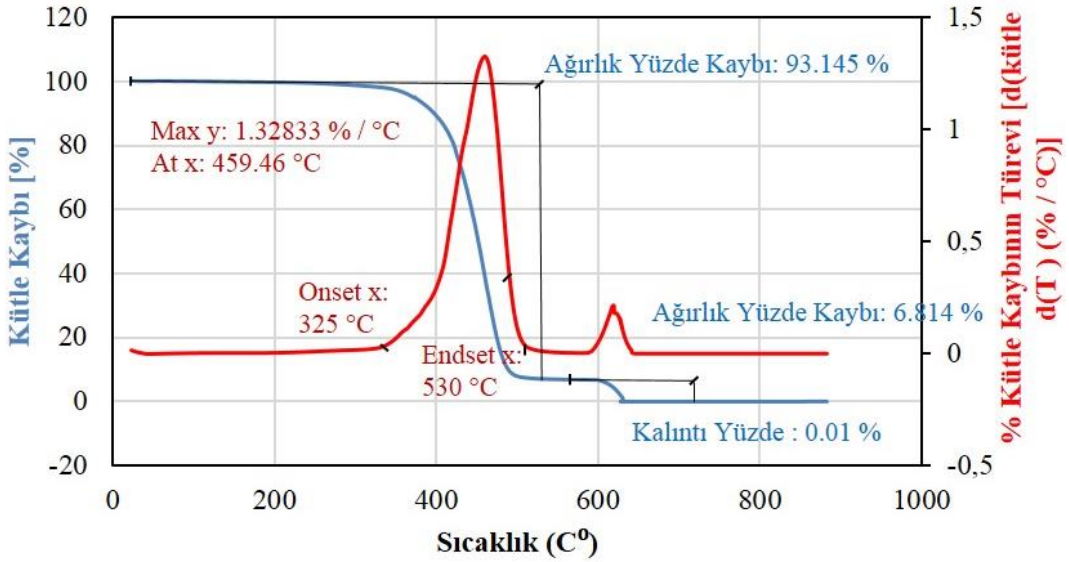
Bağ Yapısı	**Pik Frekansı (cm^{-1})**
CH_2 simetrik olmayan gerilim	2917
CH_2 simetrik gerilim	2848
C=C bükme	996
CH_2 eğilme	1437
C-N germe	2236

NBR 3345 kodlu akrilonitril-butadien kauçuk (NBR) malzemesi kaydedilen FT-IR sonuçları Şekil 4.22‘ de gösterilmektedir. Akrilonitril-butadien kauçuğun FTIR spektrumundaki, pikler ve ilgili moleküler yapılar Çizelge 4.10’ da özetlenmiştir (Nihmath, 2018).



Şekil 4.23 : Akrilonitril-butadien kauçuk (NBR) - (DSC).

NBR 3345 kodlu akrilonitril-butadien kauçuk (NBR) malzemesine ait DSC termogramı Şekil 4.23'de verilmiştir. Söz konusu termogram incelendiğinde NBR 3345 kodlu akrilonitril-butadien kauçuk malzemesine ait termogramda T_g termal olayının -29 °C' de gerçekleşmiştir. Söz konusu kauçuk malzemelerin termal davranışları incelendiğinde tg sıcaklığının hesaplanması basamak tipi termal olayda başlangıç ve bitiş sıcaklıları arasındaki orta nokta camlaşma sıcaklığı olarak ölçülmüştür. Isı akışı eğrisindeki çözünürlülüğün düşük olması nedeniyle kauçuk malzmelerde tg sıcaklığı Cp'deki (ısı kapasitesi) değişim eğrisinden hesaplanamsı daha doğru sonuç vermiştir.



Şekil 4.24 : Akrilonitril-butadien kauçuk (NBR) - (TGA).

Çizelge 4.11: Akrilonitril-butadien kauçuk (TGA) termogram sonuçlar.

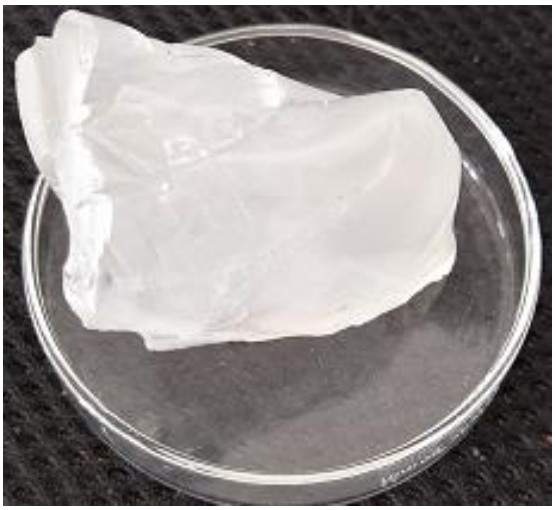
KAUÇUK	Onset (x) Bozulmanın başladığı sıcaklık	Endset (x) Bozulmanın Bittiği Sıcaklık	Bozulmadaki Kütle Miktarı (%)	N_2 ortamında Kül Miktarı (%)	O_2 ortamında Kül Miktarı (%)	Uçucu Bileşen Miktarı (%)
Akrilonitril-Butadien Kauçuk 1.Bozunma	325 °C	530 °C	93,2	0,09	0,01	0
Piroliz	600 °C sonrası		6,8			

Şekil 4.24'de NBR 3345 kodlu akrilonitril-butadien kauçuk malzemesine ait TGA sonuçları, Çizelge 4.11 'da sayısal olarak değerlendirilmiştir.

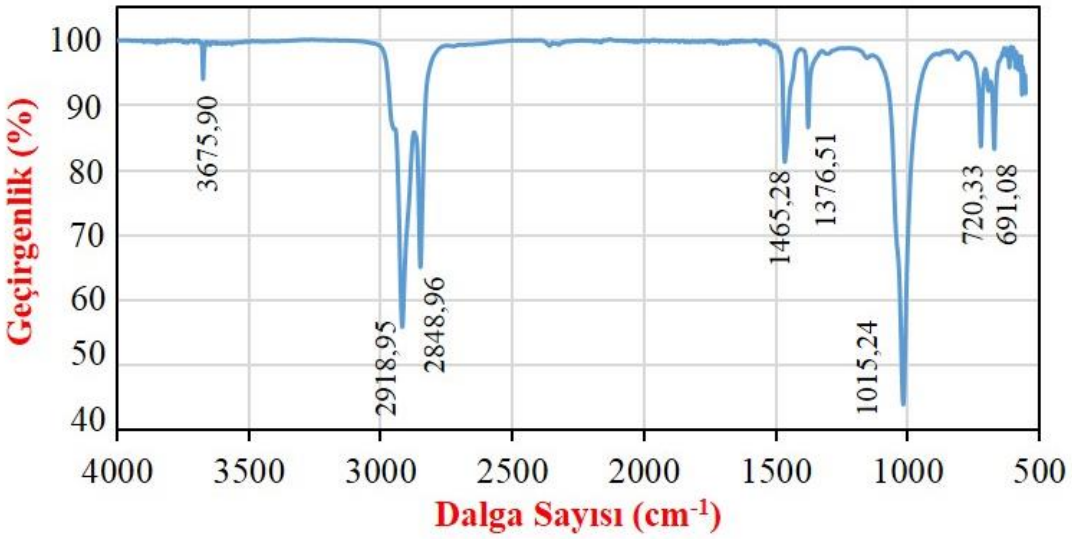
TGA analiz sonuçlarında akrilonitril - butadien kauçuk içerisinde uçucu bileşen gözlenmemiş ve termal bozunmaya yaklaşık 325 °C 'de başlanmıştır. J-T. Kim ve diğerlerin yapmış olduğu çalışmada ise bozunma başlangıç sıcaklığı 300 °C olarak bulunmuştur (J-T. Kim, 2003). Termal bozunmanın 530 °C 'de sonlandığı ve başlangıç kütlesinin bozunma sırasında %93,2'lik kısmı gaz faza geçerek yapıdan uzaklaştığı görülmektedir. Azot ortamında termal bozunma sonrasında piroliz ürünleri oluştuğundan %6,8' lik kalıntı kalmıştır. Söz konusu piroliz kalıntıları ise oksijen ortamında yakılmıştır (600 °C'de). Oksijen ortamında yanma sonrasında kalıntı kalmamıştır. Kauçuk uçucu katkı içermediği, mamul ürün üzerinden olmayıp hamur halinde analize tabi tutulduğu için uçucu çıkışı gözlenmemiştir. Saf kauçuk olduğu için diğer katkı bozunmalarına ait pik ortaya çıkmamaktadır. Bu sayede kauçuğun bozunma karekteri daha belirgin bir şekilde incelenebilmiştir. Kauçuğun bozunma eğrisi karekteristik bir veri olup, akrilonitril-butadien iki farklı bozunma davranışı sergilemiştir. Birincisi yavaş ve kısmi bir bozunma olup 325 - 390 °C arasında gerçekleşmiş, ikincisi ise hızlı ve polimer ana zincir yapısının bozunması ile ilgilidir ve 390 - 530 °C arasında olmuştur. Kütle değişiminin türevi eğrisinden bu fark daha net bir şekilde görülmektedir.

4.6 Etilen-Propilen Kauçuğu (EPR)

Şekil 4.25' de yer alan malzeme ham mamül olan etilen-propilen kauçuk malzemesidir



Şekil 4.25 : Etilen-propilen kauçuğu (EPR).

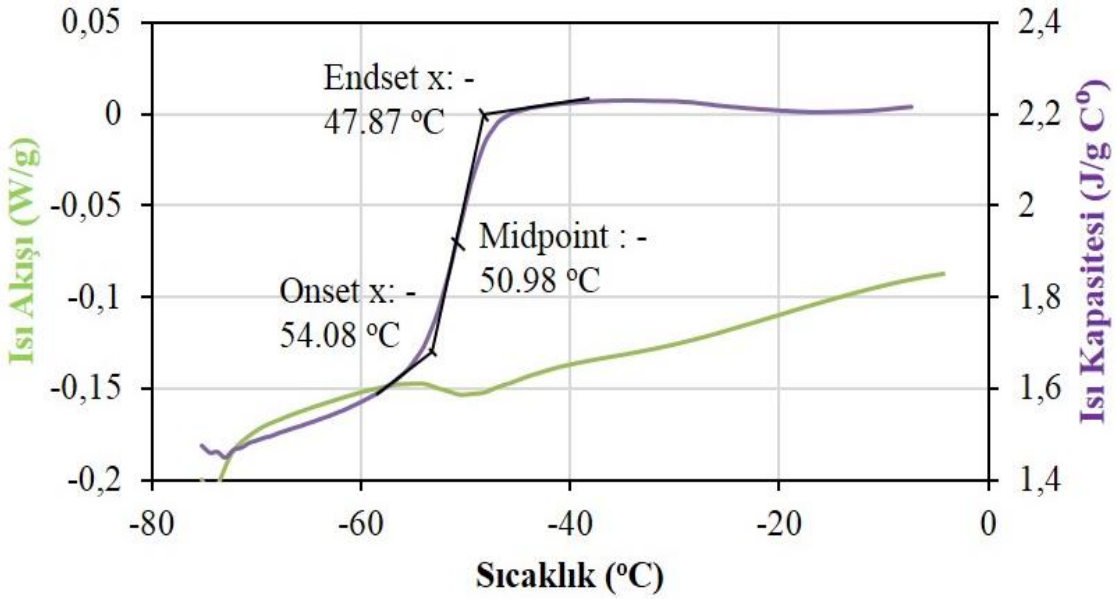


Şekil 4.26 : Etilen-propilen kauçuğu (EPR) - (FT-IR).

Çizelge 4.12: Etilen-propilen kauçuk pikleri.

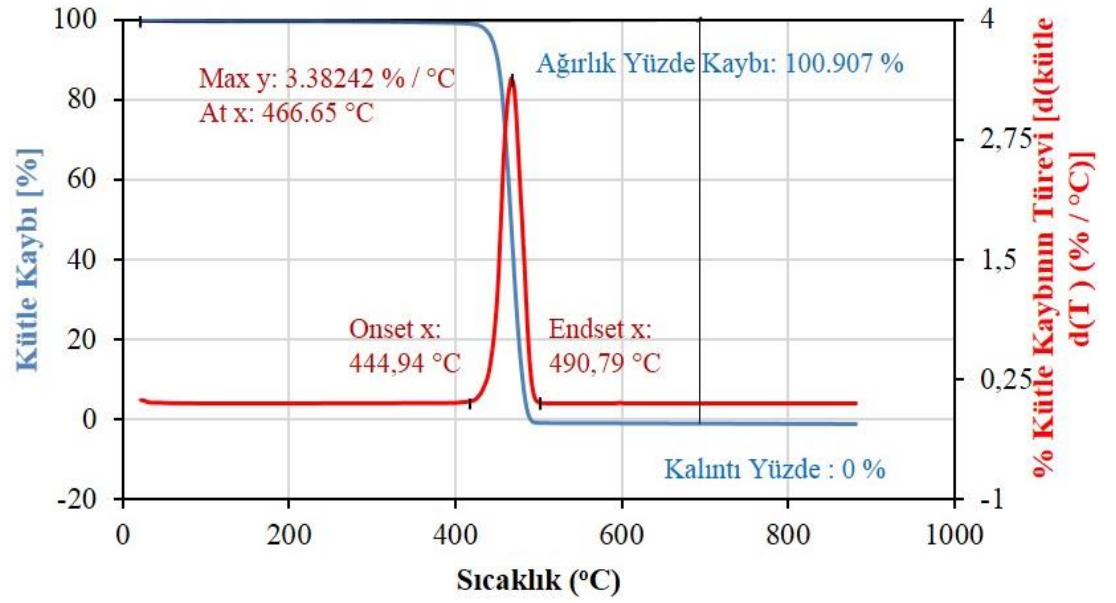
Bağ Yapısı	**Pik Frekansı (cm^{-1})**
Kauçuk yüzeyine serpilen pudra yapısında ki kristalin suyun OH gerilimi	3675
CH_2 simetrik olmayan gerilim	2918
CH_2 simetrik gerilim	2848
CH_3 eğilme	1376, 1460
CH_2 eğilme	1455
Pudra moleküler yapısındaki-O bağları	1015
Grup CH2 piki	720

KELTAN - 4460 D kodlu etilen-propilen kauçuk (EPR) malzemesi kaydedilen FT-IR sonuçları Şekil 4.26‘ da gösterilmektedir. Etilen-propilen kauçuğun FTIR spektrumundaki, pikler ve ilgili moleküler yapılar Çizelge 4.12’de özetlenmiştir. C-H bağ yapısı 2840 - 2830 cm^{-1} arasına yerleştirilir. OH bağ yapısı 3700 – 3584 cm^{-1} tipik olarak bu aralıkta görülmektedir. CH_2 - CH_3 gerilimleri 1467 cm^{-1} bölgesinde ve CH_2 - $(CH_2)_3$ gerilim bağ yapıları ise 810,733,722 cm^{-1} arasında görülmektedir. CH_3 gerilim bağ yapısı 1379 cm^{-1}’de oluşmaktadır (Savran, 2001). KELTAN - 4460 D kodlu etilen-propilen kauçuk malzemesine ait DSC termogramı Şekil 4.27’de verilmiştir. Söz konusu termogram incelendiğinde KELTAN - 4460 D kodlu etilen-propilen kauçuk malzemesine ait termogramda T_g termal olayının -51 °C’ de gerçekleşmiştir. Söz konusu kauçuk malzemelerin termal davranışları incelendiğinde tg sıcaklığının hesaplanması basamak tipi termal olayda başlangıç ve bitiş sıcaklıları arasındaki orta nokta camlaşma sıcaklığı olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.27 : Etilen-propilen kauçuğu (EPR) - (DSC).

Isı akışı eğrisindeki çözünürlülüğün düşük olması nedeniyle kauçuk malzmelerde tg sıcaklığı Cp'deki (ısı kapasitesi) değişim eğrisinden hesaplanamsı daha doğru sonuç vermiştir.



Şekil 4.28 : Etilen-propilen kauçuğu (EPR) - (TGA).

Şekil 4.28'de KELTAN - 4460 D kodlu etilen-propilen kauçuk malzemesine ait TGA sonuçları Çizelge 4.13' de verilmiştir. TGA analiz sonuçlarında etilen-propilen kauçuk içerisinde uçucu bileşen gözlenmemiş ve termal bozunmaya yaklaşık 445 °C 'de başlanmıştır.

Çizelge 4.13: Etilen-propilen kauçuğu (TGA) termogram sonuçları.

KAUÇUK	Onset (x) Bozulmanın başladığı sıcaklık	Endset (x) Bozulmanın Bittiği Sıcaklık	Bozulmadaki Kütle Miktarı (%)	N_2 ortamında Kül Miktarı (%)	O_2 ortamında Kül Miktarı (%)	Uçucu Bileşen Miktarı (%)
Etilen-Propilen Kauçuğu	445 °C	490 °C	100	0	0	0

Termal bozunmanın 490 °C 'de sonlandığı ve başlangıç kütlesinin bozunma sırasında %100' lük kısmı gaz faza geçerek yapıdan uzaklaştığı görülmektedir. Termal bozunma sonrasında ise kalıntı oksijen ortamında yakılmıştır. Yanma sonrasında etilen-propilen kauçuk gaz ortamdan uzaklaştığı için kalıntı bırakmamıştır. Kauçuk uçucu katkı içermediği, mamul ürün üzerinden olmayıp hamur halinde analize tabi tutulduğu için uçucu çıkışı gözlenmemiştir. Saf kauçuk olduğu için diğer katkı bozunmalarına ait pik gözlenmemiştir. Bu sayede kauçuğun bozunma karekteri daha belirgin bir şekilde incelenebilmiştir. Kauçuğun bozunma eğrisi karekteristik bir veri olup, etilen-propilen tek yerde bozunma davranışı sergilemiştir ve 445 - 490 °C arasında hızlı bir bozunma gerçekleşmiştir. Kütle değişiminin türevi eğrisinden bu fark daha net bir şekilde görülmektedir.

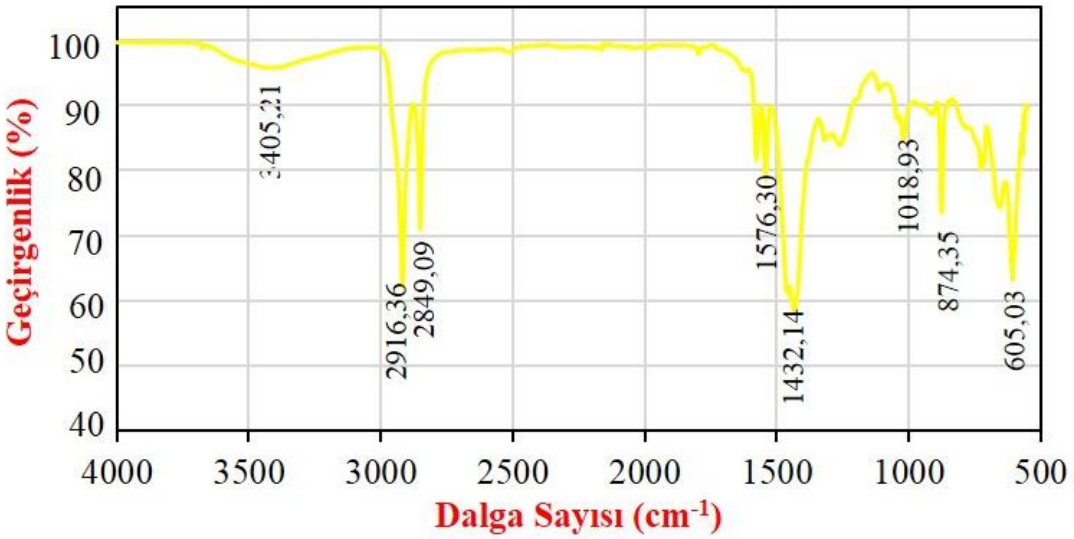
4.7 Klorlanmış Polietilen (CPE ve CM)

Şekil 4.29’ da yer alan malzeme ham mamül olan klorlanmış polietilen kauçuk malzemesidir



Şekil 4.29 : Klorlanmış polietilen.

CM 3680 L kodlu klorlanmış polietilen kauçuk (CPE ve CM) malzemesi kaydedilen FT-IR sonuçları Şekil 4.30‘ da gösterilmektedir. Klorlanmış polietilen kauçuğun CPE ve CM FTIR spektrumundaki, pikler ve ilgili moleküler yapılar Çizelge 4.14’ de özetlenmiştir (Arjunan, 2003).

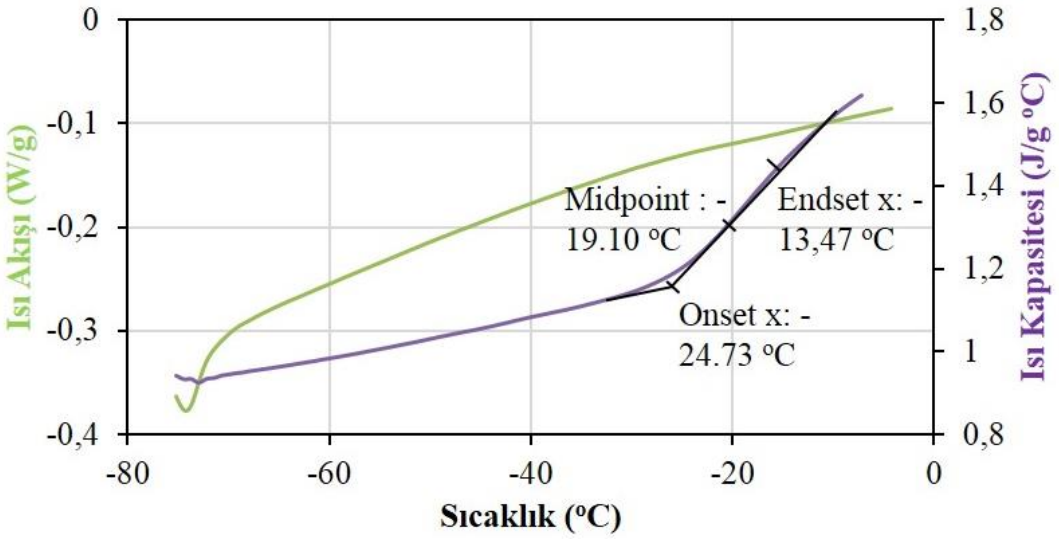


Şekil 4.30 : Klorlanmış polietilen - (FT-IR).

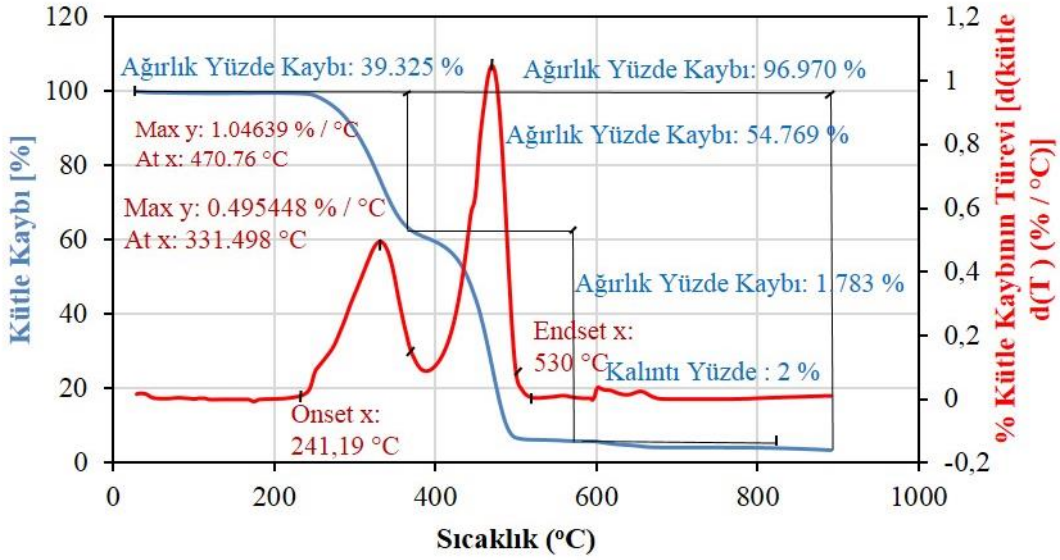
Çizelge 4.14: Klorlanmış polietilen pikleri.

Bağ Yapısı	**Pik Frekansı (cm^{-1})**
OH germe (moleküller arası bağlı)	3405
CH_2 simetrik olmayan gerilim	2916
CH_2 simetrik gerilim	2849
C=C gerilim	1576
C-CI gerilim	605
CH_2 eğilme	1432
CH bükme	874

CM 3680 L kodlu klorlanmış polietilen kauçuk malzemesine ait DSC termogramı Şekil 4.31’ de verilmiştir. Söz konusu termogram incelendiğinde CM 3680 L kodlu klorlanmış polietilen kauçuk malzemesine ait termogramda T_g termal olayının -19 °C’ de gerçekleşmiştir. Söz konusu kauçuk malzemelerin termal davranışları incelendiğinde tg sıcaklığının hesaplanması basamak tipi termal olayda başlangıç ve bitiş sıcaklıları arasındaki orta nokta camlaşma sıcaklığı olarak ölçülmüştür. Isı akışı eğrisindeki çözünürlülüğün düşük olması nedeniyle kauçuk malzmelerde tg sıcaklığı Cp’deki (ısı kapasitesi) değişim eğrisinden hesaplanaması daha doğru sonuç vermiştir.



Şekil 4.31 : Klorlanmış polietilen - (DSC).



Şekil 4.32 : Klorlanmış polietilen - (TGA).

Çizelge 4.15: Klorlanmış polietilen (TGA) termogram sonuçları.

KAUÇUK	Onset (x) Bozulmanın başladığı sıcaklık	Endset (x) Bozulmanın Bittiği Sıcaklık	Bozulmadaki Kütle Miktarı (%)	N_2 ortamında Kül Miktarı (%)	O_2 ortamında Kül Miktarı (%)	Uçucu Bileşen Miktarı (%)
Klorlanmış Polietilen 1.Bozunma	240 °C	380 °C	94,1	3,8	2	0
Klorlanmış Polietilen 2.Bozunma	380 °C	530 °C				

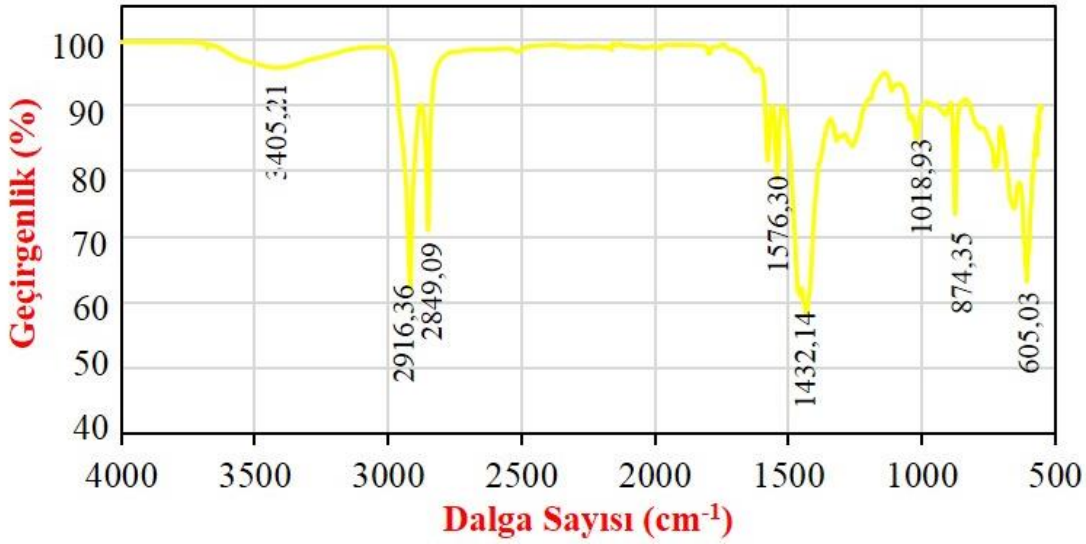
Şekil 4.32'de CM 3680 L kodlu klorlanmış polietilen kauçuk malzemesine ait TGA sonuçları Çizelge 4.15 'da verilmiştir. TGA analiz sonuçlarında klorlanmış polietilen kauçuk içerisinde uçucu bileşen gözlenmemiş ve termal bozunmaya yaklaşık 240 °C' de başlanmıştır. N.S. Vrande-i, I. Klari ve diğerlerin yapmış olduğu çalışmada ise bozunma başlangıç sıcaklığı 320 °C olarak bulunmuştur (N.S. Vrande-i, 2001). Termal bozunmanın 530 °C' de sonlandığı ve başlangıç kütlesinin bozunma sırasında %94,1' lik kısmı gaz faza geçerek yapıdan uzaklaştığı görülmektedir. Termal bozunma sonrasında ise kalıntı oksijen ortamında yakılmıştır. Yanma sonrasında %3,8' lik bir miktarın kül olarak kaldığı, %2' lik kısmın ise oksijen ortamında yandığı gözlemlenmiştir. Kauçuk uçucu katkı içermediği, mamul ürün üzerinden olmayıp hamur halinde analize tabi tutulduğu için uçucu çıkışı gözlenmemiştir. Saf kauçuk olduğu için diğer katkı bozunmalarına ait pik gözlenmemiştir. Bu sayede kauçuğun bozunma karekteri daha belirgin bir şekilde incelenebilmiştir. Kauçuğun bozunma eğrisi karekteristik bir veri olup, klorlanmış polietilen iki farklı bozunma davranışı sergilemiştir. Birincisi yavaş bir bozunma olup 240 - 380 °C arasında gerçekleşmiş, ikincisi ise hızlı bir bozunma özelliği sağlayarak 380 - 530 °C arasında gerçekleşmiştir. Azot ortamındaki bozunma sırasında piroliz ürünler olduğu için 600 °C oksijen ortamından geçtiği için piroliz yapıların yanması sonucu %1,8 civarında ağırlık kaybı olmuştur. Kütle değişiminin türevi eğrisinden bu fark daha net bir şekilde görülmektedir.

4.8 Klor ve Kükürtlenmiş Polietilen (CSPE ve CSM)

Şekil 4.33' de yer alan malzeme ham mamül olan klorlanmış ve kükürtlenmiş polietilen kauçuk malzemesidir.



Şekil 4.33 : Klorlanmış ve kükürtlenmiş polietilen

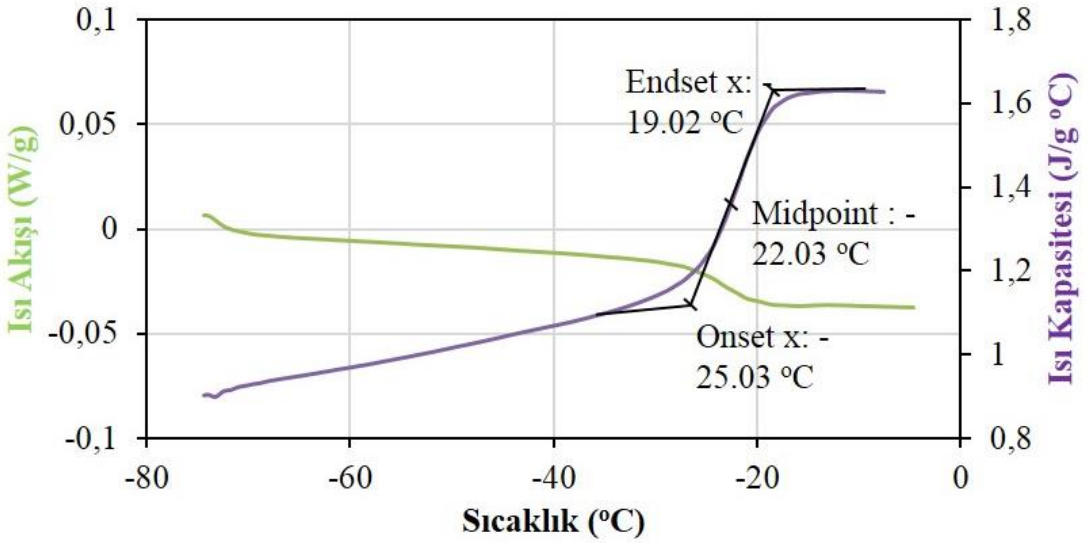


Şekil 4.34 : Klorlanmış ve kükürtlenmiş polietilen - (FT-IR).

Çizelge 4.16: Klorlanmış ve kükürtlenmiş polietilen pikleri.

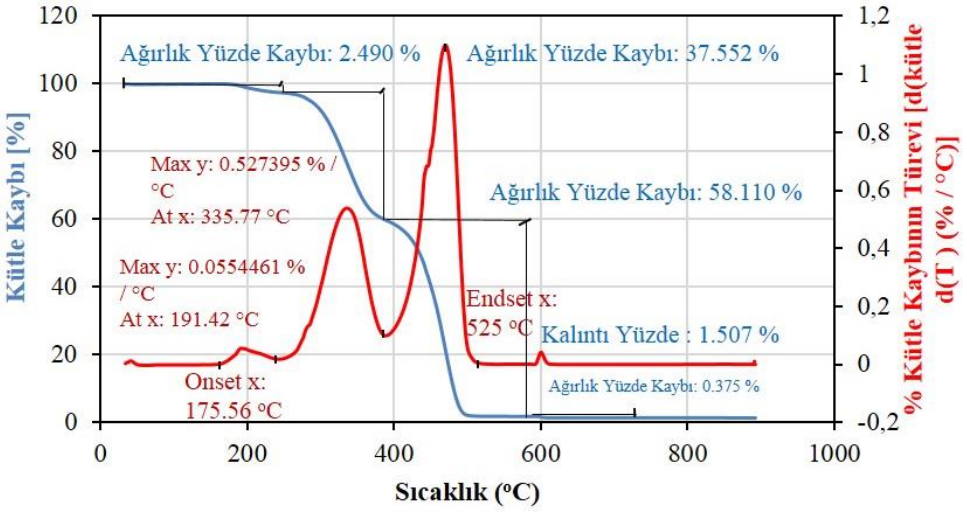
Bağ Yapısı	**Pik Frekansı (cm^{-1})**
CH_2 simetrik olmayan gerilim	2923
CH_2 simetrik gerilim	2850
C-CI gerilim	626, 650
CH_2 eğilme	1459

TOSO 530 kodlu klorlanmış ve kükürtlenmiş polietilen (CSPE ve CSM) kauçuk malzemesi kaydedilen FT-IR sonuçları Şekil 4.34‘ da gösterilmektedir. Klorlanmış polietilen kauçuğun spektrumundaki, pikler ve ilgili moleküler yapılar Çizelge 4.16’ da özetlenmiştir.



Şekil 4.35 : Klorlanmış ve kükürtlenmiş polietilen - (DSC).

TOSO 530 kodlu klorlanmış ve kükürtlenmiş polietilen kauçuk malzemesine ait DSC termogramı Şekil 4.35'de verilmiştir. Söz konusu termogram incelendiğinde TOSO 530 kodlu klorlanmış ve kükürtlenmiş polietilen kauçuk malzemesine ait termogramda T_g termal olayının -22 °C' de gerçekleşmiştir. Söz konusu kauçuk malzemelerin termal davranışları incelendiğinde tg sıcaklığının hesaplanması basamak tipi termal olayda başlangıç ve bitiş sıcaklıları arasındaki orta nokta camlaşma sıcaklığı olarak ölçülmüştür. Isı akışı eğrisindeki çözünürlülüğün düşük olması nedeniyle kauçuk malzmelerde tg sıcaklığı Cp'deki (ısı kapasitesi) değişim eğrisinden hesaplanamsı daha doğru sonuç vermiştir.



Şekil 4.36 : Klorlanmış ve kükürtlenmiş polietilen - (TGA).

Çizelge 4.17: Klorlanmış ve kükürtlenmiş polietilen (TGA) termogram sonuçları.

KAUÇUK	Onset (x) Bozulmanın başladığı sıcaklık	Endset (x) Bozulmanın Bittiği Sıcaklık	Bozulmadaki Kütle Miktarı (%)	N_2 ortamında Kül Miktarı (%)	O_2 ortamında Kül Miktarı (%)	Uçucu Bileşen Miktarı (%)
Klorlanmış ve Kükürtlenmiş Polietilen 1.Bozunma	175 °C	240 °C	2,5			
Klorlanmış ve Kükürtlenmiş Polietilen 2.Bozunma	240 °C	360 °C	37,5	1,9	1,5	0
Klorlanmış ve Kükürtlenmiş Polietilen 3.Bozunma	360 °C	525 °C	58,1			
Piroliz	600 °C					

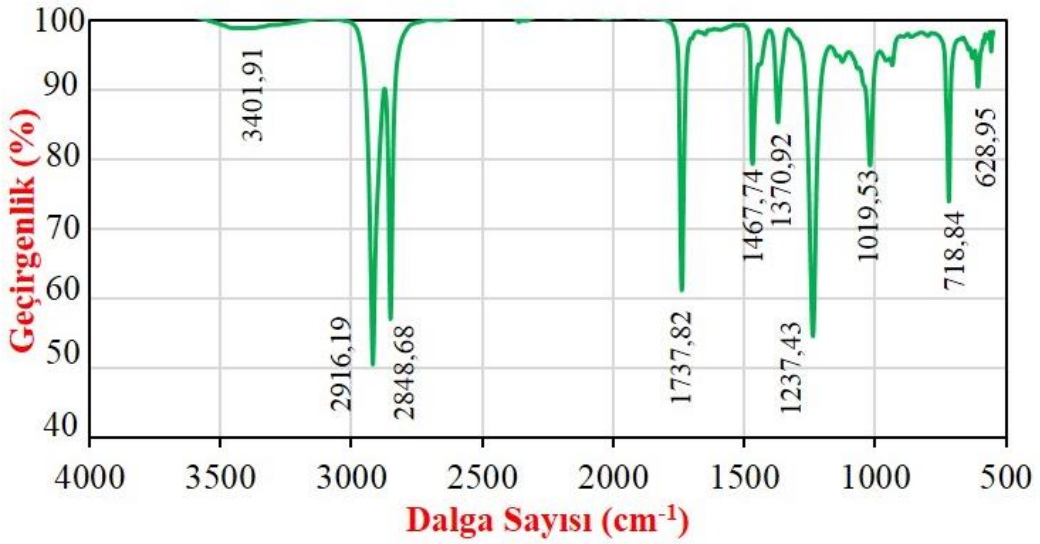
Şekil 4.36’da TOSO 530 L klorlanmış ve kükürtlenmiş polietilen kauçuk malzemesine ait TGA sonuçları Çizelge 4.17’ de verilmiştir. TGA analiz sonuçlarında klorlanmış ve kükürtlenmiş polietilen kauçuk içerisinde uçucu bileşen gözlenmemiş ve termal bozunmaya yaklaşık 175 °C 'de başlanmıştır. Termal bozunmanın 525 °C 'de sonlandığı ve başlangıç kütlesinin bozunma sırasında %98,2' lik kısmı gaz faza geçerek yapıdan uzaklaştığı görülmektedir. Azot ortamındaki bozunma sırasında piroliz ürünler oluşmuş olduğundan 600 °C oksijen ortamına geçildiğinde piroliz yapıların yanması sonucu %0,37’ lik gibi bir ağırlık kaybı olmuştur. Azot ortamındaki bozunmada %0,37’ lik piroliz ürünü oluşurken, oksijen ortamındak kül miktarı yaklaşık olarak %1,5 'lik kaldığı gözlemlenmiştir. Kauçuk uçucu katkı içermediği, mamul ürün üzerinden olmayıp hamur halinde analize tabi tutulduğu için uçucu çıkışı gözlenmemiştir. Saf kauçuk olduğu için diğer katkı bozunmalarına ait pik gözlenmemiştir. Bu sayede kauçuğun bozunma karekteri daha belirgin bir şekilde incelenebilmiştir ve saf kauçuk olduğu için ise diğer katkı bozunmalarına ait pik gözlenmemiştir. Bu sayede kauçuğun bozunma karekteri daha belirgin bir şekilde incelenebilmiştir. Kauçuğun bozunma eğrisi karekteristik bir veri olup, klorlanmış ve kükürtlenmiş polietilen üç farklı bozunma davranışı sergilemiştir. Birincisi yavaş ve kısmı bir bozunma olup 175 - 240 °C arasında gerçekleşmiş ve kauçuk malzemesinin safsızlığından kaynaklanmaktadır, ikinci ve üçüncüsü ise hızlı ve polimer ana zincir yapısının bozunması ile ilgilidir ve 2. Si 240 - 360 °C ve 3.sü 360 - 525 °C arasında olmuştur. Kütle değişiminin türevi eğrisinden bu fark daha net bir şekilde görülmektedir.

4.9 Etilen Vinil Asetat Kopolimeri (EVA)

Şekil 4.37’ de yer alan malzeme ham mamül olan etilen vinil asetat kopolimer kauçuk malzemesidir.



Şekil 4.37 : Etilen Vinil Asetat Kopolimeri (EVA).

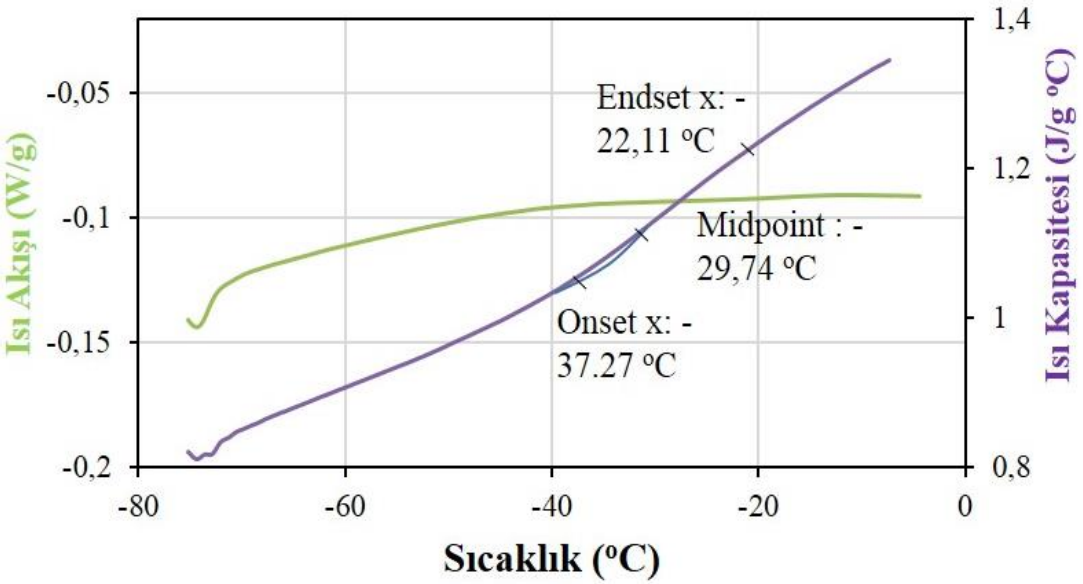


Şekil 4.38 : Etilen vinil asetat kopolimeri (EVA) - (FT-IR).

Çizelge 4.18: Etilen vinil asetat kopolimeri (EVA) – pikleri.

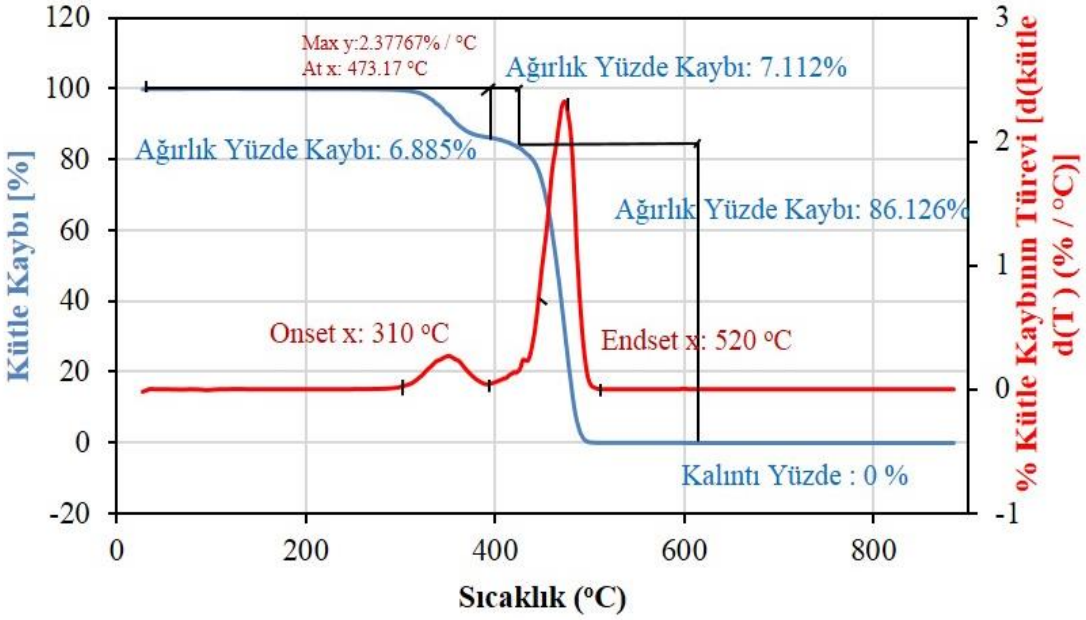
Bağ Yapısı	**Pik Frekansı (cm^{-1})**
CH_2 simetrik olmayan gerilim	2916
CH_2 simetrik gerilim	2848
C=O gerilim (asetat yapıdaki)	1737
CH2 grup piki	718
CH_2 eğilme	1464
CH_3 eğilme	1375
CH_2 eğilme	1464
CO germe	1237
C-O (asetat yapıdaki)	1019

ML 50 kodlu etilen vinil asetat kopolimer (EVA) olan kauçuk malzemesinin kaydedilen FT-IR sonuçları Şekil 4.38‘ de gösterilmektedir. Etilen vinil asetat kopolimeri FTIR spektrumundaki, pikler ve ilgili moleküler yapılar Çizelge 4.18’de özetlenmiştir. FTIR spektrumundaki 1225 ve 1095 cm^{-1}’deki pikler parmak izi olup, yapıdaki safsızlıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir (Stark, 2011). ML50 kodlu etilen vinil asetat kopolimeri (EVA) kauçuk malzemesine ait DSC termogramı Şekil 4.39’da verilmiştir. Söz konusu termogram incelendiğinde ML50 kodlu etilen vinil asetat kopolimer kauçuk malzemesine ait termogramda Tg termal olayının – yaklaşık -30 °C’de gerçekleşmiştir. ML50 kodlu etilen vinil asetat kopolimeri (EVA) kauçuk malzemesine ait DSC termogramı Şekil 4.39’da verilmiştir.



Şekil 4.39 : Etilen vinil asetat kopolimeri (EVA) - DSC.

Söz konusu termogram incelendiğinde ML50 kodlu etilen vinil asetat kopolimer kauçuk malzemesine ait termogramda Tg termal olayının yaklaşık -30 °C' de gerçekleşmiştir. Söz konusu kauçuk malzemelerin termal davranışları incelendiğinde tg sıcaklığının hesaplanması basamak tipi termal olayda başlangıç ve bitiş sıcaklıları arasındaki orta nokta camlaşma sıcaklığı olarak ölçülmüştür. Isı akışı eğrisindeki çözünürlülüğün düşük olması nedeniyle kauçuk malzmelerde tg sıcaklığı Cp'deki (ısı kapasitesi) değişim eğrisinden hesaplanaması daha doğru sonuç vermiştir.



Şekil 4.40 : Etilen vinil asetat kopolimeri (EVA) -TGA.

Çizelge 4.19 : Etilen vinil asetat kopolimeri (TGA) termogram sonuçları.

KAUÇUK	Onset (x) Bozulmanın başladığı sıcaklık	Endset (x) Bozulmanın Bittiği Sıcaklık	Bozulmadaki Kütle Miktarı (%)	N_2 ortamında Kül Miktarı (%)	O_2 ortamında Kül Miktarı (%)	Uçucu Bileşen Miktarı (%)
Etilen vinil asetat 1.Bozunma	310 °C	380 °C	13,9		0	
Etilen vinil asetat 2.Bozunma	380 °C	520 °C	86,12			

Şekil 4.40'da ML50 D kodlu etilen vinil asetat kopolimer kauçuk malzemesine ait TGA sonuçları Çizelge 4.19' da verilmiştir. TGA analiz sonuçlarında etilen vinil asetat kopolimer kauçuk içerisinde uçucu bileşen gözlenmemiş ve termal bozunmaya yaklaşık 310 °C' de başlanmıştır. C.G. Mothe kişinin yapmış olduğu çalışmada ise bozunma başlangıç sıcaklığı 340 °C olarak bulunmuştur (C.G. Mothe, 1997). Termal bozunmanın 520 °C 'de sonlandığı ve başlangıç kütlesinin bozunma sırasında %100' lük kısmı gaz faza geçerek yapıdan uzaklaştığı görülmektedir ve kalıntı oluşmamıştır. Kauçuk uçucu katkı içermediği, mamul ürün üzerinden olmayıp hamur halinde analize tabi tutulduğu için uçucu çıkışı gözlenmemiştir. Saf kauçuk olduğu için diğer katkı bozunmalarına ait pik tespit edilmemiştir. Bu sayede kauçuğun bozunma karekteri daha belirgin bir şekilde incelenebilmiştir. Kauçuğun bozunma eğrisi karekteristik bir veri olup, etilen vinil asetat kopolimer iki farklı yerde bozunma davranışı sergilemiştir 1.bozunma kısmi ve yavaş bir bozunma olup 310 - 378 °C arasında gerçekleşmiştir, 2.bozunma iki kademeli bir yapı arz etmekte olup, ilk kısmı 378 – 435 °C arasında gerçekleşmiş ve yavaş bir kütle kaybı oluşturmuştur. 2.kısmı ise 435 - 520 °C arasında gerçekleşmiş ve yüksek oranda ve hızlı bir bozunma karaketri sergilemiştir. Kütle değişiminin türevi eğrisinden bu fark daha net bir şekilde görülmektedir.

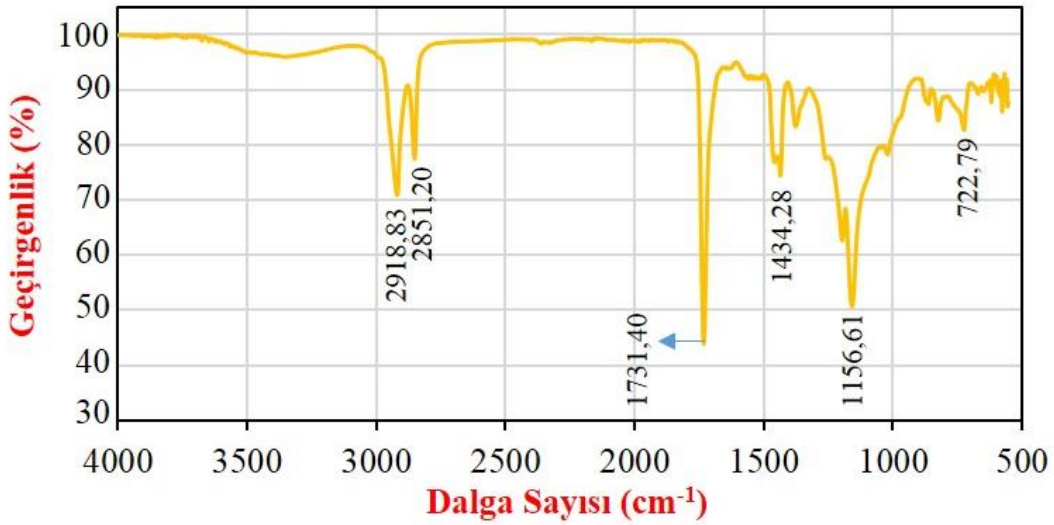
4.10 Etilen Akrilat Kopolimeri (EAR)

Şekil 4.41' de yer alan malzeme VAMAC 6 (EAM, AEM) kodlu etilen akrilat kopolimeri kauçuk malzemesi kaydedilen FT-IR sonuçları Şekil 4.42' de

gösterilmektedir. Etilen akrilat kopolimeri FTIR spektrumundaki, pikler ve ilgili moleküler yapılar Çizelge 4.20' de özetlenmiştir.



Şekil 4.41 : Etilen akrilat kopolimeri (EAR).



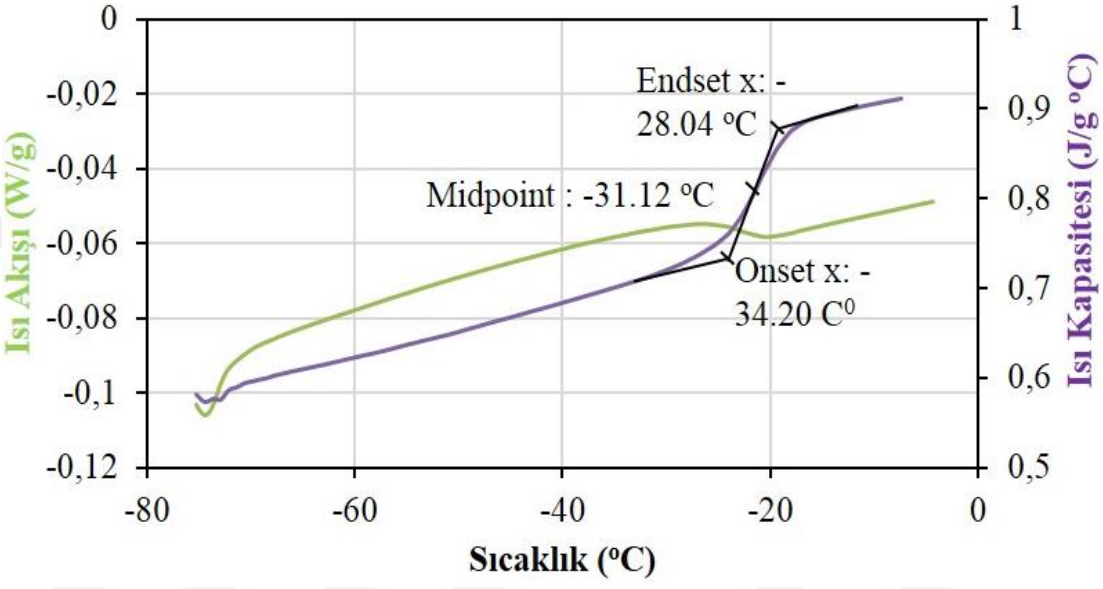
Şekil 4.42 : Etilen akrilat kopolimeri (EAR) - FT-IR.

Çizelge 4.20 : Etilen akrilat kopolimeri pikleri.

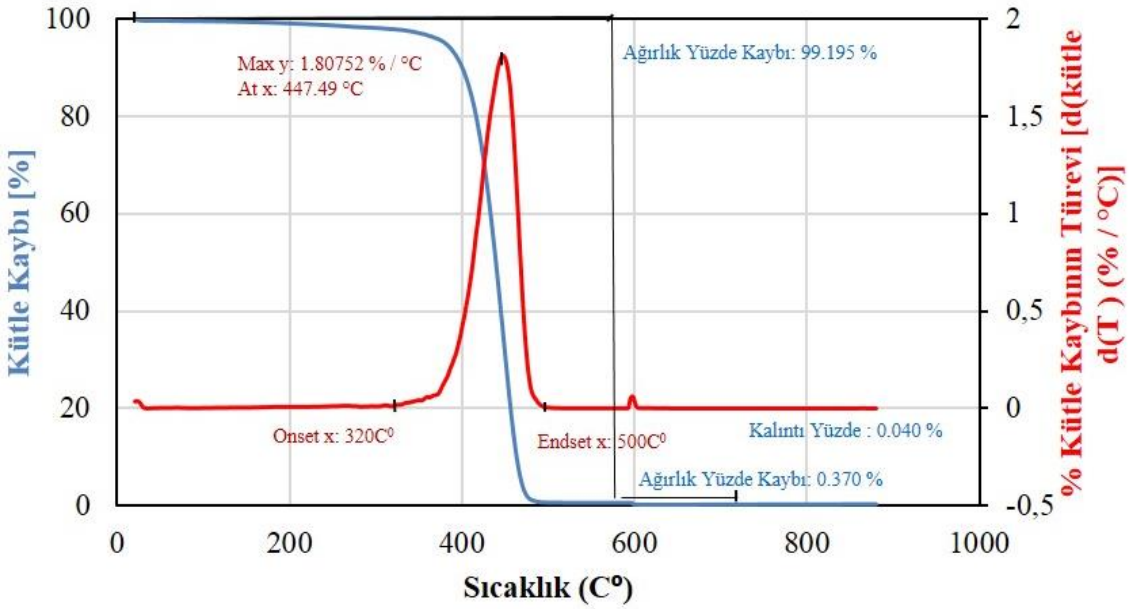
Bağ Yapısı	**Pik Frekansı (cm^{-1})**
CH_2 simetrik olmayan gerilim	2918
CH_2 simetrik gerilim	2851
C=O gerilim (akrilat yapıdaki)	1731
CH2 grup piki	722
CH_3 eğilme	1375
CH_2 eğilme	1434
C-O (akrilat yapıdaki)	1156

FTIR spektrumundaki 1225 ve 1095 cm-1'deki pikler parmak izi olup, yapıdaki safsızlıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir. VAMAC 6 (EAM, AEM) kodlu etilen akrilat kopolimeri kauçuk malzemesine ait DSC termogramı Şekil 4.43'de verilmiştir.

Söz konusu termogram incelendiğinde VAMAC 6 (EAM, AEM) kodlu etilen akrilat kopolimeri olan kauçuk malzemesine ait termogramda T_g termal olayının -31 °C' de gerçekleşmiştir. Söz konusu kauçuk malzemelerin termal davranışları incelendiğinde tg sıcaklığının hesaplanması basamak tipi termal olayda başlangıç ve bitiş sıcaklıları arasındaki orta nokta camlaşma sıcaklığı olarak ölçülmüştür. Isı akışı eğrisindeki çözünürlülüğün düşük olması nedeniyle kauçuk malzmelerde tg sıcaklığı Cp'deki (ısı kapasitesi) değişim eğrisinden hesaplanaması daha doğru sonuç vermiştir.



Şekil 4.43 : Etilen akrilat kopolimeri (EAR) - (DSC).



Şekil 4.44 : Etilen akrilat kopolimeri (EAR) - (TGA).

Şekil 4.44’ de VAMAC 6 (EAM, AEM) kodlu etilen akrilat kopolimer kauçuk malzemesine ait TGA sonuçları Çizelge 4.21 ’da verilmiştir. TGA analizsonuçlarında etilen akrilat kopolimer kauçuk içerisinde uçucu bileşen gözlenmemiş ve termal bozunmaya yaklaşık 320 °C 'de başlanmıştır.

Çizelge 4.21: Etilen akrilat kopolimeri (TGA) termogram sonuçları.

KAUÇUK	**Onset (x) Bozulmanın başladığı sıcaklık**	**Endset (x) Bozulmanın Bittiği Sıcaklık**	**Bozulmadaki Kütle Miktarı (%)**	**N_2 ortamında Kül Miktarı (%)**	**O_2 ortamında Kül Miktarı (%)**	**Uçucu Bileşen Miktarı (%)**
Etilen Akrilat Kopolimeri	320 °C	500 °C	100	0	0	0

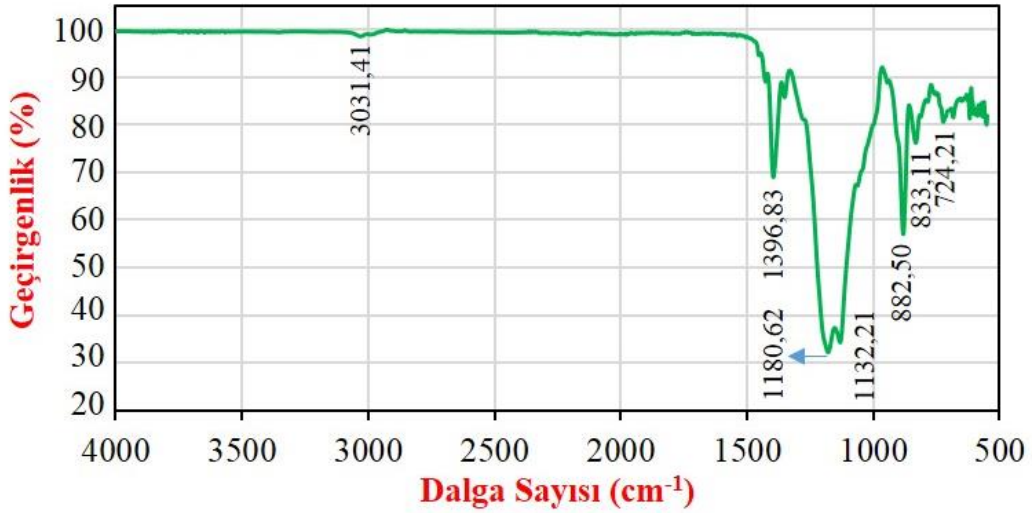
A.K. Sircar ve diğerlerin yapmış olduğu çalışmada ise bozunma başlangıç sıcaklığı 484 °C olarak bulunmuştur (A.K, 1975). Termal bozunmanın 500 °C 'de sonlandığı ve başlangıç kütlesinin bozunma sırasında yaklaşık % 100' lük kısmı gaz faza geçerek yapıdan uzaklaştığı görülmektedir. Termal bozunma sonrasında kalıntı oluşmadığından oksijen ortamında yapılan analzide kütle kaybı görülmemiştir. Kauçuk uçucu katkı içermediği, mamul ürün üzerinden olmayıp hamur halinde analize tabi tutulduğu için uçucu çıkışı gözlenmemiştir. Saf kauçuk olduğu için diğer katkı bozunmalarına ait pik gözlenmemiştir. Bu sayede kauçuğun bozunma karekteri daha belirgin bir şekilde incelenebilmiştir. Kauçuğun bozunma eğrisi karekteristik bir veri olup, etilen akrilat kopolimer tek bir bozunma davranışı sergilemiştir. Bozunma hızlı bir bozunma olup 320 - 500 °C arasında gerçekleşmiştir. Bozunmanın ilk kısımlarında 320 - 380 arasındaki sıcaklıkta yavşa bir bozunma davranışı sergilemiştir. Kütle değişiminin türevi eğrisinden bu fark daha net bir şekilde görülmektedir.

4.11 Flor Elastomerler (FKM)

Şekil 4.45’ de yer alan malzeme ham mamül flor kauçuk malzemesidir. DAI-EL 68002 kodlu flor elastomer malzeme kaydedilen FT-IR sonuçları Şekil 4.46’ da gösterilmektedir. Flor elastomerin moleküler yapısındaki gruplara ait spektrum pikleri Çizelge 4.22’ de verilmiştir.



Şekil 4.45 : Flor elastomerler (FKM)



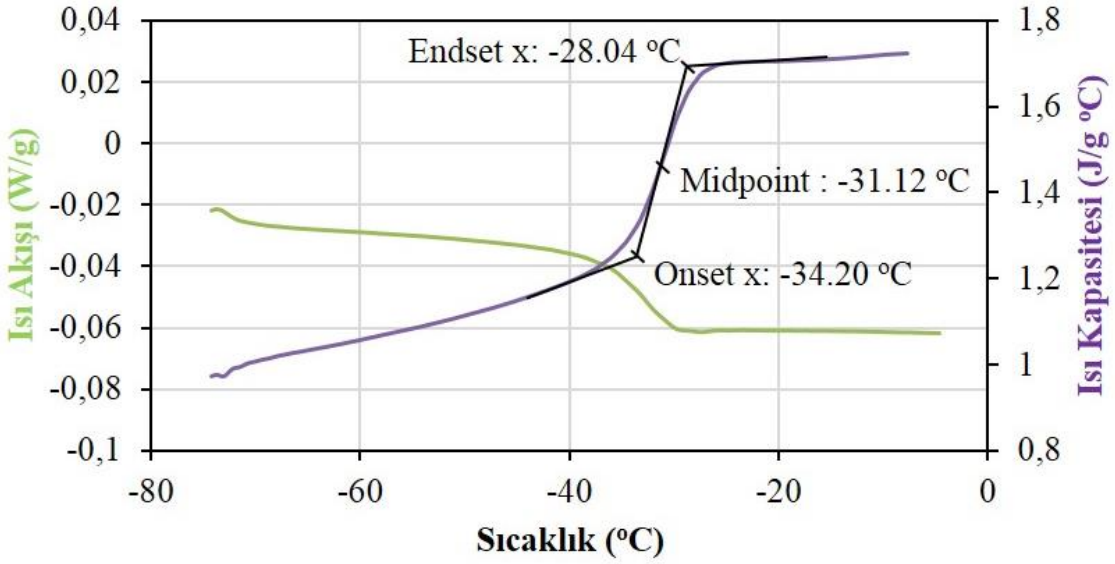
Şekil 4.46 : Flor elastomerler (FKM) - (FT-IR).

Çizelge 4.22: Flor elastomerler pikleri

Bağ Yapısı	**Pik Frekansı (cm^{-1})**
C-H simetrik olmayan gerilim	3031
CF_3 gerilim	1396, 882
C-F	1180, 1132
CF_3 gerilim	882, 833,724

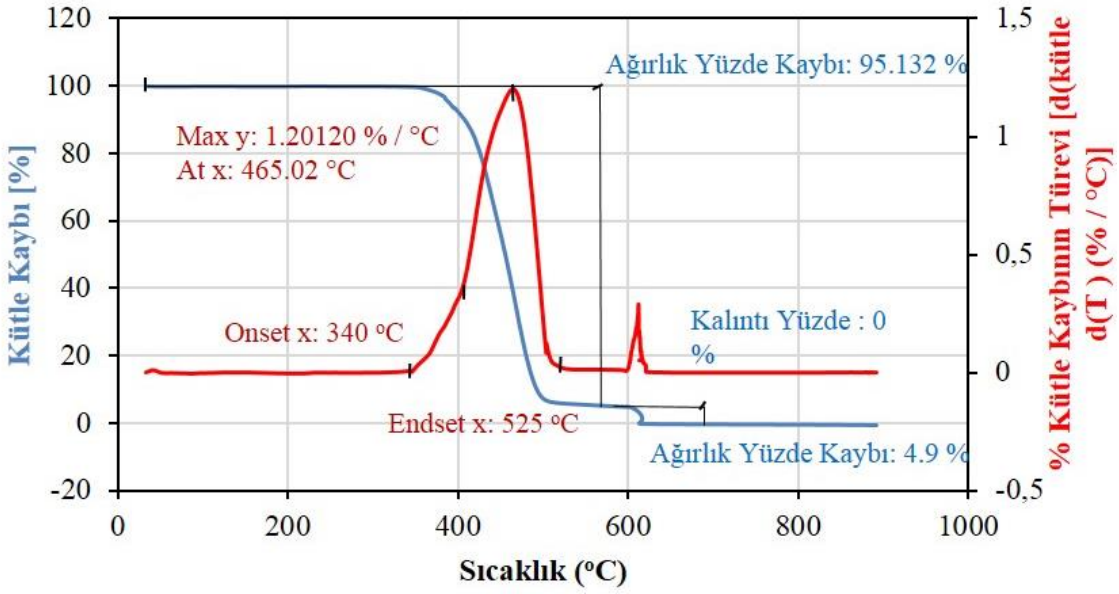
Söz konuus piklerin 2920, 2840, 1456 cm^{-1} frekansında CH_2 grubuna ait pikler; 1174, 1127, 1077 cm^{-1} C-F grubuna ait pikler; 1430 cm^{-1} CH_2-CF grubuna ait pik ve 1394, 1353, 885 cm^{-1} CF_3 grubuna ait pikler daha önce yapılan flor kauçuk analizlerinde örtüşmektedir. Bu piklerin şiddeti flor içeren grubun konsantrasyonuna bağlı olarak değişmekte olup yoğunlaşma arttıkça pik şiddeti (yüksekliği) artmaktadır (Altın, 2015) . DAI-EL 68002 kodlu flor elastomerler malzemesine ait DSC termogramı Şekil 4.47' de verilmiştir. Söz konusu termogram incelendiğinde DAI-EL 68002 kodlu flor elastomer olan kauçuk malzemesine ait termogramda T_g termal olayının -

31 °C' de gerçekleşmiştir. Söz konusu kauçuk malzemelerin termal davranışları incelendiğinde tg sıcaklığının hesaplanması basamak tipi termal olayda başlangıç ve bitiş sıcaklıları arasındaki orta nokta camlaşma sıcaklığı olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.47 : Flor elastomerler (FKM) - (DSC)

Isı akışı eğrisindeki çözünürlülüğün düşük olması nedeniyle kauçuk malzmelerde tg sıcaklığı Cp'deki (ısı kapasitesi) değişim eğrisinden hesaplanamsı daha doğru sonuç vermiştir.



Şekil 4.48 : Flor elastomerler (FKM) - (TGA).

Şekil 4.48'de DAI-EL 68002 kodlu flor kauçuk malzemesine ait TGA sonuçları Çizelge 4.23' de verilmiştir.

TGA analiz sonuçlarında flor kauçuk içerisinde uçucu bileşen gözlenmemiş ve termal bozunmaya yaklaşık 340 °C 'de başlanmıştır. M.A. Kader ve diğerlerin yapmış olduğu çalışmada ise bozunma başlangıç sıcaklığı 490 °C olarak bulunmuştur (M.A. Kader, 2003).

Çizelge 4.23: Flor elastomerler (TGA) termogram sonuçları

KAUÇUK	Onset (x) Bozulmanın başladığı sıcaklık	Endset (x) Bozulmanın Bittiği Sıcaklık	Bozulmadaki Kütle Miktarı (%)	N_2 ortamında Kül Miktarı (%)	O_2 ortamında Kül Miktarı (%)	Uçucu Bileşen Miktarı (%)
Flor Elastomerler 1.Bozunma	340 °C	525 °C	95,1	4,9	0	
Piroliz	600 °C		4,9			

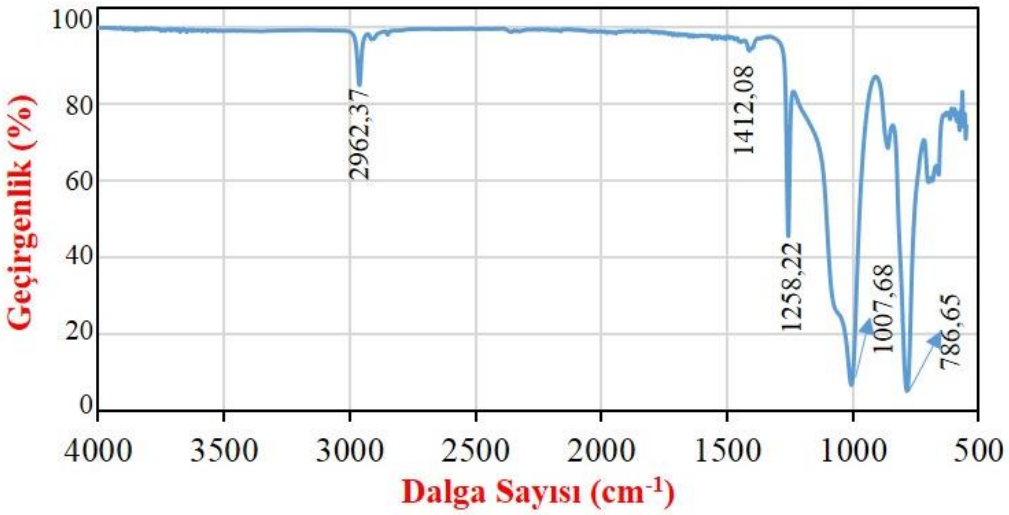
Termal bozunmanın 525 °C 'de sonlandığı ve başlangıç kütlesinin bozunma sırasında %95,1' lik kısmı gaz faza geçerek yapıdan uzaklaştığı görülmektedir. Azot ortamında termal bozunma sonrasında piroliz ürünleri oluştuğundan %4,9' luk kalıntı kalmıştır. Söz konusu piroliz kalıntıları ise oksijen ortamında yakılmıştır (600 °C'de). Oksijen ortamında yanma sonrasında kalıntı kalmmaıştır. Kauçuk uçucu katkı içermediği, mamul ürün üzerinden olmayıp hamur halinde analize tabi tutulduğu için uçucu çıkışı gözlenmemiştir. Saf kauçuk olduğu için diğer katkı bozunmalarına ait pik gözlenmemiştir. Bu sayede kauçuğun bozunma karekteri daha belirgin bir şekilde incelenebilmiştir. Kauçuğun bozunma eğrisi karekteristik bir veri olup, flor iki farklı bozunma davranışı sergilemiştir. Birincisi yavaş bir bozunma olup 340-410 °C arasında gerçekleşmiş, ikincisi ise hızlı ve polimer ana zincir yapısının bozunması ile ilgilidir ve 410 - 525 °C arasında olmuştur. Kütle değişiminin türevi eğrisinden bu fark daha net bir şekilde görülmektedir.

4.12 Silikon Kauçuk

Şekil 4.49' da yer alan malzeme ham mamül silikon kauçuk malzemesidir. RBB-2100-60 kodlu silikon kauçuk malzemesine ait kaydedilen FT-IR sonuçları Şekil 4.50' de gösterilmektedir. Silikon kauçuk, moleküler yapısındaki gruplara ait spektrum pikleri Çizelge 4.24' de verilmiştir.



Şekil 4.49 : Silikon Polimer.



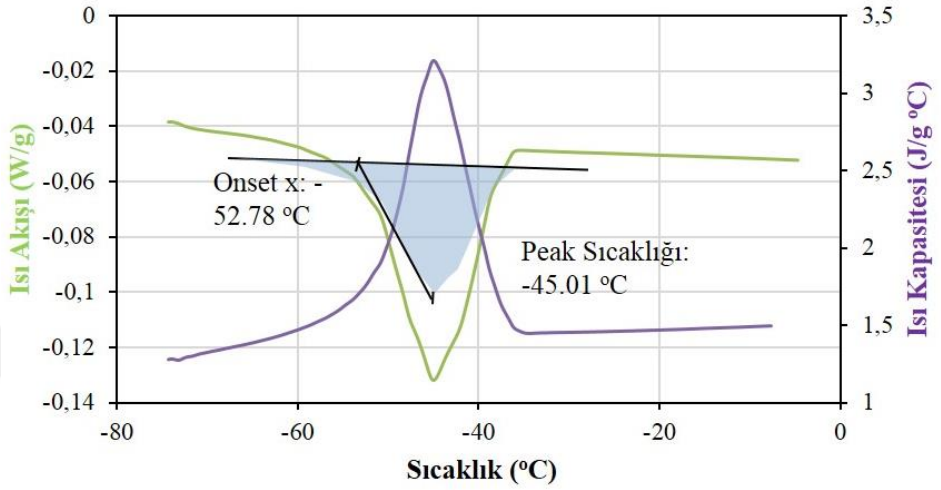
Şekil 4.50 : Silikon polimeri (FT-IR).

Çizelge 4.24: Silikon polimer pikleri.

Bağ Yapısı	**Pik Frekansı (cm^{-1})**
Si-O gerilim	1100 - 1000
Si- CH_3 gerilim	1250 - 800
Si-O-Sİ gerilim	475
Si-OH gerilim	786
CH_3 simetrik olmayan gerilim	2950

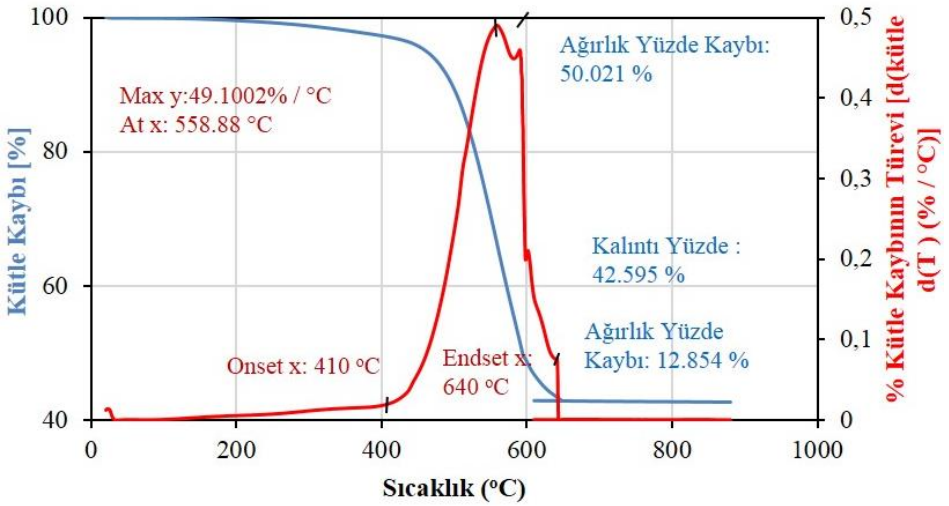
Silikon kauçuğunun FT-IR spektrumunda 2963, 2904 cm^{-1} frekansında CH_3 grubuna ait pikler; 1065, 1003 cm^{-1} Si-O grubuna ait pikler; 1260, 783 cm^{-1} Si-CH_3 grubuna ait pikler ve 440 cm^{-1} Si-O-Si grubuna ait pik gözlenmektedir. Bu piklerin şiddeti SiO içeren grubun konsantrasyonuna bağlı olarak değişmekte, yoğunlaşma arttıkça pik şiddeti (yüksekliği) artmaktadır (Altın, 2015).

Söz konusu Şekil 4.51'de RBB-2100-60 kodlu silikon kauçuğun DSC'si incelendiğinde silikon kauçuğuna ait termogramda RBB-2100-60 kodlu silikon kauçuk malzemesine ait termogramda T_g termal olayı görülememiştir. Bunun nedeni ise ; Silikon kauçuğun Tg sıcaklığının -120 °C olması ve analiz cihazının -80 °C sıcaklığına kadar inebilmesidir. Dolayısıyla silikon kauçuğun tg sıcaklığı tespit edilememiştir.



Şekil 4.51 : Silikon polimeri (DSC).

Termal olay olarak -52 °C civarında erime (Tm) piki olduğu, bununda silikon kristallerinin erimesi esnasındaki entalpi değişiminden kaynaklandığı görülmüştür. DSC analizinde çalışma sıcaklık aralığı silikon kauçuğun Tg sıcaklığından daha düşük olması nedeniyle silikonun Tg sıcaklığı dedekte edilememiştir, ancak erime piki karekteristik bir ver olmuştur. (Altın, 2015)



Şekil 4.52 : Silikon Polimeri-(TGA).

Çizelge 4.25 Silikon kauçuk (TGA) termogram sonuçları.

KAUÇUK	Onset (x) Bozulmanın başladığı sıcaklık	Endset (x) Bozulmanın Bittiği Sıcaklık	Bozulmadaki Kütle Miktarı (%)	N_2 ortamında Kül Miktarı (%)	O_2 ortamında Kül Miktarı (%)	Uçucu Bileşen Miktarı (%)
Silikon kauçuk 1.Bozunma	200 °C	410 °C	50,02	7,1	42,5	0
Silikon kauçuk 2.Bozunma	410 °C	640 °C	42,6			

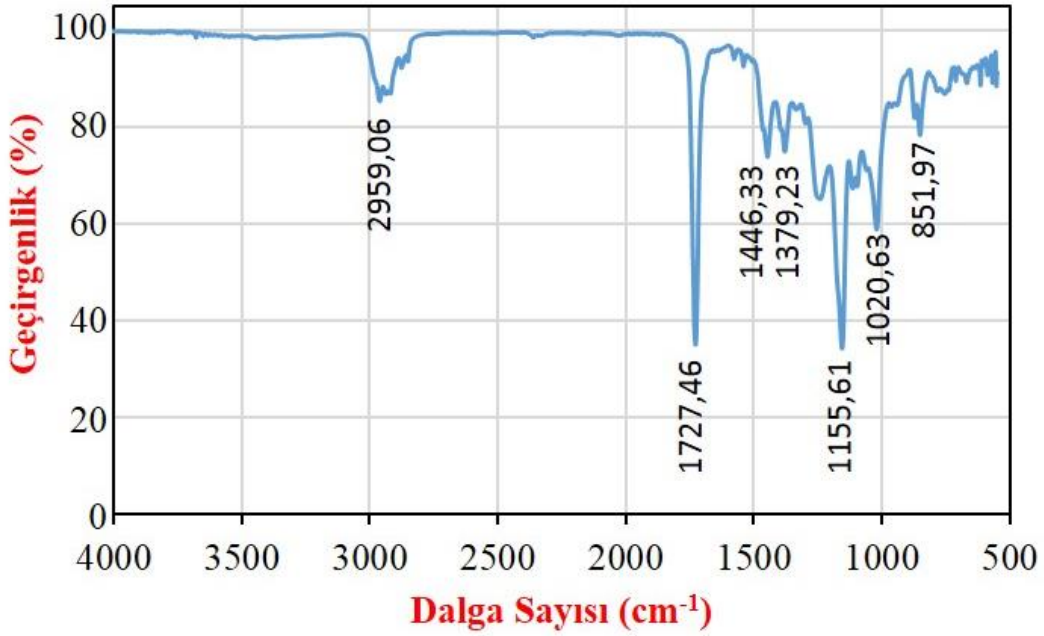
Şekil 4.52’ de silikon kauçuk malzemesine ait TGA analiz sonuçlarında silikon kauçuk içerisinde uçucu bileşen gözlenmemiş ve termal bozunmaya yaklaşık 200 °C 'de başlanmıştır. . J.D. Jovanovic ve diğerlerin yapmış olduğu çalışmada ise bozunma başlangıç sıcaklığı 418 °C olarak bulunmuştur (J.D. Jovanovic, 1998). Termal bozunmanın 640 °C 'de sonlandığı ve başlangıç kütlesinin bozunma sırasında %50,02 'lik kısmı gaz faza geçerek yapıdan uzaklaştığı görülmektedir. 1. Kütle kaybı düşük miktarda ve uzun sıcaklık aralığında gerçekleşmiştr (200-410 °C). 2. kütle kaybında kademeli kütle kaybı olmuştur. 410 - 640 °C arası kalıntı olarak yaklaşık %42,6 kalmıştır. Bunun sabebi yapıdaki inorgonik silisyum’dur. İnorgonik silisyum yanmadığı için bu durum ortaya çıkmaktadır. Bozunma azot ortamında tamamlanmadığından 600 °C kadar oksijen ortamında devam etmiştir. Kauçuk uçucu katkı içermediği, mamul ürün üzerinden olmayıp hamur halinde analize tabi tutulduğu için uçucu çıkışı gözlenmemiştir. Saf kauçuk olduğu için diğer katkı bozunmalarına ait pik gözlenmemiştir. Bu sayede kauçuğun bozunma karekteri daha belirgin bir şekilde incelenebilmiştir. Kauçuğun bozunma eğrisi karekteristik bir veri olup, silikon kauçuk iki farklı bozunma davranışı sergilemiştir. Birincisi yavaş ve kısmi bir bozunma olup 200 - 410 °C arasında gerçekleşmiş, ikincisi ise hızlı bozunması olup 410 - 640 °C arasında olmuştur. Kütle değişiminin türevi eğrisinden bu fark daha net bir şekilde görülmektedir.

4.13 Akrilik Kauçuğu (AR)

Şekil 4.53’ de yer alan malzeme ham mamül akrilik kauçuk malzemesidir.



Şekil 4.53 : Akrilik kauçuğu (AR).



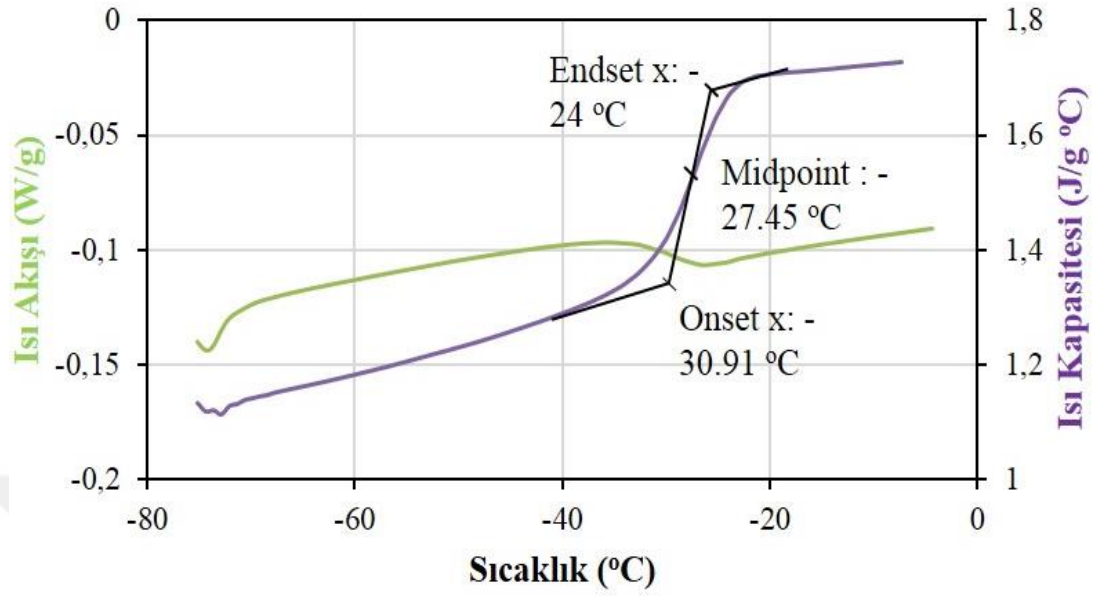
Şekil 4.54 : Akrilik kauçuğu (AR) - (FT-IR).

Çizelge 4.26: Akrilik Kauçuk Pikleri.

Bağ Yapısı	**Pik Frekansı (cm^{-1})**
CH_3 simetrik olmayan gerilim	2959
CH_2 simetrik olmayan gerilim	2916
C=O gerilim	1727
C-O gerilim	1155, 1020
CH_2 simetrik gerilim	2849
CH_3 eğilme	1375
CH_2 eğilme	1443

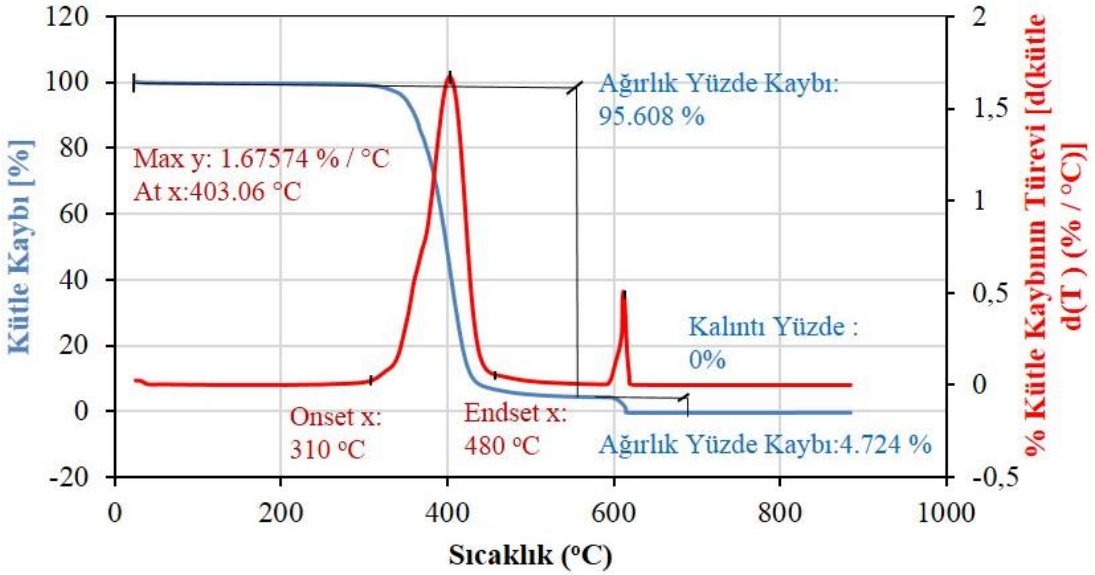
AR 212 HR kodlu akrilik kauçuk malzemesi kaydedilen FT-IR sonucu Şekil 4.54‘ de gösterilmektedir. Akrilik kauçuğun FTIR spektrumundaki, pikler ve ilgili moleküler yapılar Çizelge 4.26’ da özetlenmiştir. AR 212 HR kodlu akrilik kauçuk malzemesine ait DSC termogramı Şekil 4.55’de verilmiştir.

Söz konusu termogram incelendiğinde AR 212 HR kodlu akrilat olan kauçuk malzemesine ait termogramda T_g termal olayının -27°C' de gerçekleşmiştir.



Şekil 4.55 : Akrilik kauçuğu (AR) - (DSC).

Söz konusu kauçuk malzemelerin termal davranışları incelendiğinde tg sıcaklığının hesaplanması basamak tipi termal olayda başlangıç ve bitiş sıcaklıları arasındaki orta nokta camlaşma sıcaklığı olarak ölçülmüştür. Isı akışı eğrisindeki çözünürlülüğün düşük olması nedeniyle kauçuk malzmelerde tg sıcaklığı Cp'deki (ısı kapasitesi) değişim eğrisinden hesaplanamsı daha doğru sonuç vermiştir. Şekil 4.56'da AR 212 HR kodlu akrilik kauçuk malzemesine ait TGA sonuçları Çizelge 4.27 'de verilmiştir. TGA analiz sonuçlarında akrilik kauçuk içerisinde uçucu bileşen gözlenmemiş ve termal bozunmaya yaklaşık 310 °C 'de başlanmıştır. L. Shufen ve diğerlerin yapmış olduğu çalışmada ise bozunma başlangıç sıcaklığı 410 °C olarak bulunmuştur (L. Shufen, 2006). Termal bozunmanın 480 °C 'de sonlandığı ve başlangıç kütlesinin bozunma sırasında %95,6' lık kısmı gaz faza geçerek yapıdan uzaklaştığı görülmektedir. Azot ortamında termal bozunma sonrasında piroliz ürünleri oluştuğundan %4.7' lik kısmı kalıntı kalmıştır. Söz konusu piroliz kalıntıları ise oksijen ortamında yakılmıştır (600 °C'de). Oksijen ortamında yanma sonrasında kalıntı kalmmaıştır.



Şekil 4.56 : Akrilik kauçuğu (AR) - (TGA).

Çizelge 4.27: Akrilik kauçuğu (TGA) termogram sonuçları.

KAUÇUK	Onset (x) Bozulmanın başladığı sıcaklık	Endset (x) Bozulmanın Bittiği Sıcaklık	Bozulmadaki Kütle Miktarı (%)	N_2 ortamında Kül Miktarı (%)	O_2 ortamında Kül Miktarı (%)	Uçucu Bileşen Miktarı (%)
Akrilik kauçuk 1.Bozunma	310 °C	480 °C	95,6	4,7	0	
Piroliz	600 °C		4,7			

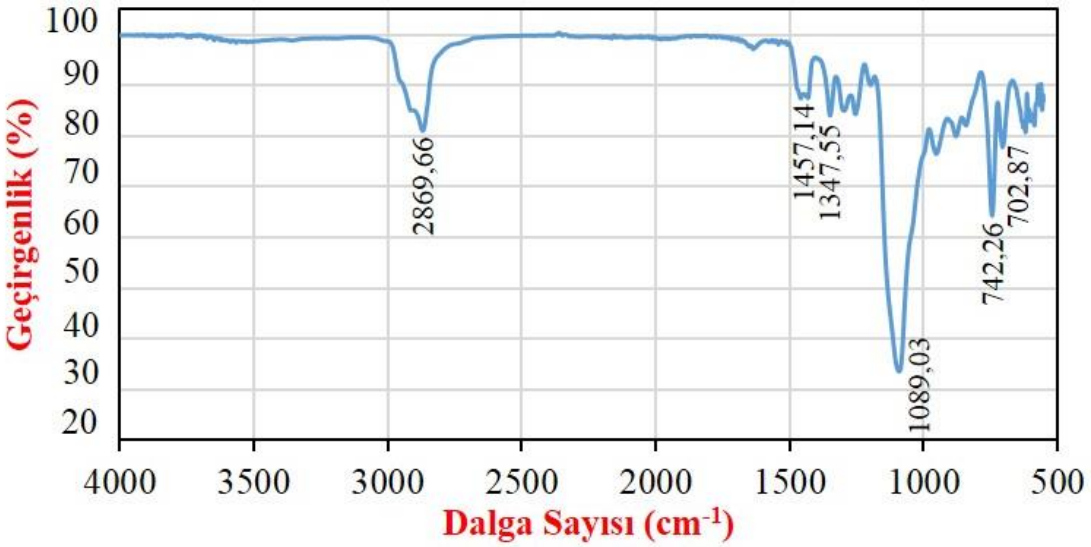
Kauçuk uçucu katkı içermediği, mamul ürün üzerinden olmayıp hamur halinde analize tabi tutulduğu için uçucu çıkışı gözlenmemiştir. Saf kauçuk olduğu için diğer katkı bozunmalarına ait pik gözlenmemiştir. Bu sayede kauçuğun bozunma karekteri daha belirgin bir şekilde incelenebilmiştir. Kauçuğun bozunma eğrisi karekteristik bir veri olup, akrilik tek bir bozunma davranışı sergilemiştir. Bozunma hızlı bir bozunma olup 310 - 480 °C arasında gerçekleşmiş. Ancak bozunmanın ilk kısımları yavaş ve düşük kütle kaybı olacak şekilde başlamıştır. Kütle değişiminin türevi eğrisinden bu fark daha net bir şekilde görülmektedir.

4.14 Epikloridin Kauçuğu (ECHR)

Şekil 4.57' de yer alan malzeme ham mamül akrilik kauçuk malzemesidir.



Şekil 4.57 : Epikloridin kauçuğu (ECHR).

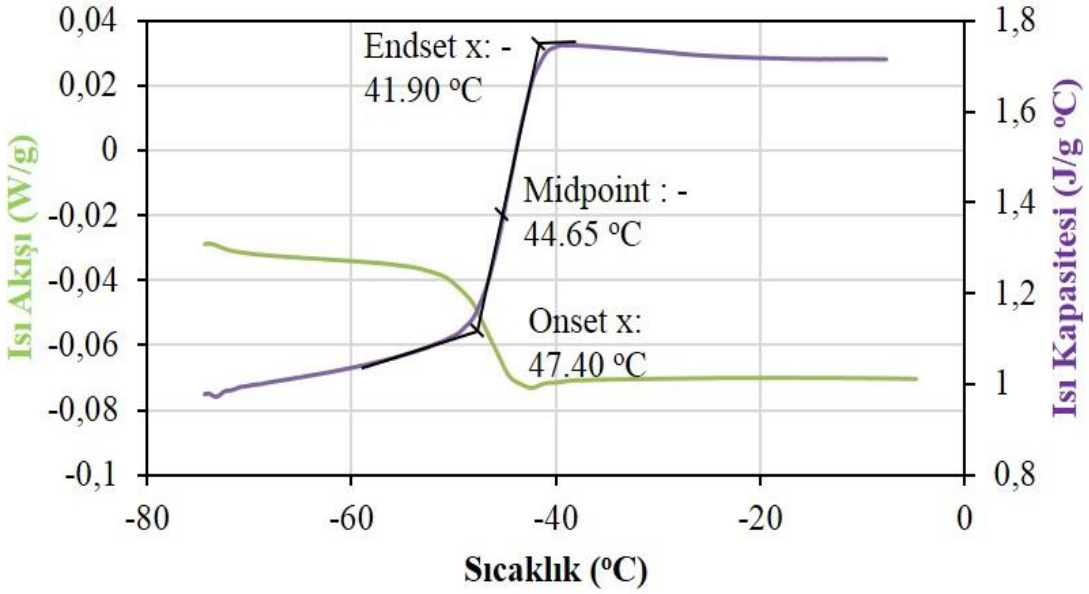


Şekil 4.58 : Epikloridin kauçuğu (ECHR) - (FT-IR).

Çizelge 4.28: Epikloridin kauçuk pikleri.

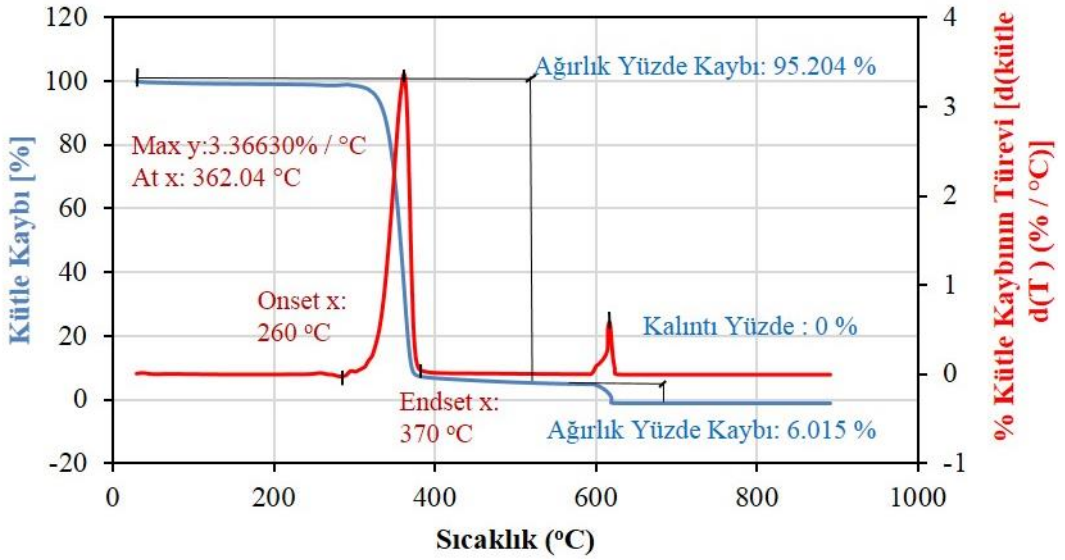
Bağ Yapısı	**Pik Frekansı (cm^{-1})**
CH_3 simetrik gerilim	2869
CH_3 eğilme	1347
CH_2 germe	1457
C-CI germe	786
C-O germe	1007

Hydrin – C 2000 L kodlu epikloridin kauçuk malzemesi kaydedilen FT-IR sonucu Şekil 4.58‘ de gösterilmektedir. Akrilik kauçuğun FTIR spektrumundaki, pikler ve ilgili moleküler yapılar Çizelge 4.28’ de özetlenmiştir.



Şekil 4.59 : Epikloridin kauçuğu (ECHR) - (DSC).

Hydrin – C 2000 L kodlu epikloridin kauçuk malzemesine ait DSC termogramı Şekil 4.59' da verilmiştir. Söz konusu termogram incelendiğinde Hydrin – C 2000 L kodlu epikloridin kauçuk malzemesine ait termogramda T_g termal olayının -45 °C' de gerçekleşmiştir. Söz konusu kauçuk malzemelerin termal davranışları incelendiğinde tg sıcaklığının hesaplanması basamak tipi termal olayda başlangıç ve bitiş sıcaklıları arasındaki orta nokta camlaşma sıcaklığı olarak ölçülmüştür. Isı akışı eğrisindeki çözünürlülüğün düşük olması nedeniyle kauçuk malzmelerde tg sıcaklığı Cp'deki (ısı kapasitesi) değişim eğrisinden hesaplanamsı daha doğru sonuç vermiştir.



Şekil 4.60 : Epikloridin kauçuğu (ECHR) - (TGA).

Çizelge 4.29: Epikloridin kauçuğu (TGA) termogram sonuçları.

KAUÇUK	Onset (x) Bozulmanın başladığı sıcaklık	Endset (x) Bozulmanın Bittiği Sıcaklık	Bozulmadaki Kütle Miktarı (%)	N_2 ortamında Kül Miktarı (%)	O_2 ortamında Kül Miktarı (%)	Uçucu Bileşen Miktarı (%)
Epikloridin kauçuğu 1.Bozunma	260 °C	390 °C	95,2	6,01	0	
Piroliz	600 °C		6,01			

Şekil 4.60’ da Hydrin – C 2000 L kodlu epikloridin kauçuk malzemesine ait TGA sonuçları Çizelge 4.29’ da verilmiştir. TGA analiz sonuçlarında epikloridin kauçuk içerisinde uçucu bileşen gözlenmemiş ve termal bozunmaya yaklaşık 260 °C 'de başlanmıştır. Termal bozunmanın 390 °C 'de sonlandığı ve başlangıç kütlesinin bozunma sırasında %95,2' lik kısmı gaz faza geçerek yapıdan uzaklaştığı görülmektedir. Azot ortamında termal bozunma sonrasında piroliz ürünleri oluştuğundan %6,01’ lik kısmı kalıntı olarak kalmıştır. Söz konusu piroliz kalıntıları ise oksijen ortamında yakılmıştır (600 °C’de). Oksijen ortamında yanma sonrasında kalıntı kalmamıştır. Kauçuk uçucu katkı içermediği, mamul ürün üzerinden olmayıp hamur halinde analize tabi tutulduğu için uçucu çıkışı gözlenmemiştir. Saf kauçuk olduğu için diğer katkı bozunmalarına ait pik gözlenmemiştir. Bu sayede kauçuğun bozunma karekteri daha belirgin bir şekilde incelenebilmiştir. Kauçuğun bozunma eğrisi karekteristik bir veri olup epikloridin kauçuk tek bir bozunma davranışı sergilemiştir. Bozunma hızlı bir bozunma olup 260 - 390 °C arasında gerçekleşmiş. Kütle değişiminin türevi eğrisinden bu fark daha net bir şekilde görülmektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Kullanımı geçmişten günüzümüze kadar yıllar boyunca hayatımızın bir çok yerinde ve alanında kullandığımız kauçuk ürünleri, gelişen ve süreklilik gösteren teknoloji ile birlikte küresel dünyadaki bir çok ülkede, özellikle artan otomotiv sanayisi ve diğer sanayi dallarında gün geçtikçe daha fazla ihtiyaç duyulan malzeme olarak karışımıza çıkmaktadır. Dünyada ve ülkemizde kauçuk kullanım alanları günlük yaşantımızı kolaylaştıran pek çok malzemede gerek ana gerekse yan ürün olarak kullanılmaktadır. Tüketicinin isteğine göre şekillenen ve artan üretim potansiyeli ile birlikte kimya ve polimer sektöründeki yatırımcıların da ilgi odağı haline gelmektedir. Doğal ve Sentetik olarak elde edilen kauçukların Türkiye'deki üretimine bakıldığında, İhracatın ithalatı karşılama oranı: % 106,14 ihracat miktarının (kg) ithalat miktarını karşılama oranı: % 63,37'dir. Türkiye kauçuk ürünleri imalatı sanayi hammaddede yüksek ithal bağımlılığına karşın ithal ettiği hammaddeyi mamule çevirip katma değer yaratarak Almanya, İtalya, İspanya, Fransa, İngiltere ve ABD gibi gelişmiş ülkelere kauçuk ürünler ihraç etmektedir. Kauçuk ürünleri imalatı sanayinde 2021 yılı itibarıyla 1.180 girişim bulunmaktadır. Sanayide ücretli çalışan sayısı önemli artışlar göstermekte olup 2020 yılında 44.547'ye çıkmıştır. Sanayinin üretim değeri 2020 yılında 14,5 milyar TL'ye, yaratılan katma değer ise 4,4 milyar TL'ye kadar çıkmıştır. Hammadde olarak büyük ölçüde dışa bağımlı olan kauçuk ürünleri imalatı sanayi başta otomotiv olmak üzere ihracatçı birçok sektör kanalı ile dolaylı ihracat da yapmakta olup doğrudan ve dolaylı olarak ekonomiye yılda 4 milyar doların üzerinde döviz girdisi sağlamaktadır. Bu sebebiyetle kauçuk hammadde ihtiyacında dışa bağımlı olduğumuz yapılan araştırmalar ve incelemeler sonucunda ortaya çıkmaktadır. Ülkemizde her ne kadar kauçuk üretimi çok yüksek miktarlarda olsada kauçuk hamuru ve hamur reçetenin hazırlanmasında dışa bağımlılığı sürmektedir. Kauçuk polimerinden ziyade farklı özelliklerde kauçuk ürün elde edilmesine olanak sağlayacak kauçuk hamur hazırlama çalışmalarına yönelik büyük firmalar AR-GE alt yapısı ve faaliyetine başlamışlardır. Nihayi kauçuk özelliği üretim proses parametreleri ve hamur reçetesine bağlı olduğu

gibi kauçuk türünede (polimer moleküler yapısına) bağlıdır. Kauçuk türünün hammmadeden tespti daha kolay olup,; FTIR ile moleküler yapı ve DSC ile ’tg’ sıcaklığının ölçümü ile kauçuğun türü belirlenebilmektedir. Ancak nihayi ürünler genelde yüksek oranda karbon siyahı içerdiğinden ve bu karbon siyahı analizde kullanılan ışınları siyah cisim olarak absorbladığından FTIR analiz tekniği yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle nihayi kauçuk ürünlerin karekterizasyonunun termal analizi teknikleri ile yapılması bir zorunluluk haline gelmiştir. Kauçuk karekterizasyonunda ’ tg’ her bir kauçuk için ayırt edici bir paraemtre olmasına karşın tek başına yeterli olmamaktadır. Bunun sebebi ise kauçuk içine katılan katkıların nihayi üründeki kauçuğun ‘tg’ sıcaklığını değiştirmiş olması ve birbirine yakın ‘tg’ lere sahip kauçukların olmasıdır. Bu nendele DSC analzine ilaveten diğer termal analzi olanTGA analizi ile kauçuk karekterizsyonu daha doğru ve hassas bir şekilde yapılabilir hale gelmektedir. Her bir kauçuğun ‘tg’ sıcaklığı gibi bozunma başlangıç ve bitiş sıcaklıkları ile bozunma davranışları da birbirlerinden farklılık arz etmektedir. Bu ayırt edici özelliğinden faydalanarak termal analiz ile nihayi kauçuk ürünlerin karekterizsyonunda bir referans olması açısından bu tezde’ki veriler önem arz etmektedir. Tez kapsamında çalışılan kauçukların hem ‘tg’ sıcaklığı, hemde TGA bozunma başlangıç, bitiş ve bozunma davranışları belrilenerek her bir kauçuk türü için referans veriler oluşturulmuştur. Kauçuk kareterizasyon çalışması yapan her bir laboratuvar bu refersans verilerle analiz sonuçlarını karşılaştırarak termal analiz ile kauçuğun türünü daha kolay, hassas ve doğru bir şekilde belirleyebilecektir. Tez kapsamında FTIR analiz verileride verilmiştir. Bu verilerinden hamur hazırlayan firmalar tarafından kauçuk cinsinin belirlenmesinde bir referans oluşturulması düşünülmüştür. Termal analizlerin yetersiz kaldığı kauçuk karekterizasyonlarınında olması muhtemeledir. NBR ve SBR gibi kauçukların termal davarnışları birbirine çok benzemektedir. Bu gibi kauçuk cinsi ayrımında analiz sonucunun doğruluğunu artırmak için elemental analiz tekniklerininde kullanılması bir zorunluluk arz etmektedir. Bu tez kapsamında yapılmayan ancak yapılması duurmunda daha doğru karekterizasyon işleminin yapılabilmesi için bu verilerinde referans oluşturacak şekilde ilave bir çalışma yapılmasıda tez sonucu öneri kapsmında değerlendirilebilir.

KAYNAKLAR

Akiba, M. A., & A. S. Hashim. (1997). Vulcanization and crosslinking in elastomers, *Progress in polymer science* 22.3, ss. 475-521.

Sircar, A. K., & Lamond, T. G. (1975). Identification of Elastomers in Tire Sections by Total Thermal Analysis. IV. Innerliner. *Rubber Chemistry and Technology*, 48(4), 653-660.

Alhareb, A. O., Akil, H. B. M., & Ahmad, Z. A. B. (2017). Poly (methyl methacrylate) denture base composites enhancement by various combinations of nitrile butadiene rubber/treated ceramic fillers. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 30(8), 1069-1090.

Altın, Y., & Yıldırım, K. (2015) Silikon ve flor kauçuk ayırımında analitik metot kullanımı. *Rubber Turkey*, 60, 60-73

Arjunan, V., Subramanian, S., & Mohan, S. (2001). Fourier transform infrared and Raman spectral analysis of trans-1, 4-polyisoprene. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 57(13), 2547-2554.

Arjunan, V., Subramanian, S., & Mohan, S. (2003). Vibrational spectroscopic studies on trans-1, 4-polychloroprene. *Turkish Journal of Chemistry*, 27(4), 423-432.

Bokobza, Liliane. (2011.) "Vibrational Spectroscopic and Mechanical Investigation of Carbon Nanotube-Reinforced Styrene-Butadiene Rubbers." Macromolecular Symposia. Vol. 305. No. 1. Weinheim: WILEY-VCH Verlag,

Bokobza, L. (2011, July). Vibrational spectroscopic and mechanical investigation of carbon nanotube- reinforced styrene- butadiene rubbers. *Macromolecular Symposia* (Vol. 305, No. 1, pp. 1-9). Weinheim: WILEY- VCH Verlag.

Mothé, C. G., & Tavares, M. I. B. (1997). Study of recycling and biodegradability of ethylene-co-vinyl acetate reject by thermal analysis. *Polymer degradation and stability*, 57(2), 183-186.

D.W. Brazier and N.V. Schwartz (1978), *Journal of Applied Polymer Science*, ss. 22, 1, 113.

Dikobe, D. G., & Luyt, A. S. (2009). Morphology and properties of polypropylene/ethylene vinyl acetate copolymer/wood powder blend composites. *Express Polymer Letters*, 3(3), 190-199.

Edge, M., Allen, N. S., Gonzalez-Sanchez, R., Liauw, C. M., Read, S. J., & Whitehouse, R. B. (1999). The influence of cure and carbon black on the high temperature oxidation of natural rubber I. Correlation of

physico-chemical changes. *Polymer degradation and stability*, 64(2), 197-205.

Hertz, D. L. (1984). Theory and Practice of vulcanization. *Elastomerics*, 116(11), 17-21.

Jovanovic, J. D., Govedarica, M. N., Dvornic, P. R., & Popovic, I. G. (1998). The thermogravimetric analysis of some polysiloxanes. *Polymer Degradation and Stability*, 61(1), 87-93.

Shufen, L., Zhi, J., Kaijun, Y., Shuqin, Y., & Chow, W. K. (2006). Studies on the thermal behavior of polyurethanes. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 45(1), 95-108.

Kim, J. T., Lee, D. Y., Oh, T. S., & Lee, D. H. (2003). Characteristics of nitrile–butadiene rubber layered silicate nanocomposites with silane coupling agent. *Journal of Applied Polymer Science*, 89(10), 2633-2640.

Jovanović, S., Samaržija-Jovanović, S., Marković, G., Jovanović, V., Adamović, T., & Marinović-Cincović, M. (2016). Mechanical properties and thermal aging behaviour of polyisoprene/polybutadiene/styrene-butadiene rubber ternary blend reinforced with carbon black. *Composites Part B: Engineering*, 98, 126-133.

Long, J. C. (2001). The history of rubber—a survey of sources about the history of rubber. *Rubber chemistry and technology*, 74(3), 493-508.

Kader, M. A., & Bhowmick, A. K. (2003). Thermal ageing, degradation and swelling of acrylate rubber, fluororubber and their blends containing polyfunctional acrylates. *Polymer Degradation and Stability*, 79(2), 283-295.

Vrandečić, N. S., Klarić, I., & Roje, U. (2001). Dynamic and isothermal thermogravimetric degradation of poly (vinyl chloride)/chlorinated poly (ethylene) blends. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 65(3), 907-918.

Nihmath, A., & Ramesan, M. T. (2018). Synthesis, characterization, processability, mechanical properties, flame retardant, and oil resistance of chlorinated acrylonitrile butadiene rubber. *Polymers for Advanced Technologies*, 29(8), 2165-2173.

Öztürk, E. (2008). *Farklı Kauçuk Karışımlarının Vulkanizasyonuna Hızlandırıcıların Etkisi*. (Yüksek Lisans Tezi). Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.

Savran, H. (2001). *Elastomer Teknolojisi 2*, Kauçuk Derneği Yayınları, İstanbul, 12-16.

Savran, H. (2001). *Elastomer Teknolojisi 1*. İstanbul, Acar Matbaacılık.

Stark, W., & Jaunich, M. (2011). Investigation of Ethylene/Vinyl Acetate Copolymer (EVA) by thermal analysis DSC and DMA. *Polymer Testing*, 30(2), 236-242.

Türk Kauçuk Sanayicileri Araştırma, Geliştirme ve Eğitim Vakfı (PAGEV), (2020). Dünya ve Türkiye 2020 Yılı Kauçuk Sektör Raporu.

Barrios, V. A. E., Petit, A., Pla, F., & Nájera, R. H. (2003). Selective hydrogenation of butadiene–styrene copolymers using a Ziegler–Natta type catalyst 2. Thermal properties. *European Polymer Journal*, 39(6), 1151-1167.

Vahapoğlu, V. (2006). *Sentetik Kauçuk*, Karadeniz Teknik Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Makine Mühenliği Bölümü, Trabzon, 9(1), ss.44-54.

Yıldırım K. (2019). *Polimerik Malzemeler* [PowerPoint Slaytı], Bursa Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimler Fakültesi Polimer Malzeme Mühendisliği, Bursa, s 1-386

Zhang, Z. Q., Qu, J. T., Zhang, S., Miao, Q. P., & Wu, Y. X. (2018). Ethylene/propylene copolymerization catalyzed by half-titanocenes containing monodentate anionic nitrogen ligands: effect of ligands on catalytic behaviour and structure of copolymers. *Polymer Chemistry*, 9(1), 48-59.

Url-1<*https://polymerdatabase.com/Elastomers/Isoprene.html* >, erişim tarihi19.03.2021.

Url-2<*https://commons.m.wikimedia.org/wiki/File:Polyisobutylene.svg*>, erişim tarihi 19.03.2021.

Url-3<*http://www.dmkaucuk.com/polimer/kaucuk/kaucuk-nedir-kaucuk-uretimi-rejenere-kaucuk-granul-kaucuk/*>, erişim tarihi 19.03.2021.

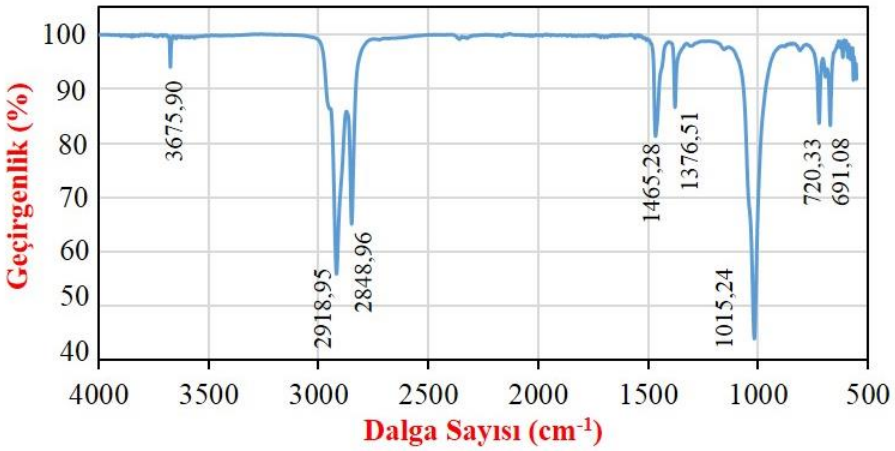
Url-4<*http://www.junta-polymers.com/rubber-vormstukken/*>,

Url-5<*http://www.mannering-rubber.co.uk/index.html*>, erişim tarihi 19.03.2021.

Url-6<*http://www.merlab.btu.edu.tr/index.php?sid=7011*>, erişim tarihi 19.03.2021.

EKLER

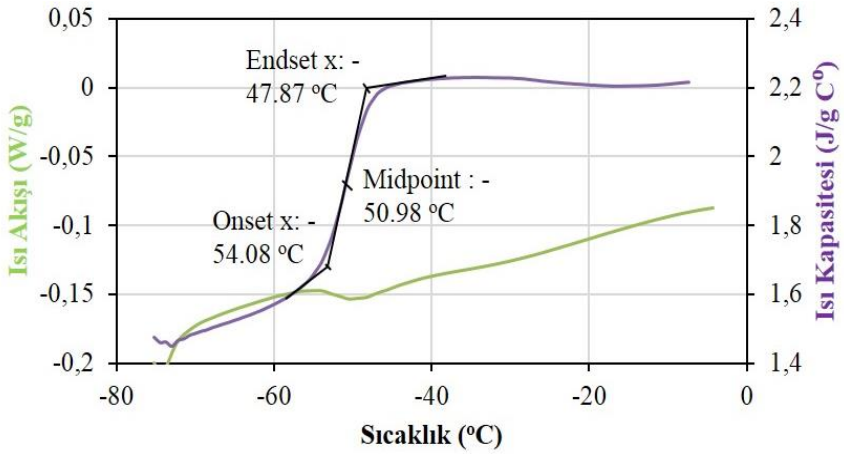
A. Ham Etilen-propilen kauçuk (EPR) hamur verileri



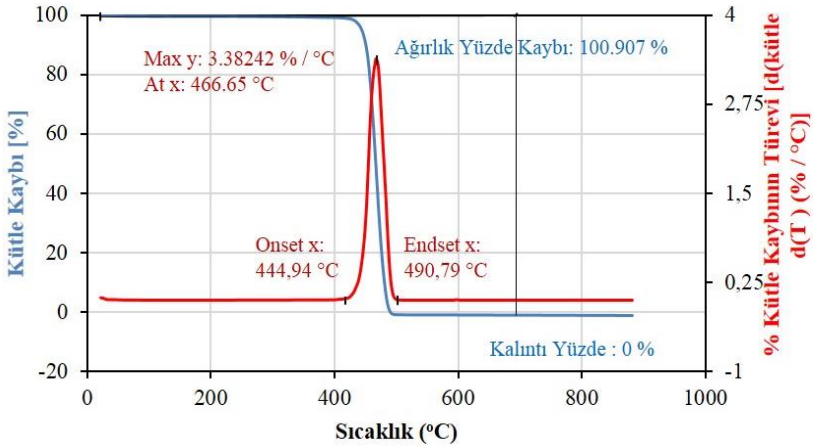
Şekil A.1: Etilen-propilen kauçuğu (EPR) - (FT-IR).

Çizelge A.1 : Etilen-propilen kauçuk pikleri.

Bağ Yapısı	**Pik Frekansı (cm^{-1})**
Kauçuk yüzeyine serpilen pudra yapısında ki kristalin suyun OH gerilimi	3675
CH_2 simetrik olmayan gerilim	2918
CH_2 simetrik gerilim	2848
CH_3 eğilme	1376, 1460
CH_2 eğilme	1455
Pudra moleküler yapısındaki-O bağları	1015
Grup CH2 piki	720



Şekil A.2 : Etilen-propilen kauçuğu (EPR) - (DSC).



Şekil A.3 : Etilen-propilen kauçuğu (EPR) - (TGA).

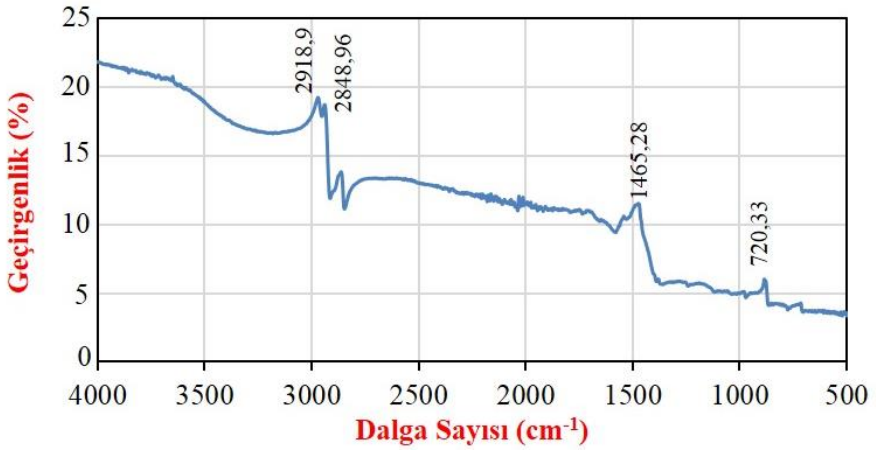
Çizelge A.2 : Etilen-propilen kauçuğu (TGA) termogram sonuçları.

KAUÇUK	Onset (x) Bozulmanın Başladığı Sıcaklık (°C)	Endset (x) Bozulmanın Bittiği Sıcaklık (°C)	Bozulmadaki Kütle Miktarı (%)	N_2 Ortamında Kül Miktarı (%)	O_2 Ortamında Kül Miktarı (%)	Uçucu Bileşen Miktarı (%)
Etilen-Propilen Kauçuğu	445	490	100	0	0	0

B. Katkılı vulkanize olmuş mamul etilen-propilen kauçuk (EPR) verileri

Mamul (EPR) kauçuk ile ham (EPR) kauçuk 'FT-IR'spektrumları karşılaştırıldığında Şekil A.1 ve B.1' deki mamul FT-IR spektrumunda ve ham spektrumda görünen CH_2 bendinde 1460 cm^{-1} CH_3 açılıp kapanma 1455 cm^{-1} ve CH_3 1375 cm^{-1} salınma pikleri görünmemektedir. Sadece CH_2 ve CH_3' ün simetrik gerilim pikleri

görünmektedir. Bunun nedeni kauçuk yapısındaki karbon siyah olup 'FT-IR' analizinde kullanılan "IR" ışınlarını siyah cisim olarak absorbladığından numuneden yansıyan ışın miktarı azalmakta ve dedektörün dedektasyon limitinden düşük olduğundan ölçüm gerçekleşememektedir. Bundan dolayı mamül kauçuklarda FT-IR anlizleleri ile kauçuğun tanımlanması imkansız hale gelmektedir. Bu nedenle bu tez kapsamında da uygulanan termal analiz yöntemleri önemli bir konuma geçmiştir.

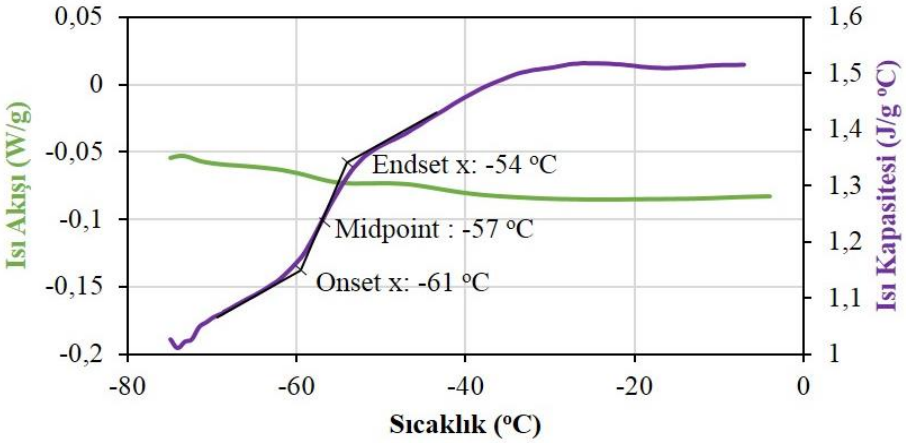


Şekil B.1 : Katkılı etilen-propilen kauçuğu (EPR) - (FT-IR).

Çizelge B.1 : Etilen-propilen kauçuk pikleri.

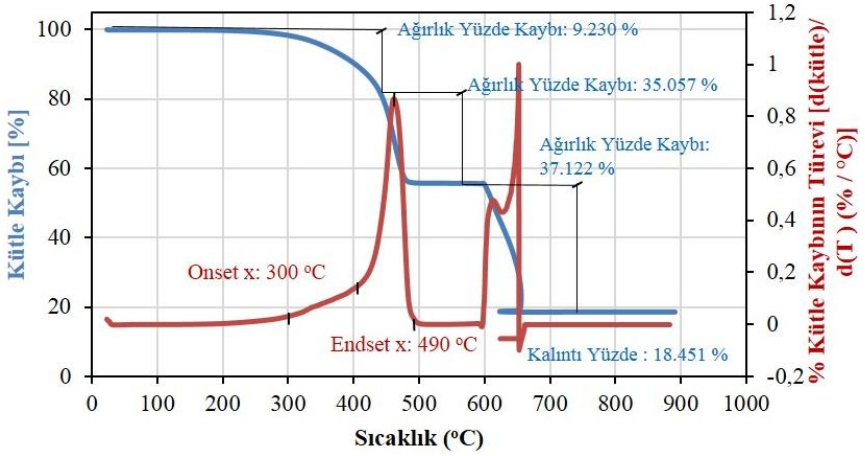
Bağ Yapısı	**Pik Frekansı (cm^{-1})**
CH_2 simetrik olmayan gerilim	2918
CH_2 simetrik gerilim	2848
CH_2 eğilme	1465
Grup CH_2 piki	720

'DSC' termogramları incelendiğinde Şekil A.2 ve B.2' deki "tg" sıcaklıklarını değiştiği görülmüştür. Ham "EPR" de -51 °C olurken mamul 'EPR' -57 °C'e kadar düşmüştür. Bunun sebebi mamul kauçuğun yapısına katılan yağlayıcı ve plastikleştirici ajanlar olduğu düşünmektedir. Söz konusu bu ajanlar "EPR" makromolekülerinin arasına yerleşerek termal davranışını değiştirdiği bilinmektedir (Yıldırım, 2019). Buna ilave olarak "cp" değişim davranışıda değişmiştir. Ham "EPR" de net ve keskin bir base line düşüş olacak şekilde "tg" oluşurken mamul "EPR" de kademeli ve daha yayvan bir 'tg' düşüşü olmuştur.



Şekil B.2 : Katkılı etilen-propilen kauçuğu (EPR) - (DSC).

'TGA' termogramları incelendiğinde Şekil A.3 ve B.3' da ham "EPR" kauçuk da tek bir bozunma termal olayı oluşurken mamul 'EPR' de 3 farklı termal olayı gerçekleşmiştir. 1. termal olay kauçuk hamuruna katılan yağlayıcı ve plastikleştirici maddelerin yapıdan uzaklaşmasını sağlayan termal olay olup %9 'luk bir kütle kaybı oluşmuştur. 2. termal olay ise "EPR" polimer yapısınının bozulduğu olay olup, ham 'EPR' 'ye göre bozunma başlangıç sıcaklığı düşmüştür (490 °C' den 410 °C' ye) . 3. termal olay ise oksijen ortamında gerçekleşmiş olup kauçuk yapısına katılmış olan karbon siyahın yanması sonrası oluşmuştur. Yaklaşık %37' lik bir karbon siyahı olduğu tespit edilmiştir. 'EPR' polimer miktarı ise %35 olduğu termogramdan görünmektedir. Kuçuk yapısına inorganik dolgularda eklenmiş olduğundan organik olmayan ve 1000 °C' de bozulmayan inorganik katkılarda olduğu termogramda görünmektedir. %18' lik kalıntı bu katkılara aitttir.



Şekil B.3 : Katkılı etilen-propilen kauçuğu (EPR) - (TGA).

Çizelge B.2 : Katkılı etilen-propilen kauçuğu (TGA) termogram sonuçları.

KAUÇUK	Onset (x) Bozulmanın Başladığı Sıcaklık (°C)	Endset (x) Bozulmanın Bittiği Sıcaklık (°C)	Bozulmadaki Kütle Miktarı (%)	N_2 Ortamında Kül Miktarı (%)	O_2 Ortamında Kül Miktarı (%)	Uçucu Bileşen Miktarı (%)
Katkılı Etilen-Propilen Kauçuğu 1.Bozulma	300	410	9,2			9,2
Katkılı Etilen-Propilen Kauçuğu 2.Bozulma	410	490	35	55		
Piroliz Katkılı Etilen-Propilen Kauçuğu 3.Bozulma	600	650	37		18	

Çizelge B.3 : Tez çalışmasında kullanılan malzemelerin toplu dsc (T_g) sonuçları.

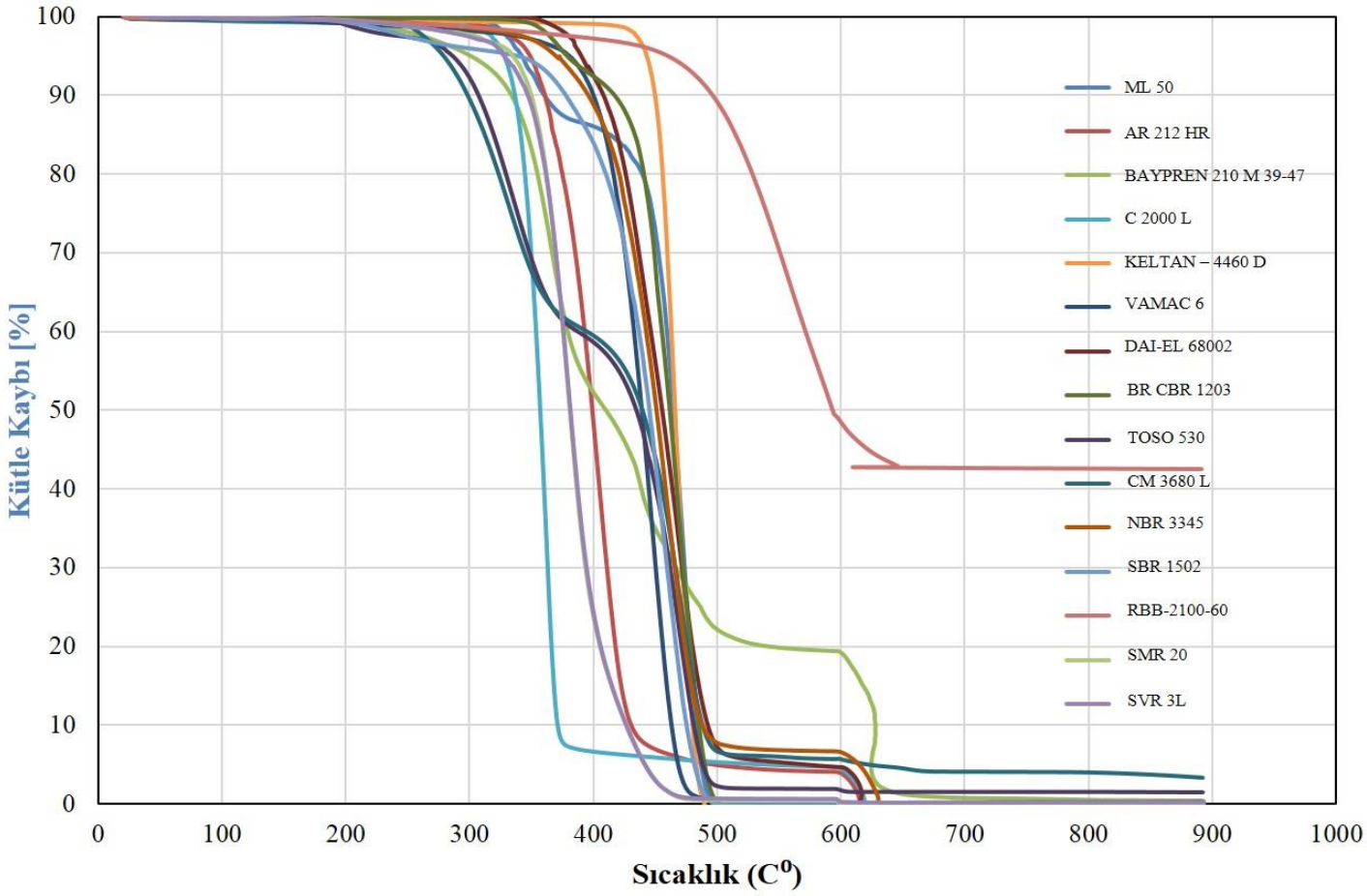
Kauçuk	T_g
Svr 3 L doğal kauçuk	-65
Smr 20 poliispren kauçuk	-65
Polibutadien kauçuk (BR)	-17
Polikloropren kauçuk (CR)	-41
Stiren-butadien kauçuk (SBR)	-55
Akrilonitril-butadien kauçuk (NBR)	-28
Etilen-propilen kauçuğu (EPR)	-50
Klorlanmiş polietilen kauçuk	-19
Klorlanmiş ve kükürtlenmiş polietilen kauçuk	-22
Etilen vinil asetat kopolimeri (EVA)	-29
Etilen akrilat kopolimeri (EAR)	-31
Flor elastomerler (FKM)	-31
Silikon polimer	-120
Akrilik kauçuğu (AR)	-27
Epikloridin kauçuğu (ECHR)	-44

Çizelge B.4 : Tez çalışmasında kullanılan malzemelerin toplu "FT-IR" sonuçları.

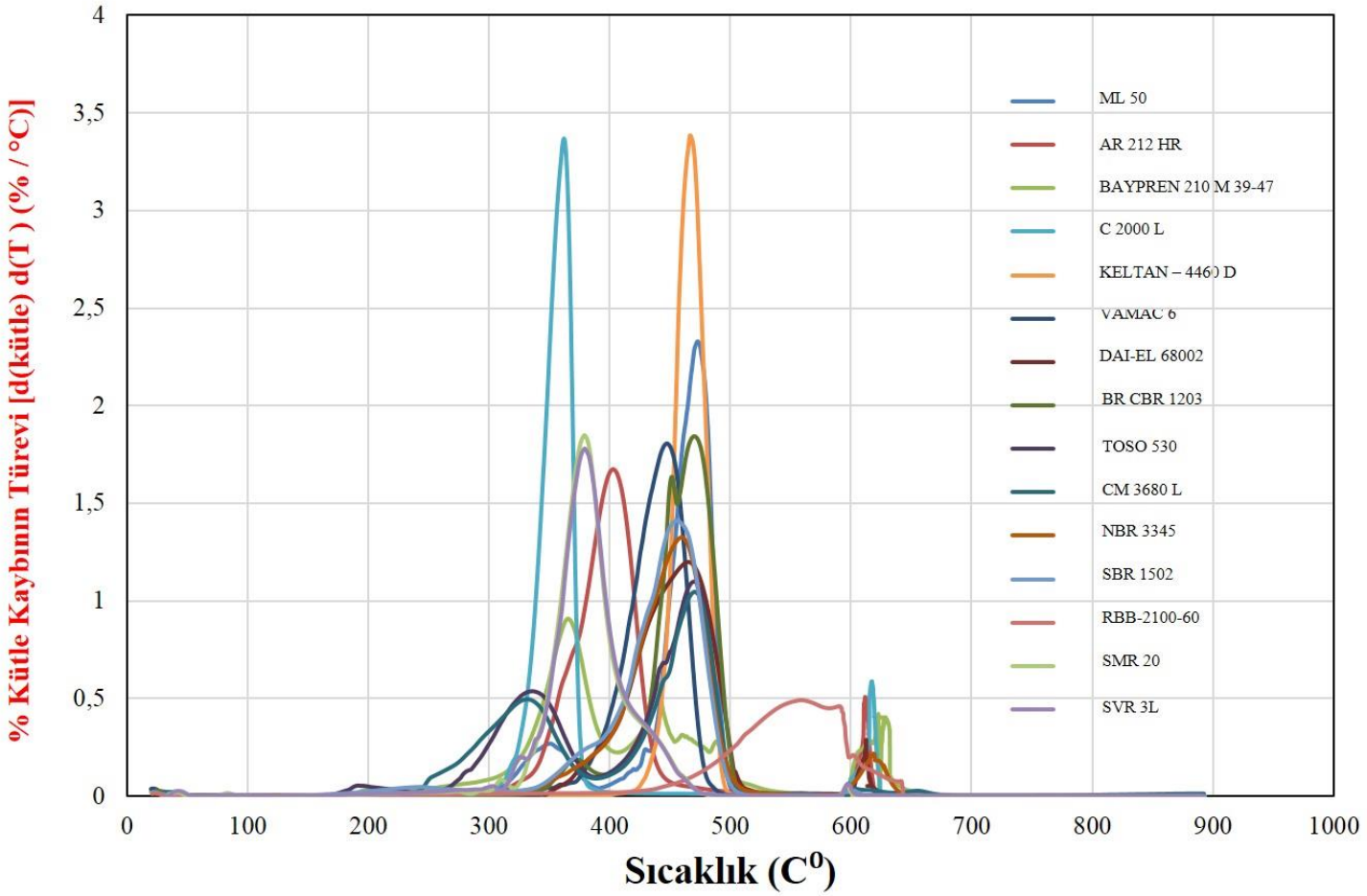
	Bağ Yapıları															
Kauçuk	**CH_3**	**CH_2**	**CH**	**C=C**	**C-Cl**	**Stiren halkası**	**C-N**	**OH**	**CO**	**C=O**	**CF_3**	**C-F**	**Si-O**	**Si-CH_3**	**Si-O-Si**	**Si-OH**
Svr 3 L doğal kauçuk	X	X	X	X												
Smr 20 poliispren kauçuk	X	X	X	X												
Polibutadien kauçuk (BR)	X	X	X	X												
Polikloropren kauçuk (CR)	X	X	X	X	X											
Stiren-butadien kauçuk (SBR)		X		X		X										
Akrilonitril-butadien kauçuk (NBR)		X		X			X									
Etilen-propilen kauçuğu (EPR)	X	X						X								
Klorlanmiş polietilen kauçuk		X	X	X	X			X								
Klorlanmiş ve kükürtlenmiş polietilen kauçuk		X			X											
Etilen vinil asetat kopolimeri (EVA)	X	X							X	X						
Etilen akrilat kopolimeri (EAR)	X	X							X	X						
Flor elastomerler (FKM)		X	X								X	X				
Silikon Polimer	X									X			X	X	X	X
Akrilik kauçuğu (AR)	X	X							X							
Epikloridin kauçuğu (ECHR).	X	X			X											

Çizelge B.5 : Tez çalışmasında kullanılan malzemelerin toplu "TGA" sonuçları.

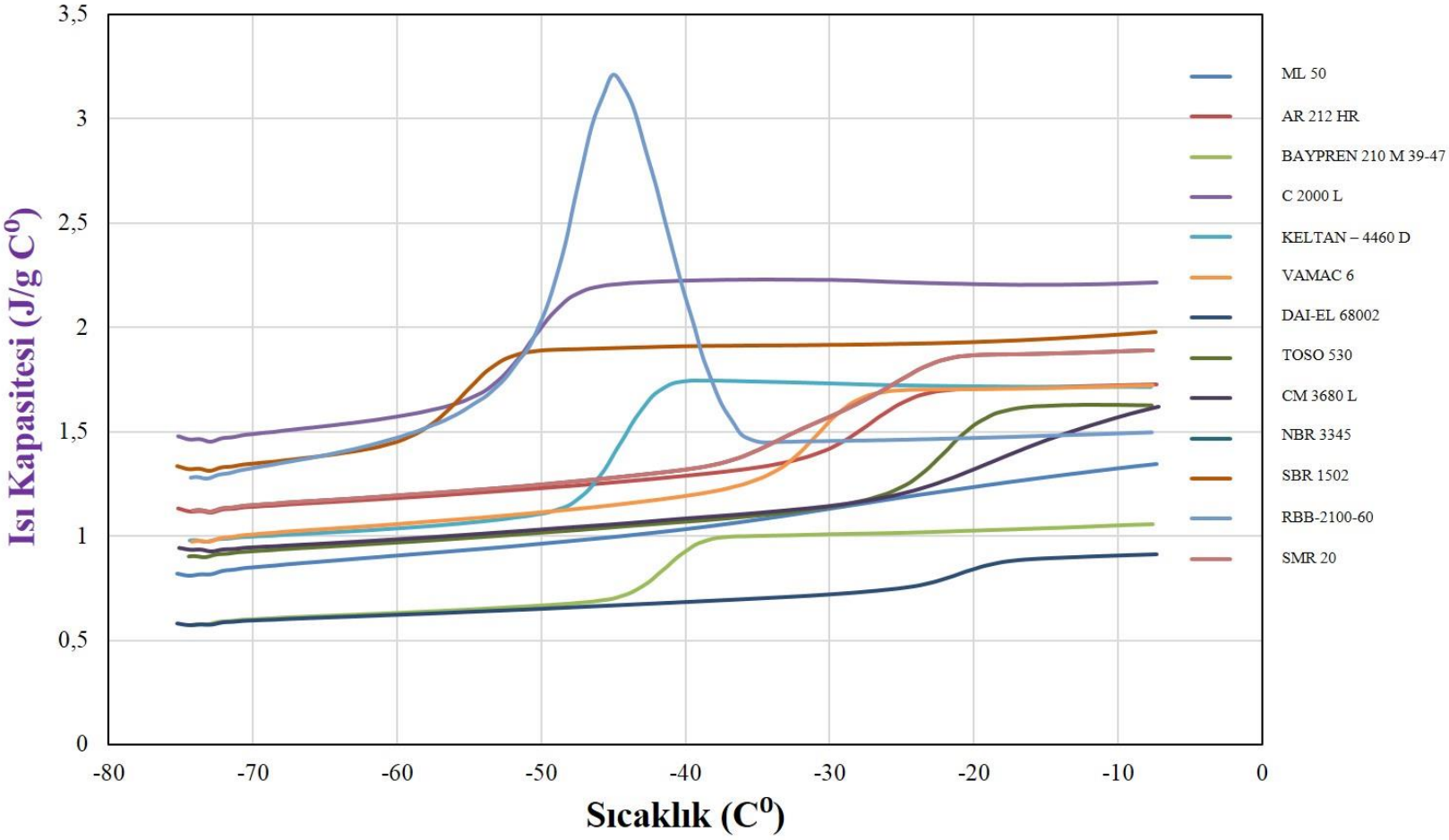
KAUÇUK	Bozulmanın başladığı sıcaklık	Bozulmanın Bittiği Sıcaklık	Bozulmadaki Kütle Miktarı (%)	N_2 ortamında Kül Miktarı (%)	O_2 ortamında Kül Miktarı (%)	Uçucu Bileşen Miktarı (%)
SMR 20 Dogal Kaucuk 1. Bozunma	340 °C	410 °C	99,5	0,3	0,2	0
SMR 20 Dogal Kaucuk 2. Bozunma	410 °C	500 °C				
Polibutadien 1. Bozunma	346 °C	400 °C	0,1	0,1	0	0
Polibutadien 2. Bozunma	400 °C	550 C				
Polikloropren (CR)-Neopren 1. Bozunma	300 °C	410 °C	48,5	18,8	0,45	0
Polikloropren (CR)-Neopren 2. Bozunma	410 °C	530 °C	32,1			
Piroliz	600 °C sonrası		18,8			
Stren-Butadien Kauçuğu 1. Bozunma	220 °C	280 °C	4	0,48	0,5	0
Stren-Butadien Kauçuğu 2. Bozunma	380 °C	510 °C	96			
Akrilonitril-Butadien Kauçuk 1. Bozunma	325 °C	530 °C	93,2	0,09	0,01	0
Piroliz	600 °C sonrası		6,8			
Etilen-Propilen Kauçuğu	445 °C	490 °C	100		0	
Klorlanmış Polietilen 1. Bozunma	240 °C	380 °C	94,1	3,8	2	0
Klorlanmış Polietilen 2. Bozunma	380 °C	530 °C				
Klorlanmış ve Kükürtlenmiş Polietilen 1. Bozunma	175 °C	240 °C	2,5	1,9	1,5	0
Klorlanmış ve Kükürtlenmiş Polietilen 2. Bozunma	240 °C	360 °C	37,5			
Klorlanmış ve Kükürtlenmiş Polietilen 3. Bozunma	360 °C	525 °C	58,1			
Piroliz	600 °C sonrası					
Etilen vinil asetat 1. Bozunma	310 °C	380 °C	13.9		0	
Etilen vinil asetat 2. Bozunma	380 °C	520 °C	86.12			
Etilen Akrilat Kopolimeri	320 °C	500 °C	99,2		0	
Flor Elastomerler 1. Bozunma	340 °C	525 °C	95,1	4,9	0	
Piroliz	600 °C sonrası		4,9			
Silikon kauçuk 1. Bozunma	200 °C	410 °C	50.02	7.1	42.5	0
Silikon kauçuk 2. Bozunma	410 °C	640 °C	42.6			
Akrilik kauçuk 1. Bozunma	310 °C	480 °C	95.6		0	
Piroliz	600 °C sonrası		4.7			
Epikloridin kauçuğu 1. Bozunma	260 °C	390 °C	95,2	6,01	0	
Piroliz	600 °C		6,01			



Şekil B.41 : Tez çalışmasında kullanılan malzemelerin toplu kütle değişimi diyagramı.

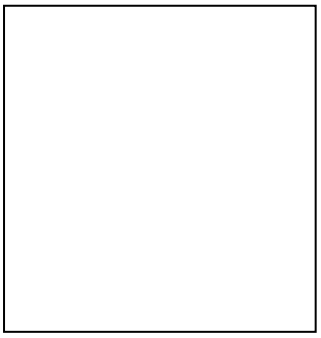


Şekil B.5 : Tez çalışmasında kullanılan malzemelerin toplu kütle değişimi türevi diyagramı.



Şekil B.6 : Tez çalışmasında kullanılan malzemelerin toplu DSC termogramı.

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad **:Saffet AYIK**

Doğum Tarihi ve Yeri **:**

E-posta **:**

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** **:** 2016, Sakarya Üniversite, Teknoloji Fakülte, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü
- **Yüksek Lisans** **:** 2019-halen, Bursa Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Biyokompozit Mühendisliği A.B.D