YÜKSEK LİSANS TEZİ

FARKLI VULKANİZASYON SİSTEMLERİNİN EPDM KAUÇUKLARIN PİŞME ETKİNLİĞİNE, FİZİKSEL ve DİNAMİK ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Gökçe DAĞDEVİREN AKAN

DANIŞMAN
Prof. Dr. Ali DURMUŞ

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Programı

İstanbul - 2022

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

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmalarım sürecinde tüm bilgi birikiminden ve değerli fikirlerinden faydalandığım, danışman hocam İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı öğretim üyesi, Prof. Dr. Ali DURMUŞ'a;

Yaptığım deneme çalışmaları ve test süreçleri ile ilgili gerekli imkanları bana sağlayan firmam TELAS KAUÇUK ve de işverenim Suphi ATLIHAN'a, AR&GE departmanında birlikte çalıştığım değerli ekip arkadaşlarım Sedat TAŞKIN, Siyami DEMİR, Serap ERÇİN ve Damla ERSOY'a;

Bütün hayatım boyunca her süreçte yanımda olan ve beni her açıdan destekleyen ebeveynlerime ve tez çalışmam süresince her zaman yanımda olan, desteğini her zaman arkamda hissettiğim sevgili eşim Emre AKAN'a çok teşekkür ederim.

Ocak 2022 Gökçe DAĞDEVİREN AKAN

,

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ……...iv

İÇİNDEKİLER……...v

ŞEKİL LİSTESİ……..viii

TABLO LİSTESİ……..….ix

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ……...x

ÖZET…….xi

SUMMARY……..xiii

1. GİRİŞ……...1

2. GENEL KISIMLAR……...2

2.1. KAUÇUK TARİHÇESİ……...2

2.2. KAUÇUK TÜRLERİ VE GENEL ÖZELLİKLER……..3

2.2.1. Doğal Kauçuk…….……..3

2.2.2. Sentetik Kauçuklar……4

2.3. KAUÇUK HAMUR TEMEL BİLEŞENLERİ……..15

2.3.1. Dolgular……..15

2.3.2. Proses Yağlaro……18

2.3.3. Yaşlanma Önleyiciler……..19

2.3.4. Antioksidanlar…….20

2.3.5. Koruyucu Vakslar……...22

2.3.6. Hızlandırıcılar…….23

2.3.7. Aktivatörler…….24

2.3.8. Vulkanizasyon Sistemleri……...25

2.4.EPDM FORMÜLASYONU İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ARAŞTIRMALAR……32

3. MALZEME VE YÖNTEM……..36

3.1. MALZEMELER…….36

3.1.1. EPDM…….36

3.1.2. Paradinik Yağ……..36

3.1.3. Karbon siyahı……..36

3.1.4. Çinko Oksit…….36

3.1.5. Stearik Asit……..36

3.1.6. PEG 4000……36

3.1.7. Pişiriciler…….36

3.2. NUMUNE HAZIRLAMA……..37

3.2.1. Hamur Yapımı……37

3.2.2. Presleme…….39

3.3. YAPISAL VE FİZİKSEL TESTLER……40

3.3.1. Pişme Karakteristiği (Reometre)……40

3.3.2. Sertlik ve Yoğunluk……41

3.3.3. Çekme Dayanımı ve Kopma Uzaması Testleri……...42

3.3.4. Yırtılma Dayanımı……..43

3.3.5. Kalıcı Deformasyon……43

3.3.6. Yaşlandırma……44

3.3.7. Dinamik Mekanik Analiz (DMA)……...44

4. BULGULAR…….46

4.1. REOMETRE SONUÇLARI……...46

4.2. SERTLİK……48

4.3. ÇEKME TESTİ SONUÇLARI……...…48

4.3.1. Çekme Dayanımı Sonuçları……48

4.3.2. Kopma Uzaması Sonuçları…….49

4.4. YIRTILMA DAYANIMI TESTİ SONUÇLARI……...51

4.5. KALICI DEFORMASYON……52

4.6. YAŞLANDIRMA……...53

4.6.1. Havada Yaşlandırma……...53

4.6.2. Deterjan çözeltisinde yaşlandırma……..54

4.6.3. Deterjan-çamaşır suyu çözeltisinde yaşlandırma……54

4.7. GERİLİM GEVŞEME DAVRANIŞI…….55

5. TARTIŞMA VE SONUÇ…….57

KAYNAKLAR……..58

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Kauçuk Hammaddesi (1). 2
Şekil 2.2: Stiren Bütadien Kauçuğunun Yapısı (14). 8
Şekil 2.3: Polibütadien Kauçuğun Yapısı (14). 8
Şekil 2.4 : Akrilonitril Bütadien Kauçuğun Yapısı (14) 9
Şekil 2.5: Kloropren Kauçuğun Yapısı (14) 10
Şekil 2.6: Bütil Kauçuğun kimyasal Yapısı (14) 11
Şekil 2.7: Etilen Propilen Kauçuğun Yapısı (14) 12
Şekil 2.8: ENB Yapısı (14) 12
Şekil 2.9: Etilen Propilen Dien Kauçuğun Yapısı (60) 12
Şekil 2.10: BHT'nin kimyasal yapısı (35) 20
Şekil 2.11: BHT'nin koruma mekanizması (36). 21
Şekil 2.12: TNP'nin kimyasal yapısı (36). 21
Şekil 2.13: TMQ'nun koruma mekanizması (35). 22
Şekil 2.14: Hızlandırıcılı sistemde kükürt vulkanizasyonu (42). 24
Şekil 2.15: Kükürt vulkanizasyonu mekanizması (19). 27
Şekil 2.16: Kükürt vulkanizasyonunundaki serbest radikal mekanizma. 27
Şekil 2.17: Kükürt vulkanizasyonunundaki serbest radikal mekanizma. 28
Şekil 2.18: Kükürt vulkanizasyondaki iyonik mekanizma. 28
Şekil 2.19: Kükürt vulkanizasyonundaki iyonik mekanizma. 29
Şekil 2.20: Hidrojen atomlarının ayrılmasındaki kolaylık. 30

Şekil 3.1: Laboratuvar banbury 37
Şekil 3.2: Laboratuvar Banbury 38
Şekil 3.3: Numunelerin hazırlandığı hidrolik pres 39
Şekil 3.4: Rheometre grafiği [59] 40
Şekil 3.5: Alpha MDR 2000 Rheometer 41
Şekil 3.6: Sertlik ölçüm cihazı 41
Şekil 3.7: Yoğunluk kiti 42
Şekil 3.8: Zwick Z010 42
Şekil 3.9: DIN 53504 S2 bıçağı 43
Şekil 3.10: Yırtılma Bıçağı 43
Şekil 3.11: Kalıcı deformasyon aparatı 43
Şekil 3.12: Etüv 44
Şekil 3.13: DMA cihazı 45

Şekil 4.1: Deneme Hamurları Rheometre Sonuçları 47
Şekil 4.2: Sertlik ölçüm sonuçları 48
Şekil 4.3: Numune çekme mukavemeti değerleri 49
Şekil 4.4: Deneme kopma uzaması değerleri. 50
Şekil 4.5: Numune yırtılma dayanımı sonuçları. 51
Şekil 4.6: Numune kalıcı deformasyon sonuçları. 52
Şekil 4.7: Gerilim gevşeme eğrileri. 55

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1: EPDM ‘in kimyasal dayanımı (21) 13
Tablo 2.2: Kullanılan karbon siyahları 16
Tablo 2.3: Bazı kauçukların mineral yağlar ile uyumluluğu (31) 19
Tablo 2.4: Mikrokrstallin ve Parafin özellikleri (39) 23

Tablo 3.1: Ana Reçete Formülü 38
Tablo 3.2: Pişirici kombinasyonları 39

Tablo 4.1: Pişirici sistemlerinin rheometre sonuçları 46
Tablo 4.2: Sertlik ölçüm sonuçları 48
Tablo 4.3: Çekme mukavemeti testi sonuçları 49
Tablo 4.4: Kopma uzaması testi sonuçları 50
Tablo 4.5: Yırtılma dayanımı sonuçları 51
Tablo 4.6: Kalıcı deformasyon sonuçları 52
Tablo 4.7: Havada yaşlandırma sonucunda değişimler 53
Tablo 4.8: Deterjan çözeltisinde yaşlandırma sonucu değişimler 54
Tablo 4.9: Deterjan-çamaşır suyu sonrası değişimler 55

SİMGE ve KISALTMA LİSTESİ

Kısaltmalar

NR	**:**	Doğal Kauçuk
SBR	**:**	Stiren-Bütadien Kauçuk
BR	**:**	Bütadien Kauçuk
IIR	**:**	Butil Kauçuk
IR	**:**	İsopren Kauçuk
EPM	**:**	Etilen-Propilen Kauçuk
EPDM	**:**	Etilen-Propilen Dien Kauçuk
CR	**:**	Kloropren Kauçuk
NBR	**:**	Akrilonitril Kauçuk
ENB:	**:**	Etilidien Norbornen
BHT	**:**	Bütillenmiş Hidroksi Toluen
TNP	**:**	Tri-nonilffenil-fosfit
TMQ	**:**	2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinoline
CBS	**:**	N-Cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide
ZnO	**:**	Çinko Oksit
PEG	**:**	Polietilen Glilkol
MBT	**:**	2-merkaptobrnzotiyazol
ZDBC	**:**	Zinc dibutil dithiocarbamate
ZBEC	**:**	Zinc dibenzyl dithiocarbamate
TMTD	**:**	Tetramethylthiuram disulfide
TBzTD	**:**	Tetrabenzylthiuram disulfide
ZDTP	**:**	Zinc Dialkylphosphorodithiolate

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FARKLI VULKANİZASYON SİSTEMLERİNİN EPDM KAUÇUKLARIN PİŞME ETKİNLİĞİNE, FİZİKSEL ve DİNAMİK ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Gökçe DAĞDEVİREN AKAN

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali DURMUŞ

Bu tez çalışmasının amacı, ısıya, ozona ve hava koşullarına yüksek dayanımından dolayı endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılan EPDM esaslı kauçukların, farklı pişirici sistemleri ile işlenmesinin vulkanize malzemenin fiziksel ve dinamik özelliklerine etkilerinin incelenmesidir.

Son yıllarda, kauçuk formülasyonlarında yaygın olarak kullanılan sekonder amin grubu içeren bazı pişiricilerin, çeşitli ısıl ve/veya kimyasal parçalanma reaksiyonları ile zararlı nitrozamin bileşikleri açığa çıkardığı tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalar, oluşan nitrozaminlerin, çeşitli hayvan türlerinde kansere neden olabileceğini gösterdiğinden insanlarda da potansiyel kanserojen oldukları düşünülmektedir. Bu nedenle, bu pişiricilerin kauçuk formülasyonlarında kullanılmaması veya belirli bir oranı geçmemesi istenmekte ya da alternatif pişiricilerin kullanımı önerilmektedir.

Bu tez çalışmasında, EPDM kauçuk formülasyonlarında farklı pişirici sistemleri incelenirken *non-nitrosamine* ya da güvenli (*safe* yani zararlı bileşen çıkarmayan) kategoride değerlendirilen alternatif pişiriciler de denenmiş ve test edilmiştir. Elde edilen bulgular, alternatif pişiricilerin yaygın kullanılan konvansiyonel pişiriciler kadar aktif olmadığı ve aynı miktarda kullanılması durumunda, başlangıçta benzer fiziksel özellikler göstermesine rağmen, bu vulkanizatların farklı yaşlandırma süreçleri sonrası fiziksel özelliklerdeki değişiminin daha fazla olduğu belirlenmiştir. Formülasyonlarda miktar artışları yapılarak daha yüksek fiziksel kararlılığın sağlanıp sağlanmadığı incelenmiştir.

Ocak 2022, 74 sayfa.

Anahtar kelimeler: Etilen-propilen-dien kauçuğu (EPDM); Vulkanizasyon; Hızlandırıcı; Fiziksel özellik

SUMMARY

M.Sc. THESIS

[INVESTIGATION OF DIFFERENT VULCANIZATION SYSTEMS ON THE VULCANIZATION EFFECTIVENESS, PHYSICAL AND DYNAMIC PROPERTIES OF EPDM RUBBERS

Gökçe DAĞDEVİREN AKAN

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Ali DURMUŞ

The aim of thesis study is to investigate the effects of various vulcanization systems on the physical and dynamic properties of EPDM-based rubbers, which are widely used in industrial applications due to their high resistance to heat, ozone and weathering conditions.

In recent years, it has been determined that some accelerators, which are extensively used in rubber formulations and consists of secondary amine groups, release harmful nitrosamine compounds via various thermal and/or chemical decomposition reactions. Studies have shown that nitrosamines can cause cancer in various animal species, therefore they are considered to be potential carcinogens in humans. Therefore, it is requested that these compounds not be used in rubber formulations or exceed a certain limit, or the use of alternative compounds is recommended.

In this thesis, while different vulcanization systems were investigated in EPDM rubber formulations, alternative compounds, classified as non-nitrosamine or safe category, were also used and tested. According to the results, it was found that the alternative accelerator compounds were not as active as the commonly used conventional compounds and the loss in physical properties of such vulcanizates after different aging processes was higher than the

conventional ones for the case of same using amount, although they exhibited similar physical properties at the beginning. It was also investigated whether higher physical stability was achieved by increasing the compound amount in the composition.

January 2022, 74 pages.

Keywords: Ethylene-propylene-diene rubber (EPDM); Vulcanization; Accelerator; Physical properties

1 GİRİŞ

Etilen-propilen ve etilen-propilen-dien terimi kopolimer ya da terpolimer yapıda kauçuğu tanımlamaktadır. Kükürtle vulkanize edilen terpolimer EPDM, ilk kez 1963'de üretilmiştir.

Olefinik yapıdaki kopolimer EPM, amorf ve %100 doymuş yapıdadır. EPM, koordinasyon katalizörleri ile etilen ve propilen monomerlerinin kopolimerizasyonu ile üretilir ve organik peroksitlerle çapraz bağlanmalar oluşturur.

Terpolimer EPDM, etilen ve propilenle beraber dienin de polimerleşme reaksiyona katılmasıyla sentezlenmektedir. Dien yapılı bir monomerin de polimerleşme reaksiyona katılımıyla zincirde çift bağ, yani doymamışlık meydana gelir. Bu kimyasal modifikasyon, peroksitler yanında kükürtle vulkanize olma ve diğer polimerlerle karışmaya da imkan vermektedir. Kopolimer yapısında yaklaşık %45-50 oranında etilen bulunduğu durumda EPDM amorf yapılı bir polimerdir. Yapısındaki etilen oranı %70-80'e çıktığında kristallenme meydana gelir ve buna bağlı olarak EPDM'in mekanik özellikleri de iyileşir. EPDM'de doymamışlık yan grupta olduğu için, olefinik segmentler doymuş yapıdadır. Bu nedenle, EPDM esaslı ürünler, oksijen, ozon ve kimyasallara karşı oldukça yüksek dayanımlı kauçuklardır.

Yüksek dayanım özelliğinden dolayı günümüzde EPDM birçok farklı alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Farklı vulkanizasyon sistemlerinin EPDM kauçuk üzerindeki etkisi bu çalışmanın temelini oluşturmuştur. Denemeler yapılırken en yaygın kullanılan kükürt donörlü pişiriciler tercih edilmiştir. Bu pişiricilerin bir kısmında reaksiyon sonucu ortaya çıkan zararlı bileşenler olduğundan, bunlara alternatif güvenli pişiriciler de kullanılmış ve vulkanizatların fiziksel özelliklerine etkileri incelenmiştir.

2 GENEL KISIMLAR

2.1 KAUÇUK TARİHÇESİ

Kauçuklar çapraz bağlanmayan ama bu niteliği barındıran, vulkanize olabilen polimerlerdir. Vulkanize olmamış kauçuk, zayıf mekanik özelliklere sahip, yapışkan, yumuşak ve kimyasal etkilere karşı dayanıksız bir malzemeyken, vulkanize olduktan sonra yapışkanlığını yitirir, fiziksel özellikleri ve kimyasal dayanımı daha iyi hale gelir.

Kristof Kolomb'un kauçuğu ilk keşfeden beyaz olduğu düşünülmektedir. Kolomb, yeni dünyaya gerçekleştirdiği ikinci gezisi esnasında Haiti'deki yerlilerin, ağaçtan ürettikleri esnek reçineden top ile türlü kıyafetler ürettiklerini görmüştür. Amazon ırmağı etrafında barınan yerlilerin o ağacı "***caa-o-chu***" olarak adlandırdıkları bilinmektedir.



Şekil 2.1 Kauçuk Hammaddesi (1).

Yerlilerin lisanında "***caa***" odun/tahta, "***o-chu***" ise akmak/ağlamak anlamına gelmektedir. Kauçuğun temel üretimi ise dünyanın her bölgesinde bulunan *Havea Brasilliensis* ağacından yapılmaktadır. Bu ağacın gövdesindeki bir yarıktan elde edilen beyaz sakız ya da sıvı formundaki lateks kullanılarak esnek malzemelerin üretimi gerçekleştirilmektedir. 1839 senesinde Charles Goodyear ile Thomas Hancock, bu doğal sakızı vulkanize etmeyi keşfederek doğal kauçuğu daha değerli bir malzemeye dönüştürmüş ve araç lastiği benzeri esneklik ve fiziksel dayanımın gerektiği yerlerde kullanmışlardır. 1888'de John Boyd Dunlop tarafından havalı bisiklet lastiği ilk kez üretilmiştir.

İlk sentetik kauçuk ise, 1909′da Fristz Hofmann liderliğindeki bir ekip tarafından tarafından Almanya′da, Bayer laboratuvarlarında izopren monomerinin polimerleştirilmesiyle sentezlenmiş ve patentlenmiştir (Poliizopren). Bu malzeme kullanılarak üretilen ilk araç lastiğiyse, 1912′de yine Almanya′da üretilmiştir. 1929 senesinde Hermann Staudinger, stiren-bütadien (SBR) ve akrilonitril-bütadien (NBR) kauçuklarını, butadien monomerinden yola çıkarak sentezlemiş ve daha sonra bu polimerlerin seri üretimine geçilmiştir (2).

2.2 KAUÇUK TÜRLERİ VE GENEL ÖZELLİKLERİ

2.2.1 Doğal Kauçuk (NR)

Hevea Brasiliensis ağacının iç kabuğunda yer alan lateks, ağacın gövdesindeki bir yarıktan akıtılarak toplanır ve biçimlendirilmek için bazı kimyasal işlemler ile pıhtılaştırılır. Doğal kauçuk makromolekülünde bulunan çift bağlar, doymamışlık ve daha sonraki çapraz bağlanma derecesine işaret eder. Örneğin, kükürt ile vulkanizasyon veya makromolekülün parçalanmasına yol açan oksijen ile etkileşim bu bağlar üzerinde gerçekleşir.

Doğal kauçuğun molekül formülünü ilk kez, 1826 yılında, Michael Faraday (1791-1867) C_5H_8 olarak açıklamıştır. 1835′de,İskoç kimyager William Gregory (1803-1858) kauçuğu damıtarak ham izopren'i (2-methyl-1,3-bütadien, $CH_2=C(CH_3)CH=CH_2$) elde etmiştir.

1838 yılında Fransız fizikçi ve eczacı Appolinaire Bouchardat, kauçuğu damıtıp saf olmayan izopren üretmiş ve bunu “cauchene” olarak isimlendirmiştir. 1860 yılında ise, İngiliz kimyager Charles Hanson Greville Williams, kauçuğu damıtıp saf izopreni elde etmiş ve bunu “izopren” olarak isimlendirmiştir. Doğal kauçuğun izopren moleküllerinin birleşiminden oluştuğu ifade edilmiştir (3).

Kauçuğun molekül ağırlığı dağılımı geniştir ve bundan dolayı işlenebilme özelliğine sahiptir. Doğal kauçuk, düzenli bir makromolekül olduğu için yüksek uzamalarda ve düşük sıcaklıklarda kristallenebilme özelliğine sahiptir. Kristal forma geçmenin doğal kauçuğun fiziksel özelliklerine olumlu etkileri şu şekildedir (4):

- Yüksek sıcaklıklarda kopma dayanımında iyileşme,
- Yüksek yırtılma ve aşınma dayanımı
- Çiğ hamur dayanımı,
- İyi dinamik özellikler,
- Kolay işlenebilme,
- Düşük kalıcı deformasyon değerleri.

Kristallenmenin ortaya çıkardığı olumsuz fiziksel özelliklerin ise;

- Depolama esnasında sertleşme,
- İşleme esnasında yüksek ısı meydana gelmesi

olarak belirtilmektedir (4).

Doğal kauçuğun polar olmayan yapısı, diğer kauçuklarla kolaylıkla karışabilmesine yaramaktadır. Doğal kauçuğa, SBR ve bütadien kauçuk (BR) eklendiğinde aşınma dayanımı, ısı direnci ve düşük sıcaklıklardaki fiziksel özellikleri iyileşmektedir (5).

Doğal kauçuğun dış ortam koşullarına karşı düşük olan dayanım özelliği, bu niteliği güçlü olan etilen-propilen kauçuğu ile harmanlanmasıyla iyileştirilebilir. Polar yapısı nedeniyle akrilonitril-bütadien kauçuk'un, düşük polaritedeki doğal kauçuğa eklenmesi ise daha nadirdir. Diğer yandan, doğal kauçuğun, yağlara ve kimyasallara karşı dayanımı görece yüksek olan NBR ile harmanlanması daha yaygındır (5).

2.2.2 Sentetik Kauçuklar

1900'lerden bu yana hızla artan teknolojik gelişmeler, yeni teknolojik üretimleri de ortaya çıkarmıştır. Bu durum, yeni teknoloji ürünlerindeki kauçuk kullanımını da arttırmıştır. Artan kauçuk gereksinimi, doğal kauçuk üretimin belirli iklim bölgelerinde ve ülkelerde bulunması ve dönemsel olarak yaşanan siyasi, askeri ve ekonomik belirsizliklerin ortaya çıkardığı arz sorunları, araştırmacıları sentetik kauçuk eldesine ve üretimine yöneltmiştir. Oldukça geniş bir

skalada üretilen sentetik kauçuklardan istenen fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerin, üründen ürüne farklılaşması ve uygulama özelliklerinin tek bir kauçuktan elde edilememesi, farklı kimyasal yapıda birçok sentetik kauçuk çeşidinin ortaya çıkmasına yol açmıştır. Endüstriyel uygulamalarda en çok kullanılan sentetik kauçuklar sırasıyla, stiren-bütadien kauçuğu (SBR), bütadien kauçuğu (BR), butil kauçuğu (IIR), etilen-propilen kauçuğu (EPM ve EPDM), isopren kauçuğu (IR), kloropren kauçuğu (CR), akrilonitril-bütadien kauçuğu (NBR) ve polisülfid (PTR) sentetik kauçuklarıdır (4).

Bilim insanları, özellikleri doğal kauçuğa yakın olan bir polimer üretmek için yıllar boyunca uğraşmışlardır. Michael Faraday, 1826'da, kauçuğun bir hidrokarbon bileşiği, sadece karbon ile hidrojen atomlarından meydana gelmiş bir kimyasal olduğunu keşfederek ilk önemli atılımı gerçekleştirdi. Birinci Dünya Savaşı esnasında Almanya'nın doğal kauçuk kaynaklarına erişimi kopmuştu. Fakat Alman kimyagerler, "metil kauçuğu" olarak adlandırdıkları, kauçuğa benzeyen bir malzeme ürettiler. Kauçuğun bir zincirin halkaları benzeri, özdeş birimlerden meydana gelen, çok uzun bir molekül olduğu görüldü ve polimer olarak adlandırıldı. 1931 yılında, Amerikalı kimyager Julius Aloysius Arthur Nieuwland, polikloropren şeklinde isimlendirdiği bir kauçuk üretmiştir. 1933 yılında, iki Alman kimyacı, stiren-bütadien kauçuğunu (SBR) ürettiler. Sentetik kauçukların geliştirilmesinde en önemli adımlar, İkinci Dünya Savaşı esnasında atılmıştır. Japonlar, doğal kauçuk üretimi yapan güney asya ülkelerini ele geçirdiğinde, müttefik devletler kauçuk kaynaklarını kaybettiklerinden,. amerikan yönetimi, sentetik kauçuk üretim yöntemlerinin geliştirilmesi için yüzlerce kimyageri görevlendirmiştir.

1960'lı yılların başında, sentetik kauçuk üretimi doğal kauçukla aynı seviyelere gelmiştir. O dönemde, birçok kauçuk çeşidi de geliştirilmiştir. Bunlardan biri, doğal kauçukla aynı özelliklere sahip olan poliizopren'dir. Sentetik kauçuk üretiminde, ana hammaddeden (ham petrol ve/veya bazı rafinasyon ürünleri) son ürüne kadar olan süreç, uygulanan yöntemler ve kimyasal tepkimeler oldukça karmaşıktır. Kauçuk, izopren (2-metil butadien) moleküllerinin polimerleşmesi ile oluşmuş bir makromoleküldür. İçerisinde %70 kadar su bulunur ve molekül ağırlığı 350.000 g/mol civarındadır (6).

Kauçuk, 180 °C'de yapışkan, 220 °C'de ise yumuşak ve eriyik bir hale gelir. Daha yüksek sıcaklıklardaki damıtma işleminde, damıtım çıktısı akışkan, yağ benzeri bir sıvıdır ve kauçuk yağı şeklinde adlandırılır. Butadien, kloropren, akrilonitril, stiren gibi bazı doymamış organik bileşiklerle yapay kauçuklar üretilebilmektedir. Sentetik kauçuklar, doğal kauçuğun özelliklerine tam olarak sahip olmasa da, çok miktarda üretilebilme avantajına sahiptirler (7).

Sentetik kauçuklar, yapısal özellikleri nedeniyle, üst düzey esneklik sergilemektedir. Bundan dolayı elastomer şeklinde isimlendirilirler. Elastomerlerin işlevsel olduğu en önemli kullanım alanı; araba iç ve dış lastiklerinin üretimidir. Ayrıca, ayakkabı, profil, teknik parçalar, conta/fitil vb. sızdırmazlık elemanları gibi pek çok yerde de işlevseldirler (8).

Poliizopren Kauçuklar (IR)

İzopren kauçuğu (IR), kimyasal yapısı ve fiziksel özellikleri açısından, doğal kauçuk muadili olarak , keşfedilen, sentetik bir kauçuktur. 1879 yılında Bouchardt, poliizopren polimerini sentezleyerek ilk yapay kauçuğu üretmiştir. 1892 yılında ise, William Tilden izoprenin kuvvetli asitlerle etkileşime sokulduğunda esnek katı hale dönüştüğünü bulmuştur (9).

Kullanılan katalizör türüne bağlı olarak, poliizopren, değişik yapılarda ve fiziksel özelliklerde elde edilebilmektedir. Günümüzde genellikle lityum ya da titan katalizörü kullanılarak ve çözücü içinde polimerizasyon işlemiyle IR üretilmektedir.

İzopren kauçuğu, dört farklı yapıda elde edilebilir: *cis*-1,4-poliizopren, *trans*-1,4-poliizopren, 3,4-poliizopren ve 1,2-poliziopren (10). Molekül ağırlıkları 100.000 – 1.000.000 g/mol arasında değişir (11).

İzopren kauçuğun konformasyonu, polimerin fiziksel özelliklerine etkiyen önemli bir yapısal değişkendir. Cis-1,4 yapısının çoğalmasıyla uzama etkisiyle kristallenme artar (12). Fakat kristallenmedeki artış,işlemede güçlükler çıkarır. Cis konformasyonu daha az olan IR, çok daha akışkandır ve cis miktarı düştükçe, erime noktası ile kristal hale gelme özelliği azalır. Dallanma

çoğaldıkça, akışkanlık düşer. Dallanmış yapı, vulkanizasyon esnasında ağ yapının oluşturulmasında da olumsuz etki ortaya çıkarır. Dallanmanın çoğalması, yapışkanlığı da arttırır (13).

Poliizopren kauçuk, diğer sentetik kauçuklardan ayrı olarak, doğal kauçuğa benzer şekilde, uzatıldığında sağlamlaşır. Poliizopren kauçukların sürtünme sırasında ısınmaları, doğal kauçuğa göre daha azdır. Bundan dolayı, lastik üretilmesinde, tabi kauçuktansa IR kullanılmaktadır (14).

Ticari *cis*-poliizoprenin, doğal kauçuktan daha iyi olan özellikleri, renginin düzgün, kokusuz olması, kolaylıkla işlenebilmesi, kalıptaki akışkanlığı olarak sıralanabilir (14).

Doğal kauçuğun *cis*-poliizoprenden daha iyi olan özellikleri ise; yüksek sıcaklıklarda daha yapışkan ve daha mukavim olmasıdır (14).

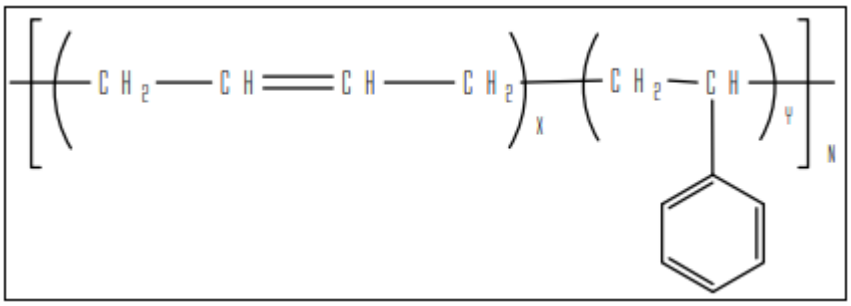
Cis-poliizopren, çoğunlukla, yavaş vulkanize olması ve daha iyi işlenebilmesi için, doğal kauçukla beraber kullanılır. SBR ve polibütadien ile harmanlandığında, kopma, aşınma ve yorulma dayanımları artar. Etilenpropilen kauçukları (EPDM) ile harmanlandığında ise ozona karşı daha dirençli hale gelir. (14).

Cis-poliizopren kauçuğunun %60'ı araç lastiği üretiminde kullanılır. Lastik üretimi haricinde, araç motor kılıfı, kayış, ayakkabı tabanı, akü separatörü gibi malzemeler de üretilmektedir. Dolgusuz karışım şeklinde, kauçuk, film, biberon, yapıştırıcı ve ortopedik ürünlerin üretiminde kullanılır (14).

Stiren Bütadien Kauçuklar (SBR)

Stiren-bütadien kauçuğu, günümüzde en fazla tüketilen sentetik kauçuklardandır. SBR, 1960'larda doğal kauçuktan daha fazla üretilir hale gelmiş olup günümüzde de doğal kauçuktan iki kat fazla üretilmektedir (6).

SBR, stiren ile bütadien monomerlerinden üretilen bir kopolimerdir. Polimer zinciri çoğunlukla %25 stiren, %75 bütadien içerir. Kopolimer dizilişi düzensizdir, bu nedenle kristallenme engellenir (Şekil 2.2). Çözeltide emülsiyon polimerizasyonuyla elde edilmektedir (8).

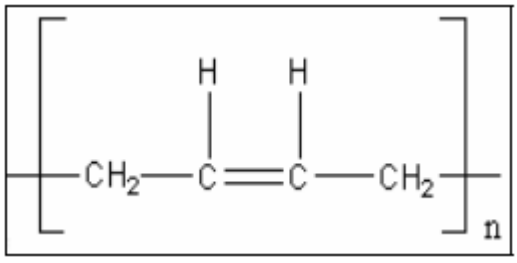


Şekil 2.2*:* Stiren Bütadien Kauçuğunun Yapısı (14).

SBR kauçuklar, genel amaç kauçuğu olarak, pek çok alanda kullanılmaktadır. En önemli kullanım yeri; araba lastikleridir. Bu alandaki kullanım miktarı %75'i bulmaktadır. Bunun dışında, teknik parçaların üretilmesinde, hortum, konveyör kayışı, spor araçları, ayakkabı tabanı ve yapıştırıcı üretiminde de işlevseldir (15).

Polibutadien (BR)

Polibutadien kauçuğu, genellikle doğal kauçuk ve, SBR ile beraber kullanılan diğer bir sentetik kauçuk türüdür. Polibutadien kauçuğunun kopma dayanımı düşük ve işlenmesi zordur. Yüksek yorulma ve aşınma dayanımına, çatlak mukavemetine, az miktarda histeresise ve düşük sıcaklıklarda üstün mekanik özelliklere sahiptir (3). Polibutadien kauçuğun kimyasal yapısı Şekil 2.3'de verilmiştir.



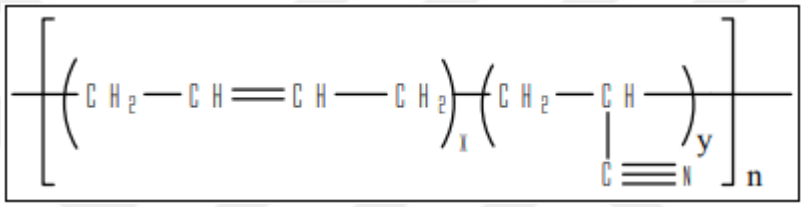
Şekil 2.3: Polibütadien Kauçuğun Yapısı (14).

Polibütadien kauçuğun aşınma ve çatlama direnci oldukça yüksektir ve düşük sıcaklıklarda esnektir. Diğer yandan, yüksek rezilyans ve elektriksel yalıtkanlığı da polibutadienlerin

kullanım için önemli fiziksel özellikleridir. Düşük yırtılma direnci, hidrokarbonlara karşı düşük dayanım ve sıcaklık artışı ile ozon dayanımında azalma bazı zayıf özellikleridir.

Akrilonitril Bütadien Kauçuklar (NBR)

Nitril kauçuk, bütadien ile akrilonitril monomerlerinin emülsiyon polimerizasyonuyla üretilir. Monomerler, radikal başlatıcı aktivatör ve katalizör reaktöre beslenerek, 30-40 °C'de 5-12 saat süreyle polimerleşme gerçekleştirilir. %70 dönüşüm elde edildiğinde reaksiyon durdurulur ve reaksiyona girmeyen monomerler ayrıştırılır. Ardından kalsiyum klorür ve alüminyum sülfat ile koagüle edilir. NBR'nin kimyasal yapısı Şekil 2.4'de gösterilmiştir.



Şekil 2.4 : Akrilonitril Bütadien Kauçuğun Yapısı (14)

Kopolimerdeki bütadien vulkanizasyon sürecinde, oldukça polar nitril grubu içeren akrilonitril ise çözünürlük ve kimyasal dayanım özelliğinde işlevseldir (13).

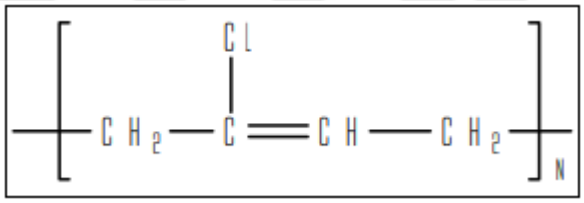
Nitril kauçuğu öteki kauçuklardan ayıran en önemli özelliği; akrilonitril içermesidir. Kauçuktaki akrilonitril miktarı arttıkça, yağ ve yakıtlara dayanım, sertlik, pişme süresi ve kopma dayanımı yükselir. Düşük sıcaklıklardaki mukavemet, gaz geçirgenliği ve kalıcı deformasyon oranı ise azalır (16).

NBR'nin esnekliği akrilonitril içeriğiyle doğrudan ilişkilidir. Akrilonitril oranı düşük olan NBR'ler daha esnektir. Diğer kauçuklara oranla daha polar yapıda olan NBR'nin elektrik iletkenliği de daha yüksektir. Sıcaklığa dayanımı da doğal kauçuğa oranla daha yüksektir. Çalışma sıcaklığı -40/+125 °C arası olduğundan pek çok yerde kullanılabilir ve kristallenmez (11).

Polar yapıdaki NBR'nin, polar olmayan kauçuklarla uyumluluğu düşüktür buna karşın az oranda doğal kauçukla harmanlanması yapışma özelliğini iyileştirir. MBR, polar yapıdaki kloropren kauçuk ile yüksek oranda uyumludur. NBR'nin PVC ile karıştırılmasıyla ozon direnci ve kopma/yırtılma dayanımı artar, kalıcı deformasyon değerleri azalır (13). NBR, PVC kompaund formülasyonlarında, darbe dayanımı arttırıcı katkı olarak da kullanılmaktadır.

Kloropren Kauçuklar (CR)

Daha çok "Neopren" ticari ismiyle tanınan kloropren, 2-kloro 1,3 bütadienin polimerizasyonu ile üretilen ilk sentetik kauçuktur (7). Üretilen kloroprenin yarısı araba lastiklerinde, yarısı da çözücü ya da su bazlı yapıştırıcıların üretiminde kullanılmaktadır. Kloroprenin yapısındaki klor atomu polimere yağ direnci sağlar ve kloroprenin bu özelliği doğal kauçukla NBR arasında bir dayanım değeri ortaya çıkarır (8). Kloroprenin kimyasal yapısı Şekil 2.5'de verilmiştir.

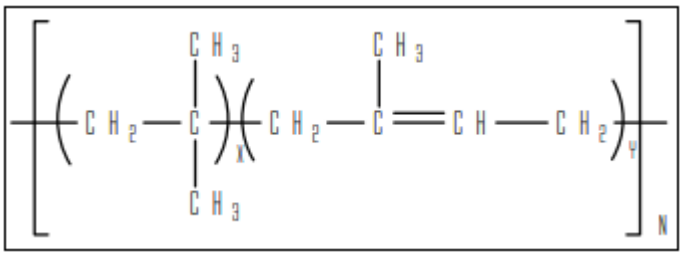


Şekil 2.5: Kloropren Kauçuğun Yapısı (14)

Klopren kauçuklar hava, ozon ve kimyasallara, yağlara, ve yaşlanmaya dayanıklı pek çok teknik parçanın üretiminde kullanılmaktadır. Hortum endüstrisinde, üst düzey basınca sahip hidrolik hortumları, fren hortumları, boşaltım hortumları, taşıyıcı takoz benzeri pek çok yerde bu kauçuk türünden faydalanılmaktadır (7).

Butil Kauçuklar (IIR)

Bütil kauçuğun kimyasal yapısı Şekil 2.6'da verilmiştir. Bütil kauçuklar, düşük gaz geçirgenliği, ısıl kararlılık, ozon ve hava koşullarına üstün dayanım, titreşim sönümleme özelliğine sahip polimerlerdir (17).



Şekil 2.6: Bütil Kauçuğun kimyasal Yapısı (14)

Tekrarlanan birimde, daha az oranda çift bağ içerdiklerinden oksijen ile ozona dayanımları diğer kauçuklara oranla oldukça iyidir, fakat vulkanizasyon hızları düşüktür. Diğer polimerlerle karışım ve uyumluluk özellikleri de zayıftır. Sadece sınırlı orada CR ve EPDM ile karışabilirler (13).

Doğru dolgu malzemeleri kullanılarak üretilen bütil kauçukların kopma dayanımları da yüksektir. Bu şekilde, yüksek sıcaklıklarda oksidasyona dayanıklı malzemeler de üretilebilir (18).

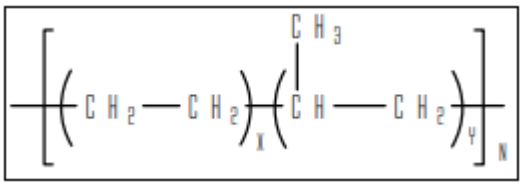
Bütil kauçuklar sudan etkilenmez, fakat yüksek sıcaklıklarda uzun süreyle su ve/veya neme maruz kalmış bütil kauçuk esaslı ürünlerde bir miktar su absorpsiyonu görülmektedir. Diğer yandan, bütil kauçuklar, yağlar ve hidrokarbonlardan etkilenirler ve şişerler. Hidrokarbon sıvılar içinde metil siklohekzan, bütil kauçuk için en iyi çözücüdür. Metil ve etil alkol, aseton, gliserin, organik asitler ve ester benzeri polar organiklere karşı dayanıklıdır (13).

Bütil kauçukların bazı önemli kullanım alanları; iç lastik, pişirme tulumları, eczacılık tapaları olarak sıralanabilir (19)

Etilen Propilen Kauçuklar (EPM, EPDM)

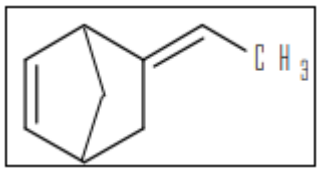
Etilen-propilen ve etilen-propilen-dien terimi kopolimer ya da terpolimer yapıda kauçuğu tanımlamaktadır. Kükürtle pişirilebilen terpolimer EPDM, ilk kez 1963'de üretilmiştir (13).

Olefinik yapıdaki kopolimer EPM, amorf ve %100 doymuş yapıdadır. EPM, koordinasyon katalizörleri ile, etilen ve propilen monomerlerinin kopolimerizasyonu ile üretilir ve organik peroksitlerle çapraz bağ kurar.. (20). EPM'nin kimyasal yapısı şekil 2.7'de verilmiştir.

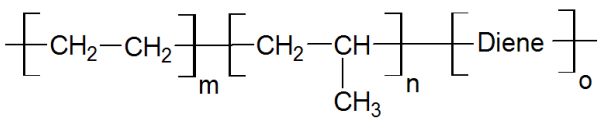


Şekil 2.7: Etilen Propilen Kauçuğun Yapısı (14)

Terpolimer EPDM, etilen ve propilenle beraber dienin de polimerleşme reaksiyona katılmasıyla sentezlenmektedir. Dienin reaksiyona katılımıyla zincirde çift bağ, yani doymamışlık meydana gelir. Bu kimyasal modifikasyon, peroksitler yanında kükürtle de vulkanize olma ve diğer polimerlerle karışmaya da imkan vermektedir. EPDM sentezinde üç farklı dien kullanılmaktadır. Bunlar; 1,4-hekzadien, di-siklopentadien ve etiliden norbornen (ENB) dir (20). ENB'nin kimyasal yapısı Şekil 2.8'de, EPDM'in kimyasal yapısı ise Şekil 2.9'da verilmiştir.



Şekil 2.8: ENB Yapısı (14)



Şekil 2.9: Etilen Propilen Dien Kauçuğun Yapısı (60)

Kopolimer yapısında yaklaşık %45-50 oranında etilen bulunduğu durumda EPDM amorf yapılı bir polimerdir. Yapısındaki etilen oranı %70-80'e çıktığında kristallenme meydana gelir ve buna bağlı olarak EPDM'in mekanik özellikleri de iyileşir (13).

EPDM'de doymamışlık yan grupta olduğu için, olefinik segmentler doymuş yapıdadır. Bu nedenle, EPDM esaslı ürünler oksijen, ozon ve kimyasallara karşı oldukça yüksek dayanımlı kauçuklardır (20).

Amorf EPDM düşük sıcaklıklarda esnektir. Yüksek kopma direnci içinse yüksek oranda etilen içeren türler tercih edilmelidir. Isıl dayanımı yüksek EPDM ürünleri için düşük molekül ağırlıklı ve yüksek etilen oranına sahip tipler seçilmelidir (20).

EPDM kauçuklar apolar yapılı olduklarından dolayısıyla polar kimyasallara karşı dirençlidirler. Asitler ve bazlara karşı direnç gösterirken, yağlara karşı dayanıklı değildirler ve aromatik, alifatik ve klorlanmış hidrokarbonlardan çok etkilenirler (13).

EPDM, yüksek oranda doymamış grup içeren NR, BR, SBR, NBR ile harmanlanabilir ve bu şekilde diğer kauçukların ozon dayanımları iyileştirilmiş olur. EPDM'in yağ dayanımını arttırmak için NBR ile harmanlamak olasıdır (13).

Tablo 2. 1: EPDM 'in kimyasal dayanımı (21)

Key: G — Good L — Limited U — Unsatisfactory

Material Handled	68°F	104°F
Acetic Acid	G	G
Acetone	G	G
Aluminum Acetate	G	G
Aluminum Chloride	G	G
Aluminum Hydroxide	G	G
Aluminum Sulfate	G	G
Ammonia (Gas)	G	G
Ammonia (Liquid)	G	G
Ammonium Acetate (Conc.)	G	G
Ammonium Chloride	G	G
Ammonium Hydroxide	G	G
Ammonium Nitrate	G	G
Aniline	L	L
Aniline Sulfate	U	U
Barium Chloride	G	G
Barium Hydroxide	G	G
Beer	G	G
Benzen Alcohol	L	L
Benzene	U	U
Bromine	U	U
Butyl Alcohol	L	L
Calcium Carbonate	G	G
Calcium Chloride (Conc.)	G	G
Calcium Hyprocholite (Conc.)L	L	
Carbon Monoxide	G	G
Carbon Tetrachloride	L	L
Carbonic Acid	G	G
Carbonic Acid Gas	G	G
Cetyl Alcohol	L	L
Chlorine - 10% Gas	L	L
- 100% Gas	L	L
(Solution)	L	L
Chloroform	U	U
Chromate (Plating Solution)	L	L
Citric Acid	G	G
Copper Chloride	G	G
Copper Nitrate	G	G
Copper Sulfate	G	G
Creosote Oil	U	U

Material Handled	68°F	104°F
Development Sol.	L	L
Dextrin	G	G
Dichlorethylene	U	U
Dichloro Benzene	U	U
Diethyl Ether	G	G
Emulsifier	G	G
Ether	G	G
Ethyl Acetate	L	L
Ethyl Alcohol - 6%	G	G
- 100%	G	G
Ethylene Chloride	L	L
Ethylene Glycol	G	G
Fluorine	U	U
Glycerol	G	G
Grape Sugar	G	G
Hormamide- 40%	G	G
Hydrochloric Acid - 10%	G	L
- 20%	G	L
Concentrate	G	L
Hydrogen	G	G
Hydrogen Chloride (Anhydrous)	G	L
Hydrogen Peroxide - 3%	U	U
- 30%	U	U
(Above 80%)	U	U
Hydrogen Sulfide	G	G
Iodine	U	U
Iron Chloride	G	G
Iron Sulfate	G	G
Isopropyl Alcohol	G	G
Magnesium Carbonate	G	G
Magnesium Chloride	G	G
Magnesium Hydroxide	G	G
Magnesium Sulfate	G	G
Methanol - 20%	G	G
Methyl Alcohol- 6%	G	G
- 100%	G	G
Methyl Ethel Ketone	G	G
Methylene Chloride	L	L
Mineral Oil	U	U

Material Handled	68°F	104°F
Monochloro Benzene	U	U
Nitric Acid - 5%	L	L
- 50%	L	L
- 70%	U	U
- 95%	U	U
Oleic Acid	L	L
Ozone	G	G
Parraffin	U	U
Perchlorethylene	U	U
Phenol	L	L
Phosphoric Acid - 30%	G	G
Photosensitive Emulsion	G	G
Potassium Bichromate	U	U
Potassium Bromide	G	G
Potassium Chloride	G	G
Potassium Cyanide	G	G
Potassium Fluoride	G	G
Potassium Hydroxide - 10%	G	G
(Conc.)	G	G
Potassium Permanganate	U	U
Potassium Phosphate	G	G
Propylene Glycol	G	G
Sake (Alcohol)	G	G
Salt Water	G	G
Sauce	G	G
Sodium Bicarbonate	G	G
Sodium Chloride	G	G
Sodium Hydroxide - 10%	G	G
(Conc.)	G	G
Sodium Hypoclorite - 15%	G	G
Soy Sauce	G	G
Stearic acid	L	L
Sulfur Dioxide	U	U
Sulfuric Acid	L	L
Sulfurous Acid - 30%	L	L
Tetrahydrofuron	L	L
Toluene	U	U
Transformer Oil	U	U
Water	G	G
Zinc Chloride	G	G

Silikon Kauçuklar

Eşsiz özellikleri ve diğer elastomerlere kıyasla biraz daha yüksek fiyatı nedeniyle, silikon kauçuk genellikler özel bir elastomer olarak sınıflandırılır. Her biri aynı temel özellikleri sağlayan iki tip silikon elastomer mevcuttur. Bunlar ısı ile vulkanize edilen termoset kauçuklar ve RTV (oda sıcaklığında vulkanizasyon) kauçuklardır (22).

Temel silikon polimeri, silikon-oksijen bağlarından oluşan bir omurgaya ve her bir silikon üzerinde iki metil grubuna sahip dimetilpolisiloksandır. Silikon-oksijen omurgası, ozon, oksijen ve yüksek ısıya (315°C'e kadar), UV ışığı, nem ve genel hava koşullarına karşı dayanım sağlar (22).

Polimerin temel özellikleri, metil bileşenlerinin küçük miktarlarının feniller ve/veya vinillerle değiştirilmesiyle değiştirilir. Fenil grupları, yüksek sıcaklık özelliklerinden ödün vermeden düşük sıcaklık esnekliğini (-100°C'ye kadar) iyileştirir. Vinil grupları, kalıcı deformasyon dayanımını arttırır ve vulkanizasyonu kolaylaştırır. Mevcut silikon elastomerlerden – metil silikon (MQ), metil-vinil silikon (VMQ), metil-fenilsilikon (PMQ), metil-fenil-vinil silikon (PVMQ) ve floro-vinil-metil silikon (FVMQ) – metil -vinil türleri en yaygın olarak kullanılmaktadır (22).

2.3 KAUÇUK HAMURU TEMEL BİLEŞENLERİ

Son ürün olarak kullanım alanında istenen fiziksel özelliklere bağlı olarak kauçuk esaslı malzemelerin bileşiminde, doğal ya da sentetik bazı polimerler yanında farklı özelliklerde çok çeşitli katkı ve dolgu maddeleri bulunmakta ve bu maddeler kauçuk hamuru hazırlama işleminde belirli bir düzende vulkanize olmamış harmana ilave edilmektedir.

2.3.1 Dolgular

Plastik ve kauçuk formülasyonlarında kullanılan dolgular, son ürünün bazı fiziksel özelliklerini iyileştirmek, ürüne spesifik bir işlevsellik vermek ya da birim maliyeti düşürmek için bileşime eklenen, genellikle katı formdaki malzemeler olup, kauçuk sektöründeki kullanımları neredeyse kauçuğun üretimi kadar eski tarihlere dayanmaktadır (23).

Dolgu malzemelerini kimyasal ve fiziksel özelliklerine göre farklı şekillerde tanımlamak ve sınıflandırmak mümkündür. Sıklıkla kullanılan sınıflandırma yöntemlerinde dolguların; (i) doğal ya da sentetik olmaları, (ii) boyutsal ve geometrik özellikleri (iii) yoğunluk ve yüzey alanı farklılıkları gibi parametreler göz önüne alınmaktadır.

Plastik ve kauçuk formülasyonlarında dolgu malzemelerinin kullanım oranı (ağırlıkça ya da hacimce) hem son ürün özelliklerine hem de proses şartlarına etkileri açısından belli bir üst limite sahiptir. Polimerlerde optimum dolgu oranının aşılması durumunda, malzemenin mekanik özelliklerinde kötüleşmeler ve sertlik benzeri problemler ortaya çıkmaktadır. Kauçuk formülasyonlarında çok kullanılan iki ana grup dolgu malzemesi; karbon siyahı ve mineral ya

da sentetik esaslı inorganik bileşiklerdir. Ayrıca son yıllarda, kauçuk esaslı ürünlerin özel kullanım gereksinimlerine göre (örn. alev geciktirme, radyasyon önleme, köpükleşme/gözenekleşme vs.) çok farklı fonksiyonel ve işlevsel dolgu maddeleri de geliştirilmekte ve kullanılmaktadır. (23).

Belli başlı dolgu çeşitleri;

Karbon Siyahı: Karbon siyahı yarı grafitik yapıda, kauçukların kopma dayanımını, elastik modülünü, aşınma direncini arttıran, amorf bir malzemedir. Karbon siyahı, sıvı ve gaz hidrokarbonların sıcaklıkla parçalanması (piroliz) yoluyla üretilmektedir. Küçük tane boyutuna sahip karbon siyahı, kauçuklarda vulkanizasyon sonrası sertlik kopma dayanımı ve elektrik iletkenliğinde artmaya, elastik modülde azalmaya yol açmaktadır. Tane boyutu arttıkça, yüzey alanı düşmekte ve polimer-karbon etkileşimleri azaldığından fiziksel özelliklerde kayıplar görülmektedir (24).

Karbon siyahı partikülü, taneleri zincir biçiminde birbirlerine bağlanarak üzüm salkımına benzer bir yığın oluşturan bir yapıdadır. Yığınlaşma ne kadar çoksa, yapı o denli dirençlidir (24). Karbon siyahı üretim yöntemine göre; fırın, kanal ya da termal siyah şeklinde adlandırılmaktadır. Belli başlı karbon siyahları Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.2: Kullanılan karbon siyahları

SAF	Super Abrasion Resistance Furnace	N110
ISAF	Intermediate Super Abrasion Resistance Furnace	N 220
HAF	High Abrasion Resistance Furnace	N 330
FEF	Fast Extrusion Furnace	N 550
GPF	Generel Purpose Furnace	N 660
SRF	Semi-Reinforcement Furnace	N 770
MT	Medium Thermal	N 990

Silikalar: Kauçuk formülasyonlarında, karbon siyahından sonra en fazla kullanılan dolgu maddesi silikalardır. Silikalar, karbon siyahı gibi küçük tanecik boyutu ve bunu sağladığı iyileştirici özellikler nedeniyle tercih edilmektedir (25).

Silika (SiO_2) iki metotla üretilir. Alkali silikat bileşiklerinden kontrollü şekilde çöktürülerek üretilen çöktürülmüş silika, oldukça ince tanelidir. Silisyum tetraklorürün yüksek ısıda hidrojen

ve oksijenle reaksiyonundan üretilen kolloidal silika ise daha küşük tanecik boyutuna sahiptir fakat daha pahalıdır. Silika taneciklerinin yüzeyleri yüksek polar özelliktedir ve vulkanizasyonu yavaşlatırlar. Vulkanizasyonu hızlandırmak için reçetelere dietilen glikol (DEG) eklenmektedir (26). Silikanın kimyasal ve ısı dayanımı çok yüksektir, ısıl genleşme katsayısı düşüktür (27).

Silikaların bazı kimyasal özellikleri karbon siyahıyla benzeşmektedir ve genellikle beyaz ya da renkli kauçuk malzemelerinin üretiminde tercih edilmektedir (7). Karbon siyahı yerine ana dolgu olarak silika kullanıldığında, hamur ve üründe yüksek viskozite, buna bağlı olarak işlenebilme zorluğu, uzun vulkanizasyon süresi ve düşük çapraz bağlanma oranı ortaya çıkmaktadır. Diğer yandan, vulkanize ürünün yırtılma direnci, esneklik ve yapışkanlık gibi bazı özellikleri de iyileşmektedir (7).

Kalsiyum Karbonat: Kalsiyum karbonat ($CaCO_3$), kaolinin ardından en fazla tercih edilen mineral dolgu maddesidir. Ucuzluğu dolayısıyla, plastik ve boyalarda olduğu gibi, kauçuk ve elastomer formülasyonlarında da çok fazla kullanılabilmektedir. Ama bunun yanında, kauçukların fiziksel özelliklerinde kötüleşmelere yol açabilmektedir. Kalker taşı ya da kalsit olarak da tanınan ve genellikle bazı basit zenginleştirme/saflaştırma (örn kalsiyum içermeyen kayaçların ayrılması gibi) ve fiziksel öğütme işlemleriyle 1-20 mikron arası tanecik boyutunda üretilen kalsiyum karbonat, karışımın birim maliyetini düşürdüğü için kauçuk sanayinde de bolca tercih edilmektedir. Çöktürme yöntemiyle üretilen sentetik kalsiyum karbonatın (PCC, *precipated calcium carbonate*) tanecik boyutları 100 nm'ye kadar inebilmektedir. Kalsiyum karbonatın kauçuk hamuru bileşenleri ile karışması kolaydır ve örtme kuvveti düşük olduğundan beyazlatma yapmaz. Farklı biçimlerde kristal hale gelebilen kalsiyum karbonat minerali, camsı parlaklıktadır ve saydamdır.

Kaolin (kaolen): Ana kullanım yeri seramik endüstrisi olmasına rağmen, kauçuk ve plastik endüstrisinde de en fazla tercih edilen mineral dolgulardan biridir. Kauçukların aşınma daynımı, sertlik ve kopma dayanımını arttırır. Kauçuk sanayinde kullanılan kaolinleri, sert ve yumuşak olarak iki ana gruba ayırmak mümkündür. Sert kaolinler, yumuşaklara oranla daha yüksek kopma direnci ve elastik modül sağlarlar. Yumuşak kaolinin tane boyutu 2 μm'nin

üstündedir. Sert kaolinse daha beyazdır ve tane boyutu 2 μm'den azdır. Sert kaolin kalsinasyon işleminden geçirildiğinde (kalsine kaolin) daha da beyaz hale gelir ve dayanım arttırıcı özelliği iyileşir fakat asidik olduğu için, vulkanizasyonu geciktirmektedir. Sert ve yumuşak kaolinler asitlere dayanıklı olduklarından, tank kaplamada tercih edilmektedir (25).

Beyaz Pigmentler ve Boyalar: En bilinen ve tercih edilen beyaz pigment titanyum dioksittir (TiO_2). Beyaz pigmentler içinde kırılma indisi, kimyasal ve fiziksel dayanımı en yüksek malzemedir. Kauçuk endüstrisinde tercih edilen renkli pigmentler, organik ve inorganik olabilmektedir. İnorganik pigmentler ucuz ve donuk, organikler ise pahalı ve parlaktır (7).

2.3.2 Proses Yağları

Proses yağları da, dolgu malzemeleri gibi, kauçuk hamurlarına eklenen ana bileşenlerden biridir. Proses yağların ana işlevi, kauçuk zincirleri arasındaki kohezif kuvvetleri/etkileşimleri azaltarak zincirlerin hareketliliğini arttırmaktır. Kauçuk hamurlarına yağların eklenmesiyle, vulkanize ürünlerde de kopma dayanımı ve sertlik azalırken, esneklik ve kopma uzaması değerleri artmaktadır (29). Ana işlevleri hamur hazırlamayı kolaylaştırmak olan yağlar, şu amaçlar için de kullanılabilmektedir;

- Dolgu malzemelerini ıslatarak, sürtünme ve aşınmayı düşürür,
- Hamur viskozitesini düşürerek harmanlamada daha az enerji kullanımı sağlar,
- Hamur içerisindeki bileşenlerin yapı içinde homojen bir şekilde dağılmasını ve yayılmasını kolaylaştırır,
- Hamurun yapışkanlığını artırır ve viskoelastik özelliklerini düzenler,
- Harmanlama esnasında ısı artışını engelleyerek ön pişmenin önüne geçer.

Kauçuk sktöründe kullanılan proses yağları; petrol bazlı mineral yağlar, doğal yağlar ve sentetik yağlar olarak üç gruba ayrılır. En fazla tercih edilen tür; mineral yağlardır. Temel matris olan kauçukla uyumuna (Tablo. 2.3) göre bir ya da birkaç mineral yağlar kullanılır (30). Doğal yağlar ise, bitkisel ile hayvansal bazlı yağlardır ve mineral yağlara oranla daha pahalıdır. Yüzeyin düzgün olmasının istendiği kullanımlarda pamuk yağı ve benzeri doğal yağlar

kullanılmaktadır. Sentetik yağlar, petrol bazlı olmayan ve çeşitli kimyasal süreçlerle elde edilen organik bileşiklerdir. Kısmen pahalıdırlar ama mineral bazlı yağ kullanımının belli bir limiti olan kauçuk formülasyonlarında kullanılmaktadır.

Tablo 2. 3: Bazı kauçukların mineral yağlar ile uyumluluğu (31)

Kauçuk	Aromatik	Naftanik	Parafinik
EPDM	Fazla	Fazla	Çok Fazla
NR	Orta	Orta	Çok Fazla
BR	Az	Fazla	Çok Fazla
SBR	Çok Fazla	Fazla	Orta
NBR	Çok Fazla	Orta	Az

2.3.3 Yaşlanma Önleyiciler

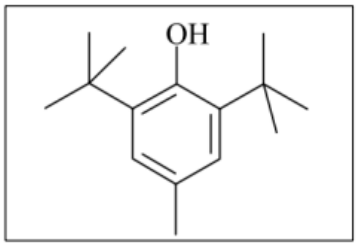
Bütün maddelerde olduğu gibi; elastomerler de, fiziksel ve kimyasal özellikler zamana bağlıdır ve belirli bir kullanım ömründen sonra özelliklerin değişimi kaçınılmazdır . Kauçukların polimerik yapısı göz önüne alındığında, bu bozulmalar ana zincirde, çarpraz bağlarda veya oksijen barındıran fonksiyonel gruplarda oksitlenme şeklinde olabilir. Bu yapısal bozunma olayı "yaşlanma" olarak isimlendirilmektedir. Ayrıca kükürtle vulkanize olan kauçuklarda, zamanla sertleşme meydana gelmekte ve vulkanize ürün, başta esneklik olmak üzere birçok fiziksel özellikliğini kaybetmektedir. Özellikle sentetik kauçuklardaki yaşlanma, sertleşme yanında, renk değişmesi, yüzeyde çatlama, boyutsal kararsızlık gibi türlü değişikliklere sebep olmaktadır. Doğrudan güneş ışını ya da kuvvetli UV etkisine maruz kalan kauçuklar daha hızlı yaşlanmaktadır (13).

Kauçuk formülasyonlarında kullanılan yaşlanma önleyiciler; arilaminler, fenoller ve fenolfosfitler olarak üç temel gruba ayrılır. Yaşlanma geciktirici kimyasalların etki mekanizması, bozunmanın başlaması için gereken kritik enerjiyi arttırarak süreç içerisinde oluşan çatlama, sertlik ve renk değişimi benzeri sorunların yaşanmasını geciktirmelerine dayanmaktadır. Aynı zamanda, ozon etkisiyle oluşan oksidasyonu da etkin şekilde yavaşlatmaktadırlar (7)

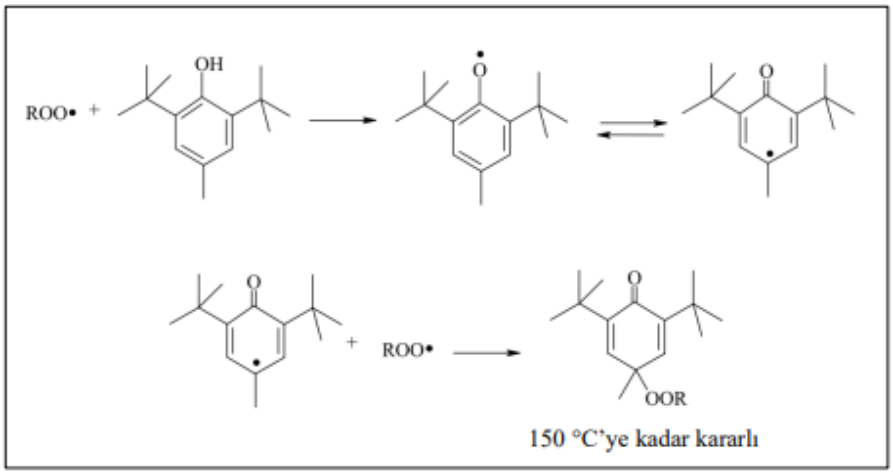
2.3.4 Antioksidanlar

Kauçuk formülasyonlarında kullanılan antioksidanlar, diğer organik yapılardaki mekanizmaya (plastikler, biyolojik dokular vs.) benzer şekilde; yapısal bozunmayla meydana gelecek aktif radikallerin reaktifliklerinin giderilmesi ve bu radikallerin kauçuğun polimer zincirleriyle reaksiyona girmelerinin önlenmesi işlevini yerine getirmektedir (32). Kauçukların termo-oksidatif yaşlanmasını engellemek için kullanılan sentetik antioksidanların bir bölümü toksik yapıda olduğundan, AB REACH düzenlemeleri uyarınca kullanılmaları yasaklanmıştır. İnsan sağlığına ve çevreye zararlı etkileri olan yapay antioksidanlar yerine, son yıllarda doğal antioksidanların kullanımı (özellikle gıda, ilaç ve kozmetik sektörlerinde) önemli hale gelmiştir (33). Plastik ve kauçuk sektörleri de, bu gelişmeleri izlemeye ve antioksidan olarak yeni bileşiklerin kullanım olanaklarını araştırmaya devam etmektedir. Oyuncaklar, gıdalar ve ilaçlar ile temas eden plastik ve kauçukların formülasyonlarında bazı vitaminler ve flavonoid yapılı doğal bileşikler antioksidan olarak kullanılmaktadır (34).

Kauçuk formülasyonlarında ticari olarak kullanılan antioksidanlar; (i) fenolik, (ii) fosfit ve (iii) aromatik amin bazlı organik bileşikler olarak üçe ayrılır (31). Fenolik antioksidanlar, çok kuvvetli antioksidan etkileri olmamasına rağmen, hamurda ve üründe renklendirme yapmadıkları için beyaz ile açık tonlu vulkanizatlarda kullanılmaktadır. Bu gruptaki bileşikler; monofenoller, bisfenoller, tiyobisfenoller, polifenoller ve hidrokinon türevleridir. Bütillenmiş hidroksi toluen (BHT), en çok tercih edilen fenolik antioksidandır. Şekil 2.10′da, BHT′nin kimyasal yapısı, Şekil 2.11′de ise, bu antioksidanın koruma mekanizması ile kararlı rezonans yapıları yer almaktadır.

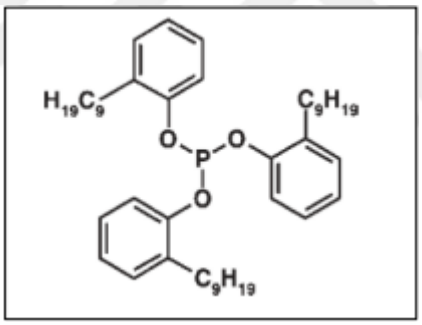


Şekil 2.10: BHT’nin kimyasal yapısı (35)



Şekil 2.11: BHT'nin koruma mekanizması (36).

Fosfitler de, renklendirme yapmayan antioksidanlardandır. Bu grubun en bilinen kimyasalı, Şekil 2.12'de yapısı gösterilen tri-nonilfenil-fosfittir (TNP).

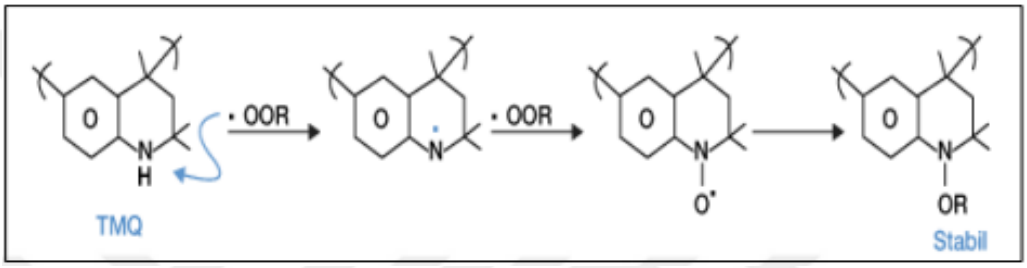


Şekil 2.12: TNP'nin kimyasal yapısı (36).

Amin içerikli antioksidanlar, oldukça etkin ve yüksek performanslıdırlar fakat katıldıkları hamurlarda iz bırakırlar (renk verirler). Bu grubun bilinen üyeleri; fenil naftilamin (PBNA), difenilamin, parafenilendiamin ve dihidrokinolin olarak sıralanabilir. PBNA, oldukça kuvvetli bir antioksidan olsa da, zehirli etkileri nedeniyle tercih edilmemektedir.

Bu grupta en çok tercih edilen aromatik amin içerikli antioksidan; 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinoline (TMQ)'dur. Düşük molekül ağırlıklı polimer (trimer ya da tetramer) şeklinde kullanılan TMQ, kauçuk formülasyonlarına 1-2 phr oranında katıldığında ve kısmen yüksek sıcaklıklardaki proseslerde dahi oksitlenmenin önüne geçen kuvvetli bir antioksidandır.

TMQ'nun yaşlanmayı engelleyen yapısı ile kararlı durumdaki son dönüşüm çıktısı Şekil 2.13'de verilmiştir. (35). TMQ'nun kararlı yapı kurarak bozulmayı engellediği mekanizmalara bakıldığında, kimyasal yapısındaki ikincil amin grubunun (=N-H) nitroksil formu (-NO) haline geldiğini ve söz konusu yapının antioksidan işlevi gördüğü anlaşılmaktadır. Amin içerikli antioksidanlar, ortamdaki peroksi radikalleri nedeniyle oksitlenerek nitroksil radikalleri haline gelir; böylelikle alkil radikallerini tutarak oto-oksidasyon işlemini süratli bir şekilde engeller. Bahsedilen döngü, nitroksil radikallerinin yan reaksiyonlarla parçalanmasına dek devam etmektedir.



Şekil 2.13: TMQ'nun koruma mekanizması (35).

Kauçuklarda yaşlanma geciktiricilere dair çalışmalara bakıldığında, pek çok doğal kaynaklı bileşiğin bu amaçla incelendiği tespit edilmiştir. Bu konudaki ilginç bir tez çalışmasında gerçekleştirilen deneylerde, kınanın değişik pişirme proseslerindeki koruyuculuğu incelenmiş ve antioksidan etkinliği TMQ'yla karşılaştırılmıştır. Deney neticesinde kınanın TMQ'ya çok benzeyen antioksidan etki gösterdiği, yapay antioksidanların yerine kullanılabilecek, çevreye zarar vermeyen ve tabi bir antioksidan olarak tercih edilebileceği sonucuna ulaşılmıştır (37).

2.3.5 Koruyucu Vakslar

Koruyucu vakslar, kauçuk esaslı malzemelerin yüzeyindeki oksitlenmeye karşı fiziki koruma sağlamaktadır. Koruyucu vakslar, yapı içinden yüzeye doğru göç ederek yüzeyde koruyucu bir tabaka meydana getirmektedir.

Kauçuk formülasyonlarında çoğunlukla iki çeşit vaks tercih edilmektedir. Bunlar; mikro-krsitalin vaks ve parafin vakslardır. Mikro-kristalin vakslar, fazla dallanmış yapısı nedeniyle

diğer vakslara oranla daha yüksek molekül ağırlıklı, daha viskoz ve yapışkan, daha küçük ve daha yüksek erime noktalı kristallerden oluşur.

Parafin vakslar ise, genellikle düz zincirlerden meydana gelen hidrokarbonlardır. Parafin vakslar, düşük erime noktasına sahiptirler. Mikrokristalin ve parafın vaksların bazı özellikleri Tablo 2.2.'de verilmektedir (38).

Tablo 2. 4: Mikrokrstallin ve Parafin özellikleri (39).

ÖZELLİK	Mikrokrstallin	Parafin
Molekül Ağırlık	490-800	350-420
Parafin % oranı	Az	Fazla
Naftanik % oranı	Fazla	Az
Erime aralığı (°C)	C-60	C-26

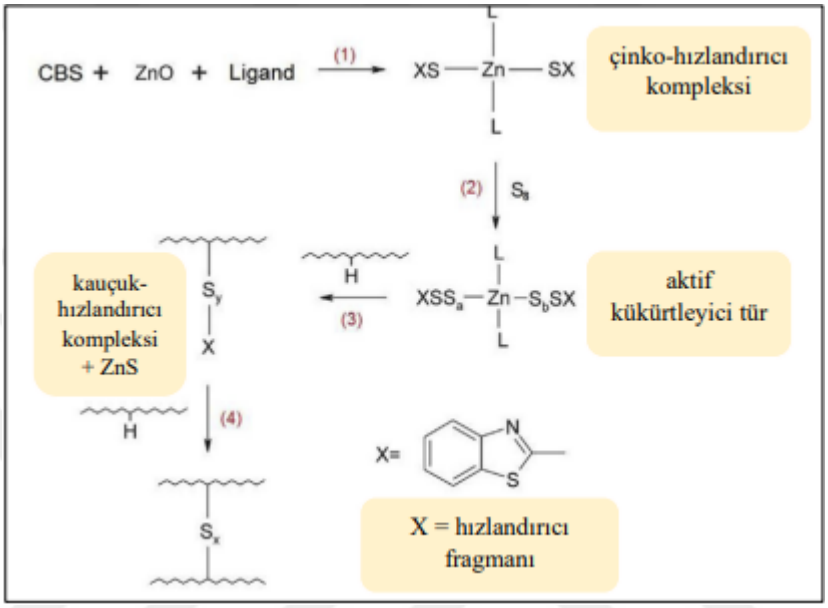
2.3.6 Hızlandırıcılar

Hızlandırıcılar, kükürdün vulkanize olması esnasında kauçuk zincirleriyle kükürt arasındaki kimyasal etkileşimin hızını ve verimini arttırmak için formülasyona katılırlar. Polimer zincirine serbest kükürt getirip, zincirle kükürt arasında bağlanma olmasını sağlarlar (40). Kauçuk hamurlarına değişik hızlandırıcılar katarak farklı pişme süreleri, pişme davranışları ve buna bağlı olarak vulkanize üründe farklı özellikler ortaya çıkar (41).

Hızlandırıcıların kimyasal yapılarında da kükürt bulunmaktadır. Hızlandırıcı olarak daha çok organik bileşikler kullanılmaktadır. Organik hızlandırıcılar, vulkanizasyon için gereken kükürt oranını düşürür, böylelikle istenmeyen yan reaksiyonların gerçekleşmesini de azaltır. Hızlandırıcılar, yavaş, orta hızlı ve çok hızlı şeklinde gruplandırılabilir.

Şekil 2.14'te, bir hızlandırıcı kullanımıyla gerçekleşen kükürtle vulkanizasyon reaksiyonunun mekanizması şematik biçimde gösterilmiştir. Bu reaksiyonda hızlandırıcı olarak N-siklohekzil-2-benzotiyazol sülfenamid (CBS), aktivatör olarak çinko oksit (ZnO) ve ligand olarak yağ asidi (stearik asit vb.) kullanılmıştır. İlk aşamada, CBS-ZnO-Ligand reaksiyonuyla hızlandırıcı-çinko kompleksi meydana gelmektedir. Daha sonra, serbest kükürt (S8) ile etkileşim sonucu

aktif kükürt verici yapı meydana getirerek kükürt köprüleri oluşur (42). ZnO, hızlandırıcıyla bir şelat oluşturarak çapraz bağ verimliliğini arttırmaktadır. Çinko iyonları, çapraz bağ oluşum hızını azaltırken totalde oluşan çapraz bağ oranını arttırmaktadır..



Şekil 2.14: Hızlandırıcılı sistemde kükürt vulkanizasyonu (42).

Hızlandırıcı tipi ve oranı seçilirken baz kauçuk türü ve kimyasal yapısı, dikkatle göz önünde tutulmalıdır. Mesela, az oranda doymamış grup içeren EPDM esaslı formülasyonlarda, uygun çapraz bağ oranına ulaşmak için daha fazla hızlandırıcı kullanılmalıdır. SBR ise, NR'ye oranla daha hızlı bir hızlandırıcıya gereksinim göstermektedir (40).

2.3.7 Aktivatörler

Bir kauçuk hamurunun temel içeriği; baz kauçuk, dolgu(lar), kükürt, hızlandırıcılar, metal oksit ve yağ asidinden oluşmaktadır. Bileşimdeki metal oksit ile yağ asidi, "aktivatör sistem" olarak tanımlanmaktadır (43). Vulkanizasyon sürecini hızlandıran ve fiziksel özellikleri etkileyen hızlandırıcı (akseleratör) işlevindeki organik bileşiklerin aktive olmasına yarayan, böylelikle kükürt atomlarını kauçuk zincirine bağlayarak çapraz bağlanmayı kolaylaştıran maddeler aktivatör olarak adlandırılmaktadır. En çok tercih edilen aktivatör sistemi, stearik asitle beraber aktifleşen çinko oksittir (ZnO) (30). Stearik asit, çinko oksiti kauçuk matris içinde çözünürleştirdiğinden, bu katkılar birlikte işlevseldir. Buna alternatif magnezyum oksit ile

oleik asit çifti de, aktivatör olarak tercih edilebilir (44). Kauçuk formülasyonlarında kullanılan bir hızlandırıcı, çok az konsantrasyonlarda katıldığında dahi vulkanizasyon süresini kısaltmaktadır. Aktivatörler, hızlandırıcıların etkisini arttıran bileşikler olduğu için vulkanizasyon süresini azaltırken, açığa çıkan ekzotermik vulkanizasyon ısını da azaltırlar. Böylece, vulkanizasyonesnasında kauçuk ana zincirinin ısıl bozunmasına yol açan etkiler azalarak çapraz bağ verimliliği arttırılmış olur (45).

2.3.8 Vulkanizasyon Sistemleri

Vulkanizasyon, uzun kauçuk zincirlerinin çapraz bağlanma reaksiyonlarıyla birbirlerine bağlanarak üç boyutlu bir ağ yapı oluşturmasıdır. Bu çapraz bağlanma reaksiyonları kükürt ile, kimi zaman da peroksit yapılı bileşikler ile gerçekleştirilmektedir. (7). Reaksiyonun kantitatif ölçüsü, vulkanizasyon oranı, çapraz bağlanma derecesi ya da çapraz bağ yoğunluğu gibi terimler ile tanımlanır. Kauçuk sektöründe en fazla tercih edilen, kükürtle vulkanizasyonda, diğer reaktif katkı maddelerinin, özellikle hızlandırıcıların yapısı ve oranıyla ilişkili olarak, farklı çapraz bağlama biçimleri meydana gelebilmektedir. Vulkanize kauçuğunun özellikleri çoğunlukla çapraz bağ biçimi ve yoğunluğuyla doğrudan ilişkilidir.

Kükürtle gerçekleştirilen vulkanizasyon, yüksek sıcaklıkta, hidrojenin, kükürt köprüsü kurmak için yer değiştirmesi (*substitution*) ile gerçekleşmektedir (7). Vulkanizasyon esnasında sıcaklığı artan kauçuğa şekil vermek de, içindeki olan katkı maddelerinin yardımıyla kolaylaşmaktadır.

Kauçuğun vulkanizasyonu farklı yöntemlerle gerçekleştirilebilir. Günümüzde en çok kullanılan vulkanizasyon işlemleri;

- Mikrodalga etkisiyle vulkanizasyonu,
- Sıcak preslemeyle vulkanizasyonu,
- Yüksek basınçta (otoklavda) vulkanizasyon
- Tuz banyosunda vulkanizasyonlardır.

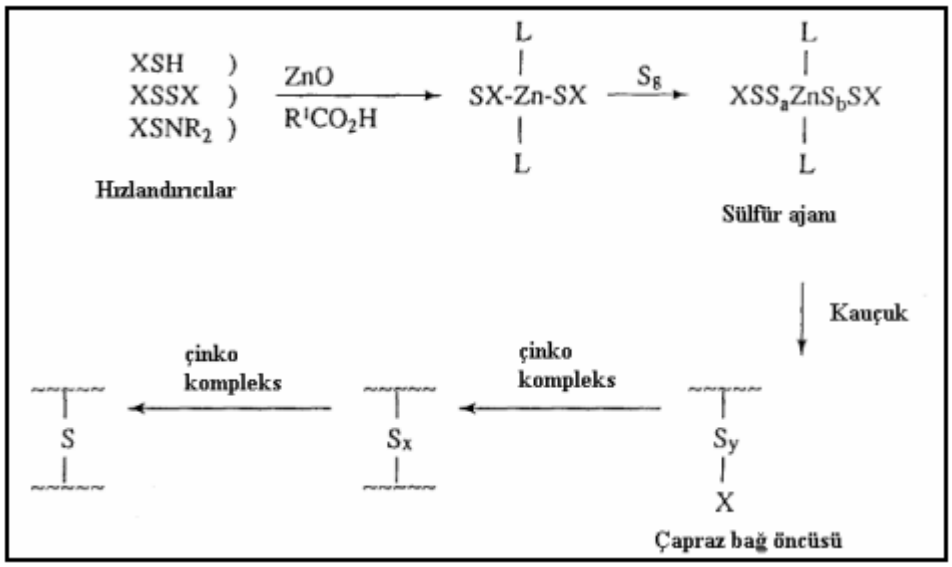
Vulkanizasyon, kauçuk hamurunu son ürüne dönüştüren kimyasal bir süreç olmasına rağmen, istenen tüm fiziksel özellikler sağlanamayabilir. Bunun sağlanması için pişirici sistem, süre ve sıcaklık optimize edilmelidir (7).

Vulkanizasyon işlemi yaklaşık 150 yıl önce keşfedilmiş olmasına rağmen, gerçekleşen karmaşık reaksiyonlar ve mekanizmaları hala tartışılmaktadır. Vulkanizasyon için iki mekanizma ortaya konmuş, ama hangi mekanizmanın daha etkili olduğu netleştirilememiştir. Tartışılan bu iki mekanizma; serbest radikalik reaksiyon ile iyonik reaksiyondur. Aktif hale gelmiş kükürdün kauçukla olan etkileşimi tamamen açıklanamamaktadır (46).

Chapman ile Porter isimli bilim insanları, doğal kauçuğun kükürtle vulkanize olmasını özetlemişlerdir. Kresja ile Koenig (47), pek çok elastomerde kükürt vulkanizasyonunu araştırmışlardır. Chambel ile Wise ise hızlandırcıların etkilerini çalışmışlardır (46).

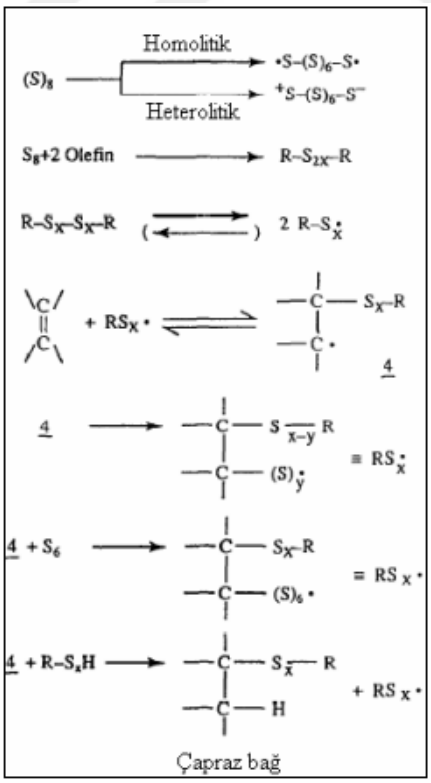
2.3.8.1 Kükürt Vulkanizasyonu

Bu süreçte, öncelikle, hızlandırıcı ve aktivatör hızlandırıcı-aktivatör kompleksi oluşturmak için reaksiyona girer. Ardından bu kompleks kükürtle etkileşerek aktive sülfür bileşikleri meydana getirir. Bu bileşikler de, kauçuk baz polimerinin zincirleriyle çapraz bağlanma reaksiyonları gerçekleştirir. İlk başta çok sayıda kükürt atomundan (S_n) meydana gelen köprüler oluşur. Ardından çapraz bağların bozunmaya uğramasıyla kükürt köprüleri kısalır ve kauçuğun ağ yapısı son şekline kavuşur (44). Kükürtle vulkanizasyonun mekanizması, Şekil 2.15'de verilmiştir.

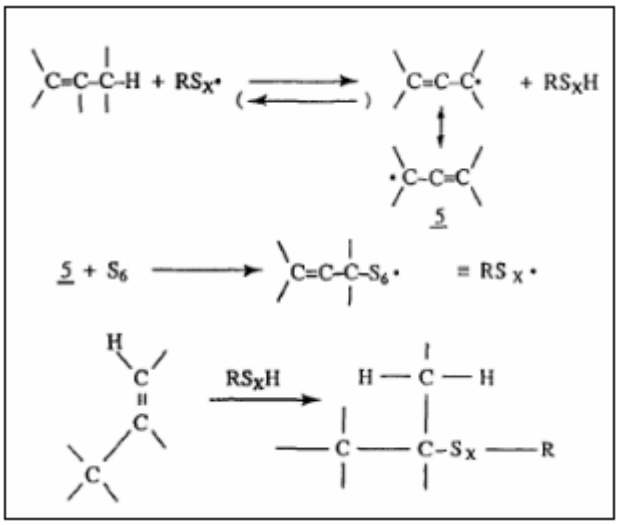


Şekil 2.15: Kükürt vulkanizasyonu mekanizması (19).

Yukarıda bahsedilen, iki mekanizmadan biri olan kükürt vulkanizasyonundaki serbest radikal bağlanma mekanizması, Şekil 2.16 ve Şekil 2.17'de gösterilmiştir (46).

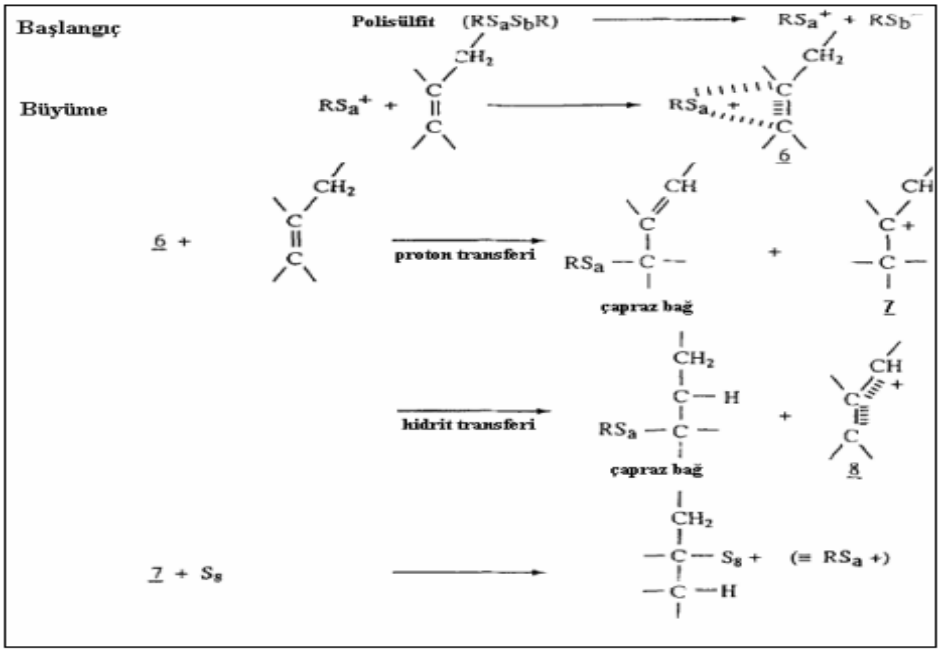


Şekil 2.16*: Kükü*rt vulkanizasyonunundaki serbest radikal mekanizma.

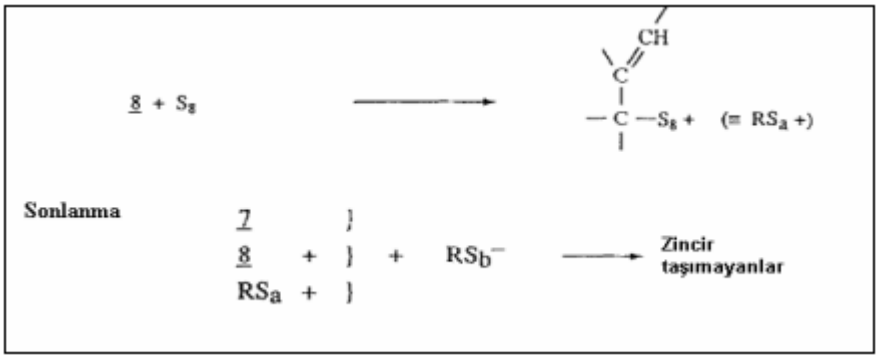


Şekil 2.17: Kükürt vulkanizasyonunundaki serbest radikal mekanizma.

Diğer mekanizma olan, iyonik bağlanma mekanizması da, Şekil 2.18 ve Şekil 2.19'da gösterilmiştir (19).



Şekil 2.18: Kükürt vulkanizasyondaki iyonik mekanizma.

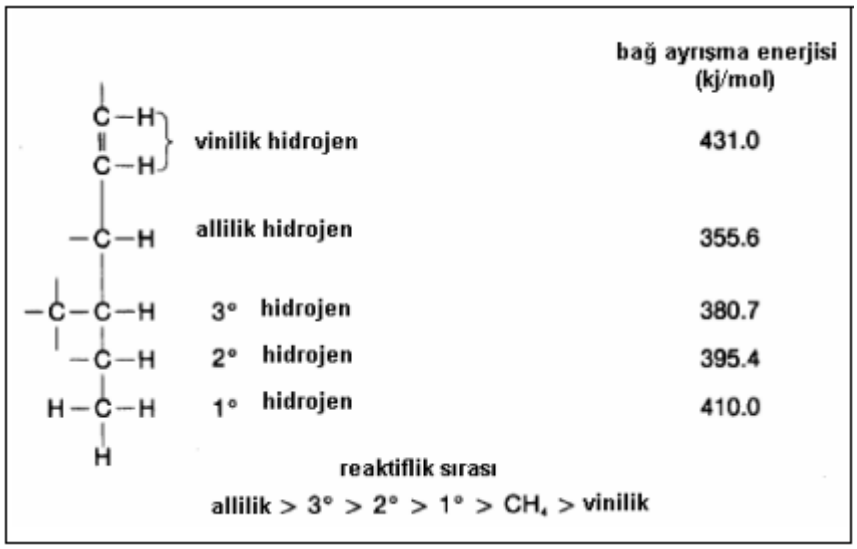


Şekil 2.19: Kükürt vulkanizasyonundaki iyonik mekanizma.

Vulkanizasyon mekanizmaları konusundaki araştırmalardan hareketle, sülfenamid ile hızlandırılmış kükürt vulkanizasyonunun reaksiyon sırası şu şekilde açıklanabilir; başlangıç, aktifleşme, sülfürizasyon ile çapraz bağlanma, olgunlaşma ve geri reaksiyon.

Vulkanizasyon hızı üzerinde, hızlandırıcının yapısı kadar kauçuğun yapısı da etkilidir. Polimerdeki doymamış grup içeriği ve allilik hidrojen miktarı vulkanizasyon hızına etki eden yapısal özelliklerdir. Yapıda reaktif grupların çokluğu, entropiyi düşürür ve bağlanma reaksiyonlarını artırır. Üstelik vulkanizasyonu sağlayan kimyasal etkileşimler difüzyon kontrollüdür. Çinko hızlandırıcı kompleks, polimer zincirleri arasına difüzlenebilmelidir. Çinko hızlandırıcı kompleks büyüdükçe difüzlenme hızı ve bunun sonucu olarak da vulkanizasyon hızı azalır.

Polimer zinciri üzerindeki farklı yapılardaki hidrojen atomlarının bağ ayrışma enerjileri Şekil 2.20'de verilmiştir (48).



Şekil 2.20: Hidrojen atomlarının ayrılmasındaki kolaylık.

Vulkanizasyon, iki reaktif kısım arasında gerçekleşir. Söz konusu kısımlar şöyle olabilir (48):

- Dien yapıdaki elastomerdeki çift bağlar,
- EPDM'deki gibi yapıya eklenmiş çift bağlar,
- Polimer yapısından H ve/veya halojen ayrılmasıyla meydana gelmiş reaktif kısımlar.

Bu reaktif gruplar arasındaki kovalent bağlanmalar ise:

- Polimer boyunca C-C bağları biçiminde,
- Reaktif gruplar arasına kükürt köprüleri girerek bağlanma biçiminde,
- Reaktif gruplar arasına akrilatlar, triazinler benzeri monomerlerin girmesiyle bağlanma biçiminde gerçekleşebilir.

Kükürt vulkanizasyonunda kullanılan hızlandırıcıların bir kısmı ile ilgili son dönemlerde, reaksiyon sonucu sağlığa zararlı ürünler çıktığından dolayı çalışmalar yapılmaktadır.

N-Nitroso aminler artık daha çok nitrosoaminler olarak adlandırılmaktadır. Çalışmalar, ikincil aminler ve nitrojen oksit veya nitröz asitten oluşan nitrosoaminlerin çeşitli hayvan türlerinde kansere neden olabileceğini göstermiş ve insanlarda potansiyel kanserojen oldukları varsayılmaktadır (49).

Genel olarak nitrozaminler, kauçukta nitroz içeren ajanlar ile ikincil aminler arasındaki reaksionun bir sonucu olarak oluşur. Sekonder aminlerin kaynakları, vulkanizasyon sistemlerinde kullanılan hızlandırıcılardan gelmektedir. Aminler, vulkanizasyon sırasında meydana gelen kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan parçalanma ürünleridir (50).

2.3.8.2 Peroksit Vulkanizasyonu

Bir ya da daha çok oksijen-oksijen (-O-O-) bağı içeren organik bileşikler peroksitler şeklinde isimlendirilir. Ticari olarak kullanılmakta olan peroksit bileşiklerin ana işlevi; uygun koşullarda serbest radikaller oluşturmak ve bu radikallerin de elastomerlerden hidrojen koparma ya da çift bağlara katılma ile çapraz bağ yapısını oluşturmaktır. Oluşan serbest radikallerin enerji düzeyleri, ısıl ve kimyasal kararlılıkları, peroksit bileşiğinin yapısı tarafından belirlenir.

Peroksitle vulkanize olan sistemlerde çapraz bağlanma, üç aşamada meydana gelmektedir; (i) termal enerjinin, peroksit moleküllündeki oksijen-oksijen bağlarını kırarak iki adet radikal oluşturması (homolitik ayrışma), (ii) bu radikallerin polimer zincirinden, uygun ayrışma enerjisine sahip hidrojen atomlarını etkileyerek polimer zinciri üzerinde radikallerin oluşması (hidrojen soyutlama) ve (iii) polimer zinciri üzerindeki iki radikalin çapraz bağ oluşturması (radikal bağlanması).

Peroksitle vulkanize edilen kauçukların pişme süreçlerinde ve fiziksel özelliklerinde, geri reaksiyon olmadan yüksek sıcaklıklarda vulkanizasyon, yüksek vulkanizasyon sıcaklıklarında dahi az miktarda kalıcı deformasyon, daha basit hamur formülasyonu, hamuru scorch olmadan depolama olanağı, vulkanizatların iyi elektriksel özelliklere sahip olması, üstün ısıl kararlılıklar gibi avantajlar söz konusudur.

Vulkanizasyonda tercih edilen peroksitler; açil peroksitler, peroksidikarbonatlar, peroksiesterler, peroksiasitler, dialkil peroksitler, hidroperoksitler ve keton peroksitler olmak üzere yedi tanedir. Polimer modifikasyonu ile çapraz bağlanma için peroksit çeşidi belirlenirken, bileşiğin yarılanma ömrü, asgari vulkanizasyon zamanı, depolama ısısı, kendiliğinden hızlanma bozunma sıcaklığı (SADT), serbest radikal enerjileri, scorch kontrolü ve verimine dikkat edilir.

Peroksitle vulkanizasyonda kullanılacak bileşğin asgari vulkanizasyon süresi,, vulkanizasyon sıcaklığındaki yarı ömrün on katı olmalıdır.

Taşıma ya da depolama esnasında peroksitin kendiliğinden bozunduğu minimum sıcaklık, kendiliğinden hızlanma bozunma ısısı (SADT) olarak tanımlanır. Vulkanizasyon sürecinde aktifleşen peroksitler oda sıcaklığında depolanmalıdır (51).

2.4 EPDM FORMÜLASYONU İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ARAŞTIRMALAR

Mitra ile ekibi asidik bir durumda koajan mevcudiyetinde peroksitle çapraz bağ kuran EPDM'nin süreye bağıl kimyasal bozunmasını araştırmıştır (52). Daha yüksek molekül ağırlığı ile daha uzun yan dallar barındıran EPDM, daha alt düzeyde veya dallanmış düşük molekül ağırlıklı EPDM'le karşılaştırıldığında, benzer koşullarda daha az çapraz bağ kurduğudan daha fazla kimyasal bozulma yaşamıştır.

Jose ile ekibi EPDM ile CIIR harmanlarının reaktif fenolik reçineyle vulkanize olmasıyla ilgili araştırma yapmışlardır (53). Reaktif reçinenin çapraz bağ kurma üstüne tesirini incelemek adına EPDM/CIIR harmanlarının mekanik niteliklerini araştırmışlardır. Kıyas yapabilmek adına üstelik konvansiyonel pişirici sistem barındıran emsallerde ortaya koymuşlardır. Harmanların morfolojisinin yanında termal ile buharda yaşlanma mukavemetini raporlamışlardır. Fenolik reçine tercih edilen pişirici sistemin üst düzey mekanik nitelik ile oldukça iyi termal yaşlanma direnci verdiği kaydedilmiştir. Üst düzey ısılarda kullanılması adına planlanmış ürünler için söz konusu sistemin kullanılmasının doğru olduğu anlaşılmıştır. Araştırmada fenolik reçine için SP 1045 tercih edilmiştir. Mekanik niteliklerde görülen çoğalmanın fenolik yapının fazlar arasında ek çapraz bağlar kurması olduğu fikri öne sürülmüştür. Üstelik fenolik reçinenin yığın yapısı dolayısıyla pişiricilerin göçünü önlediği belirtilmiştir. Kırılma olan yüzeylerin morfolojik tahlili neticesinde görülen daimi faz, üst düzey yaşlanma mukavemetiyle alakalı ulaşılan verileri destekler niteliktedir.

EPDM'in dinamik niteliklerinin sentez sırasında gelişimi amaçlanmış ve bunun için yakın zamanda Lanxess şirketince, ekstra yüksek molekül ağırlığı olan ve dar molekül ağırlığı gösteren yeni bir tür EPDM çeşitleri ortaya konmuştur. Söz konusu EPDM çeşitleri içinde ticari olabilecek bir türüyle çok başarılı neticeler elde edilmiştir. Lanxess şirketince 2014 senesinde yayınlanan öncü araştırmada yeni tip EPDM ve EPDM türlerinin dinamik nitelikleri kıyaslanmıştır. Van-Gurp-Palman metoduyla ortaya çıkarılan en düşük faz açıları araştırıldığında yüksek molekül ağırlığı olan yeni EPDM'in faz açısının öteki çeşitlere oranla az olduğu tespit edilmiştir. Yeni ortaya konan EPDM'in faz açısının pazardaki pek çok polimerden düşük olduğu kanıtlanmıştır. Aynı araştırmada yeni EPDM'in kükürt ile peroksitli formülleriyle tabi kauçuğun kükürt ile peroksitli formüllerinin dinamik nitelikleri kıyaslanmıştır. Dinamik niteliklerin mercek altına alınmasında RPA, DMA ve MTS metotları tercih edilmiştir. Üstelik örneklere 100^{o}C ile 120^{o}C de uygulanan yaşlandırma testleri neticesinde, NR formülerinde önemli düşmeler tespit edilirken, EPDM formülasyonlarının mekanik niteliklerin mühim farklar bulunmadığı anlaşılmıştır. Yüksek oranda kükürt barındıran NR, dinamik nitelikler bakımından en iyidir. Yeni geliştirilen EPDM, veya öteki bir deyişle Ultra EPDM formülasyonlarının dinamik nitelikleri NR'dan bir miktar düşük olsa da, NR ile yarışabilir düzeydedir. Üstelik araştırmada peroksit ve kükürtle vulkanizasyonu yapılmış EPDM'lerin dinamik nitelikleri bakımından mühim farklılık olmadığı belirtilmiştir.

Pazur ve Walker, peroksit ile kükürt pişirme sistemlerini EPDM kauçuğunda yapmış ve vulkanizatın mekanik ile dinamik performans niteliklerini şişme ölçümleri, gerilim gerinim nitelikleri ile nükleer manyetik rezonans (NMR) spin eko ölçümleri başvurarak ortaya koymaya çalışmışlardır (54). Dikümil peroksitin aktif konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak, çapraz bağ oranında, reometre eğrisine ve şişme neticeleri göz önünde bulundurularak, bir artma görüldüğü ifade edilmiştir. Sertlik ile modül doğrusal şekilde çoğalırken, uzamaysa peroksit konsantrasyonunun bir fonksiyonu şeklinde düşmüştür. Kükürt pişirme sistemine başvurulan vulkanizatlarda reversiyon görülmüştür. Çapraz bağ oranı ile ve sertlik peroksit pişirme sistemi tercih edilen vulkanizatlara göre yüksek olmuş ve çekme direnci düşmüştür (54).

Abdel-Aziz ile ekibi değişik peroksit çeşitlerinin tesiri, vulkanize olma özellikleri, ısı bağıntısı ile EPDM formülasyonlarının mekanik niteliklerini araştırmıştır (55). Peroksit, kükürt ile iyonlaştırıcı radyasyonla vulkanizasyonu yapılan EPDM kauçuğunun mekanik nitelikleri

kıyaslanmıştır. Peroksit olarak Luperox Di barındıran emsallerin, Peroksimon DC SC barındıran emsallere oranla daha iyi nitelikler sergiledikleri belirlenmiştir. Luperox Di ile bağ kuran EPDM'in gerilme direnci, kükürtle bağlanan örneklerden çok daha fazladır. EPDM hamurlarının radyasyonla modifikasyonu yapılmış formülleri, kimyasal olarak vulkanizasyonu yapılmış hamurlarla karşılaştırıldığında üst düzey mekanik nitelikler tespit edilmiştir.

Karaağaç ile arkadaşları NR, klasik EPDM ve yeni geliştirilen EPDM'i ısı taramalı gerilim gevşeme (TSSR) aracılığıyla araştırmışlardır (Karaağaç, Cengiz, Bayram ve Şen, 2018). Kauçuk örneklerin gerilme özellikleri, çapraz bağ miktarları, karakteristik ısıları, izotermal ile izotermal olmayan gevşeme davranışlarını belirlemişlerdir. Araştırmada EPDM içerikli vulkanizatların gerilim gevşemesi özelliklerinin araştırılabilmesi, NR/BR içerikli referans hamuruyla iki değişik EPDM'i karşılaştırmak adına totalde yedi değişik içerik ortaya koymuşlardır. TSSR tekniğinin NR ile EPDM elastomerlerinin incelenmesinde süratli ve kolay bir metot olduğu belirtilmiştir. Araştırmanın sonucunda, klasik EPDM'e oranla alternatif EPDM'in lineer zincir yapısı nedeniyle daha yüksek gerilim direncinin olduğu belirtilmiş ve izotermal olmayan gevşeme testlerindeki karakteristik sıcaklık kaymalarının yağ katılımından doğan daha süratli bir nitelik kaybı olmasıyla bağlantı kurulmuştur (56).

Kato ile ekibi yüksek LOI değerli, sıcaklık mukavemeti olan, ateş geçirmez EPDM formülasyonları üstüne araştırma yapmışlardır (57). Formulasyonlarda pişirici sistem olarak iki çeşit hızlandırıcı, organik peroksitle beraber modifiye edilerek kullanılmıştır. En iyi netice 2,5 phr DCP; 1 phr TAIC ile 0,5 phr HVA-2 içeren formulasyonda alınmıştır.

Xu ile ekibi ligninin EPDM bazlı hamurlarda bağlayıcı ajan şeklinde kullanılmasının vulkanizat mekanik ile termal niteliklerindeki tesirinin görülmesi üstüne araştırma yapmışlardır (58). Lignin, ham ligninin nitrik asitte çökertilmesiyle tozlaştırılmış ve hamurlara toz şeklinde eklenmiştir. Araştırmada kıyas için, lignindense bağlayıcı olarak vinil trietoksi silan (VTS) kullanılan materyal nitelikleri de test edilmiştir. Numunelerin karakterizasyonunda mekanik testlerle beraber TGA ile SEM tahlilleri de yapılmıştır. Neticeler mercek altına alındığında, lignin tercih edilen malzemelerin mekanik niteliklerinin öteki formulasyonlara oranla daha iyi olduğu ve daha yüksek ısıl kararlılıkları olduğu gözlemlenmiştir. SEM tahlilinde, lignin partikülleriyle EPDM partikülleri arasındaki kohezyonun çok iyi olduğu görülmüştür. Ağırlıkça

%1,5 lignin kullanımıyla, EPDM bazlı materyallerin kopma direnci, uzama, ile sertlik değerleri sırayla %32,71, %17,65, ve %9.26 daha yüksek, geçmeyen deformasyonuysa %32,14 daha düşük olarak tespit edilmiştir.

3 MALZEME VE YÖNTEM

3.1 MALZEMELER

3.1.1 Etilen-propilen dien monomer (EPDM)

Kauçuk formülasyonlarında ve numune hazırlamada KEP 570 (Kumho Polychem) kullanılmıştır. Bu kauçuğun Mooney viskozitesi 59 (ML 1+4), etilen oranı %70, ENB oranı %4.5'dir. Malzeme Telas Kauçuk'tan tedarik edilmiştir.

3.1.2 Parafinik yağ

Parafinik yağ, Petrol Ofisi'nden tedarik edilmiştir.

3.1.3 Karbon siyahı

Karbon siyahı olarak Kremenchug'dan tedarik edilen FEF N550 kullanılmıştır. Yüzey alanı 42±5 m^2/g'dır.

3.1.4 Çinko oksit (ZnO)

Aktif ZnO Brüggemann 'dan tedarik edilmiştir. Aktiflik oranı min %92'dir.

3.1.5 Stearik asit

Kullanılan stearik asit, Palmera B1810 Rubber Grade'dir. Polivin firmasından tedarik edilmiştir.

3.1.6 PEG 4000

Kullanılan PEG 4000, Kimpaz firmasından tedarik edilmiştir.

3.1.7 Pişiriciler

Bu çalışmada kullanılan pişiriciler;

Premix S80; %80 elementel kükürt-%20 elastomerik binder içeren granül formunda kükürt.

Premix CBS 80; N-siklohekzilbenzotiyazol-2-sülfenamit, emniyetli sülfenamit hızlandırıcı

Premix MBT 80; 2-merkaptobenzotiyazol, orta derecede hızlandırıcı

Premix ZDBC 80; Dithiocarbomate içerikli hızlı pişirici

Premix TMTD 80; Thiuram sınıfı ultra aktif hızlandırıcı

Premix TBzTD 80; Non-nitrosamine thiuram sınıfı hızlandırıcı

Premix ZBEC 80; Non-nitrosamine dithiocarbomate içerikli hızlı pişirici

Premix ZDTP 50; Non-nitrosamine dithiophosphate içerikli emniyetli pişirici

3.2 NUMUNE HAZIRLAMA

3.2.1 Hamur Yapımı

Hamur hazırlamadan kullanılan banbury laboratuvar ölçekli bir makinedir. Maksimum kapasitesi 1.5 L, dolum faktörü 0.8 dir, Kullanılan banbury Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3. 1: Laboratuvar banbury.

Hamur yapımının ilk aşamasında, EPDM kauçuk banburye yüklenip 1.5 dk mastikasyon yapılmış, ardından ZnO, stearik asit ve PEG 4000 beslenerek malzeme 1 dk daha karıştırılmıştır. Daha sonra karışıma karbon siyahı ve parafinik yağ ilave edilerek 3 dk daha karıştırılmıştır. Banbury sıcaklığı 110 °C'ye ulaştığında banbury kapağı açılarak hamur alınmıştır.

Daha sonra hamur laboratuvar ölçekli silindire alınarak hamur 1 dk silindirde havalandırılıp pişiriciler ilave edilmiş ve pişiriciler ile 2 dk karıştırılmıştır. Silindirdeki hamurun sıcaklığı maksimum 60 °C'dir. Silindirin ön top çapı 50 cm, arka top çapı 50.3 cm'dir. Silindire ait fotoğraf Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3. 2: Laboratuvar Banbury.

Reçeteler oluşturulurken, ana formülasyon sabit tutulmuş, kullanılan pişirici çeşitleri ve oranları değiştirilerek farklı hamurlar hazırlanmıştır. Pişirici çeşitleri seçilirken EPDM için önerilen ana pişiriciler kombine edilmiş ve son dönemde sağlık açısından zararlı olan nitrosamine üreten pişiricilere alternatif pişiriciler denenmiştir.

Tablo 3. 1: Ana Reçete Formülü.

Hammadde	**Miktar, phr**
EPDM, KEP 570	100
Aktif ZnO	3
Stearik asit	1
PEG 4000	1
Karbon siyahı, Fef N550	112
Parafinik yağ	70

Tablo 3. 2: Pişirici kombinasyonları.

	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6	CP7	NITROSAMINE SINIFI
S, phr	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	S
CBS, phr	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	S
MBT, phr	2	2	2	2	2	2	2	F
ZDBC, phr	1	1	1	1	0	0	0	G
TMTD, phr	0	0.5	0	0	0	0	0	G
TBzTD, phr	0	0	0.5	1	1	1	1	S
ZBEC, phr	0	0	0	0	1	2	1	F
ZDTP, phr	0	0	0	0	0	0	2	F
S: Safe, **G**: Generator, **F**: Free								

3.2.2 Presleme

Hazırlanan karışım numune basılacak kalıba göre uygun gramajlarda hazırlanarak, standartlara uygun bir şekilde hazırlanmış kalıplarda belirlenen derece ve süre de basılarak vulkanize edilmiştir. Kullanılan hidrolik preste (Şekil 3.3) 180°C - 200 bar basınç altında numuneler hazırlanmıştır. Kullanılan hidrolik pres Şekil 3.3'de gösterilmiştir.

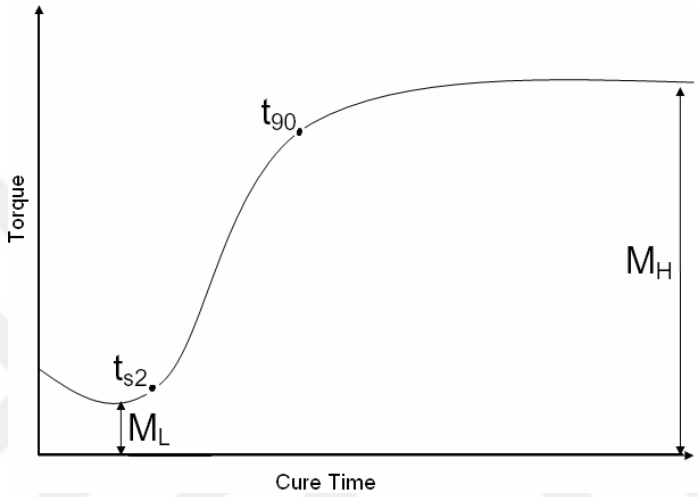


Şekil 3. 3: Numunelerin hazırlandığı hidrolik pres.

3.3 YAPISAL VE FİZİKSEL TESTLER

3.3.1 Pişme Karakteristiği (Reometre)

Reometre, kauçuk hamurunun vulkanizasyon esnasındaki akış ve pişme özelliklerini ölçerek dinamik bir akış ya da pişme eğrisi verir. Hazırlanan hamurlar en az 24 saat oda sıcaklığında bekletildikten sonra test yapılır.



Şekil 3. 4: Reometre grafiği [59].

ML, reometre grafiğindeki minimum tork değeri ve kauçuk hamurunun minimum viskozitesini verir. MH, ölçüm süresi ve derecesindeki okunan maksimum tork değerini verir. MH, pişirici sistemi ve çapraz bağlanma yoğunluğu ile ilgili de bir ölçüdür. ts_2, ML+2 tork değerinin okunduğu süredir. ts_2 aynı zamanda kauçuk hamuru şekillendirilirken (kompresyon, enjeksiyon vb.) güvenli şekilde işlenebileceği süreye de işaret etmektedir. t90, MH-ML arasındaki alanın 90%'ına ulaşması için gereken süreyi gösterir (55).

Pişme testleri, Alpha MDR 2000 Reometresinde (Şekil 3.5) 180 °C'de 6 dk süreyle yapılmıştır.



Şekil 3. 5: Alpha MDR 2000 Rheometer.

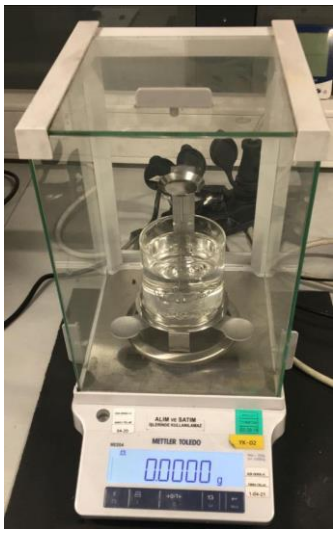
3.3.2 Sertlik ve Yoğunluk

Sertlik ölçümü ISO 48-4 :2019 metoduna göre yapılmıştır. Ölçüm minimum her reçete için en az 3 kere yapılmış ve bu ölçümlerin ortalaması alınmıştır. Kullanılan cihaz görseli Şekil 3.6'da gösterilmiştir.



Şekil 3. 6: Sertlik ölçüm cihazı.

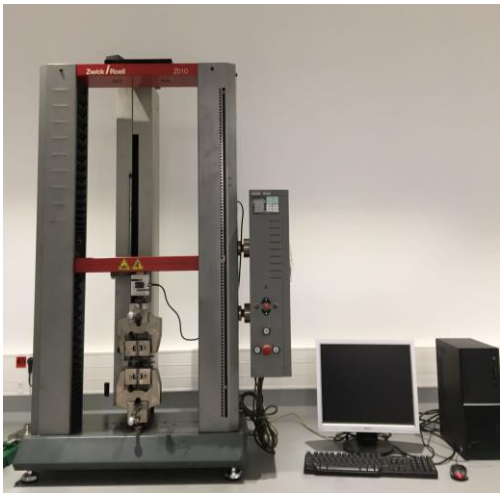
Yoğunluk tayini, TS ISO 2781:2021 metoduna göre yapılmıştır. Ölçüm her reçete için ayrıca yapılmış ve kaydedilmiştir. Kullanıla cihaz görseli Şekil 3.7'da gösterilmiştir.



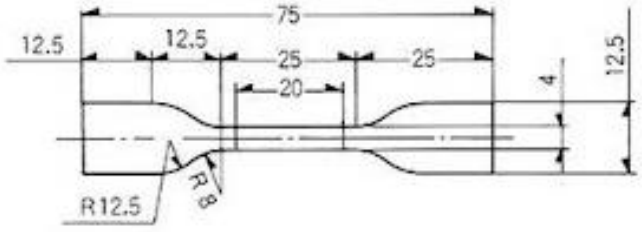
Şekil 3. 7: Yoğunluk kiti.

3.3.3 Çekme Dayanımı ve Kopma Uzaması Testleri

Bu testler DIN 53504 ‘e göre S2 (Şekil 3.9) bıçağı kullanılarak yapılmıştır. Kullanılan cihaz Zwick-Roell marka Z010 model, 10 kN maksimum kuvvet kapasiteli, universal çekme-kopma test cihazıdır (Şekil3.8). Cihazda ekstansometre mevcut olup hassasiyeti 1kN ‘dir. Testlerde çekme hızı 200mm/min olarak uygulanmıştır.



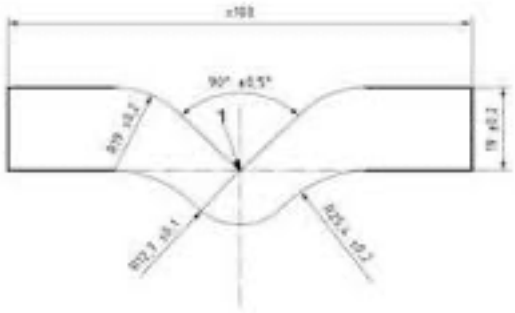
Şekil 3. 8: Zwick Z010.



Şekil 3. 9: DIN 53504 S2 bıçağı.

3.3.4 Yırtılma Dayanımı

Yırtılma dayanımı testi ISO 34-1‘e göre yapılmıştır. EPDM kauçuklarında en çok tercih edilen açılı bıçak (Method B-prosedür B) kullanılmıştır. Testler Zwick-Roell Z010 cihazında gerçekleştirilmiştir. Kullanılan bıçak çeşidi Şekil 3.10 ‘da gösterilmiştir.



Şekil 3. 10: Yırtılma Bıçağı.

3.3.5 Kalıcı Deformasyon

Kalıcı deformasyon testi ISO 815-1 Methot A‘ya göre yapılmıştır. Tip A numune kullanılmış, diskler 180°C-10 dk preste pişirilerek hazırlanmıştır. Sıkıştırma işlemi, 100°C-72h koşulunda %25 uygulanmıştır. Test aparatı Şekil 3.11’da gösterilmiştir.



Şekil 3. 11: Kalıcı deformasyon aparatı.

3.3.6 Yaşlandırma

Hazırlanan numuneler, başlangıç değerleri kaydedildikten sonra ISO 188'e göre havada , ISO 1817 'e göre çözeltide yaşlandırma işlemine maruz bırakılmıştır. Havada yaşlandırma test numunelerini Mikrotes markat mst 55 model etüvde 100°C'de 168 saat süreyle bekleterek yapılmıştır. Kullanılan etüv Şekil 3.12'de gösterilmiştir.



Şekil 3. 12: Etüv.

Çözeltide yaşlandırma için Isolab marka manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Mekanik karıştırıcı kullanılarak 95°C – 168 saat yapılmıştır. Çözeltiler 25 gram toz deterjan/1 litre ve 25 gram toz deterjan+50 ml çamaşır suyu/litre olarak hazırlanmıştır.

3.3.7 Dinamik mekanik analiz (DMA)

Vulkanize numunelerin gerilim gevşeme davranışları (stress relaxation), SII Nanotechnology (Hitachi) marka, DMS6100 model (Şekil 3.13) dinamik mekanik analiz cihazında gerçekleştirilen testler ile belirlenmiştir. 2mm kalınlığındaki test plakalarından kesilen test parçaları (boy: 20mm, en: 4mm) cihazın germe (*tension*) çenelerine sabitlendikten sonra, 120 °C'de, ani olarak %20 uzama deformasyonuna maruz bırakılmış ve oluşan gerilimdeki azalma 30 dk boyunca takip edilmiştir.



Şekil 3. 13: DMA cihazı.

4 BULGULAR

EPDM kauçuklar günümüzde özellikle ısıya, ozona ve atmosfer koşullarına yüksek dayanımlarından dolayı tercih edilmektedirler. EPDM kauçukları ile hazırlanan formülasyonlarda çapraz bağlanma ajanı olarak çok çeşitli bileşikler ve akseleratörler kullanılmaktadır. Bu akseleratörlerin bir kısmı amin grupları içeren bileşiklerdir (örn. Sülfonamidler,thiazoller, Thuram, ditiyokarbomatlar gibi). Bu amin yapılı hızlandırıcıların kullanıldığı elastomerlerde, proses koşullarına bağlı olarak ya da zaman içinde oldukça zehirli olan nitrozamin bileşiklerinin oluştuğu belirlenmiştir.

Bu tez çalışmasında hedef, günümüzde yaygın olarak kullanılan bir takım hızlandırırıcılar ve onların yerine önerilen nitrozamin açısından emniyetli hızlandırıcıların kullanılması ve karşılaştırılmasıdır.

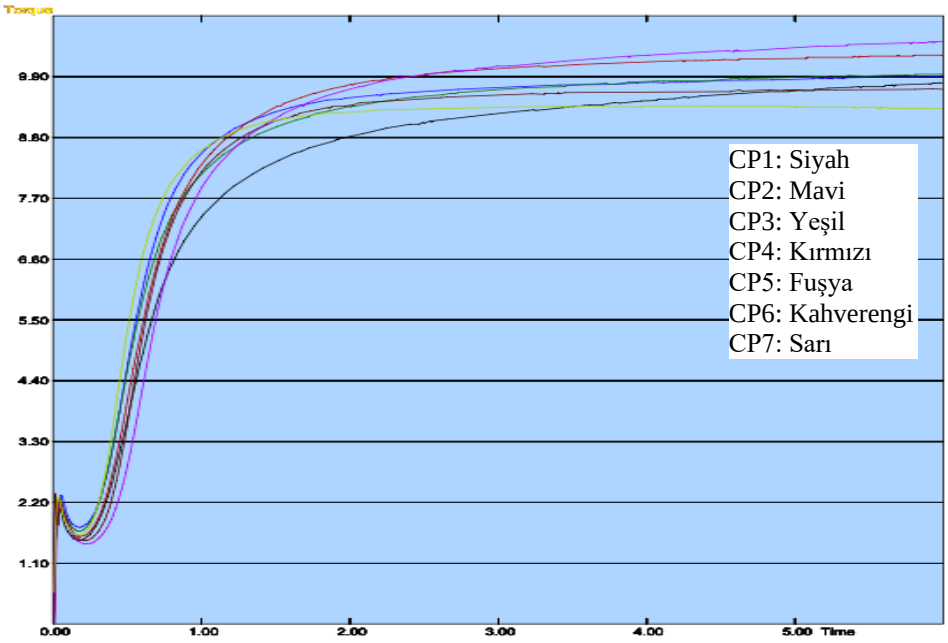
4.1 REOMETRE SONUÇLARI

Tablo 3.2 de verilen çeşitli vulkanizasyon ajanları ile hazırlanan reçetelere ait reometre sonuçları tablo olarak ve şekil olarak verilmiştir.

Tablo 4. 1: Pişirici sistemlerinin reometre sonuçları.

	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6	CP7
ML, Ib-in	1.17	1.29	1.25	1.25	1.41	1.41	1.30
MH, Ib-in	9,36	9.58	9.11	9.64	9.24	10.82	9.81
Ts2, m:s	0:26	0:31	0:30	0:30	0:31	0:28	0:26
T90, m:s	3:15	1:21	2:05	1:49	1:37	1:21	1:04

Reometre değerlerine bakılarak, pişme emniyetleri açısından büyük farklılık olmamakla birlikte, MH değerlerinde farklılık gözlemlenmiştir. Bu durum da, pişirici değişikliği ile çapraz bağ yoğunluğunun değiştiğini göstermektedir.



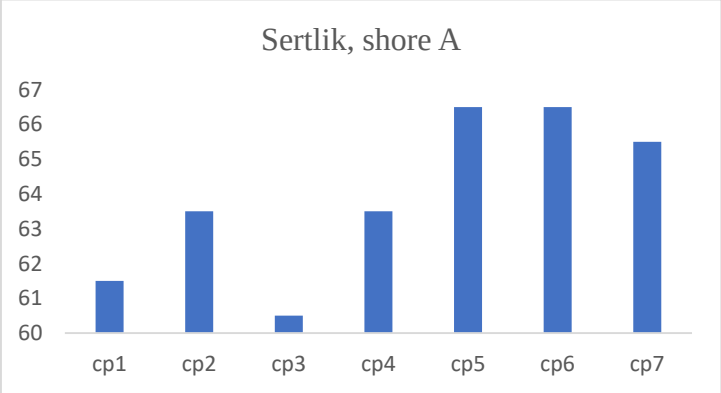
Şekil 4.1: Deneme Hamurları Rheometre Sonuçları

4.2 SERTLİK SONUÇLARI

Farklı pişiriciler ile hazırlanan EPDM numunelerine ait, 10 tekrar yapılarak gerçekleştirilen sertlik ölçüm testi sonuçları, Tablo 4.2'de, grafiksel gösterim Şekil 4.1'de verilmiştir. Numunelerin sertlik değerlerinin, reometre değerlerinde gözlenen MH değişimi ile orantılı olarak değiştiği gözlemlenmiştir.

Tablo 4. 2: Sertlik ölçüm sonuçları.

DENEMELER	SERTLİK, SHORE A
CP1	61-62
CP2	63-64
CP3	60-61
CP4	63-64
CP5	65-66
CP6	66-67
CP7	65-66



Şekil 4.2: Sertlik ölçüm sonuçları

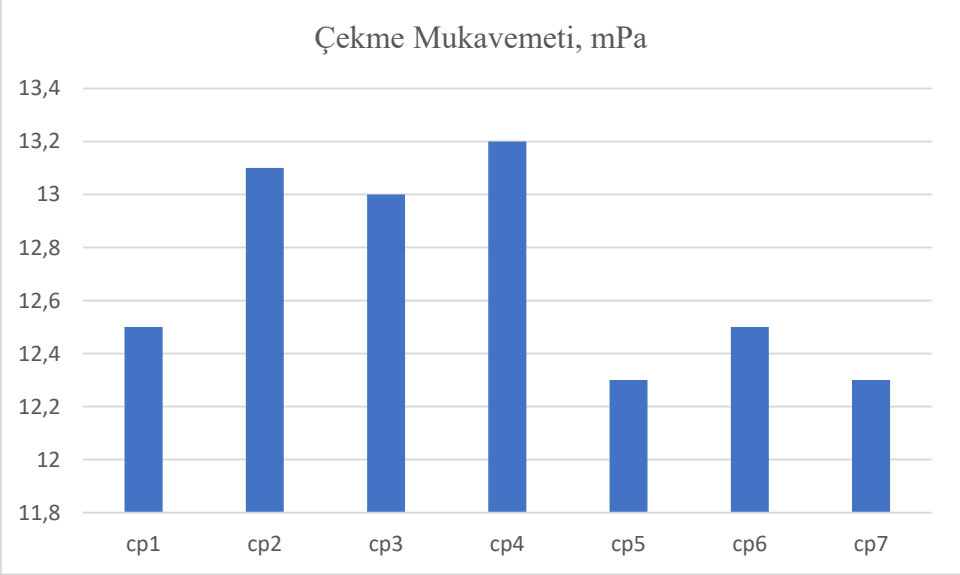
4.3 ÇEKME TESTİ SONUÇLARI

4.3.1 Çekme Dayanımı Sonuçları

Hazırlanan numunelerin, 10 tekrar yapılarak gerçekleştirilen çekme testi sonuçları Tablo 4.3'de, grafiksel gösterim ise Şekil 4.2'de verilmiştir. Tüm numunelerin çekme dayanımı değerlerinin birbirine yakın olduğu ve 12.3-13.2 MPa aralığında değiştiği tespit edilmiştir.

Tablo 4. 3: Çekme mukavemeti testi sonuçları.

DENEMELER	Çekme Mukavemeti, MPa
CP1	12,5
CP2	13,1
CP3	13
CP4	13,2
CP5	12,3
CP6	12,5
CP7	12,3



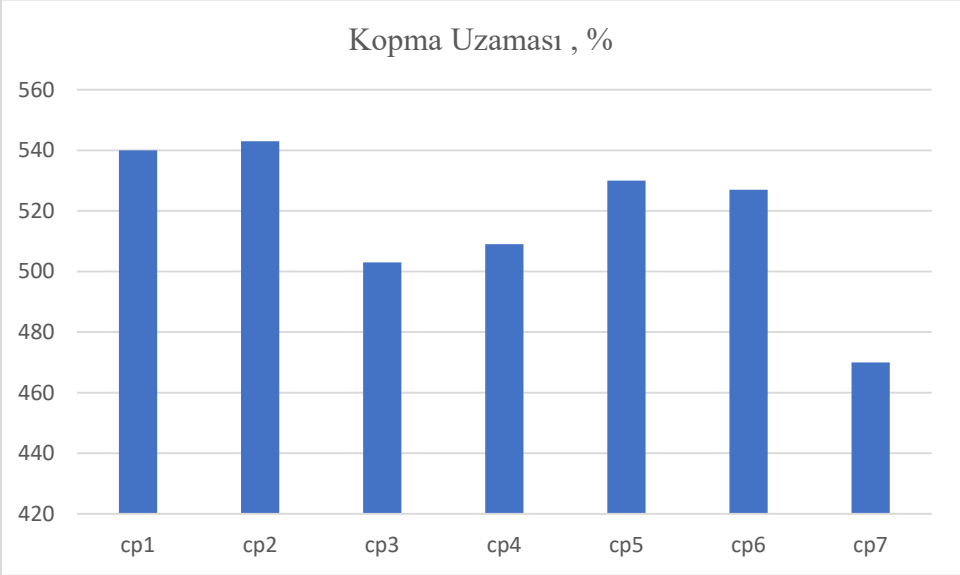
Şekil 4.3: Numune çekme mukavemeti değerleri

4.3.2 Kopma Uzaması Sonuçları

Hazırlanan numunelerin, 10 tekrar yapılarak gerçekleştirilen kopma uzaması değerleri Tablo 4.4'de, grafiksel gösterim Şekil 4.3'de verilmiştir.

Tablo 4. 4: Kopma uzaması testi sonuçları.

DENEMELER	Kopma Uzaması, %
CP1	540
CP2	543
CP3	503
CP4	509
CP5	530
CP6	527
CP7	470



Şekil 4.4: Deneme kopma uzaması değerleri.

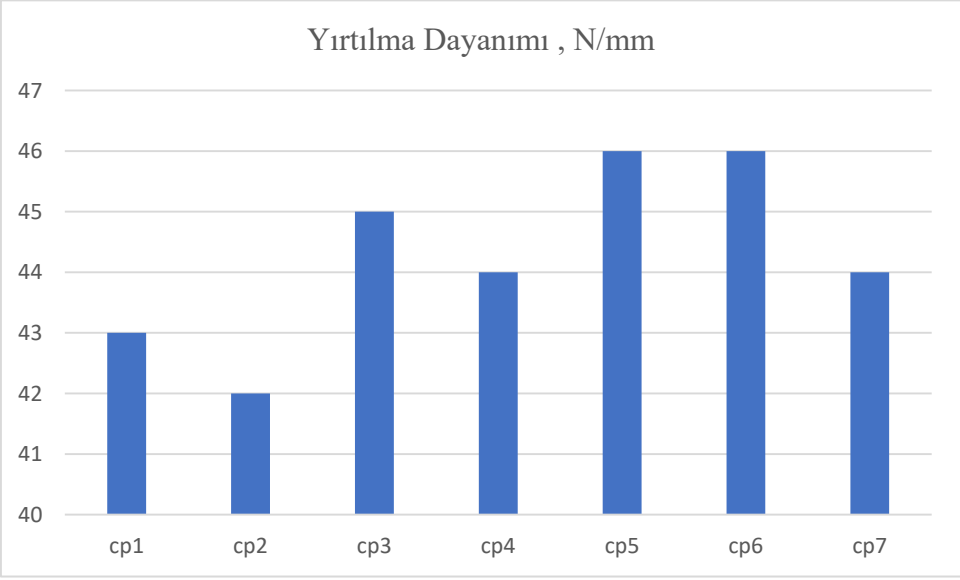
Kopma uzaması değerleri krşılaştırıldığında, CP7 numunesinin en düşük, CP3 ve CP4 numunelerinin ise diğer numunelere kıyasla daha düşük kopma uzaması değerlerine sahip oldukları belirlenmiştir. Bunun da pişirici değişikliği sonucu oluşan pişme karakterizasyonundaki değişiklikten kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.4 YIRTILMA DAYANIMI TESTİ SONUÇLARI

Hazırlanan numunelere ait, 10 tekrar yapılarak gerçekleştirilen yırtılma dayanımı testi sonuçları Tablo 4.5'de, grafiksel gösterim Şekil 4.4'de verilmiştir. Numunelerin yırtılma dayanımı değerlerinin 42-46 arasında değiştiği ve pişirme sistemindeki farklılığa göre farklılık göstermediği fakat CP5 ve CP6 kodlu numunelerin bir miktar daha dayanıklı oldukları tespit edilmiştir.

Tablo 4. 5: Yırtılma dayanımı sonuçları.

DENEMELER	Yırtılma Dayanımı, N/mm
CP1	43
CP2	42
CP3	45
CP4	44
CP5	46
CP6	46
CP7	44



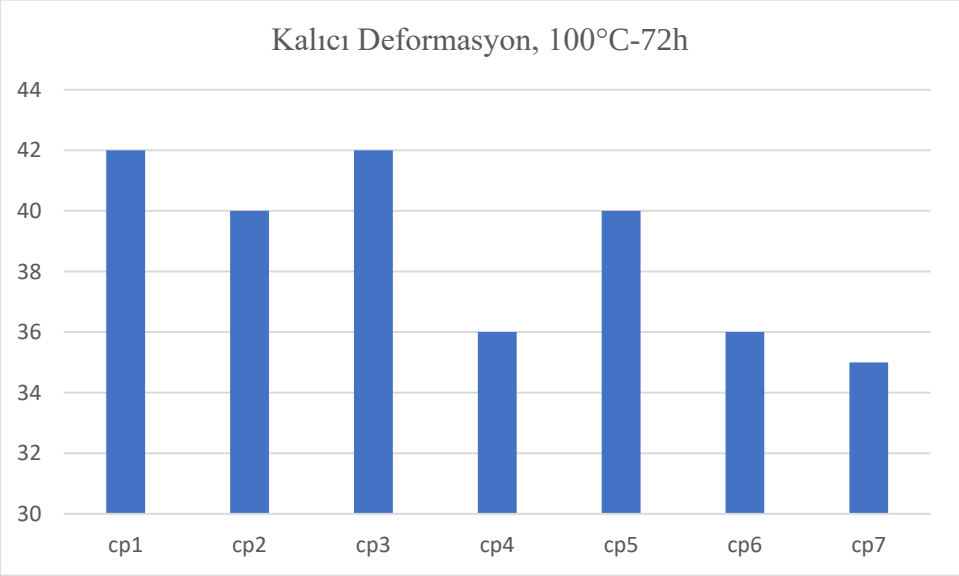
Şekil 4.5: Numune yırtılma dayanımı sonuçları.

4.5 KALICI DEFORMASYON

Hazırlanan numunelerin, 10 tekrar yapılarak gerçekleştirilen kalıcı deformasyon testi sonuçları Tablo 4.6'da, grafiksel gösterim Şekil 4.5'de verilmiştir. Numunelerin kalıcı deformasyon değerleri incelendiğinde hızlandırıcı katkıların tipi ve oranlarındaki değişikliklerinin kalıcı deformasyonu etkilediği gözlemlenmiştir. CP4, CP6 ve CP7 kodlu numunelerin kalıcı deformasyon değerlerinin diğer numunelerden daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 4. 6: Kalıcı deformasyon sonuçları.

DENEMELER	Kalıcı Deformasyon , %
CP1	42
CP2	40
CP3	42
CP4	36
CP5	40
CP6	36
CP7	35



Şekil 4.6: Numune kalıcı deformasyon sonuçları.

4.6 YAŞLANDIRMA

Hazırlanan numunelere üç çeşit yaşlandırma yapılmıştır. En yaygın kullanım alanı ve maruziyet göz önünde bulundurularak yaşlandırma denemeleri havada, deterjan çözeltisinde ve çamaşır suyu içeren deterjan çözeltisinde bekleterek gerçekleştirilmiştir.

4.6.1 Havada Yaşlandırma

Hava da yaşlandırma koşulları 100°C-168h olarak belirlenmiştir. Bu süre sonunda etüvden çıkarılan numuneler 24h laboratuvar ortamında dinlendirilip ardından sertlik, çekme dayanımı, kopma uzaması ve yırtılma dayanımı değerlerindeki değişimler belirlenmiştir.

Sertlik değişimi 3'er adet numuneden, mekanik özellikler için 10 adet numuneden testler tekrarlanarak sonuçlar elde edilmiştir. Sonuçlar tablo olarak Tablo 4.7'de verilmiştir.

Tablo 4. 7: Havada yaşlandırma sonrası değişimler.

	SERTLİK DEĞİŞİMİ	ÇEKME MUKAVEMETİ DEĞİŞİMİ, %	KOPMA UZAMASI DEĞİŞİMİ, %	YIRTILMA DAYANIMI DEĞİŞİMİ, %
CP1	+7	+17	-35	-27
CP2	+5	+14,5	-32,5	-22
CP3	+7	+16	-34	-25
CP4	+3	+9	-28	-14
CP5	+4	+11	-31,5	-18,2
CP6	+3	+8,4	-25	-11
CP7	+2	+6,5	-21	-9,1

Havada yaşlandırma sonrası mekanik özellikler göz önüne alındığında pişirici sistemleri sonucu çekme mukavemeti, kopma uzaması ve yırtılma da farklı sonuçlar elde edildiği gözlemlenmiştir.

4.6.2 Deterjan Çözeltisinde Yaşlandırma

Deterjan çözeltisinde yaşlandırma koşulları 95°C, 168 saat ve 1 L şebeke suyunda 25gram toz deterjan şeklindedir. Çözelti her 24 saatte değiştirilmiştir. 168 saat sonunda, numuneler 24 saat laboratuvar koşullarında dinlendirilip sonrasında sertlik, çekme dayanımı, kopma uzaması ve yırtılma dayanımı değişimleri belirlenmiştir.

Sertlik değişimi 3'er adet numuneden, mekanik özellikler için 10 adet numuneden testler tekrarlanarak sonuçlar elde edilmiştir. Sonuçlar Tablo 4.8 de verilmiştir.

Tablo 4. 8: Deterjan çözeltisinde yaşlandırma sonucu değişimler.

	SERTLİK DEĞİŞİMİ	ÇEKME MUKAVEMETİ DEĞİŞİMİ, %	KOPMA UZAMASI DEĞİŞİMİ, %	YIRTILMA DAYANIMI DEĞİŞİMİ, %
CP1	+7	+11,2	-35,15	-25
CP2	+4	+5,6	-29,8	-20
CP3	+5	+8,1	-33	-23,4
CP4	+3	+5,3	-31	-18,4
CP5	+3	+13	-33,4	-19,7
CP6	+2	+6,2	-28,3	-17,6
CP7	+2	+8	-28,8	-13,8

4.6.3 Deterjan-Çamaşır Suyu Çözeltisinde Yaşlandırma

Çamaşır sulu deterjan çözeltisinde yaşlandırma koşulları; 95°C, 168 saat ve 1 L şebeke suyunda 25 g toz deterjan ve 50 ml çamaşır suyu şeklindedir. Çözelti her 24 saatte değiştirilmiştir. 168 saat sonunda, numuneler 24 saat laboratuvar koşullarında dinlendirilip sonrasında sertlik, çekme dayanımı, kopma uzaması ve yırtılma dayanımı değişimleri belirlenmiştir.

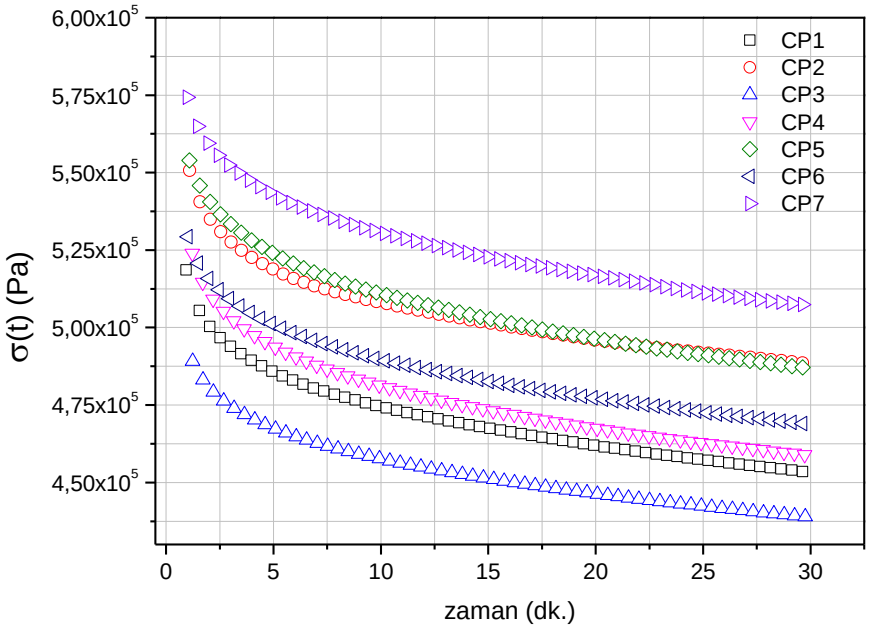
Sertlik değişimi 3'er adet numuneden, mekanik özellikler için 10 adet numunenden testler tekrarlanarak sonuçlar elde edilmiştir. Sonuçlar Tablo 4.9'da verilmiştir.

Tablo 4. 9: Çamaşır sulu deterjan çözeltisinde yaşlandırma sonrası değişimler.

	SERTLİK DEĞİŞİMİ	ÇEKME MUKAVEMETİ DEĞİŞİMİ, %	KOPMA UZAMASI DEĞİŞİMİ, %	YIRTILMA DAYANIMI DEĞİŞİMİ, %
CP1	+5	+14,4	-36	-16,7
CP2	+3	+9.7	-32	-12,9
CP3	+5	+11,2	-33,7	-14
CP4	+3	+9,85	-30	-13,3
CP5	+4	+12,4	-31,5	-14,1
CP6	+2	+10,3	-28,6	-13,4
CP7	+3	+8,2	-25,3	-11,5

4.7 GERİLİM GEVŞEME DAVRANIŞI

Numunelerin 120 ºC'de %20 ani uzatma sonucu DMA cihazında ölçülen zamana bağlı gerilim gevşeme eğrileri Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.7: *Gerilim gevşeme eğrileri.*

Gerilim gevşeme eğrilerinde, farklı pişiricilerle vulkanize edilen numunelerin başlangıç gerilim değerlerinin (σ_0) 5-6 kPa olduğu ve pişirme sistemine göre değiştiği belirlenmiştir. CP5 ve CP7 kod.lu numunelerin yüksek, CP1 ve CP3 kodlu numunelerin ise düşük başlangıç gerilim değerlerine sahip oldukları görülmektedir. Sabit uzama deformasyonunda σ_0 değerinin numunenin modül değeri ile orantılı olduğu düşünülürse, CP5 ve CP7 kodlu numunelerin daha yüksek elastik modül, yani daha fazla çapraz bağlanma derecesine sahip olduğu söylenebilir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında, endüstriyel uygulamalarda yaygın kullanıma sahip EPDM esaslı kauçukların hamur formülasyonlarındaki farklılıkların vulkanize ürünlerin bazı kısa ve uzun süreli fiziksel özelliklerine etkileri incelenmiştir. Formülasyonlardaki temel farklılık; pişirici kimyasalların tip ve oranlarının sistematik olarak değiştirilmesi şeklinde uygulanmıştır. Hazırlanan hamurların pişme davranışları yanında, vulkanize ürünlerin de sertlik, yoğunluk, çekme dayanımı, kopma uzaması gibi temel fiziksel özellikleri ve üç ayrı yaşlandırma süreci sonrası fiziksel özelliklerdeki değişimler belirlenmiştir. Ayrıca, görece yüksek sıcaklıktaki gerilim gevşeme davranışları da ölçülmüştür.

EPDM formülasyonlarında pişirme kimyasallarının değiştirilmesindeki temel motivasyon, son yıllarda amin grubu içeren hızlandırıcılardan kaynaklandığı belirlenen ve zamanla kauçuk ürünlerde toksik nitrozamin bileşiklerinin oluşumu ve bu bileşiklerin dış ortama, özellikle temas yoluyla kullanıcıya migrasyonuna dayanan, güncel sağlık ve güvenlik tartışmalarıdır. Yine literatürde, nitrozamin oluşturmayan alternatif kimyasalların vulkanizasyon etkinliklerine ilişkin çelişkili bulgular ve tartışmalar bulunmakta, her bir kimyasal sistem için net bir formülasyon çözümü ve katkılama oranından bahsedilememekte ve vulkanizatlardaki fiziksel özellik farklılıklarının formülasyona özgü olduğu düşünülmektedir. Bu durum, kuşkusuz, kauçuk malzemelerin çok bileşenli yapısı, formülasyon ve şekillendirme süreçlerinde gerçekleşen karmaşık kimyasal reaksiyonlardan da kaynaklanmaktadır. Bu çalışmada, kullanılan pişirme kimyasallarından kaynaklı olabilecek nitrozamin oluşumuna ve miktarına ilişkin analitik bir çalışma yapılmamış, sadece nitrozamin oluşturmadığı belirtilen pişiriciler kategorisinde olan kimyasalların, vulkanizasyon sürecine ve vulkanize ürün özelliklerine olası etkileri incelenmiştir.

Elde edilen bulgular, alternatif pişiricilerin yaygın kullanılan konvansiyonel pişiriciler kadar aktif olmadığı ve aynı miktarda kullanılması durumunda, başlangıçta benzer fiziksel özellikler göstermesine rağmen, bu vulkanizatların farklı yaşlandırma süreçleri sonrası fiziksel özelliklerdeki değişiminin daha fazla olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak; nitrozamin oluşturmadığı belirtilen vulkanizasyon kimyasalları ile hazırlanan kauçukların uzun süreli performans özelliklerinin de yüksek olması için bu kimyasalların yapısı, kimyasal süreçlere etkisi ve hamur bileşimlerinde formülize edilmeleri üzerinde daha detaylı çalışmalar yapılması gerektiği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

[1] http://www.kaucukofisi.com/kaucuk-nedir/

[2] Vahapoğlu V., 2013, Kauçuk Türü Malzemeler: Sınıflandırma, Derleme Makalesi, Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, , 4(1), 25-34.

[3] Gent A.N., 1992, Engineering With Rubber, Oxford University Press, New York.

[4] Vahapoğlu V., 2006, Kauçuk Türü Malzemeler II: Sentetik Kauçuk, Karadeniz Teknik University Journal of Science and Engineering, 9 (1), 44-55.

[5] Vahapoğlu, V., 2007, Kauçuk Türü Malzemeler I. Doğal Kauçuk, C.B.Ü. Fen Bilimleri Dergisi, 3(1) 57-70, 2007.

[6] Yaka, H., 2009 Kauçuk Takoz Ölçüm Sistemi Tasarımı, Prototipi Ve Deneysel Uygulaması, Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.,

[7] Öztürk, E., 2008, Farklı Kauçuk Karışımlarının Vulkanizasyonuna Hızlandırıcıların Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[8] MEGEP, 2008, Lastik Hamuru Hammaddeleri – 2, Ankara.

[9] Bate, D.M., Lehrl, R. S., Place, E.J., Wıllıs, S.L., Campbell D.S., Hull C.D., 1997, The First Sample Of Synthetic Rubber Made By William Tilden İn 1892 Modern Work Reveals A Mystery, Polymer, 38, 21, 5261-5266.

[10] Elastomer Teknolojisi , 2001, Kauçuk Derneği Yayınları, İstanbul.

[11] Blow M. Ve Hepburn C., 1982, Rubber technology and manufacture, London.

[12] Yelland, P., 1977, Polyblack, A Nitrile Masterbatch İn Crumb Form, 2, 2.

[13] Sellers, Jw., 1965, Toonder Fe. Reinforcement of Elastomers. New York: J. Wiley And Sons, 13.

[14] Elastomer Teknolojisi-2 , 2001, Kauçuk Derneği Yayınları, İstanbul.

[15] Boşnak, B., 2010, Kauçuktan Yarı Mamul Üretim Teknolojileri, Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[16] Hofmann,W., 1964, Nitrile Rubber, Rubber Chemistry and Technology, A Rubber Revıew For 1963, 154-160.

[17] Shaw, D., 1989, People Who Made It Possible, European Rubber Journal,. 25.

[18] Ramesan, M.T., Alex, R., Kaut. Gummi. Kunstst. 10, 2000, 596.

[19] Quırk, R. P., 1988, Prog. Rubber Plast. Technol, 4, 3,1.

[20] Southern, E., 1979, Elastomers: Criteria For Engineering Design, C. Hepburn, R.J.W. Reynolds, Eds., Elsevier Applied Science Publishers, London.

[21] https://www.hoseandfittings.com/technical-info/epdm-chemical-chart/

[22] Ciullo, P.A. and Hewitt,N., 1999, The Rubber Formulary, Nayes Publications, New York, U.S.A.

[23] Saçak, M., 2014, Polimer Teknolojisi, 3. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara.

[24] Semaan, M. E., Quarles, C. A. And Nikiel, L., 2002, "Carbon Black and Silica As Reinforcers of Rubber Polymers: Doppler Broadening Spectroscopy Results", Polymer Degradation And Stability, 75 (2), 259-266.

[25] Akçakale, N., 2008, Nr/Sbr Tipi Elastomer Esaslı Ayakkabı Taban Malzemelerinin Mekaniksel Özelliklerine Bazı Dolgu Maddelerinin Etkilerinin İncelenmesi Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[26] Öter, M., 2011, Düşük Poliaromatik Hidrokarbon (Pah) İçerikli İşleme Yağları İle Lastik Hamurları Tasarımı, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[27] Savaşçı, Ö. T., Uyanık, N., Ve Akovalı, G., 1998, Plastikler Ve Plastik Teknolojisi, Çantay Kitabevi, İstanbul, 66-68.

[28] Park, S. ve Cho, K., 2003, Filler-Elastomer Interactions: Influence of Silane Coupling Agent on Crosslink Density and Thermal Stability of Silica/Rubber Composites, Journal of Colloid and Interface Science, 267, 86-91.

[29] Włoch M., Ostaszewska U., Datta J., 2019, The Effect Of Polyurethane Glycolysate On The Structure And Properties Of Natural Rubber/Carbon Black Composites, J Polym. Environ., 27, 1367–1378.

[30] Savran H.Ö., 2001, Elastomer Teknolojisi - 1, Kauçuk Derneği Yayınları, İstanbul, Türkiye.

[31] De S.K., White Jim R., 2001, Rubber Technologist 'S Handbook, Rapra Technology Ltd., United Kingdom.

[32] Leblanc J.L., 2002, Rubber-Filler Interactions and Rheological Properties In Filled Compounds, Prog. Polym. Sci., 27, 627–687.

[33] Lu L., Luo K., Yang W., Zhang S.W., Wang W., Xu H., Wu S., 2020, Insight into the Anti-Aging Mechanisms of Natural Phenolic Antioxidants In Natural Rubber Composites Using a Screening Strategy Based on Molecular Simulation, Polym. Degrad. Stab., 135

[34] Ivan G., Giurginca M., Iftimie N., Meghea A., 2006, Natural Antioxidants For Thermooxidative Stabilization of Elastomers, Rev. Roum. Chim., 51, 205–210.

[35] Huntink N. Datta M., 2003, Durability of Rubber Products Development of New Antidegradants for Long-Term Protection, 1st ed., Twente University Press, The Netherlands.

[36] Shahidi F., Janitha P.K., Wanasundara P.D., 1992, Phenolic Antioxidants, Crit. Rev. Food Sci. Nutr., , 32, 67–103.

[37] Öncel Ş, 2019, An Alternative Antioxidant For Sulfurvulcanized Natural Rubber: Henna, J. Elastomers Plast , 51.

[38] Babapour A., 2013, Doğal Kauçuk/Bütadien Kauçuk Esaslı Silecek Lastiği Malzemelerinin Hazrırlanması Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[39] R. Chen, J. Yura,1995, Wax Build-up On the Surfaces of Natural Rubber Bridge Berings, Research Report, The University of Texas, Department of Transportation.

[40] Ciesielski A., 1999, An Introduction To Rubber Technology, 1st Ed., Smithers Rapra Publications, Shawbury.

[41] Sarıaslan S., 2017, EPDM Bazlı Kauçuk Karışımlarına Farklı Bitkisel Yağların Etkisinin İncelenmesi" Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü.

[42] Grasland F., L. Chazeau, J.-M. Chenal, J. Caillard, R. Schach, 2019, About The Elongation At Break of Unfilled Natural Rubber Elastomers. Polymer 169, 195-206.

[43] Tamási K., Kollár M.S., 2018, Effect of Different Sulfur Content In Natural Rubber Mixtures on Their Thermo-Mechanical and Surface Properties, Int. J. Eng. Res. Sci., 4, 28–37.

[44] Peter B., 2001, "Some Engineering Applications of Natural Rubber, Plastics and Rubber", Lindley, 2 (1): 50-100.

[45] Anggraini A.R., Oliver J., 2019, The Science and Technology of Rubber, Third Edit, Elsevier Academic Press.

[46] Akıba, M., Hashım, A.S., 1997, Vulcanization and Crosslinking In Elastomers, 475-521.

[47] Kresja, M.R., Koenıg, J.L., 1993, Rubber Chem. Technol, 66, . 376.

[48] Danıel L. Hertz, 1984, Jr., Theory & Practice of Vulcanization, Elastomerics.

[49] Weng S., Mun S., Cheong Y., Leong Y. Kwong L.A., 2000, Compounding with Nitrosoamine Free Chemicals in Footwear Manufacture, Short Notes 15.

[50] Pinprayoon O., Mae W., 2019, Migration of N-nitrosoamines from rubber gloves for handling food-Effect of extraction media, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering,548, Bangkok, IOP Publishing.

[51] Dluzneski, P.R., 2001, Peroxide Vulcanization of Elastomers, Rubber Chem.

[52] Mitra S., Ghanbari S.A., Kingshott P., Rehmeier H.K., Abildgaard H., Almdal K., 2006, Chemical Degradation of Crosslinked Ethylene-Propylene-Diene Rubber in An Acidic Environment Part II. Effect of Peroxide Crosslinking in The Presence of A Coagent, Polymer Degradation and Stability, 91, 81-93.

[53] Joseph R., Anoop A. K. ve Sunil J. T., 2010, Latex Compounding ile Doğal Kauçuk-Karbon Nanotüp Kompozitleri, Uluslararası Polimerik Malzemeler ve Polimerik Biyomateryaller Dergisi, 59:1, 33-44.

[54] Pazur R.J., Ve Walker F., 2009, State of Cure Measurements In Peroxide and Sulfur Cured EPDM, Rubber World, 240(5), 25-34.

[55] Abdel-Aziz M. M., A. Basfar, , ve S. Mofti, 2000, Accelerated Aging and Stabilization of Radiation Vulcanized EPDM Rubber, Radiation, Physics And Chemistry,57.

[56] Karaağaç B., Cengiz S.C., Bayram T., Şen M., 2018, Identification of Temperature Scanning Stress Relaxation Behaviors of New Grade Ethylene Propylene Diene Elastomers, Wiley.

[57] Kato H., Adachi H., Fujita H., 1983, Innovation In Flame and Heat Resistant EPDM Formulations, Rubber Chemistry And Technology, 56, 287-298.

[58] Xu G., Yan G., Zhang J., 2015, Lignin as Coupling Agent in EPDM Rubber: Thermal And Mechanical Properties, Polymer Bulletin, 72, 2389-2398.

[59] Çavdar, S., (2007). Effect of Different Compositions on Rheological and Mechanical Properties of EPDM Rubber, M. Sc Thesis, Middle East Technical University.

[60] https://polymerdatabase.com/Elastomers/EPDM.html