

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

**KAUÇUK KARIŞIMLARINDA BİTKİSEL YAĞLARIN
PLASTİKLEŞTİRİCİ ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Neşe ERGÜLER

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Kemal KARADENİZ

Temmuz 2011

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KAUÇUK KARIŞIMLARINDA BİTKİSEL YAĞLARIN
PLASTİKLEŞTİRİCİ ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Neşe ERGÜLER

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA

Bu tez 05/07/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Yrd. Doç. Dr. Kemal
KARADENİZ

Jüri Başkanı



Prof. Dr. Osman TUTKUN

Üye



Doç. Dr. Akın AKINCI

Üye

TEŞEKKÜRLER

Bu çalışmanın deneysel aşamaları DRC Kauçuk Sanayi A.Ş. Laboratuvarları' nda yapılmıştır. 1978-1996 yılları arasında Özer Kauçuk ismiyle faaliyette bulunan firma, 1996 yılında Bezek ailesi tarafından tamamen devralınıp 2003 yılında, DRC, adını almıştır. Şirket 2003 yılında ISO 9001/2000 kalite sertifikasını almıştır. DRC bugün, lastik fabrikalarından sonra Türkiye' nin en büyük ve donanımlı hamur karışım merkezi konumundadır. Çalışma deneyleri esnasında her türlü olanağı sağlayan Yönetim Kurulu Başkanı Cevat BEZEK olmak üzere tüm DRC Kauçuk ailesine, özellikle teknik desteğini esirgemeyen ar-ge bölümü sorumlusu Sayın Hümeysra BOZKURT' a teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmada kullanılan fındık yağı ORDU YAĞ SANAYİ A.Ş.' den temin edilmiştir. Ordu Yağ Sanayi A.Ş. bir Fiskobirlik iştirakidir. Ordu Yağ Sanayi A.Ş. Fabrikası Ham Yağ ünitesi, Rafineri ünitesi ve Dolum ünitesi olmak üzere 3 bölümden oluşmaktadır. İç fındık işleme kapasitesi 200 ton/ gün, Rafine yağ işleme kapasitesi ise 170 ton/ gün dür. Ordu Yağ Sanayi A.Ş. TS-EN ISO 9001: 2000 Kalite Yönetim Sistemi Belgesi, Kosher Belgesi, Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı'nın Gıda Sicil ve Üretim Sertifikası ile TSE Belgesine sahiptir. Ham madde desteğinden dolayı burada ORDU YAĞ SANAYİ A.Ş.'ye de teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmanın planlanması ve yürütülmesi süresince her türlü destek ve yardımını gördüğüm, değerli danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Kemal KARADENİZ' e teşekkürü bir borç bilirim.

Son olarak beni bugünlere getiren maddi manevi desteklerini esirgemeyen şartlar ne olursa olsun her zaman yanımda olan sevgili annem Güner ERGÜLER ve babam Mevlüt ERGÜLER' e teşekkürü hatırlı bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜRLER	ii
İÇİNDEKİLER	iii
KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xii
SUMMARY	xiii

BÖLÜM 1.

GİRİŞ	14
-------------	----

BÖLÜM 2.

KAUÇUKLAR-ELASTOMERLER VE ZELLİKLERİ.....	2
2.1. Kauçuğun Tarihçesi	2
2.2. Kauçuk ve Elastomer Kavramı	4
2.3. Kauçukların Sınıflandırılması	7
2.3.1. Doğal kauçuk	8
2.3.2. Sentetik kauçuklar.....	11
2.3.2.1. Nitril kauçuğu ve genel özellikleri	11
2.3.2.2. Kloropren kauçuğu ve genel özellikleri.....	14

BÖLÜM 3.

KAUÇUK KARIŞIMLARINDA YER ALAN MADDELER VE

VULKANİZASYON	17
3.1. Dolgu Maddeleri	18
3.1.1. Dolgu maddelerinin sınıflandırılması	18
3.1.2. Dolgu maddelerini tanımlayan özellikleri	18

3.1.3. Karbon siyahı ve sınıflandırılması	20
3.1.4. Karbon siyahı dışındaki dolgu maddeleri	22
3.3. Koruyucu-Yaşlanma Önleyici Maddeler (antioksidanlar)	23
3.3.1. Yorulma ve yaşlanmaya sebep olan dış faktörler	24
3.4. Vulkanizasyon Kimyasalları	26
3.4.1. Aktivatörler	26
3.4.1.1. Çinko oksit.....	26
3.4.2. Vulkanizasyon ajanları.....	27
3.4.3. Hızlandırıcılar	27
3.5. Vulkanizasyon.....	28
3.5.1. Polimer vulkanizasyona nasıl elverişi olur	28
3.5.2. Vulkanizasyonun mekanizması	30

BÖLÜM 4.

BİTKİSEL YAĞLARIN PLASTİKLEŞTİRİCİ OLARAK KULANILMASI	33
4.1. Yağlar ve Yağların Kimyasal Kompozisyonu	33
4.2. Yağların Temel Yapı Unsurlarından Biri Olan Yağ Asitleri	34
4.2.1. Yağ asitlerinin genel yapısı.....	34
4.2.2. Doymamış yağ asitleri	35
4.3. Fındık Yağı	38
4.3.1. Fındığın kısa tarihçesi ve ülkemiz için önemi	38
4.3.2. Fındığın yağ asitleri bakımından bileşimi.....	38
4.3.3. Fındığın yağa işlenmesi ve kullanım alanı.....	40
4.4. Epoksitler	41
4.4.1. Epoksit bileşiklerinin yapısı.....	41
4.4.2. Epoksit oluşum reaksiyonları.....	42
4.4.2.1. Olefin peroksidasyonu	42
4.4.2.2. İnamoleküler SN ₂ süstitüsüyonu	43
4.4.2.3. Nükleofilik epoksidasyon	44
4.4.3. Epoksidede Yağlar ve Fındık Yağının Epoksidasyonu	44
4.5. Plastikleşme	46
4.5.1. Genel plastikleştirici(yumuşatıcı) kavramı	46
4.5.2. Plastikleştiricilerin fonksiyonu	46

4.5.2.1. Kimyasal plastileştiriciler(peptizerler)	49
4.5.2.2. Fiziksel plastikleştiriciler(yumuşatıcılar)	49
4.5.3. Plastikleşme teori	50
4.5.3.1. Kaydırıcı teori	50
4.5.3.2.Jel teori	50
4.5.3.3. Serbest hacim teorisi.....	50
4.5.3.4.Mekanistik teori	51
4.5.4. Uyumluluk (compatibility)	51
4.5.4.1. Elastomerlerin mineral yağlarla uyumluluk indeksi(ECI)	52

BÖLÜM 5.

DENEYDE KULLANILAN YÖNTEM ve CİHAZLAR.....	57
5.1. Karışım Hazırlama	57
5.1.1. Silindir (açık) karıştırıcılar.....	57
5.1.2. Banburi (Kapalı) karıştırıcıları.....	58
5.1.3. Hidrolik pres (sıkıştırarak kalıplama)	59
5.2. Kullanılan cihazlar ve özellikleri	60
5.2.1. Shoremetre	60
5.2.2. Tensometre.....	61
5.2.3. Viskozite mooney testi.....	63
5.2.4. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC):.....	64
5.2.4.1. DSC uygulamalarındaki ısıl geçişler	66
5.2.5. Fourier transform infrared spektrofotometre	68

BÖLÜM 6.

DENEYİN YAPILIŞI, TESTLER VE BULGULAR.....	70
6.1. Fındık Yağının Epoksitletmesi.....	70
6.1.1. Kullanılan malzemeler	70
6.1.1.1. Kimyasal malzemeler	70
6.1.1.2. Diğer malzemeler	70
6.1.2. Deneyin yapılışı	71
6.1.3. Fındık yağının epoksitletmesi ve bulgular	72
6.1.4. Fındık yağının DSC analizi.....	74

6.2. NBR ve CR Kauçuk Hamurlarında Fındık Yağının Plastikleştirici Olarak Kullanımı	75
6.2.1. Kullanılan malzemeler ve cihazlar.....	75
6.2.2. Deneyin amacı	76
6.2.3. Kauçuk hamurlarının karışım aşaması.....	76
6.2.4. Kauçuk hamurlarına uygulanan testler	77
6.2.4.1. NBR kauçuk hamuru testleri	77
6.2.4.2. CR kauçuk hamuru mekanik testleri	79
6.2.4.3. NBR kauçuk hamuru Tg ve yağ direnci testleri	80
6.2.4.4. CR kauçuk hamuru Tg ve yağ direnci testleri	81

BÖLÜM 7.

SONUÇ	85
KAYNAKLAR	86
EKLER.....	91
ÖZGEÇMİŞ	115

KISALTMALAR LİSTESİ

A.B.D.	: Amerika Birleşik Devletleri
ACN	: Akrilo nitril bütadien
ASTM	: American Society for Testing and Material
cal/cc	: Kalori/sisi
CR	: Klor kauçuğu-kloropren-neopren
DSC	: DiFERANSİYEL TARAMALI KALORİMETRE
ECI	: Elastomerlerin mineral yağlarla uyumluluk indeksi
°C	: Santigratderece
EFY	: Epoksitli fındık yağı
EPDM	: Etilen PropilenDien Termopolimer
FTIR	: FOURIER TRANSFORM INFRARED SPEKTROFOTOMETRE
FY	: Fındık yağı
gr/cm ³	: Gram/santimetreküp
GR-M	: Government Rubber-Monovinyl acetylene
IR	: İzopren
IRHD	: International Rubber Hardness
m ² / cm ³	: Metrekare/santimetreküp
MPa	: Mega pascal
NBR	: Nitril kauçuğu
phr	: parts per hundred of rubber-yüzde kısım kauçuk
PVC	: Polivinil klorür
Tc	: Kristalizasyon piki
Tg	: Camsı geçiş sıcaklığı
Tm	: Erime piki
vb.	: Ve benzeri
vs.	: Vesaire

y.y.

: Yüz yıl

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Çapraz bağlanmamış ve çapraz bağlanmış polimerik yapılar	5
Şekil 2.2. Polimerlerin çapraz bağ yoğunluğu	5
Şekil 2.3. Polimerlerin elastiklik modülünün sıcaklığa göre değişimi	7
Şekil 2.4. Doğal kauçuğun yapısı	9
Şekil 2.5. NBR'nun kimyasal formülü	12
Şekil 2.6. ACN değişimiyle NBR' deki değişimler	13
Şekil 2.7. Neopren elde etme reaksiyonu	14
Şekil 2.8. Kauçuk eşya imalatı genel akış diyagramı	16
Şekil 3.1. Çinko oksitin vulkanizasyon sistemindeki aktifliği	27
Şekil 3.2. Kükürt atomu, kükürt halkası ve uçları açık kükürt molekülü	29
Şekil 3.3. Polimer zincirlerinde kükürt köprülerinin oluşumu	30
Şekil 3.4. Vulkanizasyon mekanizması (komşu (vicinal) çapraz bağ yapısı)	30
Şekil 3.5. Yukarıda belirtilen bağ tiplerinin bağ enerjileri şu şekildedir	32
Şekil 3.6. Çeşitli çapraz bağlanma türleri	32
Şekil 4.1. Sırasıyla basit ve karışık trigliserit yapıları.....	33
Şekil 4.2. Bir yağ asidinin genel formülü	34
Şekil 4.3. Yağ asiti şekillerine cis ve trans bağının etkisi	36
Şekil 4.4. Genel bir epoksit yapısı	41
Şekil 4.5. Stiren benzoik asidin stiren okside epoksidasyonu.....	43
Şekil 4.7. Kelebek mekanizması ile epoksidasyon	43
Şekil 4.8. Klor propanolden epoksit oluşumu reaksiyonu	44
Şekil 4.9. Yağların epoksitlenmesi	44
Şekil 4.10. Fındık yağının epoksidasyonu	45
Şekil 5.1. İki silindirli hamur karıştırma makinesi	58
Şekil 5.2. Bir silindir karıştırıcı.....	58
Şekil 5.3. Banburi karıştırıcı kesiti ve çeşitli rotor tipleri	59
Şekil 5.4. Hidrolik pres	60

Şekil 5.5. Tensometre cihazı ve shoremetre.....	61
Şekil 5.6. Mooney viskozimetresi hazne görünümü.....	63
Şekil 5.7. Viskozite mooney cihazı.....	63
Şekil 5.8. DSC çalışma prensibi.....	65
Şekil 5.9. DSC sıcaklık –ısı akışı grafiği	66
Şekil 6.1. Deney düzeneği.....	71
Şekil 6.2. Deney sonunda oluşan fazlar.....	72
Şekil 6.3. Epoksitlenmiş fındık yağı FTIR spektrumları.....	73
Şekil 6.4. Fındık yağı	74
Şekil 6.5. Epoksitlenmiş fındık yağı	74
Şekil 6.6. Plastikleştirici olarak fındık yağının farklı oranlarının kullanıldığı karşılaştırmalı Tg değerleri.....	83
Şekil 6.7. Epoksitli fındık yağının plastikleştirici olarak kullanılması	83

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Çapraz bağlanmamış polimerin vukanizasyon sonucu çapraz bağlanması ve özelliklerinde olan değişim.	5
Tablo 2.2. Kauçukların kullanım yaygınlığına göre sınıflandırılması.	8
Tablo 3.1. Karışım reçetesinde yer alan maddeler ve ortalama miktarları	17
Tablo 3.2. Dolgu maddelerinin kapladıkları yüzey alanları.....	20
Tablo 4.1. Yağ asidi kompozisyonu açısından fındık yağı	35
Tablo 4.2. Katı ve sıvılarda bulunan bazı doymuş ve doymamış yağ asitleri.....	37
Tablo 4.3. Fındığın yağ asidi kompozisyonu (%).	39
Tablo 4.4. Zeytin yağının yağ asit kompozisyonu ve fındık yağı ile kıyaslanması .	39
Tablo 4.5. Fındık yağının genel özellikleri	40
Tablo 4.6. Plastikleştiricilerin fiziksel fonksiyonları (seçilen materyellere göre) ...	48
Tablo 4.7. Polimer/plastikleştirici polarite tablosu	54
Tablo 5.1. DSC testi analizleri aşağıda listelenen özelliklerin ölçümü için kullanılır.....	67
Tablo 6.1. Kimyasal malzemeler	75
Tablo 6.2. Kullanılan Cihazlar	76
Tablo 6.3. NBR formülasyonlarının fiziksel özellikleri.....	78
Tablo 6.4. CR formülasyonlarının fiziksel özellikleri	79
Tablo 6.5. NBR kauçuk hamuru formülasyonlarının Tg ve yağ direnci performansları.....	80
Tablo 6.6. CR kauçuk hamuru formülasyonlarının Tg ve yağ direnci performansları.....	82

ÖZET

Anahtar kelimeler: Kauçuk, elastomer, nitril, kloropren, plastikleştirici, fındık yağı
Kauçuk esaslı malzemeler olan elastomerler günümüzde başta otomotiv olmak üzere, tekstil, tarım ve hayvancılık, gıda, inşaat, armatür, sağlık gibi pek çok sektörde çok sayıda parçada kullanılmaktadır.

Çalışmada kauçuk ve elastomer kavramı açıklanarak kauçuk karışımını oluşturan bileşenler ve bunların kauçuk özellikleri üzerine etkisi hakkında bilgi verilmiştir. Kauçuk karışımı hazırlamadan nihai ürün elde edilmesine kadar olan prosesler açıklanmış, bitkisel yağların kauçuk karışımları üzerindeki plastikleştirici etkisi incelenmiştir.

Nitril ve kloropren kauçuklarının kullanıldığı bu çalışmada fındık yağının değişik oranlarda karışımları hazırlanarak plastikleştirici etkisi incelenmiş olup bu etkinin kauçuk karışımının fiziksel özelliklerdeki değişimlere yansımaları gözlemlenmiştir.

INVESTIGATION OF PLASTICIZING EFFECT OF VEGETABLE OILS WITH RUBBER COMPOUNDS

SUMMARY

Key words: Rubber, elastomer, nitrile rubber, chloroprene rubber, plasticizer, hazelnut oil. Elastomers which is mostly be made up of different types of rubber, are used in automotive, textile, food, agriculture, bulding, armature and health sectors in lots of different products.

In these study, ingredients of a rubber compound and their effect on compound properties and how these rubber properties change with rubber processing were explained. Main focus of this study was to investigate the plasticizing effect of vegetable oils on rubber compounds.

In this study, nitrile rubber and chloroprene rubber, and as a vegetable oil ,hazelnut oil were used. Hazelnut oil has also been epoxidized and used as an plasticizer. Using hazelnut oil and its epoxidized form as plasticizer is novel.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Kauçuk esaslı malzemeler olan elastomerler başta otomotiv sanayi olmak üzere tekstil, gıda, hayvancılık, armatür, inşaat vb... gibi pek çok sektörde geniş kullanım alanına sahip olması nedeniyle günümüzde sanayide kullanılan önemli hammaddeler arasındadır.

Her geçen gün teknolojinin ilerlemesiyle birlikte gelişen iş dünyası, sahip olduğumuz hammaddeleri hızla tüketmektedir ve bu hammaddelerin çoğunun geri dönüşümü olmaması nedeniyle ne yazık ki kaynaklarımız giderek azalmaktadır. Bu nedenlerden ötürü kullanılan malzemenin çok iyi tanınması, statik, dinamik, termal, fiziksel, kimyasal vb... özelliklerinin kullanım alanlarına göre çok iyi analiz edilmesi büyük önem taşımaktadır.

Bu çalışmada otomotiv, tekstil, gıda, hayvancılık, armatür, inşaat vb... gibi pek çok sektörde geniş kullanım alanına sahip olan kauçuk esaslı malzemelerin yapısal özelliklerini geliştirmek amacıyla bitkisel yağların plastikleştirici etkisi üzerinde durulmuştur.

BÖLÜM 2. KAUCUKLAR-ELASTOMERLER VE ÖZELLİKLERİ

2.1. Kauçuğun Tarihçesi

Kauçuğu tanıyan ilk beyazın Kristof Kolomb olduğu tahmin edilmektedir. Kolomb Amerika kıtasına yaptığı ikinci seyahat sırasında Haiti adasındaki yerlilerin, ağaçtan elde edilen elastik reçineden top ve çeşitli giysiler yaptıklarını görmüştür. Amazon nehri civarında yaşayan yerlilerin bu ağaca “caa-o-chu” dedikleri bilinmektedir. Yerlilerin dilinde “caa” odun-tahta, “o-chu” akmak-ağlamak demektir. “Caa-o-chu” ağlayan ağaç anlamına gelmektedir. Esas üretim dünyanın her yerinde Hevea Brasiliensis ağacıdır. Bu ağacın gövdesine açılan bir yarıktan alınan süte benzer bir sıvıdan elastik malzemeler üretilmektedir [1].

18. y.y' ın ortalarında Fransız Bilimler Akademisi üyesi Charles de Condamine, Peru' da ilgisini çeken, yerlilerin ağlayan ağaç dedikleri ağaçtan elde edilen koyu renkli reçinemi maddeyi Avrupa'ya gönderir. Önceleri oyuncak top, hortum, ayakkabı, kursun kalem ve mürekkep silgisi, su geçirmez kumaş üretiminde kullanılmıştır.

19. y.y' da, üç önemli olay doğal kauçuğun hikayesini değiştirmiş ve kauçuk endüstrisinin gelişim sürecinin temelleri atılmıştır. 1820 yılında İngiliz Thomas Hancock ' un mastikasyonu keşfi kauçuğun yumuşatılması ile dolgu maddelerini bünyesine kolaylıkla alması ve modellenmesi gerçekleşmiştir. 1823' de Mackintosh su geçirmez giysiler yapmak için bazı yöntemler kullanmıştır. Fakat tüm bu gelişmelere rağmen kauçuk, güneş ışığında yumuşaması ve soğukta sertleşmesi nedeniyle henüz kullanımı hoşnut edici bir madde değildi. Bu sorun, Charles Goodyear 'ın 1839 ' da vulkanizasyonu keşfi ile ortadan kalkmıştır. Goodyear

kauçuğun ısıtılarak kükürtle karışımını incelemiş ve pek çok endüstriyel uygulama için uygun özelliklere sahip ürün elde etmiştir. Bu ürünler geniş oranda piyasaya girmeye başlamıştır.

1845' de Thomson hava yastığını ve John Boyd Dunlop 1888' de ilk havalı bisiklet lastiğini yaparak kauçuğa yeni uygulama sahaları açtılar.

Kauçuk talebinin artması ile, İngilizler 19. y.y' ın ikinci yarısından itibaren kauçuk bitkilerini Güney Afrika'da ve Asya ' da yetiştirmeyi denediler. Hevea Brasiliens bitkisinden çok olumlu sonuçlar alınmasıyla, 19. y.y. sonları ve 20. y.y. başlarından itibaren o bölgelere tamamen yayılarak yetiştirildi. Talebin artması, kauçuğun sentetik olarak elde edilmesi çalışmalarına hız verilmesine neden olmuştur [2].

Faraday 1829' da doğal kauçuğun ampirik formülünün C_5H_8 olduğunu açıkladı. 1860 'da Liebig ve arkadaşları doğal kauçuğu distile ederek berrak, saf ve adını isopren koydukları bir malzeme elde ettiler. 1879' da Bouchardat bu malzemeyi polimerleştirerek kauçuk gibi bir malzeme üretti. 1884' de Tilden terebentin yağından isopren, 1900' de Kondakow 2, 3- dimetilbutadienin uzun süre bekletildiği zaman polimer bir madde haline geldiğini gözlemlemiştir. 1910 yılında Strange ve Matthews butadieni polimerize edip ilk patenti aldılar [3].

Sentetik kauçukların esas gelişimi 1930' lu yıllarda oldu. Almanya' da butadienden Buna kauçukları üretildi. Ayrıca Almanya CK 3 adıyla ilk karbon siyahını üretti. Amerikalılar birkaç sene sonra kanal siyahını imal edebildiler. Yine Almanya' da Thiokol firması polisulfidi imal ederek yağa dayanıklı ilk malzemeyi üretti. Klorlu kauçuklar ile ilgili ilk patent 1931' de Fransa' da verildi.1935' de I.G.Farbenindustrie ilk NBR Perbunanı üretti. 1931' de Fransa'da bulunan Neopren Dupont tarafından kırk yıl sonra 1970 baslarında piyasaya çıkarıldı [3].

2. Dünya Savaşı' nda, Japonların Güney Doğu Asya'yı işgal etmeleri, doğal kauçuk temininde zorluklarla karşılaşan Amerika ve müttefiklerini sentetik kauçuk araştırmalarına zorladı. Savaş başlarında Buna kauçuğu patentleri I.G.Farbenindustrie tarafından Standart Oil firmasına emanet edilmişti. Amerika' ya

ilk bilgiler buradan sızdırıldı ve bunların geliştirilmesiyle GR-S kauçuğu imal edildi. 1947'de Butil kauçuk üretildi. Sentetik kauçuk üretiminde devrim, soğuk polimerizasyonla oldu. 1948' de Butadien ve Stiren +5, -10 ve hatta daha düşük derecelerde kopolimerize edildi. Dupont firması 1952' de Hypalon üretmeye başladı.

1951'de Ziegler Almanya'da yeni bir katalizör cinsi buldu. İtalya' da Natta buna ilavelerde bulundu. Bu buluş 1963 yılında bu iki bilim adamına Nobel Ödülü'nü getirdi [3].

2.2. Kauçuk ve Elastomer Kavramı

Plastikler; termoplastikler, termosetler ve elastomerler olmak üzere üç grupta toplanır. Elastomerler, oda sıcaklığında yumuşak kalan polimerlerdir [4].

Elastomerler, oda sıcaklığında gerilim uygulandığında ilk boyutunun en az iki katı uzayabilen, bu gerilim kalktığında hızla ilk boyutuna dönebilen, elastisite modülleri çok düşük, seyrek çapraz bağlı polimer malzemelerdir [5].

Kauçuklar, çapraz bağlanmamış, fakat çapraz bağlanabilme özelliğine sahip polimerlerdir. Yüksek sıcaklıkta ve bir kuvvet altında koyu sıvımsı akış özelliği gösterirler. Uygun şartlar altında kolayca şekillendirilebilirler. Lastik kavramı aynı zamanda elastomer kavramı ile eş anlamlı kullanılabilir [1].

Elastomerler, kauçukların çapraz bağlanması sonucu elde edilirler. Kauçuklardan farklı olarak, yüksek sıcaklıklarda dahi plastik şekil değişimi göstermezler. Kauçuklar karmaşık halde duran molekül zincirlerinin uzatılabilir özellikleri nedeniyle, oda sıcaklığında önemli bir kauçuk elastikliğine sahiptirler. Ancak sıcaklık arttıkça, malzemenin akışkanlığı artar ve giderek termoplastik davranış gösterirler [1,5].

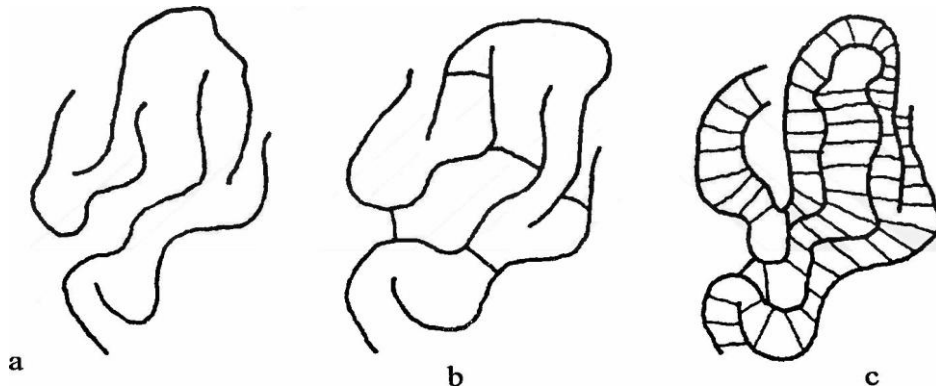


Şekil 2.1. Çapraz bağlanmamış ve çapraz bağlanmış polimerik yapılar [1]

Tablo 2.1.Çapraz bağlanmamış polimerin vukanizasyon sonucu çapraz bağlanması ve özelliklerinde olan değişim [1]

Çapraz bağlanmamış (çiğ)		Çapraz bağlanmış (pişmiş,vulkanize olmuş)
Yumuşak		Sert
Yapışkan		Yapışkan olmayan
Düşük mukavemet		Yüksek mukavemet
Yüksek kalıcı deformasyon	→	Düşük kalıcı deformasyon
Çözünme		Çözünmez veya az çözünür
Isıdan etkilenme		Isıdan az etkilenme
Termoplastik özellikler		Elastik özellikler

Elastomerler, çapraz bağ yoğunluğu bakımından, plastomerler ve duromerler arasında yer alır [5].



Şekil 2.2. Polimerlerin çapraz bağ yoğunluğu [5]

- a) Plastomerler (termoplastikler): çapraz bağ yok
- b) Elastomerler: seyrek çapraz bağlı
- c) Duromerler (sert kauçuk, termosetler): sık çapraz bağlı

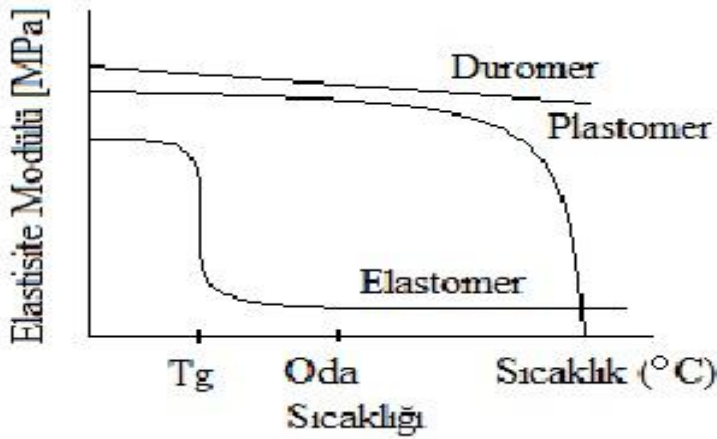
Bazı polimerler yapısal özellikleri gereği yüksek elastikiyet gösterebilmektedir. Doğal kauçuk bunlardan birisidir ve insanların yararlandığı ilk elastikiyeti yüksek polimerdir. Dünya elastomer tüketimindeki payı % 30 düzeyindedir.

Elastomerlerin tüketildiği en önemli alan, araç iç ve dış lastiklerinin yapımıdır ve %85 bu alanda tüketilir. Kauçuklardan ayrıca; ayakkabı, terlik, profil, teknik parçalar, conta, keçe, hortum, taşıyıcı bant vb. çok farklı ürünler yapılır.

Kauçuksal davranış gösteren polimerler aşağıda sıralanan temel özellikleri taşırlar;

- 1) Camsı geçiş sıcaklığı üzerinde bulunma
- 2) Ana zincir üzerindeki bağlar etrafında dönme kolaylığı (esnek zincirler)
- 3) Kolay kristallenmeme
- 4) Yüksek gerilimlerde plastik deformasyona dayanım (az oranda çapraz bağ karşılar) [6].

Elastomer malzemeler, camsı geçiş bölgesinden sonra elastisite modülleri büyük oranda düşüş gösterir ve parçalanma sıcaklığına kadar sıcaklığa bağlı olmadan sabit kalır. Elastomerlerin elastisite modülleri, camsı geçiş sıcaklığından düşük sıcaklıklarda 10^3 MPa civarında iken, camsı geçiş sıcaklığından büyük sıcaklıklarda 0,1-10 MPa arasında değişmektedir. Kristal yapılı katı malzemeler elastisite modülü değeri $10^3 \sim 10^6$ MPa arasındadır.



Şekil 2.3. Polimerlerin elastiklik modülünün sıcaklığa göre değişimi [5]

Elastomerler ısııl genişleme katsayısının eksi olmasından dolayı, çekme uygulandığında ısı yayarlar, gevşetilince ısıyı absorbe ederler. Sabit yük altında çekilmiş elastomerin ısıtılınca boyu kısalmır, soğutulduğunda ise boyu uzar [5].

Özetle kauçuklar, amorf yapılı, sıkıştırılmaz, lineer olmayan davranış gösteren, deformasyon ile birlikte iç enerjisi değişmeyen, deformasyon sırasında toplam gerilmesi, entropi değişiminden meydana gelen, termodinamik açıdan entropik olan, çekilme esnasında ısınan, sabit yük altında ısıtılınca kısalan soğutulunca uzayan, büyük elastik şekil değişimi (%600) meydana gelen, karmaşık hasar söz konusu olan, çekme ve basma durumlarındaki mekanik davranışları farklı olan, oda sıcaklığında inelastik davranış gösteren (sünme, gerilme gevşemesi, histerezis, mullins etkileri, kalıcı deformasyon) viskoelastik bir malzemedir [7].

2.3. Kauçukların Sınıflandırılması

Kauçuklar en genel anlamda doğal ve sentetik kauçuklar olarak sınıflandırılabilir. Yaygın bir sınıflandırma da kullanım yaygınlığına göre yapılandır. Kullanım yaygınlığına göre, kauçuklar genel kullanım kauçukları ve özel kullanım kauçukları olarak sınıflandırılabilir. Genel kullanım kauçukları, kauçuk tüketiminin %95' ini oluşturmaktadır. Özel kullanım kauçukları içinde en önemlileri klor kauçuğu (CR) ve nitril kauçuğudur (NBR). Diğer kauçukların tüketimlerinin toplamı %2 civarındadır. Tablo 2.1' de kauçukların kullanım yaygınlığına göre sınıflandırılmaları ve kısaltmaları verilmiştir [8].

Tablo 2.2. Kauçukların kullanım yaygınlığına göre sınıflandırılması [9]

Genel Kullanım Kauçukları		Özel Kullanım Kauçukları	
NR	Doğal Kauçuk	NBR	Nitril Kauçuk
IR	Sentetik İzopren Kauçuğu	CR	Kloropren Kauçuk
BR	Butadien kuçuğu	ACM	Poliakrilik Kauçuk
SBR	Stiren Butadien Kauçuğu	EACM	Etilen-Akrlat Kauçuğu
IIR	Butil Kauçuğu	CM	Klor Polietilen Kauçuğu
EPM	etilen Propilen Kopolimeri	CSM	Klorsulfonlanmış Polietilen kauçuğu
EPDM	Etilen PropilenDien Termopolimeri	EVM	Vinilasetat Etilen Kauçuğu
		CO	Epiklorhidrin Homopolimeri
		ECO	Epiklorhidrin Kopolimeri
		AU	Poliester Üretan Kauçuğu
		EU	Polieter Kauçuğu
		T	Polisülfür Kauçuğu
		Q	Silikon Kauçuğu
		MVQ	Metil-Vinil Silikon Kauçuğu
		MPVQ	Metil-Fenil-Vinil Silikon Kauçuğu
		MFQ	Florosilikon Kauçuğu
		T.P.E	Termo plastik Elastomerler
		FKM	Karbonlanmış Floro Kauçuk

Kauçuklar iki grupta sınıflandırılırlar: doğal kauçuk ve sentetik kauçuk elastomerleri

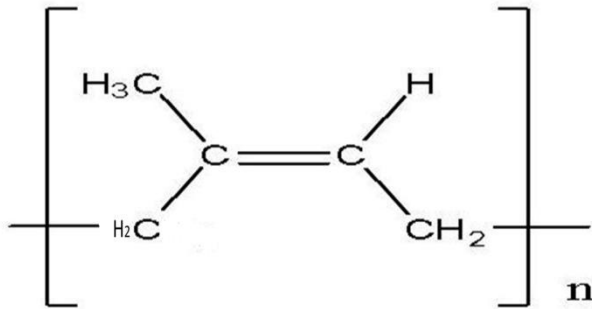
2.3.1. Doğal kauçuk

Doğal kauçuk, hevea brasiliensis ağacının lateksinden elde edilir. Bu ağaç Güney Amerika'da, özellikle Amazon ormanlarında, Malezya ve Endonezya'da yetişmektedir. Lateks, ağacın kabuğunun özel bir bıçakla çizilip özel bir kaptan toplanması ile elde edilir. Toplanan latekse koruyucu katılarak, akışkan kalması sağlanır [10].

Lateksten iki şekilde kauçuk elde edilir. İlk yöntem konsantrasyon yöntemidir. Ağaçtan alınan %30'luk sıvı konsantrasyonu arttırılarak %60'luk hale getirilir. Santrifüjleme, buharlaştırma ve kaymaklaştırma gibi yöntemlerle %60 kauçuk içeren lateks elde edilirken çoğu yabancı madde de uzaklaştırılmış olur. İkinci yöntem ise pıhtılaştırma metodudur. Formik asit yardımıyla lateks pıhtılaştırılır. Bu yolla elde

edilen lateks, dumanla, açık hava veya sıcak hava fırınlarında kurutularak kauçuk elde edilir [10].

Lateksten elde edilen doğal kauçuğun ampirik formülü 1826 yılında Faraday tarafından $[C_5H_8]_n$ olarak açıklanmıştır. Molekül yapısı % 99 cis-1,4-poliizoprendir (Şekil 2.4) [1].



Şekil 2.4. Doğal kauçuğun yapısı [1]

Doğal kauçuğun ortalama molekül ağırlığı 200 000 – 400 000 arasındadır. Geniş bir molekül ağırlığı olduğundan mükemmel işlenebilme özelliği gösterir. Her izopren birimi arasında yer alan çift bağlar ve α -metilen grupları reaktif gruplardır. Çift bağlar kükürt vulkanizasyonu için gereklidirler. Fakat yine bu çift bağlar oksijen ve ozonla da reaksiyona girerek yaşlanmaya neden olmaktadır [10].

Isı dayanımı da düşük olduğu için vulkanizasyon sırasında geri dönüşüm yani reversiyon eğilimindedir. Bunu önlemek için vulkanizasyon işlemi düşük sıcaklıklarda yapılmalı ve pişme kontrol edilmelidir [10].

Doğal kauçuğun gerilme sırasında kristallenme özelliği, güçlendirici dolgu maddeleri ve çeşitli kimyasallar kullanılmaya gerek kalmadan yüksek modül (belli bir uzuma değeri için uygulanan kuvvetin, birim alana düşen miktarıdır) değerleri ve çok iyi gerilme özellikleri sağlamakta, deformasyona karşı direnci arttırmakta, aynı zamanda oksidasyon sonucu oluşan çatlakların büyümesine karşı direnç oluşturmaktadır [11,12]. Elastomerleri birbirleriyle karıştırmak kauçuk endüstrisinde en iyi fiziksel

özelliklerini sağlamak, yaşlanmaya karşı dayanıklılığı arttırmak, prosesleri kolaylaştırmak ve fiyatı düşürmek için uygulanır [13].

Doğal kauçuklar EPDM ile karıştırmakla hiç mekanik özellik kaybetmeden yaşlanmaya karşı dayanıklılığı arttırılmış olur. Doymamışlık oranları farklı olmasına rağmen mekaniksel performansta artış gözlenir [13]. EPDM doymuş yapıda NR ise doymamış yapıdadır. Buna rağmen karıştırıldıklarında vulkanizasyon boyunca NR daha yüksek çapraz bağlanma oranında sahip olmaktadır [14]. Doğal kauçuk polar olmayan yapısı nedeniyle diğer polar olmayan kauçuklarla iyi karışma sağlar. SBR ve BR ile karıştırıldığında aşınma dayanımı, ısı dayanımı ve düşük ısı özellikleri artmaktadır . Polar yapısından dolayı NBR' nin tabii kauçukla karıştırılarak kullanılmasına daha az rastlanmaktadır. NBR ile karıştırılması ile yağ ve yakıtlara dayanıklılığı arttırılabilir . Kloropren kauçuk ile karıştırılması ise çok iyi hava dayanımı sağlar [10].

Doğal kauçuklar üretildikleri yere göre teknik olarak da çeşitli isimler alırlar. Örneğin Malezya üretimi doğal kauçuk SMR ismini alırken, Tayland üretimi TTR, Endonezya üretimi SIR ve Singapur üretimi SSR adını alır [10].

Doğal kauçuğun kimyasal oluşumu tamamen kauçuk ağacında meydana gelen süreç ile ilgilidir. Bu bakımdan doğal kauçuk, sentezi sırasında istenen özelliklere göre farklı monomerler katılarak elde edilen sentetik kauçuklara göre dezavantajlıdır. Fakat çevresel sorunlardan ötürü doğal kauçuk ve türevlerine ilgi artmaktadır. Bunun nedeni doğal kauçuğun yenilenebilir bir kaynak olmasıdır. Buna karşılık sentetik kauçuklar çoğunlukla yenilenemeyen yağ esaslı kaynaklardan üretilmektedir. Doğal kauçuğun esneklik, kuvvet, yorulma esnekliği gibi mükemmel özelliklerinin yanı sıra yenilenebilir bir kaynak olması da onu çok önemli bir elastomerik madde yapmaktadır [15].

Doğal kauçuk ağır taşıtların ve uçakların lastik yapımında kullanılabildiği gibi ameliyat eldiveni gibi enfeksiyondan korunması gereken malzemelerin yapımında da kullanılabilir [12]. Özellikle istenmeyen hareketlerin (darbe, titreşim vb.) oluşabileceği köprü taşıyıcıları, yeraltı su borusu contaları, helikopter rotor

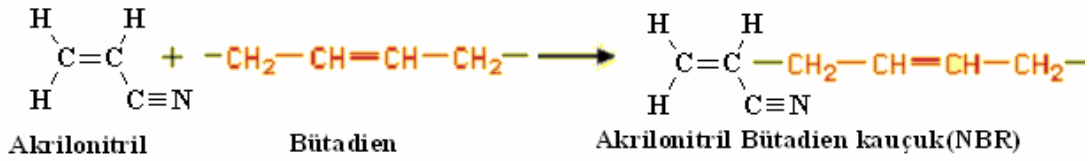
taşıyıcıları, araba süspansiyonları gibi yerlerde kullanıma uygundur [16]. Başlıca kullanım alanları konveyör bant, hortum, ayakkabı tabanı, kablo, otomotiv parçaları, yer döşemesi, diyafram, membran, yapışkan imalatı, sünger imalatı, demiryolu desteği, gıda sanayinde contalar, sağlık ürünleri, ebonit malzemeler, eldiven, bebek emzikleri ve balonlardır [10].

2.3.2. Sentetik kauçuklar

1900' lü yıllardan itibaren hızla artan teknolojik gelişmeler, yeni teknolojik ürünleri de beraberinde getirmiştir. Bu durum yeni teknolojik ürünlerdeki kauçuk malzeme kullanımının da hızlı bir şekilde artmasına sebep olmuştur. Artan kauçuk ihtiyacı, doğal kauçuktaki üretimin belirli ülkelerde olması ve savaş yıllarının doğurduğu ihtiyaç, araştırmacıları sentetik kauçuk üretimine yöneltmiştir. Çok geniş bir yelpazede üretilen kauçuk ürünlerden istenilen fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerin, her bir üründe farklı olması ve istenilen özelliklerin tek bir kauçuk türü tarafından karşılanamaması farklı özelliklere sahip birçok sentetik kauçuk türlerinin araştırılmasına ve sonuçta yeni sentetik kauçuk malzemelerin ortaya çıkmasına sebep olmuştur [3].

2.3.2.1. Nitril kauçuğu ve genel özellikleri

Akrilonitril ve bütadien'in emülsiyon polimerizasyonu ile üretilen, vulkanize edildiğinde yakıtlara, yağlara, yağlayıcı maddelere dayanıklı, yaslanma, yorulma ve aşınmaya mukavim, gaz geçirgenliği düşük sentetik kauçuk grubu 'nitril kauçuk' olarak adlandırılır ve buna N, Nitrile Rubber (NR) ve NBR sembolleri ile ifade edilir. Nitril kauçuk ilk defa 1934' de Almanya' da I.G. Forbenindustrie firması tarafından üretilmiştir. 1939' da Amerika' da B.F. Goodrich firması NBR' yi fabrikasyon olarak üretmeye başlamış, daha sonra diğer üreticiler NBR üretimini gerçekleştirmişler.



Şekil 2.5. NBR'nun kimyasal formülü [10].

NBR' de, ACN oranı 5 temel grupta toplanır. % 20, 28, 33, 40, 50. Bunun dışında bir çok özel NBR' de geliştirilmiştir;

NBR / PVC karışımları

Yağlı NBR

Çapraz bağlı (cross-linked) NBR

Karboksilatlı NBR

Sıcak polimerize edilmiş NBR

Toz halinde NBR

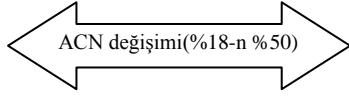
Sıvı NBR gibi

Hidrojene NBR kauçuklar .

Nitril kauçuğun özelliklerini ACN (Acrylo Nitrile) oranı etkiler. Bu oran %18- %50 arasında değişmektedir. ACN konsatrasyonu vulkanizatın polar olmayan sıvılardaki şişme özelliğine önemli derecede etki eder [10].

Polimer akrilonitril birimlerindeki polar nitril gruplarından dolayı yağlara ve çözücülere karşı dirençlidir. Kauçuk içerisindeki akrilonitril oranı ayarlanarak çok farklı amaçlarla kullanılabilir elastomerler hazırlanabilir. Nitril gruplarının sayısı arttıkça yakıtlarda, yağ ve greslerde şişme özelliği azalır diğer bir deyişle yağ ve çözücülere karşı direnci, aşınma direnci, diğer polimerlerle karımsa özelliği, gaz geçirgenliği artar, aynı zamanda kopma dayanımı ve camsı geçiş sıcaklığı yükselir [6].

Düşük sıcaklıklara dayanım azalır.
Gaz geçirgenliği azalır.
Kalıcı deformasyon değerleri kötüleşir.



Yağ ve yakıtlara dayanımı artar.
Sertlik artar.
İşlenebilirlik artar.
Yoğunluk artar.
Pişme hızı artar.
Polar plastikler ve
plastikleştiricilerle uyum artar.
Kopma mukavemeti ve modülüs
değeri artar.

Şekil 2.6. ACN değişimiyle NBR' deki değişimler [10]

Standart Nitril karışımı - 30°C' den +105°C' ye kadar kullanılmak üzere önerilir. Aralıklı çalışmalarda +120°C'ye kadar kullanılabilir [17].

Mooney vizkozitesi arttıkça, kopma direnci artar. Yakıtlarda sınırlı miktarda şişme gösterir ve şişmiş durumdayken bile iyi fiziksel özelliklerini korur. Sanayi yağları ve çeşitli greslere karşı dayanıklıdır. Kullanılan bazı katkı maddeleriyle ozona ve diğer açık hava etkilerine karşı daha dayanıklı hale gelebilir. Yüksek polaritesine rağmen, nitril vulkanizatlar üzerinde su genellikle hafifçe bir etki yapar [17].

Keçe uygulamalarının büyük bir kısmı için önerilen, yağ ve greslere dayanıklı, genel amaçlı malzemedir. Yakıtlar ve sanayi sıvıları için değişik karışımlar bulunur.

Gilikal esaslı fren yağlarına ve EP katkılı yağlara direnci zayıftır. Fiyat/fonksiyon dengesi yönünden tercih edilir. Conta üretimlerinde, mantar dolgulu nitril karışımları kullanılır. Bu malzemelerin dayanım özellikleri standart nitril gibidir. Mantarın varlığı ayrıca sıkışabilirlik (hacimsel küçülebilme) özelliği kazandırır. Mantarlı nitril, ancak statik uygulamalarda kullanım alanı bulur [18].

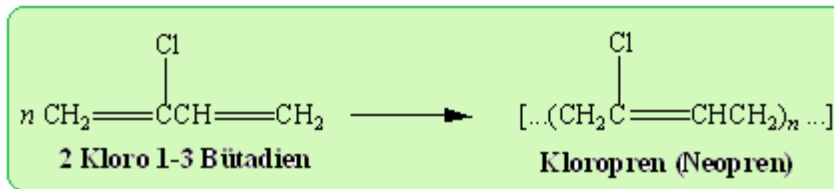
NBR, fiyatının yüksekliği nedeni ile, iyi mekanik özellikleri yanında yağa, benzine, yaslanmaya, ısıya ve aşınmaya dayanıklılığın istendiği uygulamalarda kullanılmaktadır. Tipik kullanım alanları;

- a) Contalar (O-ring, sızdırmazlık contası, ventil)
- b) Hortumlar (yağ, soğutucu hortumları, pnömatik ve hidrolik sistemler için yüksek basınç hortumları, süt, boya püskürtme hortumları)
- c) Mil ve silindirler
- d) Bağlama parçaları
- e) Taşıyıcı bantlar
- f) Kaplamalar
- g) Kablolar [19,1].

2.3.2.2. Kloropren kauçuğu ve genel özellikleri

Neopren ve GR-M (Government Rubber-Monovinyl acetylene) olarak da adlandırılan kloropren kauçuğu, ilk olarak Carothers ve arkadaşları tarafından 1930-1931 yıllarında kütle polimerizasyonu ile Amerika’ da üretilmiş ve ilk üretildiğinde Duprene adı altında yağa dayanıklı kauçuk olarak piyasaya sunulmuştur [10].

Notre Dame üniversitesinde botanik ve kimya profesörü olan Julins Arthur Niewland (1879-1936) asetilen kimyası üzerine çalışırken, asetilen üzerine bakır tuzlarını tatbik ederek patlayıcı vinil asetileni elde etmiştir. Carothers ve Collins ise vinil asetilene hidrojen klorür ilave ederek 2-klorür-1,3-bütadieni üretmişlerdir. 2-kloro-1,3-bütadien’ in emülsiyon polimerizasyonundan ise kloropreni elde etmişlerdir [20].



Şekil 2.7. Neopren elde etme reaksiyonu

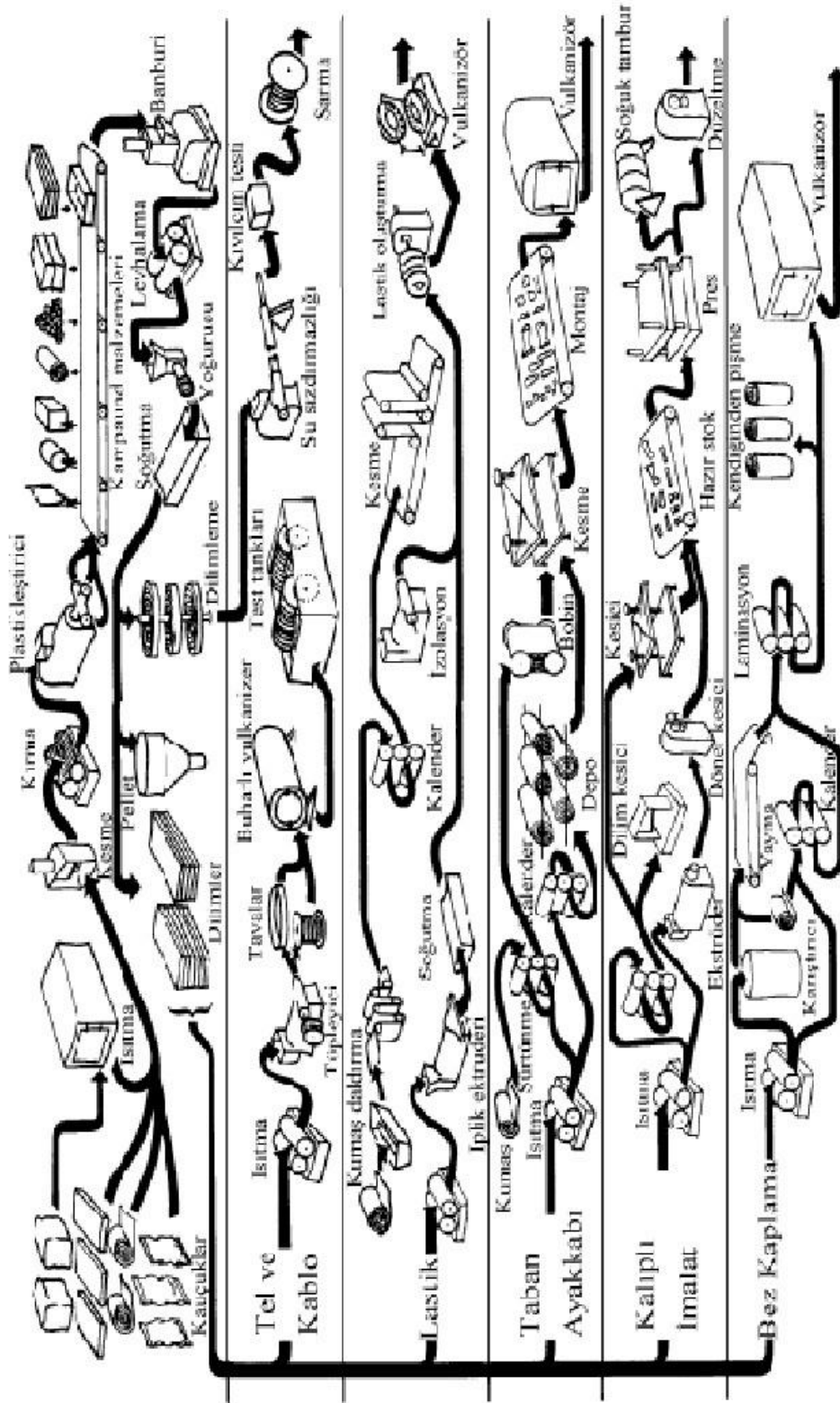
Polimerizasyon sırasında kullanılan katkı maddesine göre bir çok farklı kloropren kauçuğu elde edilmektedir. Kloropren sülfür ile vulkanize edilmesine rağmen çoğu kez magnezyum oksit veya çinko oksit ile de vulkanize edilebilmektedir. Kloropren’in en önemli özelliklerinden bir tanesi karbon siyahı katkı maddesi

katmadan iyi bir çekme dayanımına sahip olmasıdır. İhtiyaç olması durumunda ve özellikle yırtınma ve aşınma dayanımını arttırmak için kloropren kauçuğu içerisinde karbon siyahı ve diğer katkı maddeleri katılmaktadır [21].

Kloropren kauçuğu havaya ve ozona karşı dayanıklıdır. Yapıda klor atomunun bulunması, polar özelliklerinin artmasına neden olur. Polaritelerden dolayı, birçok yağa dayanıklıdır ve yanmaya karşı direnç gösterir. Su ve kimyasallara uzun süreli dayanıklıdır. Düşük gaz geçirgenliğine sahip olup tekstil ve metallere yapışması kuvvetlidir [1].

Tüm bu olumlu özellikler, doğal kauçuğun yetersiz kaldığı uygulama alanlarında kloropren kauçuğunun kullanılabilmesine olanak sağlamaktadır. Bunun yanında, göreceli olarak, yüksek donma noktasına sahip olmaları ve maliyetinin yüksek olması kloropren kauçuğunun kullanımını sınırlamaktadır [21].

Günlük kullanımda yukarıdaki iki olumsuz yönüne rağmen kloropren kauçuğu hortum imalatı (yüksek basınçlı hidrolik ve fren hortumları), conta, motor takozları, tamponlar, silecek lastikleri, membranlar, elektrik kablo izolasyonu silindir kaplamaları ve V kayışı imalatında kullanılmaktadırlar [1].



Şekil 2.8. Kauçuk eşya imalatı genel akış diyagramı [DPT,2005a].[22]

BÖLÜM 3. KAÜÇUK KARIŞIMLARINDA YER ALAN MADDELER VE VULKANİZASYON

Kauçuk karışımı, istenilen özelliklere göre ayarlanmış, kauçuk ve diğer hammaddeler ile katkı maddelerinden oluşan, vulkanize edilebilen bir karışımdır. Kauçuk ürünlerin hayatın hemen her alanında çok önemli yerleri vardır. Bu ürünlerin başarıları ise doğru polimerlerin, kauçuk kimyasallarının ve dolgu maddelerinin uygun oranlarda karışmalarına bağlıdır [23].

Reçete adı verilen bir kauçuk formülasyonunda başlıca şunlar yer alır: Kauçuk, kükürt, çinko oksit, yağ asidi, hızlandırıcı, dolgu, yumuşatıcı, antioksidan [1].

Karışım hazırlanırken yapılacak ilk adım elastomer veya elastomerlerin seçimidir. Elastomer veya elastomerlerin toplamı 100 olacak şekilde reçeteye konur. Elastomer dışı tüm katkılar phr olarak reçeteye konur. phr ‘ parts per hundred of rubber ’ yani, ‘ yüz kısım kauçuk ’ olarak tanımlanır [24].

Karışımlarda kullanılan hammaddelerin genel kullanım aralığı Tablo 3.1’ de gösterilmiştir [1].

Tablo 3.1. Karışım reçetesinde yer alan maddeler ve ortalama miktarları [1]

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

3.1. Dolgu Maddeleri

Kauçuklara, kuru toz halinde katılan çok küçük tane boyutlu maddeler, güçlendirici ya da dolgu maddeleri olarak tanımlanır. Bu maddeler kauçuğun kuvvetlendirilmesi, işlenebilme özelliklerinin geliştirilmesi, ekonomik karışımlar oluşturma ve renklendirilebilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Dolgu maddeleri tabii kauçuğun mastikasyonu yapılarak, bu maddeleri bünyesine alabileceği anlaşıldıktan sonra kullanılmaya başlanmıştır. Güçlendirici türünde olanlar, kauçuğun fiziksel ve mekanik özelliklerinde, kuvvetlendirici etkiler yaparken, dolgu maddesi türünde olanlar genellikle formülasyonu ucuzlatmakta ve bazı proses işlemlerinde iyileştirici özellikler sağlamaktadır [1].

3.1.1. Dolgu maddelerinin sınıflandırılması

Dolgu maddelerini, rengine ve yaptıkları etkiye göre iki ayrı şekilde sınıflandırılmaktadır. Rengine göre siyah ve beyaz dolgu maddeleri olarak ikiye ve yapmış oldukları etkiye göre de üçe ayırmak mümkündür.

- 1) Aktif dolgu maddeleri (Güçlendirici)
- 2) Yarı aktif dolgu maddeleri (Kısmen güçlendirici)
- 3) İnaktif dolgu maddeleri (Güçlendirici etkisi olmayan)

Dünyada kauçuk sanayiinde tüketilen karbon siyahları diğer dolgu maddelerinin tüketiminden üç kat fazladır. Tüketim bakımından karbon siyahlarını sırasıyla, kaolin, kalsiyum karbonat ve silika türleri izlemektedir [1].

3.1.2. Dolgu maddelerini tanımlayan özellikleri

Kauçuklarda kullanılan dolgu maddelerini tanımlayan başlıca özellikler aşağıda sıralanmıştır:

- 1) Spesifik gravite,
- 2) Tanecik büyüklüğü,
- 3) Yüzey alanı,

4) Yapı özellikleri

Bunlara ilave olarak dolgu maddelerinin vulkanizasyon işlemine etkisi bakımından aşağıdaki özelliklerinde bilinmesinde fayda vardır.

- a. Isıtıldıkları zaman meydana gelen ağırlık kaybı,
- b. Kül miktarı,
- c. Suda çözünebilen madde miktarı,
- d. Asidik veya bazik olması,
- e. Nem miktarı

Bu özellikler dolgu maddelerinin vulkanizasyon üzerine etkisi bakımından önemlidir [1].

Spesifik gravite: Kauçuktan elde edilen mamulün son ağırlığının belirlenmesi bakımından önemlidir. El topları bu konuya örnek olarak verilebilir. Yüksek spesifik graviteye sahip bir dolgu maddesinden yapılan ürünün, daha düşük spesifik graviteye sahip dolgu maddesinden yapılmış ürüne göre daha fazla dolgu maddesi harcaması gerektirdiğinden ağırlığı fazla olacaktır. Bu özellik bitmiş ürünün maliyetini önemli ölçüde etkileyebilir. Tablo 3.2' de kauçuk sanayinde kullanılan bazı dolgu maddelerinin spesifik graviteleri verilmektedir [1].

Dolgu Maddesi Sp.Gr (gr/cm³)

Karbon siyahları	1,8
Silikalar	2,0
Kalsiyum karbonatlar	2,7
Kaolin	2,6
Barit	4,4
Talk	2,7
Magnezyum karbonat	2,2
Alüminyum hidroksit	2,4

Tane büyüklüğü ve dağılımı: Tane büyüklüğü ve dağılımı, dolgu maddelerinin kauçuğu güçlendirmesi yönünde en önemli parametrelerinden biridir. Dolgu

maddelerinin tane büyüklüğü, nanometre cinsinden ifade edilmektedir. Dolgu maddelerinin tane büyüklüğü 1- 5000 nanometre arasında değişmektedir. Kauçuğu güçlendirme özelliğine sahip olanlar 1 –100 nanometre arasında tane büyüklüğüne sahiptir. Karbon siyahı taneleri ufaldıkça, birim hacimdeki yüzey artacağı için, daha kolay ve daha fazla absorbe edileceğinden, renk koyulaşır ; bu nedenle küçük taneli karbon siyahları, daha koyu renkte olurlar [1].

Yüzey alanı: Yüzey alanı, tanecik büyüklüğü ve gözenekliliğin bir fonksiyonudur. Yüzey alanı, kaç gram dolgu maddesinin yüzeyinin bir metre kare olduğunun ifadesidir; bunun dışında, birim hacimdeki dolgu maddesinin yüzey alanını ifade eden hacimsel spesifik alanda kullanılmaktadır (m^2 / cm^3).

Yapı özelliği: Dolgu maddelerini oluşturan taneciklerin birbirlerine eklenerek uzun zincirler halinde üç boyutlu kümeler oluşturulması sonucunda dolgu maddesi bir yapı kazanmaktadır. Karbon siyahları için bu yapı üretim sırasında gaz fazda oluşmakta ve üretim şartlarına göre değişmektedir. Karbon siyahı dışındaki dolgu maddelerinde bu yapı, taneciklerin küresel şekillerini kaybederek, deforme olmasıyla ve yeni kümeler meydana getirmesiyle oluşmaktadır. Deformasyon ve küme oluşumu ne kadar fazla ise yapı da o kadar fazla olmaktadır. Tablo 3.3’ de bazı dolgu maddelerinin kapladıkları yüzey alanları gösterilmektedir [1].

Tablo 3.2. Dolgu maddelerinin kapladıkları yüzey alanları

Tip Yüzey alanı	(m^2/g)
N 550 Karbon siyahı	20-45
N 330 Karbon siyahı	65-150
Pirojenik silis asidi	45-175

3.1.3. Karbon siyahı ve sınıflandırılması

Karbon siyahı başta doğal gaz ve ham petrol olmak üzere, katran, damıtma artığı yağların tamamlanmamış yanması ile elde edilir. Karbon siyahlarının kuvvetlendirici pigment olarak keşfi, 1904 yılında İngiltere’ de Mote, Mathews ve diğer bilginler tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu gelişme sonucu, karbon siyahları, 1910 yılında oto

lastiği imaline girerek lastiğin kullanım ömrünü uzatmıştır. Dünyada üretilen karbon siyahlarının % 95' i kauçuk sanayiinde tüketilmektedir. Kauçuk sanayi dışında plastik, boya maddesi, matbaa mürekkebi ve adsorban madde olarak kullanılmaktadır. Metan gazı, ağır ve hafif petrol yağları ve aromatik hidrokarbonların kısmi yanması (az ve kontrollü oksijen ortamında) veya ısı bozunması sonucu elde edilir. Küre sekline benzer parçacıkların (100- 800 Å büyüklüğünde) kolloidal olarak birbirine yapışması sonucu elde edilen kümelerdir. Tane büyüklüğü elektron mikroskobu ile ölçülmektedir [1].

Karbon siyahları; fırın siyahları, kanal siyahları ve termal siyahlar olarak isimlendirilen üretim sisteminin ürünleridir.

Fırın siyahları: Orta büyüklükte, tanecik büyüklüğü 18 –85 nanometre arasında olan karbon siyahlarının elde edilmesinde kullanılır. Ön ısıtmadan geçen hidrokarbonların kısıtlı oksijen içeren fırınlarda 1200-1600 ° C sıcaklıkta yakılmasıyla elde edilir. PH değerleri 6,5 –10 arasında değişmektedir. Fırın siyahları, kauçuk sanayiinin kullandığı temel karbon siyahıdır. Karbon siyahı üretiminin % 95' ini oluşturmaktadır [1].

Kanal siyahları: Diğer bir adıyla baca siyahlarıdır. Bu metotla üretilen karbon siyahı doğal gazın demir plakalar üzerinde kısıtlı oksijen ile yakılmasıyla elde edilir. Verimi düşük olması ve çevre kirliliğine yol açması sebebiyle sınırlı miktarlarda üretilmektedir. ph değeri yaklaşık 5 civarındadır. Tane büyüklükleri 15-40 nanometre arasındadır. Oksijen karbosilik gruplar halinde bulunduğundan bu tür karbon siyahları suda daha iyi dağılmaktadır. Bu nedenle matbaa mürekkeplerinde ve suda çözünen boya yapımında kullanılır.

Termal siyahlar: Hidrokarbonların ısı tesiri ile bozunması sonucu elde edilen karbon siyahlarıdır. Orta tane büyüklüğünde karbon siyahı elde edilmesinde kullanılır. Ekzotermik bozunma (800 – 1000 °C) sonucu elde edilmektedir. Karbon siyahı taneleri birbirine zincir şeklinde bağlanarak üzüm salkımı gibi kümeler oluştururlar. Kümeleşme ne kadar fazla ise, yapı o derece yüksektir.

Yüzey aktiviteleri, karbon siyahı yüzeyinde bulunan oksijen içeren gruplarla ilgilidir. Kanal siyahlarının yüzeyinde fazla oksijen bulunduğundan, yüksek yüzey aktivitesine sahiptir. Fırın ve termal siyahlarında, oksijen miktarı düşük seviyede olduğundan, normal yüzey aktivitelerine sahiptir [1].

Karbon siyahı ihtiva eden vulkanize olmuş kauçuğun özellikleri; karbon siyahının tane büyüklüğüne, yapısına, karbon siyahı oranına ve elastomer tipine bağlıdır.

Tane büyüklüğü küçüldükçe, yani yüzey alanı arttıkça, kopma dayanımı, aşınma ve yorulma dayanımı artar ayrıca tane büyüklüğü arttıkça karışımın işlenebilirliği kolaylaşmasına rağmen fiziksel özellikleri arttırmak için tane büyüklüğünün küçük olması gerekmektedir.

Karbon siyahının yapısı, karbon siyahı tanesindeki tesirsiz hacmin oranı olarak ifade edilebilir. Karbon siyahının yüksek, normal ve düşük olmak üzere 3 farklı yapısı vardır. Yüksek yapı yüksek tesirsiz hacim oranına tekabül eder [25].

Karbon siyahı miktarı, ağırlıkça 100 birim elastomer miktarına (pphr: pieces per hundred rubber) göre, 80 birime kadar kopma dayanımını arttırır, bu değerden sonra artan karbon miktarı ile azalmaya baslar. Yırtılma dayanımı 80 birime kadar artar, bu değerden sonra azalmaya baslar. Modül % 200 (% 200 sekil değişim oranına karşılık gelen gerilme değeri) karbon miktarının artmasıyla artar [25].

3.1.4. Karbon siyahı dışındaki dolgu maddeleri

Kauçuk sanayisinde karbon siyahı dışında kullanılan dolgu maddeleri, siyah renk dışında üretilmesi istenen, lastik parçaların imalatında ya da karbon siyahları ile birlikte kullanılmaktadır. Mineral dolgu maddeleri olarak isimlendirilirler ve genellikle karışım maliyetini düşürme özelliğine sahiptirler. Çok çeşitli mineral dolgu maddeleri bulunmakla birlikte genel olarak üç sınıfa ayırmak mümkündür:

- a. Güçlendirici etkisi olanlar
- b. Kısmen güçlendirici etkisi olanlar

c. Güçlendirici etkisi olmayanlar [1].

Güçlendirici etkisi olanlar: Örnek olarak çöktürülmüş (presipite) silikalar verilebilir. Silikalar, karbon siyahı kadar küçük tanecik büyüklüğüne ve yüksek yüzey aktivitesine sahiptir; bu sebepten, karbon siyahlarından sonra en iyi kuvvetlendirici etkiye sahiptir. Toplam yüzey alanının artması, kopma, aşınma ve yırtılma mukavemetleri arttırmakta ve güçlendirme etkisi yapmaktadır. Tane yüzeyleri kuvvetli polar özellik göstermekte olup, vulkanizasyon sırasında diğer bileşikler yüzeylerine absorbe ederler; bu sebepten vulkanizasyon reaksiyonunu yavaşlatırlar [1].

Kısmen güçlendirici etkisi olanlar: Örnek olarak sodyum alüminyum silikat ve kaolin verilebilir. Kaolinden türetilmiş dolgu maddeleridir. Kaoline göre daha ince tanelidir; bu sebepten kauçukta daha fazla güçlendirme etkisi yaparlar. Kolay karışabilme özelliğinde olup, iyi yırtılma mukavemeti ve elastikiyet özellikleri vermektedir. Kaolin, karbon siyahı dışındaki dolgu maddeleri içerisinde tüketim bakımından en çok kullanılanıdır. Kısmen güçlendirici özelliğine sahiptir [1].

3.2. Yumuşatıcılar - Plastikleştiriciler

Yumuşatıcılar, küçük taneli molekülleri elastomerlerin makromolekülleri arasına nüfuz ederek viskoziteyi düşüren ve böylece hareketliliği arttıran sıvılardır; kauçuk sanayisinde, dolgu maddeleri ile birlikte, bir karışımın iskeletini oluşturur. Dolgu maddelerinden sonra en çok kullanılan malzemelerdir [1,26]. (Plastikleştiriciler dördüncü bölümde daha detaylı açıklanacaktır.)

3.3. Korumucu-Yaşlanma Önleyici Maddeler (antioksidanlar)

Tüm elastomer malzemeler zamanla bozulmaya uğrarlar. Yapılarına bağlı olarak bu bozulma zincir ayrılması, çapraz bağlanma ya da oksijen içeren fonksiyonel grup oluşumudur [27]. Bu bozulma yaşlanma olarak adlandırılır. Yaşlanma ozon, oksijen, sıcaklık ya da mekanik gerilim katalizli bir serbest radikal zincir reaksiyonudur [28].

Yaşlanma, fiziksel ve mekanik özelliklerde değişmeye yol açar. Polimerdeki doymamışlık oranı arttıkça, yaşlanmaya karşı hassasiyet de artar. Çünkü çift bağlar, oksijen, ozon ve diğer reaktif maddelere karşı hassastırlar. Oksijen polimer bağlarının parçalanmasına neden olur. Ayrıca, kükürt ile reaksiyonu devam ederek sertleşmeye sebep olurlar. Sentetik kauçuklarda polimerizasyonun devamı veya moleküller arası çapraz bağlanma, sertleşmeye ve kırılabilirliğe yol açabilir. Yüksek sıcaklık, oksijensiz ortamlarda bile çeşitli bozulmalara yol açabilir. Mesela, çapraz bağların termik olarak parçalanması, moleküller arası ve moleküllerin kendi içinde çapraz bağlanması veya çapraz bağların yer değiştirmesi gibi. Güneş ışığı oksijenin tesirini arttırırlar ve okside olmuş kauçuktan oluşan bir film oluştururlar. Bu tabaka, gelişigüzel istikametlerde, birbiriyle birleşen oluklardan oluşur [1].

3.3.1.Yorulma ve yaşlanmaya sebep olan dış faktörler

1) Zehirli Maddeler: Bakır ve manganez, çok düşük miktarlarda dahi, çiğ veya pismiş haldeki kauçuğun yaşlanmasını hızlandırır. Kauçuk önce yumuşar, daha sonra da sertleşir. Zehirli metaller eğer kauçukta çözünmemiş durumda ise, etkileri zayıflar [26].

2) Yorulma: Tekrarlanan gerilmelere maruz kalan elastomer parçaların mukavemetiazalır, kopma dayanımının çok altındaki gerilmelerde dahi kırılma oluşabilir, buna neden yorulma olayıdır. Elastomer parçalar uygulanan mekanik enerjiden kaynaklanan ısınmadan dolayı, hızlı bir şekilde yaşlanmaktadır. Genelde, antiozonanlar yorulma çatlamaına karşı daha da iyi gelmektedir. Yorulmaya karşı ayrıca, küçük boyutlu dolgu maddeleri kullanılmalı, iyi dağılım sağlanmalı optimum pimse hali, uygun elastomer seçim gibi önlemler de alınabilir.

3) Ozon: Özellikle gerilme altındaki doymamış elastomerler ozona karşı çok hassastırlar, gerilme doğrultusunda dik yönde ozon çatlakları oluşur. Gerilme olmadığı zaman, bu çatlaklar oluşmaz. Sıcaklık ve nem ozon çatlaklarının oluşumunu hızlandırır. Kauçuk karışımına mum ilavesi, ozona karşı uygulanan en bilinen yöntemdir.

4) Oksidasyon: Çeşitli şekillerde oluşan oksijenin malzemeye nüfuz ederek, elastomer zincirlerini parçalaması halidir. Oksijenin etkisi ile aktif radikaller oluşur ve bu radikaller polimer molekülleri ile reaksiyona girerler. Yumuşama şeklinde kendini gösteren parçalanmanın yanı sıra, oksijen çapraz bağlanmaya da sebep olabilir, böylece malzeme sertleşir [1, 29].

5) Isı: Isı, oksijenin tesirini artırır, ayrıca ısısının etkisi ile oksijensiz ortamda malzemenin özelliklerini değiştiren çeşitli reaksiyonlar meydana gelebilir. Örneğin çapraz bağların termik olarak parçalanması, moleküllerin kendi aralarında çapraz bağlanması gibi hidrolize olabilen elastomerlerde su buharı çok çabuk bir parçalanmaya neden olur [29].

6) Işık ve hava şartları: Güneş ışını, özellikle ultraviyole ışınlar, kauçuk yüzeyinde oksijenin tesirini arttırarak okside bir kauçuk filmi meydana getirir. Özellikle açık renkli kauçuklarda rastlanır, karbon siyahı ultraviyole ışını iyi absorbe ettiğinden bu oluşuma siyah elastomerlerde rastlanmaz.

7) Koruyucu ajanlar: Bunların görevleri mümkün olduğu kadar uzun süre, kauçuğu özellikleri bozulmadan veya çok az bozulmasına müsaade edecek şekilde korumaktadır. [29].

8) Diğer bileşenler: Kauçuk formüllerinde yukarıda anlatılan bileşenler dışında, belli özellikleri iyileştirmek, bazı eksiklikleri gidermek veya fiyatı düşürmek amacıyla ikincil bileşenler kullanılır.

Bu bileşenlerden en önemlileri peptizanlar, şişiriciler ve boyalardır. Peptizanlar, yüksek viskoziteye sahip doğal kauçuk, SBR ve bazı klor kauçuklarının plastifikasyon işlemini kolaylaştıran kimyasallardır. Oda sıcaklığında kararlı, yüksek sıcaklıklarda gaz çıkaran kimyasallar olan şişiriciler, süngerli kauçuklar elde etmek için kullanılmaktadır. Bitkisel yağ kökenli bir kauçuk olan faktis, ekstrüzyon ve kalenderleme hızlarını artırır, profillerin yüzey iyileştirir. Ayrıca ısıya ve ozona karşı koruyucu etkisi vardır. Boyalar, siyahtan farklı renkte kauçuk ürün elde etmek için açık renk dolgu maddeleri ile kullanılırlar. İnorganik ve organik pigmentler

olarak ikiye ayrılırlar. Demir oksitler, sarıdan kırmızı kahveye kadar çeşitli renk ve tonlarda bulunur ve çok kullanılır. Yeşil krom oksit mat, fakat kalıcıdır. Kadmiyum pigmentleri soluk sarıdan mavi kırmızıya kadar değişik tonlarda kullanılır [26].

3.4. Vulkanizasyon Kimyasalları

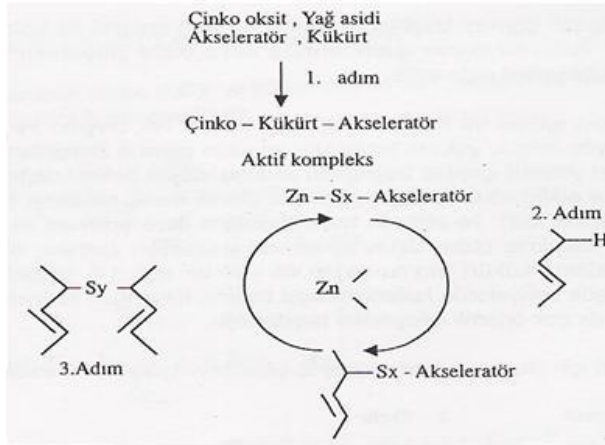
Bir elastomerin plastik yapıdan elastik bir malzemeye çapraz bağlanma yolu ile dönüşümü vulkanizasyondur [1]. Vulkanizasyon reaktifleri, vulkanizasyon ajanları, hızlandırıcılar ve aktivatörlerdir [8].

3.4.1. Aktivatörler

Vulkanizasyon için hızlandırıcı(akseleratör) adı verilen organik maddelere ihtiyaç vardır. Vulkanizasyon işlemini hızlandıran ve çoğu zaman fiziksel özelliklere mönemli ölçüde etki eden bu maddeler, işlevlerini tam olarak yerine getirebilmeleri için, ilave katkılara gereksinim duyarlar. Hızlandırıcı aktivasyonu sağlayan bu maddelere, aktivatör denir. Aktivatör olarak kullanılan en önemli madde çinko oksittir [1].

3.4.1.1. Çinko oksit

Kauçuk karışımına katılma oranı genellikle 2-10 phr arasındadır. Çoğunlukla 5 phr oranında kullanılan ve yüksek derecede aktive etme özelliğine sahip bir aktivatördür. Kauçukta ilk zamanlarda dolgu maddesi olarak kullanılmış daha sonra aktivatör olarak önem kazanmıştır. Stearik asitte aktivasyonun bir parçasıdır. Görevi, çinko oksidin, kauçukta çözünürlüğünü arttırmaktır. Çinko oksitin vulkanizasyon sistemindeki aktifliği aşağıdaki şemada gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Çinko oksitin vulkanizasyon sistemindeki aktifliği [1]

3.4.2. Vulkanizasyon ajanları

En çok kullanılanı kükürttür. Kükürt sekizli halkalı yapıda element şeklinde bulunur. Sekiz tane S atomu, birbirlerine belli bir enerji ile bağlıdır. Bu enerjinin üzerinde bir etki ile bu bağ kırılabilir [30]. Kauçuğun uzun polimer zincirleri vulkanizasyon sırasında kükürt köprüleri yardımı ile birbirleri arasında çapraz bağlanırlar. Vulkanizasyon için iki çeşit kükürt kullanılır: normal kükürt ve çözünmeyen kükürt [1].

Normal kükürt sekizli halka yapısındaki kükürttür. Sıcaklık arttıkça çözünürlüğü arttırdığı için bazen depolanma esnasında ön vulkanizasyona sebep olabilir. Yapı içinde serbest dolaşım olanağına sahip olduğu için zamanla karışımdaki homojen dağılımı bozulabilir. Çözünmez kükürt ise amorf yapıda polimer zincirlerinden oluşur. Bekleme esnasında çözünmediği için depolama esnasında ön vulkanizasyon sorunu ile karşılaşılmaz ve homojen bir dağılım sağlanabilir [1].

3.4.3. Hızlandırıcılar

Hızlandırıcılar, kükürt yardımıyla polimer zincirleri arasında oluşan çapraz bağlanma işlemini hızlandırmak için kullanılırlar. Hızlandırıcılar farklı kimyasal yapıya sahip olduklarından vulkanizasyon sırasında farklı etkiler meydana getirebilirler. Hızlandırıcı ve akitivatörler aktif bir hızlandırıcı kompleksi oluştururlar. Bu

kompleks de kükürt ile aktif bir sülfürizasyon ajanı oluşturup çapraz bağlanma reaksiyonunu hızlandırır. İki veya daha fazla hızlandırıcı birlikte kullanıldığında aralarında bir sinerji oluşur ve etkilerini kuvvetlendirirler. Hızlandırıcı ve diğer kimyasalların seçimi elastomerin cinsine ve istenilen performans özelliklerine bağlıdır [1].

3.5.Vulkanizasyon

Vulkanizasyon uzun kauçuk zincirlerinin çapraz bağlanarak üç boyutlu elastik bir yapı oluşturması işlemidir. Bu işlem genelde kükürt yardımıyla bazen de peroksit gibi farklı bir kimyasalla da olabilir [31]. Vulkanizasyon elastomer karışımlarının fiziksel özelliklerini iyileştiren kimyasal bir prosestir [32]. Vulkanizasyon ilk defa 1939 yılında Charles Goodyear'ın, doğal kauçuğun kükürt ile reaksiyon vererek soğukta kırılğan olmayan sıcakta ise yapışkan olmayan bir maddeye dönüştüğünü keşfetmesiyle bulunmuştur. Daha sonra bu çalışmaları ilerleten Hancock 1843 yılında İngiliz kükürt vulkanizasyonunun patentini almıştır [33].

3.5.1. Polimer vulkanizasyona nasıl elverişli olur

Vulkanizasyon bir çapraz bağlanma işlemidir. Polimerin, karbon atomları arasındaki çapraz bağ köprüleri, vulkanizasyonda kükürt ile sağlanmaktadır.

Köprünün kurulabilmesi için, köprünün uçlarının bağlanacağı uygun yerlerin var olması gerekir.

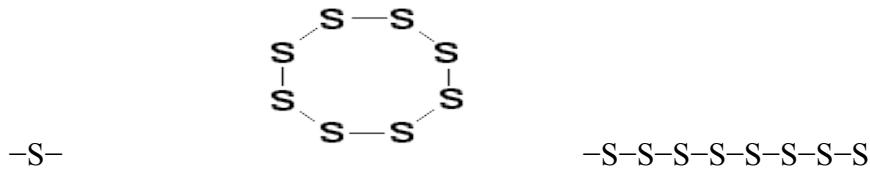
Her bir noktada C atomları olduğunu biliyoruz. Karbon atomlarının uzayda dört kolu vardır. İki kolu polimerdeki komşu karbon atomuna, diğer iki kolu ya başka atomlara ya da polimerin yan kollarındaki komşu atomlara bağlı olabilir. Bir diğer şık, bu kollardan birinin komşu karbon atomu ile ikinci bir bağ kurmasıdır.

Karbon atomları arasındaki tek kollu bağ, doymuşluk; çift kollu bağ, doymamışlık durumunu ifade eder. Vulkanizasyon reaksiyonu, çift kollu; yani, doymamış C atomları üzerinde olur. Köprü başları bu karbon atomlarıdır. İkinci bağ, birincisinden

daha zayıftır ve kopabilir. Kopmaya hazır hale gelen bu bağların azlığı ve çokluğu, vulkanizasyon kabiliyetini gösterir. Polimerdeki bu bağları koparabilecek, bu noktalara kendisini bağlayacak ve köprüler kurabilecek maddelere ihtiyaç vardır. Bu maddelere ana vulkanizasyon maddesi denir ve en önemlisi kükürttür.

Mono- ve Poli- Sülfidik yapı; Moore Parametresi:

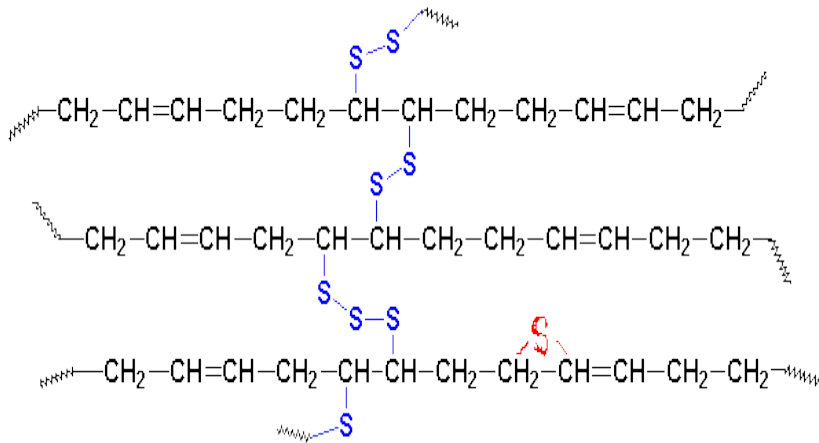
Çapraz bağlar mono-sülfidik veya poli-sülfidik yapıda oluşabilir. Mono- yapı tek kükürt atomundan oluşan bir bağı, poli- yapı ise birden fazla sayıdaki kükürt atomundan oluşan bir bağı tanımlar. Kükürt molekülü sekiz atomlu (S_8) halka şeklindedir [34].



Şekil 3.2. Kükürt atomu, kükürt halkası ve uçları açık kükürt molekülü [1]

Kükürt atomu Kükürt halkası Uçları açılmış kükürt molekülü Vulkanizasyon işlemi sırasında, bu enerjinin üzerinde bir etki oluşur ve bağ kırılması meydana gelir. Halka şekli bozularak, düz bir zincir yapısı oluşur. Kükürt aktif hale gelir. Uçları açık ve aktif kükürt atomları doymamış ($=C=$) bağlarını kırarak bir enerjiye sahiptir. Kükürt zinciri kırılan doymamış bağın boşalan C atomuna bağlanır; zincirin diğer ucundaki aktif kükürt, başka veya komşu polimerdeki uygun bir karbon atomuna bağlarsa köprü kurulur. Köprüdeki kükürt atomu birden fazla olabilir(S_x) [1].

Kauçuk polimerine transfer olan kükürtün bir çoğu, çok atomlu kükürt köprüleri oluşturarak polimer zincirlerini birbirine çapraz bağlar[34].

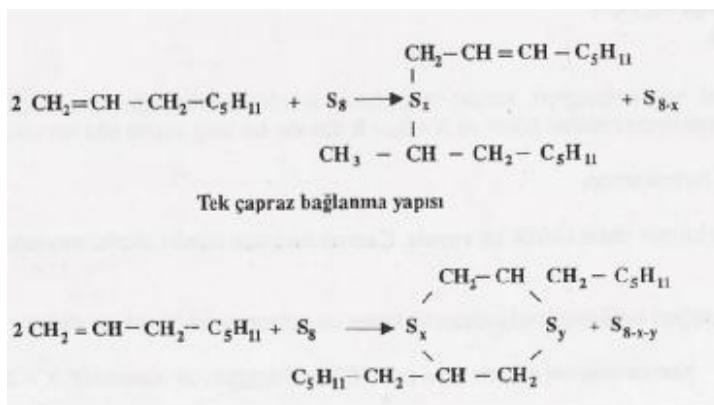


Şekil 3.3. Polimer zincirlerinde kükürt köprülerinin oluşumu [34]

Ancak bazı kükürtler ise köprü oluşturmadan sadece polimer zincirlerine bağlanırlar. Bu son duruma sülfürizasyon denilir. Sülfürizasyon, vulkanizasyon için işlevsizdir; üstelik kolay oksidasyona sebep olduğu için de zararlıdır. Bir kükürt köprüsündeki kükürt sayısı arttıkça belirleyen önemli bir parametredir [34].

Bir kükürt köprüsündeki kükürt sayısı arttıkça köprünün sağlamlığı azalır. Bu nedenle muhtelif formülasyon teknikleri ile mono yapıdaki kükürt köprülerini oluşturmak önem kazanır. Ancak kükürt molekülünün sekiz atomlu olmasından dolayı genelde poli yapı hakim olur. Bu da özellikle yaşlanmayı ve reversiyonu hızlandırır. Moore parametresi, çapraz bağ başına kullanılmış ortalama kükürt atom sayısını belirleyen önemli bir parametredir.

3.5.2.Vulkanizasyonun mekanizması



Şekil 3.4. Vulkanizasyon mekanizması (komşu (vicinal) çapraz bağ yapısı) [1]

Lastiğin sağlamlığını tayin eden en önemli parametre çapraz bağ yoğunluğudur. Polimer zincirlerini bağlayan çapraz bağların sayısı arttıkça ortaya çıkan yapı daha sağlam olduğu için sertlik, kopma, yırtılma gibi değerler hızla yükselir. Çapraz bağ yoğunluğu arttıkça lastik sertleşir fakat esnekliğini kaybeder; uzaması azalır, modülüsü yükselir. Çapraz bağ yoğunluğu çok yükselen lastik sonunda esnekliğini tamamen kaybederek ebonitleşir. Bu nedenle lastik ürünleri seyrek çapraz bağlar ile bağlanmış ürünler olarak tanımlanır. Vulkanizasyon ile oluşturulan çapraz bağlar ne sağlamlık zaafı yaratacak kadar az ne de esneklik kaybettirecek kadar çok olmamalıdır [34].

Genel olarak vulkanizasyon, kükürt ile polimer zincirleri arasında oluşan çapraz bağlanma reaksiyonu olarak bilinir ve R-S_x-R tipinde bir bağ yapısı söz konusudur.

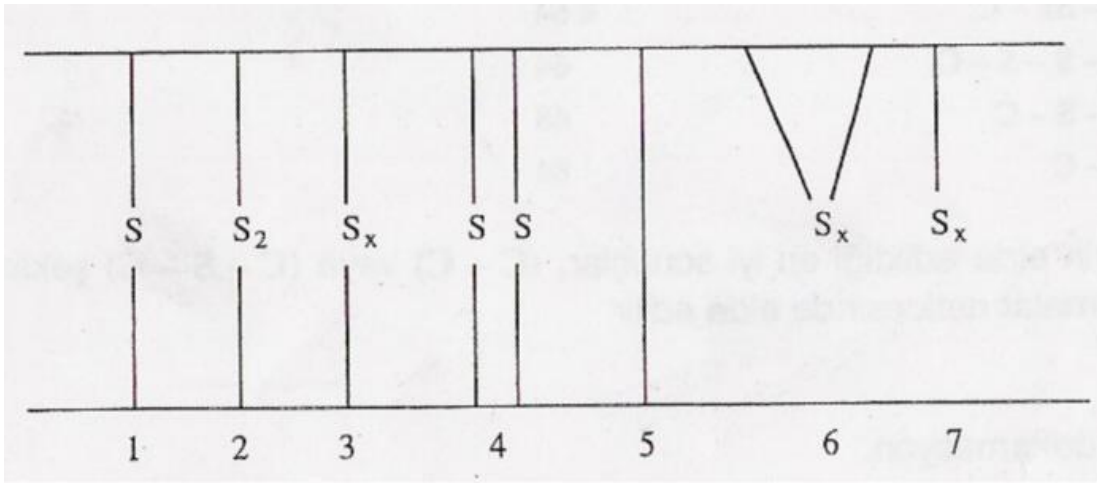
R= Kauçuk hidrokarbon,

x= Bir veya birden daha büyük bir sayıdır. Çapraz bağdaki kükürt atomu sayısını belirtir. Ortalama x değeri, kullanılan hızlandırıcının tipine ve miktarına bağlı olarak değişir.

- C-SX-C :Konvansiyonel sistem veya polisülfür vulkanizasyon sistemidir. X>2
- C-S-S-C :Yarı etkili vulkanizasyon sistemi(semi-EV), disülfür çapraz bağlanma şeklindedir.
- C-S-C :Etkili vulkanizasyon sistemi (EV), düşük kükürt ile veya kükürt olmaksızın kükürt vericilerle sağlanan, mono sülfür veya disülfür çapraz bağlanma şeklidir.
- C-C :Peroksitle yapılan vulkanizasyon sistemidir. Karbon-karbon çapraz bağlanma şeklidir.

Bağ Tipi	Bağ Enerjisi(kcal/mol)
-C -S _x -C	<64
-C -S - S - C	64
-C - S - C	68
-C - C	84

Şekil 3.5. Yukarıda belirtilen bağ tiplerinin bağ enerjileri şu şekildedir [1]



Şekil 3.6. Çeşitli çapraz bağlanma türleri [1]

Kalıcı deformasyon, baskı altında kalıcı deformasyon, ısı stabilitesi, reversiyon dayanımı gibi özelliklerin elde edildiği en iyi sonuçlar (C-C) veya (C-S-C) şeklinde, kısa çapraz bağlanmalar yoluyla sağlanır.

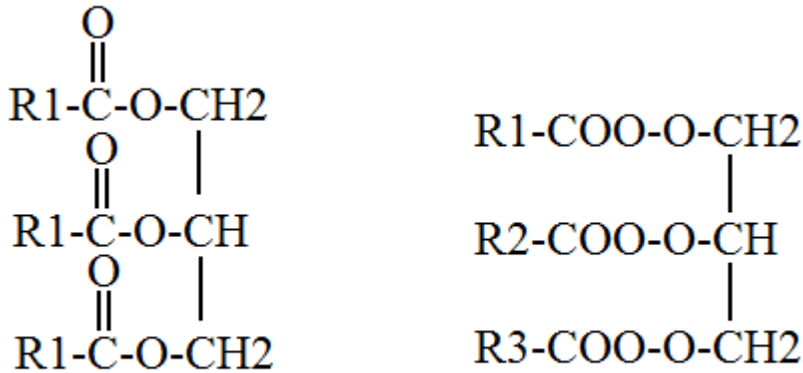
Kopma mukavemeti, aşınma dayanımı, yorulmaya dayanım gibi özelliklerinse alındığı en iyi sonuçlar (C - S_x - C) şeklinde uzun çapraz bağlanmalar neticesinde elde edilir [1].

BÖLÜM 4. BİTKİSEL YAĞLARIN PLASTİKLEŞTİRİCİ OLARAK KULANILMASI

4.1. Yağlar ve Yağların Kimyasal Kompozisyonu

Gliserolün (gliserinin) yağ asitleri ile yapmış olduğu trigliseritlere genel olarak yağlar denir, oluşumları doğal yollardan olmaktadır. Bu bileşikler suda çözünmediği halde pek çok organik çözücüde çözünür. Sudan daha düşük yoğunluğa sahiptirler. Normal oda sıcaklığında sıvı formdan katı forma kadar değişim gösteren bir erime aralığında bulunabilirler.

Yağların katı veya sıvı olması yağdaki yağ asidinin erime noktasına bağlıdır. Erime noktası da yağ asidinin molekül ağırlığına, çifte bağ sayısına ve çifte bağın cis veya trans olmasına bağlıdır. Sıvı yağlar mesela Ni- katalizör üzerinden hidrojene edilerek katılaştırılabilir. Kısmi hidrojenleme ile yağın sertliği kontrol edilebilir, fakat aynı zamanda cis bağlar trans bağlara izomerize olabilir.



Şekil 4.1. Sırasıyla basit ve karışık trigliserit yapıları

Gıda olarak kullanılan katı ve sıvı yağların kompozisyonu yağın işlem görme derecesine göre farklılık gösterir. Henüz işlem görmemiş ham bitkisel yağların %95' den fazlasını trigliseritler oluşturur. Diğer %5' lik kısmında minör bileşikler olarak

ifade edilen mono ve digliseritler, serbest yağ asitleri, fosfatidler, steroller, yağ alkolleri, yağda çözünen vitaminler ve diğer maddeler bulunur. Bu bileşiklere kısaca gliserit olmayan bileşikler denir. Rafine yağlarda gliserit olmayan bileşiklerin oranı %2' den azdır [35,36].

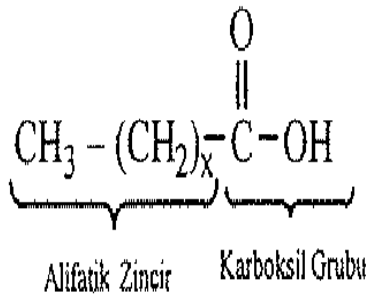
4.2. Yağların Temel Yapı Unsurlarından Biri Olan Yağ Asitleri

4.2.1. Yağ asitlerinin genel yapısı

RCOOH genel formülünü taşıyan önemli bir organik bileşik sınıfıdır. Yağlar yapılarında yağın saflığına göre değişmek üzere %95-%99,5 oranında trigliserit ihtiva ederler. Trigliseritler, yağ asitlerinin gliserin ile oluşturduğu ester formunda bileşiklerdir.

Yağların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin hemen hemen hepsi yağ asitlerinin yağdaki oranı ve çeşitleri tarafından etkilenmektedir. Tablo 4.1' de fındık yağında bulunan yağ asidi oranları verilmiştir. Yağ asitlerinin gliserinin aktif grupları üzerindeki pozisyonu önemlidir. Yağ asitlerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki farklılıklar yağların elde edildiği bitki veya hayvanın fizyolojik ihtiyaçlarının sonucunda ortaya çıkmaktadır.

Yağlardaki hakim yağ asitleri, çift karbon atomu sayılı ve bir karboksil grubu içeren yağ asitleridir. Bu yağ asitleri, genelde, doymuş veya doymamış alifatik yapıdaki düz bir zincire sahip karboksilik asitlerdir. Bir yağ asidinin genel formülü Şekil 4.2' de verilmiştir [35].



Şekil 4.2. Bir yağ asidinin genel formülü

Doğada bitkisel ve hayvansal kaynaklarda en fazla rastlanan yağ asitleri 8-18 karbon atomlu (çift karbon sayılı) doymuş ve doymamış yağ asitleri karışımlarıdır. Doymuş yağ asitlerinin en çok rastlanan örnekleri kaprilik, raplik, lavrik, miristik, palmitik ve stearik asitler iken en çok rastlanan doymamış yağ asitlerine örnek olarak ise oleik, linoleik, risinoleik ve erustik asitler verilebilir. Yağ miktarı fındıkta çeşitlere göre değişiklik gösterir [37].

Tablo 4.1. Yağ asidi kompozisyonu açısından fındık yağı

Yağ asitleri	Fındık yağı
Palmitik asit	%5
Palmitoleik asit	%1
Stearik asit	%2
Oleik asit	%78
Linoleik asit	%14

Yağ asitleri doymuşluk derecelerine göre doymuş ve doymamış yağ asitleri olarak sınıflandırılırlar. Doymuş yağ asitlerinin zincirlerinde çift bağlar veya başka fonksiyonel gruplar bulunmazken karbon- karbon (-C-C-) bağları tek bir kovalent bağdan oluşmuşlardır [38].

4.2.2. Doymamış yağ asitleri

Doymamış: Karbon zinciri üzerinde çeşitli konumlarda, karbon- karbon arasında bir veya daha fazla kovalent çift bağ içeren yağ asitleri doymamış yağ asitleri olarak isimlendirilir [35]. Eğer yağ asidi iki veya daha fazla çift bağa sahipse, çift bağlar daima üç karbon arayla yerleşirler. Doymamış yağ asitleri havalı bir ortamda yavaşça ve kendiliğinden okside olur [38].

Yağ asitlerinin doymamış yapıda olanlarının erime ve donma noktaları, genel olarak aynı zincir uzunluğundaki doymuş yağ asitlerine kıyasla daha düşüktür. Bunun yanında diğer önemli özellikleri içerdikleri çift bağlara bağlı olarak, yerel ve geometrik izomeri göstermeleridir. Bunlardan çift bağların zincirdeki farklı karbon

atomlarında yer alması ile oluşan yerel izomeride, izomerlerin erime ya da donma noktalarında farklılaşma meydana gelmektedir. Ancak bu farklılaşma ile çift bağların karboksil veya metil grubuna yakın olması arasında net bir ilişki kurulamamıştır. Bununla birlikte, çoklu doymamış yapıdaki doymamış yağ asitlerine, tek ve çift bağların konjuge yapı oluşturacak şekilde ardışık sıralanmaları halinde, yapısında yer aldıkları yağlara oksijenle kuruma tepkimesi veren bir nitelik kazandırdıkları bilinmektedir [39].

Doymamış yağ asitlerinde, bir alken grubunun iki yanında ona bağlı olan karbon atomları ya cis ya da trans konumda olabilir.

Cis konumunda bu iki komşu karbon, çift bağın aynı tarafındadırlar. Çift bağla birbirine bağlı atomlar bu bağın eksenini etrafında dönemediklerinden, cis izomeri durumunda yağ asidinin zinciri bu noktada bükük olur ve zincirin hareket serbestisi azalır. Bir zincirde ne kadar çok cis konumlu çift bağ olursa zincirin esnekliği o derece azalır. Çok sayıda cis bağı olan yağ asitleri en serbestçe hareket edebildikleri bir ortamda oldukça eğri bir biçimleri olur. Örneğin, bir tane çift bağı olan oleik asitte bir köşe bulunur; linoleik asit, iki çift bağıyla, belirgin bir eğriliğe sahiptir. α -linoleik asit ise üç cis bağından dolayı çengel görünümlü olmayı tercih eder, bunlar Şekil 4.3'te görülmektedir [38].



Şekil 4.3. Yağ asiti şekillerine cis ve trans bağının etkisi [38]

Trans konumda çift bağı karbonlara komşu iki karbon çift bağı karşı taraflarında yer alırlar. Bu yüzden zincir fazla eğilmez ve bu tür yağ asitlerinin şekilleri doymuş yağ asitlerine benzerler. Doğada bulunan çoğu doymamış yağ asidinde her bir çift bağı ardından $3n$ sayıda karbon atomu vardır ve bu çift bağlar cis konumludur. Trans konumlu yağ asitlerinin hemen hepsi yapaydır. Doymamış yağ asitlerinin şekilleri arasındaki farklar, ayrıca doymuş ve doymamışlar arasındaki şekil farkları, biyolojik süreçler ve biyolojik yapıların (hücre zarları gibi) özelliklerini belirlemede önemli rol oynarlar [38].

Tablo 4.2. Katı ve sıvılarda bulunan bazı doymuş ve doymamış yağ asitleri [36]

Formül	İsim	Erime noktası (°C)	Çifte bağı pozisyonu ve stereokimyası	Kaynak
$n-C_{11}H_{23}COOH$	Lorik asit	44,2		Hindistan cevizi yağı, palmye çekirdeği yağı
$n-C_{13}H_{27}COOH$	Miristik asit	53,9		Hindistan cevizi yağı, palmye çekirdeği yağı
$n-C_{15}H_{31}COOH$	Palmitik asit	63,1		Birçok sebze ve hayvani ağlar
$n-C_{17}H_{33}COOH$	Stearik asit	69,6		Birçok sebze ve hayvani ağlar
$n-C_{17}H_{33}COOH$	Oleik asit	16,0	cis-9	Birçok sebze ve hayvani ağlar
$n-C_{17}H_{31}COOH$	Linoleik asit	-9,5	cis-9, cis-12	Çam sakızı asitleri ve sebze yağları (ayçiçeği, soya)
$n-C_{17}H_{29}COOH$	α – Linolenik asit	-11,3	cis-9, cis-12, cis-15	Keten tohumu yağı
$n-C_{17}H_{29}COOH$	α – Eleostearik asit	48,5	cis-9, trans-11, trans-13	Tung yağı
$n-C_{17}H_{29}COOH$	β – Eleostearik asit	71,5	trans-9, trans-11, trans-13	Tung yağı
$n-C_{19}H_{29}COOH$	Arakidonik asit	49,5	cis-5, cis-8, cis-11, cis-14	Hayvan yağı

Oleik asit: $CH_3(CH_2)_7CH = CH(CH_2)_7COOH$

Linoleik asit: $CH_3(CH_2)_4CH = CHCH_2CH = CH(CH_2)_7COOH$

Linolenik asit: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

4.3. Fındık Yağı

4.3.1. Fındığın kısa tarihçesi ve ülkemiz için önemi

Fındık, kuzey kürenin sıcak bölgelerinde yetiştirilen *Corylus* (*Corylus avellana* L.) familyasına ait bir meyvedir. Fındığın tarihçesine bakıldığında, fındığın anavatanının neresi olduğu konusunda değişik görüşler vardır. Kültür çeşitlerinin kaynağını oluşturan en önemli yabancı türlerin Anadolu'da yayılmış olması; fındığın anayurdunun Anadolu olduğu görüşünü kuvvetlendirmektedir.

Dünyada fındık üretimine en uygun en geniş ekolojik alan (iklim ve toprak) Anadolu'da bulunmaktadır [37].

Fındık, ulusal ekonomimizde ve tarımımızda özel bir yeri olan geleneksel ihraç ürünümüz olmasına ilaveten aynı zaman da sahip olduğu yüksek yağ ve protein içeriği nedeniyle çok kıymetli bir gıda maddesidir. Fındığın bileşenlerinin büyük bir kısmını yağ oluşturmaktadır. [37,40].

4.3.2. Fındığın yağ asitleri bakımından bileşimi

Fındığın kimyasal bileşimi türden türe değişmekte, iklim ve yetiştirme koşulları, yükseklik ve toprağın durumu (jeolojik koşullar) gibi diğer koşullar da bunu etkilemektedir [41]. Tablo 4.3' te fındığın yağ asidi kompozisyonu; Tablo 4.4' te zeytin yağının fındık yağı ile yağ asidi kompozisyonu bakımından karşılaştırılması; Tablo 4.5' te de fındık yağının duyuşal, fiziksel, kimyasal özellikleri verilmiştir.

Tablo 4.3. Fındığın yağ asidi kompozisyonu (%) [42]

Palmitik (C:16:0)	Palmitoleik (C:16:1)	Stearik (C:18:0)	Oleik (C:18:1)	Linoleik (C:18:2)	Linolenik (C:18:3)
6,38	0,51	1,68	76,78	14,75	
5,71		1,13	84,24	8,90	
4,52		1,99	71,37	7,77	
5,58	0,2	2,7	75,27	16,15	0,12
7,66		3,16	76,66	12,56	
4,85	0,16	2,73	82,72	8,89	0,1
4,1-6,8		1,9-2,8	72,8-83,5	7,6-16,6	0,1-0,6
5,82	0,29	2,74	79,30	10,39	0,46
5,26	0,194	4,3	81,379	10,287	0,13
					0,12

Tablo 4.4. Zeytin yağının yağ asit kompozisyonu ve fındık yağı ile kıyaslanması [42]

Palmitik (c:16:0)	Palmitoleik (C:16:1)	Stearik (C:18:0)	Oleik (C:18:1)	Linoleik (C:18:2)	Linolenik (C:18:3)	
8-20		1-5	55-83	4-21	<1	
75-21,6	0,2-1,9	0,5-3,9	55,1-78,8	2,7-27,5	0,3-2,1	
					0,89	
4,1-7,66	0,16-0,51	1,13-4,3	71,37- 84,24	7,6-16,15	0,1-0,6	Fındık Yağı/ Ortalama

Özellikle zeytin yağının yağ asidi kompozisyonunun fındık yağı ile karşılaştırılmasının nedeni, fındık yağına yağ asidi kompozisyonu olarak en benzeyen yağ olmasıdır buradaki tek farkın yağ asidi yüzdelerinden kaynaklanmasıdır.

4.3.3. Fındığın yağa işlenmesi ve kullanım alanı

Kimyasal bileşimi zeytinyağına çok benzeyen, fındık yağının son yıllarda tüketimi artmaktadır. Fındık yağı evlerde yemeklerde, kızartmalarda ve salatalarda diğer bitkisel yağlar yerine kullanılmaktadır [43].

Tablo 4.5. Fındık yağının genel özellikleri [44].

Özellikler		Yemeklik Rafine Fındık Yağı	
		En Az	En Çok
1.	Duyusal		
	Görünüş (20°C)	Tortusuz ve Berrak	
	Renk	Açık Sarı	
	Koku	Kendine Has Hissedilir	
2.	Fiziksel		
	Bağıl Yoğunluk (20°C)	0,8990	0,9150
	Kırılma İndisi (20°C)	1,4681	1,4735
3.	Kimyasal		
	Uçucu maddeler (%) (m/m)	-	0,20
	Eterde çözünmeyen yabancı madde ve kül miktarı (%) (m/m)	-	0,05
	İyot sayısı-wijs (100 g yağ için gerekli iyot, g)	81	92
	Sabunlaşma sayısı	188	198
	Sabunlaşmayan maddeler (%) (m/m)	0,30	0,72
	Serbest yağ asitleri (%m/m oleik asit cinsinden)	-	0,3
	Peroksit sayısı (1 kg yağdaki peroksit oksijeni, meq)	-	10
	Sabun miktarı (Na-oleat olarak) %m/m	-	0,005
	Mineral yağlar	Bulunmamalı	Bulunmamalı
	Diğer yağlar (pamuk yağı, prina yağı, susam yağı, yarı kuruyan yağlar)	Bulunmamalı	Bulunmamalı
	Yağ Asitleri Bileşimi (%) (m/m)		
	-Palmitik	3,06	10,00
-Palmitoleik	eser	1,92	
-Stearik	eser	2,67	

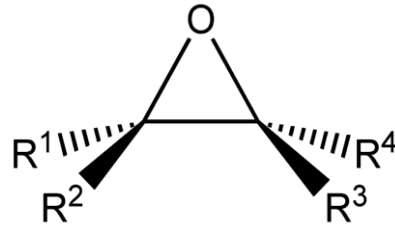
	-Oleik	71,00	91,00
	-Linoleik	2,87	21,42
	Mineral Madeler (kontaminant)		
	-Demir miktarı (1 kg yağda, mg)	-	1,5
	-Bakır miktarı (1 kg yağda, mg)	-	0,1

4.4. Epoksitler

Epoksitler, oksijen atomu içeren üç üyeli halkalı eterlerdir. En önemli ticari epoksit etilen oksittir. Etilenin gümüş katalizörlüğünde hava ile yükseltgenmesinden elde edilir. Amerika Birleşik Devletlerinin (A.B.D.) yıllık etilen oksit üretimi 2,5 milyon tonun üzerindedir. Bu miktarın yalnızca çok az bir kısmı doğrudan tüketilir. Üretilen etilen oksitin çoğu, diğer ürünlerin üretimi için çok yönlü bir hammadde kaynağı oluşturur [45].

4.4.1. Epoksit bileşiklerinin yapısı

Epoksitlerin yapıları literatürde birçok kez tartışma konusu olmuştur ve epoksitlerin en basit bileşiği ise etilen oksittir (etoksit). Etilen oksitler, etilen klor hidrinin bazlarla reaksiyonu sonucu elde edilebilirler. Genel bir epoksit yapısı Şekil 4.4' de verilmiştir [45].

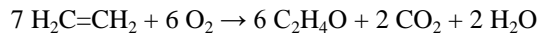


Şekil 4.4. Genel bir epoksit yapısı

Birçok araştırmacı, etilen oksit yanında diğer farklı epoksitleri de sentezlemişlerdir. Bu bileşiklerin hepsinin yapıları etilen oksite uygun olarak belirtilmiştir. Daha önceleri etilen oksitin diğer eterlerden farklı olduğuna dair bazı fikirler ileri

sürülmüştü. Bu farklılık bazı reaksiyonlarda bazik özellik göstermesinin yanında reaksiyon etkinliklerinin fazla olmasındandır. Etilen oksitten sentezlenen etilen klorhidrinin elektrolit özellik göstermediği tespit edilmiştir [46].

Endüstride en çok kullanılan epoksitler, etilen oksit ve propilen oksitlerdir. Bunlardan sırasıyla ortalama 15 ve 3 milyon ton üretilmektedir. Etilenin epoksidasyonunda, katalitik reaksiyon için Şekil 4.5' deki sitokiyometri gerekir. Alkenler ile oksijenin doğrudan reaksiyonu, sadece epoksit oluşumu açısından faydalıdır. Propilen dahil olmak üzere diğer aklenlerle oksijenin reaksiyonu, yararlı bir ürün oluşumu açısından başarısızdır [46].



Şekil 4.5. Etilenin epoksidasyon reaksiyonu

Etilen oksit için dimetilen eterin $-\text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-$ yapısı teklif edilmiştir. Üç halkalı sistemde gerginlik hali olduğu için etilen oksitte C-O- bağının çok kolay kırılabilmesi onun reaksiyon kabiliyetini arttırmaktadır. Etilen oksitte oksijen atomunun açısı 64 derece olduğu halde bu durum dimetil eterde (CH_3OCH_3) 100 derecedir. Bunun dışında etilen oksitte C-O- bağının IR Spektrometresindeki piki 808, 867, 1267 cm^{-1} olduğu halde sadece eterlerde C-O-C bağı 1100-1300 cm^{-1} 'dir [46].

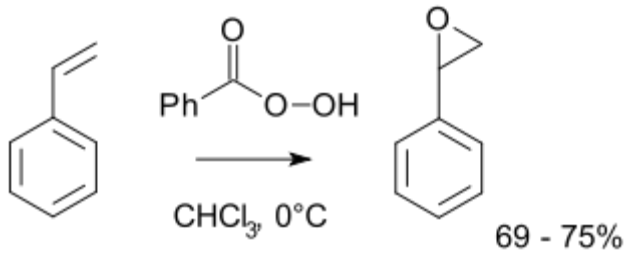
Birçok araştırmacı epoksit halkasının karakteristik pikini öğrenmek amacıyla pek çok epoksitlerin IR' lerini araştırmış ve bunların hepsinde pikinin 1250 cm^{-1} olduğunu tespit etmişlerdir. Buna ilaveten 770-950 cm^{-1} pikleri de bulunmuştur. Bu son pikler organik molekülün yapısından ve çeşidinden kaynaklanmaktadır [46].

4.2.2. Epoksit Oluşum Reaksiyonları

4.4.2.1. Olefin peroksidasyonu

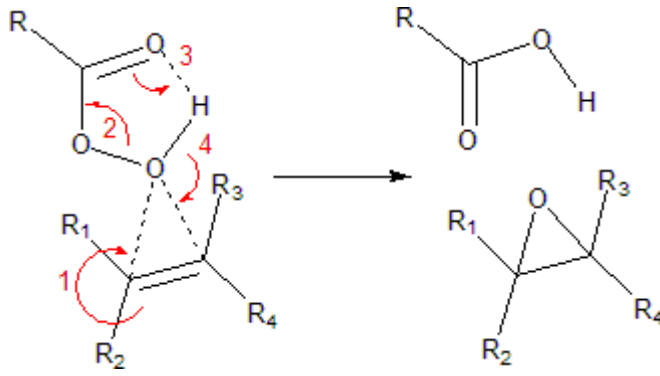
Çoğu epoksitler, peroksit içeren reaktiflerle akenlerin muamelesi sonucu üretilirler. Tipik peroksit reaktifler; hidrojen peroksit, peroksi karboksilik asit ve alkil hidroperoksitlerdir. Özel durumlarda dimetildioksiran gibi diğer peroksit içeren reaktifler de kullanılabilir. Bu yaklaşıma, büyük oranda ya ter-bütül hidroperoksit ya da etil benzen hidroperoksit kullanılarak propilenden propilen oksit üretmek için başvurulur [47].

Daha genel laboratuvar işlemleri için Prilezhaev Reaksiyonu kullanılmaktadır. Bu reaksiyon m-CPBA gibi bir peroksi asit ile alken oksidasyonuna dayanır. Stirenin perbenzoik asit ile stiren okside epoksidasyonu bu olaya örnek olarak Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6. Stiren benzoik asidin stiren okside epoksidasyonu

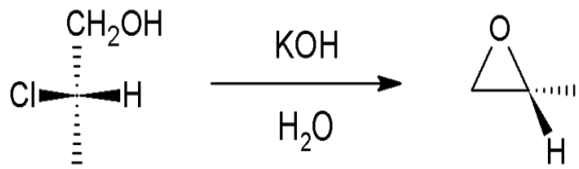
Bu tepkime yaygın olarak kelebek mekanizması diye bilinen bir tepkimedir. Burada peroksit bir elektrophil ve alken de bir nükleofil olarak görülmektedir. Reaksiyonda mekanizmanın Şekil 4.7' deki gibi olduğu kabul edilmektedir (Numaralar mekanizmayı basitleştirmek için verilmiştir) [47].



Şekil 4.7. Kelebek mekanizması ile epoksidasyon

4.4.2.2. İnamoleküler S_N2 süstitüsüyonu

Bu yöntem Williamson eter sentezinin bir çeşididir. Bu durumda bir alkoksit iyonu, aynı molekülde klorür atomu ile yer değiştirir. Öncül bileşikler halohidrin olarak adlandırılır. Dünyada propilen oksit kaynağının yarısı bu yolla elde edilmektedir. Şekil 4.8’ de klor propanol’den epoksit oluşması verilmiştir [47].



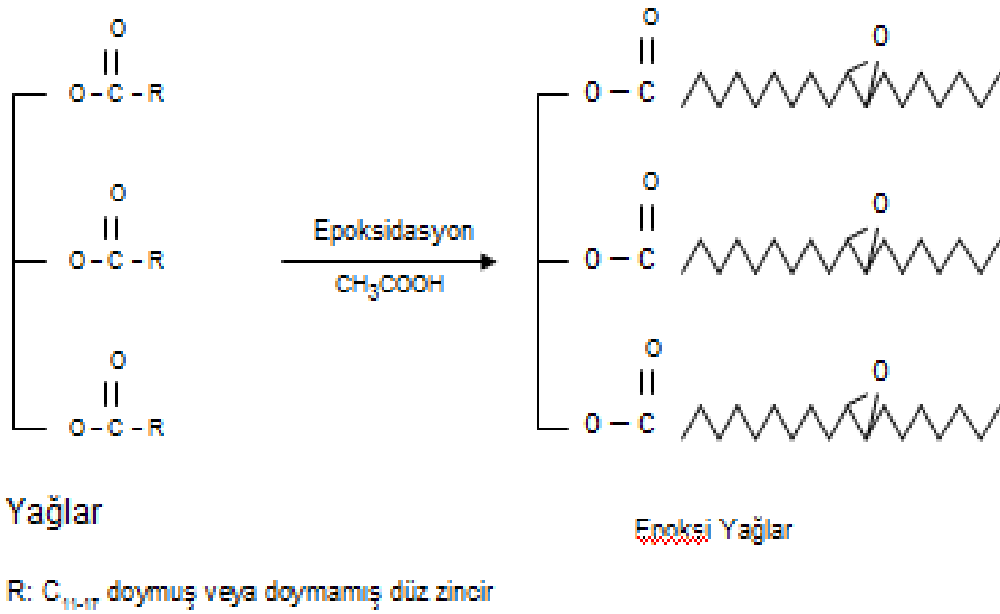
Şekil 4.8. Klor propanolden epoksit oluşumu reaksiyonu

4.4.2.3. Nükleofilik epoksidasyon

Elektron eksikliği olan olefinler, peroksitler gibi nükleofilik oksijen bileşikleri kullanılarak epoksidize edilebilir. Bu olay iki adımda gerçekleşmektedir. Birinci adımda oksijen, karalı bir karbonyum iyonu vermek üzere nükleofilik bir atak yapar. Bu karbonyum daha sonra aynı oksijen atomuna saldırır. Ayrılan grubun yerine, epoksit halkası kapanarak epoksidasyon tamamlanmış olur [47].

4.4.3. Epokside yağlar ve fındık yağının epoksidasyonu

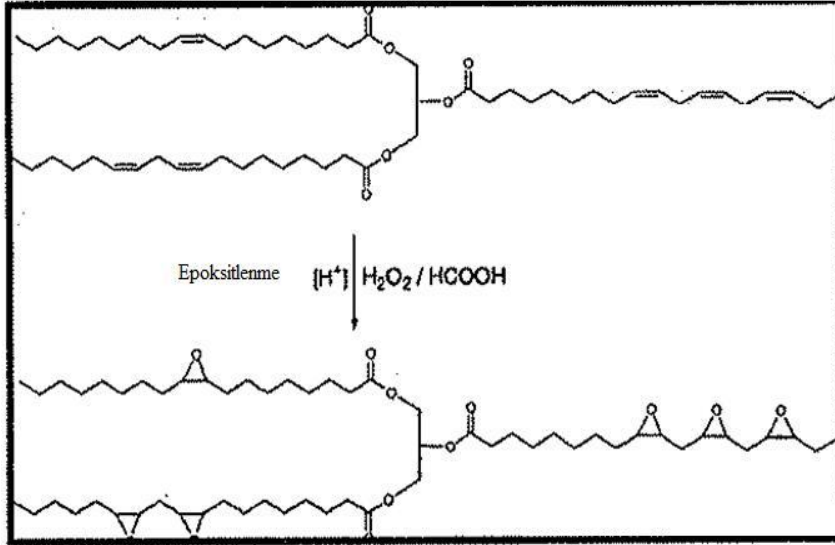
Doymamış yağlardaki çifte bağın epoksitlendirilmesiyle üretilir. Epokside yağlar PVC için sekonder plastikleştirici (primer plastikleştirici yumuşatıcı) olarak kullanıldığı gibi stabilizatör olarak da PVC' ye metal sabunlarla birlikte katılır. Ayrıca bütül veya hekzil oleatın epoksidi PVC için primer plastikleştirici olarak kullanılır [36].



Şekil 4.9. Yağların epoksitlenmesi [36]

Bitkisel yağların yağ asitlerinde bulunan çift bağların, epoksit gruplarına dönüştürülerek doymamışlığın ortadan kaldırılması önemli ölçüde yağın termal ve oksidatif kararlılığını geliştirdiği bilinmektedir. Zaten bitkisel yağdaki yağ asidi zincirlerinin birden fazla çift bağ varlığının, oksidatif bozunmayı hızlandırdığı belirlenmiştir [48].

Bitkisel yağların epoksidasyonuna örnek olarak fındık yağının epoksidasyon reaksiyonu Şekil 4.10' de gösterilmiştir.



Şekil 4.10. Fındık yağının epoksidasyonu

Şekil 4.10’ da fındık yağında bulunan bazı yağ asitleri ve yağ asitlerinde bulunan çift bağların peroksit yardımıyla epoksitletmesi reaksiyonu verilmiştir. Burada verilen yağ asitleri; oleik asit, linoleik asit ve linolenik asittir. Oleik asit 18 karbonludur ve 1 çift bağ içermektedir. Linoleik asit ve linolenik asit yine 18 karbonludur ve sırasıyla 2 ve 3 çift bağ içermektedir.

Bitkisel yağlar önce kısmen veya tamamen yükseltgenir. Oluşan epoksit halkaları oldukça reaksiyon vermeye yatkındır. Epoksidasyon derecesi, bir trigliserid molekülü başına en az bir veya tercihen iki epoksit halkası olana kadar olmalıdır. Genellikle epoksidasyon, bütün çift bağların epoksit halkasına dönüşmesine kadar devam ettirilir [49].

4.5. Plastikleşme

4.5.1. Genel plastikleştirici(yumuşatıcı) kavramı

Plastikleştiriciler birçok şekilde tanımlanmaktadır. Plastikleştirici, eklendikleri plastik veya elastomerin esneklik, işlenebilirlik ve sıvılarda şişmeye karşı direncini arttıran maddeler olarak ASTM tarafından tanımlanmıştır [50]. En basit tanımıyla plastikleştiriciler eklendikleri rigid malzemelere esneklik özelliği kazandıran yüksek

kaynama noktalı çözücülerdir. Plastikleştiriciler organik sıvıların çok geniş bir çeşitlilikte içerirler örneğin petrol türevleri, kömür katranı, hayvansal yağlar ve bitkisel özler bunların arasındadır. Elastomerler ve plastik polimerler sert, kuru ve rigid materyaller olabilir bundan dolayı bazı uygulamalarda plastikleştiricilere gereksinim duyarlar. Bir plastikleştirici eklendiği polimerin diğer katkıların arasında özel olarak; erime viskozitesini, camsı geçiş sıcaklığını veya polimerin elastik modülünü daha da düşürecektir.

4.5.2. Plastikleştiricilerin fonksiyonu

Plastikleştiriciler elastomer bileşiği formülasyonu için diğer bütün katkıların yanında polimer değiştirici olarak adlandırılırlar. Plastikleştiriciler bileşik içindeki formülasyonlarına veya tiplerine göre düşünülebilirler. Bu sınıflandırmaların bazıları iç, dış, kimyasal, fiziksel, esterler, yağlar, birincil, ikincil vb. şeklindedir. İç plastikleştiriciler bir polimer zincirinin esnek olan ve esnek olmayan monomerleri arasında düzenli veya düzensiz kaynaştırmayı içerirler. Esnek polimerler rigid polimere eklenebilir örneğin NBR'nin PVC'ye eklenmesi veya yan zincir olarak aşılması halinde moleküller arası güçlerin azaldığı kristallik ve camsı geçiş sıcaklığının düştüğü düşünülür. Dış plastikleştiriciler elastomerlerle fiziksel etkileşen materyellerdir fakat polimerlerle kimyasal reaksiyon vermezler. Dış plastikleştiriciler çözücü ve çözücü olmayan şeklinde iki tiptir.

Yaygın esterler ve polimerik poliesterler hem dış hem de fiziksel plastikleştiricilerdir. Fiziksel plastikleştiricilerin polimerlerde zayıf çekimlere sahip oldukları düşünülür hidrojen bağları veya Van der Waals güçleri gibi. Fakat dış plastikleştiriciler olarak elastomerlerle kimyasal reaksiyon vermezler. Bu durumun bir istisnası ortaya çıkabilir, uygun şartlar sağlandığında esterifikasyon reaksiyonundan sonra reaktantlardan biri plastikleştirici olarak kullanılırsa bir reaktif grup alıkoymaktadır. Ancak burada potansiyel bir problem çıkabilir polimer molekülleriyle reaksiyona giren maddeler polimer molekülünü genişletir ve böylece onu daha az esnek kılar. Kimyasal plastikleştiricilerin etkileri sonucunda elastomer zincirinin molekül ağırlığı azalmış olur.

Uygun koşullar altında esterler amorf polimerler için çözücüdürler. Kristalin veya yarı kristalin polimerlerle bazı plastikleştiriciler bunların kristalin ve amorf bölgelerine girebilirler.

Birincil ve ikincil plastikleştiriciler polimerlerin uyumluluğu ile ilişkili olarak tanımlanır. Birincil plastikleştiriciler polimer sistemine ilk olarak giriş yapar. Plastikleştiriciler kristalin veya yarı kristalin polimerlerin kristalin bölgelerine girerek birincil plastikleştirici olduklarını gösterirler. Eğer plastikleştiriciler amorf bölgelerin içine sızmışsa bunlar çözücü bir tip olarak düşünülebilirler. İkincil plastikleştiriciler orijinal polimer sistemi içinde istenmeyenlerdir ve bunlar birincil olanlar için ıslatıcı olarak kullanılırlar.

Dış plastikleşme formülasyonda bileşik için arzu edilen en geniş özellikleri gösteren en ucuz yöntemdir. PVC örneğinde olduğu gibi esterler birincil plastikleştirici olarak oldukça uyumludur. Petrol yağları birincil olarak iyi değildir. Ancak petrol yağları birincil olarak bir esterle birlikte kullanıldığında arzu edilen yumuşaklık, düşük sıcaklık süreçleri başarılı olabilir. Sınırlı miktarda petrol yağı katılması maliyeti ciddi şekilde düşürebilir. Petrol yağları birincil plastikleştiricilerle uyumludur ve bu şekilde PVC bileşiği içinde yer alırlar.

Plastikleştiriciler kullanımlarına göre iki şekilde sınıflandırılabilirler. Tablo 4.6' da plastikleştiricilerin farklı görevleri ve genellikle görülen etkileri olarak iki şekilde tanımlanmıştır [51].

Tablo 4.6. Plastikleştiricilerin fiziksel fonksiyonları (seçilen materyellere göre)

Süreç Hedefleri Olarak	Elastomer Özellik Değiştirici Olarak
Proses sıcaklığını düşürme	Polimeri yumuşatma
Kayganlığı arttırma	Modülü düşürme
Miksere yapışmayı azaltma	Kopma dayanımını düşürme
Kalıba yapışmayı azaltma	Uzamayı arttırma
Yapışkanlığı arttırma	Esnekliği arttırma
Dışarı akışı iyileştirme	Tg düşürme

İslanmayı iyileştirme	Yırtıma gerilimini arttırma
Stresi azaltma	Sıcaklığı arttırma
	Kohezyonu arttırma
	Sürtünme karakterini değiştirme
	Yüzey görünüşünü iyileştirme
	Statik yükü azaltma

İdeal olarak nihai ürünün yumuşama sıcaklığını etkilemeksizin sürecin sıcaklığını azaltmak istenir. Nihai üründe yumuşama sıcaklığı kullanılabilir sınırların üzerine çıkabilir. Bir plastikleştirici nihai ürün özellik değiştiricisi olarak akış sıcaklığını düşürmeksizin camsı geçiş sıcaklığını veya yumuşama sıcaklığını düşürecektir. Bu plastikleştiricilerin kullanılabilir sıcaklık oranlarını genişletebildiklerinin göstergesidir. Yumuşama sıcaklığı nihai ürünün yararlılığının en düşük limiti olacaktır. Örnek olarak kutup bölgelerinde kullanılan kauçuk lastiklere başvurulabilir [52]. Reçeteye eklenen plastikleştiriciler T_g ' yi düşürerek düşük sıcaklıklara uyumu geliştirirler. Daha ılımlı soğuk iklimlerde T_g düşmesine rağmen bileşiğin akış sıcaklığını değiştiremezler.

Plastikleştiriciler daha basite indirgenmek istenirse sadece iki tiptir ve bunların fonksiyonu fiziksel veya kimyasaldır. Kimyasal plastikleştiriciler aşağıdaki durumlar için uygundur.

- Temel husus pişmemiş hamurun özelliklerini ıslah etmek için,
 - Kauçuğun böyle kimyasal bir işleme karşılık vermesi halinde.
- Fiziksel plastikleştiriciler ise:
- Vulkanize edilmiş parçanın fiziksel özelliklerinin değiştirilmesinin gerektiği hallerde,
 - Karışımın işleminin kaydırıcılık, yapışkanlık veya diğer özel etkiler gerektiğinde bunların elde edilebilmesi için kullanılırlar [53].

4.5.2.1.Kimyasal plastileştiriciler(peptizerler)

En çok rastlanan ve etkili tipleri şunlardır.

- Mertaptanlar
- Petrol sülfonatlar
- Pentaklorotiofenoller

Polimerin mastikasyonu esnasında zincirler sürekli olarak parçalanırlar ve reaktif zincir sonları süratle tekrar birleşir. Kimyasal plastikleştiriciler (veya peptizer) in varlığıyla reaktif zincir sonları plastikleştiricilerle reaksiyona girer ve nötralize olur. Böylece molekül ağırlığı süratle düşer. Vulkanizasyon esnasında zincirler alışılmış ağsal yapıyı oluştururlar ve vulkanize edilmiş parçanın özellikleri bu tip plastikleştirmeden az etkilenir. Bu işlem genellikle NR, SBR ve NBR için sınırlıdır [53].

4.5.2.2. Fiziksel plastikleştiriciler(yumuşatıcılar)

En çok bilinen tipleri şunlardır.

- Petrol esaslı: Yağlar, mumlar (parafinler), asfaltlar v.s.
- Çam ağaçları: Çam katranı, kalıntılar ve reçineler
- Kömür katranı: Katran yağları, zift ve reçineler
- Tabii katı ve sıvı yağlar (bitkisel yağlar, yağ asitleri v.s.)
- Sentetik organik bileşikler (esterler, likit polimerler, v.s.) Bunların kullanım amacı, fiziksel plastikleştiricilerin reaksiyonunda zincirleri ayrı tutmak ve böylece zincirler arası etkileşimleri azaltmak ve zincirlerin oynaklığını artırmaktır. Bu plastikleştiricilerin seçiminde polarlık, molekül ağırlığı ve kimyasal aktivite gibi faktörler rol oynar [53].

Bunlar kauçuk içinde çok az veya hiç çözünmeyen ve kauçuk molekülleri arasında kaydırıcı görev yapan plastikleştiricilerdir. Karışımın viskozitesini bozmadan, işlenmesini kolaylaştırırlar. Mineral yağlar, parafin, bu gruptan bileşiklerdir. Bunlara fiziksel yumuşatıcılar da denir [1].

4.5.3. Plastikleşme teori

Plastikleştiricilerin etkilerini tanımlayan 4 teori önerilmiştir.

4.5.3.1. Kaydırıcı teori

Bu teoriye göre plastikleştirici maddeler polimer molekülleri arasında kaydırıcı rol oynamaktadır. Polimerlerin esnekliği, plastikleştiricilerin moleküller arasına girerek öne arkaya doğru yaptıkları düzlemsel kayma hareketlerinden dolayı olduğu düşünülmektedir. Bu teori polimer makromoleküllerin çok fazla çapraz bağ mevkilerinden uzakta bulunan zayıf bağlara sahip olduğunu varsaymaktadır [54].

4.5.3.2. Jel teori

Plastikleştiricinin jel teorisi üç boyutlu bir yapıya sahip olan polimer molekül modeliyle başlar. Bu teoride plastikleştiricilerin polimerdeki uzun zincirler boyunca belli yerlere iliştiltikleri düşünülmektedir. Bu teoride jeller birbirine çok yakın olduklarından molekül içinde az miktarda harekete izin vermektedir. Jel bölgeleri Van der Waals güçleri, hidrojen bağları veya kristalin yapının sebebi olabilirler. Jel bölgeleri plastikleştiricilerle etkileşime girebilir böylece polimer zincirinin bitişik jel bölümlerinden ayrılabilirler. Bu teoriye göre plastikleştiriciler polimer zincirinden görünüşte ayrılmış gibi durarak polimer moleküllerine daha fazla hareket kolaylığı sağlamış olurlar [54].

4.5.3.3. Serbest hacim teorisi

Serbest hacim teorisi düşük sıcaklıklardaki elastikiyetle çok ilişkilendirilir. Bu teoriyle her polimere mutlak sıfır noktası ve seçilen sıcaklıklarda ölçülen hacim farkları üzerinden basit açıklamalar getirilebilir. Bir polimere plastikleştiricinin eklenmesi sistemin serbest hacmini artırır. Tıpkı artan sıcaklıkla serbest hacmin artması gibi.

Bu teorinin önemli bir uygulaması dış plastikleşmeye plastikleştirici eklenmiş bir bileşiğin camsı geçiş sıcaklığının düşmesiyle açıklama getirmesidir. Plastikleştiriciler polimerlerle mukayese edilen küçük moleküler boyutlarından dolayı daha büyük bir polimer hareketliliği sağlayan yardımcı maddelerdir. Bu

durumun polimer–plastikleştirici karışımının donma sıcaklığına kadar onların serbert hacimlerinden dolayı olduğu dűřünlmektedir [54].

4.5.3.4. Mekanistik teori

Plastikletiricilerin mekanistik teorisi (çözünme-çözünmeme dengesiyle de alakalıdır) yukarıda tartışılan üç diğer teoriye ilavedir. Bu teori jel teorisine bazı benzerlikler göstermektedir. Temel farkı şudur ki; jel teorisinde plastikleştirici uzun polimer zinciri boyunca bir yere bağlı olarak kalır halbuki mekanistik teori plastikleştiricinin bir yerden başka bir yere hareket edebildiğini ifade etmektedir [54].

4.5.4. Uyumluluk(compatibility)

Karışımda plastikleştirici ve polimer arasında bir uyumluluk söz konusuysa proses süresince iki maddenin homojen karışımları oluşur ve polimerin özelliklerinde iyileşmeler gözlenir.

Pratik bir bakış açısı olarak, arzu edilen etkiyi gerçekteştirmek için uygun plastikleştirici miktarıyla bileşikte plastikleştirici-polimer uyumluluğunun gözlenebilir olması gerekir. Yüksek derecede plastikleştirici uyumluluğuna sürdürmek için genellikle plastikleştirici ve polimer yakın polariteye sahip olması gerekir.

Eskiden plastikleştiriciler orta derecede moleköl ağırlıklı ve düşük uçuculuğa sahip çözücüler olarak tanımlanırlardı. Plastikleştiricilerin polimerle uyumluluğa ulaşmak ve bunu sürdürmek için basit organik çözücü ve çözünenlerin davranışlarını kontrol etme yetenekleri polimerle aynı faktörlere bağlıdır.

Böyle bir etkileşimin termodinamik temeli uyumlu enerji yoğunluğunun karekökü olarak tanımlanan Hildebrand çözünürlük parametresiyle ifade edilir. Plastikleştirici uyumluluğu amorf polimerlerle $\pm 1,5(\text{cal/cc})$ ' den daha fazla değişiklik göstermeyen değerler gerektirir. Çözünürlük parametreleri hem polimerler hem de plastikleştiriciler için Small' un katkı metoduyla pratik şekilde hesaplanabilir. Small

çeşitli atomlar ve gruplar için tek tek bireysel parametreler türetmiştir. Molar çekim sabiti derlemelerine, yaygın olarak Small sabitler olarak bilinirler, pek çok el kitabında yer verilmiştir [54].

4.5.4.1. Elastomerlerin mineral yağlarla uyumluluk indeksi(ECI)

Mineral bazlı yağlarda minarelerle ticari kauçuğun hızlı ve doğru bir metodla uyumluluğunu göstermek için kullanılan referans bileşik standart akrilonitir-butadien kauçuğu olarak adlandırılır. Mineral yağları hareketleri bu standart kauçuğun uyumluluğu açısından değerlendirilebilir elastomerlerin uyumluluk indeksi veya ECI şeklinde. Daha önceki çalışmalar göstermiştir ki, mineral yağların içindeki akrilonitril-butadien değişikliklerinin yüzde hacim eşitliği ile aynı yağın içindeki ticari nitril arasında bir çizgisel ilişki vardır. Bir başka deyişle eğer farklı mineral yağlardaki farklı ticari kauçukların her nitril bileşimi için hacimdeki denge yüzde değişimleri akrilonitril-butadiennin standart elastomere karşı grafiklendirilirse düzgün bir çizgi elde edilebilir. Bu herhangi bir mineral yağ içindeki belli kauçuk değişim hacmi, ilgili bölümlerdeki hacim değişikliklerinin eğer bu yağın uyumluluk indeksi biliniyorsa tahmin edilmesini mümkün kılar [55].

Mineral yağlar: Mineral yağlar, ucuz ve birçok kauçuk türü ile uyum içinde oluşu nedeniyle, en çok kullanılan yumuşatıcı maddelerdir. Bunlar petrol esaslı maddeler olup, aromatik, naftenik, parafinik hidrokarbonların karışımı halindedir. Karışımda bu hidrokarbonların hangisinin oranı en fazla ise, yağ o hidrokarbonun özelliğini taşır. Yağın özellikleri, kullanılan kauçuk cinsi için çok önemlidir. Kauçuk ile uyum içinde olmalıdır. Polar yapıdaki yumuşatıcı, polar yapıdaki bir kauçuk ile polar olmayan yumuşatıcı ise, yine polar olmayan kauçuk ile kullanılmalıdır [1].

Polimerik ester-yüksek performans uygulamaları:

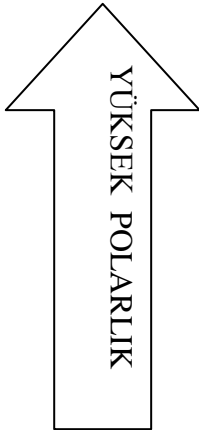
Polimerik esterler birçok yüksek performans elastomer uygulamalarında kullanılırlar bu durum düşük uçuculuk ve çeşitli sıvılara olan ekstraksiyon direncinin kombinasyonunu gerektirir. Kauçuk uygulamaları otomotiv sektöründe uzun dönem uygulama gerektiren mamüllerde kullanılır. Polimerik esterler özellikle uygun yüksek performans elastomerlerin örneğin nitril, klorosülfat polietilen, yüksek

doymuşluktaki nitril, akrilikler vs. kullanılması karışım özelliklerini iyi derecede geliştirir [54].

Kısaca ester plastikleştiricilerin temel fonksiyonu bir polimer veya reçinenin kullanılabilirliğini artırıcı şekle değiştirmektir. Ester plastikleştiriciler elastiyomer proseslerini kolaylaştırırken esnekliği arttırmakta ve nihai ürüne ulaştırmayı daha kolay mümkün kılar. Plastikleştirici elastomer etkileşimi birçok faktör tarafından yönetilir örneğin çözünürlük parametresi, moleküler ağırlık ve kimyasal yapı. Ester plastikleştiricilerinin seçimi maliyet ve performansa bağlıdır. Formülasyon hazırlayan kişiler uyumluluk, proses edinebilirlik, kalıcılık ve çevre faktörlerini göz önüne alarak performans özellikleriyle değer biçerler [54].

Tablo 4.7. Polimer/plastikleştirici polarite tablosu [56].

POLİMER	PLASTİKLEŞTİRİCİ SINIFLARI
NAYLON 6/6	AROMATİK SÜLFONAMİTLER
NAYLON 6	AROMATİK FOSFAT ESTERLERİ
SELÜLÖZ ASETAT	ALKİL FOSFAT ESTERLERİ
NBR (50% ACN)	DİALKİLETER AROMATİK ESTERLER
POLİÜRETAN	POLİMERİK PLASTİKLEŞTİRİCİLER
NBR (40%ACN)	DİALKİLETER DİESTERLER
NİTROSELÜLÖZ	POLİGLİKOL DİESTERLER
EPOKSİ	
POLİKARBONAT	TRİKARBOKSİLİK ESTERLER
AKRİLİK (PMMA)	
POLİVİNİL ASETAT	POLİESTER REÇİNELER
NBR (30% ACN)	
AKRİLİT ELASTOMERLER	AROMATİK DİESTERLER
POLİVİNİL BÜTİRAL	AROMATİK TRİESTERLER
EPIKLOOROHİDRİN	
KLOROSÜLFONAT POLİETİLEN	
POLİVİNİL KLORÜR	ALİFATİK DİESTERLER
SELÜLÖZ ASETAT BÜTİRAT	
POLİSTİREN	EPOKSİTLENMİŞ ESTERLER
POLİKLOROPREN	
NBR (20% ACN)	KLORLANMIŞ



DÜŞÜK POLARLIK ↓		HİDROKARBONLAR
	KLORLU POLİETİLEN	AROMATİK YAĞLAR
	YÜKSEK DOYMUŞLUKTAKİ NİTRİL	
	SBR	NAFTALENİK YAĞLAR
	POLİBÜTADİEN	
	DOĞAL KAUÇUK	ALKİL MONOESTERLER
	HALOJENLENDİRİLMİŞ BUTİL	
	EPDM	PARAFİNİL YAĞLAR
	EPR	
	BUTİL	SİLİKON YAĞLAR
	FLORLANMIŞ POLİMERLER	
	SİLİKON	

Kullandığımız CR, NBR, FY ve EFY' nin polarlık sıralaması aşağıdaki gibidir.

NBR(%33 ACN)>CR EFY>FY

Plastikleştirici kavramını fiziksel özelliklere etkisi itibariyle daha çok yumuşatıcı kavramına denk olarak kullanılır. Esas itibariyle bunları, işlem kolaylaştırıcı yönüyle ele almak gerekmektedir. İşlem kolaylaştırma prosesin çeşitli kademelerinde karşımıza çıkmaktadırlar. Bunlara aşağıdakileri örnekleri verebiliriz.

- a. Yumuşatıcılar, polimer ve dolgu maddelerini ıslatarak, karıştırma sırasında meydana gelen sürtünmeleri azaltır. Böylece mekanik aşınmalar azalmış olur.
- b. Karıştırma sırasında, karışımın viskozitesini düşürerek, karıştırma enerjisini azaltır. Bu şekilde enerji tasarrufu sağlanmış olur.
- c. Dolgu maddelerinin ve kimyasalların karışım içerisinde kolayca dağılımını sağlayarak, homojen karışımlar oluşmasını sağlar.
- d. Karışımın akışkanlığını arttırarak, işlenmesini kolaylaştırır.
- e. Karışımın yapışkanlığını arttırır.
- f. Düşük karıştırma ısıları sağlayarak, ön vulkanizasyon tehlikesini azaltır.
- g. Yüksek oranda dolgu maddeleriyle birlikte kullanıldığında, karışımı maliyetini düşürür.
- h. Karışımın fiziksel özelliklerinde değişiklikler meydana getirir. (sertlik, uzama, elastikiyet ve düşük sıcaklık özellikleri). Karışımdaki plastikleştirici oranı arttıkça; karışımın sertliği azalır yani bir yumuşama etkisi görülmüş olur, viskozite düşer, uzama oranı artar ve kopma ve yırtılma dayanımı azalır.

Yumuşatıcılardan ayrıca plastomerle uyumsa, düşük uçuculuk, vulkanizasyon sistemi ile karımsa yapmama, düşük ayrımsa, yani yağ ve yakıt dayanımı arttırma, kirlilik yapmama ve zehirli olmama özellikleri istenir [1,27].

Hayvansal ve bitkisel yağlar: Yağ asitleri, işlem kolaylaştırıcı olarak kullanılırlar. Bunlar, stearik, oleik ve palmitik asitlerdir. Uzun moleküllü bileşiklerdir. Reçetelerde az miktarda kullanılırsa, vulkanizasyon aktivatörü olarak görev yaparak, reaksiyonu hızlandırır. Fazla miktarda kullanıldıklarında yumuşatma etkisi yaparlar. En çok stearik asit kullanılmaktadır. Stearik asidin iki ayrı fonksiyonu vardır. Uzun, düz zincirli parafinik molekülüleri, kaydırıcı özellik verirler. Moleküldeki asit grupları ise, polar özellik gösterirler ve kimyasal reaksiyon verirler. Bu nedenle stearik asit, hem aktif pigment ıslatıcı ve hem de çinko oksit veya bazik hızlandırıcılar ile reaksiyona girerek aktivatör görevi yapar [1].

Sentetik yumuşatıcılar: Bu gruptaki maddeler, sentetik organik bileşiklerdir. Ftalik asit esterleri, fosforik asit esterleri, klorlu parafin ve tiyoeterler yumuşatıcı olarak kullanılırlar. Bunlardan başka, polimerik reçineler (kumaron reçineleri), petrol reçineleri, fenolik reçineler sayılabilir. Alifatik ve aromatik reçineler aynı zamanda vulkanizasyon öncesi yani çığ yapışmayı arttırırlar [1].

BÖLÜM 5. DENEYDE KULLANILAN YÖNTEM ve CİHAZLAR

Bu çalışmada fındık yağının NBR ve CR kauçukları üzerinde plastikleştirici etkisi incelenmiştir. Bu bölümde ise deneylerde kullanılan yöntem ve analiz teknikleri hakkında bilgi verilmektedir.

5.1. Karışım Hazırlama

Kauçuk hamurlarının hazırlanmasında ilk basamak karıştırma işlemidir.

Karıştırmanın gayesi, kauçuk karışımına ilâve edilen bütün katkı maddelerinin homojen bir kitle haline sokulmasıdır. İlâve edilen bütün bileşenlerin en az değişiklikle kauçuk karışımını oluşturması gerekir. Tozların düzenli dağılımı sağlanmalıdır [57]. Kauçuk hamuru bileşenleri birbirleri içerisinde homojen dağılması için uygun sistemlerle etkili bir karıştırma yapılır. En yaygın kullanılan karıştırıcılar silindir ve banburi tipindeki karıştırıcılardır [6].

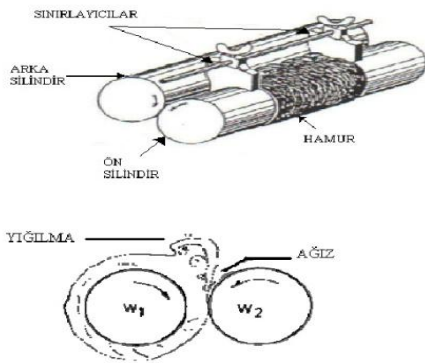
Karıştırma işlemi kauçuk hamurunun hazırlanmasındaki en önemli basamaktır. Nihai üründe istenilen özelliklerin elde edilebilmesi ve diğer proses kademelerinde sorunlar yaşanmaması için girdilerin homojen bir şekilde dağılması son derece önemlidir.

5.1.1. Silindir (açık) karıştırıcılar

Silindir karıştırıcılar, kauçuk sanayinde kullanılan en eski tip karıştırma makineleridir. Silindir karıştırıcılar birbirine doğru dönen, paralel iki silindirden oluşur. Silindirler karıştırma sırasında ayrıca ısıtılırlar ve dönme hızları genelde aynıdır. Silindirler arasındaki aralık, elde edilecek ürün kalınlığına göre ayarlandıktan sonra belli miktarda ham kauçuk iki silindir arasına beslenir. Silindirlerin birkaç

turundan sonra kauçuk, düz bir band şeklinde silindirlerden birisi etrafında toplanır. Kauçuğun hangi silindirde toplanacağı polimer türü ve işlem koşullarına bağlı olmakla birlikte, genelde hızlı dönen veya daha sıcak olan silindir etrafında hamur sarılır [29].

Silindir karıştırıcılar az miktardaki karışımlar için uygun olsa da miktarı fazla olan karışımlar için hem zahmetli hem de çok zaman alan bir işlemdir.



Şekil 5.1. İki silindri hamur karıştırma makinesi [53]

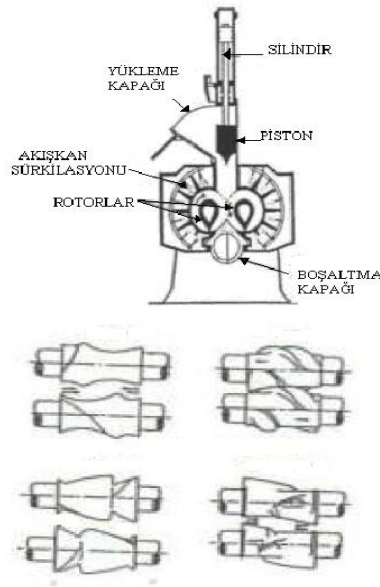


Şekil 5.2. Bir Silindir karıştırıcı

5.1.2. Banburi(Kapalı) karıştırıcıları

Banburi karıştırıcılar, içinde iki rotor bulunan bir haznedenden oluşmaktadır. Piston ile hareket eden ağırlık ile bileşenler hazneye bastırılır. Üstte doldurma, altta da boşaltma kapakları bulunur. Karıştırma işlemi rotorlar arasında sıkıştırma ve gevşeme ile gerçekleşir. Banburi tipi karıştırıcıların yatırım maliyeti silindir karıştırıcılardan yüksektir. Buna karşın karıştırma zamanı düşüktür ve daha fazla malzemeyi etkin bir şekilde karıştırabilirler. Silindir karıştırıcılarda 2-3 saatte hazırlanan hamur, banburi

karıştırıcılarda 10-15 dakika da hazırlanabilir. Yoğun karıştırma nedeni ile kauçuk hamurunun sıcaklığı aşırı yükselir. Isı, başlangıçta polimerin ve katkıların karışmasına yardımcı olması açısından yararlıdır, ancak ileri aşamalarda polimerin bozulmasına yol açar. Bu nedenle banburi karıştırıcılarda karıştırma bölgesinin etrafı soğutma ve ısıtma yapabilecek bir ceketle sarılıdır. Kauçuk hamurunun homojenliği karıştırma zamanı yanında; rotorların dönme hızına, sıcaklığa ve bıçak geometrisine bağlıdır. Karıştırma sıcaklığı ve süresi, hamur kalitesini etkileyen önemli bir faktördür [6].



Şekil 5.3. Banburi karıştırıcı kesiti ve çeşitli rotor tipleri[58]

5.1.3. Hidrolik pres(sıkıştırarak kalıplama)

Sıkıştırarak kalıplama daha çok termoset polimerlerin ve elastomerlerin şekillendirilmesinde kullanılan yöntemdir. Sıkıştırarak kalıpla (basınçla kalıplama,presleme), deforme olabilen bir malzemeyi kalıp içerisinde basınç ve ısı etkisi ile şekillendirme işlemidir. Yöntem ilk kez termoset polimerlerin ve elastomerlerin kalıplanmasında kullanılmıştır. Ve uygulaması bir polimer işleme tekniğidir. Şekil 5.2' de sıkıştırarak kalıplamada kullanılan üstten sıkıştırmalı kalıplama sistemi (pres)gösterilmiştir.Elastomerlerin sıkıştırarak kalıplanmasının ilk aşamasında, önceden ısıtılmış dişi kalıp içerisinde yeterli miktarda reçine konur. Daha sonra erkek kalıp kapatılarak basınç uygulanır. Basınç ve ısı etkisinde yumuşayan karışım, kalıp boşluğunu dolduracak şekilde dağılır ve çapraz bağlanma

tepkimleri sonucu polimer sertleşir. Basınç kaldırıldıktan sonra soğutma yapılır ve kalıp konan polimer miktarı, son ürün için gerekli olandan biraz daha fazla tutulur ve istenilen madde kalıp çıkışı artan kısımlar yanlarından kesilerek elde edilmiş olur [6].



Şekil 5.4. Hidrolik pres

5.2. Kullanılan cihazlar ve özellikleri

5.2.1. Shoremetre

Kauçuk malzemenin sertliği, genel anlamda onun, metal bir çubuk, bilye veya iğnenin batmasına karşı gösterdiği direncin ölçümüdür. Genelde iki çeşit sertlik ölçme cihazı kullanılır: IRHD (International Rubber Hardness) ve durometreler. Bu çalışmada kullanılan tip shore A cinsinden sertlik ölçen durometrelerdir. Durometrelerde batma ucu, bilye değil, küt bir konidir. Özellikleri belli bir yayın sıkışması ile koninin batmasına karşı oluşan direnç ölçülür. Sertliği, cihazın ölçme yüzeyi ile numunenin temasından 3 saniye sonra okumak gerekir [1]. Şekil 5.5' de shoremetre ve tensometre verilmiştir.

5.2.2. Tensometre

Bu cihaz ile vulkanizasyon sonrasında ürünün kopma dayanımı ve kopma anındaki uzaması ölçülür. Preste pişirilmiş numunenin papyon şeklinde kesilmiş parçasının üç farklı yerinden kalınlığı belirlenir. Daha sonra bu parça tensometrenin iki çenesi arasına tutturulur ve örneğe belli bir güç uygulanır. Numune koptuğu zaman tensometre kopma-uzama eğrisini kaydeder ve kopma uzama değerlerini verir.



Şekil 5.5. Tensometre cihazı ve shoremetre [59-6]

Kopma Dayanımı: Kopma anında ölçülen kuvvetin başlangıçtaki kesitine oranıdır (MPa ya da N/mm²).

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

Modül: Belli bir uzama değeri için uygulanan kuvvetin, birim alana düşen miktarıdır (MPa ya da N/mm²).

Gerilme uzama testleri, başta vulkanizasyon hızı ve durumunda etkili olan bileşenler olmak üzere, bileşenlerin hamur üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla uygulanmaktadır. Gerilme uzama testleri imalat şartlarındaki değişikliklere duyarlıdır ve vulkanizasyon hatalarını, kötü dağılımı ve karışımındaki yabancı maddeleri ortaya çıkarabilir. Yine aynı şekilde gerilme uzama testleri, sıcaklık, yağ ve kimyasal ürünlerin etkisini tespit etmek amacıyla uygulanmaktadır. Az oranda bir bozulma bile, gerilme uzama özelliklerinde önemli değişikliklere neden olmaktadır. Burada değişimin değeri daha önemlidir.

Örneğin, bir numunenin kopma dayanımı yağ ile belli bir süre temastan sonra 24 Mpa' dan 14 Mpa' a düşerken, ikinci bir numunenin dayanımı aynı şartlarda 12 Mpa' dan 11 Mpa' ya düşsün. Doğal olarak ikinci numunenin karışımından yapılan parçalar pratikte yağla temas ettiklerinde daha iyi sonuç verecektir [5].

Çekme gerilmesi veya modülü, belli uzama yüzdesi için gerekli gerilme gücüdür. 7 MPa'lık bir germe gücü % 200 uzama veriyorsa numunenin % 200 'de 7 MPa lık öelastik modülü var demektir. Modül hesaplanmasında örneği boyunun belirli katlarına uzatmak için gerekli kuvvet gerilme- zorlama eğrisinden okunur. % 100 modül denildiğinde boyunu iki katına çıkarmak için uygulanan kuvvet, % 300 denilince 4 katına çıkarmak için gerekli kuvvet demektir.

Gerilme testinde modül, kopma kuvveti (tensile), kopmada uzama (elongation), üçü bir arada hesaplandığından MTE testi olarak da adlandırılır.

Çekme testinde çekme hızı arttıkça modül değeri artar. Buna bağlı olarak kopmada uzama değeri düşer. Kopma kuvveti ise azalır veya artar. MTE sonuçları test sıcaklığına ve kauçuk malzemenin camsı geçiş sıcaklığına (T_g) da bağlıdır. Bu sıcaklığa yaklaşıldıkça örnek daha yüksek zorlama kuvveti gösterir.

Gerilme arttıkça zorlama da artmaktadır. Kauçuk malzeme bu noktada metallere ayrılmaktadır. Gerilme kopmaya kadar giderse zorlama da artmaktadır. Şayet doğal kauçukta olduğu gibi kopmaya yakın kristallenme olursa zorlama kuvveti çok yüksek olmaktadır.

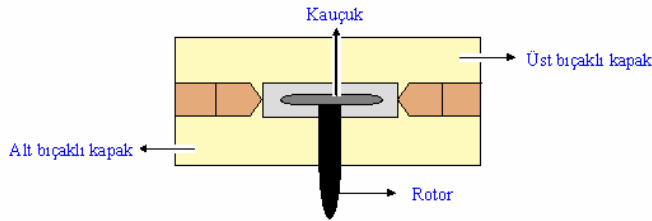
Kauçuk, bir yük uygulandığında hacim değişmesinden daha çok, şekli değişen sıkıştırılmaz bir maddedir. Metallerden farklı olarak, Gerilme-Uzama eğrisi Hooke öKanunu'na uymamaktadır. Yaklaşık %15 oranındaki uzamalar için lineer olan kısımdan Young modülünü hesaplamak mümkündür. Dolayısıyla elastisite modülü, gerilme-birim şekil değiştirme (stress-strain) eğrisinde bir noktanın koordinatıdır. Metalde ise modül, gerilmenin birim uzamaya bölünmesi (young modülü) olup sabittir . Fakat pratikte kauçuk parçalar çok daha büyük şekil değiştirme oranına

maruz kaldığından, Young modülü karakteristik bir büyüklük olarak kullanılmaz [60,61].

5.2.3. Viskozite mooney testi

Melvin Mooney tarafından geliştirilen viskozimetre, laboratuvar kontrol ekipmanı olarak en yaygın kullanılanıdır. Bütün kauçukların bu aletle ölçülen standart değerleri vardır ve şartnamelerine dahil edilir. Bu cihazlar aynı zamanda hamurların kavrulma noktalarını belirlemede de kullanılır.

Viskozite mooney belirli bir sıcaklık ve süre altında kauçuğun sonsuz dönen bir rotora gösterdiği direncin sayısal ifadesidir. Birimi ‘ mooney ’ dir. Belirlenen sıcaklıklara kadar kontrollü olarak ısıtılan silindirik bir kalıbın içine konulan karışım, içinde sabit hızla dönen rotora kauçuk direnç gösterir. Bu direnç ölçülerek kauçuğun viskozitesi belirlenir. Kauçuğun akışkanlığı ne kadar düşükse rotora verdiği direnç de o kadar düşüktür. Akışkanlığı yüksek ise dönüş zordur ve dolayısıyla direnç de yüksektir.



Şekil 5.6. Mooney viskozimetresi hazne görünümü



Şekil 5.7. Viskozite mooney cihazı

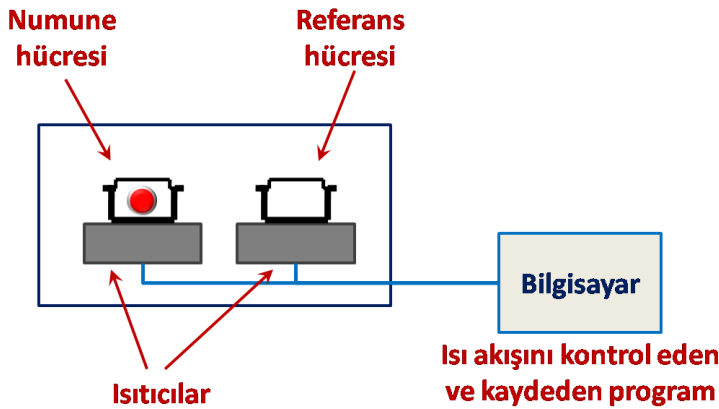
Mooney viskozimetresinde ölçüm yapılırken mutlaka süre ve sıcaklık belirtilir. (1+4) 100 °C değeri genellikle doğal kauçuk için kullanılır. Bu değerin anlamı şudur: 100 °C' alt ve üst çenedeki sıcaklığı gösterir. Üst kapak kapandığı zaman 1 dakika beklenir. 1 dakikada sıcaklık 100 °C' ye çıkar. Yatay şekilde sonsuz döner. Bu dönüş 4 dakika sürer. Bu süre sonunda cihaz bize viskozite mooney değerini verir. Sonuç grafik halinde verilir [6].

5.2.4. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC):

DSC tekniği malzemelerin ısıl analizi için kullanılan termoanalitik bir yöntemdir. Kısaca, polimeri ısıttığımız zaman ne gibi fiziksel değişimlere uğrayacağını gösterir [62].

Genel olarak küçük veya büyük molekül ağırlıklı bütün moleküllerde ısı alış-verişi ile bazı fiziksel değişimler olmaktadır. DSC ile termal karakterizasyon ise, değişimlerin absorblanan veya açığa çıkan ısının, sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülerek tanımlanması temeline dayanmaktadır. Bir polimerik malzemeyi düşük sıcaklıklardan itibaren ısıtmaya başladığımızda, sahip olduğu morfolojiye (kristalin ve amorf özellikler) bağlı olarak değişik geçişler gösterebilmektedir [63].

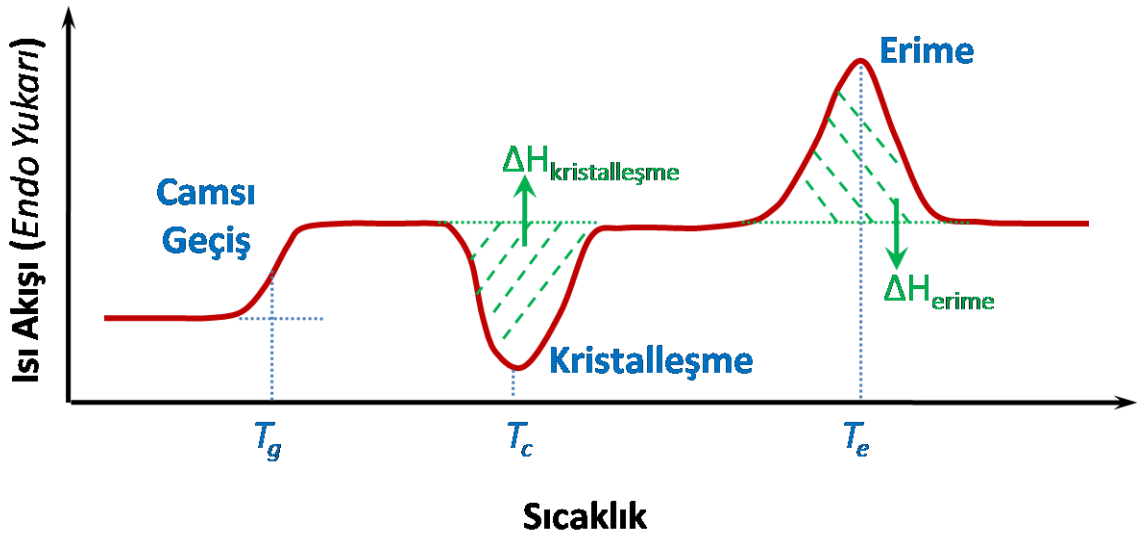
DSC, biri referans diğeri ise numunenin konduğu iki ısıtıcıdan, bu sistemi ısı kaybı olmadan tutan bir hücreden ve ısı akışını kontrol eden bilgisayardan oluşur. DSC yönteminde test edilen numunenin ve referansın sıcaklığını arttırmak için gerekli olan ısı miktarı, sıcaklığın zamana bağlı fonksiyonu olarak ölçülür. Numune ve referans test boyunca aynı sıcaklıkta tutulmaya çalışılarak ve aynı hızda ısıtılarak, numunenin ve referansın üzerindeki ısı akışının hızı ölçülür ve karşılaştırılır. Aradaki fark, malzeme bileşimi, kristallik ve oksidasyon gibi özelliklerin tayininde kullanılır. DSC ölçümü sonunda *Sıcaklık-Isı Akışı* grafiği elde edilir (detaylı olarak Şekil 5.9' da gösterilmektedir) [62].



Şekil 5.8. DSC çalışma prensibi

DSC; özgül ısı kapasitesi, faz (hal) değişimi ısı, faz değişimi sıcaklığı ve tepkime ısı gibi ısı değişimlerinin ölçümünde kullanılır. Bahsedilen bütün ısı geçişleri bir araya topladığımız zaman, polimer numunenin tipik ısınma eğrisi DSC testinde Şekil 5.9' daki gibi olur. Ancak DSC eğrisinin ısı akışı her zaman Şekil 5.9' daki gibi olmayabilir, değişim şartları aşağıda sıralanmıştır:

1. Soğuma sırasında polimer zincirleri oluşturabilecekleri kristal yapıyı tamamen oluşturabiliyorsa, kristalleşme sadece soğutma sırasında görülür. Camsı geçiş sıcaklığını takiben kristalleşme görülmez. Bu tür bir DSC eğrisinde, ısıtma basamağında sadece camsı geçiş ve erime gözlemlenir.
2. Test edilen polimer numune kristal yapıya sahip değilse erime ve kristalleşme görülmez, sadece camsı geçiş görülür.
3. Kristal yapıya sahip olan polimerde erime sıcaklığı ısıtma hızıyla ciddi bir değişiklik göstermez. Ancak soğuma sırasında tatbik edilen soğutma hızına bağlı olarak kristalleşme sıcaklığı daha düşük sıcaklığa itilebilir ya da çok hızlı bir şekilde soğutulan numunede kristalleşme tamamen engellenebilir.
4. Camsı geçiş sıcaklığı ise polimer zincirlerinin hareketliliğine bağlı olduğu için, ısıtma hızının camsı geçiş sıcaklığı üzerinde büyük etkisi vardır. Yavaş ısıtılan bir numunenin camsı geçiş sıcaklığı daha düşük bir sıcaklıkta, hızlı ısıtılan bir numunenin camsı geçiş sıcaklığı ise daha yüksek bir sıcaklıkta gözlemlenir [62].



Şekil 5.9. DSC sıcaklık –ısı akışı grafiği [62]

5.2.4.1. DSC uygulamalarındaki ısıl geçişler

Camlı Geçiş Sıcaklığı (Glass Transition, T_g): Bu geçiş, polimerlere ait karakteristik bir özelliktir. Polimer; T_g altındaki sıcaklıklarda cam gibi sert ve kırılgandır. T_g üzerinde ise esnek, bükülebilir ve zor kırılır bir yapıya geçer.

Tanım olarak polimerlerde segmentel hareketlerin başladığı sıcaklıktır. Başka bir tanım, bir polimerde zincirlerin serbest olarak hareket edebileceği hacmin toplam hacme oranının 1/40 olduğu sıcaklıktır.

Bu bir faz geçişi değildir. Sadece polimer zincirlerinin verilen ısıyı absorblayarak hareketlerini arttırmaya başladıkları bir geçiştir. %100 kristallenmiş bir polimerde T_g sıcaklığı gözlenemez, T_g , amorf yapıya ait bir özelliktir. Bu özellikten yararlanılarak, polimerin kristal yapısı hakkında bilgi edinilir. Ayrıca karakteristik T_g değerleri bize polimer tanımlanmasında ışık tutar [63].

Kristalizasyon piki (Crystallisation peak, T_c): Herhangi bir polimer molekülünün veya küçük moleküller topluluğunun sık istiflenmesinin gözlendiği sıcaklıktır. Kristal yapı amorf yapıya göre daha yüksek yoğunluğa sahiptir. Küçük moleküller için bu erime sıcaklığı ile aynıdır ve sabit sıcaklıkta olur. Polimerlerde ise bir sıcaklık aralığında gözlenir. Erime sıcaklığı ile T_g arasındadır. Termogramda

egzotermik pik olarak gözlenir. Kristalizasyon noktası ve pik alanı ile hesaplanan kristalizasyon enerjisi malzeme tanımlanmasında önemlidir [63].

Erime Piki (Melting Peak, T_m): Erime, kristalin yapıya ait endotermik bir faz geçiştir. Isı absorblanması ile moleküller arasındaki Cohesive Kuvvetler etkisini yitirir ve moleküller birbirlerinin

üzerinden kaymaya başlar. Bu olay küçük moleküllu bileşiklerde sabit sıcaklıklarda gözlenirken, polimerlerde bir sıcaklık aralığında gözlenir. Bunun nedeni ise zincirler arasındaki etkileşimler, dolanmalar ve zincirlerin farklı uzunluklarda olmasıdır. Poli(etilen) için artan sıcaklıkla bağlı hacimdeki artış bir sıcaklık aralığında gözlenmektedir. Erime piki, termogramda endotermik olarak belirlenir. Erime noktası ve pik alanı ile hesaplanan Erime enerjisi malzeme tanımlanmasında önemlidir [63].

Tablo 5.1. DSC testi analizleri aşağıda listelenen özelliklerin ölçümü için kullanılır:

Isıl faz değişiklikleri	Erime, kristalleşme, süblimleşme gibi hal değişimleri tespit edilebilir.
Camsı geçiş sıcaklığı (T_g)	Polimerlerin amorf halde bulunan zincirlerinin camsı halden kauçuğumsu hale geçtiği sıcaklık DSC ile ölçülebilir*.
Faz değişim entalpisi	Numune faz değiştirirken ölçülen ısı akışı miktarıdır. Genellikle Joule/gram birimiyle gösterilir. Erime entalpisi ΔH_e olarak gösterilir.
Kristal erime noktası	Polimer zincirlerinin erimeye başladığı sıcaklık ve erimenin maksimum olduğu sıcaklık değeri ölçülür.
Kristal yapı oranı	Polimer zincirlerinin eridiği sıcaklık aralığında gözlemlenen ısı alışverişi ölçülerek (ΔH_e ya da ΔH_k), test edilen polimerin kristal yapı oranı hesaplanır ve yüzde birimiyle verilir.
Kristalleşme noktası	Polimer zincirlerinin kristal yapı oluşturmaya başladığı ve bu faz değişiminin maksimum olduğu sıcaklık değerleri ölçülür.

Tablo 5.1. Devamı

Polimerizasyon dönüşümü	Özellikle termoset reçinelerin sabit bir sıcaklıkta (<i>izoterm</i>) tutularak tepkimeye sokulması sırasında zaman bağlı olarak polimerizasyon dönüşümü hesaplanabilir.
Oksidatif denge çalışmaları	Hava geçirmez (hermetik) hücrede yapılan bu çalışmalarda, test edilecek numune belli bir sıcaklığa kadar inert ortamda tutulur (genellikle nitrojen gazı altında) ve istenilen sıcaklığa gelince ortama oksijen verilir. Oksidasyonun başlamasıyla birlikte referans hattı (<i>baseline</i>) sapmaya uğrar. Bu analiz ile oksidatif denge çalışmaları yapılır.
Isıl geçiş olayları ve kat hal yapıları	Katı halde bulunan numunenin farklı hallerinin ve morfolojilerin tayini için DSC kullanılır. Örnek olarak, metal tuzlarının farklı sıcaklıklarda aldığı konformasyonların tespiti için DSC kullanılabilir.
Polimer karışımlarının faz durumu ve faz ayrışması	DSC tekniğinin polimer bilimindeki diğer bir önemli kullanım alanı ise iki ya da daha fazla polimerden oluşan polimer karışımlarının faz durumunu tespit etmektir. DSC eğrisindeki T_g değerinin bulunduğu sıcaklığa bakarak polimer karışımının yapısı hakkında bilgi edinilir. Sıcaklığa bağlı tarama kullanılarak hangi sıcaklıkta faz ayrışmasının olduğunu görmek mümkündür.
* T_g değerinin hassas bir şekilde ölçümü için DMA ya da dielektrik spektroskopisi tercih edilir.	

5.2.5. Fourier transform infrared spektrofotometre(FTIR) :

IR numune analizlerinde çok geniş kullanım alanına sahip bir yöntemdir. Bu çalışmada fındık yapındaki epoksi grubunun gözlenmesi amacıyla kullanılmıştır.

Infrared tekniğinde, moleküllerdeki kimyasal bağların titreme, eğilme, bükülme, sallanma vb. tüm hareketleri için gerekli olan enerji Infrared ışınların elektromanyetik enerjisinden absorplanır. Bu absorpsiyonlar sonucu elde edilen IR spektrumları, molekül içindeki fonksiyonel grupları gösterir. Burada ölçülen absorpsiyonlar pikler ile ifade edilir. Infrared spektrumlar genellikle dalga numarası ile tanımlanır. Burada ölçülen absorpsiyonlar, konsantrasyona ve numune kalınlığına doğrudan bağlıdır.

Kimyasal bağlar C-H, C-C gibi aynı miktarda aynı şekilde enerji adsorplamaz.

Pikler yapılarına bağlı olarak kuvvetli, orta ve zayıf , şekillerine bağlı olarak geniş, orta ve dar olarak tanımlanır.

IR spektrumları, piklerin bulunduğu yere, yapılarına ve şekillerine göre irdelenerek numunelerde malzeme cinsi tayin edilir. Pik boyu ve pik alanı ölçülerek standartlar ile karşılaştırmak suretiyle miktar tayini de yapılabilir [63].

BÖLÜM 6. DENEYİN YAPILIŞI, TESTLER VE BULGULAR

6.1. Fındık Yağının Epoksitlenmesi

6.1.1. Kullanılan malzemeler

6.1.1.1. Kimyasal malzemeler

1. Katkısız mısır yağı (Antioksidan vb. maddeler katılmamış mısır yağı)
2. Fındık yağı (Pres çıkışı)
3. Hidrojen peroksit (H_2O_2 , %35' lik)
4. Glasiyel asetik asit (CH_3COOH)
5. Toluen ($C_6H_5 - CH_3$)
6. Anhidrit sodyum sülfat (Na_2SO_4)
7. Amberlite (İyon değiştirici reçine)

6.1.1.2. Diğer malzemeler

1. 3 boyunlu 500 mL' lik cam balon
2. Geri soğutucu
3. Isıtıcı Termometre sensörü
4. Karıştırıcı (magnet)
5. Damlatma hunisi (100 mL' lik armudi huni)
6. Diğer cam malzemeler (beher, erlen, balonjoje vb.)
8. Döner buharlaştırıcı
9. FTIR spektroskopisi

Bu çalışmada kullanılan fındık ve mısır yağı sırasıyla ORDU SANAYİ A.Ş. ve BESLER GIDA VE KİMYA SANAYİ A.Ş.' den temin edilmiştir. Yine sırasıyla

toluen, glasiyel asetik asit, soysum sülfat TEKKİM' den, hidrojen peroksit, MERCK CHEMICALS' dan Amberlite ise ROHM AND HAAS COMPANY' den temin edilmiştir.

6.1.2. Deneyin yapılışı

Bu deneyde fındık yağı (pres çıkışı), peroksit yardımıyla epoksitlenmiştir ve oluşan ürün IR Spektroskopisi yardımıyla incelenmiştir.



Şekil 6.1. Deney düzeneği

3 boyunlu balonda, 100,09 gram fındık yağı, 20 mL glasiyel asetik asit, 45,80 mL toluen ve 25,0319 gram amberlite karıştırıldı. Balonun boyunlarından birine termometre sensörü diğerine ise damlatma hunisi takıldı. Ortada ki boyuna ise geri soğutucu takılarak deney düzeneği tamamlandı. Balon muhteviyatı ısıtıcı yardımıyla ısıtmaya başlandı. Termometre 55°C' yi gösterdiğinde damlatma hunisinde bulunan 70 mL hidrojen peroksit damla damla balona aktarıldı. Magnet yardımıyla karıştırılan balon muhteviyatı, 7 saat boyunca reaksiyona sokuldu. 7. Saatin sonunda ısıtıcı kapatılarak balonun soğuması beklendi. Balonda iki faz oluştuğu gözlemlendi.



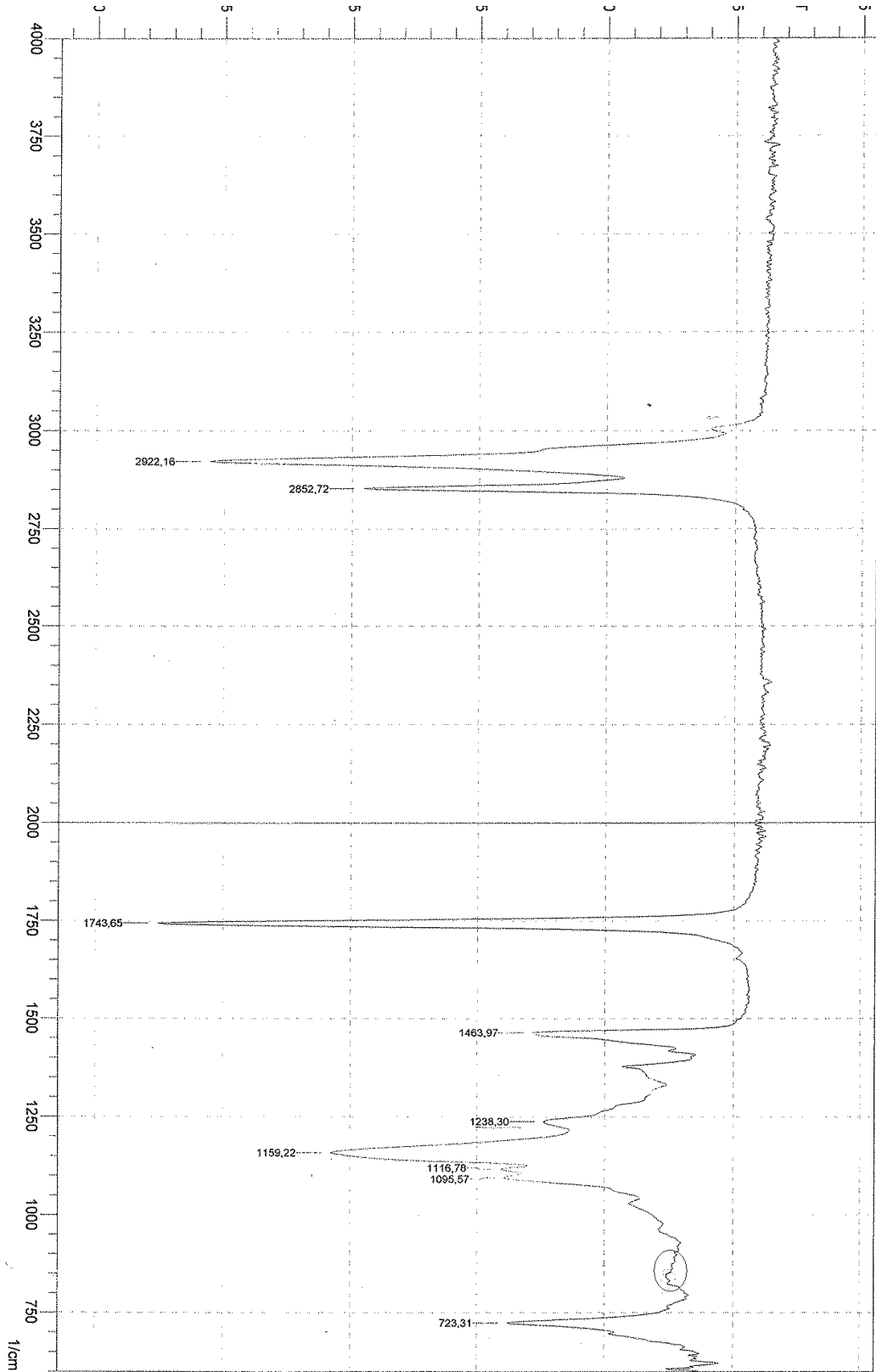
Şekil 6.2. Deney sonunda oluşan fazlar (Üst faz yağ fazı, alt faz sulu faz)

Balon muhteviyatı siyah bant süzgeç kağıdı ile süzülerek amberlite uzaklaştırıldı. Kalan kısımdaki su fazı ise anhidrit sodyum sülfat (Na_2SO_4) ile giderildi. Daha sonra vakumda (80 derece, 0 torr basınçta) toluen uzaklaştırılarak epoksitlenmiş fındık yağı elde edildi [64].

6.1.3. Fındık yağının epoksitlenmesi ve bulgular

Balonda gerçekleşen fındık yağının epoksidasyon reaksiyonu Şekil 4.10' da verilmiştir. Örneğin FTIR analizinde $820\text{--}840\text{ cm}^{-1}$ ' de bulunan pikler, epoksit varlığını gösteren karakteristik piklerdir, bu pikler epoksitlenmiş yağda varken işlem görmemiş-ham yağda bulunmamaktadır [65].

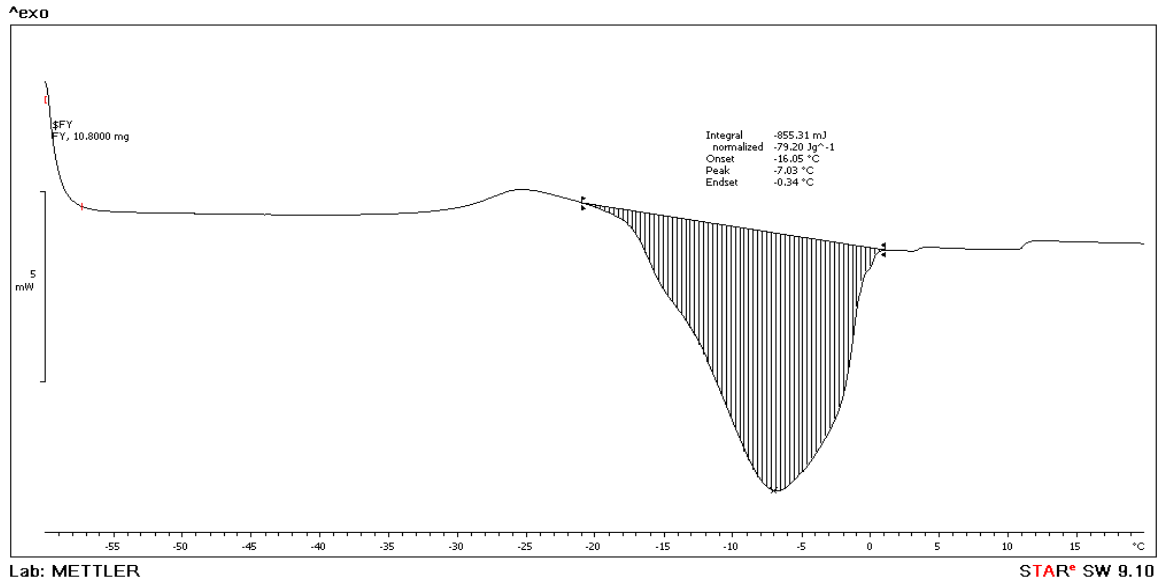
Epoksitlenmiş fındık yağında $2852,72\text{ cm}^{-1}$ de görülen pikler metilen asimetric gerilmesini, $1743,65\text{ cm}^{-1}$ de görülen pikler karbonil gerilmesini, $1463,97\text{ cm}^{-1}$ de görülen pikler CH_2 eğilme titreşimlerini, $1377,17\text{ cm}^{-1}$ de görülen pikler CH_3 simetric eğilme titreşimlerini, $723,31\text{ cm}^{-1}$ de görülen pikler CH_2 salınma titreşimlerini, $1238,30$, $1159,22\text{ cm}^{-1}$ deki pikler ise yağın yapısı olan esterde bulunan C- O grubunun gerilmelerini göstermektedir [65].



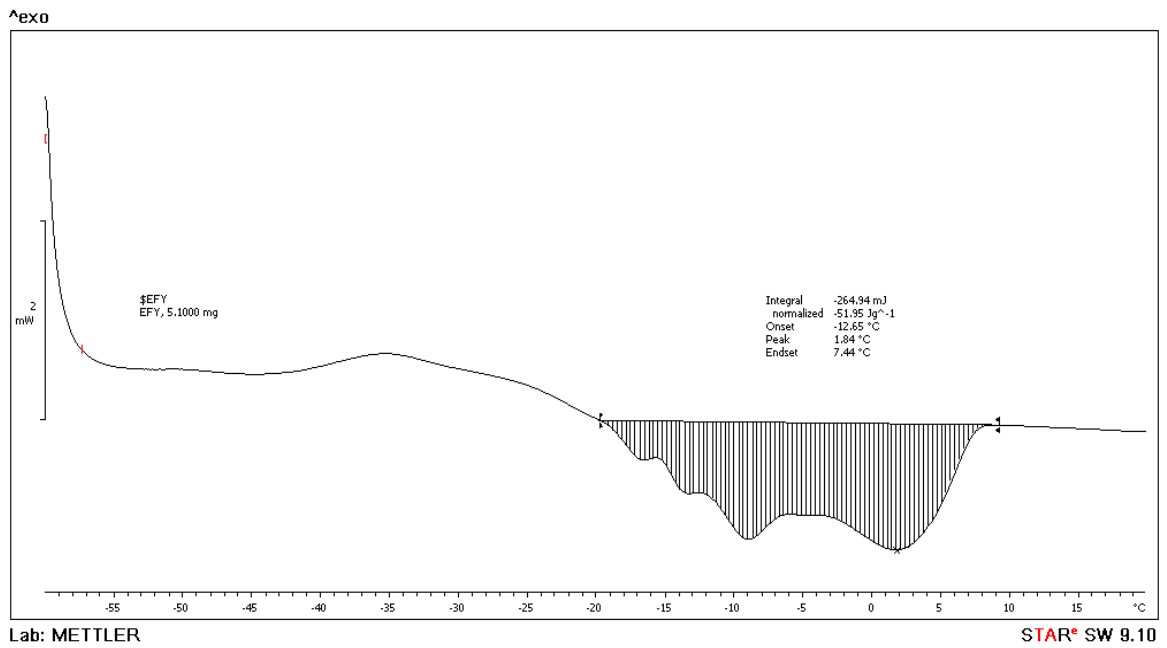
Şekil 6.3. Epoksitlenmiş fındık yağı FTIR spektrumları

6.1.4. Fındık yağının DSC analizi

Şekil 6.4 ve Şekil 6.5’ te sırasıyla fındık yağı(FY) ve epoksitlenmiş fındık yağının(EFY) DSC grafikleri verilmiştir. FY için onset (-16,05), peak (-7,03), endset (-0,34) iken bu değerler EFY için onset (-12,65), peak (1,84), endset (7,44) şeklinde değişim göstermiştir.



Şekil 6.4. Fındık yağı



Şekil 6.5. Epoksitlenmiş fındık yağı

Epoksitlenmiş fındık yağı içinde yer alan yağ asitlerinin Şekil 6.5'te erime piklerinin belirgin şekilde genişlemesi gözlenmektedir, epositli yağda çift bağlar kaybolmaktadır. Bu da epoksi gruplarının polarlık artışından kaynaklanmaktadır. Bu sonuçlar literatür verileri ile uyuşmaktadır [66].

Asit bileşimi olarak soya yağına benzerlikler gösteren fındık yağının çözünürlük parametresi, soya yağının çözünürlük parametresi olan 7,5'a yakındır [67].

Epoksitli yağların çözünürlük parametreleri normal yağlara göre daha fazladır. Sırasıyla CR ve NBR(18-30phr) kauçuklarının çözünürlük parametreleri (8,1-9,4) ve (8,7-9,3)' tür [68-69]. Genel bir kural olarak, dielektirik ve polarlık değerleri yakın olan yağlarda epoksitlendirilmiş yağın dielektrik sabiti daha yüksektir doğal olarak polarlığı da yüksektir [70]. Fındık yağı yağ asidi kompozisyonu olarak en çok zeytin yağına benzediği için dielektrik sabitinin zeytin yağınıninkine(3-252) yakın olduğu literatüre uygunluk göstermektedir. Buna göre fındık yağının epoksitlisinin polaritesi normal yağa göre daha yüksek olduğu literatüre uygundur [71].

6.2. NBR ve CR Kauçuk Hamurlarında Fındık Yağının Plastikleştirici Olarak Kullanımı

6.2.1. Kullanılan malzemeler ve cihazlar

Tablo 6.1. Kimyasal malzemeler

Kimyasal Malzemeler	Tedarikçi
NBR 3350	Pracril M50 (INSA)
CR	Conxess (Bayer)
Plastikleştirici, fındık yağı	Ordu Yağ Sanayii A.Ş.
Karbon siyahı, SRF N 772	Depussa
Karbon siyahı, FEF N 550	Alexandria
Stearik asit	Pt Musim Mass
Çinko oksit	Metal Oksit
Çözünür kükürt	Flexsys
Hızlandırıcı, N-Cyclohexyl-2-benzothiazole Sulfenamide (CBS)	Flexsys
Hızlandırıcı,N,N'-etilen tiyüre (ETU)	Flexsys
Antioksidan, polymerized 1,2-dihydro-2,2,4 trimethyl quinoine (TMQ)	Flexsys
IRM 903,referans yağı	R.E.Carrol, inc.

Tablo 6.2.Kullanılan Cihazlar

Cihazlar	Marka-Tedarikçi
Shore A durometresi (ASTM D 2250)	Braiss
Tensometer 2000	Alpha Technologies
Mooney MV 2000	Alpha Technologies
Banburi (kapalı) karıştırıcı	Midgate, David Bridge, England
Laboratuvar mili	
Press	
Yoğunluk ölçer	Mettler Toledo AB204-S
DSC	Mettler Toledo DSC1 200w

6.2.2. Deneyin amacı

NBR ve CR kauçuk hamurlarında plastikleştirici olarak kullanılan fındık yağının bu elastomerlerin mekanik özelliklerine etkilerinin incelenmesidir. Bu çalışmada NBR ve CR esaslı numuneler kullanılarak yapılan uygulamalarda elastomer malzemelere eklenen yağ oranlarının değiştirilmesi ile bir dizi karışım elde edilmiştir. Yağ olarak hem fındık yağı (pres çıkışı) hem de epoksitlenmiş fındık yağı kullanılmıştır. Elde edilen bu karışımların sertlik, kopma dayanımı, kopmada uzama, viskozite, yağ direnci ve camsı geçiş sıcaklıkları incelenmiştir.

Formülasyonlar, referansta verilen kitaptaki bilgiler kullanılarak Yrd. Doç. Dr. K. Karadeniz ile birlikte tasarlanmıştır [72].

6.2.3. Kauçuk hamurlarının karışım aşaması

Bu aşamada hem NBR hem CR kauçuk hamurlarının Ek-A' daki formülasyonlara göre plastikleştirici olarak kullanılan fındık yağının farklı miktarlarıyla bir dizi test amaçlı lastik örneği hazırlanmıştır.

Uygulamanın birinci aşamasında NBR kauçuk hamurunda ilk dört karışımın hazırlanması için fındık yağı kullanılmıştır. Daha sonraki ikinci aşamada ise fındık yağının epositlendirilmiş hali ile aynı formüllerle karışımların hazırlanması tekrarlanmıştır.

Kauçuk hamuru karışımları laboratuvar banburisinde hazırlanıp ilaçlamaları laboratuvar milinde yapılmıştır. NBR kauçuk hamurunun milde band haline getirilmesinden sonra pişmemiş hamur buharla ısıtılan bir hidrolik preste basınç altında 105-115°C’ de 35 dakika pişirilmiştir. Test yapılacak numuneler papyon şeklinde kesilip hazırlanmıştır.

CR kauçuk hamuru hazırlama aşamaları da aynı şekilde olup burada ilk altı karışım fındık yağı sonraki beş karışım epoksitlenmiş fındık yağı kullanılarak hazırlanmıştır.

6.2.4. Kauçuk hamurlarına uygulanan testler

Shore A sertlik ölçümleri Shore A dürometre kullanılarak ASTM D2240 (2005) e göre yapılmıştır. Kopma, uzama ve elastik modül testleri ASTM D412 (2006) ye göre Alpha 2000 tensometre kullanılarak ölçülmüştür. Diferansiyel taramalı kalorimetre kullanılarak camsı geçiş sıcaklıkları (Tg) ler ölçülmüştür. Yağa dayanım testleri için ASTM D 471- 06 test yöntemi uygulanmıştır. Hacim değişimlerini ölçmek için IRM 903 referans yağa ve yoğunluk kitli hassas analitik terazi kullanılmıştır [73].

6.2.4.1. NBR kauçuk hamuru testleri

NBR formülasyonlarındaki shore A sertliği, kopma mukavemeti, kopmada uzama, % 50 ve % 100 elastik modül değerleri gibi fiziksel özelliklerindeki değişimler Tablo 6.3’ de özetlenmiştir. Bu tablonun grafikleştirilmiş şekilleri Ek-B’ de verilmiştir.

Tablo 6.3. NBR formülasyonlarının fiziksel özellikleri

Formülasyon	phr	Sertlik (Shore A)	Kopma dayanımı (MPa)	Kopmada uzama (%)	Elastik modül 50 %	Elastik modül 100 %
1 FY	0	76	17,17	212,30	3,02	6,45
2 FY	5	70	12,56	246,40	2,18	4,14
3 FY	10	67	9,72	236,30	2,02	3,62
4 FY	15	64	7,21	296,40	1,85	2,92
2 EFY	5	72	19,31	339,10	2,40	4,89
3 EFY	10	69	17,78	357,40	2,29	4,42
4 EFY	15	60	9,17	314,40	1,44	2,39

CR kauçuk hamurlarının kopma dayanımları genellikle NBR kauçuktan daha yüksektir. Yağsız karışımın sonucu da bunu doğrulamaktadır.

Fındık yağının plastikleştirici olarak kullanıldığı 1FY- 4FY arası formülasyonlarda uzama değerleri artan plastikleştirici oranıyla birlikte hafifçe artarken, kopma ve sertlik değerleri de hafifçe azalmaktadır. Ayrıca 1FY- 4FY arasındaki formülasyonların elastik modülleri beklenildiği gibi artan plastikleştirici oranıyla birlikte azalma göstermiştir. Epoksitli fındık yağının plastikleştirici olarak kullanıldığı 2EFY- 4EFY arası formülasyonlarda da benzer bulgular elde edilmiştir.

Burada epoksit gruplarının karbon yüzeyindeki polar gruplarla etkileşime girerek bir nevi çapraz bağlanma olayına karıştığı, çapraz bağ yoğunluğunu arttırdığı görülmektedir. Bunun doğal sonucu olarak da kopma değerlerinde bir yükselme görülmektedir. Kabul edilebilir mekanik değerler göz önüne alındığında her iki yağda da 15phr' a kadar plastikleştirici olarak kullanım söz konusudur.

6.2.4.2. CR kauçuk hamuru mekanik testleri

CR formülasyonlarındaki shore A sertliği, kopma mukavemeti, kopmada uzama, % 50 - % 100 elastik modül ve viskozite değerleri Tablo 6.4’ de verilmiştir. Bu tablonun grafikleştirilmiş şekilleri Ek-B’ de verilmiştir.

Tablodan da görüldüğü gibi CR kauçuk hamuru formülasyonlarında plastikleştirici olarak kullanılan hem fındık yağı hem de epoksitli fındık yağının farklı oranlardaki karışımları için uzama değeri artan plastikleştirici oranıyla birlikte artmış olup sertlik, kopma dayanımı ve elastik modül değerleri giderek azalma göstermiştir.

Tablo 6.4. CR formülasyonlarının fiziksel özellikleri

Formülasyon	phr	Sertlik (Shore A)	Kopma dayanımı (MPa)	Kopmada uzama (%)	Elastik modül 50 %	Elastik modül 100 %	Viskozite
1 FY	0	75	17,542	168,20	3,84	8,72	72,3
2 FY	10	65	14,78	261,4	1,674	3,32	66,2
3 FY	20	60	14,053	267,2	1,646	3,12	45,7
4 FY	30	50	12,382	262,0	1,257	2,51	25,2
5 FY	40	45	14,657	345,9	0,946	1,84	10,14
6 FY	50	37	13,693	379,7	0,831	1,58	4,52
2 EFY	10	62	13,326	272,1	1,580	3,16	64,5
3 EFY	20	57	14,047	310,8	1,458	2,8	44,4
4 EFY	30	51	8,425	312,9	1,018	1,90	37,4
5 EFY	40	40	7,771	341,2	0,734	1,35	22,4
6 EFY	50	35	5,043	331,8	0,521	0,91	15,8

CR kauçuk hamuru formülasyonlarında viskozite değeri plastikleştirici olarak fındık yağının eklendiği 2FY ile 6FY değerleri arasında hiç plastikleştirici kullanılmayan 1FY formülasyonuna göre beklenildiği gibi azalmıştır. Aynı şekilde plastikleştirici olarak epoksitli yağın kullanılmış olduğu 2EFY- 6EFY arasındaki karışım hamurlarında viskozite giderek düşmüştür.

CR kauçuk hamurlarında kabul edilebilir mekanik değerler göz önüne alındığında fındık yağının 50phr’ a kadar, epoksitli fındık yağının ise 30phr’ a kadar plastikleştirici olarak kullanımı söz konusudur.

6.2.4.3. NBR kauçuk hamuru Tg ve yağ direnci testleri

NBR kauçuk hamuru Tg testleri, DSC cihazında (-60°C ile +20°C) arasında dakikada 5°C düşme hızıyla ölçülerek gerçekleştirilmiştir.

Aşağıdaki formülasyonlarda artan plastikleştirici oranlarıyla birlikte karışımların camsı geçiş sıcaklıklarında hafifçe bir azalma gözlenmiştir. Tg değerleri (-23,37 ile -25,74) arasında değişmektedir. Tg’de normal yağda fark edilebilir bir düşüş yoktur ancak 15phr’ da epoksitli yağ karışımlarında 2°C’ lik bir düşüş gözlenmiştir.

Buradaki Tg değerleri de polarlıkla açıklanabilir. Normal yağın polarlığı ile NBR kauçuğun polarlığı arasında oldukça büyük bir fark vardır. Yani kauçuk-plastikleştirici uyumu oldukça düşüktür. Bu uyumun yüksekliğinin Tg değerinin düşmesini olumlu etkilediği bilinmektedir [70]. Epoksitlenmiş yağın polaritesi ham yağdan biraz daha fazla olduğundan Tg deki düşme biraz daha belirgin hale gelmektedir.

Tablo 6.5.NBR kauçuk hamuru formülasyonlarının Tg ve yağ direnci performansları

Formülasyon	phr	Onset (°C)	Midpoint-Tg (°C)	% hacim değişimi
1 FY	0	-24,16	-24,66	9,78
2 FY	5	-22,00	-23,37	13,91
3 FY	10	-22,78	-21,33	13,24
4 FY	15	-23,86	-25,07	17,20
2 EFY	5	-23,46	-25,16	11,45
3 EFY	10	-22,69	-23,42	12,78
4 EFY	15	-25,71	-25,74	13,79

Yağ direnci testlerinde referans yağı olarak kullanılan IRM 903 standart yağının anilin noktası 70’ dir ve bu da polarlığın en yüksek olduğu yağ anlamına gelmektedir. Test yağı, hamur yapısına işleyerek kauçukla etkileşime girerken pişmiş

hamurdaki plastikleştirici, test yağı fazına geçmektedir. Epoksitlenmiş yağın polarlığı ham yağdan daha fazla olduğundan polaritesi düşük olan referans yağına geçmesi daha az, dolayısıyla hacim değişimi de daha az olmaktadır.

Yağ direnci performanslarına bakıldığında artan plastikleştirici oranlarıyla birlikte yağa olan direnç de azalmaktadır. En iyi performansı yani en az hacim değişimini 2 EFY formülasyonu göstermiştir. Hacim değişimi hesabı 6.1'de verilmiştir.

m_1 ve m_2 yağda beklemeden önceki değerler m_3 ve m_4 ise kauçuk hamuru karışımlarının referans yağda altı gün bekletilmesinden sonra alınan değerlerdir.

m_1 : havada tartım değeri

m_2 : suda tartım değeri

m_3 : yağdan sonra havada tartım değeri

m_4 : yağdan sonraki suda tartım değeri

$$\% \Delta \square = \frac{(m_3 - m_4) - (m_1 - m_2)}{(m_1 - m_2)} \times 100$$

(6.1.)

6.2.4.4. CR kauçuk hamuru Tg ve yağ direnci testleri

CR kauçuk hamuru Tg testleri, DSC cihazında(-80°C ile 0°C) arasında dakikada 5°C düşüş hızıyla ölçülmüştür.

CR kauçuk hamuru formülasyonlarında artan plastikleştirici oranıyla birlikte hem fındık yağı karışımlarında hem de epoksitli fındık yağı ile hazırlanan karışımlarda camsı geçiş sıcaklığı(Tg) dikkat çekici şekilde düşmektedir.

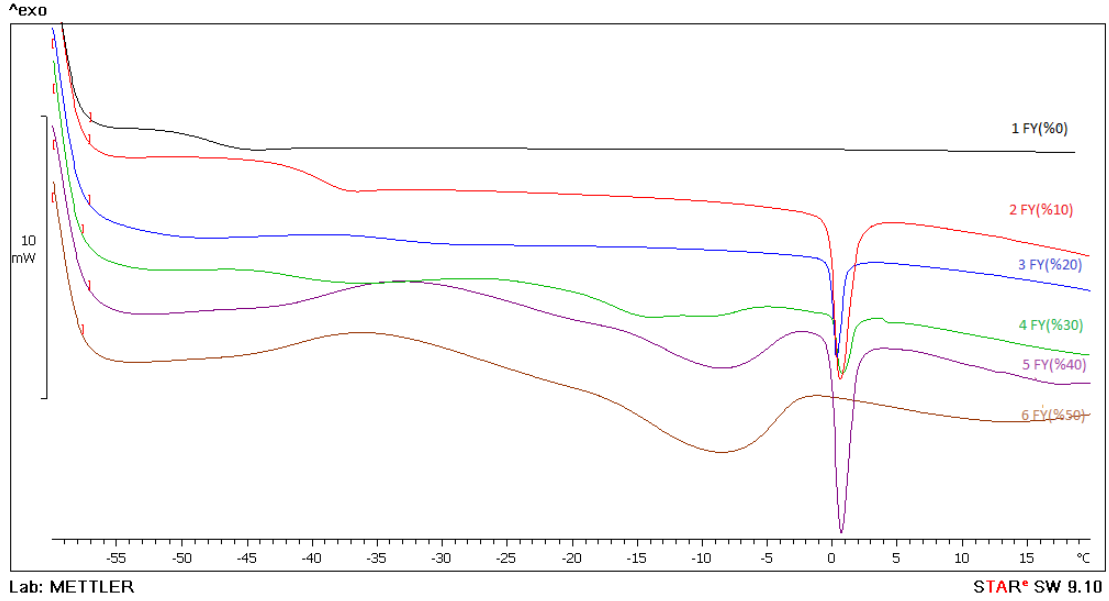
2 FY- 6FY arasındaki karışımlarda artan plastikleştirici oranıyla birlikte Tg değerleri (-42,94'den -64,61'e) belirgin şekilde düşmüştür. 2EFY- 6EFY arasındaki karışımlarda da Tg (-47,60'dan -60,63'e) belirgin düşüş göstermiştir.

Tablo 6.6. CR kauçuk hamuru formülasyonlarının Tg ve yağ direnci performansları

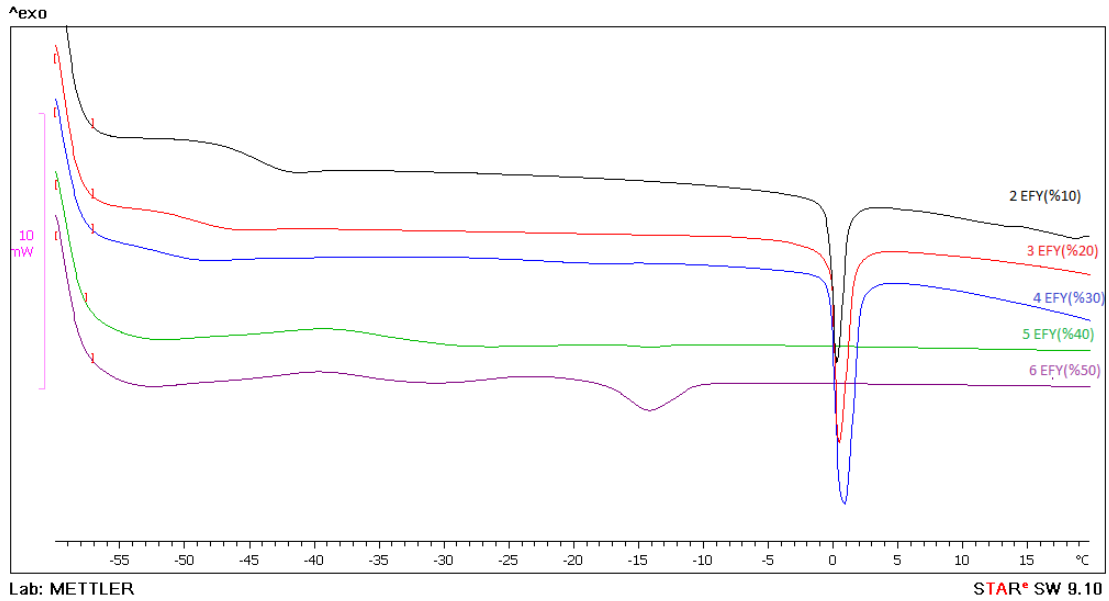
Formülasyon	phr	Onset (°C)	Midpoint-Tg (°C)	% hacim değişimi
1 FY	0	-50,61	-50,24	69,09
2 FY	10	-42,55	-42,94	60,60
3 FY	20	-37,60	-36,16	51,95
4 FY	30	-44,87	-43,43	50,13
5 FY	40	-64,86	-62,46	46,21
6 FY	50	-66,88	-64,61	45,64
2 EFY	10	-47,39	-47,60	90,01
3 EFY	20	-50,90	-50,46	63,63
4 EFY	30	-52,79	-49,02	60,33
5 EFY	40	-60,11	-59,52	65,28
6 EFY	50	-61,43	-60,63	60,52

CR kauçukta 40 ve 50phr'larda ham yağlı karışımlarda 15°C' ye yakın Tg düşüşleri elde edilmiştir. Epoksitli yağ karışımlarında da 40 ve 50phr' larda 10°C' lik düşmeler gözlenmiştir.

CR kauçuk hamuru karışımlarında ham yağlı durumda kauçuktaki çift bağların polimerdeki Cl grupları ile etkileşimi sonucu plastikleştirici etki biraz azalmakta bu da Tg sonuçlarında kendini göstermektedir. Epoksitlenmiş yağda ise bu etki çift bağların ortadan kalkması sonucu bariz bir Tg düşmesi Şekil 6.6' da ve Şekil 6.7' de görülmektedir.



Şekil 6.6. Plastikleştirici olarak fındık yağının farklı oranlarının kullanıldığı karşılaştırmalı Tg değerleri



Şekil 6.7. Epoksitli fındık yağının plastikleştirici olarak kullanılması

CR kauçuğun polaritesi NBR kauçuktan daha düşük olduğundan hacim değişimi tersine işlemektedir. Hacimce değişim çok büyük olduğu gibi plastikleştirici etkisiyle NBR dakinin tersine azalmaktadır. CR kauçuğun polarlığı referans yağinkine daha yakın olduğu için şişme daha fazla olmaktadır.

Ham yağın polarlığı referans yağinkinden oldukça düşük olduğundan bunun yağ fazına çekmesi daha az olmuştur. Dolayısıyla hacimce şişme oranı da daha az gözlenmiştir.

Epoksitlenmiş yağda ise bu yağın polarlığı ham yağdan büyük olduğundan referans yağ fazına geçme biraz daha fazla olmakta, dolayısıyla şişme biraz daha fazla olmaktadır.

BÖLÜM 7. SONUÇ

Bu çalışmada fındık yağının ve onun epoksitli halinin NBR ve CR tipi kauçuk hamuru karışımlarında doğal bir plastikleştirici olarak kullanımı incelenmiştir. Plastikleştirici olarak fındık yağının her iki tipinin de yapılan mekanik ve DSC testleri yardımıyla kabul edilebilir değerlerine ulaşılmıştır.

Sonuç olarak fındık yağı kullanılarak NBR kauçuk ile yağa dayanımı kabul edilebilir düzeyde ve düşük sıcaklık dayanım performansı oldukça iyi karışımlar elde edilebileceği gösterilmiştir.

CR kauçuk ile ise apolar sıvılara dayanım gerektirmeyen yerlerde düşük sıcaklık performansı son derece yüksek bir karışım elde edilebileceği görülmüştür.

Bu karışımların en önemli özellikleri ise çevrede kolaylıkla yok olabilen bitkisel kökenli bir yağın plastikleştirici olarak kullanılmasıdır.

KAYNAKLAR

- [1] SAVRAN, HÖ., Elastomer Teknolojisi 1, Kauçuk Derneği Yayınları, İstanbul, 2001., s. 19-73
- [2] <http://www.goodyear.com.tr/turkish/pages/tarihce.html>, Mayıs 2011
- [3] VAHAPOĞLU, V. , Kauçuk türü malzemeler II. sentetik kauçuk, KSU. Journal of science and engineering 9(1), 2006 , s. 45,46,48
- [4] BAŞBUDAK, SM., Isıyla oluşan plastikler ‘termosetler’, Plastik ve ambalaj teknolojisi dergisi, s. 66, Mart 1997
- [5] SMITH, LP., The language of rubber, Butterworth Heinemann, London, 1993
- [6] SAÇAK, M., Polimer teknolojisi, Gazi kitapevi, Ankara, Ağustos 2005
- [7] VAHAPOĞLU, V., Kauçuk türü malzemelerin enelastik özelliklerinin deneysel olarak incelenmesi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Trabzon, 2006
- [8] <http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=385>, Mayıs 2011
- [9] Mc Kenna, GB., Waldron Jr., W.K., Horkay, F., Elastomer Seal Compatibility, Evaluation of Alternative In-Flight Fire Suppressants for Full-Scale Testing in Simulated Aircraft Engine Nacelles and Dry Bays. Section 8., 1994., s. 729-763
- [10] SAVRAN, HÖ., Elastomer teknolojisi 2, Kauçuk derneği yayınları, İstanbul, 2002., s.93- 116, 131- 154
- [11] RAMESAN, MT., ALEX, R., Kaut. Gummi. Kunstst. 10 , 2000, s. 596
- [12] KOHJIYA, S., TOSAKA, M., FURUTANI, M., IKEDA, Y., TOKI, S., HSIAO, BS., Role of stearic acid in the strain-induced crystallization of crosslinked natural rubber synthetic cis-1,4-polyisoprene, Polymer vol. 48, 2007, s. 3801-3808

- [13] SIRQUEIRA, AS., SOARES, BG., The effect of mercapto- and thioacetate-modified EPDM on the curing parameters and mechanical properties of natural rubber/EPDM blens, *European Polymer Journal* vol. 39, 2003, s. 2283-2290
- [14] SAE-OUI, P., SIRISINHA, C., THEPSUWAN, U., THAPTHONG, P., Influence of accelerator type on properties of NR7EPDM blends, *Polymer Testing*
- [15] LEHRLE, RS., WILLIS, SL., Modification of natural rubber: a study to assess the effect of vinyl acetate on the efficiency of grafting methyl methacrylate on rubber in latex form, in the presence of azo-bis-isobutyronitrile, *Polymer* vol. 38, No. 24, ss. 5937-5946, 1997
- [16] LINDLEY, PB., Some engineering applications of natural rubber, *plastics and Rubber*, vol. 2, No.1, 1977
- [17] <http://www.okks.com.tr>, Mayıs, 2011
- [18] <http://www.kaucuk.org>, Mayıs, 2011
- [19] TAŞDEM, RM., Nitril kauçuk (NBR), *Plastik ve ambalaj teknolojisi dergisi*, s. 54-59, Ocak 1992
- [20] Kauffman, GB., Seymour, RB., *Elastomers II.Synthetic Rubber*.*Journal of Chemical Education*, vol. 68 (3), s.217-220, 1991
- [21] Anonim, *Encyclopedia of science and technology*, vol. 11, Mc-Graw Hill, New York, s. 634-647, 1961
- [22] *Kauçuk eşya imalatı genel akış diyagramı*, DPT, 2005a
- [23] LOYD, DG., *Rubber chemicals as a means of making polymers work*, *Plastics and Rubber*, vol. 1 No.4, 1976
- [24] SEMAAN, M., QUARLES, CA., NIKIEL, L., Carbon black and silica as reinforcers of rubber polymers: Doppler broadening spectroscopy results, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 75, Issue 2, 2002, s. 259-266
- [25] Metais, J., *Notions Sur Les Caoutchoucs*, Modyn Yayınları, Nantes, 1998.
- [26] Brydson, J.A., *Rubbers materials and their compounds*, Elsevier Applied Science, London, 1988
- [27] *Encyclopedia in polymer science and technology*, vol. 14. New York: Interscience, 1970. s. 29
- [28] FREDRIC, RE., *Science and technology of rubber*. New York: Academic Press 1978. s. 292

- [29] Curchod, J., Synthese, proprietes et technologie des elastomers, IFOCA yayınları, Paris, 1984
- [30] DANIEL, L.,HERTZ, JR., Theory & practice of vulcanization, Elestomerics, 1984
- [31] CORAN, A.Y., ‘Vulcanization’ Internal Technical Review, Monsanto Chemical Company, 1988
- [32] <http://www.thefreelibrary.com/Vulcanization+of+elastomers.-a014459623>, Mayıs, 2011
- [33] SHAW, D., ‘People who made it possible’, European Rubber Journal, 25, June 1989
- [34] <http://www.teknointel.com/makaleler/vulkanizasyon.html>, Mayıs, 2011
- [35] NAS, S., GÖKALP, HY., ÜNSAL, M., Bitsel yağ teknolojisi, Mühendislik Fakültesi yayınları, yayın no:005, s. 2-22. Denizli, 2001
- [36] YAŞLAK, S., Oganik sınai kimya, ,Dahi yayın evi, s. 313-324, 1. Baskı, mayıs 2008
- [37] SARIYAR, L., ‘ Bazı küflerin fındıkla lipolitik aktivitesinin incelenmesi ’, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 1-8, İstanbul, Türkiye, 1998
- [38] [tr.wikipedia.org/wiki/Yağ asidi](http://tr.wikipedia.org/wiki/Yağ_asidi), Mayıs, 2011
- [39] KAYAHAN, M., Modifiye yağlar ve üretim teknolojisi, ODTÜ geliştirme vakfi yayıncılık ve iletişim a.ş., METU pres, 1. Baskı, s. 2-10, Ankara, 2002
- [40] DEMİRAL, İ., ŞENSÖZ, S., “Fındık küspesinin sabit yatak reaktöründe pirolizi”, IV. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, s. 871-875, 2002.
- [41] BAŞ, F., ÖMEROĞLU, S., TÜRÜDÜ, S., AKTAŞ, S. Önemli Türk fındık çeşitlerinin bileşim özelliklerinin saptanması. Gıda. 11(4) , s. 195–201, 1986.
- [42] ÇETİNTAŞ, G., Fındık yağı işleme aşamalarında kalite kriterlerinde ve aflatoksin konsantrasyonunda olan değişimler, Yüksek Lisans Tezi,Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Isparta, s. 6-14-15, 2005.
- [43] Benitez-Sánchez, PL., León-Camacho, M., Aparicio, R. 2003. A comprehensive study of hazelnut oil composition with comparisons to other vegetable oils, particularly olive oil. Eur. Food Res. Technol. 218: s.19
- [44] Anonim, Türk Standartları Enstitüsü, Rafine fındık yağı-yemeklik, TS6581, 1989

- [45] FESSENDEN, JR., FESSENDEN, SJ., LOGUE, MW., Organic Chemistry, Çeviri editörü Tahsin UYAR, Güneş kitabevi Ltd. Şti., Ankara, 2001, 1. Baskı, s. 245
- [46] KURBANLI, S., ŞEN, N., ERTUL, Ş., Epoksit bileşikleri ve teknolojisi, Selçuk üniversitesi yaşatma geliştirme vakfı., s. 120-124, Konya, 2001
- [47] <http://en.wikipedia.org/wiki/epoxide>, Mayıs 2011.
- [48] ADHVARYU, A., ERHAN, SZ., Epoxidized soybean oil as a potential source of high-temperature lubricants, industrial crops and product, 2002, vol. 15(3), s. 248.
- [49] SHARMA, BK., ADHVARYU, A., LIU, Z., ERHAN, SZ., Chemical modification of vegetable oil for lubricant applications, journal of the american oil chemists society, 2006, vol. 83 (2), s. 30.
- [50] ASTM D883, ‘ Plastics Nomenclature ’ , American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA.
- [51] Darby, JR., N. W. Touchette, and J. K. Sears, □Benefits and problems of external modifiers for thermoplastic polymers, 1. Plasticizers and Related Materials, □ SHE VIPAG Newsletter,4(4), 39-50., June 1968
- [52] Nakomura, K., ‘ Dynamic mechanical properties of plasticized poly(vinyl chloride),’ J. Polym. Sci. 13, s. 137-149 (1975)
- [53] Kauçuk Ürünleri Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Devlet Planlama Teşkilatı, 2001a
- [54] Hallstar Technical Publication, The Function and Selection of Ester Plasticizers
- [55] http://www.recarroll.com/cw3/Assets/product_files/IRM%20903.pdfASTM, Mayıs, 2011
- [56] Polymer/ Plasticizer Polarity Chart (brochure), the C. P. Hall Company, 311 S. Wacker, Chicago, IL 60606
- [57] Erkan, E., ‘ Kauçuk esaslı yalıtım malzemeleri imalatı sanayi profili ’ , T.C.Sanayi ve Ticaret Bakanlığı Sanayi Araştırma ve Geliştirme Genel Müdürlüğü, Ankara, 2003
- [58] SAVRAN, H., Kauçuklar derneği seminer notları, Haziran 1990, İstanbul
- [59] <http://en.wikipedia.org/wiki/Tensometer>, Mayıs, 2011
- [60] Anonim, Kauçuğun lisanı, Plastik Ve Ambalaj Teknolojisi Dergisi, Sayı: 3, s. 5, Ocak 1992

- [61] KARATAS, A., Elastomer Malzemelerin Statik ve Dinamik Özellikleri, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 2001
- [62] <http://www.polimernedir.com/?s=DSC&x=0&y=0>, Mayıs 2011
- [63] SIRIMOĞLU, N., TALAY, A., ÖZİŞ, A., Dr.İŞLER, R., Plastik ambalaj malzemeleri için uygulanan kalite kontrol testleri, Petkim Petrokimya Holding A.Ş. Aliğa, s. 5-6
- [64] PARK, SJ., JIN, FL., LEE, JR., Synthesis and thermal properties of epoxidized vegetable oil, macromoleküler rapid communications, 2004, vol. 25, s. 725.
- [65] SHARMA, BK., ADHVARYU, A., LIU, Z., ERHAN, SZ., One-pot synthesis of chemically modified vegetable oils, journal of agricultural and food chemistry, 2008, vol. 56, s. 3051-3053.
- [66] YANG, L., DAİ, H., Yİ, A., LİN, B., Lİ, G., Structure and properties of partially epoksidized soybean oil, journal of thermal analysis and calorimetry, 2008, vol. 93, s. 878
- [67] KİNG, J W., Determination of the solubility parameter of soybean oil by inverse gas chromatography, National center for agricultural utorialization research, Lebensm,-Wiss. u. Technol. vol. 28, (U.S.A.)1995,s.194
- [68] FOREST, M. J., Rubber analysis: polymers, compounds and products, s.55
- [69] GROSMAN, RF., The mixing of rubber, s.137
- [70] WYPYCH, G., Handbok of plasticizers, Editor, ChemTec Publishing, Toronto-New York, 2004
- [71] RARANJPE, GR., DESHPANDE, PY., Dielectric properties of some vegetable oils, From the physics laboratory, Royal institute of science, Bombay, May, 1935.
- [72] MORTON, M., Director of Institue of Polymer Science, Rubber Technology, The University of Akron, 2nd edition, published byY Van Nostrand Ltd , New York 1973.
- [73] KARADENİZ, K., Kanserojen olmayan plastikleştiricilerle hazırlanan lastik hamurlarının yağ ve düşük sıcaklık dayanımlarının incelenmesi, Kauçuk, Sakarya Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Esentepe, Serdivan, Sakarya, s.23

EKLER

Ek-A

Formülasyonlar, referansta verilen kitaptaki[] bilgiler kullanılarak Yrd.Doç.Dr. K.Karadeniz ile birlikte tasarlanmıştır.

FY: Fındık yağı

EFY: epoksitlenmiş fındık yağı

Phr: Ağırlıkça 100 kısım kauçukta miktar

Tablo A.1. NBR kauçuk hamuru 1 FY formülasyonu

Deneme 1FY

Açıklama	Yağsız				
MALZEMELER	%	Phr	KADEME I	KADEME II	
NBR 3350	56,63	100,00	100,00		
SRF N772	31,14	55,00	55,00		
FEFN550	5,66	10,00	10,00		
STEARİK ASİT	0,57	1	1		
Zn O (METAL OKSİT)	2,83	5	5		
TMQ	1,13	2	2		
SULFUR	1,36	2,4			2,40
CBS	0,68	1,2			1,20
KADEME I					173,00
TOPLAM	100,00	176,60	173,00		176,60

Tablo A.2. NBR kauçuk hamuru 2FY- 2EFY formülasyonu

Deneme 2 FY-2EFY				
Açıklama	YAĞ 5 phr			
MALZEMELER	%	Phr	KADEME I	KADEME II
NBR 3350	55,07	100,00	100,00	
SRF N772	30,29	55,00	55,00	
FEFN550	5,51	10,00	10,00	
YAĞ	2,75	5,00	5,00	
STEARİK ASİT	0,55	1	1	
Zn O (METAL OKSİT)	2,75	5	5	
TMQ	1,10	2	2	
SULFUR	1,32	2,4		2,40
CBS	0,66	1,2		1,20
KADEME I				178,00
TOPLAM	100,00	181,60	178,00	181,60

Tablo A.3. NBR kauçuk hamuru 3FY- 3EFY formülasyonu

Deneme 3FY-3EFY				
Açıklama	YAĞ 10 phr			
MALZEMELER	%	Phr	KADEME I	KADEME II
NBR 3350	53,59	100,00	100,00	
SRF N772	29,47	55,00	55,00	
FEFN550	5,36	10,00	10,00	
YAĞ	5,36	10,00	10,00	
STEARİK ASİT	0,54	1	1	
Zn O (METAL OKSİT)	2,68	5	5	
TMQ	1,07	2	2	
SULFUR	1,29	2,4		2,40
CBS	0,64	1,2		1,20
KADEME I				183,00
TOPLAM	100,00	186,60	183,00	186,60

Tablo A.4. NBR kauçuk hamuru 4FY- 4EFY formülasyonu

Deneme 4FY-4EFY				
Açıklama	YAĞ 15 phr			
MALZEMELER	%	Phr	KADEME I	KADEME II
NBR 3350	52,19	100,00	100,00	
SRF N772	28,71	55,00	55,00	
FEFN550	5,22	10,00	10,00	
YAĞ	7,83	15,00	15,00	
STEARİK ASİT	0,52	1	1	
Zn O (METAL OKSİT)	2,61	5	5	
TMQ	1,04	2	2	
SULFUR	1,25	2,4		2,40
CBS	0,63	1,2		1,20
KADEME I				188,00
TOPLAM	100,00	191,60	188,00	191,60

Tablo A.5. CR kauçuk hamuru 1FY formülasyonu

Deneme 1FY				
Açıklama	YAĞSIZ			
MALZEMELER	%	Phr	KADEME I	KADEME II
NEOPREN	60,33	100,00	100,00	
SRF N772	33,18	55,00	55,00	
MgO	2,41	4,00	4,00	
STEARİK ASİT	0,30	0,5	0,5	
Zn O (METAL OKSİT)	3,02	5	5	
ETU	0,30	0,5		0,5
CBS	0,45	0,75		0,75
KADEME I				164,50
TOPLAM	100,00	165,75	164,50	165,75

Tablo A.6. CR kauçuk hamuru 2FY- 2EFY formülasyonu

Deneme 2FY- 2EFY				
Açıklama	YAĞ 10 phr			
MALZEMELER	%	Phr	KADEME I	KADEME II
NEOPREN	56,90	100,00	100,00	
SRF N772	31,29	55,00	55,00	
MgO	2,28	4,00	4,00	
YAĞ	5,69	10,00	10,00	
STEARİK ASİT	0,28	0,5	0,5	
Zn O (METAL OKSİT)	2,84	5	5	
ETU	0,28	0,5		0,5
CBS	0,43	0,75		0,75
KADEME I				174,50
TOPLAM	100,00	175,75	174,50	175,75

Tablo A.7. CR kauçuk hamuru 3FY- 3EFY formülasyonu

Deneme 3FY-3EFY				
Açıklama	YAĞ 20 phr			
MALZEMELER	%	Phr	KADEME I	KADEME II
NEOPREN	53,84	100,00	100,00	
SRF N772	29,61	55,00	55,00	
MgO	2,15	4,00	4,00	
YAĞ	10,77	20,00	20,00	
STEARİK ASİT	0,27	0,5	0,5	
Zn O (METAL OKSİT)	2,69	5	5	
ETU	0,27	0,5		0,5
CBS	0,40	0,75		0,75
KADEME I				184,50
TOPLAM	100,00	185,75	184,50	185,75

Tablo A.8. CR kauçuk hamuru 4FY- 4EFY formülasyonu

Deneme 4FY- 4EFY				
Açıklama	YAĞ 30 phr			
MALZEMELER	%	Phr	KADEME I	KADEME II
NEOPREN	51,09	100,00	100,00	
SRF N772	28,10	55,00	55,00	
MgO	2,04	4,00	4,00	
YAĞ	15,33	30,00	30,00	
STEARİK ASİT	0,26	0,5	0,5	
Zn O (METAL OKSİT)	2,55	5	5	
ETU	0,26	0,5		0,5
CBS	0,38	0,75		0,75
KADEME I				194,50
TOPLAM	100,00	195,75	194,50	195,75

Tablo A.9. CR kauçuk hamuru 5FY- 5EFY formülasyonu

Deneme 5FY- 5EFY				
Açıklama	YAĞ 40 phr			
MALZEMELER	%	Phr	KADEME I	KADEME II
NEOPREN	48,60	100,00	100,00	
SRF N772	26,73	55,00	55,00	
MgO	1,94	4,00	4,00	
YAĞ	19,44	40,00	40,00	
STEARİK ASİT	0,24	0,5	0,5	
Zn O (METAL OKSİT)	2,43	5	5	
ETU	0,24	0,5		0,5
CBS	0,36	0,75		0,75
KADEME I				204,50
TOPLAM	100,00	205,75	204,50	205,75

Tablo A.10. CR kauçuk hamuru 6FY- 6EFY formülasyonu

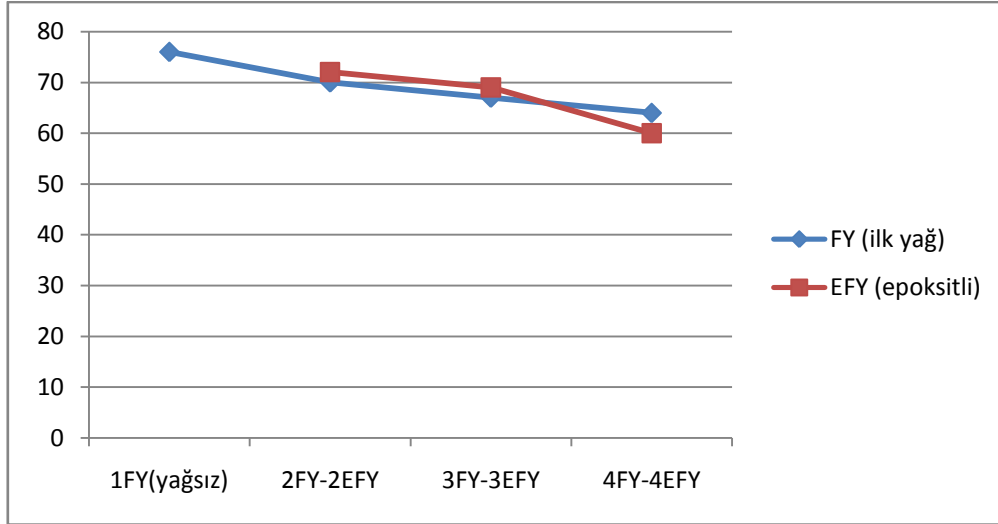
Deneme 6FY-6EFY

Açıklama	YAĞ 50 phr			
MALZEMELER	%	Phr	KADEME I	KADEME II
NEOPREN	46,35	100,00	100,00	
SRF N772	25,49	55,00	55,00	
MgO	1,85	4,00	4,00	
YAĞ	23,17	50,00	50,00	
STEARİK ASİT	0,23	0,5	0,5	
Zn O (METAL OKSİT)	2,32	5	5	
ETU	0,23	0,5		0,5
CBS	0,35	0,75		0,75
KADEME I				214,50
TOPLAM	100,00	215,75	214,50	215,75

EK -B

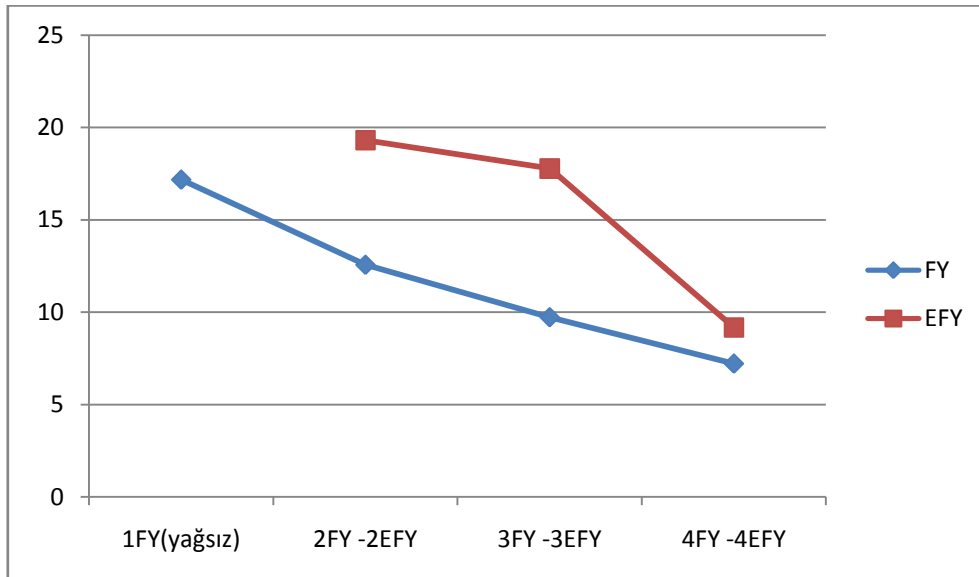
Sertlik:

Nitril kauçuğu için fındık yağının farklı miktarlarıyla hazırlanan karışımların sertlik ölçümü ve tensometre testi sonucu elde edilen veriler Şekil B.1 ve Şekil B.2 'de verilmiştir.



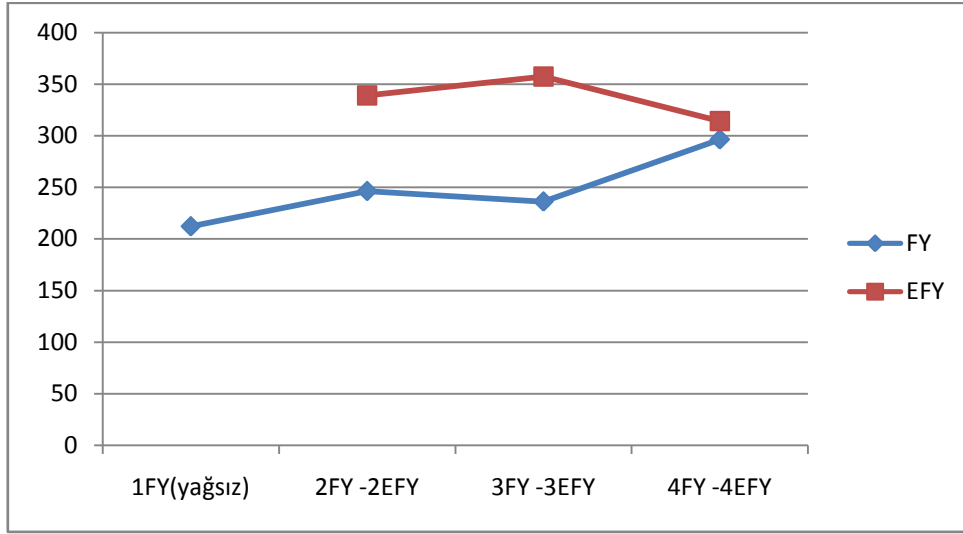
Şekil B.1. NBR kauçuk hamuru FY ve EFY formülasyonlarında sertlik (shore A)

Kopma dayanımı:



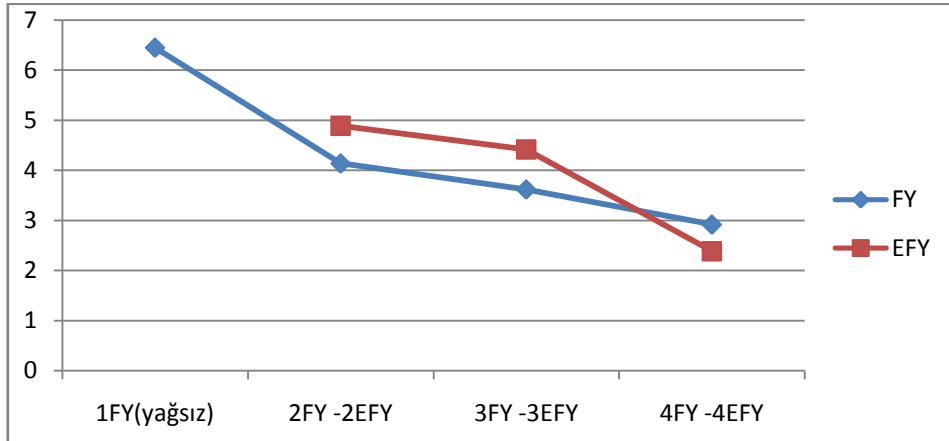
Şekil B.2. NBR kauçuk hamuru FY ve EFY formülasyonlarında kopma dayanımı(MPa)

Kopmada uzama:



Şekil B.3. NBR kauçuk hamuru FY ve EFY formülasyonlarında uzama yüzdesi(%)

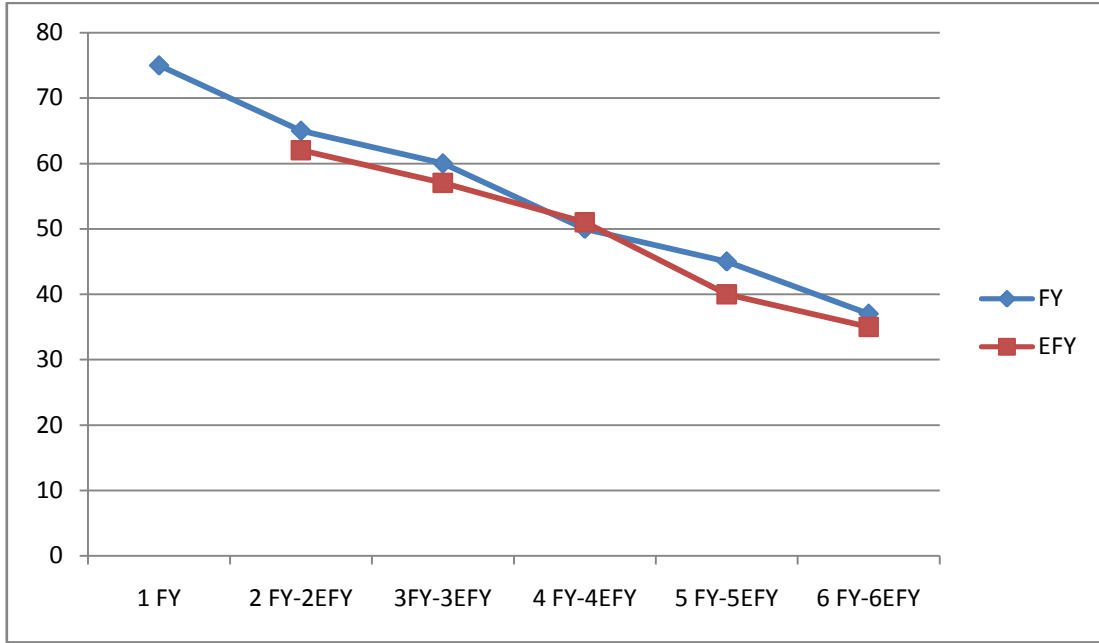
Elastik modül



Şekil B.4. NBR kauçuk hamuru FY ve EFY formülasyonlarında %100 elastik modül

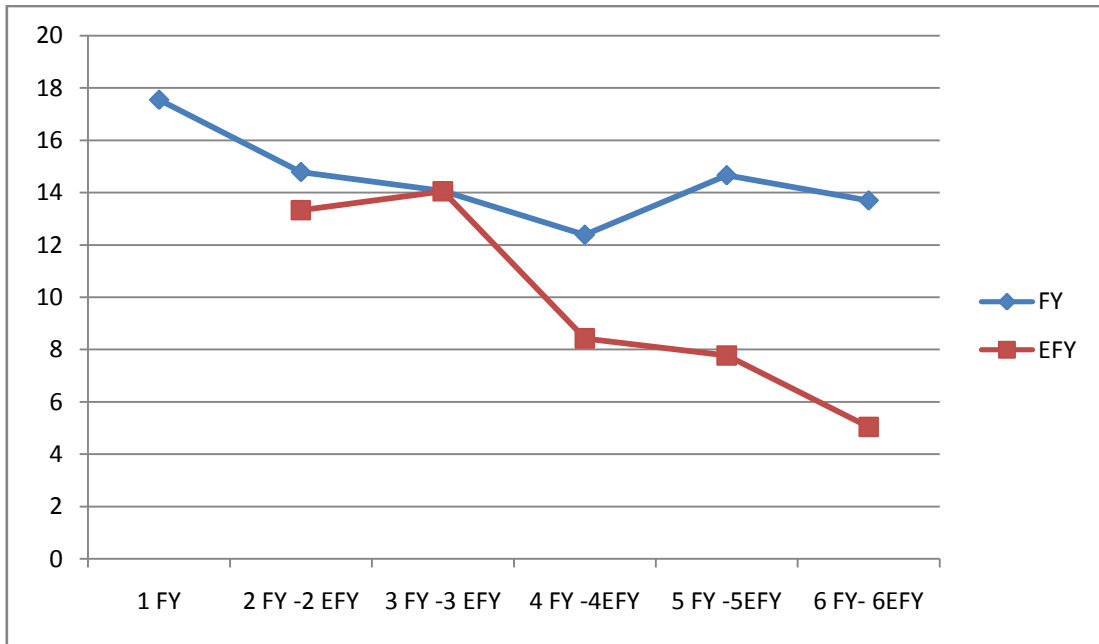
CR Kauçuk hamuru mekanik test grafikleri:

Sertlik:



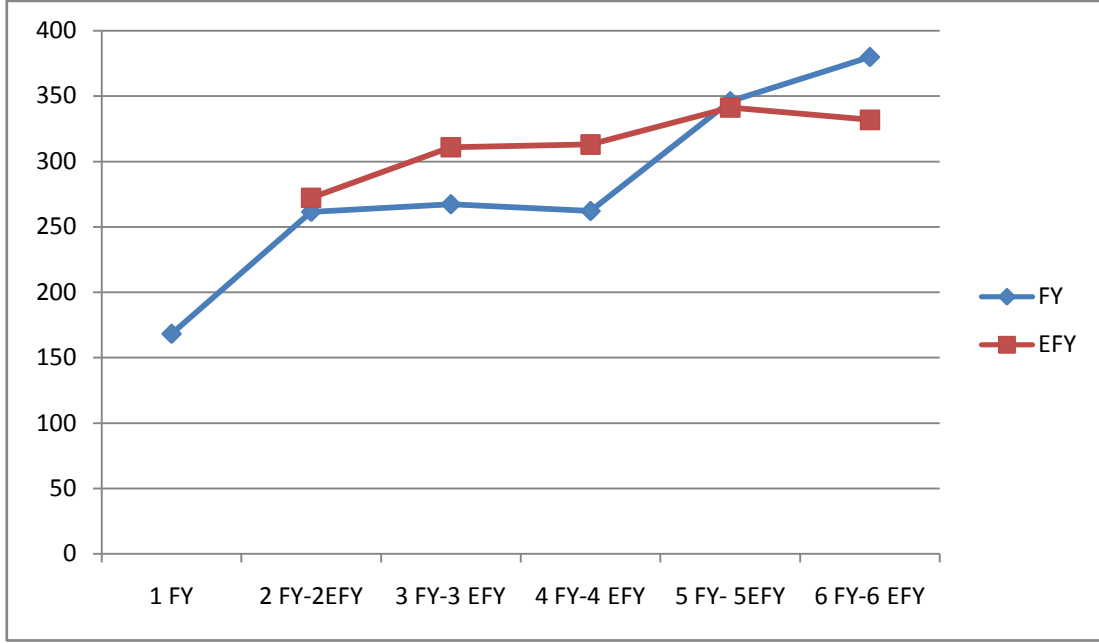
Şekil B.5. CR kauçuk hamuru FY ve EFY formülasyonlarında sertlik(shore A)

Kopma dayanımı

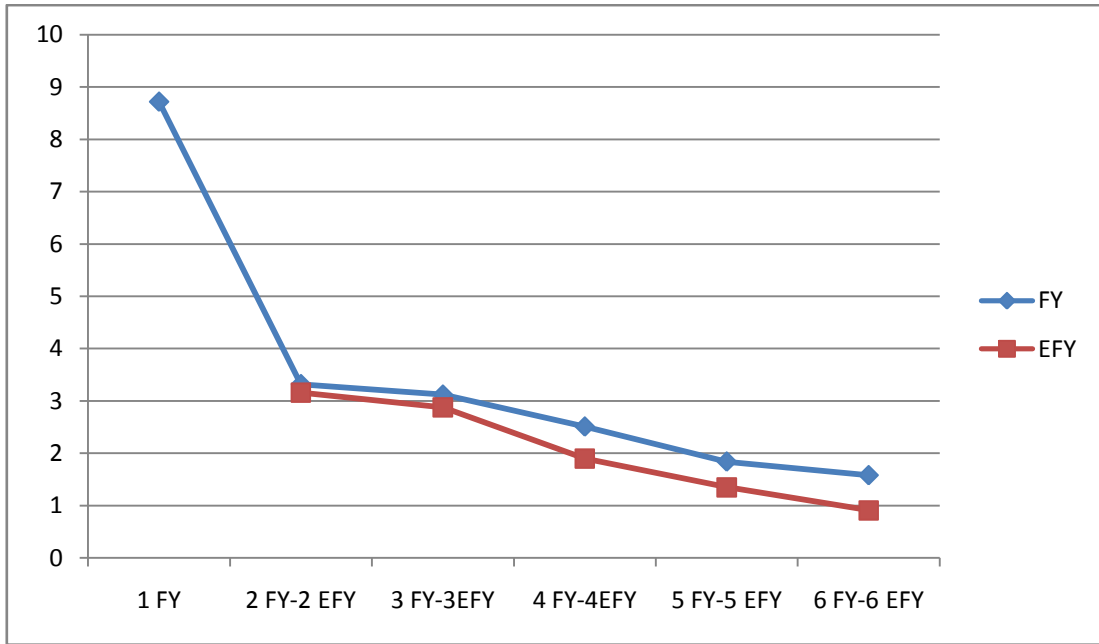


Şekil B.6. CR kauçuk hamuru FY ve EFY formülasyonlarında kopma dayanımı(MPa)

Kopma uzama:



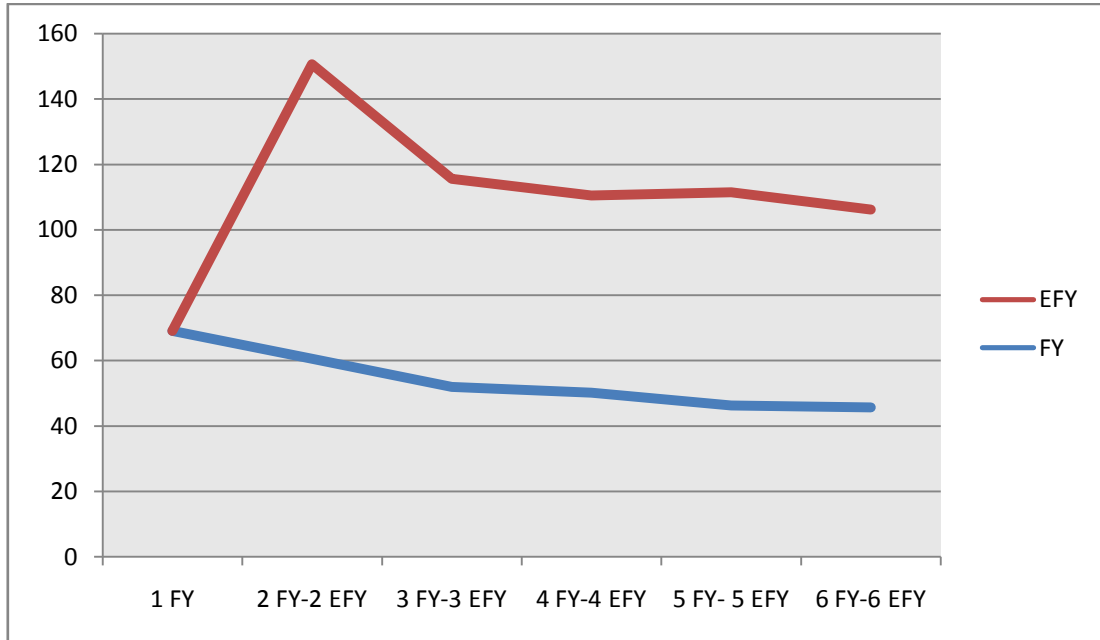
Şekil B.7.CR kauçuk hamuru FY ve EFY formülasyonlarında kopmada uzama(%)



Şekil B.8. CR kauçuk hamuru FY ve EFY formülasyonlarında elastik modül

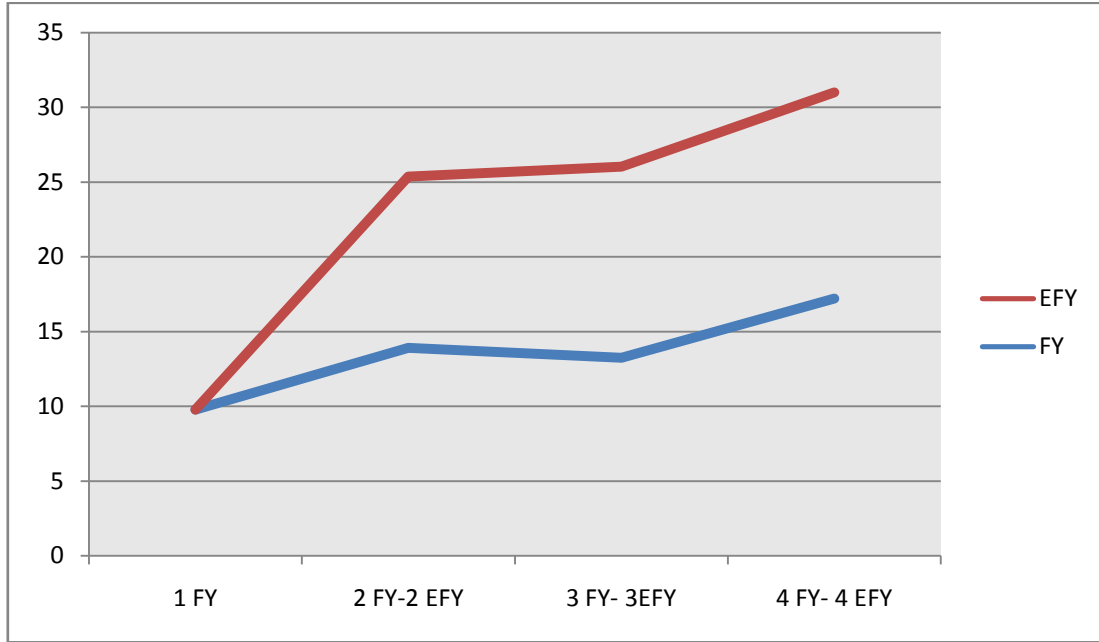
Viskozite:

Şekil B.9. CR kauçuk formülasyonlarında viskozite

Yağ dayanım-CR

Şekil B.10. CR kauçuk hamuru formülasyonlarında yağ dayanımı

Yağ direnci-NBR

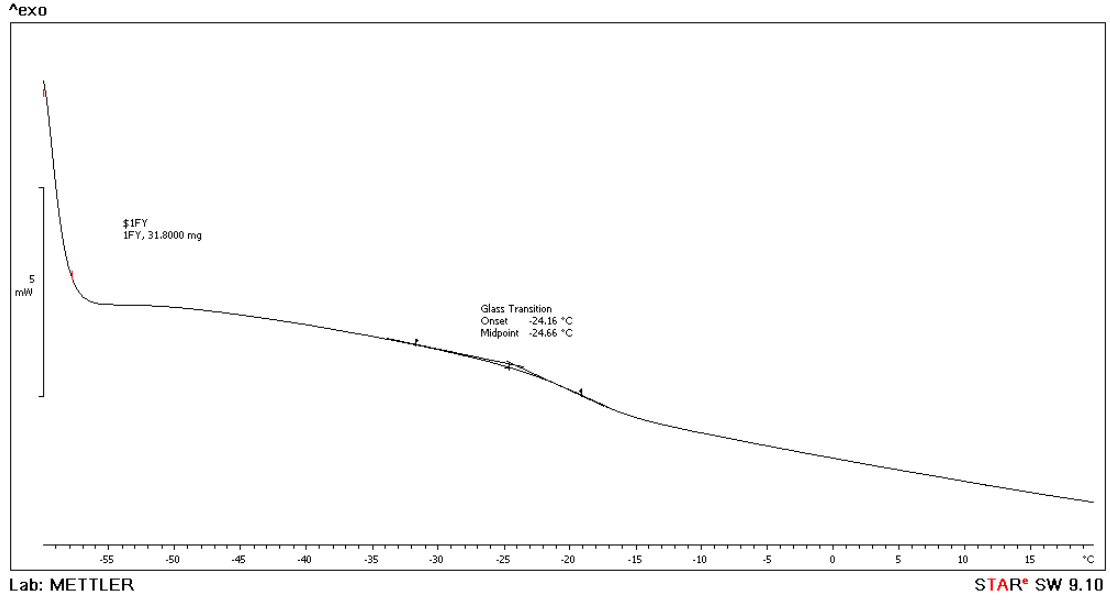


Şekil B.11. NBR kauçuk hamuru FY ve EFY formülasyonlarında yağ dayanımı

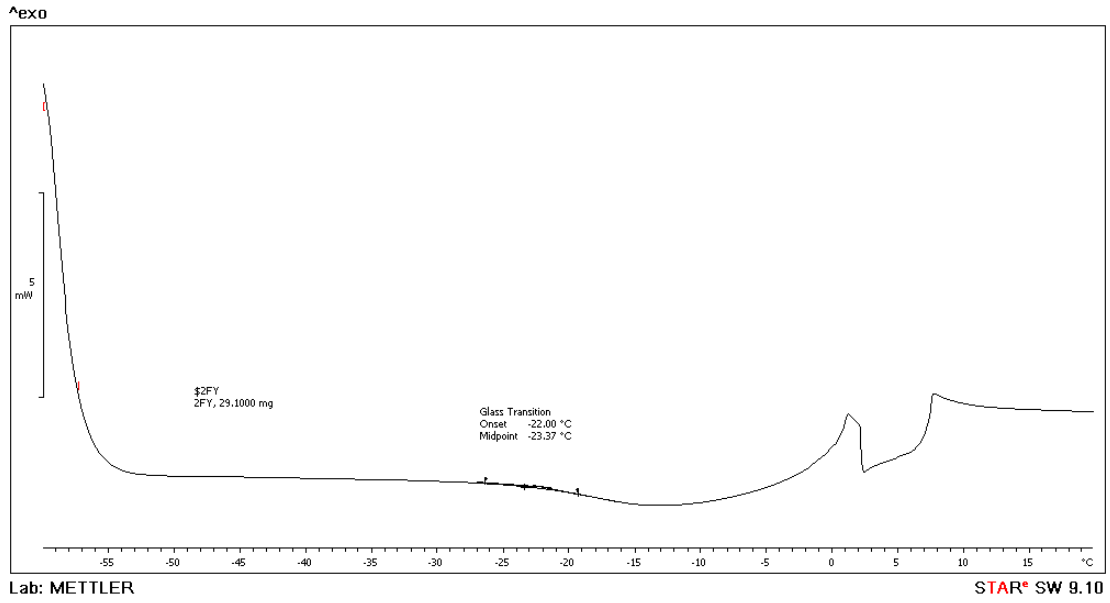
NBR kauçuk hamurunun farklı yağ oranlarıyla hazırlanan karışımlarının DSC testi karşılaştırmalı Tg grafikleri aşağıdaki şekillerde verilmiştir.

DSC testinde öncelikle ham NBR ve ham CR değerleri tespit edilmiştir. Bunlar sırasıyla aşağıdaki gibidir .

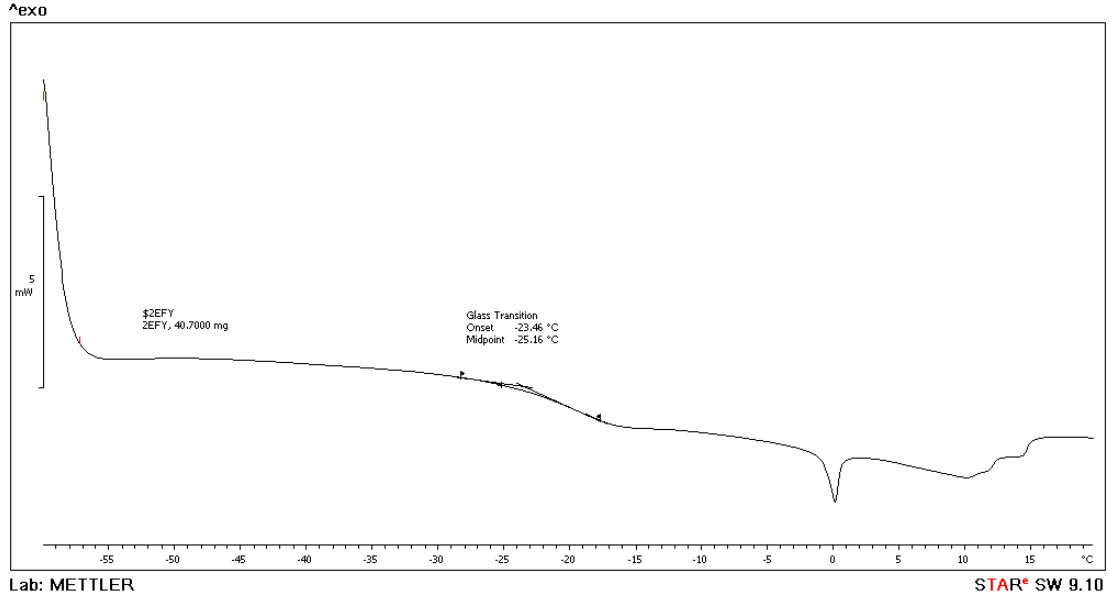
Ham NBR (% 33 ACN) : -36°C ve ham CR: -40°C



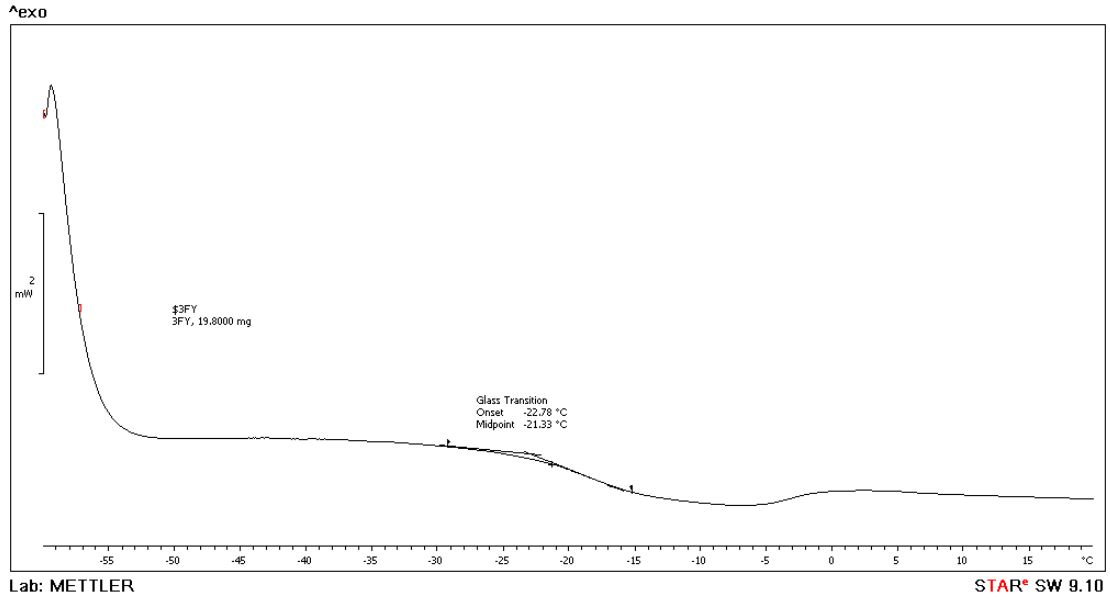
Şekil B.12. NBR kauçuk hamuru 1FY formülasyonu DSC testi Tg değeri



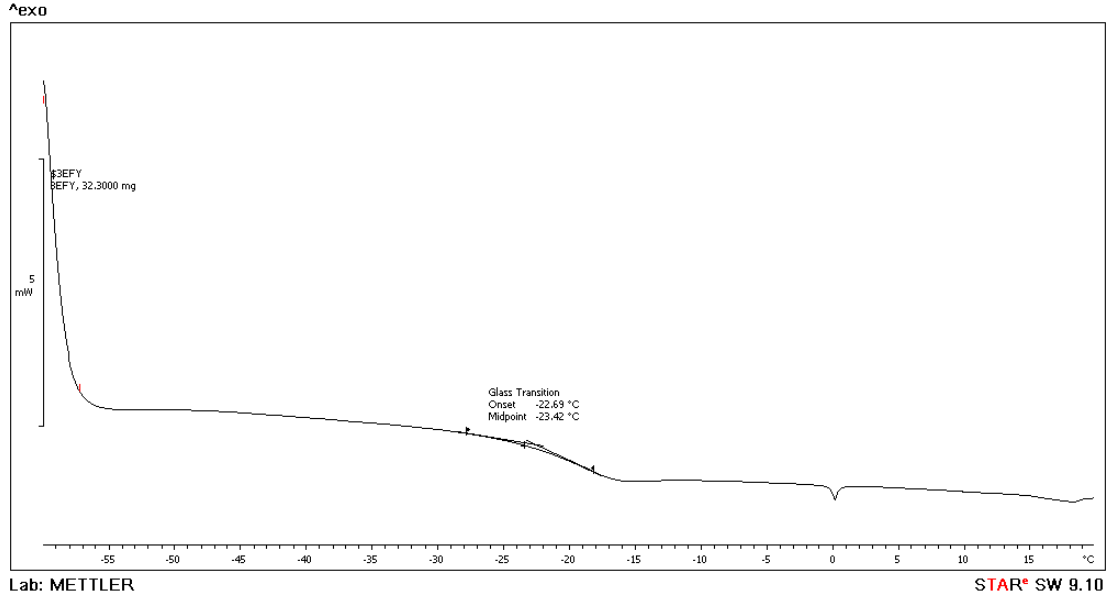
Şekil B.13. NBR kauçuk hamuru 2FY formülasyonu DSC testi Tg değeri



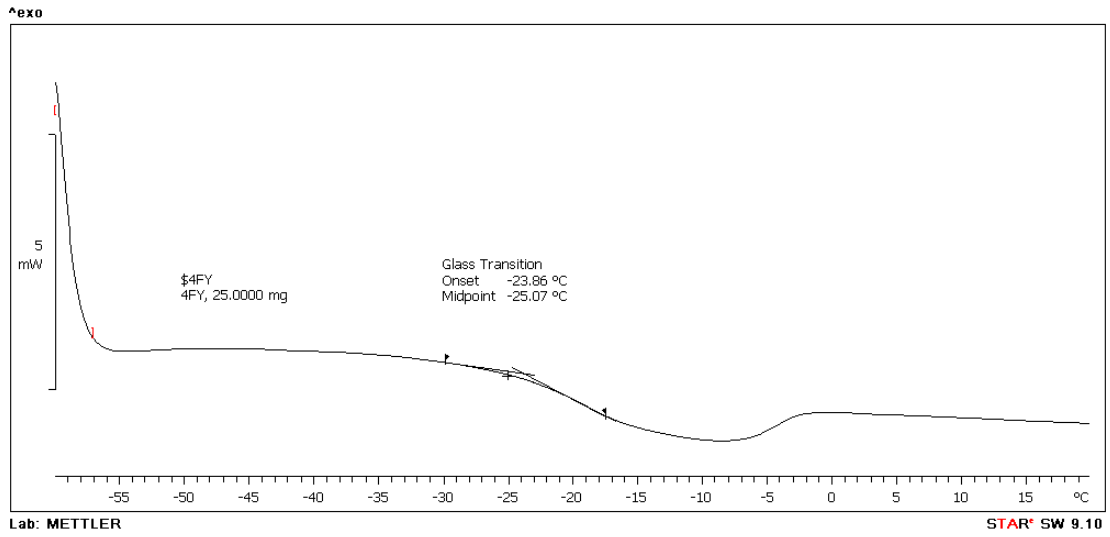
Şekil B.14. NBR kauçuk hamuru 2EFY formülasyonu DSC testi Tg değeri



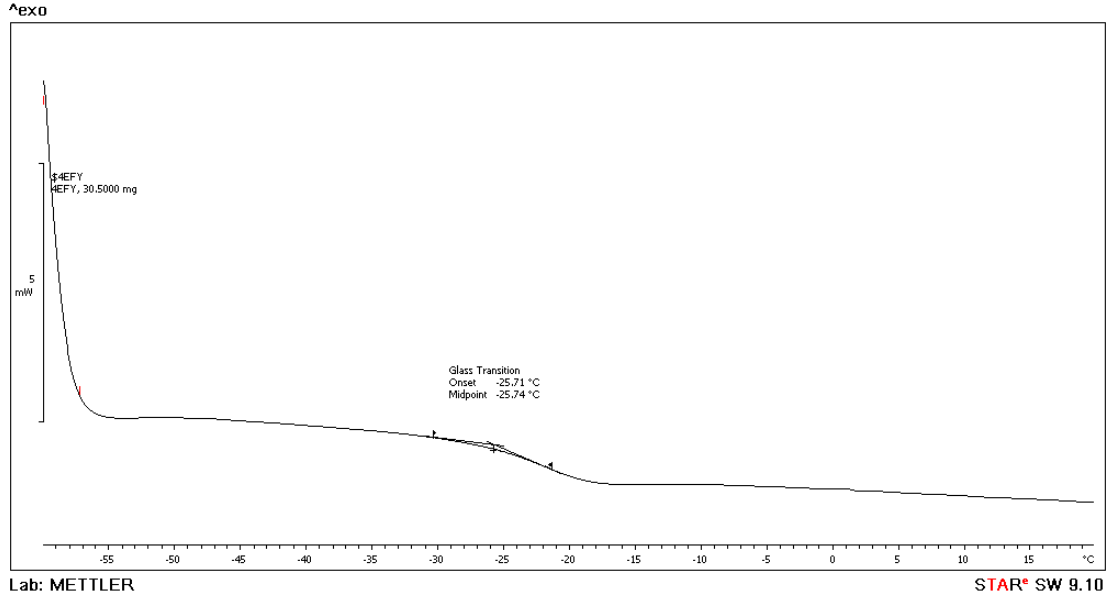
Şekil B.15. NBR kauçuk hamuru 3FY formülasyonu DSC testi Tg değeri



Şekil B.16. NBR kauçuk hamuru 3EFY formülasyonu DSC testi Tg değeri

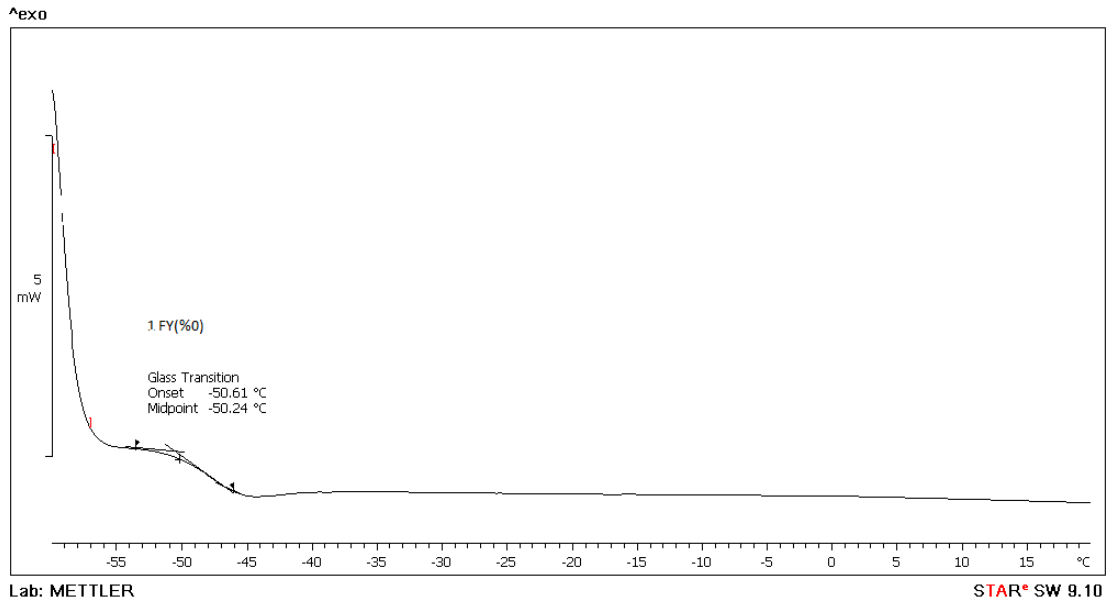


Şekil B.17. NBR kauçuk hamuru 4FY formülasyonu DSC testi Tg değeri

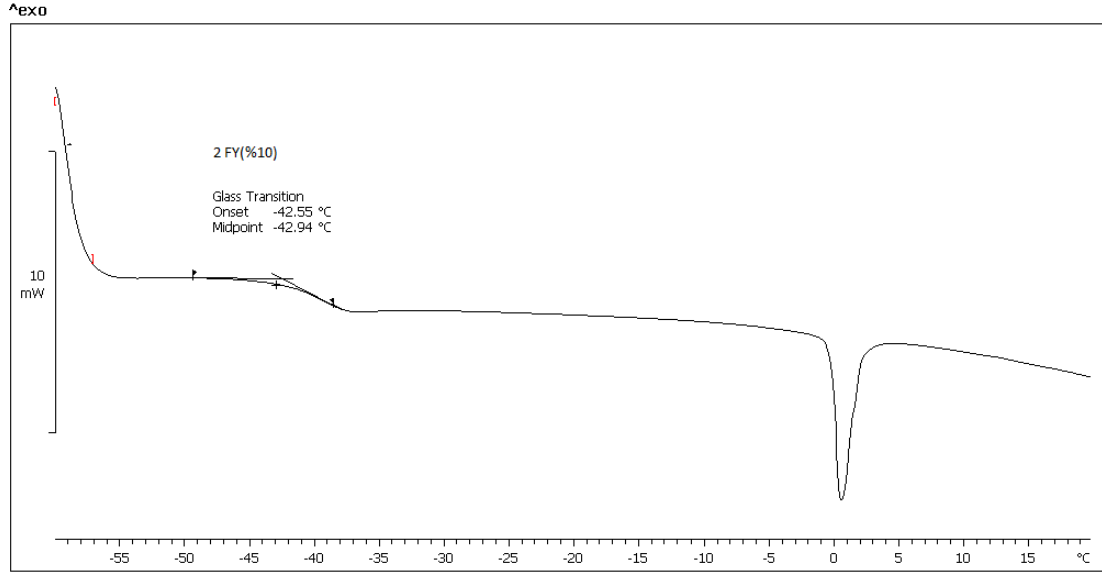


Şekil B.18. NBR kauçuk hamuru 4EFY formülasyonu DSC testi Tg değeri

CR kauçuk hamuru karışımlarının farklı yağ oranlarıyla hazırlanan DSC testleri karşılaştırılmalı Tg grafikleri aşağıdaki şekillerde verilmiştir.



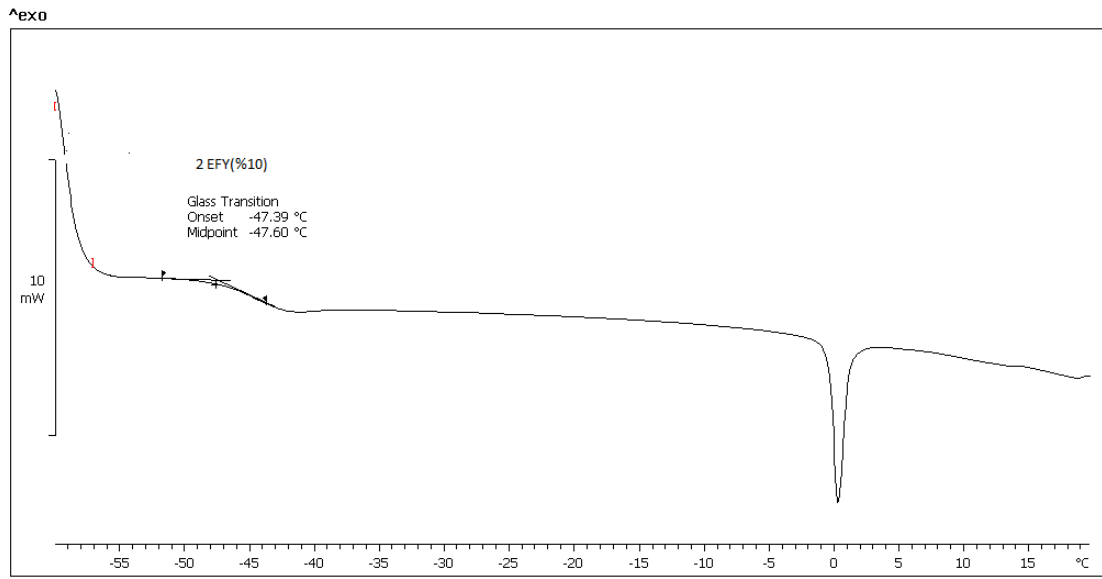
Şekil B.19. CR kauçuk hamuru 1FY formülasyonu DSC testi Tg değeri



Lab: METTLER

STAR® SW 9.10

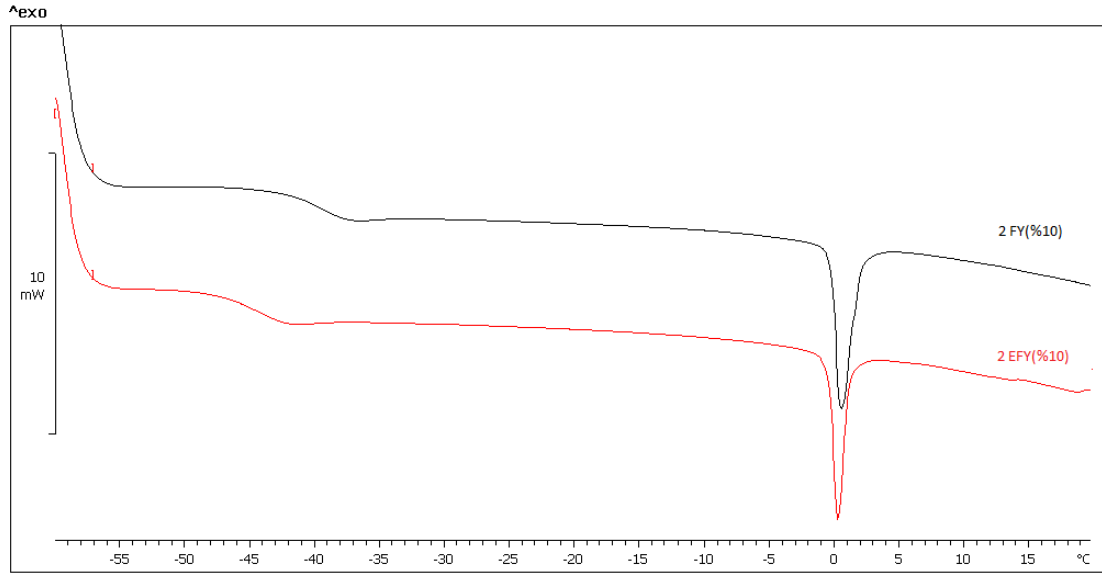
Şekil B.20. CR kauçuk hamuru 2FY formülasyonu DSC testi Tg değeri



Lab: METTLER

STAR® SW 9.10

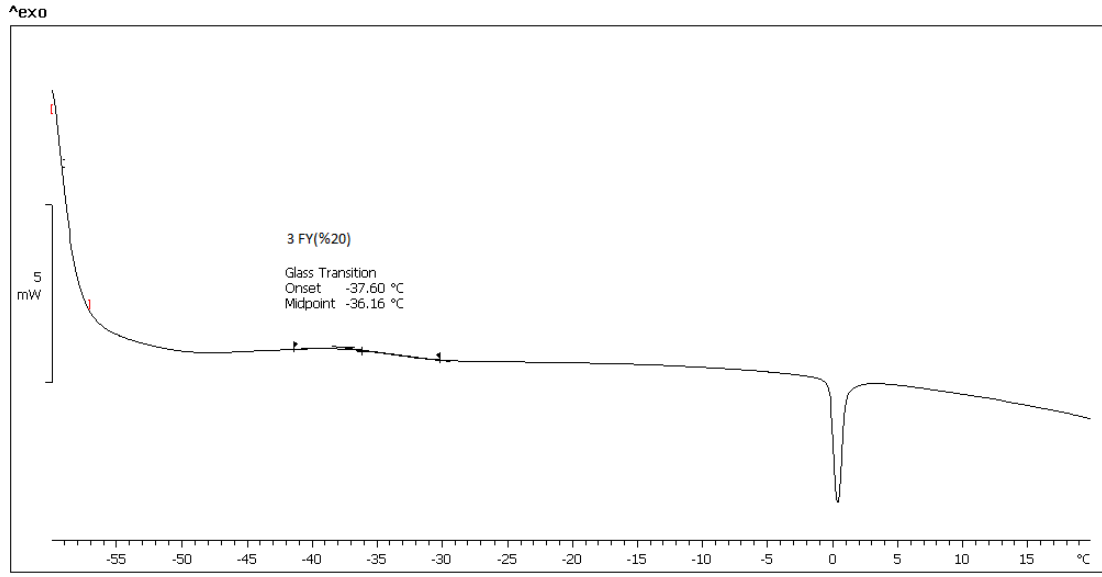
Şekil B.21. CR kauçuk hamuru 2EFY formülasyonu DSC testi Tg değeri



Lab: METTLER

STAR® SW 9.10

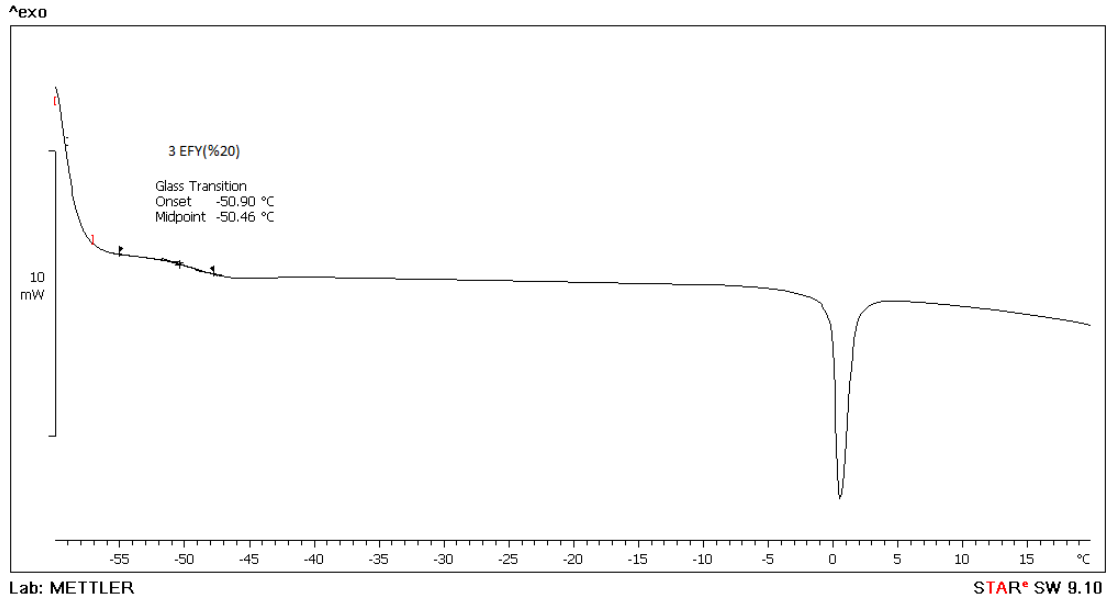
Şekil B.22. CR kauçuk hamuru 2FY- 2EFY formülasyonu DSC testi Tg değerleri



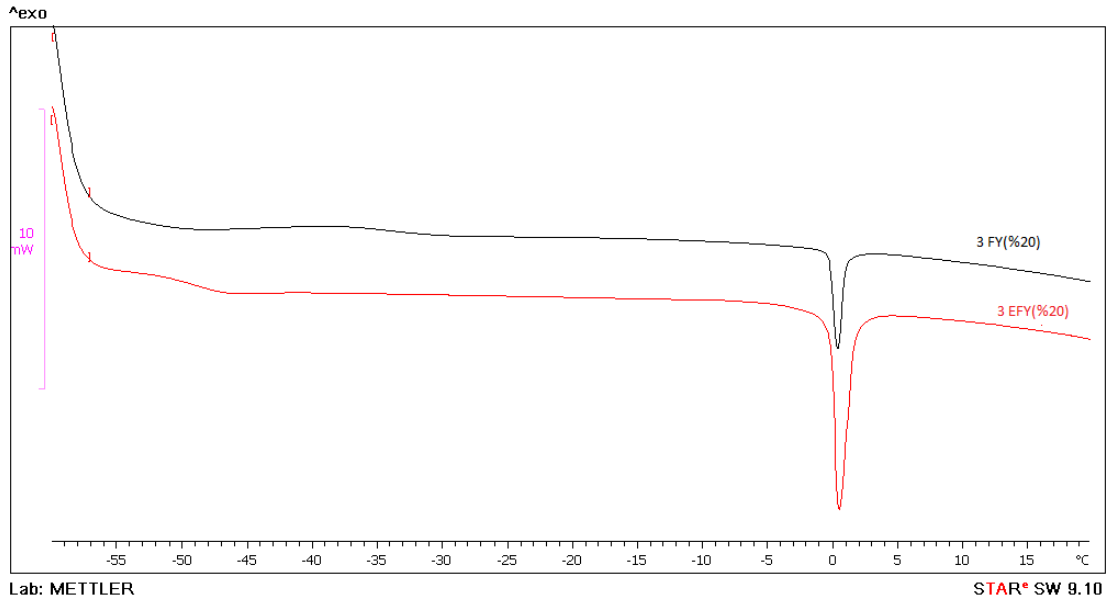
Lab: METTLER

STAR® SW 9.10

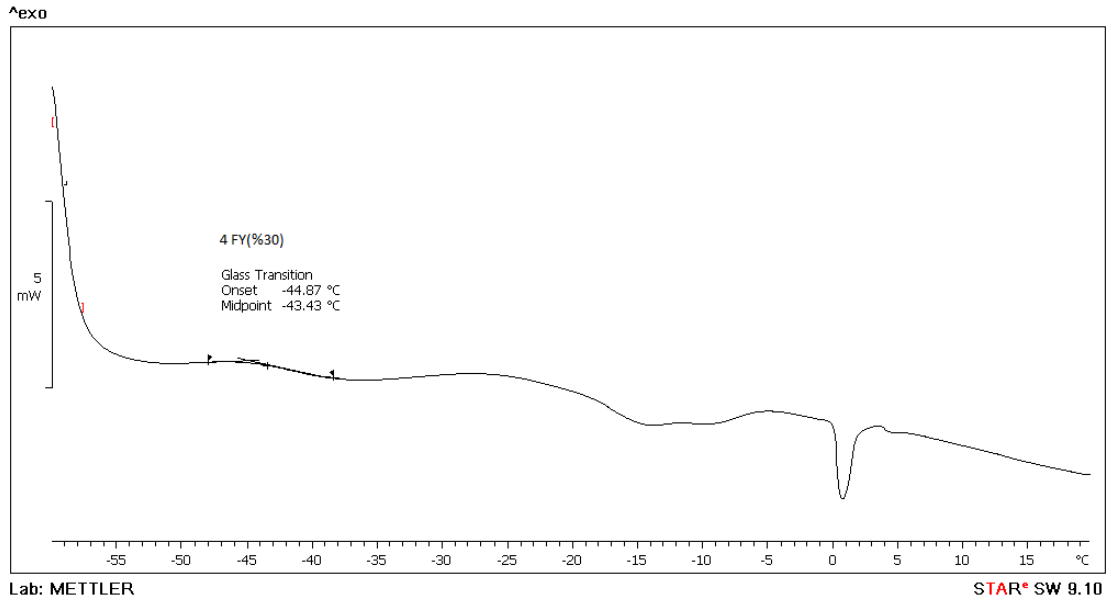
Şekil B.23. CR kauçuk hamuru 3FY formülasyonu DSC testi Tg değeri



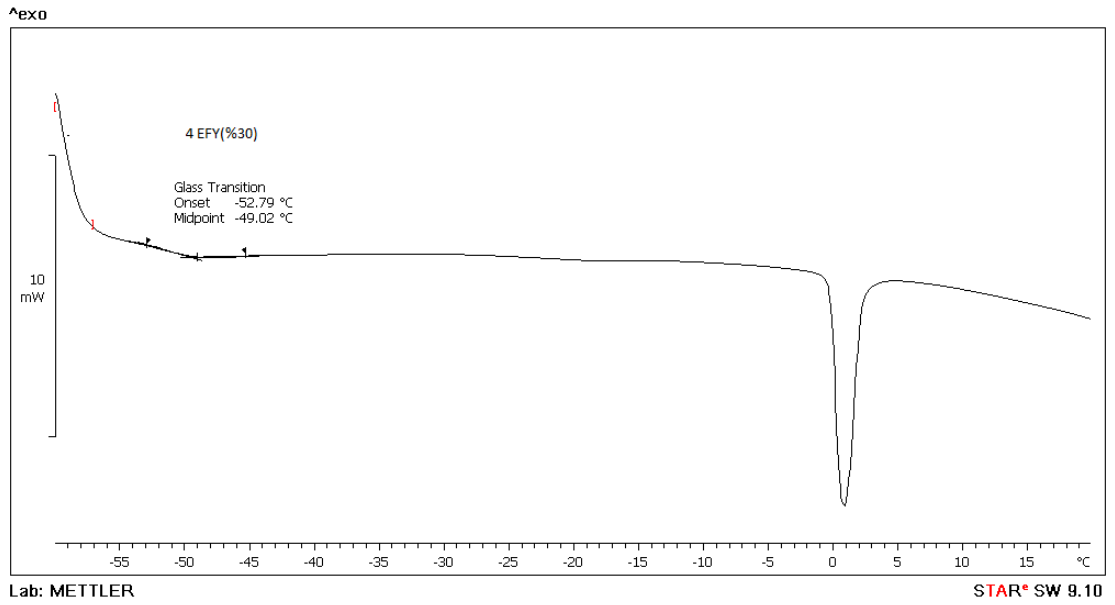
Şekil B.24. CR kauçuk hamuru 3EFY formülasyonu DSC testi Tg değeri



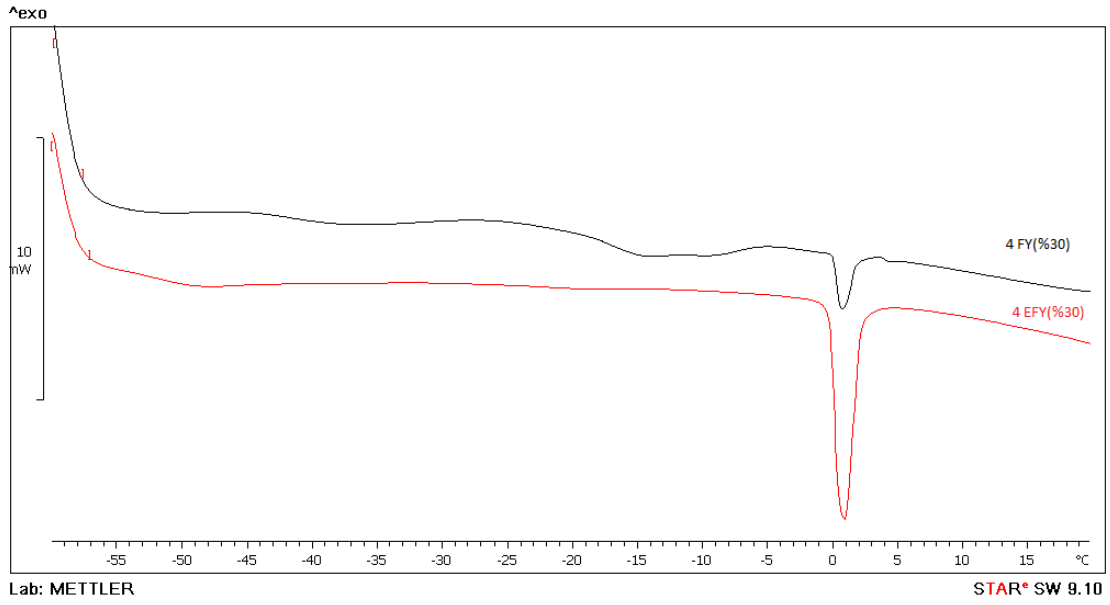
Şekil B.25. CR kauçuk hamuru 3FY- 3EFY formülasyonu DSC testi Tg değerleri



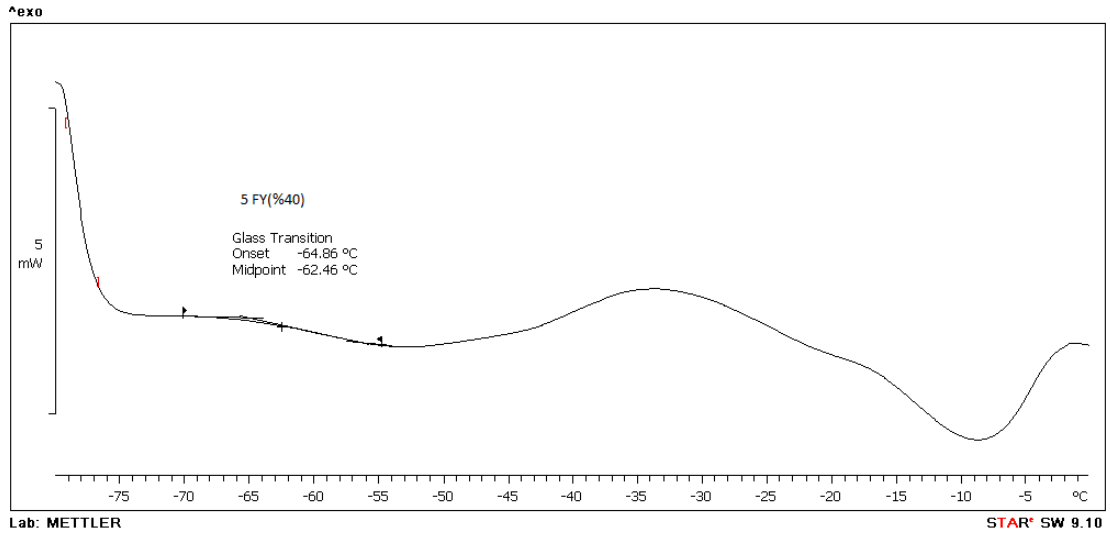
Şekil B.26. CR kauçuk hamuru 4FY formülasyonu DSC testi Tg değeri



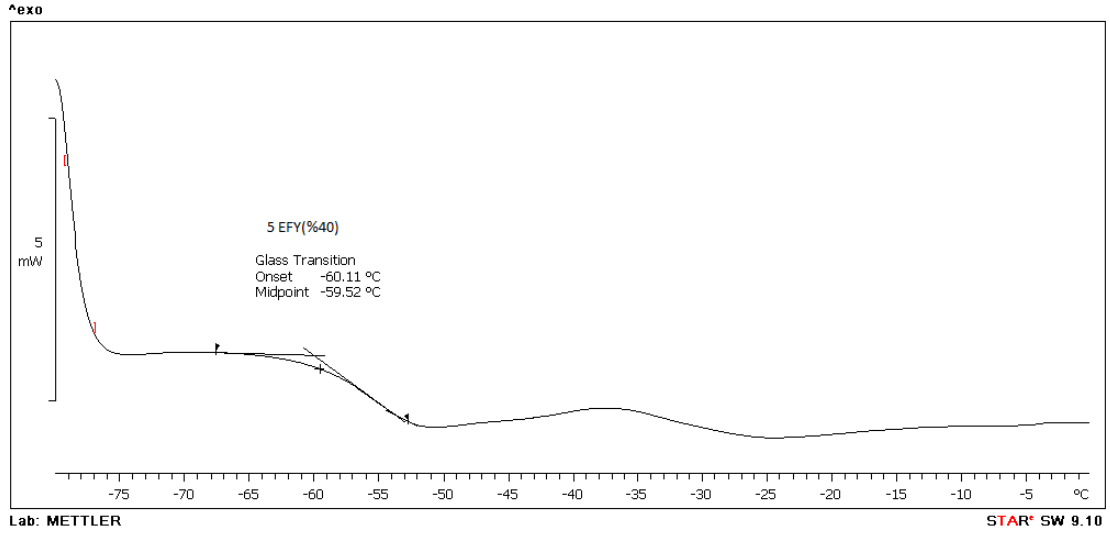
Şekil B.27. CR kauçuk hamuru 4EFY formülasyonu DSC testi Tg değeri



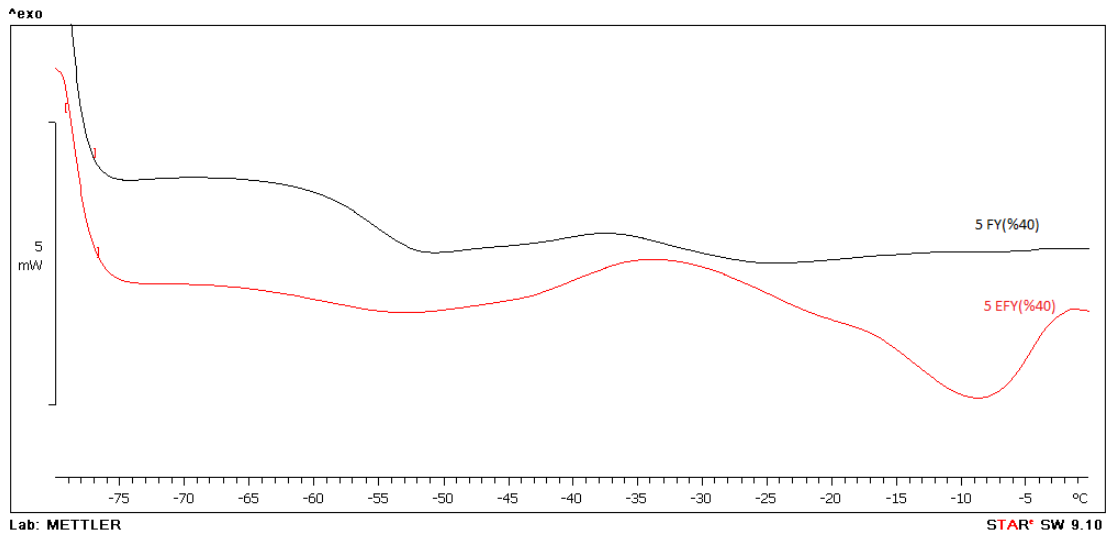
Şekil B.28. CR kauçuk hamuru 4FY- 4EFY formülasyonu DSC testi Tg değerleri



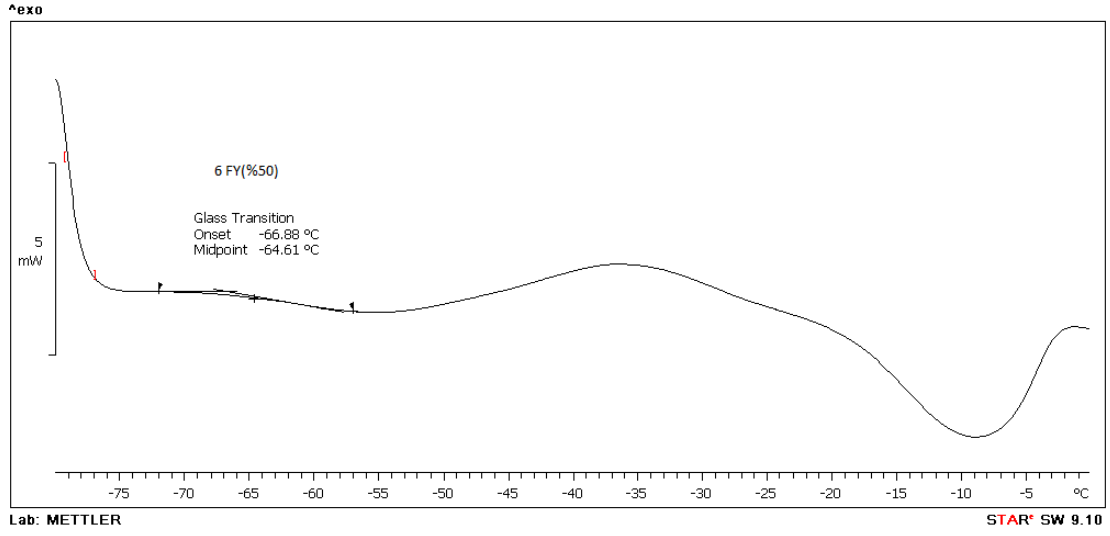
Şekil B.29. CR kauçuk hamuru 5FY formülasyonu DSC testi Tg değeri



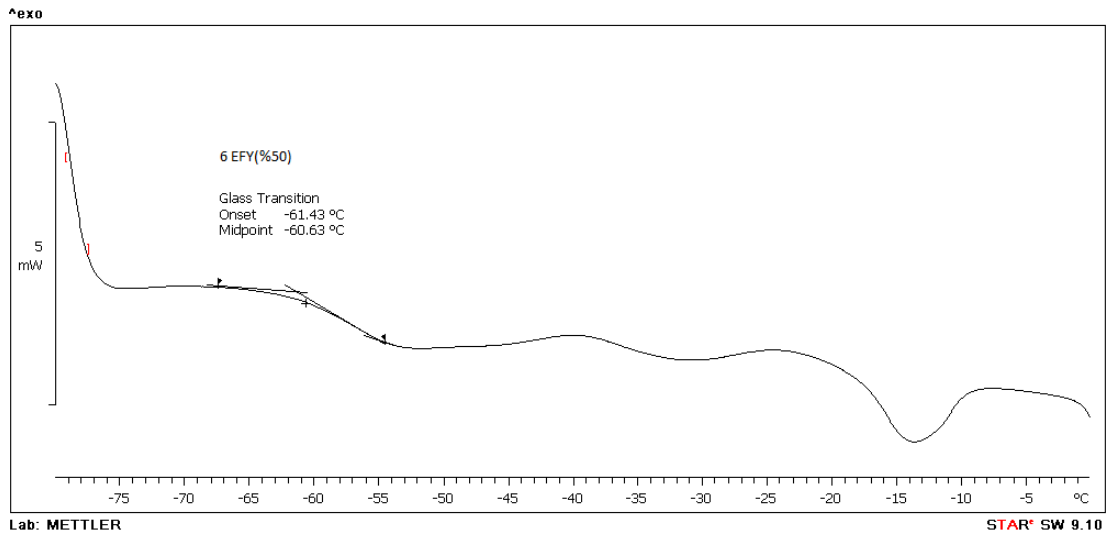
Şekil B.30. CR kauçuk hamuru 5EFY formülasyonu DSC testi Tg değeri



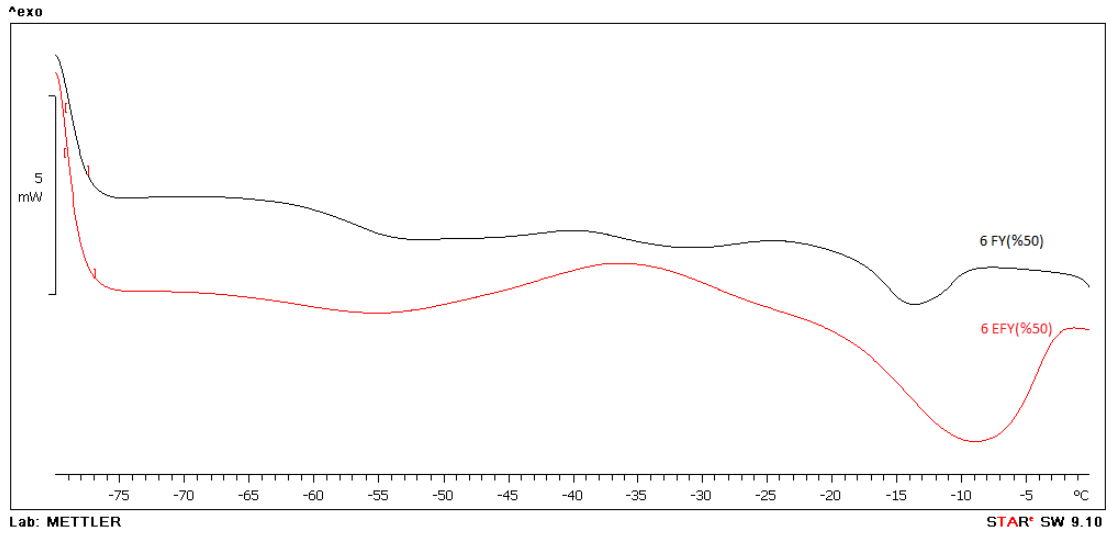
Şekil B.31. CR kauçuk hamuru 5FY- 5EFY formülasyonu DSC testi Tg değerleri



Şekil B.32. CR kauçuk hamuru 6FY formülasyonu DSC testi Tg değeri



Şekil B.33. CR kauçuk hamuru 6EFY formülasyonu DSC testi Tg değeri



Şekil B.34. CR kauçuk hamuru 6FY- 6EFY formülasyonu DSC testi Tg değerleri

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Bursa' da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Bursa' da tamamlayarak Bursa Erkek Lisesi' nden 2002 yılında mezun oldu. 2005 yılında başlamış olduğu Kafkas Üniversitesi Kimya Bölümü' nü 2009 yılında bitirdi. Aynı yıl Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü' nde Yüksek Lisans öğrenimine başladı ve halen bu bölümde öğrenimine devam etmektedir.