

## Farklı Vulkanizasyon Parametrelerinin Karbon ve Kaolen-Silika Esaslı Karışımların Çapraz Bağ Yoğunluğuna ve Mekanik Özelliklerine Etkileri

Ezgi Erbek Cömez<sup>1\*</sup> , Selda Öztürk<sup>1</sup> 

<sup>1</sup>Haksan Otomotiv Mamülleri Sanayi ve Tic. A.Ş., Bursa, Türkiye.

\*ezgi.erbek@haksanotomotiv.com

### Özet

Kauçuk malzemeler vulkanizasyonun bulunmasıyla beraber birçok alanda kullanılmaktadır. Artan talep ile beraber farklı kauçuk türlerinin yanı sıra kauçuk karışımlarında siyah ve renkli çalışmalar da yapılmaya başlanmıştır. Bu çalışmada etilen propilen dien monomer (EPDM) kauçuk kullanılarak oluşturulan siyah ve renkli reçetelerin, farklı vulkanizasyon parametrelerindeki özellikleri incelenmiştir. Siyah reçetelerde farklı oranlarda karbon siyahı, renkli reçetelerde farklı oranlarda silika kullanılmıştır. Her bir karışım farklı vulkanizasyon parametrelerine tabii tutulmuş, sonrasında mekanik değerleri ve çapraz bağ yoğunlukları (CLD) incelenmiştir. Siyah reçetelerde dolgu miktarının artması ile CLD'nin arttığı ve CLD, sertlik ve modüllerin maksimum değerlerin 10 dakika (dk) vulkanizasyonunda, renkli karışımların da dolgu miktarının artmasıyla CLD'nin arttığı ve CLD, sertlik ve modüllerin maksimum değerlerinin 15dk vulkanizasyonunda olduğu bulunmuştur. Çalışma sonucunda vulkanizasyon parametrelerinin ve kullanılan dolgu malzemelerin karışımların çapraz bağ yoğunluğu miktarına ve mekanik değerlere etki ettiği sonucuna varılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Etilen Propilen Dien Monomer, Çapraz Bağ Yoğunluğu, Vulkanizasyon, Karbon siyahı, Silika

## Effects of Different Vulcanization Parameters on the Cross-link Density and Mechanical Properties of Carbon and Kaolin-Silica Based Compounds

### Abstract

Rubber materials are used in many areas with the discovery of vulcanization. Along with the increasing demand, black and colored studies have started to be made in rubber compounds as well as different rubber types. In this study, the properties of black and colored recipes created by using ethylene propylene diene monomer (EPDM) rubber at different vulcanization parameters were investigated. Different proportions of carbon black were used in black recipes and different proportions of silica in colored recipes. Each compound was subjected to different curing parameters, and then its mechanical values and crosslink

densities (CLD) were examined. It was found that the CLD increased with the increase in the amount of filler in black recipes and the maximum values of CLD, hardness and modules were vulcanized in 10 minutes, the CLD increased with the increase in the amount of filler in the colored mixtures, and the maximum values of CLD, hardness and modules were found to be vulcanized in 15 minutes. As a result of the study, it was concluded that the vulcanization parameters and the filler materials used affect the amount of crosslink density and mechanical values of the compounds.

**Keywords:** Ethylene Propylene Diene Monomer, Crosslink Density, Vulcanisation, Carbon Black, Silica

## 1. GİRİŞ

Kauçuk, ilk olarak Güney Amerika'da Hevea Brasiliensis ağacının lateksinin işlenmesiyle kullanılmaya başlanmıştır. Sonraki zamanlarda Kristof Kolomb'un Amerika'yı keşfiyle kauçuğun Avrupa'ya yolculuğu başlamıştır. Kauçuğun yapısındaki yapışkanlık ve dış etmenlere karşı dayanıksızlık sebebiyle 1839 yılında Charles Goodyear geniş bir sıcaklık aralığında özelliklerini koruyabilen elastik bir malzeme haline getiren vulkanizasyonu keşfetmiştir [1]. Vulkanizasyon prosesi; kauçuk parçaların kuvvetli mekanik özelliklere ve yüksek performansa sahip olması için önemli bir proses adımıdır. Vulkanizasyon proses parametreleri (sıcaklık, süre), kauçuk çapraz bağlanmasını doğrudan etkilediği için, malzemenin istenen özelliklerini yerine getirmesi için hayati öneme sahiptir [2].

Kauçuklar birçok sektörde vulkanizasyon ile kuvvetlendirildikten sonra kullanılmaya başlanmıştır. Başta otomotiv olmak üzere, beyaz eşya, tekstil, inşaat ve hatta günümüzde uzay çalışmalarında da birçok kauçuk türüyle çalışılmaktadır. Hem proses kolaylığı hem mekanik değerlerinin kuvvetli olması hem de dış hava şartlarına karşı dayanıklılığı sebebi ile EPDM günümüzde en çok kullanılan kauçukların arasındadır [3]. Kauçuk tek başına proseslenmesi zor bir malzemedir. Ayrıca maddi olarak yüksek maliyetlerdedir. Bu yüzden bazı takviye edici dolgu malzemeleri ile beraber kullanılması gerekmektedir. Siyah karışımlarda dolgu malzemesi olarak karbon siyahları kullanılırken, karbon siyahı içermeyen vulkanize EPDM sistemlerinde, güçlendirme ya da maliyet ucuzlatma amacıyla beyaz dolgu malzemesi olarak çöktürülmüş silika, kalsine edilmiş kaolin ve kalsiyum karbonat kullanılmaktadır [4].

Farklı dolgu malzemelerinin kauçuk karışımlarında kullanılması, kauçuk karışımının fiziksel özelliklerinin dışında mekanik özelliklerinde de değişikliğe neden olmaktadır. Karbon siyahı ile silika bazlı dolgu takviyelerinin literatürde birçok karşılaştırması yapılmıştır. Stiren Butadien Kauçuk (SBR) kauçuğu karışımlarında farklı miktarlarda karbon siyahı ile aynı oranlarda silika kullanılarak karşılaştırma yapılan çalışmaya literatürde rastlanmıştır. Bu çalışmada dolgu içeriğinin artmasıyla viskozite, çapraz bağ yoğunluklarının, sertliğin, modüllerin ve çekme mukavemetinin arttığı görülmüştür. Karbon siyahı kullanılan karışımların modül değerleri ve çekme mukavemetlerinin silika bazlı karışımlardan yüksek olduğu, uzama değerinde ise silika bazlı karışımlarda daha yüksek sonuçların çıktığı görülmüştür [5]. Literatürde doğal kauçuklar üzerinde de karbon siyahı ve silika karşılaştırması yapılmış çalışmalar mevcuttur. Yapılan bir çalışmada karbon siyahı, silika ve her ikisinin harmanlanmış olarak kullanıldığı reçetede optimum değerlerin karbon siyahı/silika oranının 40/20 olduğu reçete bulunmuştur. Ayrıca %300 modül'ün karbon siyahının artmasıyla artış gösterdiği incelenmiştir [6]. Bir başka çalışmada EPDM kauçuğunda farklı yüzey özelliklerine sahip silika kullanımının etkisi incelenmiştir. Çalışma sonunda partikül boyutunun azalmasıyla, dispersiyonun artması ve mekanik özelliklerin iyileşmesi olarak bulunmuştur [7].

Vulkanizasyon kauçuk malzemenin özelliklerini iyileştirdiğinden vulkanizasyon koşulları da malzemenin mekanik özellikleri açısından oldukça önemlidir. Vulkanizasyonun optimum koşullarda olması, en iyi mekanik değerler olarak yorumlanabilir. Literatürde farklı vulkanizasyon süreleri için yapılmış çalışmalar mevcuttur. Bunlardan bir tanesi vulkanizasyon parametrelerinin doğal kauçuğun (NR) CLD ve kullanım ömrü üzerinde etkisinin incelenmesidir. Yapılan çalışma sonunda CLD'nin vulkanizasyon süresi ile arttığı,

maksimum'a ulaştığı, daha sonra da negatif yönde değişim gösterdiği görülmüştür. Negatif değişmeyi eski haline dönme (reversiyon) olarak adlandırmıştır [2]. Bir başka çalışmada kükürt ile vulkanize edilmiş karbon siyahı dolgulu doğal kauçuk nanokompozitlerinin yırtılma özelliklerinin farklı sıcaklık değerlerine göre belirlenmesi incelenmiştir. Bu çalışmada 160°C 10dk kriterlerinde malzemenin en yüksek dayanım sergilediği bulunmuştur. Bu sıcaklıktan itibaren artık pişme gerçekleşmiş ve çapraz polisülfür bağları oluşmuştur. Fakat bu oluşan bağları kırmak için gereken enerjiden fazla bir enerji her süre artışında orantılı olarak kauçuk hamuruna etki etmiş ve oluşan polisülfür bağları kırılmaya başlamış ve sonucunda çapraz bağ uzunluğu her bir süre artışında daha da kısalmıştır. Kısalan bağ uzunluğu sonucunda mekanik özelliklerde her bir adımda düşme meydana gelmiştir [8]. Elastomerlerin statik ve dinamik özelliklerin incelenmesi adlı çalışmada ise farklı tür kauçukların, farklı vulkanizasyon parametrelerindeki özellikleri incelenmiştir. Çalışmada vulkanizasyon süreleri değiştirilerek alınan numuneler üzerinde yapılan ölçümlerde, kopma ve uzamanın artan pişme süresi ile değişimi gözlemlenmiştir. Burada yine elastomer tipinin önemli bir etken olduğu görülmüştür. Vulkanizasyon süresinin değişimi ile farklı elastomer cinslerinin farklı değişimler gösterdiği görülmüştür [9]. Literatürde EPDM kauçuğundan üretilmiş karışım üzerinde farklı vulkanizasyon parametrelerinde ve farklı takviye edici dolgu çeşitlerinde CLD ve mekanik değerlerin hesaplanıp karşılaştırmasının yapıldığı bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Bu çalışmada karbon siyahı ile kalsine kaolen ve silika esaslı farklı fiziksel özelliklere sahip karışımların özellikleri incelenmiştir. Farklı dolgu malzemelerinin reçete içerisindeki phr (per hundred rubber) miktarları artırılarak mekanik değerleri karşılaştırılmıştır. Ayrıca tüm karışımlar farklı parametrelerde vulkanize edilerek farklı parametrelerdeki mekanik değer değişimleri incelenmiştir. CLD hesabı da yapılarak çapraz bağlanmanın değişiminin mekanik değerler üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

## 2. MALZEME VE YÖNTEM

### 2.1 Hammaddeler

Çalışmada polimer olarak EPDM kauçuğu olarak Keltan 6471 kullanılmıştır. Keltan 6471 kauçuğu Arlanxeo firmasından tedarik edilmiştir. Takviye edici dolgu malzemesi olarak siyah karışımlar için Orion firmasından tedarik edilen Fef N-550 karbon siyahı, siyah olmayan (renkli) karışımlar için Grace firmasından tedarik edilen silika (Perkasil KS300) ve Imerys firmasından tedarik edilen kalsine kaolen (Polestar 200R) malzemeleri kullanılmıştır. Aktivatör grubundan Aktif çinko (ZnO) Melos firmasından, Stearik asit Werba Chemical'dan, Peg 4000 Lotte Chemical firmasından, Proses yağlayıcısı olarak Promet 46 (parafinik yağ) Petrol Ofisi firmasından tedarik edilmiştir. Vulkanizasyon işlemi için siyah ve renkli karışımlar için farklı akseleratörler kullanılmıştır. Siyah karışımlar için ZBEC (Zinc bis(dibenzyldithiocarbamate), TBBS (N-tert-Butylbenzothiazole-2-sulphenamide), MBTS (Di(benzothiazol-2-yl) disulphide) Mixland firmasından, renkli karışımlar için DTDM (Di(morpholin-4-yl) disulphide) Mixland firmasından, TP/S (zinc O,O',O',O'-tetrabutyl bis(phosphorodithioate) ) ise RheinChemie firmasından tedarik edilmiştir. Her iki tür karışım için de S-80 (kükürt) Mixland firmasından alınmıştır. Deneme reçeteleri adlandırması karışımların renkleri göre yapılmıştır. Siyah karışımlar için "SK", renkli karışımlar için "RK" olarak kısaltılıp yanlarına numaralandırma yapılmıştır.

### 2.2 Karışımın Hazırlanması

Bu çalışmada siyah ve renkli karışımlar aynı üretim makinesinde ve aynı proses parametrelerinde yapıldı. Karışımlar 3 litre laboratuvar tipi Banbury ve Mil (Werner Pfeedener-Almanya) makinelerinde yapılmıştır. Banbury'e ilk önce polimer olarak 15 phr yağ oranına sahip EPDM kauçuğu atılmıştır. Polimerin parçalanması için 30 saniye boyunca karışıma devam edilmiştir. Ardından siyah karışımlar için karbon siyahı (Fef N-550), renkli karışımlar için silika (Perkasil KS300) ve kalsine kaolen (Polestar 200R) eklenip

hemen ardından kimyasal grubu (ZnO, Stearik Asit, Struktol EM16 ve Peg 4000) ilave edilmiş ve tozların polimerle karışması için 30 saniye süresince karıştırma işlemine devam edilmiştir. Daha sonra sisteme proses yağlayıcısı (Promet 46) ilave edilmiştir. Bu şekilde karışım 6dk daha karıştırılmıştır. Oluşan kauçuk karışımları 120°C'ye geldiğinde banburyden mil'e indirilmiştir. Banburyden inen karışıma bir tur havalandırıldıktan sonra hızlandırıcılar ve kükürt ilavesi yapılarak 1:1,25 oranındaki milde 5dk boyunca karıştırılmıştır. Tüm karışımlar ISO 2393 normuna göre hazırlanmıştır. Nihai hamur karışımlarından testlerin yapılabilmesi için kompresyon üretim metodu ile 2 ve 6 mm kalınlığında test plakaları 170°C 2dk, 5dk, 10dk, 15dk, 20dk, 25dk ve 30dk vulkanizasyon parametrelerinde üretilmiştir. Karışımların reçeteleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo.1 Farklı Dolgu Miktarlarıyla EPDM Reçeteleri

İçindekiler (phr)	SK-1	SK-2	RK-1	RK-2
EPDM	115	115	115	115
Fef N-550	130	200	0	0
Perkasil KS300	0	0	40	80
Polestar 200R	0	0	110	110
ZnO	5	5	5	5
Stearik Asit	1	1	1	1
Peg 4000	4	4	4	4
Struktol EM16	2	2	2	2
Parafinik Yağ	120	120	60	60
ZBEC	2	2	0	0
TBBS	2	2	0	0
MBTS	1,6	1,6	0	0
DTDM	0	0	1,5	1,5
TP/S	0	0	4,5	4,5
S-80	1,2	1,2	1,2	1,2

### 2.3 Reolojik ve Mekanik Özellikler

Tüm karışımlar için reolojik ölçümler Alpha MDR 2000 (USA) cihazında 190°C 2dk boyunca yapılmıştır. Karışımların vulkanizasyon davranışları incelenmiştir. Vulkanizasyon karakteristiği indeksi Denklem (1)'e göre kür oranı endeksi (CRI) ts2 (scorch zamanı) ve t90 (optimum pişme süresi) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$CRI= 100 / (t90-ts2) \quad (1)$$

Viskozite değerleri Ektron (Malezya) Mooney Viskozimetre cihazında 125°C de (1+4) şartlarında yapılmıştır. Reolojik ölçümler ve viskozite değerleri için her numuneden bir adet tekrar yapılmıştır. Mekanik ve çapraz bağ ölçümleri için karışımların numuneleri DIN ISO 23529'a göre hazırlanmıştır. Mekanik testlerden sertlik testi ISO 48-4'e göre Zwick Roell (Almanya) Shoremetre cihazı kullanılarak yapılmıştır. Kopma mukavemeti, kopma anındaki uzama, %50, %100 ve %300 modül değerlerini belirlemek için çekme testleri DIN 53504 standardına (S2 dambıl) göre Zwick Roell Z010 cihazı kullanılarak yapılmıştır. Yoğunluk testi TS 2781 standardına göre Precisia (İsviçre) cihazında yapılmıştır. Sertlik testi, kopma mukavemeti, kopma anındaki uzama, %50, %100 ve %300 modül testleri ve yoğunluk testleri için her numuneden üçer adet tekrar yapılmış ve ortalama değerleri hesaplanmıştır. CLD ölçümleri için şişme deneyleri ASTM D6814 standardına göre Denklem (2)'ye göre yapılmıştır. Eşitlikteki CLD

değeri ( $ve$ ); hacim fraksiyonu ( $Vr$ ), etkileşim parametresi ( $X1$ ), solventin moleküler hacmi ( $V1$ ) kullanarak hesaplanmıştır. Çapraz bağ yoğunluğu şişme deneyleri için her numuneden bir adet tekrar yapılmıştır.

$$ve = \frac{-(\ln(1 - Vr) + Vr + X1Vr^2)}{(V1(Vr^{\frac{1}{3}} - Vr)/2)} \quad (2)$$

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 3.1 Pişme ve Akış Karakteristikleri

Karışımların vulkanizasyon özellikleri ML (minimum tork), MH (maksimum tork), ts2 (scorch zamanı), t90 (vulkanizasyonun %90'ının tamamlandığı süre) rheometre test cihazında incelenmiş, CRI hesaplanmış Tablo 2'de sonuçlar belirtilmiştir. Siyah ve renkli gruplar kendi içinde incelendiğinde siyah karışımlarda karışım içeriğindeki FEF N-550 miktarı arttığında ML ve MH değerlerinin yükseldiği görülmüştür. ts2 ve t90 zamanları içinse geriye geldiği yani vulkanizasyonun erken başlayıp erken tamamlandığı görülmüştür. Ayrıca CRI değeri de azalmaktadır. Benzer sonuçlar renkli karışımlarda da yaşanmıştır. Karışım içindeki silika miktarı arttığında ML ve MH değerleri yükselmiş, ts2 ve t90 değerleri öne çekilmiştir. CRI değeri siyah karışımlardaki gibi azalmıştır.

Hamurların viskozite değerlerine de bakılmıştır. Yine her grup kendi içinde yorumlandığında, siyah karışımların içeriğindeki dolgu miktarının artmasıyla ve renkli karışımların içeriğindeki dolgu miktarının artması ile yağ oranının düşmesiyle viskoziteler radikal bir şekilde yükselme göstermiştir. Bu durum SBR kauçuğuna farklı oranlarda karbon siyahı ve silika dolgu malzemesinin katıldığı çalışma ile örtüşmektedir. Yapılan çalışma sonrası her iki dolgu takviyesinin reçete içeriğinde artmasıyla viskozitelerde artışlar görülmüştür [5].

Tablo 2. Karışımların Vulkanizasyon Karakteristikleri ve Viskozite Değerleri

Rheometre Kriterleri	SK-1	SK-2	RK-1	RK-2
ML (Ib-in)	0.38	2.44	0.89	2.34
MH (Ib-in)	4.72	9.04	7.17	18.41
ts2 (mm:ss)	01:01	00:42	00:31	00:25
t90 (mm:ss)	01:39	01:29	01:16	01:11
CRI	156.25	128.20	133.33	129,87
Viskozite (MU)	19.12	52.08	18.45	47.68

Bu sonuçlar ile reçete içeriğindeki dolgu miktarının artmasıyla karışımın akış özelliklerinin kötüleştiğini söyleyebiliriz. Bu durumu reolojik sonuçlardan ML ile viskozite testinin paralel sonuçlar vermesiyle doğrulayabiliriz. ML, MH ve viskozitenin artması karışımın proseste işlenebilirliğinin zorlanacağı sonucuna varmamızı sağlayabilir. Aynı zamanda vulkanizasyon sürelerinin de öne çekilmesiyle özellikle enjeksiyon üretim yapan üreticiler için kalıbı doldurma problemleri yaşanmasına neden olacağı sonucu çıkarılabilmektedir.

### 3.2 Mekanik Özellikler

#### 3.2.1 Sertlik, Kopma mukavemeti, %50, %100 ve %300 Modül, Uzama

Tablo 3. SK-1 karışımının farklı vulkanizasyon sürelerindeki mekanik değerleri

Numune	2dk	5dk	10dk	15dk	20dk	25dk	30dk
Sertlik (Sh-A)	50	55	56	56	56	53	53
Kopma Muk. (MPa)	10.7	10.4	9.7	9.6	9.5	9.9	9.5
%50Mod. (MPa)	0.9	1	1.1	1.1	1	1	0.9
%100Mod. (MPa)	1.3	1.7	1.9	1.9	1.8	1.8	1.7
%300Mod. (MPa)	3.6	4.8	5.9	5.8	5.8	5.8	5.8
Uzama (%)	695	579	512	495	486	484	474

Tablo 4. SK-2 karışımının farklı vulkanizasyon sürelerindeki mekanik değerleri

Numune	2dk	5dk	10dk	15dk	20dk	25dk	30dk
Sertlik (Sh-A)	70	71	72	72	72	71	71
Kopma Muk. (MPa)	7.6	7.6	7.8	8	8.1	8.2	8.3
%50Mod. (MPa)	1.6	1.7	2	1.9	1.9	1.9	1.8
%100Mod. (MPa)	2.6	2.9	3.4	3.3	3.3	3.3	3.3
%300Mod. (MPa)	5.7	6.2	7.3	7.2	7.2	7.2	7.2
Uzama (%)	579	502	457	435	411	409	411

Karışım içindeki karbon siyahının artmasıyla karışımın sertlik, %50 modül, %100 modül ve %300 modül değerinin radikal bir şekilde artış gösterdiği görülmüştür. Literatürde NR ile yapılan bir çalışmada karbon siyahındaki artış ile %300 modül değerindeki artışın bulunması bu sonuçlar ile örtüşmektedir [6]. Buna karşın kopma mukavemetinde ve uzama değerinde azalma görülmektedir. Kopma ve uzama değerlerindeki azalma reçete içeriğindeki dolgu miktarının artması ile kauçuk oranının düşmesi sonucu malzemenin elastikiyetinde ve diriliğinde azalma olarak yorumlanabilmektedir.

Farklı vulkanizasyon sürelerinde SK-1 ve SK-2 karışımlarının sertlikleri incelendiğinde 2dk ve 5dk vulkanizasyon sürelerinde numunelerin sertliklerinin düşük olduğu görülmüştür. Her iki karışım için maksimum sertlik değeri 10dk vulkanizasyon süreli numunede görülmüştür. Bir süre aynı sertlik devam etmiş 25dk vulkanizasyon ile sertliklerde tekrar düşüş görülmüştür. Benzer durum modül değerlerinde de görülmektedir. 10dk vulkanizasyon süresinde numunenin modül değerleri radikal bir şekilde artış göstermiştir. Daha uzun vulkanizasyon sürelerinde ise değerleri sabit kaldığı veya çok ufak azalmaların yaşandığı görülmüştür. Uzama değerlerinin her iki çeşit karışım için vulkanizasyon sürelerinin artmasıyla azaldığı görülmüştür.

Tablo 5. RK-1 karışımının farklı vulkanizasyon sürelerindeki mekanik değerleri

Numune	2dk	5dk	10dk	15dk	20dk	25dk	30dk
Sertlik (Sh-A)	40	47	48	49	48	48	48
Kopma Muk. (MPa)	9,5	8,8	8,4	8,2	7,9	9,1	9,1
%50Mod. (MPa)	0,7	0,8	0,8	0,8	0,8	1	1
%100Mod. (MPa)	1	1,2	1,2	1,4	1,4	1,4	1,4
%300Mod. (MPa)	1,7	2,1	2,2	2,5	2,5	2,5	2,5
Uzama (%)	771	665	651	639	636	634	628



Tablo 6. RK-2 karışımının farklı vulkanizasyon sürelerindeki mekanik değerleri

Numune	2dk	5dk	10dk	15dk	20dk	25dk	30dk
Sertlik (Sh-A)	68	71	73	74	73	73	73
Kopma Muk. (MPa)	11,1	10,9	10,4	10,2	10,6	10	10,3
%50Mod. (MPa)	1,3	1,5	1,6	1,7	1,6	1,6	1,6
%100Mod. (MPa)	1,6	1,8	1,9	2,1	2,0	2,0	2,0
%300Mod. (MPa)	2,7	3,2	3,4	3,5	3,4	3,4	3,4
Uzama (%)	676	602	598	588	586	572	566

Karışım içindeki silikanın artmasıyla karışımın sertlik, %50 modül, %100 modül, %300 modül ve kopma mukavemeti değerlerinin radikal bir şekilde artış gösterdiği görülmüştür. Bu durum eklenen silikanın da karışıma güçlendirici etkisi olduğunu gösterebilir. Literatürde SBR ile yapılan çalışmaya bu durum benzer olarak gösterilebilir [5]. Buna karşın uzama değerinde azalma görülmektedir. Bu ise karışım reçetesindeki kauçuk miktarının azalmasıyla karışımın elastikiyetinin azalması olarak yorumlanabilir.

Farklı vulkanizasyon sürelerinde RK-1 ve RK-2 karışımlarının sertlik ve modül değerleri incelendiğinde SK karışımlarına benzer sonuçlarla karşılaşılmıştır. RK karışımlarında 15dk vulkanizasyon süreli numunelerde maksimum sertlik ve modül değerleri görülmüştür. Sertlik ve modül değerleri daha uzun vulkanizasyon sürelerinde sabit kalmış veya ufak düşüş göstermiştir. Uzama değerleri ise SK karışımlarında olduğu gibi vulkanizasyon sürelerinin artmasıyla orantılı olarak azalma göstermiştir.

SK ve RK karışımlarının belirli bir vulkanizasyon süresinde kadar sertlik ve modül değerlerinin yükselmesi çapraz bağlanmanın halen devam etmesi ve bağlanmamış zincirlerin halen var olduğu anlamını taşıyabilmektedir. Bu değerlerin maksimum seviyeye ulaşması, bu vulkanizasyon süre ve sıcaklığı için test edilen numunenin içeriğindeki çapraz bağlanmanın tamamlandığı anlamını taşıyabilmektedir. Daha uzun sürelerdeki değerlerde yaşanan düşüşler ise reversiyon yaşanmaya başlanması olarak yorumlanabilmektedir. Bu durum literatürde NR kauçuğu üzerinde yapılan çalışma ile örtüşmektedir. En optimum mekanik değerler 160°C 10dk vulkanizasyon parametresinde çıkarken, bundan sonra devam eden sürelerde mekanik değerlerde düşüşler gözlemlenmiştir [8]. Vulkanizasyon sürelerindeki artış ile tüm karışımların uzama değerlerindeki düşüşler, numunelerin vulkanizasyon süresinin artmasıyla elastikiyetinde azalması olarak yorumlanabilmektedir.

SK ve RK karışımlarının benzer sertlik ve vulkanizasyon sürelerindeki modül değerleri incelendiğinde karbon siyahı reçetelerindeki modül değerlerinin kalsine kaolen ve silika bazlı reçetelere kıyasla daha yüksek olduğu görülmüştür.

### 3.2.2 Yoğunluk

Tüm karışımlar için, karışımın içeriğindeki dolgu miktarları arttıkça yoğunluğun arttığı görülmektedir. Bu durum kullanılan dolgu malzemesinin karışım içinde kullanılan diğer malzemelerden daha yoğunluğunun yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca renkli karışımların yoğunluklarının siyah karışıma göre yüksek olması, karışım içinde kullanılan kalsine kaolen ve silikanın karbon siyahına nazaran daha yüksek yoğunluğa sahip olmasından kaynaklanmaktadır.

Tablo 7. Karışımların Yoğunluk Değerleri

Yoğunluk Değerleri	SK-1	SK-2	RK-1	RK-2
g/cm <sup>3</sup>	1.08	1.16	1.24	1.33

### 3.2.3 Şişme deneyleri ve çapraz bağ yoğunlukları

SK-1 ve SK-2 karışımlarının CLD değerleri karşılaştırıldığında reçete içeriğindeki karbon siyahı arttıkça CLD'nin de arttığı görülmektedir. Her iki karışımın en yüksek CLD değerleri 10dk vulkanizasyonunda çıkmıştır. En düşük CLD değeri 2dk vulkanizasyonda çıkmış, süre arttıkça CLD değerinde artış gözlemlenmiştir. 10dk vulkanizasyon süresinden daha uzun sürelerde ise CLD değerinin kademeli olarak düştüğü görülmektedir. Bu durum karışım içindeki bağların vulkanizasyon süresi uzadıkça açıldığı ve karışımda reversiyon yaşanması olarak yorumlanabilir. En yüksek CLD değerinin 10dk vulkanizasyonunda çıktığı, numunenin mekanik değerleri ile karşılaştırıldığında sertlik, %50 modül, %100 modül ve %300 modül değerlerinin en yüksek değerine 10dk vulkanizasyonunda geldiği görülmektedir. Bu durum birbirini destekler niteliktedir. Şekil 1. ve Şekil 2. de farklı vulkanizasyon sürelerinde SK-1 ve SK-2 karışımının CLD değerleri görülmektedir.



Şekil 1. SK-1 Karışımına Ait Farklı Vulkanizasyon Sürelerindeki Çapraz Bağ Yoğunlukları



Şekil 2. SK-2 Karışımına Ait Farklı Vulkanizasyon Sürelerindeki Çapraz Bağ Yoğunlukları

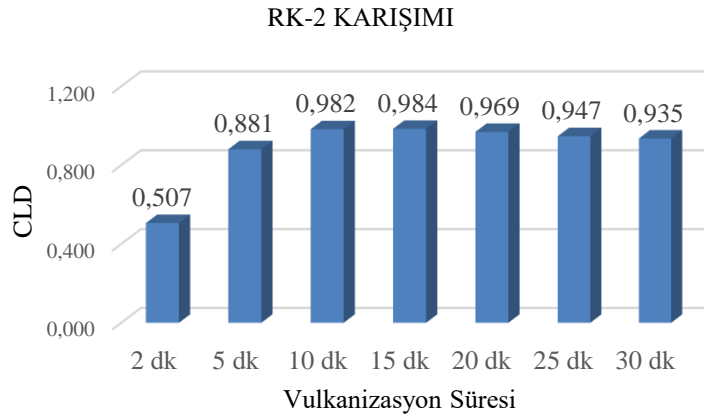
RK-1 ve RK-2 karışımlarının CLD değerleri karşılaştırıldığında yine karışım içerisindeki silika miktarının artmasıyla CLD'nin arttığı görülmektedir. Vulkanizasyon süreleri baz alınıp karşılaştırıldığında, karışımların en yüksek CLD değeri 15dk vulkanizasyonunda gelmiştir. 2dk, 5dk ve 10dk vulkanizasyonunda CLD yükselme eğilimindedir. 10dk ve 15dk CLD değerleri ise birbirine çok yakın çıkmıştır. 15dk vulkanizasyondan sonra CLD değerlerinde düşüşler görülmektedir. Bu da karışımda reversiyon yaşanması olarak yorumlanabilir. SK karışımlarında olduğu gibi RK karışımlarında da maksimum CLD değerinde maksimum sertlik, %50 modül, %100 modül ve %300 modül değerleri



görülmüştür. Bu verilerin her karışım için benzer çıkması en yüksek CLD değerinde malzemenin en yüksek dirençte olması olarak yorumlanabilir. Şekil 3. ve Şekil 4. te farklı vulkanizasyon sürelerinde RK-1 ve RK-2 karışımının CLD değerleri görülmektedir.



Şekil 3. RK-1 Karışımına Ait Farklı Vulkanizasyon Sürelerindeki Çapraz Bağ Yoğunlukları



Şekil 4. RK-2 Karışımına Ait Farklı Vulkanizasyon Sürelerindeki Çapraz Bağ Yoğunlukları

SK ve RK karışımlarda CLD değerinin belirli bir süreye kadar artıp sonra azalmaya geçmesi durumu literatürde NR kauçuğunda farklı vulkanizasyon süreleri için yapılan CLD testlerinin sonuçları ile örtüşmektedir. Yapılan çalışmada 10dk vulkanizasyon süresinden sonra numune reversiyon'a uğramıştır [2].

RK karışımlarının SK karışımlarına nazaran daha uzun vulkanizasyon süresinde maksimum CLD değerine ulaşması karışım içerisinde kullanılan karbon siyahının, kalsine kaolen ve silikaya nazaran bağ kurma özelliğinin daha yüksek olduğu anlamına gelebilmektedir. Bu durum da karbon siyahı içinde kükürt elementinin var olması ve daha üretim aşamasında bu dolgu içindeki kükürt'ün kauçuk içinde etkileşime başlaması olarak düşünülebilir.

#### 4. SONUÇ

Çalışmada ilk olarak pişme ve akma karakteristikleri incelenmiştir. Karbon siyahı katkılı malzemeler ile kalsine kaolen ve silika bazlı malzemelerin hem kendi içlerinde hem de birbirleriyle farklı test değerleri

verdiği görülmüştür. Reçete içerisinde karbon siyahı miktarının artmasıyla ML ve MH değerlerinde artış görülmüştür. Buna karşın ts2 ve t90 sürelerinde öne çekilme meydana gelmiştir. Kalsine kaolen ve silika esaslı karışımlarda da dolgu miktarının artmasıyla aynı sonuçlarla karşılaşılmıştır. Viskozite değerlerinde de benzer sonuçlar bulunmuştur. Reçete içerisinde dolgu miktarındaki artış ile viskozite değerinde de radikal bir artış görülmüştür.

Farklı vulkanizasyon sürelerinde vulkanize edilmiş numunelerin mekanik özellikleri incelenmiştir. Karbon siyahı katkılı karışımların içerisindeki dolgu malzemesinin artmasıyla sertlik ve modül değerlerinde artış, kopma mukavemeti ve uzama değerlerinde azalma görülmüştür. 10dk vulkanizasyonuna kadar mekanik değerlerin yükseldiği, bu parametreden sonra değerlerde düşüş veya sabitlenme yaşandığı görülmüştür. Renkli karışımlarda da dolgu miktarının artmasıyla sertlik, modül ve kopma mukavemeti yükselirken uzama değerinde düşme görülmüştür. 15dk vulkanizasyonuna kadar mekanik değerlerin ise karbon siyahı katkılı karışımlarda olduğu gibi yükseldiği, bu değerden sonra negatif yönde ilerleme veya sabitlenme yaşandığı görülmüştür.

Siyah ve renkli karışımlar kendi içlerinde yoğunlukları değerlendirildiğinde, karışım içindeki dolgu miktarı arttıkça karışımın yoğunluğunun arttığı görülmüştür. Ayrıca siyah ve renkli karışımlar karşılaştırıldığında benzer sertlik değerlerinde, renkli karışımların siyah karışımlardan daha yüksek yoğunluklara sahip olduğu bulunmuştur.

Farklı vulkanizasyon sürelerinde karışımların şişme deneyleri ile CLD hesaplamaları da yapılmıştır. Her iki çeşit katkı malzemeli karışımların içerisindeki dolgu miktarlarının artmasıyla CLD değerinde artış olduğu bulunmuştur. Ayrıca vulkanizasyon parametrelerine göre CLD incelenmesinde, siyah karışımlar için optimum 10dk, renkli karışımlar için optimum 15dk bulunmuştur. Bu sürelerden uzun vulkanizasyon süreleri için CLD değerinde düşmeler görülmüştür.

## REFERANSLAR

- [1] Kalle H., Minna P., Hanna-Mari T. (2007), “Elastomeric materials, Leonardo Da Vinci
- [2] Kor Dayıoğlu Ahu (2018), “Vulkanizasyon parametrelerinin doğal kauçukların çapraz bağ yoğunluğu ve malzeme ömrü üzerindeki etkisinin incelenmesi” Bursa Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- [3] Winspear GG(ed) (1958), “The Valderbilt Rubber Handbook, 06856(203):620
- [4] İşliler M.B., Ersoy O.G., Ersoy N.B. (2008), “Beyaz dolgu malzemesi olarak zeolit’in EPDM’in mekanik ve fiziksel özelliklerine etkisi” 2. Ulusal Polimer Bilim ve Teknolojisi Kongresi ve Sergisi, Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi
- [5] Choi S.S., Park B.H., Song H. (2003), “Influence of filler type and content on properties of styrene-butadiene rubber (SBR) compound reinforced with carbon black or silica” *Polymers for advanced Technologies*. Doi: 10.1002/pat.421
- [6] Ulfah I.M., Fidyarningsih R., Rahayu S., Fitriani D.A., Saputra D.A., Winarto D.A., Wisojodharmo L.A. (2015), “Influence of carbon black and silica filler on the rheological and mechanical properties of naturel rubber compound” *Procedia Chemistry* 16 (2015) 258-264 doi: 10.1016/j.proche.2015.12.053
- [7] Ichazo M.N., Albano C., Hernandez M., Gonzalez J., Carta A. (2008), “Effects of particle size and size distribution on the mechanical properties of EPDM / Silica vulcanizates” *Advanced Materials Research*. Doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.47-50.113
- [8] Ayrancı Erdi (2019), “Kükürt ile vulkanize edilmiş karbon siyahı dolgulu doğal kauçuk nanokompozitlerinin yırtılma özelliklerinin farklı sıcaklık değerlerine göre belirlenmesi” Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- [9] Soyubol Burçe (2006), “Elastomerlerin statik ve dinamik özelliklerinin incelenmesi” Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü