



# Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

*Araştırma Makalesi*

## Yanmazlık Özellikleri İyileştirilmiş Akrilik Kauçuk Karışımlarının Hazırlanması ve Karakterizasyonu

 Seda BEKİN AÇAR<sup>a,\*</sup>,  Furkan Emin ALACALAR<sup>a</sup>,  Mehmet Atilla TAŞDELEN<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Polimer Malzeme Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Yalova Üniversitesi, Yalova, TÜRKİYE

\* Sorumlu yazarın e-posta adresi: seda.acar@yalova.edu.tr

DOI: 10.29130/dubited.1282072

### Öz

Bu çalışmada poliakrilat kauçuk karışımlarının yanmazlık özellikleri artırılarak florokarbon monomer kauçuğa alternatif malzeme olarak kullanılması amaçlanmıştır. Bunun için, poliakrilat kauçuk formülasyonlarına farklı miktarlarda halojen içermeyen alev geciktirici malzemeler (melamin ve amonyum polifosfat) eklenerek kauçuk hamurları hazırlanmış ve bu hamurların vulkanizasyonu sonucu elde edilen vulkanizatların reolojik, mekanik ve yanmazlık özellikleri incelenmiştir. Önemli reolojik parametreler ile optimum pişme süreleri reometre ile belirlenmiştir. Mekanik özellikleri belirlemek için yapılan çekme testi sonucunda ise hazırlanan poliakrilat kauçuk vulkanizatlarının florokarbon monomer kauçuk karışımına oranla daha iyi kopma dayanımı gösterdiği belirlenmiştir. Yanmazlık özelliklerini incelemek için yapılan sınırlayıcı oksijen indeksi testi sonucunda ise poliakrilat kauçuk formülasyonlarına yanmazlık özelliği sağlayan dolgular olan melamin ve amonyum polifosfat malzemelerinin sırasıyla 8 ve 16 phr olacak şekilde eklenmesiyle LOI değerinin önemli ölçüde geliştiği görülmüştür. Dolayısıyla mekanik dayanımın önemli olduğu, gelişmiş yanmazlık ve alev geciktirici özelliğe sahip ve nispeten uygun maliyetle hazırlanan bu poliakrilat reçetesinin, pahalı florokarbon monomer kauçuk karışımlarına muadil olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Akrilik kauçuk, Halojen içermeyen alev geciktirici, Kauçuk, Yanmazlık

## Preparation and Characterization of Acrylic Rubber Compounds with Improved Flammability Properties

### ABSTRACT

In this study, it was aimed to use polyacrylate rubber compounds as an alternative material to fluorocarbon monomer rubber by increasing their flame retardant properties. For this purpose, rubber compounds were prepared by adding different amounts of halogen-free flame retardant materials (melamine and ammonium polyphosphate) to polyacrylate rubber formulations and the rheological, mechanical and flammability properties of vulcanizates obtained by vulcanization of these compounds were investigated. Important rheological parameters and optimum curing times were determined by rheometer. As a result of the tensile test performed to determine the mechanical properties, it was determined that the prepared polyacrylate rubber vulcanizates showed better tensile strength compared to the fluorocarbon monomer rubber compound. As a result of the limiting oxygen index test performed to examine the flammability properties, it was observed that the LOI value improved significantly with the addition of melamine and ammonium polyphosphate materials, which were fillers that provide flammability properties to polyacrylate rubber formulations, at 8 and 16 phr, respectively. Therefore, it was concluded that this polyacrylate recipe, which had improved flame retardant properties where mechanical strength is important and prepared at relatively affordable cost, could be used as a potential substitute for expensive fluorocarbon monomer rubber compounds.

## **I. GİRİŞ**

Son yıllarda, azaltılmış veya arttırılmış sıcaklık etkisine karşı dirençli, alev geciktirici özelliğe sahip ve uygun mekanik dayanım gösteren polimerik malzemelere büyük ilgi duyulmaktadır. Ekonomik nedenlerin yanı sıra sağlık ve can güvenliğinin korunması amacıyla polimerlerin en önemli özelliklerinden biri yanmazlıktır [1, 2]. Polimerik malzemeleri ateşten korumak için çeşitli yöntemler kullanılabilir. Termal olarak kararlı veya düşük alevlenir malzemeler yapmak için kullanılan en yaygın yaklaşım, matris içinde dağılmış alev geciktirici parçacıkların polimere dahil edilmesidir. Bu yöntem, endüstriyel proseslere kolayca uyum sağlaması ve maliyet ile mekanik, termal ve yanmazlık özellikleri arasında iyi bir denge sağlaması nedeniyle genellikle diğerlerine tercih edilir [3].

Akrilat monomerlerinin kopolimeri olan poliakrilat kauçuklar (ACM), yağa ve yüksek sıcaklığa dayanıklı kauçuklardır [4, 5]. ACM, doymuş bir kauçuktur ve farklı tipte kürlenmeye uygun monomerler ile ticarileştirilebilir [6-8]. Genel olarak kullanım sıcaklık aralığı -40 ile 200 °C arasındadır. Bu polimerler 150 – 170 °C arasında yağ içerisinde kullanılabilirdiğinden akrilonitril bütadien kauçuk (NBR) yerine tercih edilirler. Hidrojene nitril kauçuk (HNBR) ve florokarbon monomer kauçuk (FKM) ile kıyaslandığında daha uygun maliyette olduğundan, onların özelliklerini karşılayabildiği yerlerde tercih sebebidir. ACM ozon, ısı, yağ ve oksidasyon dirençlerine sahipken sıcak su, buhar, alkol ve esterlere dayanıksızdır. Dinamik ve statik sızdırmazlık uygulamaları, şanzıman yağı soğutucu hortumları, ısı altında yağ dayanımı gerektiren parçalar başlıca kullanım alanlarındandır. Ayrıca yüksek performanslı otomobil motorlarında yağ keçeleri ve contalar olarak da kullanılırlar [8, 9].

FKM ısıya ve agresif sıvı ortamlarına karşı dirençleriyle iyi bilinirken [10], ACM ise daha düşük direncin gerekli olduğu yerlerde yaygın olarak kullanılır [11]. Literatürde, FKM ve ACM kauçukların termal davranışları ve sıvı direnci kapsamlı şekilde incelenmiştir [12-14]. Yanma eğilimi azaltılmış kauçuk bileşimleri hazırlamak için şu yaklaşımlar kullanılmaktadır; 1) metal hidroksit, fosfor içeren katkı maddeleri ve klorlu bileşikler gibi alev geciktirici katkı maddeleri ile birleştirme, 2) elastomerin spesifik reaktiflerle son reaksiyonu, 3) az miktarda özel komonomerler ile kopolimerleştirme yoluyla değiştirilmiş kauçuğun hazırlanması ve 4) kürlenme sisteminin değiştirilmesi [15]. Uygulamada, alev geciktirici bileşik formülünün kauçuğun mekanik özelliklerini bozmaması oldukça önemlidir. Bununla birlikte, alev geciktirici kauçuk bileşimleri yukarıda belirtilen yöntemler kullanılarak hazırlandığında performans, yanma davranışı ve maliyet arasında optimizasyon yapmak zordur. Düşük maliyetli, halojen içermeyen ve mekanik özellikler üzerinde olumsuz etkisi olmayan bir teknik gereklidir [16].

Yanmazlık özellikleri geliştirilmiş kauçuk bileşimlerinin gerekli olduğu uygulamalarda genellikle FKM tercih edilmektedir. Ancak, FKM kauçukların fiyatları ACM ile kıyaslandığında yaklaşık 3 kat daha yüksektir. Bu nedenle, bu çalışmada ACM kauçuğunun yanmazlık özellikleri geliştirilerek FKM yerine daha düşük maliyetli, alternatif bir malzeme olarak kullanılması amaçlanmıştır. Halojen içermeyen çeşitli alev geciktirici malzemeler ACM formülasyonlarına eklenerek, bu kauçuğun yüksek sıcaklıktaki yanmazlık performansı raporlanmıştır.

## **II. MALZEME VE YÖNTEM**

### **A. MALZEMELER**

Mooney viskozite değeri 35-47 olan, az miktarda klor/karboksil reaktif komonomer ile bir veya daha fazla akrilik ester içeren, kürlenme hızı yüksek, düşük kalıcı deformasyon değerine ve yüksek yağ direncine sahip ACM HyTemp® 4051 ZEON firmasından alınmıştır. 125 m<sup>2</sup>/g yüzey alanına sahip

Grace marka Perkasil KS300 PD silika dolgusu kullanılmıştır. Plastifiyan olarak, yüksek sıcaklık dayanımına sahip trioktil trimellitat (T.O.T.M.) kullanılmış ve bu kimyasal Plastay Kimya firmasından temin edilmiştir. Bis-[3-(trietoksisilil)-propil]-tetrasülfan silan bağlama ajanı (Si-69) ile dispergator FL proses kolaylaştırıcı Kettlitz'den alınmıştır. Kauçuk reçetelerinde kullanılan vulkanizatör (%50 oktadesiltrimetilamonyumbromür ve %50 ACM bağlayıcıdan oluşan ACP 5550) Brenntag'dan temin edilmiştir. Sodyum stearat ve 2,4,6- triamino-1,3,5-triazin (melamin) Ataman Kimya'dan, ticari ismi Exolite 1314 olan amonyum polifosfat (APP) ise Clariant firmasından satın alınmıştır. Formülasyondaki APP ve melamin yanmazlık özelliği sağlamak amacıyla kullanılmıştır. ACM ile hazırlanan kauçuk bileşimlerini kıyaslamak amacıyla Shore A değeri 70 olan FKM kauçuğu kullanılmış ve bu kauçuk Mesgo'dan temin edilmiştir.

## **B. DENEYSEL YÖNTEMLER**

### **B. 1. Kauçuk Hamuru Hazırlama**

ACM esaslı kauçuk hamurları silindir olarak adlandırılan laboratuvar tipi açık karıştırıcı sistemli hamur makinesi kullanılarak hazırlanmıştır. Orta ölçekli silindir makinesinde kauçuk hamuru şu proses adımları izlenerek elde edilmiştir;

- *ACM polimerinin mastikasyonu;*

Başlangıçta, ACM polimeri, merdaneler arası orta açıklıkta olan silindire alınmıştır. Merdane ve polimer ısınmaya başladıkça merdaneler arası mesafe kısalmıştır. Yapılan mastikasyon işleminin ardından, kauçuk hamur kıvamına getirilmiştir.

- *Dolgu, plastikleştirici ve proses kolaylaştırıcıların eklenmesi;*

Silindirde karışan kauçuğa, dolgu, plastifiyan ve proses kolaylaştırıcılar üç seferde ilave edilip yeterli süre karıştırılarak homojen bir karışım elde edilmiştir.

- *Oluşan hamurun silindirden alınması;*

Hamur, merdaneler arası kalınlık 6 mm olarak ayarlanıp plaka halinde alınmıştır. Yaklaşık 7 kg civarında kauçuk hamuru elde edilmiş ve bu hamur soğutulmaya bırakılarak 24 saat dinlendirilmiştir.

- *Hamurlara yanmazlık dolguları ve pişiricinin ilavesi;*

Dinlenen hamurlara laboratuvar tipi silindirde gerekli miktarda pişirici ve farklı oranlarda yanmazlık malzemeleri katılmıştır. Karışımın homojen olması için merdaneler arasındaki mesafe minimum seviyeye getirilerek karıştırma işlemi sürdürülmüştür.

- *Hamur hazırlama işleminin tamamlanması;*

Karıştırılan hamurlar homojen hale geldikten sonra, 3 mm kalınlığında plaka halinde silindirden alınmıştır. Alınan tüm hamurlar soğutulmuştur. Soğutulan hamurlar numaralandırılarak karakterize edilmek üzere temiz ve serin ortamda bekletilmiştir.

Hazırlanan kauçuk hamurları ACM-0 (melamin ve APP içermeyen referans numunesi), ACM-2-4 (2 phr melamin ve 4 phr APP içeren karışım), ACM-4-6 (4 phr melamin ve 6 phr APP içeren karışım), ACM-6-8 (6 phr melamin ve 8 phr APP içeren karışım) ve ACM-8-16 (8 phr melamin ve 16 phr APP içeren karışım) olacak şekilde isimlendirilmiştir. Bu kauçuk hamurlarına ait reçete Tablo 1'de verilmiştir. Karışımlarda kullanılan melamin ve APP miktarları, literatür incelemesi yapılarak kararlaştırılmıştır [17-20].

**Tablo 1.** Farklı miktarlarda (phr) yanmazlık özelliği sağlayan kimyasallar ile hazırlanan kauçuk hamurlarının reçeteleri

<b>Malzemeler</b>	<b>ACM-0 (phr)</b>	<b>ACM-2-4 (phr)</b>	<b>ACM-4-6 (phr)</b>	<b>ACM-6-8 (phr)</b>	<b>ACM-8-16 (phr)</b>
ACM	100	100	100	100	100
Silika	50	50	50	50	50
T.O.T.M.	3	3	3	3	3
Si-69	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Dispergator FL	1	1	1	1	1
ACP 5550	3	3	3	3	3
Sodyum Stearat	4	4	4	4	4
Melamin	0	2	4	6	8
APP	0	4	6	8	16

Tabloda gösterilen reçeteler ile birlikte, yerine muadil olarak kullanılmak istenen FKM hamuru ayrıca hazır olarak testlerde kullanılmıştır. FKM hamuruna verilen kod ise FKM-0'dır.

## **B. 2. Reolojik Özellikler**

Kauçuk karışımlarının önemli reolojik özellikleri U-Can marka reometre kullanılarak belirlenmiş ve reometre testleri TS ISO 6502-1 standardına uygun olarak yapılmıştır. Buna göre, belirli bir sıcaklık ve basınçta, sabit bir gerilim verilerek, malzemenin zamanla vulkanize olması sonucu meydana gelen torkun ölçülmesi ile optimum pişme süresi gibi reometre parametreleri ortaya çıkmaktadır.

Ayrıca yoğunluk testleri, reometreden çıkan vulkanizatlar kullanılarak ve TS ISO 1817 standardına uygun olarak, Devotrans marka ZLS 220 A SCS modeli test cihazı ile yapılmıştır.

## **B. 3. Vulkanizasyon İşlemi**

Hazırlanan kauçuk hamurları reometre eğrilerinden belirlenen optimum pişme süreleri boyunca 185°C pişme sıcaklığında ve 150 bar basınçta üst çenesi hareketli ve alt çenesi sabit olan hidrolik sıcak pres ile 2 mm ve 6 mm kalınlığındaki levha kalıplarda vulkanize edilmiştir. Gerekli testlerin yapılması için vulkanize edilmiş kauçuk karışımları, levhalar üzerinden test standartlarına uygun şekilde kesilmiştir.

## **B. 4. Post-Cure (Son Kürlenme) ve Isıl Yaşlandırma**

Hazırlanan kauçuk karışımlarının son kürlenme ve ısıl yaşlandırma prosesleri laboratuvar tipi yüksek yalıtımlı bir etüvde gerçekleştirilmiştir. Sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) testi için tüm numuneler, çekme testi için her bir hamurdan ikişer numune ve sertlik ile kalıcı deformasyon için yapılan takozların her birine ise 175°C'de 4 saat son kürlenme işlemi gerçekleştirilmiştir.

## **B. 5. Mekanik Karakterizasyon**

### **B.5.1. Sertlik Testi**

6 mm kalınlığındaki levhalardan kesilen silindirik örneklerin sertlikleri Loyka LX-A Shore A sertlik ölçüm cihazı ile ASTM D2240 standardına uygun olarak ölçülmüştür. Her numune için ölçüm iğnesi

temas ettikten sonra 15 saniye bekleyerek ölçüm alınmış ve sonuçların ortalaması Shore A cinsinden verilmiştir.

### ***B.5.2. Kalıcı Deformasyon Testi***

16 mm çap ve 9 mm kalınlıkta silindirik şekilde kesilen örneklerin kalıcı deformasyon testleri TS ISO 815-1 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Buna göre numuneler test düzeneği yardımıyla kalınlıklarının %25'i oranında iki demir plaka arasında sıkıştırılarak, 22 saat boyunca 175°C'de etüv fırınında yaşlandırmaya maruz bırakılmıştır.

### ***B.5.3. Çekme-Kopma Testi***

Vulkanize edilmiş ve 2 mm kalınlıkta papyon şeklinde kesilen numunelerin mekanik testleri, TS ISO 37 standardına uygun olarak Devotrans marka test cihazı ile yapılmış ve bu test ile malzemelerin kopma dayanımı ve kopma uzaması değerleri bulunmuştur. Her hamurdan, son kürlenme öncesi ve sonrası 2 numune ölçümü gerçekleştirilmiştir.

## **B. 6. Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOI) Testi**

Bu test ile normal hava sıcaklıklarında, malzemenin yanması için gereken minimum oksijen oranı belirlenir. 21 değer ve altındaki malzemeler normal havada yanabilirken bu değer daha üste çıkmasıyla alev geciktirme özelliği olduğu belirlenir. 100 mm x 10 mm x 4 mm boyutlarındaki kalıpta basılarak hazırlanan örneklerin LOI testi, TS EN ISO 4589-2 standardına uygun olarak Mares marka test cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Buna göre, öncelikle her numunenin bir ucundan itibaren 5 cm ölçülerek işaret konur, bu 5 cm'lik kısım yukarıda alev maruz kalacak kısımdır. Tüpün içerisindeki aparata yerleştirilen LOI numunesine, pürmüz ile yukarıdan dikey olarak 30 saniye boyunca ve her 5 saniyede bir teması keserek alev püskürtülmektedir. Yanmaya başlayan numune 3 dakika içerisinde sönmez ya da işaret konulan 5 cm'lik sınırı geçerse bir alt oksijen değerine geçilerek tekrar deneme yapılır. 3 dakika içerisinde söner ve sınırı geçmez ise bir üst oksijen miktarına çıkılarak teste devam edilir.

## **III. BULGULAR VE TARTIŞMA**

Bu çalışmada ACM kauçuğunun yanmazlık özelliklerinin artırılarak FKM kauçuğuna muadil olarak kullanılması amaçlanmıştır. Bu doğrultuda seçilen ACM'nin sahip olduğu fonksiyonel gruba uygun olan pişirici sistemi ile takviye edici dolgu olarak silika kullanılmıştır. Hazırlanan ACM ve FKM vulkanizatlarına reometre, yoğunluk, çekme-kopma ve LOI testleri uygulanmıştır.

### **A. VULKANİZASYON SİSTEMİ**

Çoğu ticari akrilik kauçuk, düşük seviyede reaktif kürlenme gruplarına sahiptir. Piyasada bulunan tüm akrilik kauçuklar için evrensel bir kürlenme sistemi bulunmadığından, vulkanizasyon sistemleri reaktif grup tipi ile eşleşmelidir. Bu duruma ilişkin genel olarak, ACM kauçuğu için üreticisi uygun bir vulkanizasyon sistemi önermektedir. ACM'nin özellikleri, çoğu polimerde olduğu gibi, belirli ACM elastomer ailesinin polimer omurgasını oluşturan monomerlere bağlıdır. Bu elastomer ailesi ortak kürlenme gruplarına paylaşan ve aynı veya benzer kürlenme sistemi kullanılarak vulkanize edilebilen poliakrilat elastomerlerinin bir sınıfıdır. Kürlenme sistemini spesifik polimer kür grupları ile eşleştirmek gereklidir. Polimer üreticileri arasında kürlenme grupları farklılık gösterdiğinden, formülasyonda ek değişiklikler yapmadan matris kauçuklarını değiştirmek genellikle mümkün değildir. Fakat, aynı ailedeki poliakrilatlar, istenen fiziksel özellikleri elde etmek için karıştırılabilirler. Örneğin, yağa yüksek dayanım gösteren bir klor sınıfı, orta düzeyde bir yağ ve sıcaklık direnci dengesi elde etmek için düşük sıcaklık klor sınıfı bir poliakrilat ile karıştırılabilir [20].

Bu çalışmada da karboksil grubu içeren kürlenme gruplarına sahip ACM kauçuk, %50 oktadesiltrimetilamonyumbromür ve %50 ACM bağlayıcıdan oluşan ACP 5550 vulkanizatörü kullanılarak çapraz bağlanmıştır.

## B. REOLOJİK ÖZELLİKLER

Hazırlanan ACM hamurları ile bu hamurları kıyaslamak için Shore A değeri 70 olan ve Mesgo'dan temin edilen FKM hamurunun (FKM-0) 185°C'de alınan minimum ve maksimum tork (ML ve MH), ön pişme süresi ( $t_{s2}$ ) ve optimum pişme süresi ( $t_{90}$ ) değerleri gibi önemli parametreleri içeren reometre verileri ile karışımlara ait yoğunluk değerleri Tablo 2'de verilmiştir.

ACM'nin referans karışımı olan ACM-0 ile diğer ACM hamur karışımlarının reometre değerleri kendi aralarında kıyaslanırsa, yanmazlık özelliği sağlayan malzemelerin eklendiği tüm miktarlar için, karışım viskozitesiyle orantılı olan ML değerinde bir miktar yükselme görülmüştür. Yanmazlık özelliği sağlayan kimyasallar, aynı zamanda dolgu maddeleri de olduğundan viskozite artışının normal olduğu söylenebilir. Nitekim burada da %10'luk bir viskozite artışı gözlenmiştir. MH değerlerinde de artan dolgu miktarıyla doğru orantılı olarak az da olsa bir artış görülmüştür. Ön pişme süresi ( $t_{s2}$ ) değerlerinde de bir artış söz konusudur. Bunun sebebi APP'nin pH değerinin 4 olmasından dolayı vulkanizasyona başlangıç yani ön pişme süresinin uzamasıdır. Optimum pişme süreleri ( $t_{90}$ ) ise dolgunun etkisiyle yine uzamıştır. Sonuç olarak, kauçuk karışımlarına yanmazlık malzemeleri eklendiğinde reolojik özellikler üzerindeki dikkate alınabilecek tek etki  $t_{s2}$  sürelerinin artmasıdır. Fakat bu artış, üretim esnasında önemli bir farklılık oluşturmamaktadır. FKM-0 numunesinin reolojik özellikleri ise bu karışımın ACM hamur karışımlarına göre daha kolay ve hızlı işlenebilir bir malzeme olduğunu göstermiştir.

**Tablo 2.** Hazırlanan kauçuk karışımlarının reolojik özellikleri ve yoğunluk değerleri

Numuneler	ML (dN.m)	MH (dN.m)	$t_{s2}$ (dk)	$t_{50}$ (dk)	$t_{90}$ (dk)	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )
ACM-0	5,97	13,61	0:52	1:53	10:48	1,29
ACM-2-4	6,64	13,85	1:28	2:27	10:08	1,30
ACM-4-6	6,64	13,95	1:27	2:26	10:10	1,31
ACM-6-8	6,63	14,10	1:40	2:46	10:42	1,32
ACM-8-16	6,62	14,23	1:42	2:45	11:00	1,34
FKM-0	3,55	18,18	0:47	1:09	2:13	1,95

Yoğunluk test sonuçları incelendiğinde ise referans karışımına 2 phr melamin ve 4 phr APP eklenmesiyle yoğunluğun az da olsa arttığı görülmüştür. Bu artış, APP'nin yoğunluğu 1,5 g/cm<sup>3</sup> ve melaminin yoğunluğu 1,57 g/cm<sup>3</sup> iken ACM yoğunluğunun 1,1 g/cm<sup>3</sup> olmasından kaynaklanmaktadır. Kauçuk reçetelerinde APP ve melamin miktarları arttıkça yoğunluklar da artmaya devam etmiştir. Fakat bu artış ne prosesi ne de kaliteyi etkileyecek düzeyde değildir. FKM'nin ise yoğunluğunun direkt yüzde 50 oranında fazla olduğu görülmektedir. Bu yoğunluğun fazla olmasının sonucu olarak, hali hazırda yaklaşık 3 kat pahalı olan FKM'nin, ACM ile aynı ürünü üretmek için miktar olarak 1,5 kat fazla kullanılması sonucu, aradaki maliyet farkı yaklaşık 4,5 kat olacaktır. FKM'nin bu durumda ACM'ye oranla, maliyetinin yaklaşık % 450 daha fazla olduğunu söylemek mümkündür.

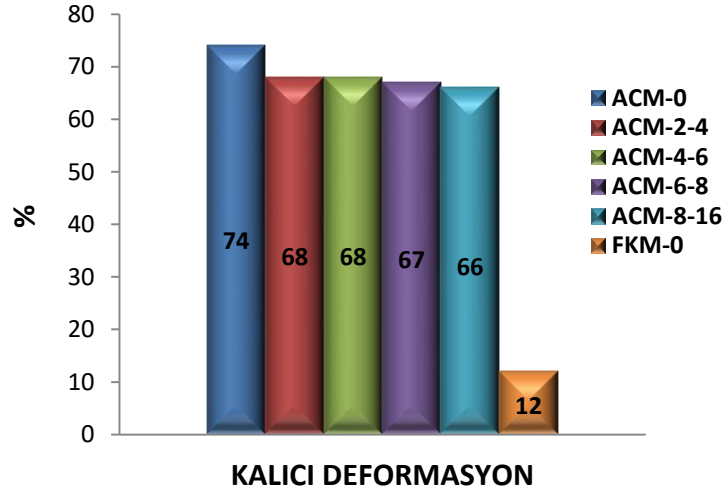
## C. MEKANİK KARAKTERİZASYON

### C. 1. Sertlik Testi

Hazırlanan ACM karışımları ile FKM bileşiminin son kürlenme öncesi ve sonrasına ait Shore A sertlik değerleri Tablo 4’te verilmiştir. Buna göre tüm numunelerin son kürlenme sonrası sertlik değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Hazırlanan ACM numunelerinde ise yanmazlık sağlayan dolgu maddelerinin ilavesiyle artan rijitlik nedeniyle ACM-0’dan ACM-8-16’ya doğru, her bir numunede ortalama olarak 1 birimlik artış olduğu görülmüştür [21, 22].

## C. 2. Kalıcı Deformasyon Testi

Yanmazlık sağlayan dolguların kauçuk karışımlarının kalıcı deformasyonu üzerindeki etkisini belirlemek ve için yapılan kalıcı deformasyon testi sonucunda FKM’nin uzun süreli sıkıştırma sonucunda FKM karışımının kalıcı deformasyon değerinin, hazırlanan ACM karışımlarına göre daha iyi olduğu görülmüş, sonuçlar Şekil 1 ve Tablo 3’te test sonrası görüntüler ise Şekil 2’de verilmiştir. ACM karışımlarında kullanılan küçük tanecik yapısındaki silika ve aynı zamanda pişirici miktarı kalıcı deformasyona etki etmektedir [23]. Hazırlanan ACM reçetelerinde, yanmazlık kimyasallarının kullanılmasıyla kalıcı deformasyon değerlerinin düştüğü, ACM-8-16 karışımında 8 phr melamin ve 16 phr APP kullanıldığında ise kalıcı deformasyonun yaklaşık %11 oranında iyileştiği saptanmıştır.



Şekil 1. Hazırlanan kauçuk vulkanizatlarının kalıcı deformasyon grafikleri

Tablo 3. Hazırlanan kauçuk vulkanizatlarının kalıcı deformasyon değerleri

Numuneler	Kalıcı Deformasyon (%)
ACM-0	74
ACM-2-4	68
ACM-4-6	68
ACM-6-8	67
ACM-8-16	66
FKM-0	12

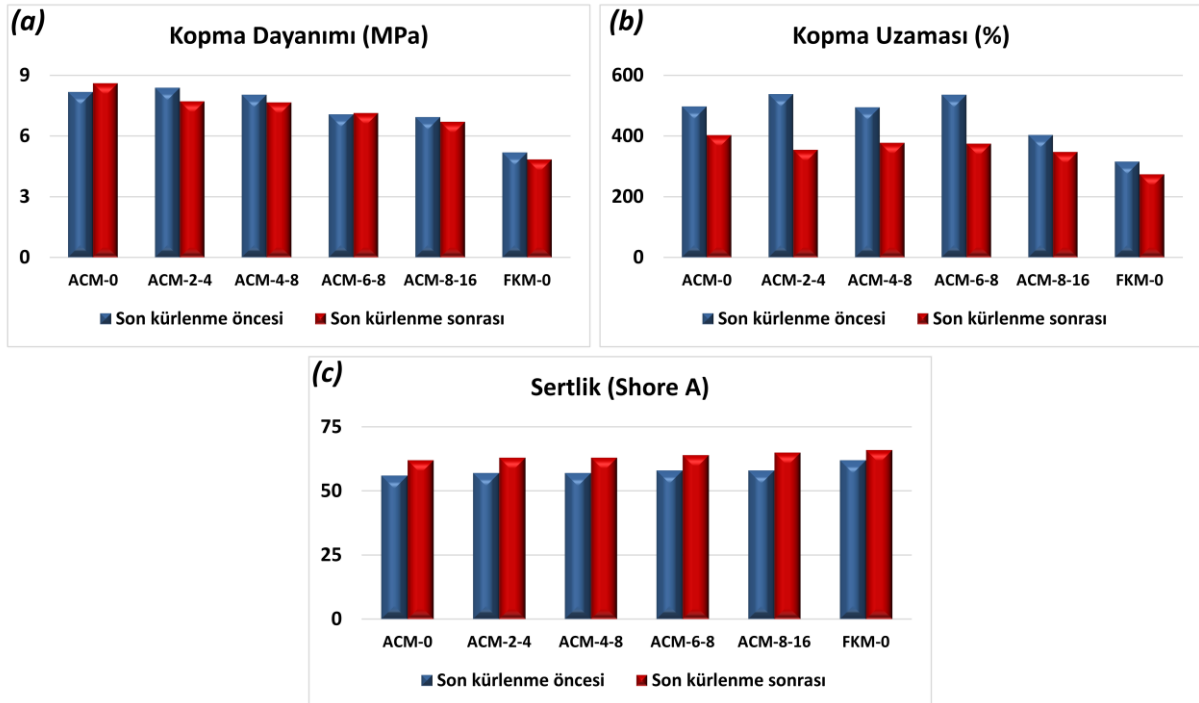


*Şekil 2. Soldan sağa doğru sırasıyla ACM-0, ACM-2-4, ACM-4-6, ACM-6-8, ACM-8-16 ve FKM-0 numunelerinin kalıcı deformasyon testi sonrası yükseklik farklarının görüntüleri*

### C. 3. Çekme-Kopma Testi

Kauçuk vulkanizatların mekanik özelliklerini belirlemek için son kürlenme öncesi ve sonrası çekme-kopma ve sertlik testleri yapılmış ve sonuçların grafikleri Şekil 3'te verilmiş, veriler ise Tablo 4'te özetlenmiştir. Bu testlerde son kürlenme öncesinde vulkanizasyon tamamlanmamış olduğundan son kürlenme sonrası test verilerinin dikkate alınması daha sağlıklı olacaktır. Buna göre, ACM'nin yanmazlık dolguları içermeyen referans karışımı olan ACM-0 hamuru ile yanmazlık dolguları içeren diğer ACM hamurlarının kopma dayanımı ile kopmadaki uzama değerleri kıyaslandığında, 2 phr melamin ve 4 phr APP eklenmesiyle ACM-2-4 karışımının kopma dayanımında %10,5 ve kopma uzamasında %22,2 oranlarında, 8 phr melamin ve 16 phr APP ilavesiyle hazırlanan ACM-8-16 karışımının ise kopma dayanımında %11,9 ve kopma uzamasında %13,7 oranlarında düşüş olduğu görülmüştür. Yanmazlık sağlayan malzemeler de birer dolgu maddesidir. Mekanik özelliklerdeki düşüş, kauçuk matraste dolgu miktarının artmasıyla topaklanmaların da artmasına ve çapraz bağ yoğunluğunun azalmasına atfedilebilir.

Hazırlanan ACM ile FKM vulkanizatları kıyaslandığında, ACM vulkanizatlarının kopma dayanımı ve kopmadaki uzama değerlerinin FKM vulkanizatlarından daha iyi olduğu belirlenmiştir. FKM-0 ile karşılaştırıldığında ACM-2-4 karışımının kopma dayanımı %59,4, kopma uzaması ise %29,7 oranında daha iyi iken ACM-8-16 karışımının kopma dayanımının %38,5, kopmadaki uzama değerinin ise %27,1 oranında daha yüksek olduğu görülmüştür. Kopma uzamasındaki artışın nedeni, yapıdaki çapraz bağ yoğunluğunun azalmasıdır. Dolayısıyla, ACM esaslı kauçuk karışımlarının FKM'ye göre daha üstün mekanik özellik gösterdiği sonucuna varılabilir. Bu durumda mekanik özelliklerin önemli olduğu alanlarda FKM yerine ACM esaslı kauçuk karışımlarını kullanmak daha avantajlı olacaktır.

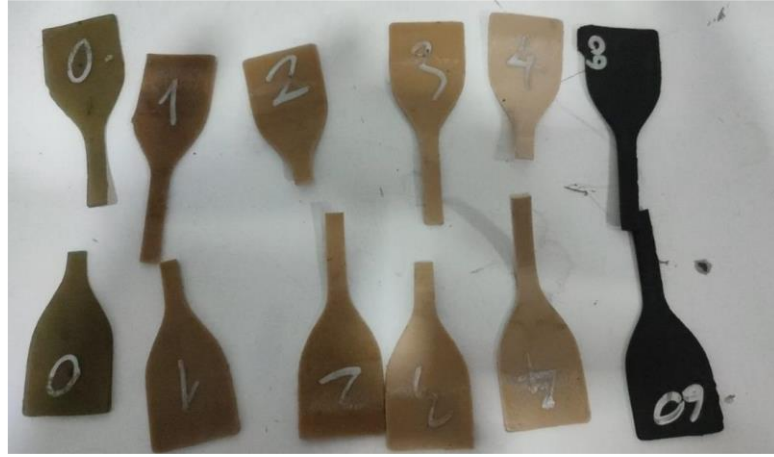


*Şekil 3. Hazırlanan karışımların son kürlenme öncesi ve sonrasına ait (a) Kopma Dayanımı (MPa), (b) Kopma uzaması (%) ve (c) Sertlik (Shore A) grafikleri*



**Tablo 4.** Hazırlanan karışımların son kurlenme öncesi ve sonrasına ait mekanik özellikler

Numuneler	Kopma Dayanımı (MPa)		Kopma Uzunluğu (%)		Sertlik (Shore A)	
	Son kurlenme öncesi	Son kurlenme sonrası	Son kurlenme öncesi	Son kurlenme sonrası	Son kurlenme öncesi	Son kurlenme sonrası
ACM-0	8,17	8,60	497	402	56	62
ACM-2-4	8,37	7,70	537	354	57	63
ACM-4-6	8,03	7,65	494	377	57	63
ACM-6-8	7,06	7,12	535	374	58	64
ACM-8-16	6,93	6,69	403	347	58	65
FKM-0	5,18	4,83	315	273	62	66



**Şekil 4.** Soldan sağa sırasıyla ACM-0, ACM-2-4, ACM-4-6, ACM-6-8, ACM-8-16 ve FKM-0 numunelerinin çekme testi sonrasındaki görüntüleri

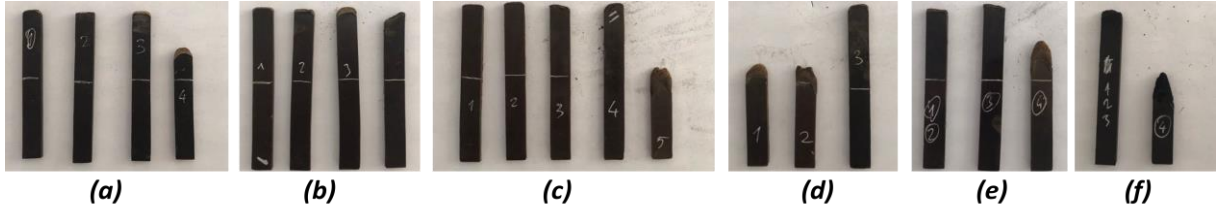
#### D. SINIRLAYICI OKSİJEN İNDEKSİ (LOI) TESTİ

LOI test sonuçlarına göre, hazırlanan kauçuk karışımlarına yanmazlık özelliği sağlayan melamin ve APP kimyasallarının eklenmesi ve ACM-0'dan ACM-8-16'ya doğru miktarlarının artmasıyla LOI değerlerinin kademeli şekilde arttığı görülmüştür. ACM-8-16 karışımının LOI değeri referans numunesine kıyasla %24 oranında artmıştır.

ACM'nin muadil olarak kullanılmak istendiği FKM karışımının LOI değeri ise Tablo 5'ten de görüleceği gibi 37,5-38,5 arasındadır. ACM karışımlarında en iyi LOI sonucunu veren ACM-8-16 ile FKM-0 karşılaştırıldığında, FKM-0 numunesinin LOI değerinin ACM-8-16'ya göre yaklaşık %12-13 oranla daha fazla olduğu görülmüştür.

*Tablo 5. Hazırlanan kauçuk numunelerinin ortalama LOI değerleri*

Numuneler	LOI Değerleri
ACM-0	27,0 – 27,5
ACM-2-4	28,3 – 28,5
ACM-4-6	30,0 – 31,0
ACM-6-8	31,3 – 31,6
ACM-8-16	33,5 – 34,1
FKM-0	37,5 – 38,5



*Şekil 5. (a) ACM-0, (b) ACM-2-4, (c) ACM-4-6, (d) ACM-6-8, (e) ACM-8-16 ve (f) FKM-0 numunelerinin LOI testi yapıldıktan sonraki görüntüleri*

## **IV. SONUÇ**

Bu çalışmada matris olarak kullanılan ACM kauçuğuna farklı oranlarda yanmazlık özelliği sağlayan melamin ve APP maddeleri eklenerek FKM kauçuğuna muadil bir karışım hazırlanması amaçlanmıştır. Bu doğrultuda hazırlanan kauçuk hamurlarının vulkanizasyonu sonucu elde edilen kauçuk vulkanizatlarının reolojik, mekanik ve yanmazlık özellikleri incelenmiştir.

Reometre verilerine göre kauçuk karışımlarına yanmazlık malzemeleri eklendiğinde ön pişme ve optimum pişme süreleri artmıştır. Fakat bu durum, üretim esnasında önemli bir farklılık oluşturmamaktadır. FKM-0 numunesinin reolojik özellikleri ise bu karışımın ACM hamurlarına göre daha kolay ve hızlı işlenebilir bir malzeme olduğunu göstermiştir.

Yapılan çekme testi sonucunda hazırlanan ACM vulkanizatlarının FKM karışımına oranla daha iyi mekanik özellik gösterdiği belirlenmiştir. Hazırlanan ACM ile FKM vulkanizatları kıyaslandığında, ACM vulkanizatlarının kopma dayanımı ve kopmadaki uzama değerlerinin FKM vulkanizatlarından daha iyi olduğu belirlenmiştir. FKM-0 ile karşılaştırıldığında ACM-2-4 karışımının kopma dayanımı %59,4 ve kopma uzaması %29,7 oranında daha iyi iken ACM-8-16 karışımının kopma dayanımının %38,5, kopmadaki uzama değerinin ise %27,1 oranında daha yüksek olduğu görülmüştür. Dolayısıyla, ACM esaslı kauçuk karışımlarının FKM'ye göre daha üstün mekanik özellik gösterdiği sonucuna varılabilir.

Hazırlanan numunelerin LOI testleri sonucunda yanmazlık özelliği sağlayan dolgu içermeyen referans örneğine kıyasla, ACM-8-16 karışımının LOI değeri %24 daha iyidir. FKM ile kıyaslandığında ise FKM-0 numunesinin LOI değeri ACM-0 karışımından yaklaşık %39-40 civarında daha yüksek iken,

yanmazlık özelliği sağlayan dolguların ACM reçetesine 8 phr melamin ve 16 phr APP olacak şekilde eklenmesiyle elde edilen ACM-8-16 karışımından yalnızca %12-13 oranla daha yüksektir.

Bu çalışmadaki asıl amaç FKM'nin yanmazlık özelliklerine yakın daha düşük maliyetli bir ACM formülasyonu geliştirmektir. Uygulanan testler sonucunda, ACM reçetesine 8 phr melamin ve 16 phr APP eklenmesiyle elde edilen ACM-8-16 karışımının yanmazlık özelliklerinin iyileşerek FKM'ye yaklaştığı, mekanik özelliklerinin ise FKM'den daha üstün olduğu görülmüştür. Dolayısıyla mekanik özelliklerin önemli olduğu alanlarda, iyileştirilmiş yanmazlık özelliklere sahip ve nispeten uygun maliyetli ACM esaslı kauçuk karışımları FKM'ye muadil olarak kullanılabilceği bulunmuştur.

## **V. KAYNAKLAR**

- [1] P. Rybiński, G. Janowska, R. Dobrzyńska, and A. Kucharska, "Effect of halogenless flame retardants on the thermal properties, flammability, and fire hazard of cross-linked EVM/NBR rubber blends," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 115, pp. 771-782, 2014.
- [2] P. Rybiński, G. Janowska, M. Józwiak, and A. Pająk, "Thermal stability and flammability of butadiene–styrene rubber nanocomposites," *Journal of thermal analysis and calorimetry*, vol. 109, pp. 561-571, 2012.
- [3] P. Rybiński, R. Anyszka, M. Imiela, M. Siciński, and T. Gozdek, "Effect of modified graphene and carbon nanotubes on the thermal properties and flammability of elastomeric materials," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 127, pp. 2383-2396, 2017.
- [4] N. Nakajima and R. DeMarco, "Application of polyacrylate rubber for high performance automotive gaskets and seals," *Journal of Elastomers & Plastics*, vol. 33, pp. 114-120, 2001.
- [5] X. B. Yang, T. Lei, W. Lu, X. Huang, and L. Jiang, "Characterization and study of the vulcanization characteristics of ultra-cold-resistant reactive chlorinated acrylic rubber prepared by emulsion polymerization," *Polymer International*, vol. 72, pp. 189-194, 2023.
- [6] T. M. Vial, "Recent developments in acrylic elastomers," *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 44, pp. 344-362, 1971.
- [7] E. Giannetti, R. Mazzocchi, L. Fiore, and E. Crespi, "Ammonium salt catalyzed crosslinking mechanism of acrylic rubbers," *Rubber chemistry and technology*, vol. 56, pp. 21-30, 1983.
- [8] B. Soares, D. Santos, and A. Sirqueira, "A novel thermoplastic elastomer based on dynamically vulcanized polypropylene/acrylic rubber blends," *Express Polymer Letters*, vol. 2, pp. 602-613, 2008.
- [9] J. Blair, "Fluorocarbons, polymers," *Enc Ind Chem Anal*, vol. 13, pp. 73-93, 1971.
- [10] R. Su, G. Liu, H. Sun, and Z. Yong, "A new method to measure the three-dimensional solubility parameters of acrylate rubber and predict its oil resistance," *Polymer Bulletin*, pp. 1-14, 2022.
- [11] H. L. Stephens and A. K. Bhowmick, *Handbook of elastomers*: Dekker New York, NY, USA, 2001.
- [12] I. Banik, A. K. Bhowmick, S. Raghavan, A. Majali, and V. Tikku, "Thermal degradation studies of electron beam cured terpolymeric fluorocarbon rubber," *Polymer degradation and stability*, vol. 63, pp. 413-421, 1999.

- [13] T. M. Aminabhavi, H. T. Phayde, J. D. Ortego, and W. M. Stahl, "Sorption and migration of aliphatic organic esters into VITON® fluoroelastomer membranes," *Journal of applied polymer science*, vol. 63, pp. 1223-1235, 1997.
- [14] M. A. Kader and A. K. Bhowmick, "Thermal ageing, degradation and swelling of acrylate rubber, fluororubber and their blends containing polyfunctional acrylates," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 79, pp. 283-295, 2003.
- [15] H. Kato, H. Adachi, and H. Fujita, "Innovation in flame and heat resistant EPDM formulations," *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 56, pp. 287-298, 1983.
- [16] H. Zhang, Y. Wang, Y. Wu, L. Zhang, and J. Yang, "Study on flammability of montmorillonite/styrene-butadiene rubber (SBR) nanocomposites," *Journal of applied polymer science*, vol. 97, pp. 844-849, 2005.
- [17] K.-S. Lim, S.-T. Bee, L. T. Sin, T.-T. Tee, C. Ratnam, D. Hui, et al., "A review of application of ammonium polyphosphate as intumescent flame retardant in thermoplastic composites," *Composites Part B: Engineering*, vol. 84, pp. 155-174, 2016.
- [18] G. Fontaine and S. Bourbigot, "Intumescent polylactide: a nonflammable material," *Journal of applied polymer science*, vol. 113, pp. 3860-3865, 2009.
- [19] S.-H. Chiu and W.-K. Wang, "Dynamic flame retardancy of polypropylene filled with ammonium polyphosphate, pentaerythritol and melamine additives," *Polymer*, vol. 39, pp. 1951-1955, 1998.
- [20] A. O. Patil and T. S. Coolbaugh, "Elastomers: A literature review with emphasis on oil resistance," *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 78, pp. 516-535, 2005.
- [21] S. B. Acar, M. A. Tasdelen, and B. Karaagac, "The effect of POSS nanoparticles on crosslinking of styrene-butadiene rubber nanocomposites," *Turkish Journal of Chemistry*, vol. 47, pp. 417-425, 2023.
- [22] S. B. Acar, M. A. Tasdelen, and B. Karaagac, "Methacrylate-functionalized POSS influence on cross-linking and mechanical properties of styrene-butadiene rubber," *Iranian Polymer Journal*, vol. 30, pp. 697-705, 2021.
- [23] B. G. Soares, D. M. Santos, and A. S. Sirqueira, "A novel thermoplastic elastomer based on dynamically vulcanized polypropylene/acrylic rubber blends," *Express Polymer Letters*, vol. 2, pp. 602-613, 2008.