KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DİNAMİK UYGULAMALARDA EPDM'İN NR YERİNE KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

AYŞE TUĞBA BAYRAM

KOCAELİ 2016

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DİNAMİK UYGULAMALARDA EPDM'in NR YERİNE KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

AYŞE TUĞBA BAYRAM

Doç. Dr. Bağdagül KARAAĞAÇ		
Danışman,	**Kocaeli Üniversitesi**	.....
Prof. Dr. Murat ŞEN		
Jüri Üyesi,	**Hacettepe Üniversitesi**	.....
Doç. Dr. Ayşe AYTAÇ		
Jüri Üyesi,	**Kocaeli Üniversitesi**	.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 29.12.2016

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Yönlendirmeleri ve verdiği desteği ile her zaman yardımcı olan, birlikte çalışmaktan gurur duyduğum değerli danışman hocam Doç. Dr. Bağdagül Karaağaç'a; çalışma hayatımda bana disiplinli bir sistematikle verdiği eğitim ayrıca bu çalışmada tecrübesi ile verdiği destek için Dr. Haluk Konyalı'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Değerli bölüm başkanımız Doç. Dr. Güralp Özkoç başta olmak üzere tüm bölüm hocalarıma eğitim hayatım boyunca bana verdikleri emek için teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma boyunca sunduğu imkân ve destek için Tekno Kauçuğa ve verdikleri motivasyonla her zaman yanımda olan sevgili çalışma arkadaşlarım; Özge Yıldırım, Timur Binici, Rasim Kahraman, Erdem Ağaçdiken, Deniz Ergün, Gökhan Olgaç, Elif Sancal ve Ayşegül Gültepe'ye teşekkür ederim.

Uzakta olduklarında bile desteklerini eksik bırakmayan sevgili arkadaşlarım Stephanie Menzel, Hazal Arda, Stan Ywh, Anıl Türktaş ve Nazlı Ceviz'e bu dönemimde yanımda oldukları için teşekkür ederim.

Hayatım boyunca bana güvenleri ile beni cesaretlendiren biricik aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Kasım – 2016 Ayşe Tuğba BAYRAM

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ v
TABLOLAR DİZİNİ viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ix
ÖZET xi
ABSTRACT xii
GİRİŞ 1
1. GENEL BİLGİLER 3
1.1. Kauçuk Karışımı Bileşenleri 3
1.1.1. Kauçuklar 3
1.1.1.1. Doğal kauçuk 3
1.1.1.2. Polibütadien kauçuk (BR) 4
1.1.1.3. Stiren bütadien kauçuk (SBR) 6
1.1.1.4. Akrilonitril bütadien kauçuk (NBR) 8
1.1.1.5. Kloropren kauçuk (CR) 9
1.1.1.6. Etilen-propilen-dien kauçuğu (EPDM) 11
1.1.2. Dolgu tipleri, sınıflandırmaları 12
1.1.2.1. Dolgular için önemli parametreler 13
1.1.2.2. Karbon siyahları 14
1.1.2.3. Silikalar 15
1.1.2.4. Killer 16
1.1.2.5. Kalsine kaolin 16
1.1.2.6. Kalsiyum karbonat 16
1.1.2.7. Metal oksitler 16
1.1.2.8. Talk 17
1.1.3. Proses yağları 17
1.1.3.1. Yağlar için önemli parametreler 17
1.1.3.2. Mineral yağlar 18
1.1.3.3. Sentetik yağlar 18
1.1.3.4. Tabii yağlar 19
1.1.4. Kimyasallar 19
1.1.4.1. Aktivatörler 19
1.1.4.2. Bozunma önleyiciler 20
1.1.4.3. Proses yardımcıları 23
1.1.4.4. Renk ve koku vericiler 24
1.1.4.5. Bağlayıcı ajanlar 25
1.1.4.6. Reçineler 25
1.1.5. Pişiriciler 26
1.1.5.1. Kükürt 26
1.1.5.2. Kükürt vericiler 27
1.1.5.3. Peroksit 27
1.2. Karışım Hazırlama Ekipmanları 28

1.2.1. Mil (Vals) 28
1.2.2. Banbury (Mikser) 28
1.2.3. İntermix 30
1.3. Viskoelastisite Kavramları 30
1.3.1. Dinamik özellikler 30
1.4. Çalışmada Kullanılan Karakterizasyon Cihazlarının Çalışma Prensipleri 32
1.4.1. Reometre 32
1.4.2. Geri sekme test cihazı 34
1.4.3. Mooney viskozimetresi 35
1.4.4. Kauçuk proses analizörü (RPA) 35
1.4.5. Goodrich fleksometresinde ısı oluşumu ölçümü 36
1.4.6. Dinamik mekanik analiz (DMA) 37
1.4.7. Çekme testi 38
1.4.8. Yırtılma dayanımının ölçülmesi 39
1.4.9. Aşınma direncinin ölçülmesi 41
1.4.10. Sertlik özelliğinin ölçülmesi 42
1.4.11. Yoğunluk tayini 42
1.4.12. Yaşlandırma özelliklerinin ölçülmesi 43
1.4.13. Kalıcı deformasyon özelliklerinin ölçülmesi 43
1.4.14. Ozon dayanımın ölçülmesi 44
1.4.15. Sıcaklık - geri gelme (TR) testi 45
2. LİTERATÜR TARAMASI 46
3. MALZEME ve YÖNTEM 52
3.1. Malzemeler 52
3.2. Yöntem 53
3.2.1. Karışım hazırlama 53
3.2.2. Reolojik özelliklerin ölçülmesi 55
3.2.3. Test plakalarının hazırlanması 56
3.2.4. Dinamik özelliklerin ölçülmesi 56
3.2.4.1. Geri sekme 56
3.2.4.2. Mooney gerilim gevşemesi (MSR) 57
3.2.4.3. Kauçuk proses analizörü (RPA) 57
3.2.4.4. Goodrich fleksometresinde ısı oluşumu ölçümü 59
3.2.4.5. Dinamik mekanik analizör (DMA) 60
3.2.5. Fizikomekanik özelliklerin ölçülmesi 60
3.2.5.1. Çekme testi 60
3.2.5.2. Yırtılma testi 61
3.2.5.3. Aşınma testi 61
3.2.5.4. Sertlik testi 62
3.2.5.5. Yoğunluk testi 62
3.2.6. Yaşlandırma sonrası özelliklerin ölçülmesi 63
3.2.6.1. Havada yaşlandırma 63
3.2.6.2. Kalıcı deformasyon 63
3.2.6.3. Ozon direncinin ölçülmesi 64
3.2.7. Termal özellikleri ölçülmesi 64
3.2.7.1. Sıcaklık - geri gelme (TR) testi 64
4. BULGULAR ve TARTIŞMA 66
4.1. Reolojik Özelliklerin Değerlendirilmesi 66

4.2. Dinamik Özelliklerin Değerlendirilmesi 67
4.2.1. Geri sekme sonuçlarının değerlendirilmesi 67
4.2.2. Mooney stres gevşemesi (MSR) sonuçlarının değerlendirilmesi 68
4.2.3. RPA sonuçlarının değerlendirilmesi 70
4.2.3.1. Frekans tarama testi sonuçlarının değerlendirilmesi 70
4.2.3.2. Gerinim tarama testi sonuçlarının değerlendirilmesi 72
4.2.3.3. Vulkanize olmamış karışımın reoloji testi 73
4.2.3.4. Payne etkisinin değerlendirilmesi 74
4.2.4. Isı oluşum test sonuçlarının değerlendirilmesi 76
4.2.5. DMA sonuçlarının değerlendirilmesi 77
4.2.5.1. DMA sıcaklık tarama sonuçlarının değerlendirilmesi 77
4.2.5.2. DMA frekans tarama sonuçlarının değerlendirilmesi 79
4.3. Fizikomekanik Özelliklerin Değerlendirilmesi 82
4.3.1. Çekme testi sonuçlarının değerlendirilmesi 82
4.3.2. Yırtılma dayanımı sonuçlarının değerlendirilmesi 84
4.3.3. Aşınma testi sonuçları 85
4.3.4. Sertlik değerlerinin incelenmesi 86
4.3.5. Yoğunluk değerlerinin incelenmesi 87
4.4. Yaşlanma Özelliklerinin Değerlendirilmesi 88
4.4.1. Havada yaşlandırma sonrası özellikler 88
4.4.2. Kalıcı deformasyon test sonuçları 91
4.4.3. Ozon dayanımı sonuçlarının incelenmesi 92
4.5. Termal Özelliklerin Değerlendirilmesi 94
4.5.1. Sıcaklık – geri gelme karakteristiklerinin değerlendirilmesi 94
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER 97
KAYNAKLAR 99
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 105
ÖZGEÇMİŞ 106

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Doğal kauçuğun kimyasal yapısı 3
Şekil 1.2. BR'nin kimyasal yapısı 4
Şekil 1.3. SBR'nin kimyasal yapısı 6
Şekil 1.4. NBR'nin kimyasal yapısı 8
Şekil 1.5. CR'nin kimyasal yapısı 9
Şekil 1.6. EPDM'in kimyasal yapısı 11
Şekil 1.7. Dolguların sınıflandırılması 13
Şekil 1.8. Karbon siyahı yüzeyindeki kimyasal yapılar 14
Şekil 1.9. Solda silika yüzeyi, sağda karbon siyahı yüzeyi 16
Şekil 1.10. Yağların sınıflandırılması 17
Şekil 1.11. Sübstitüefenollerin genel yapıları 22
Şekil 1.12. 2-Mercaptobenzimidazolelerin yapısı 22
Şekil 1.13. Proses yardımcılarının kullanım amaçlarına göre sınıflandırılması 23
Şekil 1.14. Kauçuklarda kullanılan pigmentlerin sınıflandırılması 25
Şekil 1.15. Bağlayıcı ajanların çalışma mekanizması 25
Şekil 1.16. Valste karıştırılan bir karışım örneği 28
Şekil 1.17. Banbury (mikser) şematik gösterimi 29
Şekil 1.18. Örnek banbury rotorları 29
Şekil 1.19. Yere düşen bir topun zıplaması 31
Şekil 1.20. ODR reometresi 32
Şekil 1.21. MDR reometresi 33
Şekil 1.22. Standart bir reometre eğrisi 33
Şekil 1.23. Gerisekme test cihazının çalışma prensibi 34
Şekil 1.24. Mooney test cihazı çalışma prensibi 35
Şekil 1.25. RPA'de uygulanan sinusodial gerinimin gösterimi 35
Şekil 1.26. Goodrich flexometresinde, numuneye uygulanan deformasyonun şematik gösterimi 37
Şekil 1.27. DMA analizinde kuvvetin sinüsodial sanılımı 38
Şekil 1.28. Dumb bell test numunesi 39
Şekil 1.29. Pantolon test numunesinin test cihazındaki pozisyonu 40
Şekil 1.30. Yırtılma testi açılı test numunesi 40
Şekil 1.31. Yırtılma testi ay test numunesi 41
Şekil 1.32. Aşınma test cihazı şematik gösterimi 41
Şekil 1.33. Sertlik ölçümünün şematik gösterimi 42
Şekil 1.34. Kalıcı deformasyon testinin şematik gösterimi 43
Şekil 1.35. İsoprene grubu içeren kauçuklar için ozon çatlağının oluşma mekanizması 44
Şekil 1.36. Ozon testi sonucunda ozon deformasyonuna uğrayan numune 44
Şekil 3.1. Alpha MDR 2000 cihazı 55
Şekil 3.2. Geri sekme test cihazı 56
Şekil 3.3. Mooney viskozimetresi 57
Şekil 3.4. RPA test cihazı 58
Şekil 3.5. Goodrich fleksometresi 59

Şekil 3.6. DMA 60
Şekil 3.7. Çekme test cihazı 61
Şekil 3.8. Aşınma test cihazı 62
Şekil 3.9. Sertlik test cihazı 62
Şekil 3.10. Yoğunluk ölçme kiti 63
Şekil 3.11. Yaşlandırma testi için kullanılan etüv 63
Şekil 3.12. Ozon test kabini 64
Şekil 3.13. TR test cihazı 65
Şekil 4.1. Numunelere yapılan geri sekme testi sonuçları 67
Şekil 4.2. Karışımlara yapılan MSR test sonuçları 68
Şekil 4.3. Referans ve alternatif reçetelerin MSR sonuçlarının karşılaştırılması 69
Şekil 4.4. NR-60, EPDM-0, EPDM–A, EPDM-A5 elastomer frekans tarama tanδ sonuçları 71
Şekil 4.5. Alternatif yüksek ve düşük kükürtlü reçetelerin elastomer frekans tarama tan δ değerleri 71
Şekil 4.6. Alternatif ve referans reçetelerin gerinim tarama tanδ sonuçları 72
Şekil 4.7. Hammadde reoloji testi %7 gerinim Keltan 9565Q ve KEP 2380 tanδ verileri 74
Şekil 4.8. Referans ve alternatif reçetelerin payne testi sonuçları 75
Şekil 4.9. Yağ ilavesinin payne testi sonuçlarına etkisi 75
Şekil 4.10. Karışımların goodrich (Isı oluşum testi) sonuçları 76
Şekil 4.11. DMA sıcaklık tarama E' değerlerinin referans reçeteler için karşılaştırılması 77
Şekil 4.12. DMA sıcaklık tarama tanδ değerlerinin referans reçeteler için karşılaştırılması 78
Şekil 4.13. DMA sıcaklık tarama E' değerlerine yağ ilavesinin etkisi 79
Şekil 4.14. DMA sıcaklık tarama tanδ değerlerine yağ ilavesinin etkisi 79
Şekil 4.15. DMA frekans tarama E' değerlerinin referans reçeteler için karşılaştırma 80
Şekil 4.16. DMA frekans tarama tanδ değerlerinin referans reçeteler için karşılaştırılması 81
Şekil 4.17. DMA frekans tarama E' değerlerine kükürt oranının etkisi 81
Şekil 4.18. DMA frekans tarama tanδ değerlerine kükürt oranının etkisi 82
Şekil 4.19. Kopma dayanımı sonuçları 83
Şekil 4.20. Yırtılma mukavemeti sonuçları 85
Şekil 4.21. Aşınma kayıpları 85
Şekil 4.22. Sertlik sonuçları 87
Şekil 4.23. Vulkanizat yoğunlukları 87
Şekil 4.24. 70°C'de 70h yaşlandırma sonrası referans reçetelerinin kopma dayanımı ve kopma uzamalarındaki % değişim 89
Şekil 4.25. 100°C'de 72h yaşlandırma sonrası referans reçetelerinin kopma dayanımı ve kopma uzamalarındaki % değişim 91
Şekil 4.26. Farklı süre ve sıcaklıklardaki kalıcı deformasyon test sonuçları 92
Şekil 4.27. Ozon dayanımı sonuçları 93
Şekil 4.28. Ozon dayanımı sonuçları (Doğal kauçuk) 93
Şekil 4.29. Ozon dayanımı sonuçları (EPDM) 94
Şekil 4.30. Referans reçetelerin TR sonuçları (ham data) 95
Şekil 4.31. TR Test Sonuçları 95

Şekil 4.32. Referans reçeteler için %70 geri gelmenin sağlandığı sıcaklıklar 96

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Katalizör türüne göre oluşan yapılar 5
Tablo 1.2. Polibütadien yapıların özellikleri 5
Tablo 1.3. Etilen ve propilen oranının özelliklere etkisi 12
Tablo 1.4. Kauçuk tipleri ve uyumlu olduğu yağlar 17
Tablo 1.5. Mineral yağların anilin noktaları 18
Tablo 1.6. Proses yardımcıları ve etkileri 24
Tablo 3.1. Çalışmada kullanılan malzemeler ve özellikleri 52
Tablo 3.2. Hazırlanan hamur formülasyonları 54
Tablo 4.1. Karışımların reolojik özellikleri 66
Tablo 4.2. RPA frekans tarama test sonuçları 70
Tablo 4.3. Gerinim tarama testi sonuçları 72
Tablo 4.4. Karışım reoloji testi sonuçları 73
Tablo 4.5. Çekme testi sonuçları 84
Tablo 4.6. 70°C – 70 h havada yaşlanma sonrası özelliklerde % değişim 88
Tablo 4.7. 100°C ‘de 72 h havada yaşlanma sonrası özelliklerde % değişim 89
Tablo 4.8. %25 baskıda gerçekleştirilen kalıcı deformasyon testi sonuçları 91

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

E’	:	Depo modülü, (Pa)
E’’	:	Kayıp modülü, (Pa)
G’	:	Depo modülü, (kPa)
G’’	:	Kayıp modülü, (kPa)
MH	:	Maksimum tork, (dNm)
ML	:	Minimum viskozite, (dNm)
S’	:	Elastik tork, (dNm)
S’’	:	Viskoz tork, (dNm)
Tanδ	:	Faz açısının tanjantı
Tg	:	Camsı geçiş sıcaklığı, (°C)
ts2	:	Scorch (ön pişme) süresi, (dk)
t50	:	Vulkanizasyonun %50 gerçekleştiği süre, (dk)
t90	:	Optimum vulkanizsyon süresi, (dk)

Kısaltmalar

6PPD	:	N-(1,3-Dimetilbütil)-N’-Fenil-p-Fenilendiamin
ACM	:	Poliakrilik Kauçuk
ACN	:	Akrilonitril
AEM	:	Etilen-Akrilik Kauçuk
ASTM	:	American Society for Testing and Materials (Amerikan Test ve Malzemeler Derneği)
BR	:	Polibütadien Kauçuk
CLD	:	Kaprolaktam Disulfid
CM	:	Klorlanmış Polietilen
CO	:	Epiklorohidrin Kauçuk
CR	:	Kloropren Kauçuk
CRI	:	Cure Rate Index (Pişme Hız İndisi)
CSM	:	Klorosülfolanmış Polietilen
CV	:	Conventional Vulcanization (Geleneksel Vulkanizasyon)
DBP	:	Dibütil Ftalat
DCP	:	Dikümil Peroksit
DMA	:	Dinamik Mekanik Analizör
DMTA	:	Dinamik Mekanik Termal Analizör
DPG	:	Difenil Guanidinin
DPTT	:	Dipentametilentiuramtetrasulfid
DSC	:	Differential Scanning Calorimetry (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre)
DTDM	:	Morfolin Disulfid
ECO	:	Epiklorohidrin-Etilen Oksit Kopolimeri
EPDM	:	Etilen-Propilen-Dien Kauçuğu
E-SBR	:	Emülsiyon Stiren-Bütadien Kauçuk

EV	:	Efficient Vulcanization (Etkin Vulkanizasyon)
FEF	:	Fast Extrusion Furnace (Hızlı Ekstruzyon Siyahı)
FKM	:	Floroelastomer
FTIR	:	Fourier Transform İnfrared Spektrometresi
HAF	:	High Abrasion Furnace (Yüksek Aşınma Fırın Siyahı)
HXNBR	:	Karboksilli Akrilonitril-Bütadien Kauçuk
IIR	:	Bütil Kauçuk
IPPD	:	N-Izopropil-N'-Fenil-p-Fenilendiamin
ISAF	:	Intermediate Super Abrasion Furnace (Süper Yüksek Aşınma Fırın Siyahı)
ISO	:	International Organization for Standardization (Uluslararası Standartlar Teşkilatı
MDR	:	Moving Die Rheometer (Rotorsuz Reometreler)
MgO	:	Magnezyum Oksit
MSR	:	Mooney Stress Relaxation (Mooney Stress Gevşemesi)
NBR	:	Nitril Kauçuk
NR	:	Doğal Kauçuk
ODR	:	Oscillating Disc Rheometer (Torsiyon Reometreleri)
OTOS	:	N-Oksietilen Tiocarbamil N-Oksietilen Sülfenamid
PAN	:	Fenil-α-Naftilamin
PBN	:	Fenil-β-Naftilamin
PRI	:	Plasticity Retention Index (Plastisite Koruma Indeksi)
PVC	:	Polivinil Klorür
RPA	:	Rubber Process Analyser (Kauçuk Proses Analizörü)
SBR	:	Stiren-Bütadien Kauçuk
SEV	:	Semi Efficient Vulcanization (Yarı Etkin Vulkanizasyon)
S-SBR	:	Çözelti Stiren-Bütadien Kauçuk
TBzTD	:	Tetrabenzil Tiuram Disülfid
TMQ	:	Poli-1,2-Dihidro-2,2,4-Trimetil Kinolin
TMTD	:	Tetrametil Tiuram Disülfid
TR	:	Temperature Retraction (Sıcaklıkla Geri Gelme)
UV	:	Ultarviyole
VGC	:	Viskozite Yoğunluk Sabiti
VMQ	:	Vinil Metil Silikon Kauçuk
ZnO	:	Çinko Oksit

DİNAMİK UYGULAMALARDA EPDM'İN NR YERİNE KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Elastomerler, iyi dinamik özellikler gerektiren birçok farklı uygulamada kullanılırlar. Bu uygulamalarda genel olarak tercih edilen polimerik matris doğal kauçuktur (NR). Doğal kauçuğun dinamik uygulamalarda tercih edilmesinin nedenleri; yüksek sıçrama ve titreşim sönümleme kabiliyeti ve yüksek yorulma dayanımıdır. Ancak bu özelliklerin yanında doğal kauçuğun sınırlı servis sıcaklığı (yaklaşık 90 santigrat) ve düşük yaşlanma dayanımı, söz konusu uygulamalarda yaşanan en önemli problemdir. Bu probleme getirilebilecek çözümler uzun yıllardır, hem endüstri hem de akademinin ilgisini çekmektedir. Güncel emisyon düzenlemeleri ve çevre kaynaklı diğer kısıtlamalar sebebi ile geliştirilen yeni nesil motorlarda (özellikle otomotiv sektöründe) kullanılan kauçuk esaslı dinamik parçaların yüksek sıcaklığa dayanabilmesi talebi artarak devam etmektedir. Doğal kauçuğun servis sıcaklıklarını geliştirmek için birçok çalışma yapılsa da, geliştirilebilen doğal kauçuk çözümleri halen Etilen-Propilen-Dien Kauçuğu (EPDM) gibi düşük düzeyde doymamışlık içeren ve doymamış bölgeleri ana zincirinde taşımayan kauçuklar ile kıyaslanamayacak düzeylerdedir.

Bu çalışmada, dar molekül ağırlıklı yeni bir EPDM türü ile dinamik uygulamalarda kullanımı hedefleyen formülasyonlar hazırlanmış ve bunların reolojik, mekanik ve dinamik mekanik özellikleri incelenmiştir. Yaşlanma dayanımları ve kullanım ömürleri incelenerek, aynı amaçla kullanılabilen doğal kauçuk esaslı alternatifleriyle kıyaslanmıştır. İncelenen ultra yüksek molekül ağırlıklı EPDM'in mükemmel ozon dayanımı, yüksek sıcaklıklarda bile düşük kalıcı deformasyon, düşük ısı oluşumu, düşük histerisis kaybı gibi özellikleri sebebi ile dinamik uygulamalarda doğal kauçuğa çok iyi bir alternatif olduğu düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Dinamik Özellikler, EPDM, NR.

EVALUATING EPDM FOR DYNAMIC APPLICATIONS INSTEAD OF NR

ABSTRACT

Natural Rubber (NR) has been used in dynamic applications for many years. NR has satisfactory resilience, vibration, and fatigue properties. Besides these good properties, NR has quite poor aging resistance, and also its service temperature is limited to about 90 celsius. Improving aging characteristics of NR is a common problem for both rubber industry and academy. Nowadays, especially automotive industry has been focused on thermally resistant static and dynamic rubber based materials in new generation automobiles because of current hard emission regulations. There are a lot of attempts to improve service conditions of NR; however they are not comparable yet with alternative saturated rubbers such as Ethylene propylene diene rubber (EPDM) . In this study, a new grade EPDM, which has relatively narrow molecular weight distribution, has been studied in terms of rheological, mechanical, dynamic mechanical properties for target dynamic applications, in detail. Aging resistance and service life were examined and have been compared with their NR based alternatives that can be used for the same purposes. Consequently; because of excellent ozone resistance, low compression set values even high temperatures, low heat build up and low hysteresis, ultra high molecular weight EPDM a good alternative to NR for dynamic applications.

Keywords: Dynamic Properties, EPDM, NR.

GİRİŞ

EPDM genellikle cam fitili, pencere contası, hortum, kemer gibi uygulamalarda kullanılan bir kauçuk türüdür. Bu uygulamalarda avantaj sağlamasının sebebi ana zincirinin doymuş yapıda olması sonucu ozon ve ultraviyole (UV) dayanımın yüksek olmasıdır. EPDM, oksijen ve ozon gibi radikal oluşumu sebebi ile kauçuğa zarar veren tüm yaşlanma etkilerine karşı dayanımı oldukça yüksek bir kauçuk türüdür. Kimyasal yapısı sayesinde sergilediği ısıl kararlılık ve yüksek sıcaklıklarda bile performans kaybı olmadan kullanılabilirliği nedeniyle, dinamik uygulamalarda kullanımı bir süredir araştırılmaktadır. Ancak ticari olarak kullanılan EPDM türlerinin birçoğu dinamik özelliklerin yanında, mekanik dayanım ve yorulma direnci açısından da NR ile kıyaslanamayacak kadar zayıftır [1,2].

Doğal kauçuk, gerildiğinde kristallenmesi sayesinde mekanik dayanımı oldukça yüksek ve dinamik uygulamalar için yeterli bir kauçuktur. Örneğin, bu özellik sayesinde doğal kauçuktan üretilen motor bağlantıları düşük modül, yüksek mukavemet ve düşük sönümleme sergiler. Aynı zamanda yorulma dayanımı ve yüksek sıçrama kabiliyeti ile de bu tarz dinamik uygulamalar için mükemmel bir malzemedir. Ancak yetersiz yüksek sıcaklık dayanımı, yaşlanma dayanımı ve yağ/yakıt dayanımı gibi bazı kısıtlayıcı faktörler sebebi ile dinamik uygulamaların tamamında kullanılamaz [3].

Son yıllarda otomotiv sektörü başta olmak üzere, çok sayıda endüstriyel alanda kullanılan malzemelerin yüksek sıcaklığa dayanıklı olması yönünde talep artmaktadır [1]. Örneğin ortalama performanstaki motor bağlantılarındaki kauçuk esaslı parçaların yaklaşık 130°C'lik bir sıcaklıkta çalışması gerektiği ölçümlenmiştir. Hatta çalışma esnasında oluşabilecek sıra dışı durumlar öngörülerek bu parçaların daha da yüksek sıcaklıklara dayanması talep edilmektedir [3]. Yaklaşık 150.000 mil garantili araç üretimi gibi piyasadan gelen kısıtlamalar ve doğal kauçuğun yüksek sıcaklıklarda hızlı bozunma karakteristiği sebebi ile yeni kauçuk hammadde arayışına girilmiştir [4,1].

Doğal kauçuğun yaşlanma dayanımını arttırmak için literatürde birçok çalışma yapılmıştır. Oluşturulan çapraz bağların ağırlıklı monosülfidik yapıda olması [5], Difenil guanidinin (DPG) ikincil hızlandırıcı olarak tercihi [6], doğal kauçuk ürünlerinin ince bir Karboksili akrilonitril-bütadien kauçuk (HXNBR) tabakası ile kaplanması [7] gibi farklı türlerde çalışmalarla ısıl dayanımın arttırılması hedeflenmiştir.

Lanxess firması, dinamik uygulamalarda kullanımını hedefleyen, yüksek molekül ağırlıklı ve dar molekül ağırlığı dağılımına sahip bir EPDM türü geliştirmiştir. Düşük dallanmış yapısı nedeni ile histerisis kaynaklı kayıpların az olması ile birlikte işlenebilirliği kötüdür; bu probleme çözüm getirmesi amacıyla ticari olarak 1/3 oranında yağ ile masterbatch formunda satılmaktadır [1].

Bu çalışmanın amacı, yeni nesil EPDM hammaddenin dinamik uygulamalarda geleneksel olarak kullanılan doğal kauçuk ve ticari EPDM formülasyonları ile kıyaslanmasıdır. Bu kıyaslama yapılırken dinamik özellikler başta olmak üzere ısıl dayanım, yaşlanma dayanımları ve fizikomekanik özellikler de incelenmiştir.

Tez kapsamında birinci bölümde kauçukların ve kauçuk karışımında kullanılan diğer kimyasalların temel özellikleri, dinamik uygulamalardaki gereksinimleri ortaya koymak için gerekli olan temel viskoelastisite kavramları ve çalışmada kullanılan cihazların çalışma prensipleri hakkında bilgi verilmiştir. İkinci bölümde literatürde NR ve EPDM'in dinamik uygulamalar için birlikte kullanıldığı çalışmalar özetlenmiş, üçüncü bölümde çalışmada kullanılan malzemeler tanıtılmış, karışım hazırlama ve karakterizasyon yöntemleri hakkında detaylı bilgiler verilmiştir. Dördüncü bölümde bulgular paylaşılmış ve sonuçlar tartışılmıştır. Beşinci bölümde ise çalışmada elde edilen tüm sonuçlar özetlenmiştir.

1. GENEL BİLGİLER

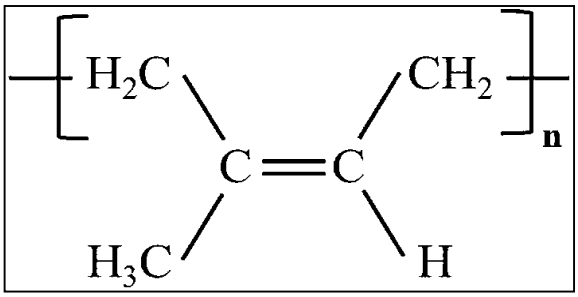
1.1. Kauçuk Karışımı Bileşenleri

1.1.1. Kauçuklar

Bu bölümde, kauçuk ve lastik sektörlerinde en yaygın kullanılan kauçuk türleri özetlenmiştir.

1.1.1.1. Doğal kauçuk

Ticari amaçlı tabii kauçuğun önemli bir kısmı Hevea Brasilliensis ağacından elde edilmektedir. Bu türün yetişme sahası tropikal bölgelerin bol yağış alan yerleridir. Dünya doğal kauçuk üretiminin çoğu Asya kıtasından sağlanmaktadır. Kauçuk ağacının kabuğundaki süt beyazı sıvıya lateks adı verilir. Ağaca kanal açılır, kaba toplanan taze lateksten kauçuk elde edilir [8] . Şekil 1.1' de doğal kauçuğun kimyasal yapısı verilmiştir.



Şekil 1.1. Doğal kauçuğun kimyasal yapısı

Çekme uygulandığında oluşan kristaller kopma ve yırtılma dayanımının yüksek olmasını sağlar; fakat yorulma dayanımı özellikleri azalır. Ana zincirinde bulunan çift bağ, kauçuğun esnekliğini artırır ve düşük sıcaklık özelliklerini gelişmesini sağlar. Doğal kauçuğun vulkanize olmamış halinin mekanik dayanımı (çiğ dayanım, green strength) yüksektir. Bu durum lastik uygulamalarında lastiğin vulkanize olana kadar şeklinin muhafaza edilmesine yardımcı olur. Vulkanize olmamış halinin yapışma davranışı, yine lastik uygulamaları için birden fazla fazın ayrılmadan bir arada

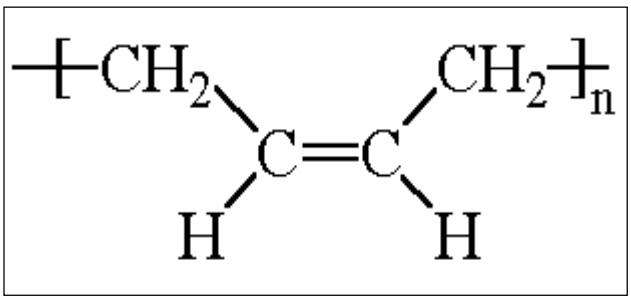
durmasını sağlar [9]. Doğal kauçuğun doğrudan proses edilmesi zordur. Yüksek molekül ağırlığına sahip olduğu için mastikasyon gerektirir. Konvansiyonel yöntemlerle proses edilebilir [9]. Doğal kauçuktan elde edilen vulkanizatların kopma dayanımı yüksektir. Yırtılma ve aşınma dayanımı da yüksektir. Sönümleme davranışı iyidir. Elastikliği yüksektir. Dinamik yorulma dayanımı yeterlidir. Bununla birlikte ozon, UV, oksijen, radyasyon ve ışıkla yaşlanmaya karşı dayanıksızdır; yüksek sıcaklıkta kullanımı uygun değildir. Doğal kauçuk elektriği geçirmez. Polar sıvılara dayanımı yüksektir. Yağlar, organik çözücüler gibi apolar akışkanlara, derişik asit ve bazlara dayanımı düşüktür [9,10].

Doğal kauçuğun 2/3`ü otomobil lastiği üretiminde, kalan kısmı kauçuk esaslı mekanik parçalar, ayakkabı tabanı (özellikle yüksek kalitede spor ayakkabıları), hortum, konveyör bant, yer döşemesi, sünger ve yapıştırıcı imalatında kullanılmaktadır [8].

1.1.1.2. Polibütadien kauçuk (BR)

Sentetik kauçuk araştırmaları sırasında isopren dışında monomer kullanımı arayışına girilmiş ve bu aşamada bütadien denenmiştir [9]. Alkali metallerin katalizör olarak kullanılması ve kütle polimerizasyonu ile bütadien polimerleştirilmiştir [8,11].

Şekil 1.2'de BR'nin kimyasal yapısı gösterilmiştir.



Şekil 1.2. BR'nin kimyasal yapısı

Ticari polibütadienlerin molekül ağırlığı 250000 - 300000 aralığında değişmektedir ve Mooney viskozitesi ML (1+4) @100 0C 35-55 Mooney aralığında değerlere sahiptir [8].

Günümüzde polibütadien kauçuklar çözelti polimerizasyonu ile üretilmektedir. Üretim esnasında koordinasyon katalizörleri (titanyum, kobalt, nikel, neodyn karışımları, alkil

lityum karışımları) kullanılır. Tablo 1.1'de kullanılan katalizör tipine göre oluşacak yapılar özetlenmiştir [9].

Koordinasyon katalizörleri polimerizasyon sonucu yaklaşık %92 oranında cis 1,4 yapısı ortaya çıkmasını sağlar [12].

Tablo 1.1. Katalizör türüne göre oluşan yapılar [9]

BR Tipi (%)	**Ti-BR**	**Co-BR**	**Ni - BR**	**Li- BR**	**Alfin-BR**	**$RhCl_2$**	**Peroksit Em.**
Cis 1,4	93	96	97	35	5	-	15
Trans 1,4	3	2	2	55	70	99,5	70
Vinil 1,2	4	2	1	10	25	0,5	15

Polibütadien kauçuğun proses özellikleri polimerizasyon özelliklerine göre değişmektedir. Yapıların sahip olduğu özellikler Tablo 1.2'de verilmiştir [9].

Tablo 1.2. Polibütadien yapıların özellikleri

Cis 1,4 polibütadien	**Trans 1,4 polibütadien**	**Vinil 1,2 polibütadien**
Düşük sıcaklık özellikleri daha iyidir	Düşük sıcaklık özellikleri cis türü ile karşılaştırılınca daha kötüdür	Düşük sıcaklık özellikleri cis türü ile karşılaştırılınca daha kötüdür
Uzama kristallenmesi görülmez	Mekanik özellikleri ve yırtılma dayanımı cis türünden daha iyidir	Esneklik ve aşınma dayanımı daha kötüdür
Aşınma dayanımı daha iyidir	Aşınma dayanımı kötüdür	Ozon, UV, açık hava dayanımı diğer türlere göre daha iyidir

Bütadien kauçuklar konvansiyonel yöntemler ile işlenirler [9]. Pişirme işleminde kalıp içinde akış davranışları iyidir. Kendi başlarına proses edilmesi ve milde kullanımı ise zordur. Ekstrüzyon kullanılan uygulamalarda tercih edilmezler [10].

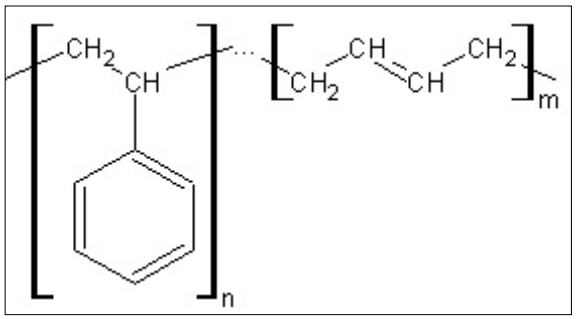
Cis- içeriği yüksek olan vulkanize olmuş BR'nin çekme dayanımı, NR ya da Stiren - bütadien kauçuğa (SBR) göre daha düşüktür. Ancak camsı geçiş sıcaklığı (Tg) değerinin düşük olması ve düşük ısı oluşturmama özelliği sebebi ile NR ve SBR ile karışımları avantaj sağlamaktadır. Yüksek cis-1,4- polibütadien kauçukları iyi düşük

sıcaklık özellikleri, iyi aşınma dayanımı ve yüksek elastikiyet özelliğine sahiptir [13]. Ana zincirde bulunan çift bağdan dolayı ozon, UV, oksijen, radyasyon ve ışıkla yaşlanmaya karşı dayanıksızdır; ancak NR ile karışımlarında NR'nin yaşlanma özelliklerini geliştirirler [9].

%90 araç lastiği imalatında kullanılırlar. Konveyör bant, ayakkabı tabanı gibi yüksek aşınma gerektiren yerlerde tercih edilir. Ayrıca Li katalizör ile üretilen BR(Li-BR), plastikler için darbe arttırıcı olarak da kullanılır [8,9].

1.1.1.3. Stiren bütadien kauçuk (SBR)

1929'da E.Tchunkur ve A.Bock tarafından 75/25 oranında bütadien/stiren karışımının emülsiyon kopolimerizasyonu elde edilmiştir. Başlangıçta yüksek sıcaklıklarda üretim yapılmış ve çok geniş molekül ağırlığı dağılımı sağlanmıştır. Daha sonra zincir modifiye ediciler eklenerek polimerizasyon sıcaklığı 5^0C civarına düşürülmüştür. Böylelikle daha kolay proses edilebilir, SBR üretimi sağlanmıştır. Ticari SBR'lerin stiren içeriği yaygın olarak %23-40 aralığındadır [9,14]. Kimyasal yapısı Şekil 1.3'te verilmiştir.



Şekil 1.3. SBR'nin kimyasal yapısı

Ticari E-SBR kauçukların molekül ağırlığı 250000 – 800000 aralığında değişmekte ve Mooney viskozitesi değerleri ML (1+4) @100 0C=30 -120 aralığındadır [8].

E-SBR (Soğuk üretim): Polimerizasyon sırasında monomerin dağılımı için anyonik emülsiye ediciler tercih edilmektedir. Zincir modifikasyonu için genellikle ter-dodesil merkaptan kullanılır. Bazı SBR türlerinde henüz polimerizasyon sırasında karbon siyahı ve/veya yağ eklenerek polimerizasyon yapılır. Yağ, proses sırasında plastikleştirici gibi davranır.

Elde edilen kauçuk yüksek molekül ağırlığına sahiptir. Soğuk E-SBR, sıcak E-SBR'ye göre daha az zincir dallanmasına sahiptir. Bu sebeple mekanik dayanımı daha iyidir. Aynı zamanda aşınma dayanımı daha yüksektir ve fazla miktarda dolgu maddesi kabul edebilir [9].

E-SBR (Sıcak üretim): Prosesi soğuk üretime benzer; ancak bu proseste yağ asitlerinin sabunları kullanılır. Polimerizasyon sıcaklığı 50 °C ya da daha yüksektir.

SBR üretiminde monomer oranı, polimerzasyon sıcaklığı, zincir modifiye ediciler, emülsiye edicileri stabilizanlar, koagülantlar, yağ tipi ve miktarı (yağ eklenmiş kauçuk türleri için) gibi parametreler önemlidir. Soğuk E-SBR'ye göre daha düşük kopma dayanımına sahiptir. Aynı zamanda dallanmanın daha fazla olması sebebi ile daha kötü çiğ dayanım verirler [9,14].

S-SBR: Dinamik özellikleri E-SBR'den daha iyidir ve dinamik uygulamalar sırasında ısı oluşumu daha azdır. Ayrıca, molekül ağırlığını kontrol etmek daha kolay olduğundan, E-SBR'ye göre daha saftır. Vulkanize olmamış halinin yapışma davranışı, lastik uygulamaları için birden fazla bileşenin ayrılmadan bir arada durmasını sağlar [9].

SBR kauçuklarının tamamı konvansiyonel yöntemler ile işlenebilirler. Vulkanizatların mekanik özellikleri karışımdaki dolgu miktarına bağlıdır. Dolgusuz SBR'nin çekme dayanımı düşüktür. Uygun miktarda güçlendirici takviyesi ile özellikleri NR'ye yaklaştırılabilir; ancak güçlendiriciye rağmen kopma dayanımı zayıf kalır. Pişme öncesi mekanik dayanımı ve yapışkanlık özelliği azdır.

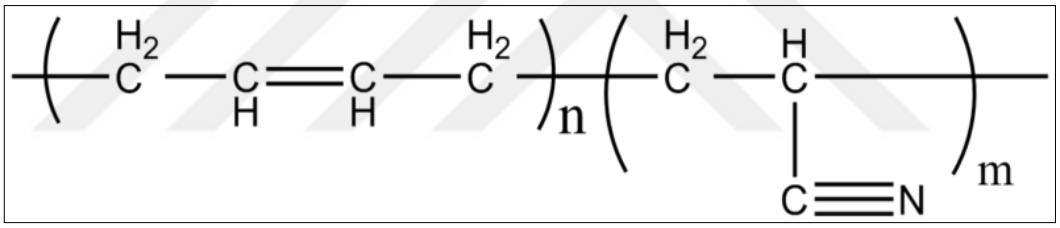
Ozon, UV, oksijen, radyasyon ve ışıkla yaşlanmaya karşı dayanıksızdır. Seyreltik asitler ve alkollere karşı dayanıklı, polar olmayan çözücüler, konsantre asitler, aldehitler, diester yağlar, aminler, alkaliler, bitkisel ve hayvansal yağlar, esterler, eterler, alifatik ve aromatik hidrokarbonlar, halojenli çözücüler ve hidrokarbonlar, ketonlar, fuel oil, mineral yağlar, petrol bazlı diğer sıvılar ve silikon yağına karşı dayanaksızdır. Şişme direnci gerektiren uygulamalarda NR daha uygundur.

SBR, düşük polaritesi sayesinde BR, NR gibi polar olmayan kauçuklarla karıştırılabilir [9,10,13].

1500 serisi sırt kauçuğu ve teknik malzeme, 1502 serisi açık renkli teknik malzeme, 1507 serisi ekstrüzyon ve kalenderleme için iyi akış özellikleri istenen karışımlar, 1509 serisi kablo ve elektrik malzemeleri, 1573 serisi fren ve debriyaj balataları, şeffaf bantlar ve yapıştırıcılar, 1707 serisi açık renkli ve şeffaf malzemelerin kalıplı ve ekstruzyonlu imalatı, 1712 serisi sırt kauçuğu, konveyör bant ve koyu teknik parçalar, 1808 serisi sırt kauçuğu ve elektrik malzemeleri, 1848 serisi dinamik parçaların imalatı (V- Kayışı) gibi uygulamalarda tercih edilir [8].

1.1.1.4. Akrilonitril bütadien kauçuk (NBR)

Akrilonitril ve bütadienin kopolimerizasyonu 1930'lu yıllarda gerçekleştirilmiştir. NBR'nin kimyasal yapısı Şekil 1.4'te verilmiştir. NBR kauçuk ilk kez 1934 yılında Almanya'da akrilonitril ve bütadienin emülsiyon polimerizasyonu ile üretilmiştir. Yöntem, SBR'nin emülsiyon polimerizasyonu prosesine oldukça benzerdir. Üretimde önemli olan parametre akrilonitril (ACN) miktarıdır [8].



Şekil 1.4. NBR'nin kimyasal yapısı

NBR ürünleri oldukça düşük viskozitedirler. Soğuk üretim ile sıcak üretime göre daha düşük dallanma elde edilir. Bu durum işlenmeyi kolaylaştırır.

Aktronitril oranı arttıkça; yağ ve yakıt direnci, gaz geçirgenliği direnci, polar olmayan çözücülere dayanımı, plastikleştiricilerle karışabilme özelliği, sıcaklık dayanımı, polar kauçuklarla karışabilme özelliği, kükürtle pişme hızı, yaşlanma özellikleri, aşınma dayanımı, kopma dayanımı, sertlik artar; ancak esneklik, düşük sıcaklık özellikleri, peroksitle pişme hızı azalır [9,15].

Güçlendirici dolgularla desteklendiğinde, vulkanizatları çok iyi mekanik özellik gösterir. Çekme dayanımı 25 MPa'a kadar çıkabilir. Isıl direnci NR ve SBR'ye göre daha iyidir. Doymamış bir kauçuk olduğundan ozona, UV'ye ve oksijene karşı dayanıksızdır. Dinamik özellikleri ve kalıcı deformasyon özellikleri iyidir. Yağ ve

yakıtlara dayanımı çok iyidir. Ancak HXNBR, Epiklorohidrin (CO) ve Floroelastomerlerin (FKM) yakıtlara karşı direnci NBR'den daha iyidir. Buna karşılık NBR, yağ ve yakıtlara karşı dirençli en ucuz kauçuktur.

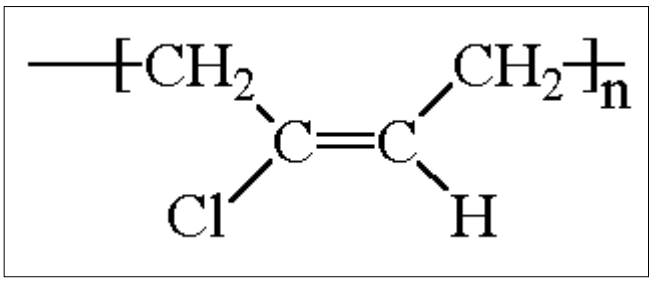
Seyreltik asitler, alkaliler, bitkisel, hayvansal ve mineral yağlara dayanıklı, esterler, ketonlar gibi polar çözücülere karşı dayanıksızdır. ACN oranı arttıkça gaz geçirgenliği daha da azalır [9,10,13].

Şu ana kadar bahsedilen kauçuklardan daha pahalı oldukları için iyi mekanik özellik, yakıt ve yağlarda iyi şişme direnci gerektiren yerlerde kullanılırlar [9].

Yağ ve yakıt dayanıklılığı nedeni ile conta imalatında (O-ring, sızdırmazlık contaları, membranlar), hortum imalatında (benzin, yağ, pnömatik ve hidrolik hortumlar), bağlantı elemanları, konveyör kayışı, vals kaplamaları, aşınmaya dayanıklı parçalar, işçi elbise ve botları, lastik klişe ve mühür üretiminde kullanılırlar [8].

1.1.1.5. Kloropren kauçuk (CR)

"2-kloro 1-3bütadienin polimerizasyonu, ilk defa 1930 yılında gerçekleştirilmiştir. Teknik olarak 1931/1932 yıllarında Amerika'da kütle polimerizasyonu ile üretilmiş ve "Duprene" adı altında yağa dayanıklı kauçuk olarak piyasaya sunulmuştur. Kimyasal yapısı Şekil 1.5'te verilmiştir. Genel maksatlar için kullanılan ilk kloropren 1939 yılında "NEOPREN GN" adıyla üretilmiştir [8].



Şekil 1.5. CR'nin kimyasal yapısı

Genellikle emülsiyon polimerizasyonu ile üretilir. CR üretiminde kükürt modifikasyonu, mercaptan modifikasyonu, polimerizasyon sıcaklığı, modifiye edici malzemeler, diğer monomerler ile kopolimerizasyon gibi parametreler önemlidir [9]. G tipi CR: Polimerizasyonu sırasında komonomer olarak kükürt kullanılır. Ayrıca hızlandırıcı ile stabilize edilir.

W ve T tipi CR'ye göre daha geniş bir molekül ağırlığı dağılımı vardır. Karışım sırasında kükürdün serbest kalması ihtimali sebebiyle proses edilmesi zorlaşabilir. Yüksek miktarda güçlendirici dolgu kullanılmalıdır. G tipi CR'den elde edilen ürünlerin sertliği yüksek, kalıcı deformasyon özellikleri kötü, elastikiyetleri iyi, hareketli parçalar için uygun, aşınma ve yırtılma direnci iyidir. Depo ömrü W ve T tipine göre kısadır.

W tipi CR: CR polimerinin içerisinde kükürt ya da hızlandırıcı gibi pişirici kimyasallar yoktur. Molekül ağırlığı dağılımı G tipine göre daha dardır. Depo ömrü ve yaşlanma özellikleri G'ye göre daha iyidir. Mekanik kayma gerilmesi ya da peptizasyon (yağ ile yumuşatma sırasında zincirlerin kırılması) sırasında kauçuğun molekül ağırlığı azalmaz. Yüksek miktarda dolgu maddesi kullanmak için uygundur ve kısa sürede karışarak karışım sırasında ısı üretmeyen bir kauçuk tipidir. Kalıcı deformasyon özellikleri iyidir.

T tipi CR: Kimyasal yapısı W tipi CR ile benzerlik gösterir. Tek farkı, yapısında jel bulundurmasıdır. Yapısındaki jel, proses kolaylaştırıcı olarak görev alır. Kalenderde ve ekstrüderde kullanıma uygun bir kauçuk türüdür [11,13,16].

Polimerizasyon sıcaklığına bağlı olarak CR'nin mikro yapısı proses davranışı ve elastik özelliklerine çok etki eder. Sıcaklığın yükselmesi ile uniform dağılım azalarak düzensizlik artabilir. Bu yapı polimerin kristallenebilme eğilimini düşürür.

CR polar bir kauçuktur; apolar kauçuklara göre, yağlara direnci daha fazladır. Ancak yine de NBR'den daha azdır. Cl atomları daha iyi hava ve ozon dayanımı sağlamaktadır ve alev geciktirme özelliğine olumlu yönde etki etmektedir [9,11,13,16].

CR, konvansiyonel proses yöntemleri ile işlenebilir. Ancak ön pişme (scorch) eğilimi olduğu için mümkün olduğu kadar kısa sürede proses edilmelidir. Ekstrüdere soğuk olarak beslenen CR hamurlarında kristallenme görülebilir ve sertlik artacağından üründe istenmeyen sonuçlar oluşabilir [9,17].

Kristallenebilme özelliğinden dolayı, CR vulkanizatlarının çekme özellikleri iyidir. Az miktarda dolgu kullanımında dahi kopma dayanımı oldukça artmaktadır. Yırtılma direnci ve tokluğu iyidir. Diğer dien kauçuklarına göre daha iyi hava ve ozon dayanımı

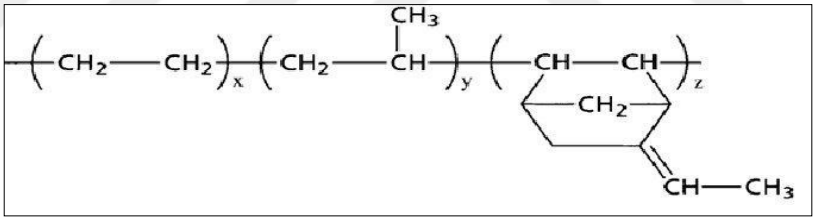
vardır. Cl içeriği sebebi ile alev geciktirme özelliği vardır. Ancak halojen ile alev geciktirme özelliği toksik gazların ortaya çıkmasını sağlar.

Polaritesi sebebi ile yağlara karşı direnci iyidir. Çözücülere karşı olan direnci NBR'nin %18 ACN içeren türü ile karşılaştırılabilir. Parafinik ve naftenik yağlara karşı direnci iyidir; ancak aromatik yağlarda şişme gösterirler. Çapraz bağlanma derecesi ya da dolgu takviyesi şişme direncini arttırır [9,13]. Metallere ve kumaşa kolaylıkla yapışabilir [9,13].

Hortum imalatı (yüksek basınçlı hidrolik ve fren hortumları), conta, motor takozları, tamponlar, silecek ve membranlar, elektrik kablo izolasyonu, silindir kaplamaları, kimyasal madde içeren tank kaplamaları, V - kayışı imalatında kullanılır [8].

1.1.1.6. Etilen-propilen-dien kauçuğu (EPDM)

Ticari olarak ilk kez 1963 yılında üretilmeye başlanmıştır. Kimyasal yapısı Şekil 1.6'da verilmiştir [8].



Şekil 1.6. EPDM'in kimyasal yapısı

Terpolimer EPDM, etilen ve propilenin yanı sıra üçüncü bir monomer olarak bir dienin reaksiyona girmesi ile elde edilir. Termonomer varlığı, kauçuğun kükürt ile vulkanize edilmesini sağlar [8].

%45-60 civarında etilen içeren kopolimerler tamamen amorftur. Etilen miktarı %70-80 civarında olduğunda yarı-kristalin bir davranış sergiler. Tablo 1.3'te etilen ve propilen miktarının özelliklere etkisi özetlenmiştir [9]. EPDM'in işlenebilirliği moleküler yapıya bağlıdır. Dar molekül ağırlığı dağılımı, karbon siyahının karışımda çok iyi dağılmasını sağlar. Birçok ticari ürünün molekül ağırlığı 200000-300000 aralığındadır. Fazla miktarda dolgu maddesi ve yağ yüklemesi yapılabilir. Bu durum maliyeti azaltır. Metal, kumaş gibi farklı maddelere yapışma özelliği, yapışkanlık arttırıcı kimyasallar eklense bile çok azdır [8,13,18].

Tablo 1.3. Etilen ve propilen oranının özelliklere etkisi

Etilen miktarı artarsa;	**Propilen miktarı artarsa;**
Kristallik artar	Amorfluk artar
Mekanik dayanım ve sertlik artar	Düşük sıcaklık özellikleri artar
Kalıcı deformasyon özellikleri gelişir	Esneklik artar
Düşük sıcaklık özellikleri kötüleşir	Proses edilmesi kolaylaşır

EPDM'in işlenebilirliği moleküler yapıya bağlıdır. Dar molekül ağırlığı dağılımı, karbon siyahının karışımda çok iyi dağılmasını sağlar. Birçok ticari ürünün molekül ağırlığı 200000-300000 aralığındadır. Fazla miktarda dolgu maddesi ve yağ yüklemesi yapılabilir. Bu durum maliyeti azaltır. Metal, kumaş gibi farklı maddelere yapışma özelliği, yapışkanlık arttırıcı kimyasallar eklense bile çok azdır [8,13,18].

Ana zinciri doymuş yapıdadır. Buda EPDM'i UV, ozon, oksijen ve radyasyon ile yaşlanmaya karşı oldukça dayanıklı kılar. Karışımda antioksidan ve antiozonat miktarı az tutulabilir [13]. Farklı kauçuklarla yapılan karışımlarında bile son ürünün ozon dayanımını arttırlar [19].

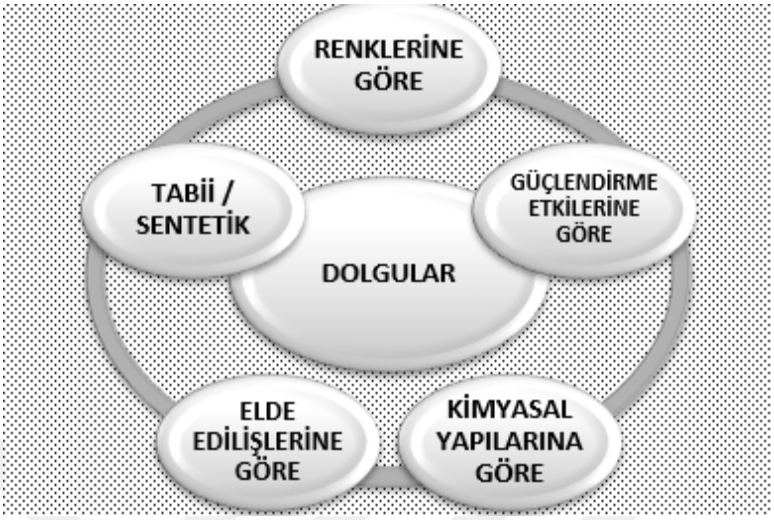
Sadece düşük Mooney viskoziteli EPDM'ler valslerde proses edilebilir. Pişmemiş halde uzaması fazladır. Genellikle mikserlerde proses edilirler ve karıştırmada "upside-down" adı verilen teknik tercih edilir [9].

Vulkanizatlarının mekanik özellikleri dolgu kullanımına bağlı olarak değişir. Düşük kopma dayanımına sahiptirler. Yapısı düzenli olan EPDM türlerinde mekanik özellikler NR'nin vulkanizatlarının özelliklerine kadar yükseltilebilir. Elastik özellikleri NR kadar iyi olmasa da Bütil kauçuk (IIR) gibi birçok sentetik kauçuktan daha iyidir. Dinamik yorulma dayanımı iyidir. Isı ile yaşlanma SBR ve NBR'den daha iyidir. Düşük sıcaklık özellikleri NR ile karşılaştırılabilecek durumdadır [9,13]. Elektriği yalıtma özellikleri yüksek sıcaklık ya da yaşlanma sonrasında bile iyidir [9].

1.1.2. Dolgu tipleri, sınıflandırmaları

Kauçuklarda dolgu kullanımı neredeyse kauçukların tarihçesi kadar eskidir [10]. Dolgular, karışımda istenen özelliklerin elde edilmesi için ya da fiyat düşürmek için

karışıma katılan malzemelerdir. Dolgular Şekil 1.7'de gösterildiği gibi 5 farklı şekilde sınıflandırılabilirler [20,21].



Şekil 1.7. Dolguların sınıflandırılması

1.1.2.1. Dolgular için önemli parametreler

Yüzey alanı: Tane büyüklüğü ve dağılımı, dolgu maddelerinin kauçuğun güçlendirmesi yönünde en önemli parametrelerden biridir. Büyük yüzey alanı, kauçuk ve dolgu arasında daha fazla etkileşimi ifade eder [9,14,21].

Yapı: Karbon siyahı parçacıklarının tane boyutundan bağımsız olarak yumru şeklinde kitlesel olarak birleşmiş halleri yapı olarak adlandırılır. Yapı, dibütil ftalat (DBP) metodu ile ölçülür. Karışımda proses ve mekanik özellikler üzerine etki etmektedir [21,22].

Kükürt içeriği: Vulkanizasyon için önemlidir [8]. Karışımda kullanılacak toplam kükürt miktarı belirlenirken göz önünde bulundurulmalı ve karıştırma sırasında serbest kükürdün ön pişmeye neden olabileceği unutulmamalıdır.

PH: Vulkanizasyon için önemlidir [9]. Düşük pH, vulkanizasyonu geciktireceğinden tercih edilmez.

Pelet sertliği: Pelet sertliği; 1,93-1,31 mm çapındaki karbon siyahı granülünü parçalamak için gerekli olan kuvvetin ölçülmesiyle belirlenir. Dispersiyon için önemlidir [23].

Nem: Kalıplamada hava kabarcığı problemleri oluşturabilir [21].

Fines içeriği: Fines içeriği; karbon siyahının 125 mikron bir elekte 5 dakika elendikten sonra elek altı kalan pelet ve pelet fragmanlarının adıdır. Dispersiyon ve tartım işlemleri için önemlidir [21].

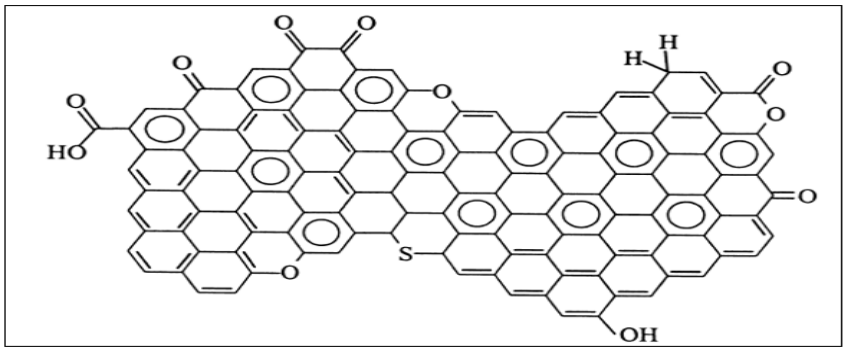
1.1.2.2. Karbon siyahları

Hidrokarbonların ısıl parçalanması sonucu oluşan kolloidal karbonlardır. 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 sanayinde tüketilmektedir. Kauçuk sanayi dışında plastik katkısı, 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 ısıl bozunması sonucu elde edilir. Küre şekline benzer parçacıkların (100- 800 Aºbüyüklüğünde) kolloidal olarak birbirine yapışması sonucu elde edilen kümelerdir. Üretimlerine göre fırın siyahları, kanal siyahları ve termal siyahlar olmak üzere 3 sınıfa ayrılırlar [8].

Şekil 1.8'de karbon siyahının yüzeyinin kimyasal yapısı gösterilmiştir.



Şekil 1.8. Karbon siyahı yüzeyindeki kimyasal yapılar

Fırın siyahları: Orta büyüklükte, tanecik büyüklüğü 18-85 nm arasında olan karbon siyahlarıdır. Fırın siyahları, kauçuk sanayisinin kullandığı temel karbon siyahlarıdır. En bilinen tiplerine Süper yüksek aşınma fırın siyahı (ISAF), Yüksek aşınma fırın

siyahı (HAF), Hızlı ekstruzyon siyahı(FEF) örnek verilebilir. Son harf "F" İngilizcede fırın anlamına gelen "FURNACE"den gelmektedir [8].

Kanal siyahları: Tümüyle doğal gazdan karbon siyahı elde edilmesine dayanır. Asidik özelliğe sahiptir. PH değeri yaklaşık 5 civarındadır. Tane büyüklükleri 15-40 nm arasındadır. Oksijen miktarının artması, parçacık büyüklüğünün küçülmesine ve gözenek büyüklüğünün artmasına sebep olmaktadır [8].

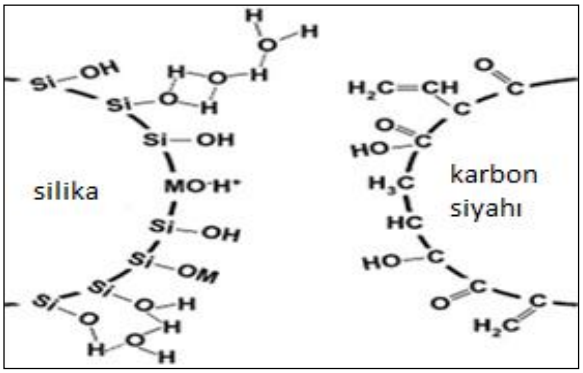
Termal siyahlar: Hidrokarbonların ısı etkisi ile bozunması sonucu elde edilen karbon siyahlarıdır. Sonundaki T harfi İngilizcede ısıl anlamına gelen "THERMAL" kelimesinden gelmektedir. Bununla birlikte esneklik, düşük kalıcı deformasyon ve ısıya dayanıklı malzeme üretiminde kullanılmaktadır [8].

1.1.2.3. Silikalar

Silikalar, silikon ve oksijenden oluşan tetrahedral, amorf yapıda bileşiklerdir. Tanecik boyutu 1-30 nm, yüzey alanı 20-300 m^2/g aralığındadır. Yırtılma direncini arttırma, ısı oluşumunu azaltma, çok bileşenli ürünlerde yapışmayı arttırma gibi özellikleri vardır.

Dumanlanmış (fumed) silika ve çöktürülmüş (patrticipated) silika olmak üzere iki yolla üretilirler. Dumanlanmış silikalar mikrosilika olarak da bilinir. En düşük parçacık boyutu ve en iyi takviye özellikleri sergileyen silikalardır. Ancak fiyatlarının pahalı olması nedeniyle çok kullanılmazlar. Şekil 1.9'da karbon siyahı yüzeyi ile karşılaştırmalı olarak yüzeyleri verilmiştir.

Karbon siyahına kıyasla, kauçuk malzemenin modülünü geliştirme yeteneği düşüktür. Aşınma direnci yüksek olan vulkanizatlar verir. Polar yapısı sebebi ile vulkanizasyon sırasında diğer bileşikleri yüzeylerine absorbe ederler ve vulkanizasyonu yavaşlatırlar. Daha iyi yırtılma direnci verirler. Siyah olmayan ürünlerde kullanılabilirler [13,24,25].



Şekil 1.9. Solda silika yüzeyi, sağda karbon siyahı yüzeyi

1.1.2.4. Killer

Kısmen güçlendirme özelliği istenen beyaz ürünler için kullanılırlar. Kolay proses edilebilirler. Başka bir avantajı ise fiyatlarının düşük olmasıdır [13].

1.1.2.5. Kalsine kaolin

Suyu uzaklaştırılmış kaolinlerdir. Killere oranla daha yüksek sertlik ve kopma dayanımı sergilerler. Çok iyi elektrik direnci sebebi ile kablo endüstrisinde kullanımı tercih edilir [13,24].

1.1.2.6. Kalsiyum karbonat

Halk arasında kireç taşı olarak bilinen bir tür kimyasal bileşiktir. Karışımlarda fiyat düşürmek için ve üründe statik özellikler gerektiren proseslerde kullanılırlar. Fiyatının ucuz olması nedeniyle karışıma yüksek oranda katılması tercih edilir; fakat ürünün. fiziksel ve mekanik özelliklerinde düşüşe neden olur. Çöktürme metodu ile elde edilen türleri daha iyi yırtılma direnci verirler [13,24].

1.1.2.7. Metal oksitler

Bu grupta yer alan titanyumdioksitin beyaz ürünlerde kullanımı yaygındır. Yüksek oranda beyazlık sağlar. Çinko oksit (ZnO) ve magnezyum oksit (MgO) de kullanılan ilk beyaz güçlendirici dolgulardır [13].

1.1.2.8. Talk

Kimyasal bileşim olarak magnezyum silikattır. Göreceli olarak iyi fiziksel ve elektriksel özellikler verir. Çok az nem tutarlar ve diğer beyaz dolgulara göre pahalıdır [13].

1.1.3. Proses yağları

Proses yağları genel anlamda prosesi kolaylaştırmak, dolgu dağılımını iyileştirmek, reçeteyi ucuzlatmak için karışıma eklenen malzemelerdir [8,9,13].

Yağlar Şekil 1.10'daki gibi sınıflandırılabilir.



Şekil 1.10. Yağların sınıflandırılması

1.1.3.1. Yağlar için önemli parametreler

Yağların seçiminde önemli olan parametreler aşağıda sıralanmıştır.

Aromatik, naftanik, parafinik içeriği: Her yağ, her kauçuk ile uyumlu değildir. Burada, iki bileşen arasındaki polarite farkı etkin rol oynamaktadır. Tablo 1.4'te kauçuk tipleri ve uyumlu olduğu yağlar listelenmiştir [9].

Tablo 1.4. Kauçuk tipleri ve uyumlu olduğu yağlar

	NR	SBR	BR	NBR	CR	EPDM
Parafinik	Var	Var	Var	Yok	Yok	Var
Naftanik	Var	Var	Var	Orta	Orta	Orta
Aromatik	Var	Var	Var	Var	Var	Yok
Yüksek Aromatik	Var	Var	Var	Var	Var	Yok

Viskozite-yoğunluk sabiti (VGC): Ampirik bir formül yardımı ile bulunan VGC, yağın aromatiklik derecesi ile ilgili bilgi verir. Yüksek VGC' ye sahip bir yağ yüksek aromatiklik göstermektedir [9].

Anilin noktası: Eşit hacimde anilin ve mineral yağın tek faz oluşturduğu minimum sıcaklığa anilin noktası denir. Aromatik içerik arttıkça anilin noktası düşer. Mineral yağın aromatiklik derecesini anlamak için kullanılır. Tablo 1.5'te mineral yağların anilin noktaları verilmiştir [26].

Tablo 1.5. Mineral yağların anilin noktaları

Yağ türü	**Anilin noktası (°C)**
Parafinik Yağlar	95-130
Naftenik Yağlar	70-95
Aromatik Yağlar	35-70

Renk Stabilitesi: Bir yağın içerisindeki kükürt oranı renk stabilitesini etkiler [27,28].

Parlama noktası (Flash point): Belirli bir basınçta yağın buharının alev aldığı minimum sıcaklıktır [29].

Viskozite: Yağın akışkanlığı hakkında bilgi verir [27].

1.1.3.2. Mineral yağlar

Ham petrolün ısıtma sonrası distilasyonla fraksiyonlarına ayrılması ile elde edilirler. Parafinik, naftenik ve aromatik olmak üzere 3 tiptir.

1.1.3.3. Sentetik yağlar

Sentetik yağlar petrol esaslı değildir ve kimyasal sentez yöntemleri ile elde edilirler. Mineral yağlara kıyasla daha yüksek ve daha düşük sıcaklıklara karşı dayanıklıdır. Fiyatları mineral yağlara göre daha pahalıdır. Bu yüzden daha az tercih edilir. Hem karışımın fiziksel özelliklerine hem de işlenebilme özelliklerine önemli etkiler yapar [26].

1.1.3.4. Tabii yağlar

Tabii yağlar hayvansal ve bitkisel yağlar olarak iki kısma ayrılır. Bu yağlar diğerlerine göre oldukça pahalıdır.

Tabii yağlar genellikle yüzey düzgünlüğünü ve parlaklığını sağlamak amacı ile kullanılmaktadır. Bitkisel yağlara pamuk yağı, ayçiçek yağı, fındık yağı, hint yağı, çam katranı; hayvansal yağlara ise don yağı örnek olarak verilebilir [26].

1.1.4. Kimyasallar

Karışımda istenen özelliklerin sağlanması için prosese eklenen, özel amaçlarla kullanılan malzemelerdir. Kendi aralarında kullanım amaçlarına göre gruplara ayrılırlar. Kimyasalları aktivatörler, bozunma önleyiciler, proses yardımcıları, renk ve koku vericiler, bağlayıcı ajanlar ve reçineler olmak üzere 6 grupta sınıflandırabiliriz [8,9,13]

1.1.4.1. Aktivatörler

Vulkanizasyon sırasında hızlandırıcı kullanıldığı zaman, hızlandırıcıların potansiyellerini tam olarak gösterebilmeleri için organik ya da inorganik aktivatörlerin kullanılması gereklidir. ZnO en önemli aktivatörlerden biridir. Özel durumlarda MgO (CR'de) kullanımı mevcuttur.

Klorlanmış polietilen (CM), Klorosülfolanmış polietilen (CSM), Epiklorohidrin kauçuk (CO), CR gibi kauçuklarda suda düşük şişme özellikleri istendiğinde kurşunoksit kullanımı önemli rol oynar [9].

Kauçuk +Kükürt + Hızlandırıcı + ZnO sistemleri de yağ asitleri ile aktive edilir. ZnO'nun tam olarak etkili olması için parçacık boyutunun çok iyi ayarlanmış olması ve kauçuk içerisinde çözülebilir olması gerekmektedir. Genelleme yapılırsa ortam pH'ının artması vulkanizasyonun aktive olmasına yardımcı olur.

Yağ asitleri ve yağ asitlerinin tuzları ise daha iyi proses özellikleri ve daha iyi dolgu dağılımına yardımcı olur. Genellikle ön pişme süresinin artmasına sebep olurlar.

Bahsedilen aktivatörler vulkanizatların mukavemetinin artmasına ve daha kısa vulkanizasyon zamanının oluşmasına da katkıda bulunurlar [9,13].

1.1.4.2. Bozunma önleyiciler

Tüm polimerler oksijen, ısı, UV, ozon gibi çevresel faktörlere maruz kaldığında bozunmaya müsaittir. Kauçuk ve kauçuk ürünlerini bozunmasına sebep olan bu faktörler son ürünün servis süresini azaltır ve teknik özelliklerde değişimlere sebep olur. Vulkanize olmamış ya da vulkanize olmuş kauçuklar yaşlanmaya oldukça eğilimlidir. Ana zincirde çift bağ içeren kauçuklardaki doymamış gruplar, kükürt ile vulkanizasyonu mümkün kılar; ancak aynı zamanda oksijen ve ozon gibi reaktif maddelere karşı hassasiyet sergiler. Vulkanizasyon sonrası da bu hassasiyet devam eder. Bu etki yüksek sıcaklıklarda daha belirgin hissedilir. Bakır, mangan gibi oksidasyon katalizörleri varlığında yaşlanma daha hızlı gerçekleşir [9,30]. Ticari olarak kullanılan bozunma önleyiciler ve özellikleri aşağıda verilmiştir.

Fenil-β-naftilamin (PBN): PBN endüstriyel olarak kullanılan ilk bozunma önleyicidir. Genel kullanım amacı yüksek sıcaklıklarda yaşlanmaya karşı koruma, esneme-yorulma direncini arttırmadır. Ozona ve metal zehirlenmesine karşı korumaz.

SBR ile kullanıldığında karışımın viskozitesini kararlı hale getirir. NR ile kullanıldığında düşük çözünürlük sebebi ile 1,5 phr ve fazlası kullanıldığında kusma yapar. Sentetik kauçuklarda çözünebilirliği daha yüksektir (SBR için yaklaşık 4 phr). PBN içeren vulkanizatlarda koyu kahverengi renk oluşumu gözlenir. Günümüzde toksiklikleri sebebi ile kullanımı kısıtlanmıştır. Genellikle diğer bozunma önleyici ve vakslarla karışım halinde kullanılır. 0,7-2 phr aralığında kullanılırlar. Esneme-yorulma direnci arttırılması istenildiğinde miktar arttırılabilir [30]

Fenil-α-naftilamin (PAN): Düşük erime sıcaklığı sebebiyle karışımın içerisinde mükemmel dağılır. Çözünürlüğü PBN'e göre daha yüksektir. Bu sebeple yüksek miktarlarda kullanıldıklarında kusma görülmez. Vulkanizasyon sürecine bir etkileri yoktur. PBN ile benzer miktarlarda kullanılırlar [30].

Amin ve aldehitlerin kondenzasyon ürünleri: Yüksek oranlarda kullanımında az miktarda tiazol ve tiuram gruplarını aktive ederler. Yaşlanma ve yüksek sıcaklıkta

yaşlanmaya karşı etkin koruma sağlarlar. Vulkanizatları ışıkla renk değiştirir. Temas yüzeylerinde lekelenmeye sebep olur. Ancak PBN'ye oranla lekelenme daha azdır.

Kauçukta çözünürlüğü iyidir. Kusma yapmaz. Genel kullanım için 0,5-1,5 phr aralığında kullanılırlar. Yüksek sıcaklara dayanım istendiğinde 3 phr'a kadar arttırılabilirler. 2-merkaptobenzimidazol ile kullanımlarında sinerjik etki gösterirler [30].

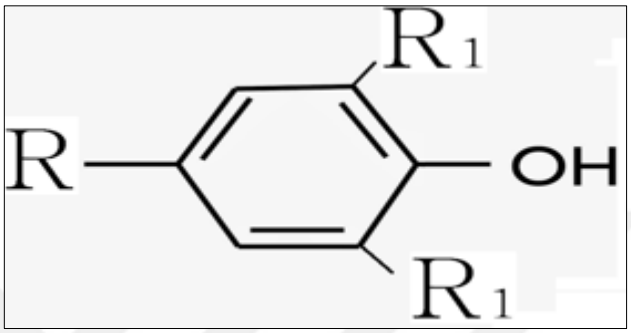
Aseton ve difenilenamin'nin kondenzasyon ürünleri: Koyu viskoz sıvı, reçine veya granül formunda bulunabilir, benzen ve kloroformda çözülebilir, genel amaçlı kullanımlarda oldukça etkilidirler. Yüksek sıcaklık ve esneme çatlaklarına karşı oldukça dayanıklıdırlar. Kusma yaparlar ve vulkanizatları ışıkla kahverengiye döner. 0,5-1,5 phr aralığında kullanılırlar [30].

N-izopropil-N'-fenil-p-fenilendiamin (IPPD): Vulkanizatları ışıkla ciddi renk değişimi gösterirler. Kullanımı oldukça geniştir ve oldukça etkili bir bozunma önleyicidir. Oksidasyon, ozon, metal zehirlenmesi, esneme çatlakları ve dinamik yorulmaya karşı kauçuğu korur. Hem statik hem de dinamik koşullarda ozon dayanımı sağlar. Mikro kristalin vaks ile kombine edildiğinde etkili sonuçlar gösterir. Normal koşullarda 1,5-2 phr aralığında kullanılırlar. NR ile kullanımında 2,5 phr üzeri, diğer kauçuklarda 4 phr üzeri kullanımında kusma gözlemlenir. Ekonomik sebeplerden dolayı genellikle PBN ile kombine edilirler [30].

N-N'-di-β-naftil-p-fenilendiamin: Genel amaçlı kullanılan bozunma önleyicilerdendir. Yüksek sıcaklıklara ve esneme çatlamalarına karşı oldukça etkilidir. Ancak ozon karşısında etkisizdir. Vulkanizatlarında lekelenme fazladır. Karışımda iyi dağılır. Doğal kauçukta 0,35 phr'ın üstü kusmaya neden olur. SBR için ise bu sınır 0,7 phr'dır [30].

Poli-1,2-dihidro-2,2,4-trimetil kinolin (TMQ): Oldukça etkili bir antioksidandır. Karışıma esneme direnci sağlamaz. Genel olarak 1-2 phr aralığında kullanılır. 0,3 phr üstü kullanıldığında antioksidan etkisi gözlemlenmeye başlar. Vulkanizatta lekelemesi çok düşüktür. Kusmaya neden olmaz. Genel olarak 1-2 phr aralığında kullanılır [30].

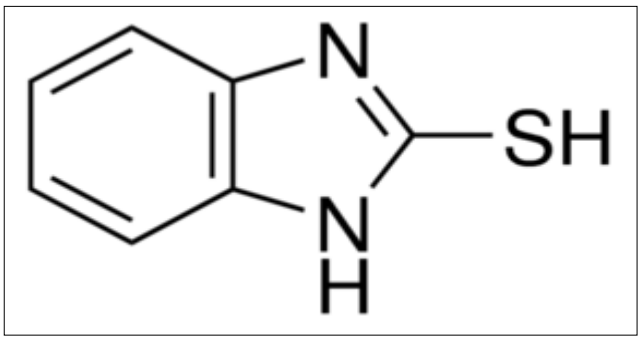
Sübstitüefenoller: Genel yapıları Şekil 1.11'de verilmiştir. Sarımsı sıvı ya da toz halinde bulunurlar. Benzen, aseton ve etanolde karışabilirler. Karışım içerisinde kolayca disperse olurlar ve vulkanizasyon sırasında bir etkileri yoktur. Çözünürlüğü iyidir ve kusma gözlemlenmez. Oksidasyon ve ısıya karşı korur. Aynı zamanda esneme çatlamasına karşıda etki gösterir. Siyah olmayan ya da şeffaf ürünlerde kullanılırlar.



Şekil 1.11. Sübstitüefenollerin genel yapıları

Genel olarak 1-2 phr aralığında kullanılır. 2-merkaptobenzimidazol ile kullanımında sinerjik etki gösterirler. Örnek olarak, 2,5-diter-butil-4-metilfenol,2,4,6-triter-bütilfenol,2-(1-etilsikloheksil)-4,6-dimetilfenol verilebilir [30].

2-Merkaptobenzimidazoller: Kimyasal yapıları Şekil 1.12'de verilmiştir. Karışıma kolay karışırlar. Asidik hızlandırıcılar varlığında vulkanizasyonda geciktirme etkisi gösterirler. Proses güvenliğini arttırırlar. Bazik hızlandırıcılarda aktivatör etkisi gösterirler.



Şekil 1.12. 2-Mercaptobenzimidazolelerin yapısı

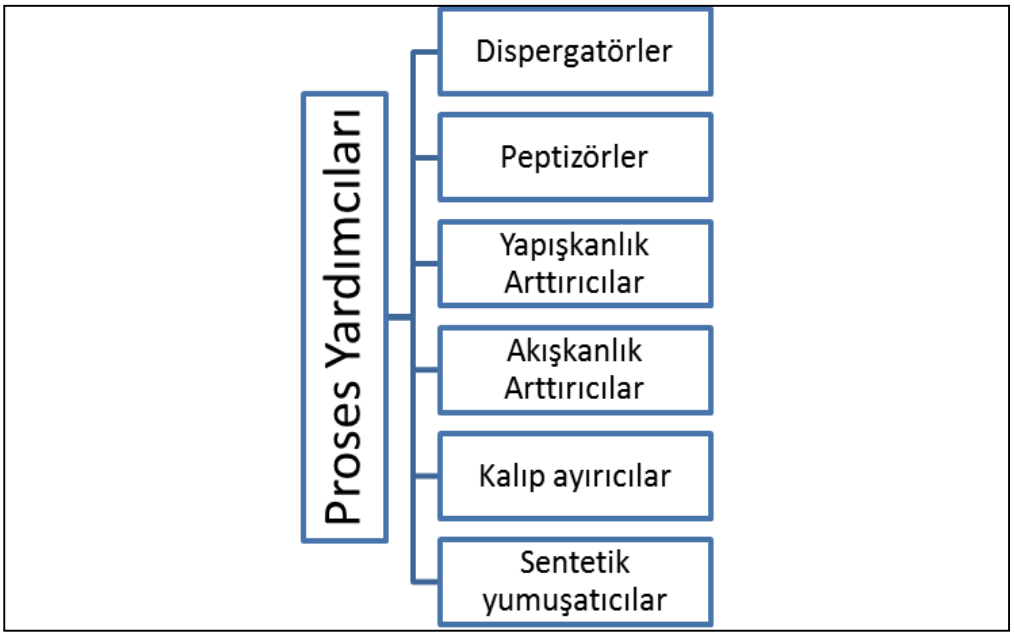
Kükürtsüz reaksiyonlarda çapraz bağlanma verimliliğini arttırırlar. Yüksek sıcaklıklara ve buhara karşı direnç sağlarlar. CR ile kullanıldığında hafif bir

hızlandırıcı etkisi gösterirler. Etkili bir antioksidandır. Oksidasyona, yüksek sıcaklığa ve yüzey çatlamalarına karşı koruma sağlarlar. Limitlide olsa kauçuğu metal zehirlenmesine karşı korurlar. NBR'de sıcak yağlara karşı dayanıklılığı arttırır. Yorulma ve ozona karşı koruma sağlamaz [30].

Vakslar: Statik koşullarda ozon direncini arttırmak için kullanılırlar. Mikro kristalin vaks ve parafin vaks olmak üzere iki genel türü bulunmaktadır. Mikro kristalin vaks, işlenmiş petrolün ağır yağlarından elde edilir. Parafin vaks distile edilmiş ham yağların hafif fraksiyonlarından elde edilir. Parafin vakslar lineerdirler. Genellikle kısa hidrokarbon zincirlerinden oluşurlar ve kristalin yapıdadırlar. Ortam sıcaklıklarında hızla kusma eğilimi gösterirler. Molekül ağırlığı ve dallanma arttıkça erime noktası artar ve kusma sıcaklığı yükselir. Mikro kristalin vakslar yüksek molekül ağırlıklı, yüksek dallanma oranına sahip ve erime sıcaklığı yüksektir. Amorf yapıdadırlar [13,27].

1.1.4.3. Proses yardımcıları

Karışıma düşük dozajlarda katılan, proses karakteristiklerini iyileştirirken fiziksel özelliklerde değişmeye sebep olmayan malzemelerdir. Proses yardımcılarını kullanım amaçlarına göre Şekil 1.13'deki gibi sınıflandırabiliriz.



Şekil 1.13. Proses yardımcılarının kullanım amaçlarına göre sınıflandırılması

Proses yardımcılarının etkileri kimyasal ya da fiziksel olabilir. Kimyasal etkiye örnek olarak peptizörler, fiziksel etkiye örnek olarak da kayganlaştırıcılar verilebilir. Tablo 1.6'da yaygın olarak kullanılan proses yardımcıları ve etkileri verilmiştir [8,31].

Tablo 1.6. Proses yardımcıları ve etkileri

Etki	**Örnek**
Peptizasyon	2-2'Dibenzamidodifenildisülfid
	Pentaklorotiofenol
	Çinko sabunları
Dispersiyon	Yağ asidi esterleri
	Metal sabunları
	Yağ asidi alkolleri
Akışkanlık	Metal sabunları
	Yağ asidi asterleri
	Yağ asidi amidleri
	Yağ asitleri
Homojenizasyon	Reçine karışımları
Yapışkanlık	Hidrokarbon reçineler
	Fenolik reçineler

1.1.4.4. Renk ve koku vericiler

Birçok uygulamada oluşan kauçuk kokusu istenmeyebilir. Özellikler doğası gereği NR ve sentetik kauçuklara konulan kimyasallarla yapılan karışımlarda istenmeyen kokular oluşabilir. Koku verici malzemeler bir parfüm işlevi görerek karışımda istenmeyen kokuyu engeller [32,33].

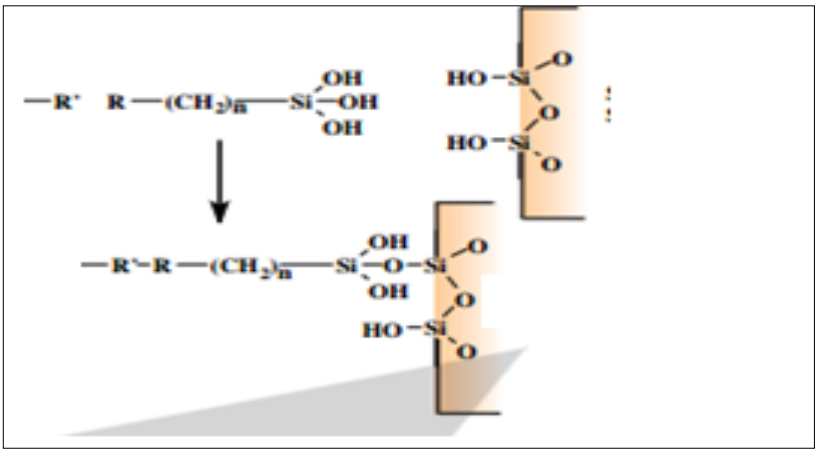
Kauçuk karışımlarına renk vermek için organik ya da inorganik pigmentler kullanılır [33]. Bu pigmentlerin suda çözünen kimyasal gruplarının olmaması, karışım içerisinde kolay dağılabilir olmaları gerekmektedir. Vulkanizasyon şartlarından zarar görmemeleri, kusma yapmamaları gerekmektedir. Aynı zamanda bozunmaya sebep olmamak için bakır ve mangan içermemeleri gerekmektedir. Pigmentlerin sınıflandırılmaları Şekil 1.14'de verilmiştir [9].



Şekil 1.14. Kauçuklarda kullanılan pigmentlerin sınıflandırılması [11]

1.1.4.5. Bağlayıcı ajanlar

Özellikle silika kullanım miktarı fazla olan formülasyonlarda karışıma eklenmesi gereken bir malzemedir. Kauçuk ile silika arasında bağlanmayı sağlar. Karışımda histerisisin düşmesine yardımcı olarak kalıcı deformasyon özelliklerini geliştirir. Şekil 1.15'de silan bağlayıcı ajanların çalışma mekanizması verilmiştir [34,35].



Şekil 1.15. Bağlayıcı ajanların çalışma mekanizması [36]

1.1.4.6. Reçineler

Reçineler, karışıma çiğ yapışkanlığı arttırmak, viskoziteyi düşürmek, fiziksel özellikleri optimize etmek vb. amaçlar için eklenen malzemelerdir. Kullanım amaçlarına göre yapışkanlık arttırıcı reçineler, güçlendirici reçineler, pişirici, reçineler olarak sınıflandırılabilir.

Hidrokarbon bazlı reçineler çok geniş olarak çiğ yapışkanlık arttırma amaçlı kullanılan ekonomik çözümlerdendir. Yapı olarak petrol türevleri, alifatik ve aromatik yapılar içeren karışımlardır. Hidrokarbon reçineler başlangıçta iyi yapışma değerleri verirler. Ancak uzun süreli kullanımlarda, özellikle nemin söz konusu olduğu ortamlarda fenolik reçineler kadar iyi değildirler.

Fenol formaldehit reçineleri genellikle yüksek molekül ağırlığı ve yüksek yumuşama sıcaklığına sahiptirler. Çok iyi yapışma özelliği vardır. Özellikle yüksek sıcaklık ve nem şartlarında bu yapışkanlık devam eder.

Novalak tipi fenolik reçineler NBR ile kullanıldıklarında vulkanizatın fiziksel özelliklerini iyileştirirler. Sertliğin artması, kopma dayanımı ve uzamanın iyileşmesi, ısıl kararlılığın ve şişme dayanımının iyileşmesi gibi etkiler gösterir. Polivinilklorür (PVC) ve NBR'de sertliği arttırma ve yaşlanma dayanımını iyileştirme amaçlı kullanılan reçinelerdendir.

Kumaron-inden reçineleri, NR ve sentetik kauçuklar için plastikleştirici ve yapışkanlık arttırma amacı ile kullanılan reçinelerdendir. 1,5 phr aralığında karışıma eklenebilir. Yüksek stiren içeren reçineler, novalak tipi fenolik reçinelerle benzer amaçlı kullanılır. Daha ekonomik bir çözümdür. Ancak ticari olarak satılan ürünlerin birçoğunda 70°C civarında sertliklerinin azalma eğilimi vardır. Fenolik tipte olanlar ise 100°C sıcaklıklara çok rahat dayanabilmektedir [9,13].

1.1.5. Pişiriciler

Pişiriciler olarak adlandırılan grup vulkanizasyonun sisteminin önemli bir parçasını oluşturmaktadır. En bilinenleri kükürt, kükürt vericiler ve peroksittir. Ancak bunların dışında çapraz bağlayıcı ajanlar da mevcuttur. Kinon dioksim, polimetilol fenolikreçineler, di ve triizosiyonat üretan çapraz bağlayıcılar ve klorlu bileşiklerle de vulkanizasyon yapılabilir.

1.1.5.1. Kükürt

Kükürt bilinen en önemli vulkanizasyon ajanıdır. Elastomer uygulamaları için 0,25-5 phr aralığında, ebonit uygulamaları için ise 25-40 phr aralığında kullanılır. Sadece kükürt kullanılarak yapılan vulkanizasyon çok zaman alması, yan reaksiyonların

oluşumu ve üründe istenmeyen sonuçlar (yüzeyde kusma gibi) doğurabildiği için pratikte pek uygulanmaz. Kullanılacak kükürdün seçiminde kükürt yüzey alanı, çözünürlüğü, çalışma sıcaklığı ve kükürt türüne dikkat edilmelidir [9,13].

1.1.5.2. Kükürt vericiler

Bu pişirme sisteminde kükürt tek başına (elementel halde) bulunmaz. Vulkanizasyon için gerekli kükürt, kükürt içeren maddelerin vulkanizasyon sıcaklığında bozunmasıyla elde edilir. Yüksek oranda kükürt kullanımını tolere edemeyecek olan reçetelerde kullanımları uygundur.

Monosülfidik yapı oluşumunu sağlarlar. Eş zamanlı vulkanizasyon hızlandırıcısı olarak sistemde yer alırlar. Tetrametil tiuram disülfid (TMTD), Morfolin disülfid (DTDM), Kaprolaktam disülfid (CLD), Dipentametilen tiuram tetrasülfid (DPTT), N-oksietilen tiocarbamil N-oksietilen sülfenamid (OTOS), Tetrabenzil tiuram disülfid (TBzTD) gibi örnekleri mevcuttur. DTDM en yüksek çapraz bağ yoğunluğunu verir. OTOS' un oluşturduğu çapraz bağlar en yüksek ısı ve geri dönme kararlılığına sahiptir [9,13].

1.1.5.3. Peroksit

Peroksitle yapılan çapraz bağlanma C-C şeklinde bağ oluşumu ile sonuçlanır. Kükürtlü vulkanizasyon tiplerine nazaran bağ enerjisi daha yüksektir. Bu da, vulkanizatların yüksek sıcaklıklara dayanım ve kalıcı deformasyon direnci özelliklerinin daha iyi olmasını sağlar. Peroksidin bozunma sıcaklığı pişme hızı için belirleyici etkendir.

Peroksit vulkanizasyonlu ürünlerin genel özellikleri; daha iyi kalıcı deformasyon, iyi elektriksel özellikler, yüksek sıcaklıklara daha iyi direnç, kolay formülasyon, daha uzun süreli stoklama imkânı (karışımlar için), iyi reversiyon direnci, düşük fiziksel özellikler, oksijene duyarlılık, yüksek maliyet, bazı tipler için kristallenme problemi, düşük sıcaklıklarda uzun vulkanizasyon süresi olarak özetlenebilir [9].

1.2. Karışım Hazırlama Ekipmanları

1.2.1. Mil (Vals)

Makine, ayarlanabilir ara mesafesi olan iki paralel milden oluşur. Mil uzunlukları laboratuar valsleri için 305 mm'den, üretim için 2134 mm'ye kadar değişir. Sık rastlanan ölçüler 1524 ve 2134 mm uzunluğundaki millerdir. Montaj, tek, çift veya aynı hatta birkaç adet olabilir. Bu, fabrikanın çalışma düzenine göre değişebilir. Friksiyon oranı (millerin dönme hızları oranı) 1:1,1'den 1:1,22'ye kadar değişebilir. Sık rastlanan friksiyon oranı genel işlemler için 1:1,05'dir. Blender (veya Stockblender) sayesinde hamur daha homojen ve iyi karışır [37].

Karışım hazırlama amaçlı kullanımlarında; öncelikle polimer ön topta bir bant formuna gelene kadar mastike edilir, sonrasında dolgular ve alternatif kimyasallar valste dönemeye devam eden karışıma yedirilir.

En son aşamada pişirici kimyasallar eklenir. Tüm bu süreçte el ile kesme, karıştırma gibi müdahaleler yapılır. Şekil 1.16'da valste karıştırılan örnek bir karışım gösterilmiştir [38].



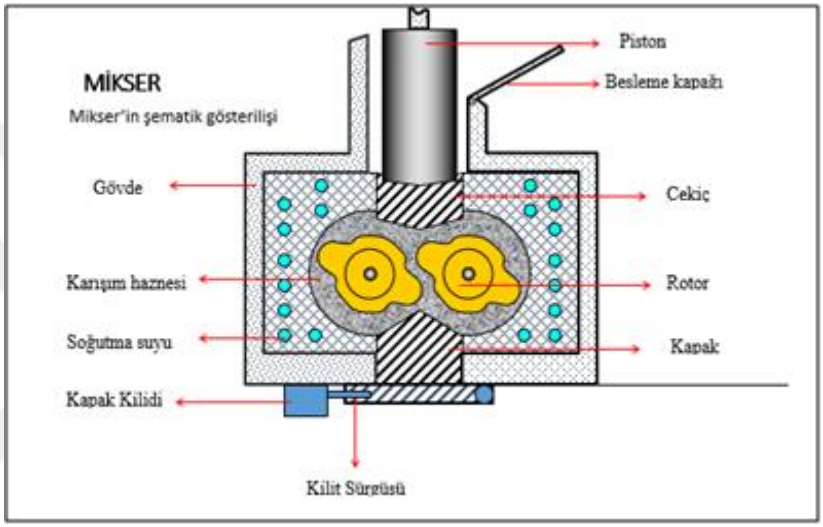
Şekil 1.16. Valste karıştırılan bir karışım örneği

1.2.2. Banbury (Mikser)

Banbury (dahili karıştırıcı, mikser) üç ana bölümden oluşur. Bu bölümler besleme ünitesi, karışım ünitesi ve motor/şanzıman tertibatıdır. Şekil 1.17'de bu birimler şematik olarak verilmiştir. Besleme ünitesi besleme ağzından ham maddelerin karışım

ünitesine verildikleri kısımdır. Bu kimyasallar bir piston (çekiç) vasıtasıyla karışım ünitesinde sıkıştırılırlar. Karışım ünitesi kapalı bir gövdeden, karıştırıcı rotorlardan ve karışımın dışarı atılabilmesi için bir kapaktan oluşur.

Rotorlar birbirlerine ters yönde ve ekseriyetle farklı hızlarda hareket ederler ve böylece sürekli bir kayma hareketi sağlarlar. Şekil 1.18'de bir rotor örneğinin görseli verilmiştir. Yüksek karışım hızı ve hassas sıcaklık kontrolü, yüksek kaliteli karışımların kısa zamanda hazırlanmasını sağlarlar [37].



Şekil 1.17. Banbury (mikser) şematik gösterimi



Şekil 1.18. Örnek banbury rotorları

1.2.3. İntermix

İntermix'in Banbury'den farklılığı rotorların daha büyük olması ve aynı hızda dönmeleridir. Karışım, ham maddelerin rotor ile gövde arasında sıkışmasından ve sürtünmesinden dolayı meydana gelir [37].

1.3. Viskoelastisite Kavramları

Elastomer malzemeler oldukça uzun polimer zincirlerinden oluşmuş, yüksek derecede esnekliği ve hareket kabiliyeti olan malzemelerdir. Elastomerler dışarıdan maruz kaldıkları gerilim sonucunda, yüksek zincir hareketleri sayesinde konfigürasyonlarını değiştirebilirler.

Burada malzemenin çapraz bağlı olmasının etkisi ise malzemenin akmasını engelleyerek katı gibi davranmasıdır. Bütün bunların sonucunda tipik bir elastomer orijinal boyunun 10 katına kadar esnetilebilir. Yük ortadan kalktığında ise hemen hemen eski haline geri döner.

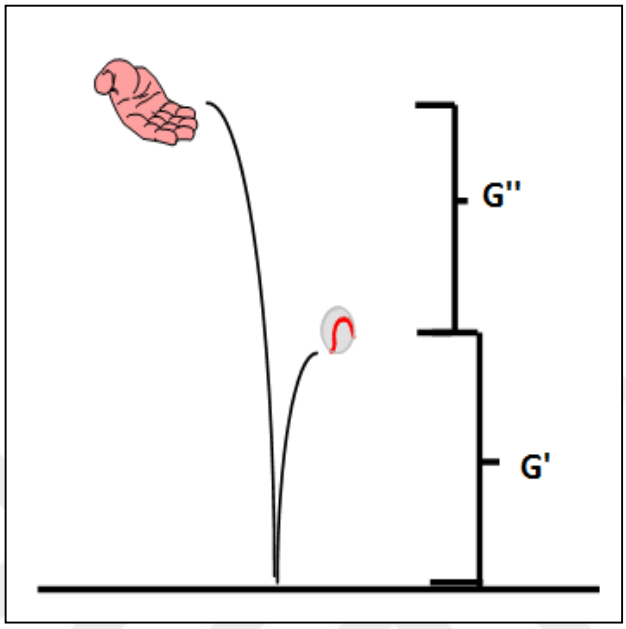
Katılarda dışarıdan uygulanan kuvvet sonrası atomlar arası uzaklık değişir. Bu tarz malzemelerde deformasyonun geri dönüşlü olabilmesi için iki atom arası uzaklığın bir angstromdan daha fazla ayrılmaması gerekir. Örneğin; metal malzemeler incelendiğinde, uygulanan küçük deformasyon karşısında görülen gerilim, deformasyon ile doğru orantılıdır ve uygulama hızına bağlı değildir. Diğer bir deyişle, metaller düşük deformasyon altında Hooke Kanunu'na uyarlar. Bunun yanında tamamen viskoz olan sıvılar ise düşük deformasyon hızlarında Newton Kanunu'na uyarlar. Gerilim, deformasyon hızı ile doğru orantılıdır; ancak deformasyona bağlı değişim göstermez.

Kauçuklar ise bu iki uç noktanın arasında bir yerde davranış gösteren, viskoelastik malzemelerdir. Malzemenin lineer viskoelastik davranışı tanımlanırken bu iki yasanın birleşimi esas alınır [39,40].

1.3.1. Dinamik özellikler

Şekil 1.19'daki gibi kauçuk bir topu yere attığınızda top yerden geri seker; ancak attığımız mesafeye geri dönemez. Burada ulaşılabilinen yükseklik attığımız

malzemenin elastik kısmı sayesindedir. Malzemenin viskoz kısmı ise elimizle top arasında kalan mesafenin sorumlusudur. Kısaca G’ ile gösterilen kısım depo modülünü ifade ederken, G’’ ile gösterilen kısım kayıp (viskoz) modülü ifade eder [39,41].



Şekil 1.19.Yere düşen bir topun zıplaması [42]

Elastik tork (S’): Elastik tork değerinin büyüklüğü kauçuğun elastik özellikleri ile ilişkilidir. Elastik tork cevabı tıpkı bir yay gibi uygulanan gerinimle birebir aynı fazda gözlenir. Vulkanize olmamış kauçuk için, zincir dolaşmalarının ya da jel içeriğinin fazla olduğu durumlarda S' yüksek olur. Vulkanize olmuş kauçuğa yapılan testlerde S' artması çapraz bağ oluşumunun artışına işaret eder [41].

Viskoz tork (S‘’): Viskoz tork değerinin büyüklüğü elastomerin viskoz özellikleri ile ilişkilidir. S’’cevabı, uygulanan gerinimin hızına bağlıdır ve tam olarak 90° bir faz açısı ile cevap oluşur. S" genellikle gerçek dinamik viskozitenin hesaplanması için kullanılır; düşük frekanslarda düşük değerler alır [41].

Sönümleme faktörü (tanδ): Viskoz özelliklerin elastik özelliklere oranıdır. Karışımın tanδ değeri her zaman pişmemiş halinde daha yüksektir. Pişmemiş halinden elde edilen tanδ değeri proses edilebilirlikle bağlantılıdır. Tanδ değeri ısı oluşum (histeresis) ile doğru, geri sekme ile ters orantılıdır [41].

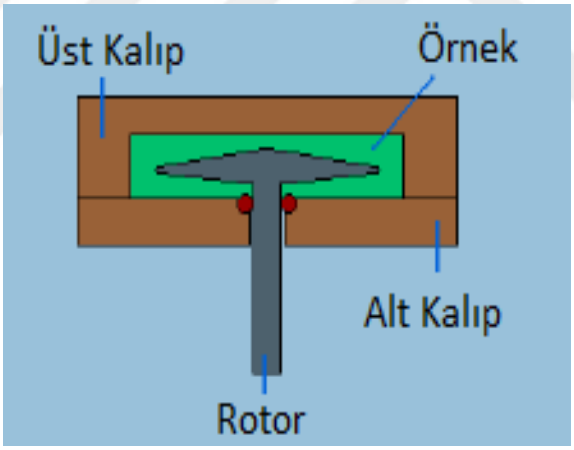
1.4. Çalışmada Kullanılan Karakterizasyon Cihazlarının Çalışma Prensipleri

1.4.1. Reometre

Reometre, kauçuk karışımına yüksek sıcaklık ve basınç altında salınım gerilimi uygulayarak, vulkanizasyon sürecindeki karakteristik özellikleri belirler ve vulkanizasyon eğrisini kaydeder.

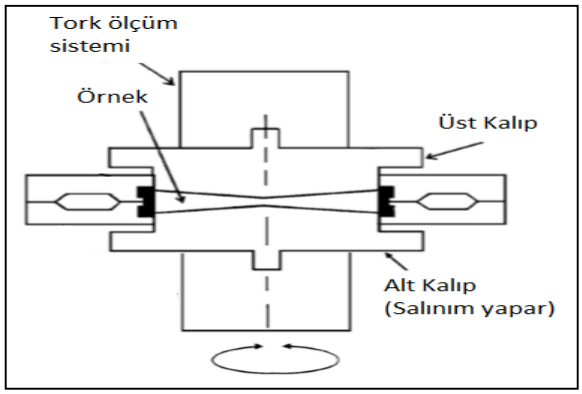
İki çeşit reometre vardır; torsiyon reometreleri (Oscillating disc rheometer, ODR) ve Rotorsuz (hareketli kalıp) reometreler (Moving die rheometer, MDR) olarak sınıflandırılabilir.

Torsiyon reometresinde (Şekil 1.20) kauçuk örnek, belirlenen sıcaklıktaki alt ve üst kalıp arasındaki boşlukta yer alır. Rotor, kauçuk örneğin içerisinde 1-3°'lik bir salınımla döner.



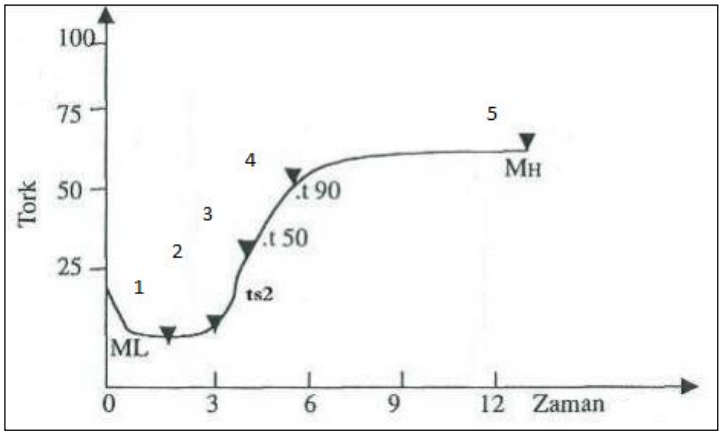
Şekil 1.20. ODR reometresi

Rotorsuz reometrede (Şekil 1.21) kauçuk örnek, belirlenen sıcaklıktaki alt kalıba yerleştirilir. Üst kalıp kapandıktan sonra, alt kalıp 0,5°'lik bir salınımla döner. Her iki cihazda da, çapraz bağ yoğunluğundaki artışın sonucu olarak torktaki artış, zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilir [13,43,44].



Şekil 1.21. MDR reometresi

Şekil 1.22'de standart bir reometre eğrisi verilmiştir. 1.aşamada kauçuk vulkanize olmaya başlamamış ve henüz çapraz bağlar oluşmamıştır. 2.aşamada çapraz bağlar oluşmaya başlamıştır. Kauçuk karışımındaki çapraz bağ miktarı artarken pişirici miktarı azalır. Tork değeri çapraz bağ miktarı arttıkça artar. 3.aşamada karışımdaki çapraz bağ miktarı artmaya devam etmektedir. 4.aşamada çapraz bağ miktarı, karışımın optimum vulkanizasyon süresi sonundaki miktardır. 5.aşamada kauçuk karışımındaki çapraz bağ miktarı maksimum seviyesine ulaşmıştır. Cihazın okuduğu tork değeri maksimum değerindedir.



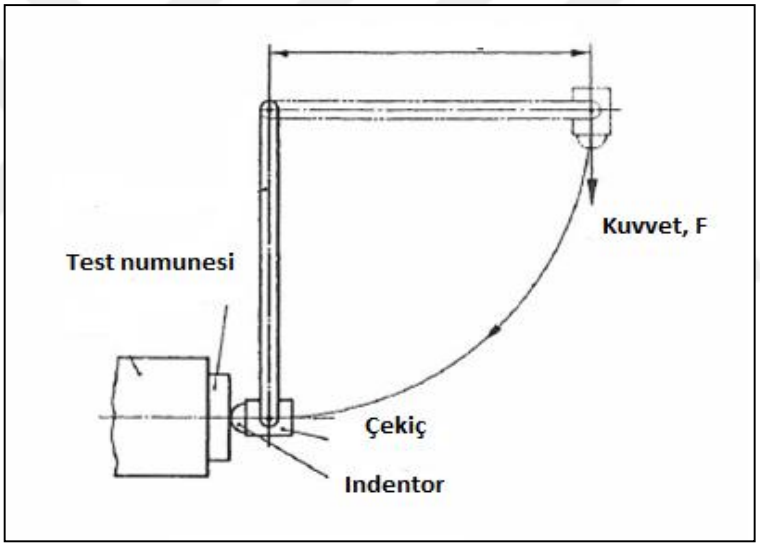
Şekil 1.22. Standart bir reometre eğrisi

ML; karışımın minimum viskozitesini ifade eder. ts2; ML değerinin 2 Mooney birimi üstündeki değere ulaşmak için geçmesi gereken süredir. Proses güvenliğini belirlemede yardımcıdır. t50; MH-ML değerinin %50'sine ulaşmak için geçmesi gereken süreyi ifade eder. t90; MH-ML değerinin %90'ına ulaşmak için geçmesi gereken süredir. Optimum vulkanizasyon süresini verir. MH; maksimum torku ifade

eder. Karışımın modülü hakkında bilgi verir. Bu değerler, kauçuğun vulkanizasyon özellikleri hakkında bilgi veren değerlerdir [15,43,44].

1.4.2. Geri sekme test cihazı

Bu yöntem ile Shore A ya da IHRD sertliği 30 - 85 arasında olan elastomerlerin geri sekmeleri (resillience) belirlenir. En basit şekilde bir elastomerin dinamik özellikleri hakkında bilgi verir. Elastomerler deforme edildiklerinde orjinal hallerine dönerken enerjinin bir kısmını absorplarlar. Absorplanan bu enerji elastomer içerisinde ısıya dönüşür ve verilen enerjide bir miktar kayıp oluşur. Geri döndüğünde, kaybettiği enerji dolayısıyla aldığı yolun kısalmasından yola çıkarak malzemenin sıçrama kabiliyeti ölçülür (Şekil 1.23) [45].

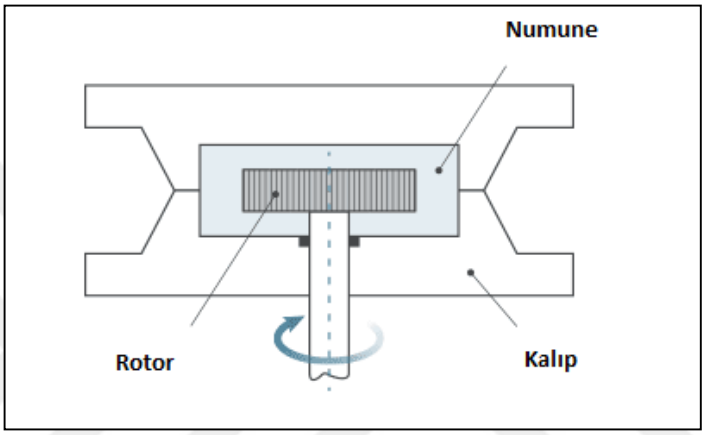


Şekil 1.23. Gerisekme test cihazının çalışma prensibi [45]

Test numunesinin kalınlığı 12,5±0,5 mm ve çapı 29-53 mm aralığında olmalıdır. Numune boyutu yeterli gelmediği zamanlarda en fazla 3 numune üst üste koymak şartıyla test yapılabilir. Ancak böyle durumlarda plakalar birbirine paralel olmalı ve aynı kalınlıkta olmalıdırlar. Test numunesi tekstil gibi güçlendirici materyal içermemelidir. En az iki numune test edilmelidir. Numuneler vulkanizasyondan en az 16 saat sonra en fazla 4 hafta sonra test edilmelidir. Numuneler test öncesi 3 saat 23±2°C'de şartlandırılmalıdırlar. Numune konduktan sonra sarkaç 6 kere numuneye çarptırılmalıdır. Test, son üç ölçümün ortalaması alınarak sonuçlanmalıdır [45].

1.4.3. Mooney viskozimetresi

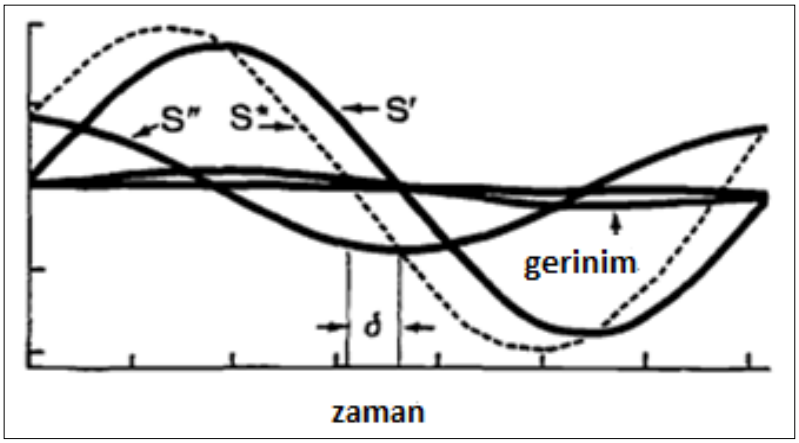
Dönen metal disklerin arasına konulmuş kauçuğun spesifik koşullar altında dönmeye karşı gösterdiği direnç, test numunesinin Mooney viskozitesi ile ilişkilidir [46]. Bu test, kauçuğun ya da karışımın viskozitesi hakkında bilgi verir [41]. Şekil 1.24'de test cihazının rotor bölümünün görseli verilmiştir. Test esnasında belirlenen sürede bir ön ısıtma uygulanır. Sonrasında rotor hareket etmeye başlar. Bu hareket esnasında tork değerlerinde bir azalış gözlemlenir [13,41,46,47].



Şekil 1.24. Mooney test cihazı çalışma prensibi

1.4.4. Kauçuk proses analizörü (RPA)

RPA'nın çalışma presibinde numuneye sinusodial torsiyonel bir gerinim uygulanır ve sonucunda sinusodial bir tork oluşur. Bununla beraber numunenin viskoelastik özellikleri ölçülür.



Şekil 1.25. RPA'de uygulanan sinusodial gerinimin gösterimi

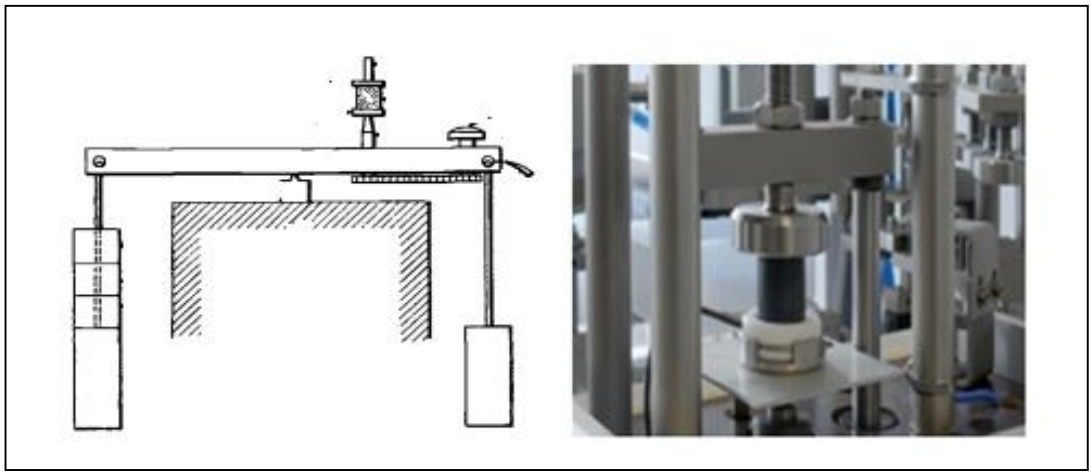
RPA dizayn olarak klasik reometrelere benzer, ancak içerisinde onu farklı kılan bir takım özellikler mevcuttur. Robotik motoru sayesinde çeşitli frekans ve gerinimlerde sinusodial salınım üretir. Numuneye sunisodial olarak uygulanan bu farklı gerinimler bir eksantrik (devri hareketi yatay harekete çeviren tertibat, salgılı kasnak) yardımı ile uygulanır.

Bileşke kuvvet numunenin zıt uçlarından, bir dinomometre ya da elektronik ölçüm cihazı yardımı ile ölçülür. Başlangıç gerinimi ve sonuç gerilimi arasındaki açısal uzaklık mekanik ya da elektronik metotlarla ölçülür. Sinusodial gerinim ve sonuçta oluşan gerilim, zamanın ya da açının fonksiyonu olarak Şekil 1.25'deki gibi grafiğe aktarılır. Maksimum elastik gerilim ve maksimum viskoz gerilim, ölçülen gerilim, faz açısı ve trigonometrik formüller kullanılarak hesaplanır. Faz açısının tanjantı (viskoz davranışın elastik davranışa oranıdır) sönümleme ya da histerisinin ölçülmesi için kullanılır. G''/G' olarak ifade edilir.

Çeşitli sıcaklık, gerinim ve frekansta tarama yapılabilir. Hem kauçuk hem de karışımlar için kullanılabilir. Tek bir test söz konusu olmadığı için tek bir çıktıda yoktur [13,40,41].

1.4.5. Goodrich fleksometresinde ısı oluşumu ölçümü

Bir vulkanizat ne kadar çok pişirilirse pişirilsin halen viskoz içerik bulundurmaktadır. Bu viskoz içerik sebebi ile vulkanizata deformasyon uygulandığında bir miktar ısı oluşturur. Bu test cihazı ile standart boyutlarda bir numuneye çevrimsel bir deformasyon uygulanır. Deformasyonun uygulandığı frekans ve ortamın sıcaklığı sabittir. Numunenin temas yüzeylerinde ısıl çift bulunur ve deformasyon süresince değişen sıcaklığı ölçer. Şekil 1.26'da numuneye uygulanan deformasyonun görseli verilmiştir [41,48,49].



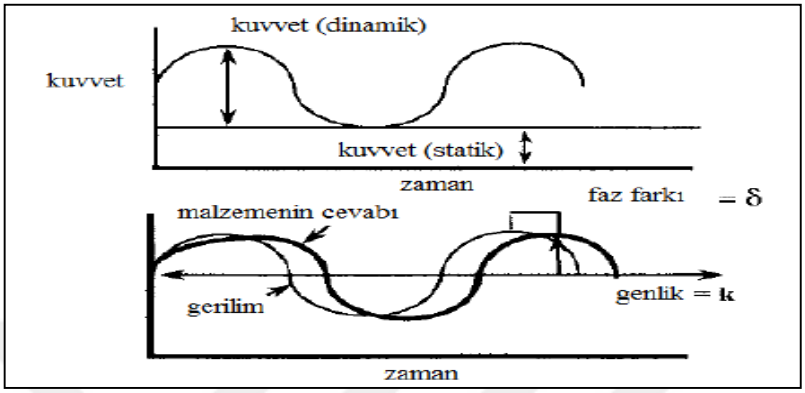
Şekil 1.26. Goodrich flexometresinde, numuneye uygulanan deformasyonun şematik gösterimi

1.4.6. Dinamik mekanik analiz (DMA)

Dinamik mekanik analiz yöntemi, numune üzerinde küçük bir gerilim döngüsünün uygulandığı bir tekniktir. Bu teknik ile numunenin gerilime, sıcaklığa ve frekansa karşı gösterdiği tepki ölçülür. DMA yöntemi moleküllerin hareketlerinden kaynaklanan hal değişimlerini saptar. Viskoelastik malzemelerin mekanik özellikleri sıcaklık, frekans ve zamana göre belirlenebilir. Yapı-morfoloji ilişkisi hakkında da bilgi almak mümkündür.

Bir malzeme üzerine yük uygulandığında, deformasyon gerçekleşir. Eğer malzeme ideal elastik bir malzeme ise, uygulanan yük kaldırıldığında deformasyon tamamen kaybolur. Buna elastik deformasyon denir. Elastik deformasyon, malzemeye uygulanan yük ile doğru orantılıdır ve yük uygulandığında gecikmeksizin deformasyon görülür ve yük kaldırıldığında da tamamen kaybolur. Bazı malzemelerde ise, örneğin polimerlerde, deformasyon doğrusal değildir ve uygulanan yüke göre gecikmeli gerçekleşir. Elastik davranışın karşıtı viskoz davranıştır. Viskoelastik davranışı ölçmek için kullanılan yöntemlerden biri olan DMA, belirlenmiş bir geometriye sahip numuneye sinüsoidal deformasyon uygulanarak çalışır. Numune gerilim kontrollü (stress-controlled) teste, ya da gerinim kontrollü (strain-controlled) teste tabi tutulur. Bilinen bir gerilim altında, numune belirli bir ölçüde gerinim gösterir.

DMA yönteminde bu sinusoidal bir şekilde uygulanır ve numunenin ne kadar deformasyon göstereceği malzemenin sertliğine (direngenlik, rijitlik) bağlıdır. Şekil 1.27'de DMA'da uygulanan kuvvetin zamana göre dağılımı şematik olarak verilmiştir [50].



Şekil 1.27. DMA analizinde kuvvetin sinüsodial sanılımı [50]

Daha genel bir tanımla, DMA sertliği ve sönümü ölçer ve bu özellikleri modül ve sönüm (tan delta) değerleri ile takip eder. Ölçümler sinusoidal kuvvet uygulanarak alındığı için, modül iki bileşenden oluşur. Sinusoidal kuvvetin eş fazlı bileşeni depo modülünü, dışarı fazlı bileşeni ise kayıp modülü verir. Depo modülü (E') numunenin elastik davranışını gösterirken, kayıp modül (E") malzemenin viskoz davranışını belirtir. Kayıp modülün depo modülüne oranı ise sönümü, yani tan deltayı verir [50].

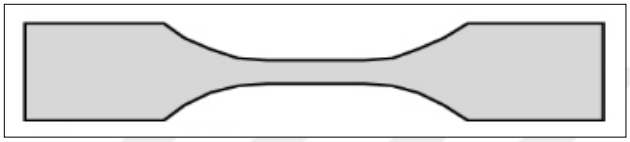
1.4.7. Çekme testi

Malzemelerin çekme, sıkıştırma gibi dış etkenler sonucunda gösterdikleri tepkileri incelemek ve bu şekilde malzemenin mekanik özelliklerini anlamak için bazı mekanik testler uygulanır. Böylelikle malzemelerin, test yapılan koşullara benzer ortamlarda test edilen mekanik özellikler açısından kullanışlı olup olmadıkları anlaşılır. Bu amaçla uygulanan testlerden en önemlisi çekme testidir.

Çekme testinde standartlara göre hazırlanmış papyon (dog bone, dumb bel) örnek, çekme aletinin iki çenesi arasına yerleştirilir. Örnek sabit deformasyon hızında çekilirken deformasyona karşı gösterdiği direnç ölçülür. Gerilmeye karşı uzama verisi kaydedilir. Deney, test örneği kopana kadar sürdürülebilir. Bu deney sonucunda, malzemenin hangi yüklemede ne kadar uzadığı ve hangi yüklemede koptuğu gibi verilere ulaşılır.

Çekme testi sonucunda malzemelerin kopma dayanımı, kopma anındaki uzama değeri ve elastik modülü gibi önemli mekanik özellikleri elde edilir. Ayrıca çekme testi sırasında gerilimin uzama miktarına karşı grafiğe geçirilmesi ile de malzemenin karakterini yansıtan gerilim-gerinim eğrileri elde edilebilir [50].

Örneğin pişirilmesi sırasındaki yanlışlıklar, safsızlıklar ve kötü karbon siyahı dağılımı, sonuçları etkileyen parametrelerdendir. Kauçuklarda çekme dayanımı testi yapılırken genellikle ISO 37 ve ASTM D 412 standartları referans alınır [13,51]. Şekil 1.28'de örnek bir test numunesi şekli verilmiştir.



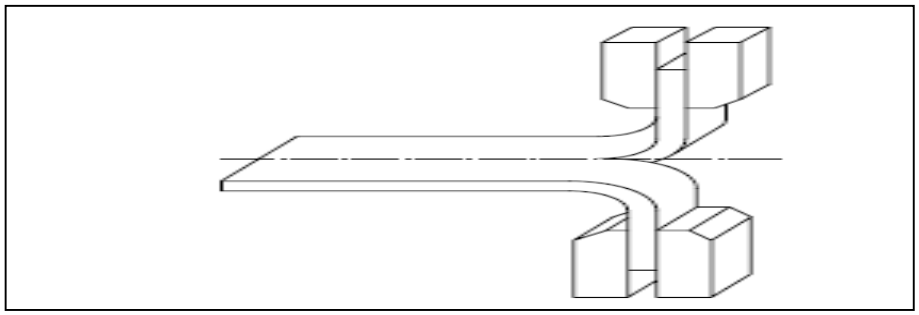
Şekil 1.28. Dumb bell test numunesi

1.4.8. Yırtılma dayanımının ölçülmesi

Elastomerler servis esnasında yüksek gerinimlere maruz kaldıklarında üründe çatlak ya da yırtılmalar oluşabilir. Bir karışım için yırtılma karakteristiği çapraz bağ yoğunluğuna, pişme derecesine, dolgu tipine bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Yırtılma başlatmak için gerekli olan kuvvet ile yırtılmanın ilerlemesi için gereken kuvvet birbirinden farklıdır. Bu sebeple elastomerin yırtılma direncini tanımlamak için birçok farklı numune tipi bulunmaktadır [13].

ISO 34-1 standardında bu test tanımlanmıştır. Bu standart, 3 farklı yırtılma direncinin ölçülmesi için belirlenmiştir.

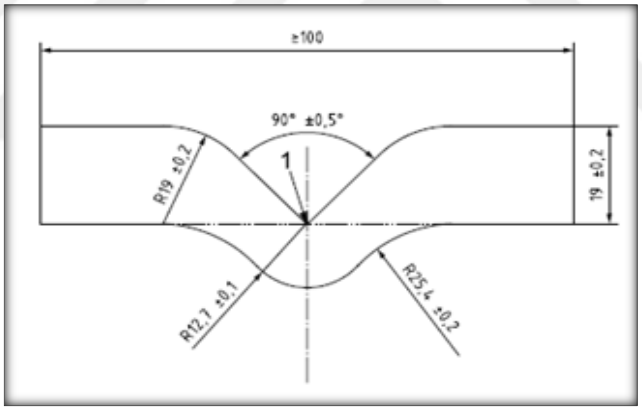
Method A (pantolon) : Tercih edilen bir numune tipidir. Kesilen numunedeki çentik derinliği standarttır ve yırtılmanın yayılma hızı çenelerin uyguladığı kuvvete bağlıdır. Ancak bazı kauçuklarda boğumlu yırtılma gözlemlenir bunun analizi zordur. Şekil 1.29'da örnek test numunesi görseli verilmiştir.



Şekil 1.29. Pantolon test numunesinin test cihazındaki pozisyonu [52]

Method B, Prosedür a; Çentiksiz "açılı" test numunesi (Açılı): Bu test yırtılmanın başlaması ve yayılmasının kombinasyonudur. Yırtılma başlayana kadar stres bir noktada birikir. Daha sonrasında stres yırtılmanın yayılmasını sağlar.

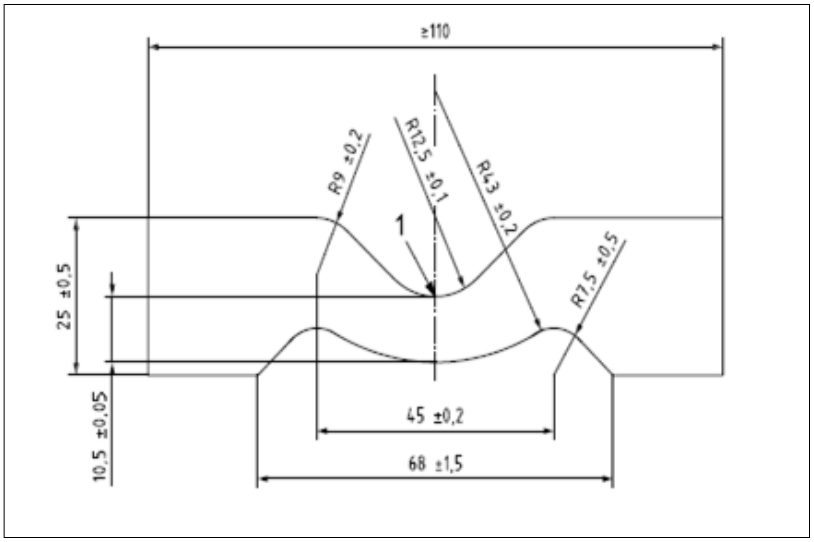
Method B, Prosedür b; Çentikli "açılı" test numunesi (Açılı) : Bu testte çentik açılmış numunede yırtılmanın yayılması ölçülür. Yırtılmanın yayılması çenelerin hızına doğrudan bağlı değildir. Şekil 1.30'da test numunesinin görseli verilmiştir.



Şekil 1.30. Yırtılma testi açılı test numunesi [52]

Method C (Ay): Bu tesitte çentik açılmış numunede yırtılmanın yayılması ölçülür. Yırtılmanın yayılması çenelerin hızına direkt olarak bağlı değildir. Şekil 1.31'de test numunesinin görseli verilmiştir [52].

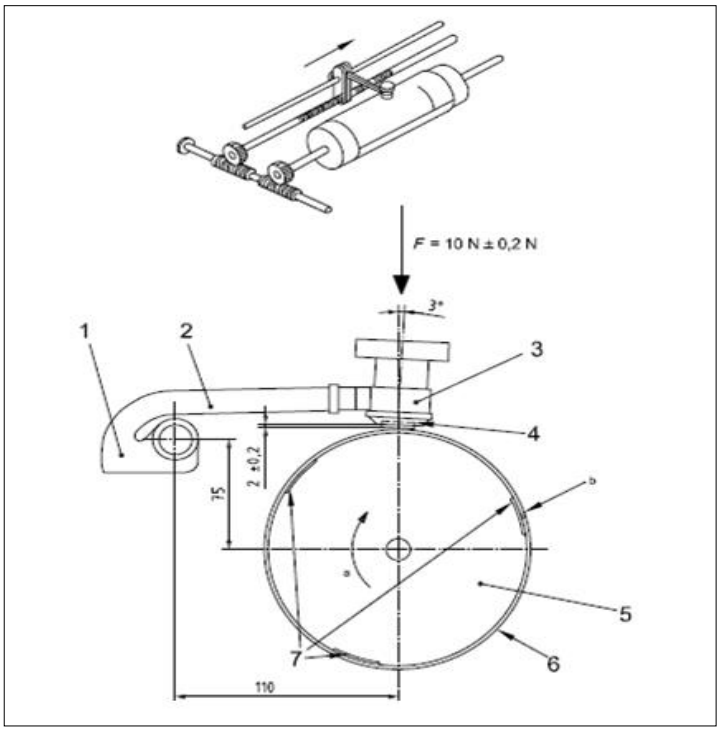
Test, spesifik bir test numunesinin yırtılması için gerekli olan kuvveti ölçmektedir. Yırtılma çentikten ya da Method b Prosudür a'da olduğu gibi numune kalınlığından yürür. Yırtılma kuvveti kopma uzama cihazı yardımı ile numunenin sabit bir hızda çekilmesiyle ölçülür. Yırtılma dayanımı, kalınlık başına düşen kuvvettir [52].



Şekil 1.31. Yırtılma testi ay test numunesi [52]

1.4.9. Aşınma direncinin ölçülmesi

Bu test, prensip olarak silindirik bir numunenin belirli bir uzunlukta, aşındırıcı yüzeye belirli bir temas basıncıyla sürtünmesini esas almaktadır. Kütle kaybı ve yoğunluk bilgilerinden yola çıkarak aşınma direnci bulunur. Şekil 1.32'de test cihazının şematik gösterimi bulunmaktadır [53].

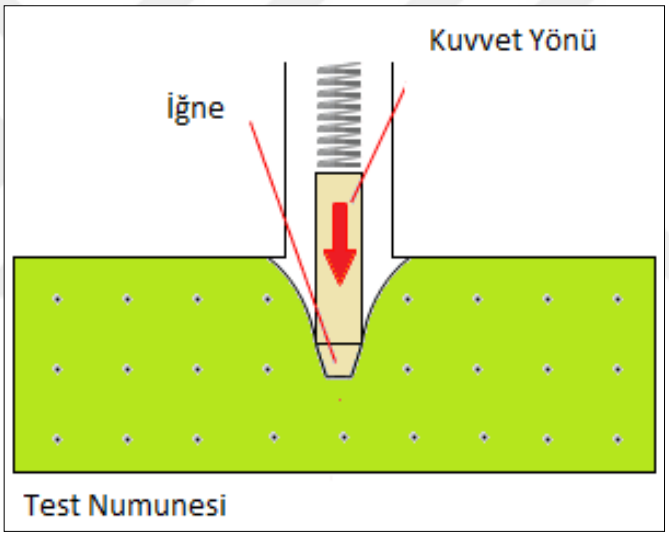


Şekil 1.32. Aşınma test cihazı şematik gösterimi [53]

1.4.10. Sertlik özelliğinin ölçülmesi

Sertlik, daha sert bir malzemeye göre mukayese edilen bir malzeme özelliğidir. Bu özellik tamamen olmasa da yeterli derecede, diğer malzeme özellikleri hakkında fikir verir. Bu açıklamaya uygun olarak sertliğin tanımını "Bir malzemenin, kendisinden daha sert başka bir malzemenin batmasına, çizmesine (kalıcı şekil değiştirmesine vb) karşı gösterdiği direnç" şeklinde yapmak mümkündür [54].

Rijit bir iğne tarafından vulkanizata uygulanan deformasyona vulkanizatın gösterdiği direnç ölçülerek hesaplanır. Eğer iğneye kuvvet bir yay yardımı ile uygulanıyorsa bu yöntem "Durometre" yöntemi olarak adlandırılır. ISO 7619 standardı bu yöntemi tanımlamaktadır [13]. Şekil 1.33'de testin şematik gösterimi mevcuttur.



Şekil 1.33. Sertlik ölçümünün şematik gösterimi

1.4.11. Yoğunluk tayini

Yoğunluk, en basit anlatımla belirli bir sıcaklıkta kütlenin hacme oranıdır. Vulkanizatın yoğunluğu Arşimed prensibine göre hesaplanır [12]. ISO 2781' göre Deney parçası en az 2,5 gr kütleli, düzgün yüzeyli, çatlak ve toz içermeyen bir kauçuk parçasından oluşmalıdır. En az iki deney yapılmalı ve bütün deneylerde vulkanizasyon ve deney arasındaki süre en az 16 saat olmalıdır [55].

1.4.12. Yaşlandırma özelliklerinin ölçülmesi

Isıl yaşlandırma testi elastomerlerin hızlandırılmış yaşlanmaya karşı dirençlerini ölçmek için tasarlanmıştır. Farklı fiziksel özellikler laboratuar ortamında yaşlandırma öncesi ve sonrasında test edilir ve aralarındaki fark gözlemlenir [56].

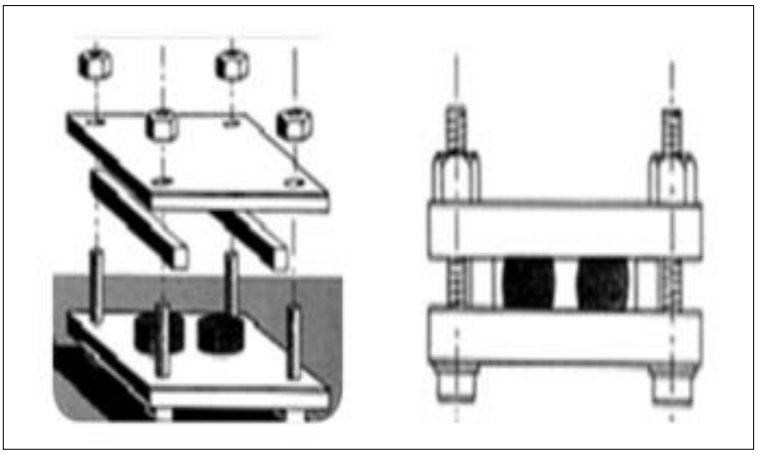
1.4.13. Kalıcı deformasyon özelliklerinin ölçülmesi

Bu test metodunda standart olarak silindirik şekilde hazırlanmış vulkanizatlar iki plaka arasına konulur ve baskı uygulanır. Sonuçlar, numunenin şekli, ön şartlandırma ve deformasyon hızına bağlı olarak değişir [13].

ISO 815-1 standardı bu testi tanımlamaktadır. Bu standartta vulkanizatların ortam şartlarında (bir method) ya da yüksek sıcaklıklarda (Tip A,B,C) kalıcı deformasyon karakteristiklerinin belirlenmesi açıklanmıştır. Kalınlığı bilinen test parçası laboratuar sıcaklığında ya da belirlenen yüksek sıcaklıklarda sıkıştırılır.

Test sonucunda serbest bırakılan parçanın toparlanma süreci sonunda kalınlığı tekrar ölçülür ve aradaki fark kalıcı deformasyonu ifade eder.

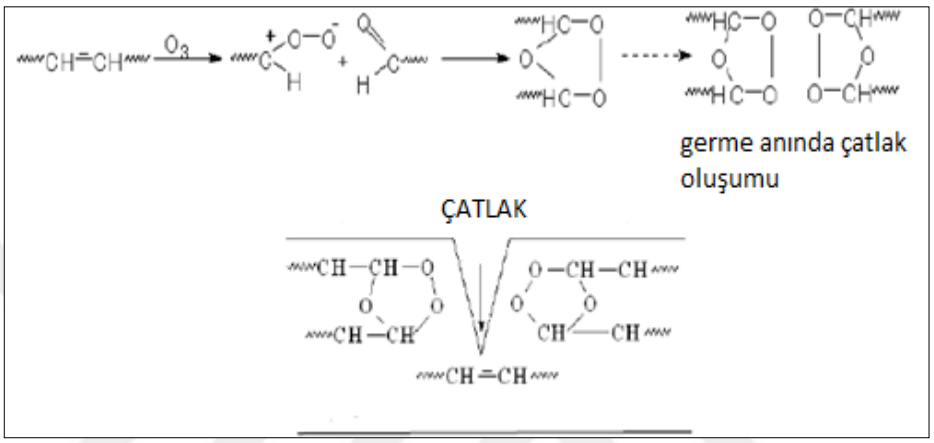
Numunelerin yerleştirileceği yüzeyler rijit olmalıdır. Kullanılan etüv ISO 188 standardına uygun olmalıdır. Kalınlık ölçüm cihazı ±0,01 mm hassasiyette ölçüm yapmalıdır [57]. Şekil 1.34'de kalıcı deformasyon testinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 1.34. Kalıcı deformasyon testinin şematik gösterimi

1.4.14. Ozon dayanımın ölçülmesi

Bu test metodu elastomerlerin belirli gerilmelerde, dinamik ya da statik belirli ozon konsantrasyonlarında ozon maruziyetinin etkilerini tahmin etmek için kullanılmaktadır. Şekil 1.35'de ozon çatlağının oluşma mekanizması gösterilmiştir [58]. Şekil 1.36'da ise ozon testi sonucunda ozon deformasyonuna uğrayan bir örneğin görüntüsü verilmiştir.



Şekil 1.35. İsoprene grubu içeren kauçuklar için ozon çatlağının oluşma mekanizması [59]



Şekil 1.36. Ozon testi sonucunda ozon deformasyonuna uğrayan numune

1.4.15. Sıcaklık - geri gelme (TR) testi

ISO 2921 standardında tanımlanmıştır. Bu testin amacı vulkanize edilmiş gergin haldeki kauçuğun sıcaklık – geri gelme karakteristiklerinin belirlenmesidir.

Bu testte laboratuar sıcaklığında gerilen test numunesi, germeyi sağlayan kuvvetin yok olmasına neden olan, geri gelmenin oluşmayacağı sıcaklığa kadar soğutulur. Germe kuvveti yok olur ve sıcaklık sabit bir hızla artmaya başlar. Belirlenmiş geri gelme oranlarında oluşan sıcaklıklar ölçülür [60].

2. LİTERATÜR TARAMASI

Doğal kauçuğun dinamik uygulamalarda kullanımı oldukça yaygındır. Yüksek yorulma dayanımı, yüksek sıçrama kabiliyeti, titreşim sönümleme gibi özellikleri sebebi ile yıllardır literatürde farklı araştırmalara konu olmuştur. Bu araştırmalarda dinamik özelliklerin arttırılması için farklı dolgular ya da vulkanizasyon sistemleri denenirken bir yandan da servis sıcaklığının arttırılması üzerine yoğunlaşılmıştır.

1963 yılında Ferry ve arkadaşları farklı çapraz bağlayıcı ajanları kullanarak doğal kauçuğun dinamik mekanik özelliklerini incelemiştir. Çalışmada altı farklı karışım hazırlanmıştır. Bunlardan ilk üçü için, kükürt kullanılan ve her birinde farklı hızlandırıcı içeren vulkanizasyon sistemleri oluşturulmuştur. Diğer üçü ise peroksit, TMTD ve γ-radrasyonu ile vulkanize edilmiştir. Geçiş bölgesinde bu altı vulkanizat da benzer viskoelastik özellikler sergilemiştir. Düşük frekanslarda yapılan ölçümlerde; kükürt içermeyen vulkanizatlarda, kükürt içeren vulkanizatlara kıyasla daha fazla elastik kayıp ve daha uzun gevşeme zamanı gözlemlenmiştir. Çalışmada kükürt ve hızlandırıcı içeren pişirici sistemlerinde, TMTD içeren sisteme kıyasla daha uzun kükürt çapraz bağları oluıştuğu söylenmiştir. Oluşan uzun bağların hareket kabiliyetinin yüksek olduğu ve böylece dinamik özelliklere olumlu etki ettiği vurgulanmıştır [61].

Ru Lian Fang ve arkadaşları ise yüksek sıcaklıkta vulkanizasyon ve reversiyonun, dolgu eklenmemiş doğal kauçuk ve N330 ile harmanlanmış doğal kauçuğun, çapraz bağ yapısına ve dinamik mekanik özelliklerine etkisini incelemiştir. Çalışmada, vulkanizasyon sıcaklığı 150°C olarak seçilmiş ve konvensiyonel (CV), etkin (EV) ve yarı etkin (SEV) vulkanizasyon sistemleri ile gerçekleştirilmiştir. Vulkanizasyon sistemleri aynı çapraz bağ yoğunluğu elde edecek şekilde ayarlanmıştır. Dinamik özellikler dinamik mekanik termal analizör (DMTA) ile test edilmiş ve plakaların dinamik özelliklerinin sıcaklığa bağlılığını belirlemek için tanδ, G' ve G" değerleri ölçülmüştür.

Dolgusuz NR vulkanizatları 0°C'nin altında aynı Tg ve tanδ değerlerini göstermişler; ancak 0-80°C aralığında tanδ değerleri CV<SEV<EV olacak şekilde ölçülmüştür. Karbon siyahı varlığı ise G' ve tanδ değerlerinde, artışa sebep olmuştur. Yüksek sıcaklıkta, vulkanizasyon karakeristiğine bağlı olarak vulkanizasyon sonrası dinamik özellikleri en çok etkilenen vulkanizat tipi CV vulkanizatları olmuştur. Buradan reversiyonun dinamik özellikler üzerine büyük bir etkisi olduğu vurgusu yapılmıştır [62].

Doğal kauçukta dinamik özelliklerin dolgu varlığı ile geliştirilmesi için yapılan çalışmalara örnek olarak Fei Zhao ve arkadaşlarının karbon siyahının dinamik özelliklere ve vulkanizasyona etkisini incelediği çalışması verilebilir. Bu çalışmada, formülasyonlarda 0, 10, 20, 30, 50 phr oranlarında karbon siyahı içeren karışımlar hazırlanmış, karışımların gerinim tarama testi RPA'da yapılmıştır. Dolgu içeren formülasyonların elastik kayma modülünün gerinime bağlılığının, dolgu içermeyen formülasyondan çok daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. 20 phr ve üstü karbon siyahı içeren formülasyonlarda payne etkisi gözlemlenmiştir. Vulkanizasyon ile karbon siyahı yüklemesinin elastik modül değerlerine sinerjik bir etki yarattığı da söylenmiştir [63].

Corry Rubber çalışanları tarafından yapılan bir çalışmada ise farklı karbon siyahı türlerinin dinamik özellikler üzerine etkisi incelenmiştir. Çalışmada formülasyonlar doğal kauçuk ile hazırlanmış ve pişirici sistem olarak hızlandırılmış kükürt vulkanizasyonu seçilmiştir. Karbon siyahı olarak N-220, N-326, N-330, N-339, N-550, N-650, N-762 ve N-774 türleri denenmiştir. Çalışmanın amacı farklı karbon siyahı türlerinde dinamik özellikleri araştırmak olduğu için tüm formülasyonlar yakın sertlik değerlerinde olacak şekilde ayarlanmıştır. Dinamik testler Corry Rubber Prosedürüne göre MTS 831 ile yapılmıştır ve statik rijitlik, K*(G* ile korelasyonlu) ve tan δ değerleri ölçülmüştür. Dinamik özellikler dışında reolojik özellikler, sertlik, çekme dayanımı ve havada yaşlanma dayanımı ve kalıcı deformasyon özellikleri incelenmiştir. Tanδ değerleri daha düşük yapıya sahip karbon siyahı içeren karışımlarda artış göstermiştir. Karbon siyahı türünün değişmesi ile havada yaşlanma değerlerinde kayda değer bir değişim gözlemlenmemiştir [64].

Chonkaew ve arkadaşları ise NR'ın dinamik özelliklerinin geliştirilmesi için yüzeyi modifiye edilmiş nanoboyutlu silika kullanmıştır. Nanosilika yüzeylerinin modifikasyonu için iki farklı bağlayıcı ajan kullanılmıştır. Yüzey karakteristiği fourier transform infrared spektrometresi (FTIR) kullanılarak belirlenmiştir. Vulkanizasyon karakteristiği diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) yardımı ile dinamik mekanik özellikler ise DMA yardımı ile incelenmiştir. Vulkanizasyon kinetiği incelenirken elde edilen aktivasyon enerjisi değerlerine istinaden silikanın varlığının NR'ın vulkanizasyon reaksiyonunu kısıtladığı gözlemlenmiştir. Camsı bölgede yapılan DMA analizleri sonucu yüzey modifiyeli silika ve normal silikanın, doğal kauçuğun elastik modül değerlerinde düşüşe sebep olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum çalışmada beklenin aksine silikanın güçlendirme etkisinden çok dinamik özelliklerde azalmaya sebep olduğunun göstergesidir. Bunun sebebinin ise silika varlığında vulkanizasyon reaksiyonunun kısıtlanması sonucu çapraz bağ yoğunluğundaki düşüş olduğu düşünülmektedir. Camsı geçiş sıcaklığının üstünde yapılan test sonuçları incelendiğinde ise beklenen silika etkisi elastik modül değerlerinde artışla gözlemlenmiştir [65].

Doğal kauçuk dinamik uygulamalar için ideal bir kauçuk türü olsa da yüksek sıcaklık, ozon dayanımı gerektiren uygulamalarda kullanımı zordur. Literatürde doğal kauçuğun termal bozunmasını engellemek için yapılan çalışmalar mevcuttur.

Khosit Simma ve arkadaşları doğal kauçuğun termal stabiltesini ve ozon dayanımını arttırmak için doğal kauçuğa lateks formunda iken diimid indirgemesi ile hidrojen bağlamışlardır. Hidrojene doyurma gibi kimyasal modifikasyonlarla dien bazlı elastomerlerin fiziksel, kimyasal ve termal özelliklerinde gelişme gözlemlenmiştir. Çalışmada, formülasyonlar hazırlanırken peroksit içeren etkin vulkanizasyon sistemi kullanılmıştır. Farklı oranlarda modifiye doğal kauçuk içeren formülasyonlarla çalışılmıştır. Çalışmanın sonucunda modifiye edilmiş doğal kauçuk oranı arttıkça dekompozisyon sıcaklıklarında artış gözlemlenmiştir. Benzer bir artış, yaşlanma sonrası mekanik özellikler ve ozon dayanımında de elde edilmiştir [66].

Akinlabi ve arkadaşları doğal kauçuk ve düşük molekül ağırlıklı epokside edilmiş doğal kauçuk karışımlarının termal yaşlanma ve kimyasal dayanımlarını incelemişlerdir. Karışımlar üç farklı vulkanizasyon sistemi ile vulkanize edilmiştir.

Yarı etkin vulkanizasyon sisteminin, diğer vulkanizasyon sistemlerine göre daha iyi pişme özellikleri sergilediği gözlemlenmiştir. Karışımlarda epokside edilmiş doğal kauçuk oranı arttığında reolojik özelliklerin iyileştiği, termal yaşlanma dayanımı ve kimyasal dayanımının arttığı gözlemlenmiştir [67].

Doymuş kimyasal yapısı sebebi ile yüksek ozon ve termal dayanım gösteren EPDM yüksek sıcaklık gerektiren dinamik uygulamalar için iyi bir adaydır. Bu sebeple EPDM'in dinamik özellikleri bazı araştırmalara konu olmuştur.

Xiaodong ve arkadaşları EPDM, NBR ve alifatik hidrokarbon reçineleri harmanlayarak, harmanların dinamik mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Hidrokarbon reçine ilave edilen EPDM formülasyonlarının sönümleme özelliklerinde gelişme gözlemlenmiştir. Artan reçine oranlarında tanδ pikleri daha yüksek sıcaklıklara kaymıştır. C 94 türü hidrokarbon reçinelerin EPDM ile karışımlarının sönümleme uygulamaları için önemli bir potansiyel oluşturduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca NBR'nin dağılan faz olarak kullanıldığı denemelerde, NBR'nin yüksek camsı geçiş sıcaklığı sebebi ile güçlendirici dolgu gibi davrandığı gözlemlenmiştir [68] .

N.Roy Choudhury ve arkadaşları dolgusuz EPDM ve 138 phr karbon siyahı ilave edilmiş EPDM'in viskoelastik özellikleri DMA ile incelenmiştir. Karışımlara gerilim modülünde iken gerilim gevşemesi, gerinim taraması ve sıcaklık taraması yapılmıştır. Dolgu içermeyen EPDM lineer viskoelastik davranış sergilerken, dolgu içeren formülasyon lineer olmayan viskoelastik davranış göstermiştir. Bu davranışın yüksek karbon siyahı kullanımı sonucu oluşan agglomerat ve aggregatların hareket kabiliyetini kısıtlamaları sonucunda oluştuğu düşünülmüştür [69].

M. S. Sohn ve arkadaşları akustik sensör gibi uygulamalarda kullanımı hedeflenen, içerisine farklı yüzdelerde silikonkarbür (SiCps), bakır ve aluminyum eklenen EPDM kompozitlerinin dinamik mekanik özellikleri DMTA (Dinamik Mekanik Termal Analizör yardımı ile ölçülmüştür. Karışımlarda pişirici olarak DCP (dikümül peroksit) kullanılmıştır. %40 SiCps içeren karışım en yüksek tanδ değerlerini vermiştir. %20 bakır içeren karışımlar ise en düşük tanδ değeri sergilerken en yüksek elastik modül değerlerini göstermiştir [70].

Kimyasal stabilitesine rağmen EPDM türleri mekanik özellikleri, yorulma direnci ve rezilyans gibi dinamik uygulamalarda önemli olan özellikler konusunda NR' nin gerisinde kalır. Bu konuda Lanxess firması tarafından yapılan çalışmalarda elde edilen, ultra EPDM olarak adlandırılan, yüksek molekül ağırlıklı EPDM ile bu dezavantajları gidermek için gelişme kaydedilmiştir. Bu ultra EPDM türü ile ilgili Lanxess firması tarafından yayınlanmış iki adet çalışma bulunmaktadır.

Çalışmaların ilkinde; yeni EPDM türünün dinamik özellikleri diğer EPDM türlerinin dinamik özellikleri ile kıyaslanmıştır. Bu kıyaslama yapılırken Van Gurp – Palmen tekniği ile elde edilen minimum faz açıları karşılaştırılmıştır. Karşılaştırmaların sonucunda diğer EPDM türlerine kıyasla bu yeni yüksek molekül ağırlıklı EPDM türü daha düşük faz açısı değeri vermiştir. Çalışmanın devamında yeni EPDM ile kükürt ve peroksit içeren formülasyonlar hazırlanmış, karşılaştırma için ise NR'in kükürt ve peroksitli formülasyonları çalışmaya eklenmiştir. Dinamik özellikler MTS, RPA ve DMA kullanılarak belirlenmiştir. Aynı zamanda 100°C ve 120°C'de havada yaşlanma testi uygulanmıştır. Yaşlanma sonrası NR vulkanizatlarının mekanik özelliklerinde önemli bir düşüş gözlemlenirken EPDM formülasyonlarında ciddi değişiklikler gözlemlenmemiştir. Kalıcı deformasyon özellikleri incelendiğinde ise 100°C ve 120°C'de yapılan testler sonrasında sadece peroksit ve düşük kükürt içeren NR formülasyonları, normal oranda kükürt içeren EPDM formülasyonun özelliklerine yaklaşabilmişlerdir. Dinamik özellikler incelendiğinde ise yüksek kükürt içeren NR formülasyonu en iyi dinamik özellikleri sergilemiştir. Ultra- EPDM'in dinamik özellikleri ise NR ile aynı olmasa da yakın değerlere ulaşmıştır. Çalışmada bulunan bir diğer bulgu ise peroksitle vulkanize olmuş EPDM ile kükürt ile vulkanize olmuş EPDM arasında dinamik olarak ciddi bir farklılık gözlemlenmemiş olmasıdır [1].

Lannxess tarafından yapılan diğer çalışmada ise, birçok harman uygulamasının aksine birinci faz EPDM olarak belirlenmiştir. %95 EPDM - %5 NR içeren harmanlardan üç farklı kükürt oranı kullanılarak formülasyonlar hazırlanmıştır. Referans olması amacı ile yine iki farklı kükürt oranında NR formülasyonları hazırlanmıştır. Reometre, sertlik, kopma-uzama, yırtılma, kalıcı deformasyon, havada yaşlanma, yorulma direnci ve dinamik özellikler ölçülmüştür. Dinamik özellikler RPA 2000 ve MTS kullanılarak belirlenmiştir.

NR ile EPDM'in harmanlanması vulkanizatın çalışma ömrünü arttırırken, ısıl dayanım ya da yorulma dayanımı arasında ödün vermeden çalışılabilecek formülasyon imkanları sunmaktadır [2].

Bu çalışmada literatürden farklı olarak baz reçeteler sabit tutularak yağ ilavesi, çapraz bağ yoğunluğunun özelliklere etkisi, ticari EPDM ile kıyas ve geleneksel NR formulasyonları ile kıyas gerçekleştirilmiştir. Oluşturulan tüm formülasyonlar aşınma, yırtılma, düşük sıcaklık özellikleri dahil olmak üzere geniş kapsamlı bir şekilde karakterize edilmişlerdir. Çalışmada karışımlara farklı dinamik testler eş zamanlı gerçekleştirilerek dinamik özellikler kapsamlı incelenmiştir.

3. MALZEME ve YÖNTEM

Bu çalışmada, molekül ağırlığı dağılımı dar ve yüksek molekül ağırlıklı, yeni bir EPDM türü ile dinamik uygulamalarda kullanımı hedefleyen formülasyonlar hazırlanmış, bunların reolojik, mekanik, ısıl ve dinamik mekanik özellikleri incelenmiştir. Tüm özellikler, aynı uygulamalarda hali hazırda kullanılan NR esaslı karışımlarla ve alternatif EPDM türüne yakın etilen norbornen (ENB) oranına sahip standart EPDM karışımı ile kıyaslanmıştır.

3.1. Malzemeler

Tablo 3.1'de deneysel çalışmada kullanılan malzemelerin genel özellikleri, kimyasal yapıları ve temin edildikleri firmalar belirtilmiştir.

Tablo 3.1. Çalışmada kullanılan malzemeler ve özellikleri

Malzeme	Temin Edilen Firma	Genel Özellikleri
NR (CV 60)	Baria Rubber Co.	Mooney viskozitesi : 60±5 @100°C ML(1+4) PRI(Plastisite Koruma Indexi): 82 Kir Oranı: 0,019 %
EPDM (KEP 2380)	Kumho	Mooney viskozitesi: 82±5 @125°C ML(1+8) Etilen Oranı: 53,5 - 57,5 % ENB Oranı: 5,2 - 6,2 %
EPDM (Keltan 9565Q)	Lanxess	Mooney viskozitesi: 67 @150°C ML(1+8) Etilen oranı: 62% ENB oranı: 5,5 % Yağ içeriği: 50 phr
Bütadien kauçuk	Voronezh	Mooney viskozitesi: 44±5 @100°C ML(1+4)

Tablo 3.1. (Devam) Çalışmada kullanılan malzemeler ve özellikleri

Karbon siyahı (FEF N 550)	OMSK	DBP:121±6 mg /100 L Yüzey alanı: 39±6m^2/g
Parafinik yağ	Shell	Viskozite: 486,760 mm^2/s Yoğunluk: 906,3 kg/m^3
Naftenik yağ	Petroyağ	Viskozite: 22 mm^2/s@40°C Yoğunluk: 902 kg/m^3
CBS 80	Deltegran	Aktif madde: % 78-82
ZBEC 80	Deltegran	Aktif madde: % 78-82
ZDTP 50	MLPC	Yoğunluk: 1,10- 1,30 g/cm^3
MBT 80	Rhein Chemie	Yoğunluk: 1,280- 1,340 g/cm^3
Stearik asit	Natoleo/Wilmar-Oleochemicals	Erime noktası: 55-58 °C
IPPD	Kemai Chemicals	Erime noktası: min. 70 °C
Mikrokristalin wax	Ser Wax Industry	Donma noktası: 61- 67 °C
TMQ	Kemai Chemicals	Yumuşama noktası: 80-100°C
Çinko oksit (ZnO)	Metal Oksit Kimya	ZnO içeriği: % 99,9
S 80	Deltegran	Aktif madde: % 78-82

3.2. Yöntem

3.2.1. Karışım hazırlama

Kauçuk hamurları Werner&Pfleiderermarka 1,5 L dahili karıştırıcı (banbury) ve açık mil yardımı ile hazırlanmıştır. Dahili karıştırıcıya önce kauçuklar beslenmiş, iki dakika karıştırma sonrasında koruyucu ve aktivatör olarak kullanılan kimyasallar eklenmiş ve düşürme sıcaklığına kadar karıştırmaya devam edilmiştir. 120°C'de açık mile aktarılan hamura pişirici kimyasallar ilave edilmiş ve homojenizasyon sağlanmıştır.

Bu aşamada önce 2 mm mil açıklığında 1 dakika pişirici ilavesi yapılmıştır. Sonrasında 2 mm mil açıklığında 6 kez, 3 mm mil açıklığında 4 kez, 4,5 mm mil açıklığında 2 kez ve 5 mm mil açıklığında 2 kez toplanarak karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Tüm formülasyonlar Tablo 3.2'de verilmiştir. NR-50 ve NR-60 formülasyonları dinamik

uygulamalar için kullanılan geleneksel formülasyonlar esas alınarak referans olarak hazırlanmıştır. Hazırlanan EPDM esaslı karışımların, hangi tip dinamik uygulamalarda NR'a alternatif olabileceğinin önceden kestirilmesi için, iki farklı NR karışımının özellikleri değerlendirilmiştir; EPDM-0 ve EPDM-A temel formülasyonları bu iki karışımın (NR-50 ve NR-60) dinamik özellikleri ile kıyaslanarak, çalışmanın devamında hangi NR karışımının referans olarak alınacağına karar verilmiştir. EPDM-0 formülasyonu çalışmada kullanılan alternatif EPDM (Keltan 9565Q) ile yakın ENB oranına sahip ticari bir EPDM kullanılarak hazırlanmıştır. EPDM-A formülasyonunda ise EPDM matris Keltan 9565Q kauçuğundan oluşmaktadır.

Tablo 3.2. Hazırlanan hamur formülasyonları

	NR-60	**NR-50**	**EPDM-0**	**EPDM-A**	**EPDM-A5**	**EPDM-A10**	**EPDM-A20**	**EPDM-A30**	**EPDM-AHS**	**EPDM-ALS**
Keltan 9565Q				150	150	150	150	150	150	150
KEP 2380			100							
CV 60	70	100								
BR	30									
FEF N 550	54	50	80	80	80	80	80	80	80	80
P.Yağ			50	0	5	10	20	30	0	0
N. Yağ		10								
ZnO	10	5	5	5	5	5	5	5	5	5
S.Asit	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
4010	3	3								
TMQ	2	2								
Wax	2	2								
S 80	2,5	2,5	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	2,5	1
CBS 80	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2
ZBEC 70			1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
ZTDP 50			2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
MBT 80			1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

Referans alınan NR karışımına yakın modül değerlerine sahip alternatif EPDM formülasyonlarının elde edilebilmesi için, EPDM-A5, EPDM-A10, EPDM-A20 ve EPDM-A30 kodlu karışımlar hazırlanmıştır. Bu karışımların EPDM-A karışımından tek farkı sırasıyla 5, 10, 20 ve 30 phr parafinik yağ içermeleridir. Bununla birlikte, çapraz bağ yoğunluğunun, alternatif EPDM esaslı karışımın dinamik özelliklerine

etkisinin değerlendirilebilmesi için, EPDM-A karışımının kükürt içeriklerinde değişiklik yapılarak EPDM-AHS ve EPDM-ALS karışımları hazırlanmıştır. Bu formülasyonlar da EPDM-A hamurunun kükürt içeriği sırasıyla 0,75 phr arttırılmak ve 0,75 phr azaltılmak yoluyla oluşturulmuştur**.**

3.2.2. Reolojik özelliklerin ölçülmesi

Karışımların vulkanizasyon sırasındaki reolojik özelliklerini belirlemek için Alpha marka MDR 2000 döner kalıp reometresi (Moving die rheometer, MDR) kullanılmıştır. Testler ISO 6502 standardına uygun olarak, 165°C'de gerçekleştirilmiş ve ML, MH, ts2, t50, t90, pişme genliği (cure extent), pişme hız indisi (cure rate index, CRI) gibi özellikler ölçülmüştür. Kullanılan reometre, Şekil 3.1'de görülmektedir. Her formülasyon için 3 numune test edilmiştir. Reolojik özellikler, bu üç testin ortalaması olarak raporlanmıştır.



Şekil 3.1. Alpha MDR 2000 cihazı

3.2.3. Test plakalarının hazırlanması

Test plakaları test standartlarına uygun boyutlardaki kalıplarda Panstone marka hidrolik pres ile 165°C'de, basınç altında, reometre eğrilerinden belirlenen optimum pişme süreleri boyunca vulkanize edilerek hazırlanmıştır. Standart kesme bıçakları yardımıyla, gerçekleştirilecek tüm testler için ilgili standarda uygun geometride test örnekleri kesilmiştir.

3.2.4. Dinamik özelliklerin ölçülmesi

Dinamik özelliklerin ölçülmesi amacı ile geri sekme test cihazı (rebound resillience tester), Mooney viskozimetresi (Mooney gerilim gevşemesi testi için), kauçuk proses analizörü (rubber process analyzer, RPA), dinamik-mekanik analizör (DMA) ve Goodrich fleksometre test cihazları kullanılmıştır.

3.2.4.1. Geri sekme

Tez çalışmasında, Karl Frank GMBH marka bir geri sekme test cihazı ile DIN 53512 standardına göre 12±0,5 mm kalınlığında hazırlanan numuneler, geri sekme esnekliğini ölçmek üzere test edilmiştir. Her bir formülasyon için 2 numune hazırlanmış ve her numune ile 6 kez ölçüm yapılmıştır. Her numune için son 3 ölçümünün ortalaması alınmıştır. Şekil 3.2'te cihaz görseli bulunmaktadır.



Şekil 3.2. Geri sekme test cihazı

3.2.4.2. Mooney gerilim gevşemesi (MSR)

Alpha marka, MV2000 model Mooney viskozimetresi ile ISO 289-1 standardına uygun olarak ML(1+4)@100°C gerilim gevşemesi değerleri ölçülmüştür. Gevşeme eğrisinin eğiminden yola çıkarak karışımların elastik ve viskoz içerikleri hakkında bilgi edinilmiştir. Kullanılan cihaz Şekil 3.3'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Mooney viskozimetresi

3.2.4.3. Kauçuk proses analizörü (RPA)

Karışımların belirli bir deformasyonda dinamik özelliklerinin belirlenmesi için Şekil 3.4'te gösterilen Alpha marka RPA2000 model RPA test cihazı kullanılmıştır. RPA test cihazı ile vulkanizasyon sırasında, öncesinde ve sonrasında kompleks modül, tan δ, elastik modül, kayıp modül gibi önemli dinamik özelikler ölçülmüştür.

Detaylı bir inceleme için sabit gerinimde frekans tarama, sabit frekansta gerinim tarama, Payne etkisi ve vulkanize olmamış karışımın reolojik özellikleri test edilmiştir. Test prosedürleri ASTM D6204-12 esas alınarak hazırlanmıştır.

Frekans tarama testi: Test numuneleri önce vulkanize edilir; ardından 40°C sıcaklık ve %7 gerinimde 20 Hz, 10 Hz, 5 Hz ve 1 Hz frekansta kompleks modül ve tan δ değerleri ölçülür.

Gerinim tarama testi: Test numuneleri önce vulkanize edilir; ardından 40°C sıcaklık ve 1,7 Hz frekansta, %40, %20, %10 ve %1 gerinimde kompleks modül ve tan δ değerleri ölçülür.

Vulkanize olmamış karışımın reoloji testi: Düşük ve yüksek gerinimlerde (%7 ve %100) 3 nokta frekans taraması gerçekleştirilerek karışımların molekül ağırlığı dağılımı ve farklı kayma gerilimlerinde viskoziteleri hakkında bilgi alınır.

Payne testi: Elastomere kuvvet uygulanıp uzaması artırıldığında dolgu maddesi tanecikleri arasındaki bağlar koparak karışımın depo modülü azalır. Bu etkiye Payne etkisi denir. Bu testte, farklı gerinimlerde modül değerleri ölçülür.



Şekil 3.4. RPA test cihazı

3.2.4.4. Goodrich fleksometresinde ısı oluşumu ölçümü

Dinamik olarak uygulanan kuvvet ile vulkanizatta açığa çıkacak olan ısının, sıcaklığın ölçümü yoluyla karşılaştırılması için kullanılır. Bu cihaz yardımı ile test edilen numunenin dinamik yük altında ne kadar ısı oluşturduğu (sıcaklığının ne kadar arttığı), ne kadar kalıcı deformasyona uğradığı hakkında bilgi alınır.

Bu çalışmada numuneler ISO 4666/3 standardına göre hazırlanmış, Şekil 3.5'te görseli bulunan DOLI GMBH marka cihazda ve aşağıda belirtilen test şartları kullanılarak test gerçekleştirilmiştir.

Ön yük 1 MPa, kabinin ilk sıcaklığı 55°C, test süresi 25 dk, ön ısıtma süresi 30 dk, soğutma süresi 1 saat, darbe 4,45 mm olarak seçilmiştir.



Şekil 3.5. Goodrich fleksometresi

3.2.4.5. Dinamik mekanik analizör (DMA)

Bu çalışmada, görseli Şekil 3.6'da verilen Metravib DMA 50 model bir DMA cihazı kullanılmış, numuneler ASTM D 5992- Tension standardına göre hazırlanmıştır. İki tip tarama gerçekleştirilmiştir. İlk olarak 20-200°C aralığında sıcaklık taraması yapılmıştır.

Ölçümler germe modunda, 1 Hz sabit frekansta ve 0,001 m doğrusal yer değiştirme koşullarında gerçekleştirilmiştir. Frekans taraması ise 60 °C sabit sıcaklıkta, germe modunda, 10^{-5} m sabit gerinimde, 0,1-100 Hz aralığında yapılmıştır.

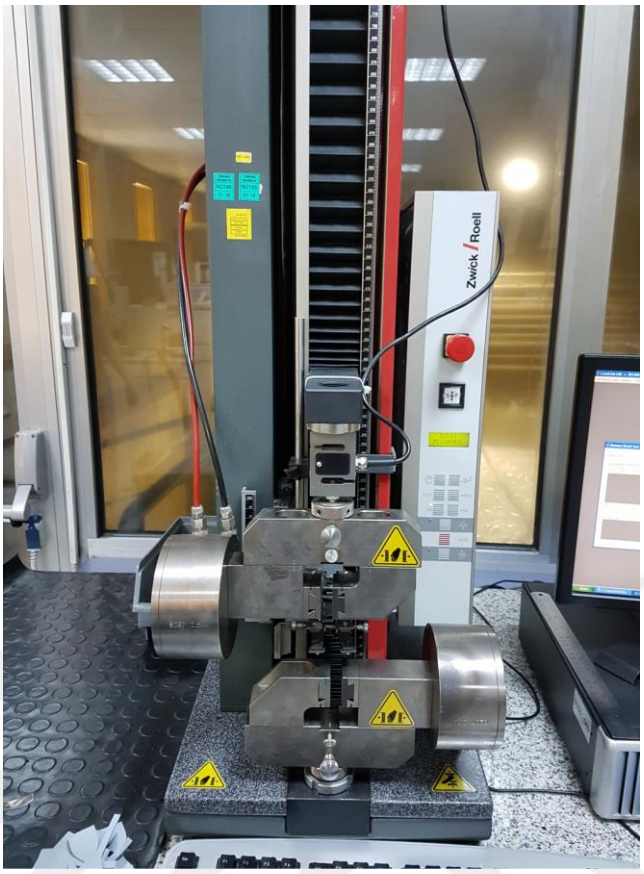


Şekil 3.6. DMA

3.2.5. Fizikomekanik özelliklerin ölçülmesi

3.2.5.1. Çekme testi

Çekme testi, Şekil 3.7'de görseli bulunan Zwick marka çekme cihazı ile oda sıcaklığında ve 500 mm/dk çekme hızı ile ISO 37 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Test sırasında S1 tipi numune kullanılmış ve kalınlıklar bir komparatör yardımı ile okunmuştur. Paket program yardımıyla karışımların kopma dayanımı, uzama ve modül değerleri hesaplanmıştır. Her bir karışımdan 5 numune test edilmiş ve ortalamaları test sonucu olarak kaydedilmiştir.



Şekil 3.7. Çekme test cihazı

3.2.5.2. Yırtılma testi

Yırtılma testi, Zwick marka çekme cihazı ile oda sıcaklığında ve 100 mm/dk çekme hızı ile ISO 34-1 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Test sırasında pantolon tipi numune kullanılmış ve kalınlıklar bir komparatör yardımı ile okunmuştur. Paket program yardımıyla karışımların yırtılma dayanımı hesaplanmıştır. Her bir karışımdan 5 numune test edilmiş ve ortalamaları test sonucu olarak kaydedilmiştir.

3.2.5.3. Aşınma testi

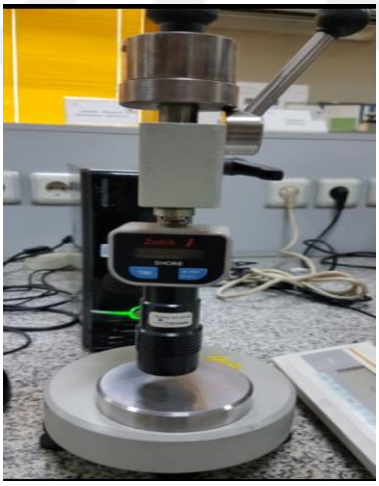
Aşınma testi Bareiss marka bir aşındırma cihazı ile, oda sıcaklığında ISO 4649 Metod B'ye göre 40 metre yol kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her karışım için 3 numune test edilmiş ve ortalamaları alınarak aşınma kaybı hesaplanmıştır. Çalışmada kullanılan cihaz Şekil 3.8'de gösterilmiştir.



Şekil 3.8. Aşınma test cihazı

3.2.5.4. Sertlik testi

Sertlik testi, Şekil 3.9'da görseli bulunan Zwick marka test cihazı ile oda sıcaklığında DIN ISO 7619-1 standardına göre gerçekleştirmiştir. Ölçülen sertlik değerleri Shore A skalasındadır.



Şekil 3.9. Sertlik test cihazı

3.2.5.5. Yoğunluk testi

Yoğunluk testi Sartorius marka yoğunluk kiti yardımı ile ISO 1183-1'e göre test edilmiştir. Kullanılan cihaz görseli şekil 3.10'da verilmiştir.



Şekil 3.10. Yoğunluk ölçme kiti

3.2.6. Yaşlandırma sonrası özelliklerin ölçülmesi

3.2.6.1. Havada yaşlandırma

Numunelerin 100°C ve 70°C'de 70 saat yaşlandırma sonrası çekme ve sertlik testleri yapılmıştır. Yaşlandırma, Nuve marka etüv yardımı ile DIN 53508'e uygun şekilde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan cihaz Şekil 3.11'de verilmiştir.



Şekil 3.11. Yaşlandırma testi için kullanılan etüv

3.2.6.2. Kalıcı deformasyon

Numunelerin kalıcı deformasyon özellikleri ISO 815 Tip B'ye göre ölçülmüştür. 6,3±0,3 mm kalınlığındaki numunelerin ilk kalınlık ölçümleri bir komparatör yardımı ile ölçülmüş, numuneler %25 sıkıştırma uygulanarak 70°C ve 100°C'de 70h ve

23°C'de 22 h ısıl yaşlandırmaya tabi tutulmuştur. Sonrasında numunelerin kalınlıkları tekrar ölçülerek kalıcı deformasyon hesaplanmıştır. Her karışım için 3'er numune teste tabi tutulmuştur.

3.2.6.3. Ozon direncinin ölçülmesi

Numunelerin ozon dirençleri Argentox Marka bir ozon kabini ile ASTM D 1149 standardına göre ölçülmüştür. Numuneler %20 gerilime tabi tutulmuşken, 200 pphm ozon, 25°C ve %60 nem içeren bir kabinde 48 saat bekletilmiştir. Şekil 3.12'de kullanılan ozon test kabininin görseli bulunmaktadır.



Şekil 3.12. Ozon test kabini

3.2.7. Termal özellikleri ölçülmesi

3.2.7.1. Sıcaklık - geri gelme (TR) testi

Test, Şekil 3.13'de görseli bulunan Elastocon marka test cihazı ile ISO 2921 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Vulkanize edilmiş numuneler %50 gerilme ile 70°C'de 10 dakika şartlandırıldıktan sonra, 1°C/dk hız ile kabin sıcaklığı arttırılmış ve düşük sıcaklıklarda sıcaklık–geri gelme (temperature-retraction) karakteristikleri belirlenmiştir.



Şekil 3.13. TR test cihazı

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada, iyi dinamik ve ısıl dayanım özelliklerini birlikte karşılayabilmesi beklenen yeni nesil, dar molekül ağırlığı dağılımına sahip ve yüksek molekül ağırlıklı bir EPDM tipi olan Keltan 9565Q ile hazırlanan karışımlar, doğal kauçuk referans karışımları ile kıyaslanmıştır. Bu amaçla, referans doğal kauçuk karışımları, farklı EPDM türlerinden hazırlanan karışımlar, alternatif EPDM'in farklı oranlarda parafinik yağ içerdiği karışımlar ve yine alternatif EPDM'in farklı kükürt oranlarında hazırlandığı karışımlar birlikte değerlendirilmiştir. Tüm karışımlar, reolojik özellikleri, fiziko-mekanik özellikleri, dinamik ve dinamik-mekanik özellikleri, yaşlanma özellikleri ve ısıl özellikleri temel alınarak karakterize edilmiştir.

4.1. Reolojik Özelliklerin Değerlendirilmesi

Çalışmanın bu bölümünde üretilen tüm karışımların 165°C'de reolojik özellikleri ölçülmüştür. Sonuçlar Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Karışımların reolojik özellikleri

	NR-50	**NR-60**	**EPDM-0**	**EPDM -A**	**EPDM-A5**	**EPDM -A10**	**EPDM- A20**	**EPDM -A30**	**EPDM - AHS**	**EPDM - ALS**
ML (dNm)	0,76	1,97	1,50	3,90	3,52	3,18	2,83	2,54	4,32	4,49
MH (dNm)	10,20	16,43	17,23	17,37	16,50	14,97	13,50	12,00	21,10	16,43
ts2 (dk)	1,75	1,85	0,98	0,77	0,80	0,83	0,97	1,05	0,70	0,98
t50 (dk)	2,17	2,37	1,80	1,27	1,35	1,27	1,52	1,60	1,62	1,52
t90 (dk)	3,48	3,65	9,98	6,02	6,88	6,88	9,70	11,03	17,17	8,17
Pişme genliği (dNm)	9,44	14,47	15,73	13,47	12,98	11,78	10,67	9,46	16,78	11,94
Pişme hız indisi (CRI)	57,7	55,6	11,1	19	16,4	16,5	11,5	10,0	6,1	13,9

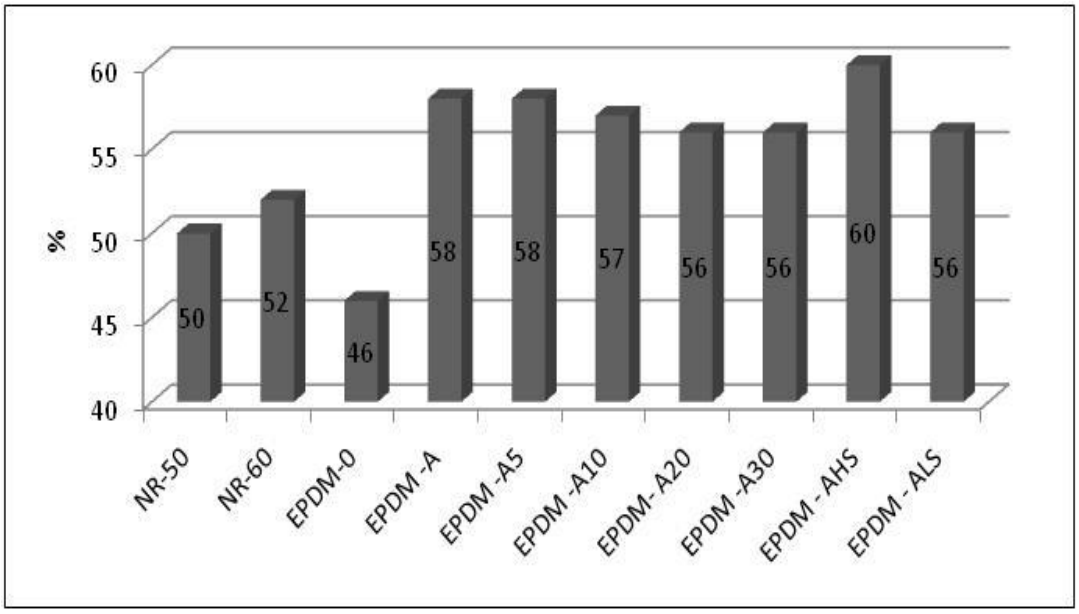
Beklendiği gibi EPDM ve NR reçetelerinin reolojik özellikleri birbirinden oldukça farklıdır. NR formülasyonlarında, NR'nin kimyasal yapısı gereği, pişme hız indisi (CRI) değerleri EPDM formülasyonlarının yaklaşık 5 katı düzeyindedir.

EPDM formülasyonlarının düşük pişme hızlarına rağmen, pişme genlikleri NR-60 doğal kauçuk formülasyonunkine oldukça yakındır. Buradan, EPDM ve NR karışımlarının birbirine yakın çapraz bağ yoğunluğu değerlerine sahip olduğunu söylemek mümkündür. Daha yüksek miktarda kükürt kullanımında (EPDM-AHS), çapraz bağ yoğunluğunun artması sonucu, NR referanslardan ve ticari EPDM referansından daha yüksek pişme genliği değerleri elde edilmiştir. Yağ ilavesi olan reçetelerde ML ve MH değerleri yağ oranı ile orantılı bir şekilde düşerken, ts2 süreleri de uzamıştır.

4.2. Dinamik Özelliklerin Değerlendirilmesi

4.2.1. Geri sekme sonuçlarının değerlendirilmesi

Vulkanize olmuş örneklere yapılan geri sekme testlerinin sonuçları Şekil 4.1'de verilmiştir.



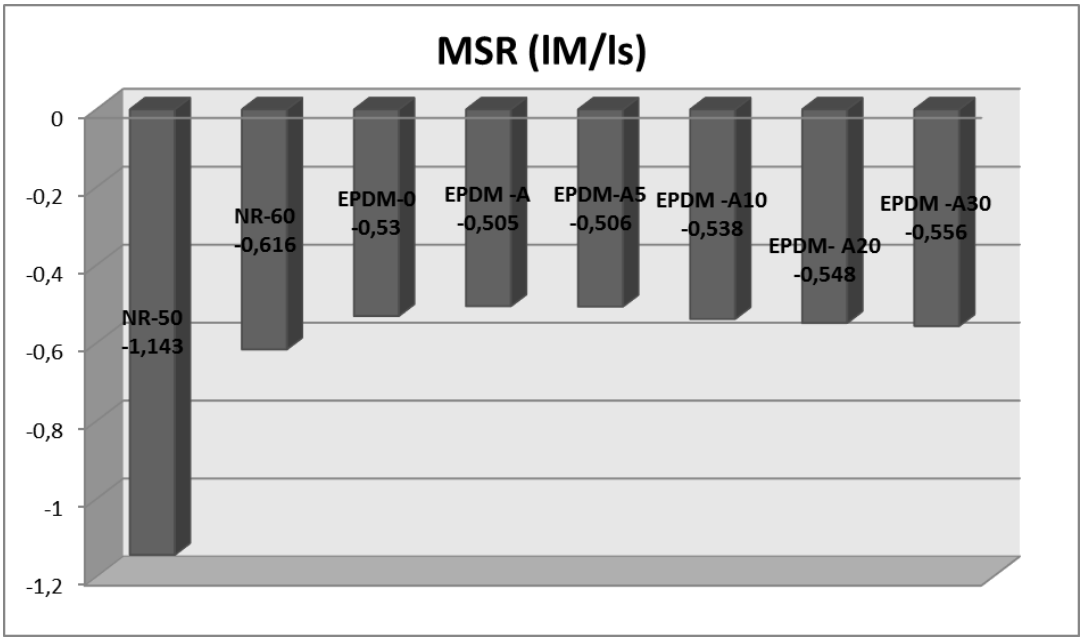
Şekil 4.1. Numunelere yapılan geri sekme testi sonuçları

Geri sekme, kauçuk esaslı malzemelerde dinamik özellikler hakkında ön fikir oluşturması amacıyla kullanılan basit bir testtir. Bununla birlikte, dinamik özelliklerle sağlayacağı paralellik göz önünde bulundurularak, son ürün özellikleri açısından değerlidir.

Şekil 4.1'de görüldüğü üzere, EPDM-A formülasyonundan elde edilen vulkanizatın geri sekme yüzdesi, EPDM-0 formülasyonuna göre ciddi şekilde yüksek olmakla birlikte, NR esaslı vulkanizatlardan bile %15 civarında yüksektir. Bu bulguya göre, EPDM-A formülasyonunun dinamik özellikler açısından NR'a rakip olabileceği açıkça görülmektedir. EPDM-A karışımı içerisinde artan oranlarda proses yağı varlığının, dinamik özellikleri beklendiği düzeyde etkilemediği düşünülmektedir. Bununla birlikte, artan çapraz bağ yoğunluğunun EPDM-A formülasyonunda dinamik özellikleri olumlu yönde etkilediği de görülmektedir. Bunun nedeninin, yüksek oranda kükürt kullanılmasıyla gerçekleştirilen konvansiyonel vulkanizasyon sisteminin daha uzun kükürt çapraz bağları vermesi, böylelikle geri gelme ve yorulma davranışlarını iyileştirmesi olduğu düşünülmektedir.

4.2.2. Mooney stres gevşemesi (MSR) sonuçlarının değerlendirilmesi

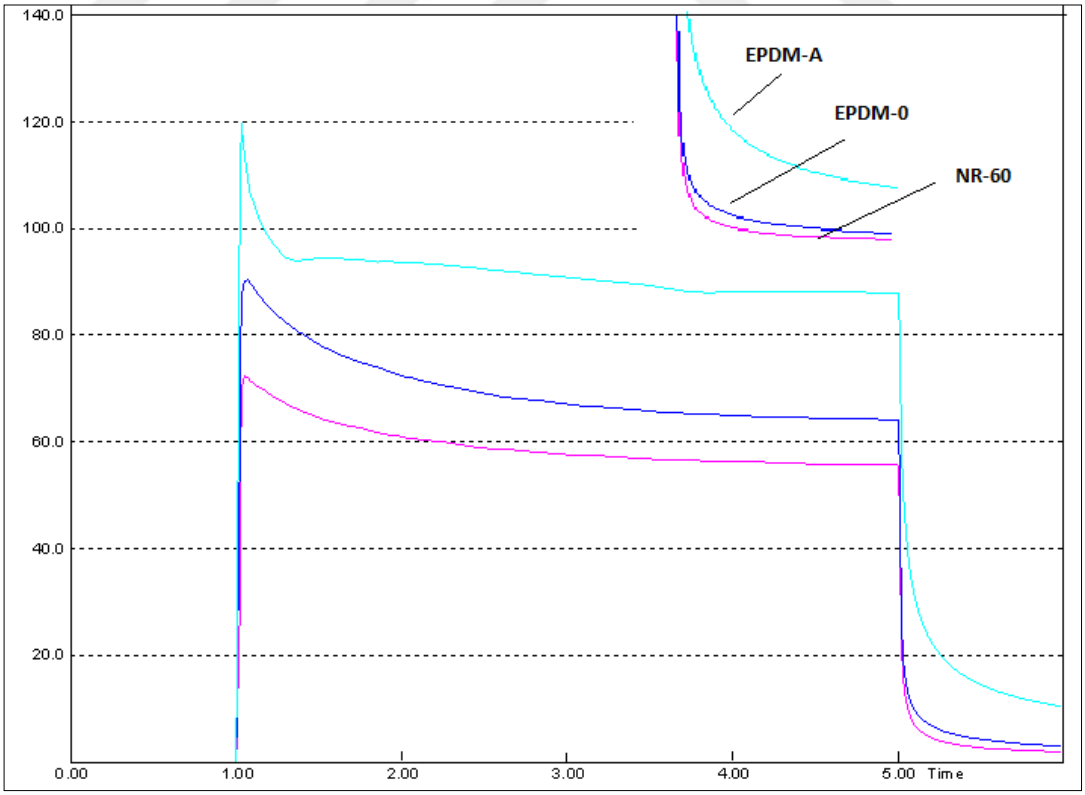
MSR testi, karışımın viskozluk/elastikiyet oranı hakkında bilgi veren bir testtir. Test sonuçlarının tamamı Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2. Karışımlara yapılan MSR test sonuçları

Şekil 4.3'te referans EPDM, referans NR ve alternatif EPDM reçetelerinin gevşeme eğrileri gösterilmiştir. Eğimi daha dik olan eğri, karışımın daha yavaş relakse olduğunu ve daha viskoz (daha az elastik) olduğunu ifade etmektedir.

Bu sonuca göre, NR-60 ve referans EPDM (EPDM-0) hamurlarının birbirine yakın elastik özelliklere sahip olduğu, alternatif EPDM (EPDM-A) hamurunun ise daha az elastik olması nedeni ile daha kötü dinamik özelliklere sahip olacağı görülmektedir. Bu bulgu, geri sekme test sonucu ile çelişmektedir. MSR testinin geçerli olabilmesi için incelenen hamurların birbirine çok yakın Mooney viskozitesi değerlerinde olması gerektiği bilinmektedir [13]. Oysa EPDM-A hamurunun diğer iki hamurun neredeyse iki katı kadar viskoz olduğu (ML değerleri değerlendirilerek) göz önünde bulundurulursa, MSR testinden elde edilen bulguların EPDM-A grubu formülasyonların ancak kendi içinde değerlendirilmesinde kullanılabileceği söylenebilir. Bu test yöntemi vulkanizasyon gerçekleşebilecek bir sıcaklıkta yapılmadığından veriler incelenirken EPDM-AHS ve EPDM-ALS formülasyonları dikkate alınmamıştır.



Şekil 4.3. Referans ve alternatif reçetelerin MSR sonuçlarının karşılaştırılması

4.2.3. RPA sonuçlarının değerlendirilmesi

4.2.3.1. Frekans tarama testi sonuçlarının değerlendirilmesi

Tüm formülasyonlara uygulanan testlerin sonuçları Tablo 4.2'de verilmiştir.

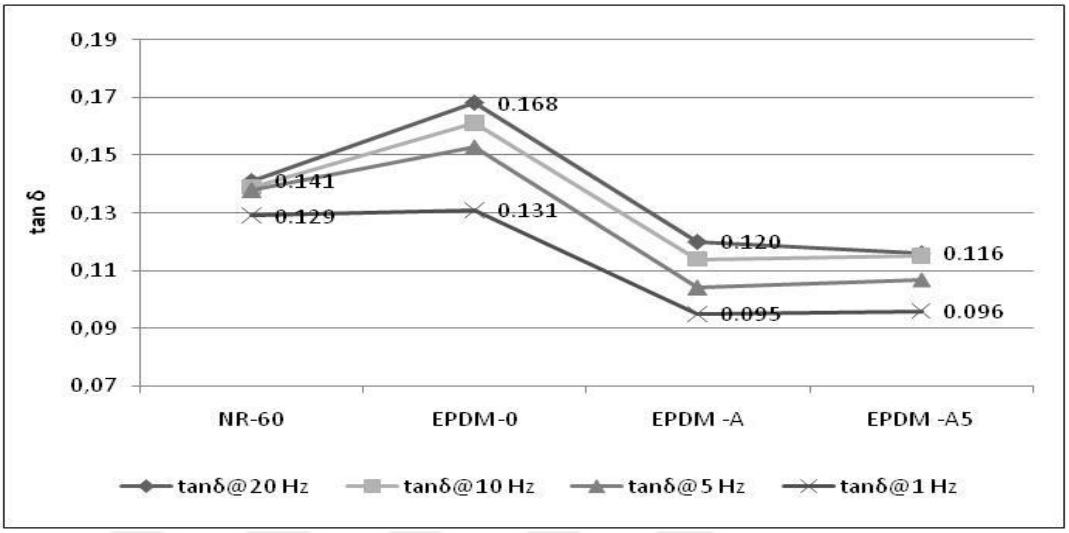
Tablo 4.2. RPA frekans tarama test sonuçları

	NR-50	**NR-60**	**EPDM-0**	**EPDM -A**	**EPDM -A5**	**EPDM -A10**	**EPDM -A20**	**EPDM -A30**	**EPDM -AHS**	**EPDM -ALS**
G*@20 Hz	870	1424	1541	1584	1426	1323	1128	961	1699	1533
G*@10 Hz	832	1375	1478	1540	1398	1296	1109	939	1674	1498
G*@5 Hz	801	1331	1425	1504	1374	1268	1085	925	1647	1465
G*@1 Hz	735	1234	1330	1438	1330	1219	1053	893	1598	1403
tanδ@20 Hz	0,164	0,141	0,168	0,120	0,116	0,120	0,112	0,112	0,107	0,129
tanδ@10 Hz	0,159	0,139	0,161	0,114	0,115	0,117	0,103	0,099	0,099	0,124
tanδ@5 Hz	0,154	0,138	0,153	0,104	0,107	0,108	0,102	0,097	0,094	0,119
tanδ@1 Hz	0,143	0,129	0,131	0,095	0,096	0,105	0,091	0,095	0,088	0,110

NR, geleneksel EPDM ve alternatif EPDM'in dinamik özellikleri kıyaslanacak olursa; Şekil 4.4'te yer alan tanδ değerleri referans alınarak alternatif EPDM'in en az NR esaslı formülasyonlar kadar iyi dinamik özellikler sergilediği söylenebilir. NR-60 ve EPDM-A tanδ değerleri için düşük frekanslardaki fark, yüksek frekanslara oranla daha belirgindir.

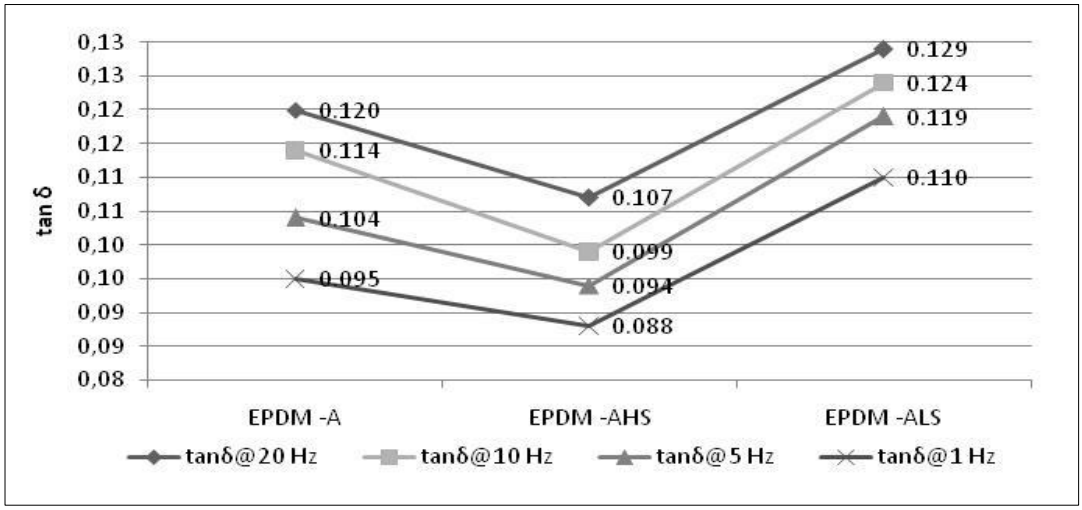
İki karışım için tanδ değerlerinin birebir kıyaslanabilmesi için tüm frekanslarda çok yakın kompleks modül değerlerine sahip olması önemlidir. Bu durumda, NR-60 referans karışımı ile EPDM-A formülasyonunu dinamik özellikler açısından doğrudan kıyaslamanın bir miktar hataya neden olabileceği görülmektedir. EPDM-A formülasyonu, polimerin doğası gereği NR-60'a göre %10 daha yüksek modül değerine sahiptir. Bununla birlikte, NR-60 referansı ile yağ ilavesi, karıştırma koşulları gibi diğer parametreleri elimine ederek alternatif EPDM ile kıyaslamanın daha doğru bir yolu olmadığı da açıktır.

Bu çalışmada, NR-60 ile tüm frekans değerlerinde benzer kompleks modül değerleri veren EPDM-A5 formülasyonunun da karşılaştırmada göz önünde bulundurulması, elde edilecek bulguların çok yönlü olmasına katkı koyabilecektir.



Şekil 4.4. NR-60, EPDM-0, EPDM–A, EPDM-A5 elastomer frekans tarama tanδ sonuçları

Tablo 4.2'deki sonuçlar incelendiğinde yağ ilavesi olan karışımlarda kompleks modül değerleri düşerken, tanδ değerlerinde artış gözlemlenmektedir. Yüksek kükürt içeren karışımın ise tanδ değerleri alternatif karışıma oranla daha düşük seyretmiştir. Şekil 4.5'e bakıldığında, tüm frekans değerlerinde bu sonuç doğrulanmaktadır. Buradan yola çıkarak çapraz bağ yoğunluğu artışının karışımın dinamik özelliklerinde olumlu etki yarattığı söylenebilir.



Şekil 4.5. Alternatif yüksek ve düşük kükürtlü reçetelerin elastomer frekans tarama tan δ değerleri

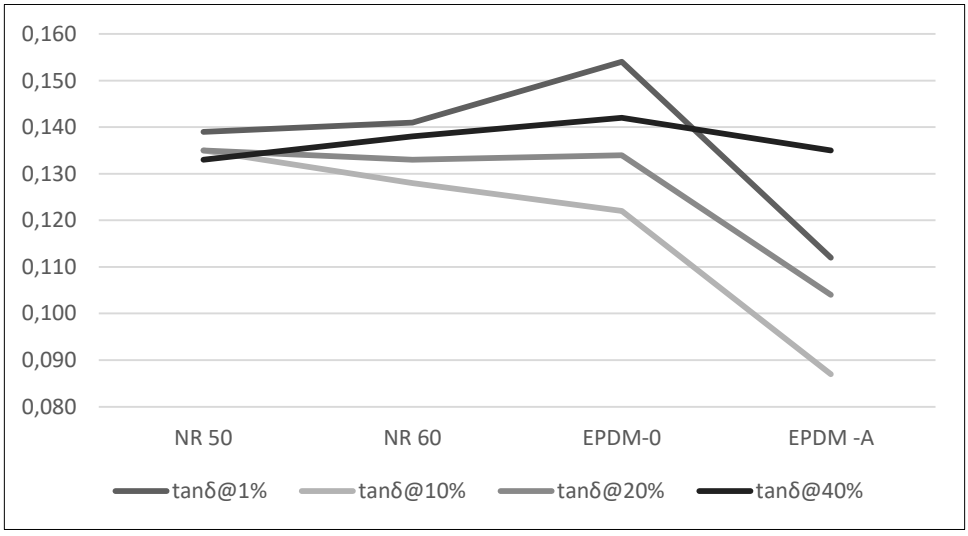
4.2.3.2. Gerinim tarama testi sonuçlarının değerlendirilmesi

Tablo 4.3'te gerinim tarama testi sonuçları gösterilmiştir. Düşük gerinimlerde referans reçeteler ve alternatif reçetenin tanδ sonuçları karşılaştırıldığında, frekans tarama sonuçları ile benzer bir eğilim gözlemlenmiştir. Ancak bu durum yüksek gerinimlerde geçerli değildir.

Tablo 4.3. Gerinim tarama testi sonuçları

	NR-50	NR-60	EPDM-0	EPDM -A	EPDM -A5	EPDM -A10	EPDM -A20	EPDM -A30	EPDM -AHS	EPDM -ALS
G*@%1	1006	1490	1672	1916	1658	1446	1214	1005	1954	1723
G*@%10	732	1229	1340	1444	1310	1190	1050	900	1598	1385
G*@%20	656	1071	1175	1323	1174	1052	954	819	1415	1225
G*@%40	564	880	1011	1167	1018	889	830	714	1253	1060
tanδ@%1	0,139	0,141	0,154	0,112	0,093	0,113	0,086	0,082	0,112	0,131
tanδ@%10	0,135	0,128	0,122	0,087	0,094	0,100	0,092	0,093	0,084	0,113
tanδ@%20	0,135	0,133	0,134	0,104	0,101	0,116	0,097	0,097	0,107	0,134
tanδ@%40	0,133	0,138	0,142	0,135	0,129	0,145	0,121	0,119	0,120	0,148

Şekil 4.6'da görüleceği gibi yüksek gerinimlerde alternatif ve referans reçetelerin tanδ değerlerinde keskin bir farklılık gözlemlenmezken, düşük gerinimlerde bu fark daha yüksektir. Buna rağmen iki EPDM kıyaslandığında; EPDM-0 formülasyonu alternatif formülasyona göre %5 daha yüksek tanδ değeri vermiştir (fark,%40 gerinimdeki tanδ değerleri dikkate alınarak hesaplanmıştır).



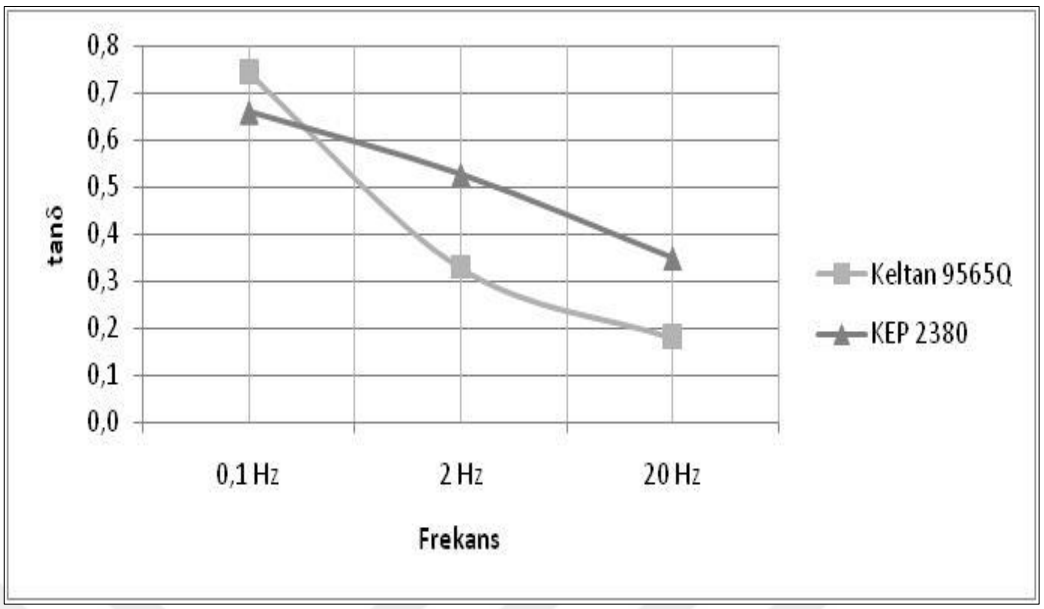
Şekil 4.6. Alternatif ve referans reçetelerin gerinim tarama tanδ sonuçları

4.2.3.3. Vulkanize olmamış karışımın reoloji testi

Tablo 4.4'te karışımlara yapılan karışım reoloji testlerinin sonuçları verilmiştir. Moleküler yapı ve akış özelliklerinin çok farklı olması sebebi ile vulkanize olmamış karışım reoloji testi sonuçlarında NR referansları ve EPDM alternatiflerinin karşılaştırılması uygun değildir. Ancak EPDM-A ve EPDM-0 formülasyonlarının RPA test sonuçları incelendiğinde, yakın ENB oranlarına sahip bu EPDM türlerinin moleküler ağırlık ve molekül ağırlığı dağılımı açısından oldukça farklı yapıda olduğunu söylemek mümkündür. Şekil 4.7'de bu iki EPDM türünün molekül ağırlığı dağılımı arasındaki farkı yorumlamak için Keltan 9565Q ve Kep 2380'e yapılan %7 gerinimde 3 nokta frekans taraması sonuçları verilmiştir. Grafik literatüre göre yorumlandığında Keltan 9565Q, Kep 2380' e göre daha dar molekül ağırlığı dağılımına sahip ve lineer bir yapıdadır [71,72].

Tablo 4.4. Karışım reoloji testi sonuçları

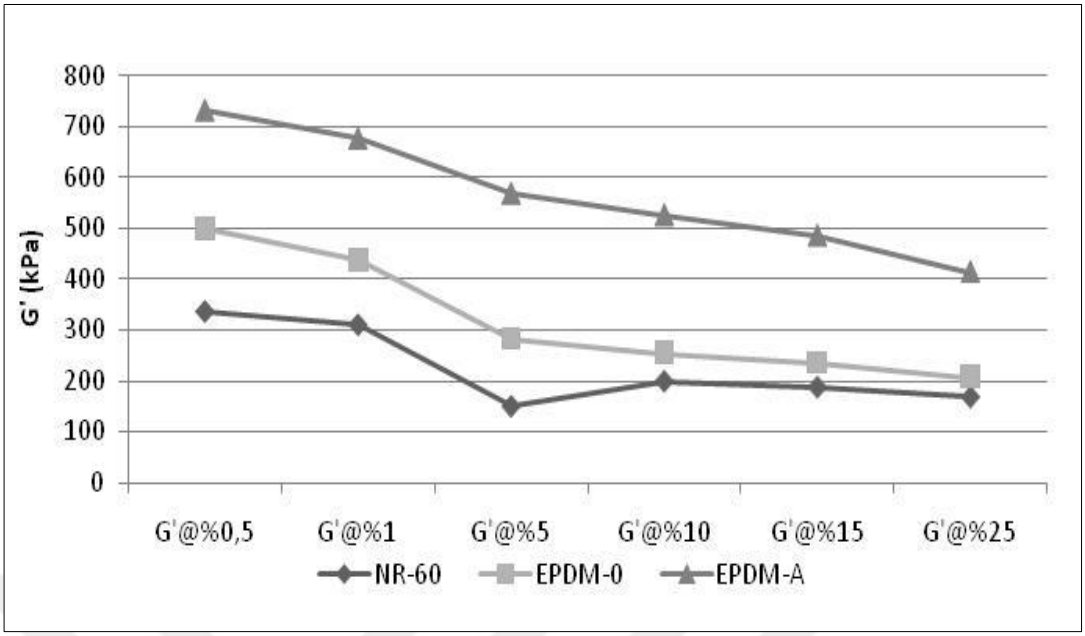
	NR-50	**NR-60**	**EPDM-0**	**EPDM -A**	**EPDM -A5**	**EPDM -A10**	**EPDM -A20**	**EPDM -A30**	**EPDM -AHS**	**EPDM -ALS**
%7 Gerinim										
G'@0,1 Hz	30	62	85	335	328	229	153	117	532	240
G'@2 Hz	114	223	239	636	620	512	393	335	807	569
G'@20 Hz	216	447	458	866	839	729	588	514	995	836
G*@0,1 Hz	48	81	100	354	347	252	177	141	544	279
G*@2 Hz	139	258	271	656	639	534	417	358	820	608
G*@20 Hz	237	479	495	880	852	744	604	529	1007	858
tanδ@0,1 Hz	1,217	0,848	0,616	0,346	0,344	0,453	0,593	0,671	0,216	0,592
tanδ@2 Hz	0,703	0,576	0,537	0,250	0,248	0,295	0,357	0,378	0,177	0,373
tanδ@20 Hz	0,462	0,386	0,407	0,182	0,180	0,201	0,236	0,240	0,156	0,230
%100 Gerinim										
G'@0,1 Hz	9	26	57	239	228	173	110	82	319	196
G'@1 Hz	30	67	103	290	277	227	167	137	363	91
G*@0,1 Hz	19	46	70	253	242	189	128	102	329	162
G*@1 Hz	47	99	128	311	298	250	192	162	381	236
tanδ@0,1 Hz	1,766	1,425	0,704	0,355	0,351	0,444	0,602	0,726	0,250	0,683
tanδ@1 Hz	1,195	1,093	0,736	0,391	0,400	0,459	0,561	0,637	0,321	0,667



Şekil 4.7. Hammadde reoloji testi %7 gerinim Keltan 9565Q ve KEP 2380 tanδ verileri

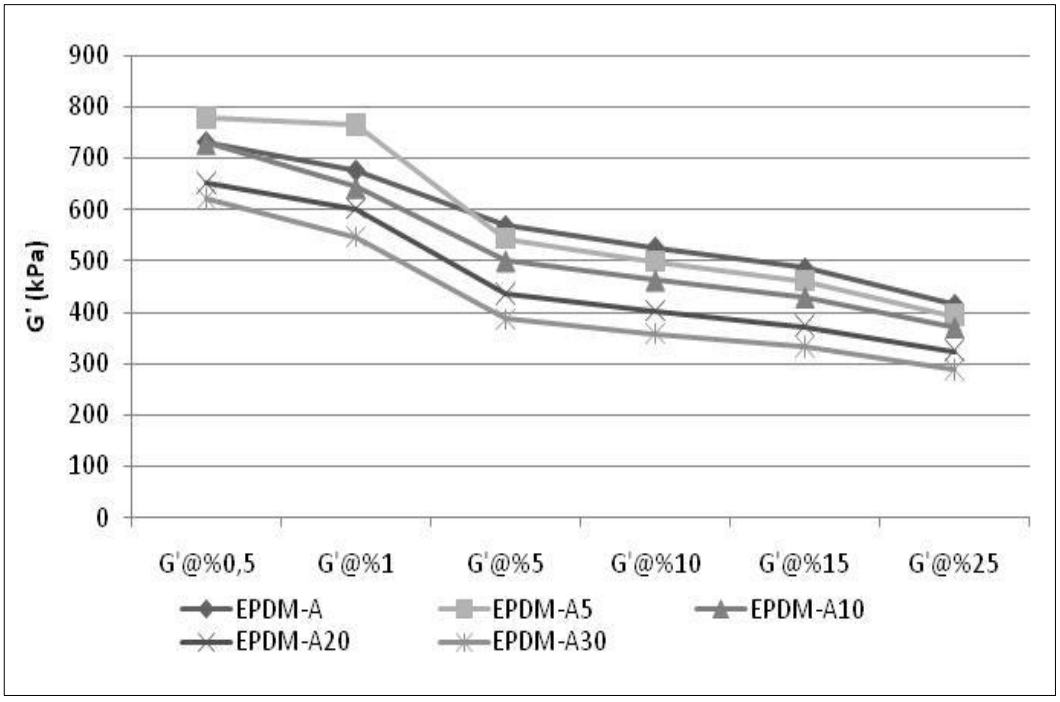
4.2.3.4. Payne etkisinin değerlendirilmesi

Payne testi kullanılarak dolgu dağılımı ve dolgu-matris etkileşimi ile ilgili bilgi elde edinilebilir. Dolgunun karışım içerisinde iyi dağılmadığı ve aglomerasyon eğiliminde olduğu karışımlarda, uygulanan gerinim seviyesi arttıkça yapı içerisinde ayrılmalar oluşur. Bu olaya "Payne etkisi" adı verilir. Bunun sonucu olarak malzeme yüksek gerinimlerde, düşük gerinimlere oranla daha düşük modül değerleri sergiler. Bir başka deyişle, dolgu dağılımı kötü olan karışımın yüksek ve düşük gerinimlerdeki modül değerleri arasındaki fark daha büyüktür. Şekil 4.8'de referans ve alternatif reçetelerin Payne testi sonuçları karşılaştırılmıştır. Y eksenindeki düşüş incelendiğinde alternatif EPDM reçetesinindeki düşüşün, NR referansına kıyasla daha keskin olduğu görülmektedir. Bu şekilden yola çıkarak NR-60 referansında dolgu dağılımının ve dolayısıyla dolgu-matris etkileşiminin diğerlerine kıyasla daha iyi olduğu söylenebilir. Payne etkisinin en belirgin olduğu formülasyon ise EPDM-A'dır.



Şekil 4.8. Referans ve alternatif reçetelerin payne testi sonuçları

Yağ ilavesinin etkisini görmek için alternatif EPDM karışımlarına da Payne testi yapılmış, sonuçlar Şekil 4.9'da verilmiştir. EPDM-A reçetesine yağ ilavesi ile Payne etkisinde düşüş yaşansada dolgu dağılımı hala NR formülasyonlarında olduğu kadar iyi değildir.



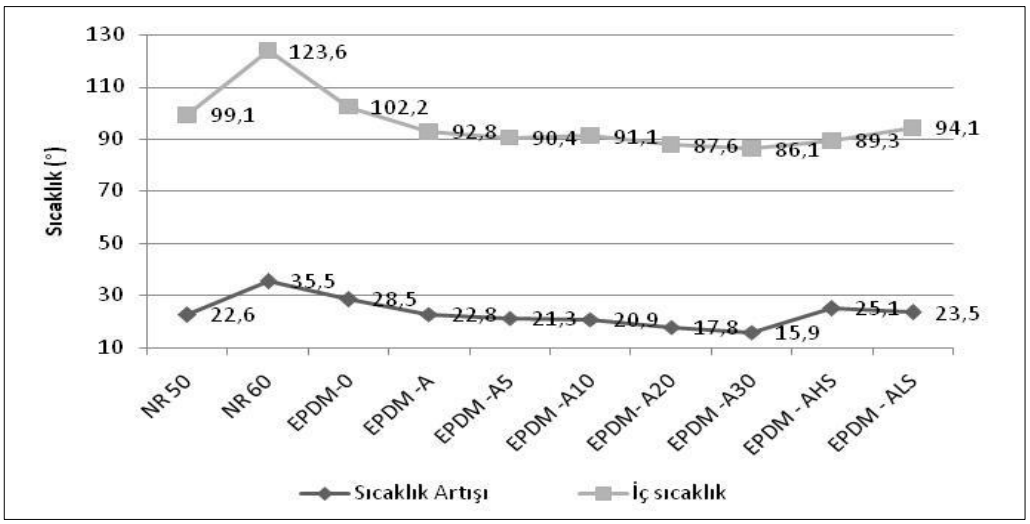
Şekil 4.9. Yağ ilavesinin payne testi sonuçlarına etkisi

4.2.4. Isı oluşum test sonuçlarının değerlendirilmesi

Kauçuk karışımları dinamik yük altındayken ısı oluştururlar. Bu ısı, malzeme üzerinde birikir; oksidasyon, dinamik yorulma gibi etkileri arttırarak malzemedeki toplam deformasyonu arttırmaya başlar. Şekil 4.10'da karışımların Goodrich test sonuçları verilmiştir. Sıcaklık artışı ve ölçülen iç sıcaklık değerleri değerlendirildiğinde, tüm alternatif EPDM reçetelerinin NR reçetelerine göre daha iyi performans sergilediği görülmektedir. NR-60 ve EPDM-A reçeteleri kıyaslandığında iç sıcaklık değerlerinde %25 bir iyileşme gözlemlenmiştir. Ayrıca alternatif karışımlarda eklenen yağ miktarı arttıkça sistematik olarak bu değerlerdeki iyileşme de artmıştır.

Kükürt miktarı değiştirilerek hazırlanan alternatif EPDM formülasyonları değerlendirildiğinde, yüksek kükürt oranında çalışılan EPDM-AHS formülasyonunda ölçülen iç sıcaklık değeri EPDM-A formülasyonundan 3,5 °C daha düşüktür. Uzun kükürt çapraz bağlarının yorulma sonrası ısı oluşumunu düşürdüğü buradan görülmektedir. Benzer şekilde düşük kükürt oranlarında çalışıldığı durumda (EPDM-ALS) daha kısa kükürt çapraz bağlarının yorulma dayanımını azalttığını da söylemek mümkündür.

Bununla birlikte, uzun kükürt çapraz bağlarının, daha düşük ısıl dayanım özellikleri vereceği göz önünde bulundurularak, uzun dönem yorulma sonrası malzeme dayanımını kötüleştirme ihtimali olduğu da, reçete tasarımında dikkate alınmalıdır.



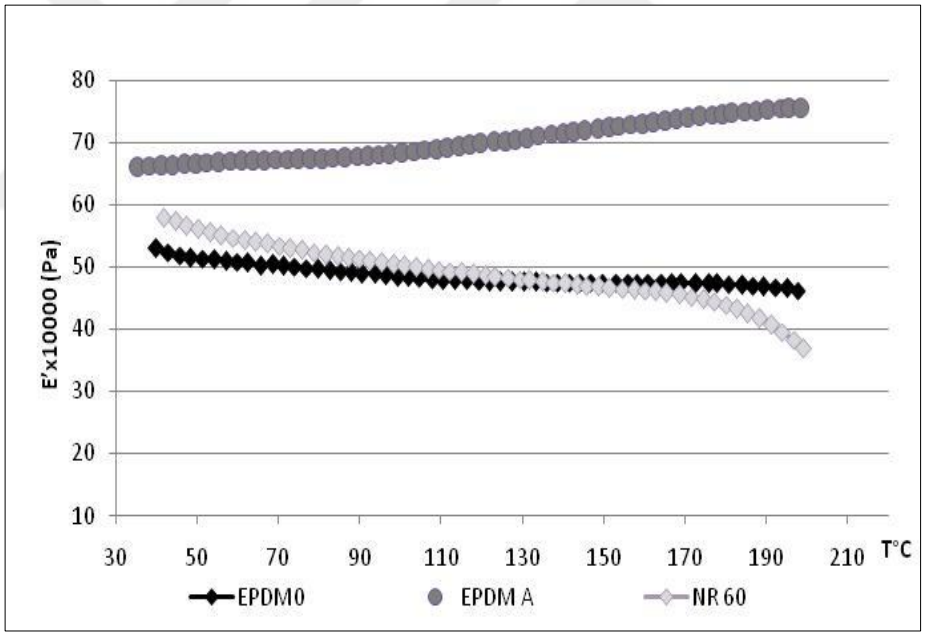
Şekil 4.10. Karışımların goodrich (Isı oluşum testi) sonuçları

4.2.5. DMA sonuçlarının değerlendirilmesi

4.2.5.1. DMA sıcaklık tarama sonuçlarının değerlendirilmesi

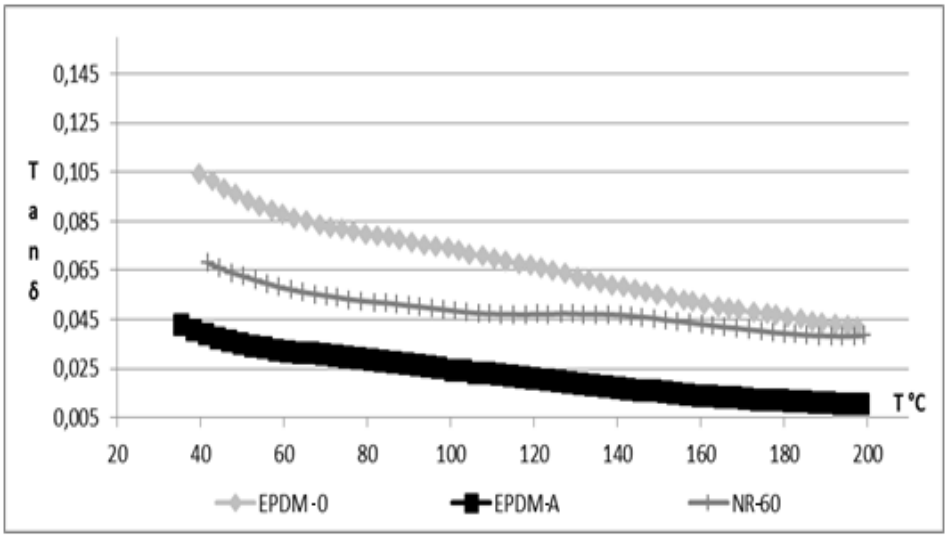
Şekil 4.11'de gösterilen, referans reçetelere ait grafikler incelendiğinde, alternatif EPDM reçetesinin referanslara kıyasla daha yüksek E' değerleri sergilediği görülmektedir. Ancak diğer karışımlardan farklı olarak, sıcaklık artışı ile elastik modül değerlerinde artış gözlemlenmiştir.

Bu bulgu, Şekil 4.13'te verilen yağ içeren alternatif EPDM reçetelerinin test sonuçları ile de benzerlik göstermektedir. Bu durumun çok yüksek molekül ağırlığına sahip EPDM-A'nın, 1 Hz gibi düşük bir frekansta, yüksek sıcaklıklarda artan zincir hareketliliği ile yapısındaki az miktarda serbest kükürdü kullanarak ileri pişme (post cure) sergilemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.11. DMA sıcaklık tarama E' değerlerinin referans reçeteler için karşılaştırılması

Şekil 4.12'de verilen alternatif ve referans reçetelerin tanδ değerleri incelendiğinde, EPDM-A reçetesinin referanslara kıyasla, hem düşük, hem de yüksek sıcaklıklarda daha düşük tanδ değerleri sergilediği görülmektedir. Bu sonuç EPDM-A'nın dinamik uygulamalarda kullanımı için olumlu bir bulgudur.

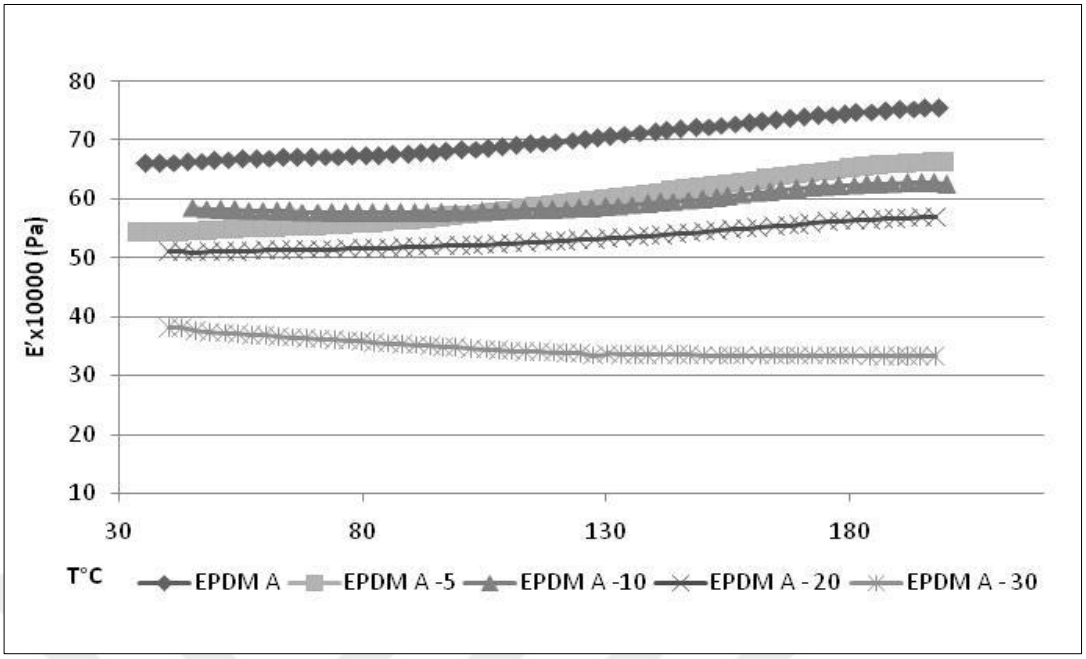


Şekil 4.12. DMA sıcaklık tarama tanδ değerlerinin referans reçeteler için karşılaştırılması

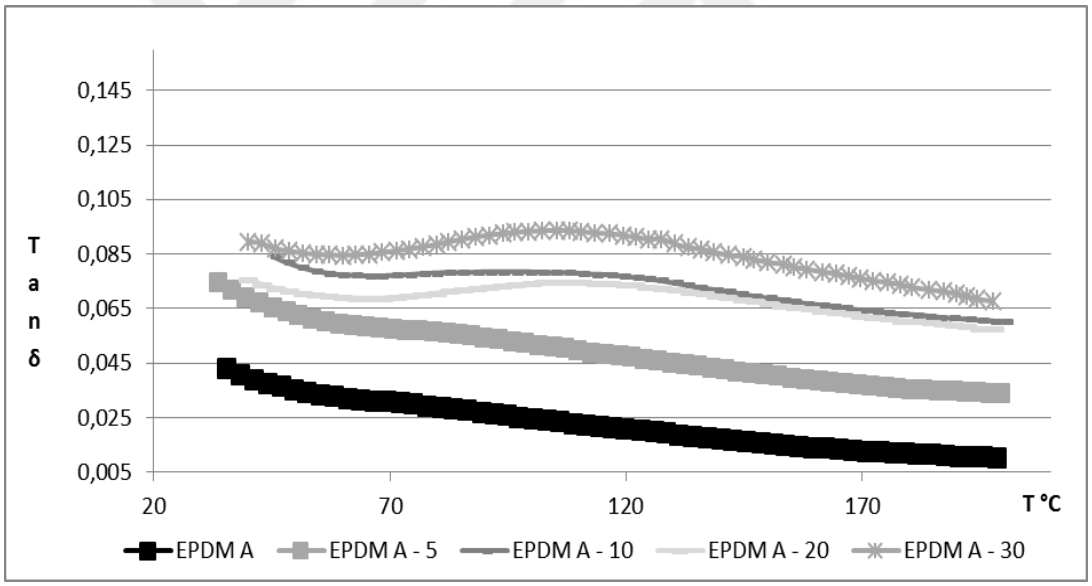
Çalışmada daha önce yapılan testlerde edindiğimiz bulgularda yağ ilavesi ile dinamik özelliklerde bir miktar azalma olduğu gözlemlenmişti. DMA testi sonuçlarında da bu bulgular tanδ ve E' değerleri için doğrulanmıştır (Şekil 4.13 – Şekil 4.14).

Şekil 4.13 incelendiğinde, yağ ilavesi ile artan sıcaklıklarda modüldeki artış (post cure etkisi) oranı azalmış, hatta 30 phr'a ulaşıldığında bu etki ortadan kalkmıştır. Bunun nedeni olarak, EPDM-A reçetesinde olduğunun tersine, sıcaklıkla artan zincir hareketliliğinin sadece yağ varlığında fiziksel olarak polimer zincirlerin birbiri üzerinden kayması, bunun sonucunda zincir dolanmaları ve serbest kükürt ile çapraz bağlanabilecek bölgelerin etkileşimine olanak tanımaması olduğu düşünülmektedir.

Şekil 4.14'te EPDM-A ve EPDM-A'ya yağ ilavesi ile hazırlanan karışımların sıcaklık tarama tanδ verileri verilmiştir. Sonuçlardan yola çıkılarak yağ ilavesi ile dinamik özelliklerde düşüş olduğu bulgusu tekrarlanmaktadır. Ayrıca 5 phr'den fazla yağ içeren formülasyonlarda sıcaklık arttıkça tanδ değerlerinde artışın gözlemlendiği bölgeler söz konusudur. Bu bulgu diğer test sonuçları ile birlikte yorumlandığında 5 phr'dan fazla yağ ilavesinin birçok özellikte olumsuz etkiye neden olduğu söylenebilir.



Şekil 4.13. DMA sıcaklık tarama E' değerlerine yağ ilavesinin etkisi

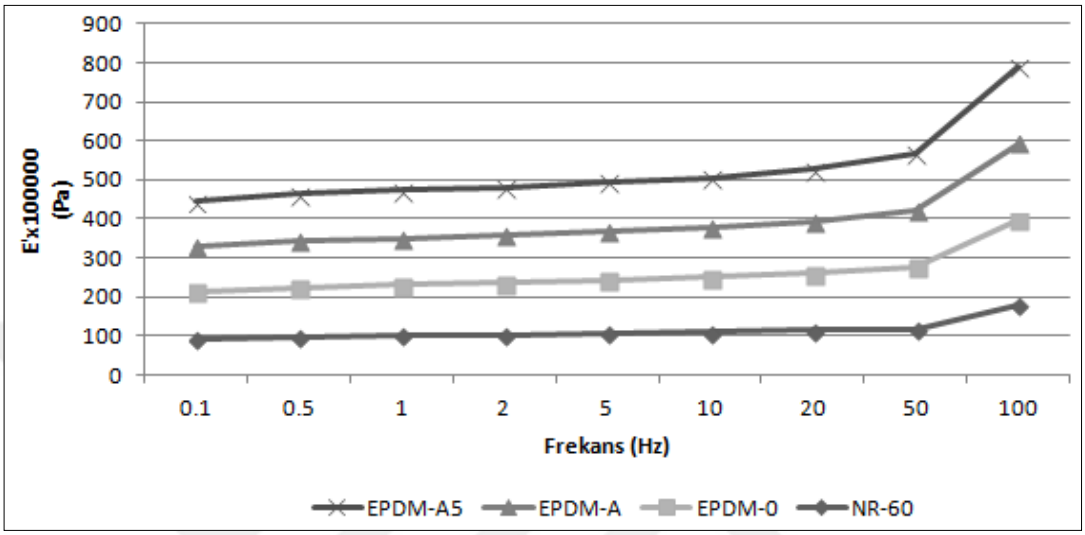


Şekil 4.14. DMA sıcaklık tarama tanδ değerlerine yağ ilavesinin etkisi

4.2.5.2. DMA frekans tarama sonuçlarının değerlendirilmesi

Malzemenin değişen frekanslara cevabının incelendiği frekans taraması testinde, dinamik uygulamalarda malzemelerin karşılaşacağı ortalama sıcaklık olarak kabul edilen 60°C esas alınmıştır. Frekans tarama sonuçları değerlendirilirken özellikle dikkat edilen bölge 1 Hz (hafif dinamik uygulamalar) ve 10 Hz (lastiğin dönmesi gibi ağır dinamik uygulamalar) aralığıdır.

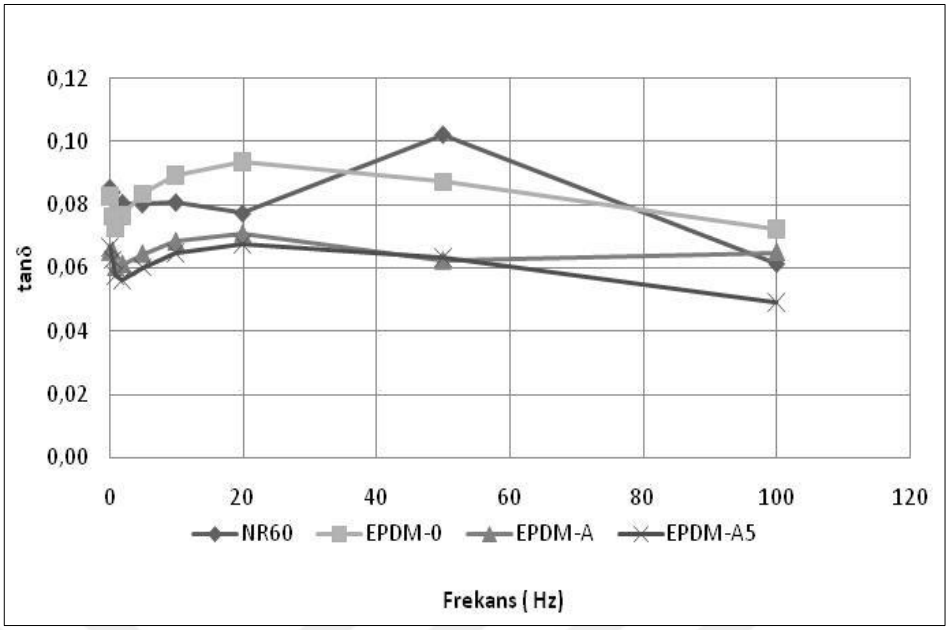
Şekil 4.15'ten referans ve alternatif formülasyona uygulanan frekans tarama sonuçları incelendiğinde NR-60 formülasyonun 60°C'de tüm frekans değerlerinde en düşük elastik modülü verdiği görülmektedir. EPDM-A ve EPDM-A5 formülasyonları tüm frekans değerleri için eşdeğer modül değerleri sergilemişlerdir.



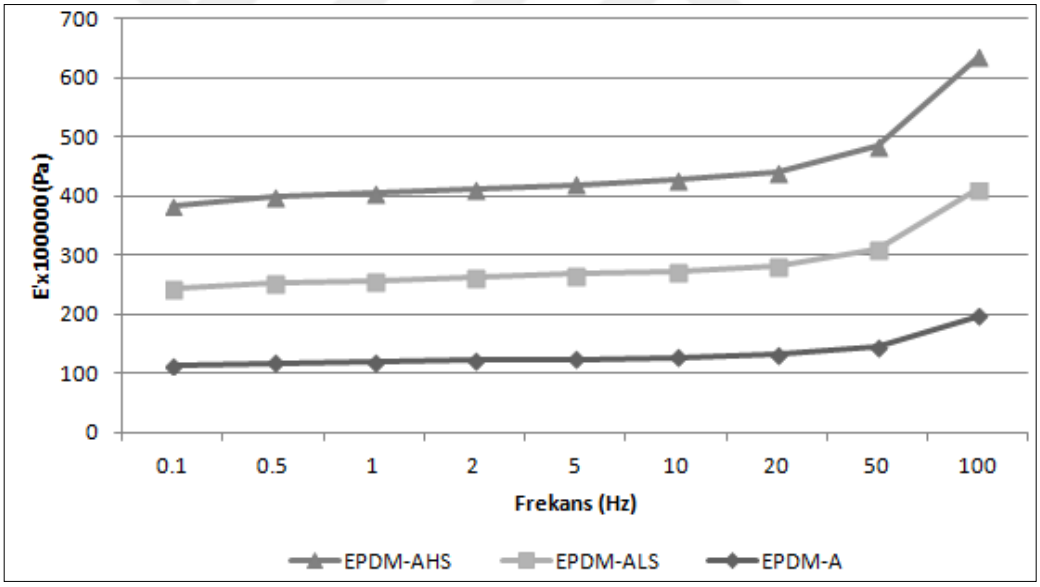
Şekil 4.15. DMA frekans tarama E' değerlerinin referans reçeteler için karşılaştırma

Şekil 4.16'da verilen tanδ değerleri incelendiğinde alternatif formülasyonların (EPDM-A, EPDM-A5) yüksek ve düşük frekanslardaki tanδ değerlerinin oldukça yakın olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca her iki formülasyonunda hem yüksek hem de düşük frekanslardaki tanδ değerleri NR-60 referansından düşüktür. Bu bulgu, alternatif EPDM'in dinamik uygulamalarda kullanılabilirliği açısından önemlidir. Bu test ile elde edilen diğer önemli bulgu ise yüksek frekanslarda EPDM-A5 formülasyonunun, EPDM-A'ya kıyasla daha iyi dinamik özellikler sergilediğidir. Bunun sebebinin, EPDM-A reçetesine 5 phr yağ ilavesinin karışım içerisinde dolgu dağılımını iyileştirmesi olduğu düşünülmektedir.

Şekil 4.17'de ise yüksek ve düşük kükürtlü formülasyonların E' sonuçları alternatif reçete ile kıyaslanmıştır. Çapraz bağ yoğunluğunun artması ile modülde artış olması beklenen bir sonuçtur [9]. EPDM-AHS değerlerinin diğer formülasyonlara kıyasla daha yüksek depo modülü sergilemesi, yüksek çapraz bağ yoğunluğuna bağlanabilir.

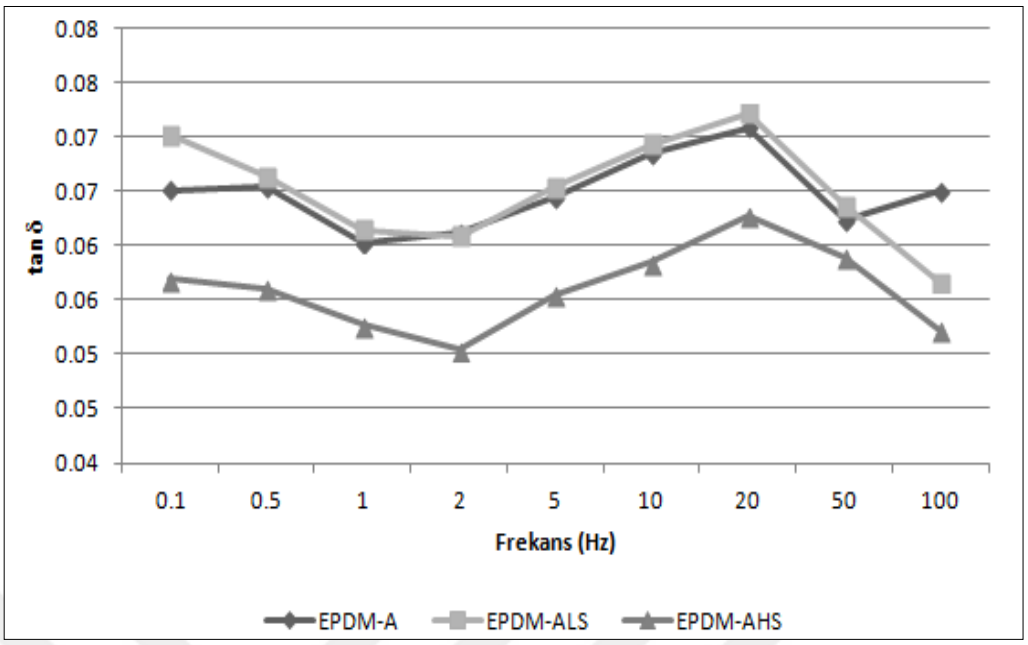


Şekil 4.16. DMA frekans tarama tanδ değerlerinin referans reçeteler için karşılaştırılması



Şekil 4.17. DMA frekans tarama E' değerlerine kükürt oranının etkisi

Ayrıca EPDM-AHS formülasyonu tanδ değerleri diğer iki formülasyona kıyasla (EPDM-A ve EPDM-ALS) daha düşüktür. Sonuçlar Şekil 4.18'de gösterilmiştir. Burada etkin olan faktörün EPDM-AHS formülasyonuna kükürt ilavesi ile hem daha yüksek çapraz yoğunluğu ile yüksek depo modülü elde edilmesini, hem de pişirici sistemin konvansiyonel bir yapıya dönüşmesiyle uzayan çapraz bağ uzunluklarının malzemenin kayıp modülünü düşürerek, tanδ değerlerindeki düşmeyi hızlandırdığı söylenebilir.



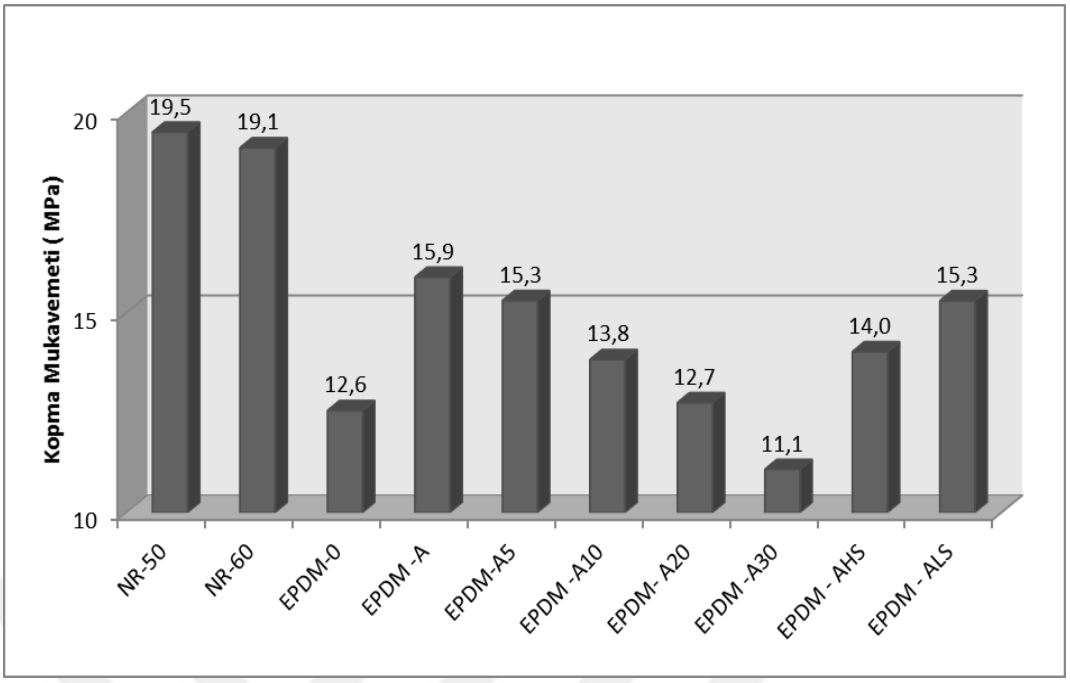
Şekil 4.18. DMA frekans tarama tanδ değerlerine kükürt oranının etkisi

4.3. Fizikomekanik Özelliklerin Değerlendirilmesi

4.3.1. Çekme testi sonuçlarının değerlendirilmesi

Çalışmada her nekadar dinamik özelliklerin arttırılması hedef alınsada aynı zamanda mekanik özelliklerden kayıp olmaması hedeflenmektedir. Geleneksel EPDM türlerinin mekanik özellikleri NR ile kıyaslanamayacak kadar zayıftır; ancak aşağıdaki sonuçlardan görüleceği üzere alternatif EPDM ile hazırlanan EPDM-A reçetesinde NR referanslarına kıyasla sadece %16'lık bir kayıp söz konusudur. Şekil 4.19'da verilen kopma dayanımı değişimi incelendiğinde, EPDM-A esaslı vulkanizatın kopma dayanımının ticari EPDM'inkinden 3,3 MPa yüksek olduğu görülmektedir.

Yağ ilavesi ile alternatif EPDM karışımlarının kopma dayanımı değerlerinde, beklendiği şekilde azalma olmuştur. Çapraz bağ yoğunluğundaki artış, vulkanizatın modül değerlerini arttırır; bununla birlikte kopma dayanımı her zaman modülün arttığı oranda artmayabilir. Burada da EPDM-AHS formülasyonunda kopma dayanımı değeri, EPDM-A formülasyonununkine kıyasla 2 MPa kadar daha düşüktür. Çekme testi sonuçları toplu olarak Tablo 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.19. Kopma dayanımı sonuçları

Kopmada uzama değerleri kıyaslandığında, tüm EPDM vulkanizatlarının, beklendiği gibi NR'a göre daha düşük uzama değerleri sergilediği görülmektedir. Bununla birlikte, EPDM-A karışımlarının kopmada uzama değerleri mevcut ticari alternatifine göre önemli derecede artmıştır. Yüksek kükürt oranlarında çalışıldığında ise (EPDM-AHS), artan modül değerleri dolayısıyla ticari EPDM esaslı karışımdan dahi daha düşük kopmada uzama değerleri elde edilmiştir.

Gerilme modülü değerleri, EPDM esaslı karışımların tamamında, özellikle artan uzamalarda ciddi bir artış göstermektedir. EPDM-A karışımında düşük uzamalarda (%50), ticari alternatifine göre benzer modül özellikleri görülmesine rağmen, yüksek molekül ağırlığı etkisiyle, artan uzama değerlerinde daha yüksek modül gözlenmiştir.

Bununla birlikte, 10 phr ve üzeri yağ içeren EPDM-A karışımlarında, hem düşük, hem de yüksek uzamalardaki modül değerleri belirgin şekilde azalmaktadır. Yüksek uzamalarda, gerilen zincirlerin hareket kabiliyetinin yağ varlığında artması, malzemenin modül düşüşünün düşük uzamalardaki modül düşüşüne kıyasla daha belirgin olmasına neden olmuştur.

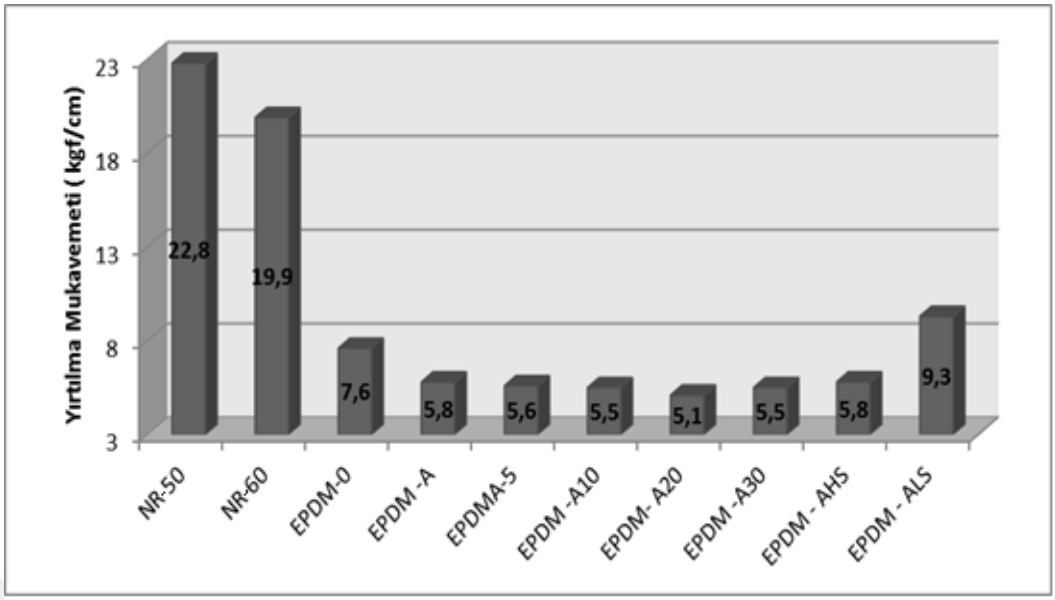
Tablo 4.5. Çekme testi sonuçları

	NR-50	NR-60	EPDM-0	EPDM -A	EPDM-A5	EPDM -A10	EPDM- A20	EPDM -A30	EPDM - AHS	EPDM - ALS
Kopma dayanımı (MPa)	19,5	19,1	12,6	15,9	15,0	13,8	12,7	11,1	14,0	15,3
Kopmada uzama (%)	610	551	406	469	408	459	477	465	313	471
%50 Gerilme modülü (MPa)	0,9	1,5	1,7	1,5	1,7	1,4	1,2	1,1	2,0	1,6
%100 Gerilme modülü (MPa)	1,6	2,4	3,2	2,8	3,5	2,7	2,2	1,9	4,2	2,9
%200 Gerilme modülü (MPa)	3,7	5,2	6,4	6,5	7,5	5,9	5,0	4,4	9,0	6,2
%300 Gerilme modülü (MPa)	6,7	9,1	9,1	10,3	11,0	8,8	7,2	6,5	13,5	8,9
Young modülü (MPa)	3,22	5,05	5,08	4,54	5,45	4,14	3,52	3,12	5,78	5,08

4.3.2. Yırtılma dayanımı sonuçlarının değerlendirilmesi

Yırtılma testi sonuçları Şekil 4.20'de verilmiştir. NR reçetelerine ait yırtılma dayanımı değerleri, EPDM reçetelerine kıyasla daha yüksektir. NR reçeteleri ile kıyaslandığında, EPDM içeren reçetelerde ortalama %74'lük bir azalma söz konusudur. Bu, EPDM esaslı formülasyonlar için beklenen bir sonuçtur. Ticari EPDM ile kıyaslandığında alternatif EPDM daha düşük yırtılma mukavemeti sergilemiştir. Az kükürt içeren alternatif formülasyonda %37'lik bir artış sağlanabilmiştir.

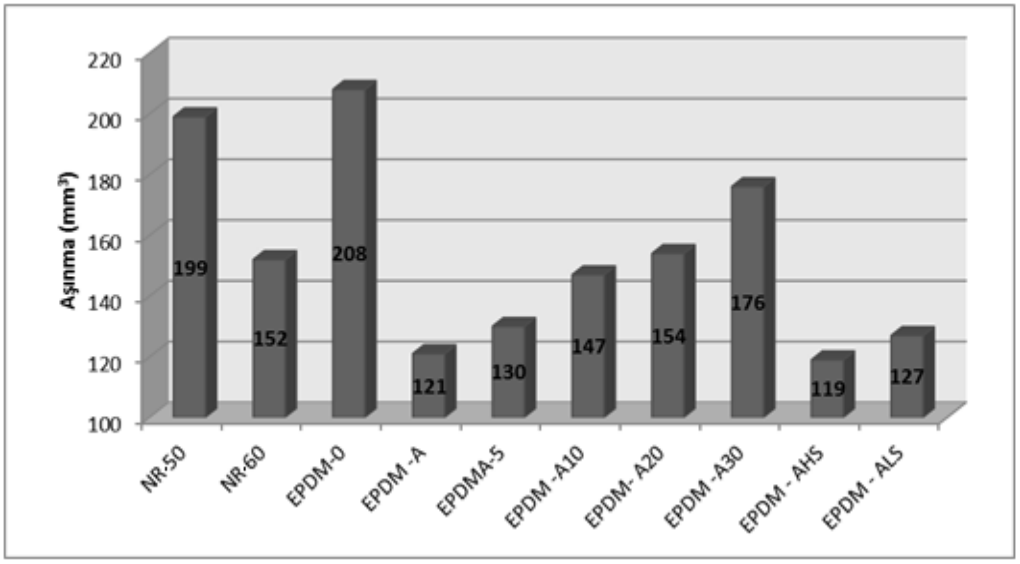
Kullanılan formülasyonlarda yırtılma mukavemeti için herhangi bir hedef belirlenmediği için, yırtılma mukavemetini arttırma amaçlı bir dolgu yada proses yardımcısı kullanılmamıştır. Bunların varlığı ile yırtılma dayanımını geliştirmek mümkün olabilir.



Şekil 4.20. Yırtılma mukavemeti sonuçları

4.3.3. Aşınma testi sonuçları

Tüm formülasyonlara ait aşınma testi sonuçları Şekil 4.21'de verilmiştir.



Şekil 4.21. Aşınma kayıpları

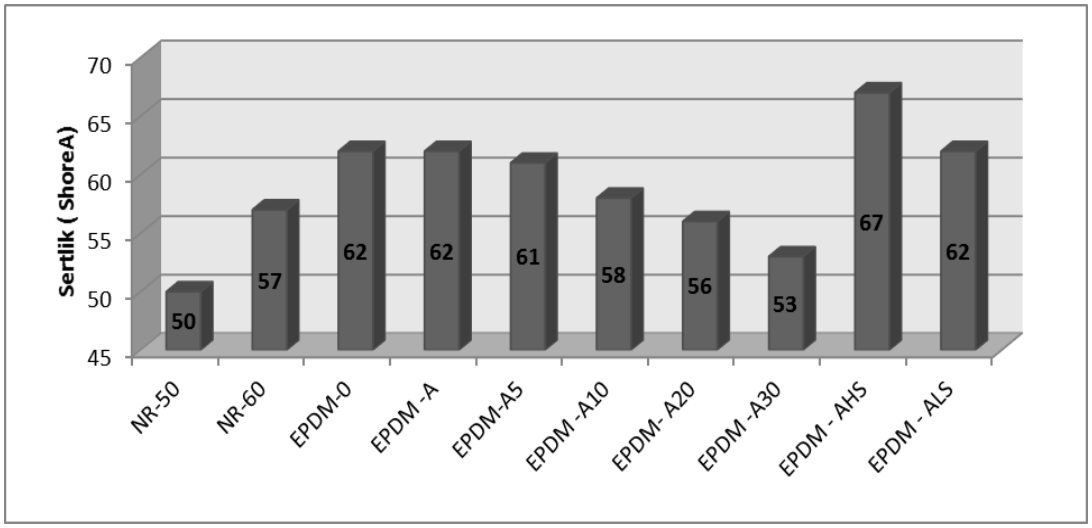
Referans NR reçeteleri ticari EPDM'e oranla daha düşük aşınma değerleri verirken, alternatif EPDM reçetesi referans reçetelerden çok üstün aşınma dayanımı sergilemiştir. EPDM-0 reçetesi ile EPDM-A reçetesi kıyaslandığında %41'lik bir iyileşme gözlemlenmiştir. Aşınma test sonuçlarını etkileyecek 3 farklı parametreden bahsedilebilir. Bunlar; sertlik, Payne etkisi (dolgu dağılımı) ve kauçuğun yapısı olarak

sıralanabilir. EPDM-0, EPDM-A ve NR-60 formülasyonlarının yakın sertlik değerlerinde olduğu bilinmektedir. Bu formülasyonlara ait Payne etkileri Şekil 4.6'da verilmiştir. Payne testi verilerinden yola çıkarak EPDM formülasyonlarının NR-60'a kıyasla aglomerasyona daha eğilimli olduğu söylenebilir. Ayrıca kimyasal yapı etkisi düşünüldüğünde NR-60 formülasyonu içerisinde bulunan BR'nin aşınmaya pozitif bir etki yaratacağı da bilinmektedir [4]. Bütün bu bilgiler ışığında EPDM-0 formülasyonu ile NR-60 formülasyonu arasında gözlemlenen aşınma dayanımı farkı açıklanabilmektedir. Hem 5 Shore A'lık sertlik farkı hem de Payne değerlerindeki farklılığa rağmen EPDM-A reçetesinin NR-60 referansına kıyasla daha düşük aşınma değerleri vermesi de, bu kauçuğun yapısal olarak aşınma dayanımın yüksek olmasına bağlanabilir.

Alternatif reçeteye yağ ilavesi ile aşınma değerlerinde sistematik bir artış olmuştur. Bu artış, yağ gibi viskoz maddelerin aşınma eğilimlerinin, çapraz bağlı kauçuk gibi elastik maddelere oranla daha yüksek olması ile açıklanabilir. Çapraz bağ yoğunluğu artışının ufak bir iyileşme yarattığını da söylemek mümkündür.

4.3.4. Sertlik değerlerinin incelenmesi

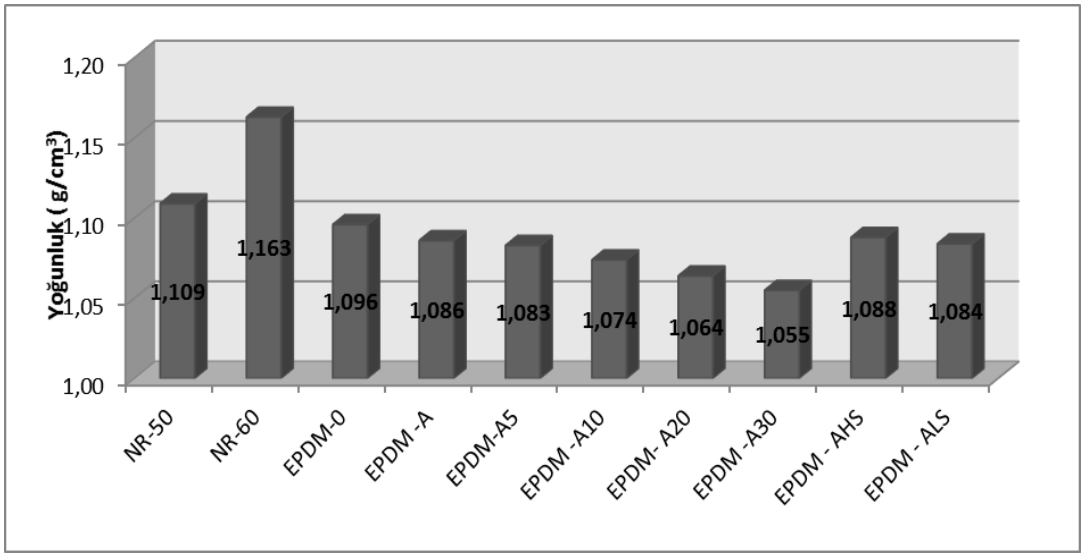
Çalışmada formülasyonlar planlanırken NR-60, EPDM-0 ve EPDM-A reçetelerinin benzer sertlik değerlerine sahip olmaları hedeflenmiştir. EPDM-A formülasyonuna yağ ilavesinin temel sebeplerinden biri budur. Hazırlanan hamurların vulkanizasyon sonrası sertlik değerleri Şekil 4.22'de verilmiştir. Yağ ilavesi ile beklendiği şekilde sertlik değerleri düzenli olarak düşmüştür. Yüksek kükürt içeren reçetede çapraz bağ yoğunluğunun artması ile birlikte elde edilen yüksek modül değerleri, sertliğin de yükselmesi ile sonuçlanmıştır. EPDM-AHS formülasyonunun sertliği, EPDM-A'nınkinden 5 Shore A yüksektir. Düşük kükürt kullanımında ise sertlikte bir değişim gözlenememiştir.



Şekil 4.22. Sertlik sonuçları

4.3.5. Yoğunluk değerlerinin incelenmesi

Çalışmada üretilen formülasyonların yoğunlukları Şekil 4.23'te toplu olarak verilmiştir. Hazırlanan karışımların yoğunluğu 1,05 - 1,16 g/cm^3 aralığında değişmektedir. Yağ ilavesi ile alternatif karışımların yoğunluk değerlerinde sistematik bir azalma gözlemlenmiştir. Ayrıca alternatif reçetenin referanslara kıyasla daha düşük yoğunluk değeri sergilemesi karışım maliyeti açısından fayda sağlayabilir.



Şekil 4.23. Vulkanizat yoğunlukları

4.4. Yaşlanma Özelliklerinin Değerlendirilmesi

NR, yıllardır dinamik uygulamalarda kullanılan alternatifsiz bir kauçuk tipi olmasına karşın ısıl dayanımı ve yaşlanma özellikleri sınırlıdır. Yüksek sıcaklıkta dinamik uygulamalarda kullanılabilirliği endüstri ve akademinin önemli bir araştırma konusudur.

Bu çalışmada, alternatif EPDM ile iyi dinamik özellikler yakalanması ile birlilikte, geliştirilen formülasyonların yaşlanma dayanımının da NR'dan üstün olduğunun vurgulanması önemlidir.

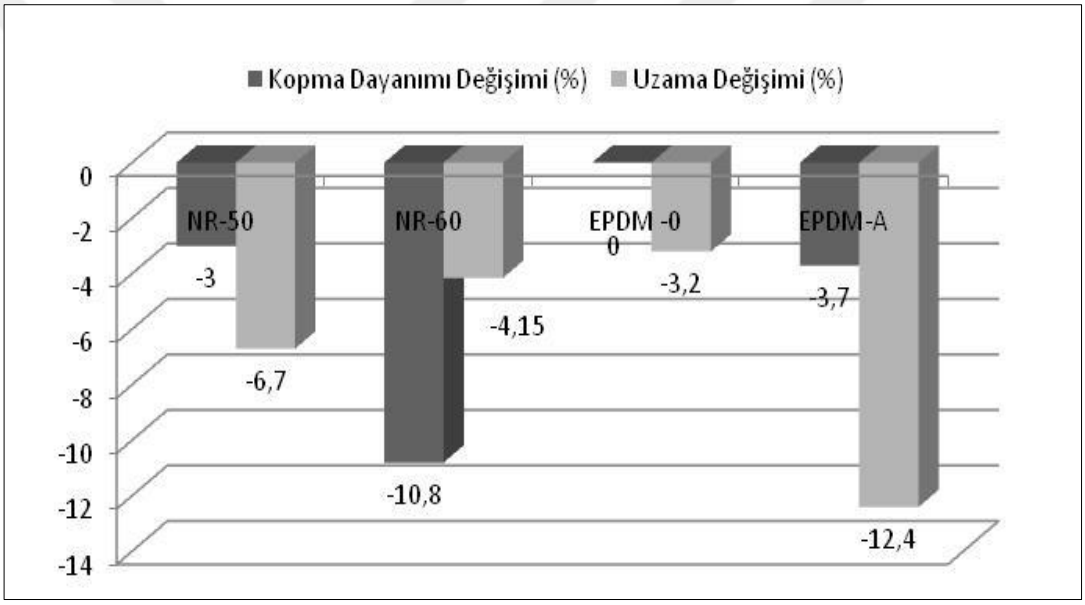
4.4.1. Havada yaşlandırma sonrası özellikler

Yaşlandırma koşulları seçilirken, NR'nin çalışma sıcaklığı dikkate alınmıştır. Bu sebeple hem 70°C'de 70 saat, hem de 100°C'de 72 saat etüvde yaşlanmaya maruz bırakılan vulkanizatların yaşlandırma sonrası fiziksel ve mekanik özellikleri ölçülmüş, yaşlanma öncesi ile değişimler değerlendirilmiştir. Tablo 4.6'da 70°C'de yaşlandırma sonrası özelliklerdeki % değişim, Tablo 4.7'de ise 100°C'de yaşlandırma sonrası özelliklerdeki % değişimler verilmiştir.

Tablo 4.6. 70°C – 70 h havada yaşlanma sonrası özelliklerde % değişim

	NR-50	**NR-60**	**EPDM-0**	**EPDM -A**	**EPDM-A5**	**EPDM -A10**	**EPDM- A20**	**EPDM -A30**	**EPDM - AHS**	**EPDM - ALS**
Sertlik(ShoreA)	5	2	1	0	1	1	1	1	1	0
Kopma dayanımı (%)	-3,0	-10,8	0,0	-3,7	-7,2	0,0	1,5	5,6	0,0	-1,9
Kopmada uzama (%)	-6,7	-4,15	-3,2	-12,4	-2,2	0,9	0,0	1,3	-4,5	-1,9
%50 Gerilme modülü (%)	4,4	5,1	3	4,7	3,7	-4,9	-1,7	-0,9	3,4	-1,2
%100 Gerilme modülü (%)	7,5	7,2	5,2	8,5	5,3	-4,4	0	1	6,5	1,7
%200 Gerilme modülü (%)	13,3	11,6	5,1	9,9	4	-0,8	3	3,8	5	2,9
%300 Gerilme modülü (%)	12	13,7	3,1	8,2	1,1	-3,1	3,7	4,4	4,1	1,7
Young modülü (%)	-7,1	-6	-1,8	10,8	-1,4	-1,4	-3,1	-2,6	-1,2	-0,2

70°C'de yapılan yaşlandırma sonuçları incelendiğinde, farklı oranlarda dolgu içeren NR reçetelerinde yaşlanma etkisinin farklı olduğu görülmektedir. Yüksek oranda dolgu içeren NR-60 reçetesinde, kopmada uzama ve sertlik değişimi daha az iken, kopma dayanımı, yaşlanma ile daha fazla kötüleşmiştir. Ticari EPDM ile hazırlanan vulkanizat (EPDM-0), beklendiği gibi ısıl yaşlanmadan neredeyse hiç etkilenmemiş, Bununla birlikte, EPDM-A formülasyonunun modülünün yaşlanma sonrası arttığı görülmektedir. Yağ içeren EPDM-A karışımlarında ise yaşlanma ile modül artışı daha azdır. Düşük miktarda kükürt ile hazırlanan EPDM-A formülasyonunun ısıl dayanımı, yüksek kükürt içeren muadiline göre daha yüksektir. Şekil 4.24'de temel reçetelerin bazı özelliklerinde yaşlanma sonrası değişimler verilmiştir.



Şekil 4.24. 70°C'de 70h yaşlandırma sonrası referans reçetelerinin kopma dayanımı ve kopma uzamalarındaki % değişim

Tablo 4.7. 100°C 'de 72 h havada yaşlanma sonrası özelliklerde % değişim

	NR-50	**NR-60**	**EPDM-0**	**EPDM -A**	**EPDM-A5**	**EPDM -A10**	**EPDM- A20**	**EPDM -A30**	**EPDM – AHS**	**EPDM - ALS**
Sertlik (ShoreA)	8	5	0	1	0	2	11	1	1	0
Kopma dayanımı(%)	-35,2	-31,8	-10,2	-13,0	-4,6	4,3	-9,2	6,2	-4,2	1,9

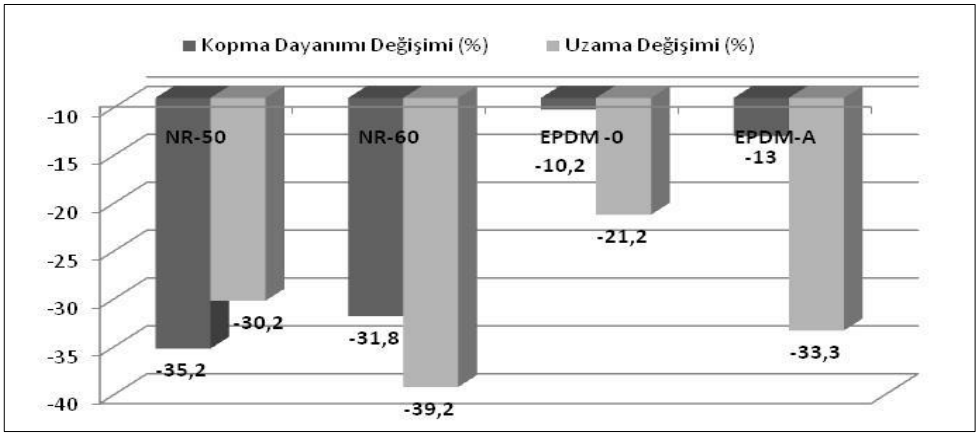
Tablo 4.8. (Devam) 100°C ‘de 72 h havada yaşlanma sonrası özelliklerde % değişim

Kopmada uzama (%)	-30,2	-39,2	-21,2	-33,3	-23,3	-14,4	-23,7	-11,6	-20,1	-6,6
%50 Gerilme modülü (%)	21,1	13,6	14,2	39,9	16,8	22,5	30	29,2	23,0	2,5
%100 Gerilme modülü (%)	31,9	32,8	24,3	59,9	32,1	32,5	42,3	40,4	36	13,1
%200 Gerilme modülü (%)	36,4	40,5	18,0	40,8	30,4	28,6	33,0	32,4	26,2	14,3
%300 Gerilme modülü (%)	25,4	28,0	15,4	29,3	31,6	26,2	30,7	24	-100	13,9
Young modülü (%)	6,8	5,5	11,4	31,1	10,0	34,3	34,4	34,9	17,3	8,1

100°C ‘de gerçekleştirilen yaşlandırma testi sonuçları incelendiğinde iki NR referansı da yakın özellikler sergilemişlerdir. Şekil 4.25’den de ticari EPDM ile alternatif EPDM kıyaslandığında değişimler arasındaki farkların %3’e kadar indiği gözlemlenmiştir. 70°C’de olduğu gibi yağ ilavesi olan alternatif karışımlarda EPDM-A’ya kıyasla daha iyi yaşlanma özellikleri elde edilmiştir. Ancak yağ oranı ile orantılı sistematik bir değişim gözlenememiştir.

Düşük kükürt kullanımı ile özellikle uzama değişimlerinde minimum sonuçlar alınmıştır. Burada, reçete tasarımında dinamik yorulma ve ısıl dayanım özellikleri birlikte değerlendirilerek doğru kükürt oranının seçilmesi gerektiği bir kez daha vurgulanmaktadır.

Isıl yaşlandırma testi sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, alternatif EPDM ile hazırlanan karışımların, 70 °C’de NR karışımlarına göre avantajlı, 100 °C’de ise oldukça üstün ısıl dayanım özellikleri sergilediği söylenebilir.



Şekil 4.25. 100°C'de 72h yaşlandırma sonrası referans reçetelerinin kopma dayanımı ve kopma uzamalarındaki % değişim

4.4.2. Kalıcı deformasyon test sonuçları

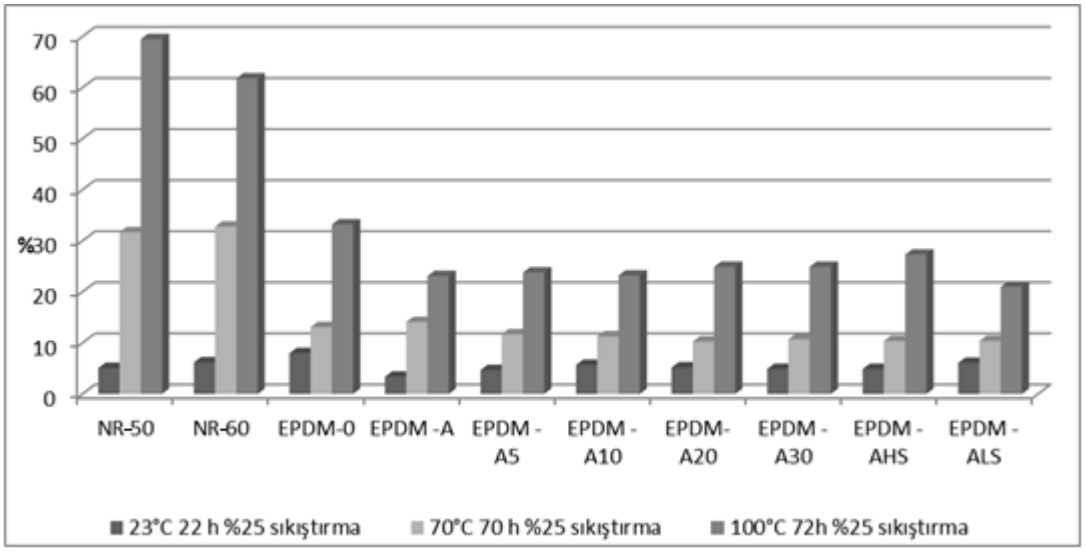
Kalıcı deformasyon özellikleri de bir karışımın çalışma sıcaklığı aralığı hakkında önemli bilgiler verir. Bu test için seçilen sıcaklık ve test süreleri, havada yaşlandırma testlerinde olduğu gibi NR referanslarının çalışma sıcaklık limitleri göz önünde bulundurularak seçilmiştir. Öncelikle oda sıcaklığında (23°C) tüm formülasyonlar kalıcı deformasyon özellikleri açısından karşılaştırılmıştır. Sonrasında kademeli olarak artan sıcaklıklarda (70°C ve 100°C) testler tekrarlanmıştır. Test sonuçları Tablo 4.8'de toplu halde verilmiştir. Sonuçlar, Şekil 4.26'da verilmiştir.

Tablo 4.9. %25 baskıda gerçekleştirilen kalıcı deformasyon testi sonuçları

	NR 50	NR 60	EPDM-0	EPDM -A	EPDM -A5	EPDM -A10	EPDM- A20	EPDM -A30	EPDM - AHS	EPDM - ALS
23°C 22 h (%)	5,1	6,2	8	3,4	4,7	5,7	5,2	4,9	4,9	6,1
70°C 70 h (%)	31,7	32,8	13,1	14,1	11,7	11,3	10,3	10,7	10,4	10,4
100°C 72h (%)	69,5	61,8	33,2	23,1	23,8	23,2	24,9	24,9	27,3	21

Oda sıcaklığında gerçekleştirilen kalıcı deformasyon testi sonuçları ticari EPDM ile hazırlanan karışım dışında birbirine oldukça yakındır. Bununla birlikte, test sıcaklığı arttıkça, tüm EPDM karışımlarının kalıcı deformasyonları, NR'ye göre ciddi şekilde düşüktür. Örnek vermek gerekirse NR-60 referansı ve EPDM-A referansı incelendiğinde, 23°C'de gerçekleştirilen testte NR karışımı EPDM-A'ya göre %88 daha fazla deforme olurken, 100 °C'de %168 daha fazla deforme olmaktadır. 23°C'de

EPDM-A karışımı, EPDM-0 karışımına göre %134, NR-60 karışımına göre %45 daha az deforme olmuştur. Bu oranlar 100 °C için sırasıyla %45 ve %167'dir. 100 °C'ye çıkıldığında, alternatif EPDM formülasyonlarının ısıl dayanım ve yüksek elastiklik özellikleri birlikte davranarak, ticari EPDM'den daha düşük kalıcı deformasyonla öne çıkmaktadır. EPDM-A karışımlarının yağ içeriği arttıkça kalıcı deformasyon bir miktar artmıştır.

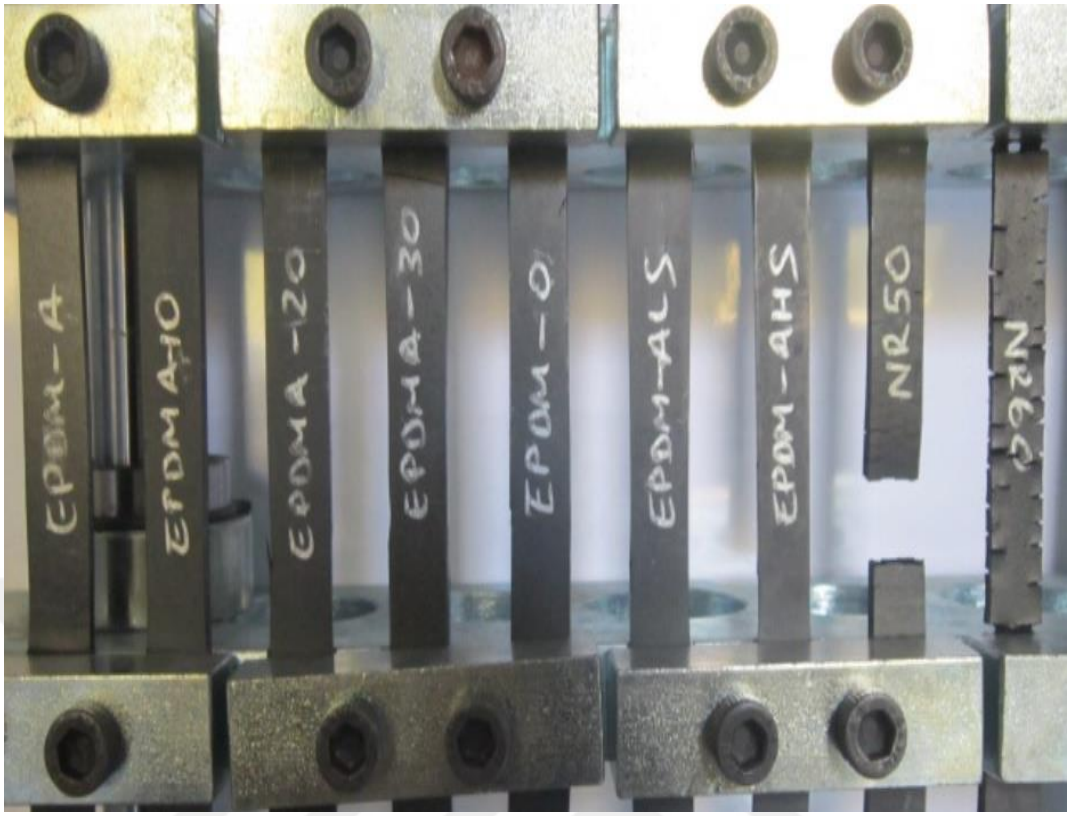


Şekil 4.26. Farklı süre ve sıcaklıklardaki kalıcı deformasyon test sonuçları

Kükürt oranının kalıcı deformasyon üzerindeki etkisi değerlendirildiğinde (EPDM-A ile EPDM-AHS ve EPDM-ALS kıyaslandığında), yüksek oranda kükürt varlığında, yüksek sıcaklıklardaki kalıcı deformasyonun arttığı, aynı koşullarda düşük kükürt içeren karışımlarda ise deformasyonun ciddi oranda azaldığı gözlenmektedir. Bu durum, vulkanizat içerisindeki kükürt bağlarının uzunluğunun, bir başka deyişle S-S bağlarının C-S bağı miktarına oranının artması ve yüksek sıcaklıklarda çapraz bağlardaki parçalanmanın (elastik özelliklerdeki kayıp) daha baskın olmasına bağlanabilir.

4.4.3. Ozon dayanımı sonuçlarının incelenmesi

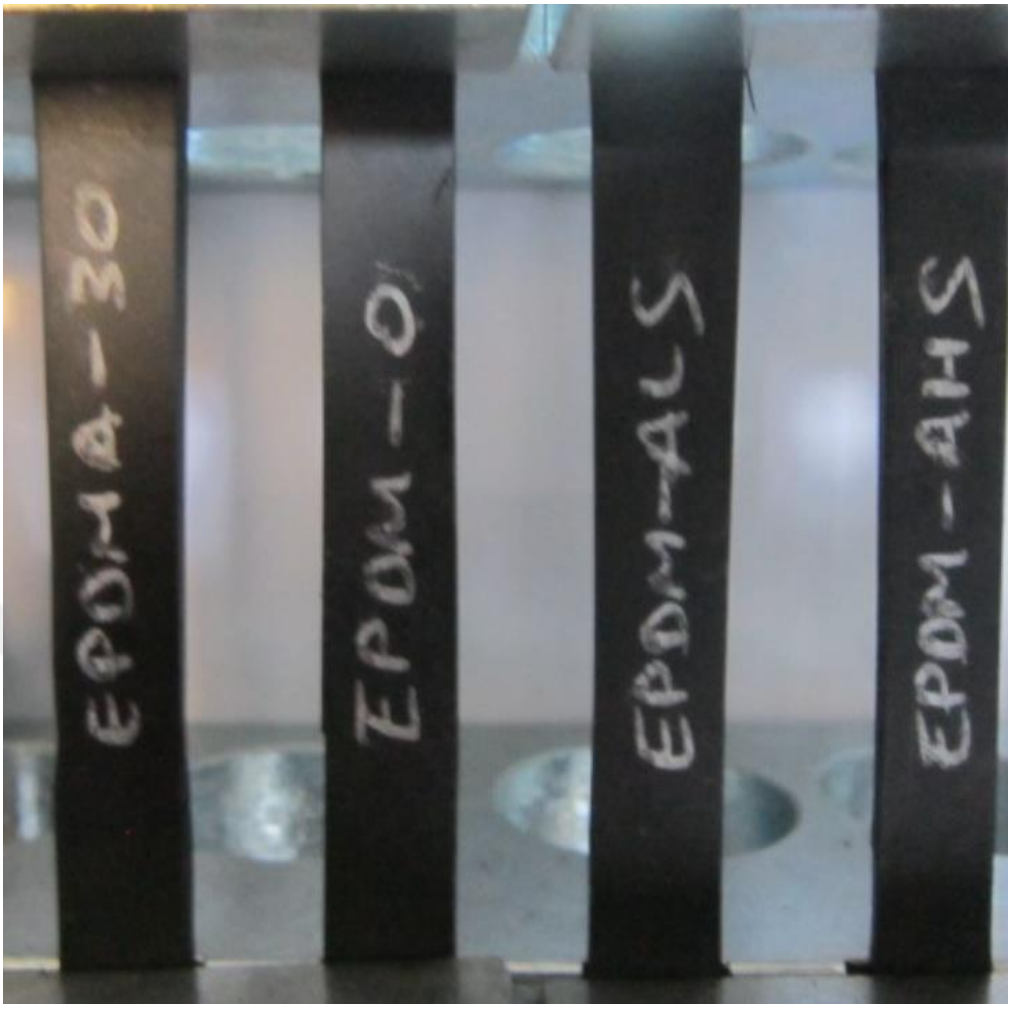
Şekil 4.27, 4.28 ve 4.29'da görüleceği üzere iki NR referansı da ozon testini başarılı tamamlayamamıştır. EPDM-0 ve tüm alternatif EPDM reçetelerinde ise çatlak oluşumu gözlemlenmemiştir. NR-50 formülasyonunda testi tamamlayamadan kopma gerçekleşmiştir. NR-60 formülasyonunda ise derin çatlak oluşumu göze çarpmaktadır.



Şekil 4.27. Ozon dayanımı sonuçları



Şekil 4.28. Ozon dayanımı sonuçları (Doğal kauçuk)



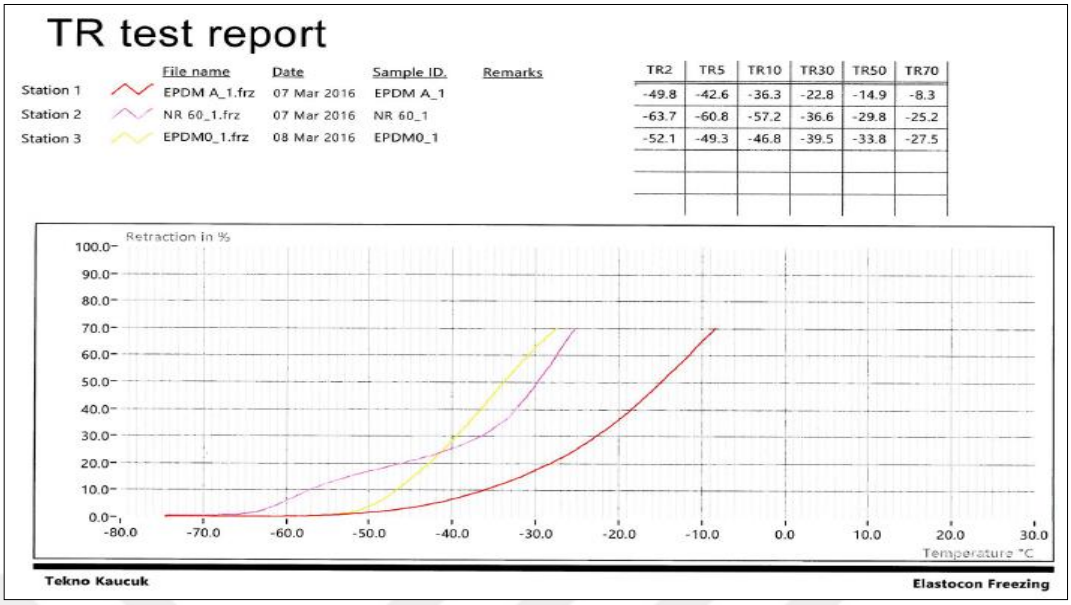
Şekil 4.29. Ozon dayanımı sonuçları (EPDM)

4.5. Termal Özelliklerin Değerlendirilmesi

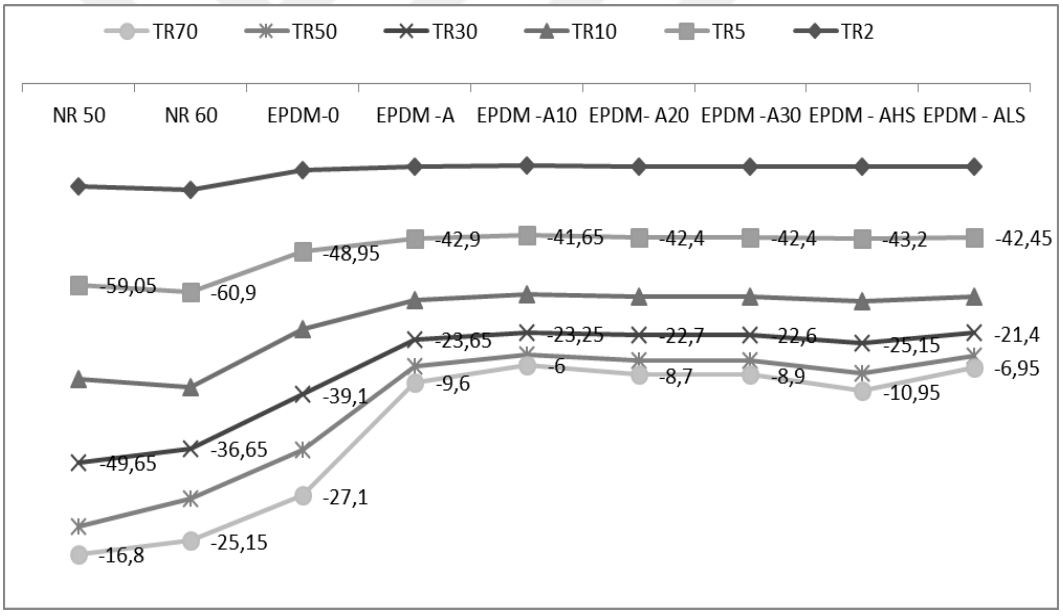
4.5.1. Sıcaklık – geri gelme karakteristiklerinin değerlendirilmesi

Sıcaklık ve geri gelme karakteristiği incelendiğinde; tüm geri gelme oranlarında alternatif EPDM kullanılarak üretilen reçetelerde neredeyse aynı sıcaklık değerleri ölçülmüştür. Örnek bir orijinal TR test çıktısı Şekil 4.30'da, tüm sonuçlar toplu olarak Şekil 4.31'de verilmiştir.

Buradan yola çıkarak parafinik yağın ve çapraz bağ oranının düşük sıcaklık karakteristiği üzerinde bir etkisi olmadığı söylenebilir. Ancak kauçuk tipi değiştiğinde düşük sıcaklık karakteristiği de değişmektedir.



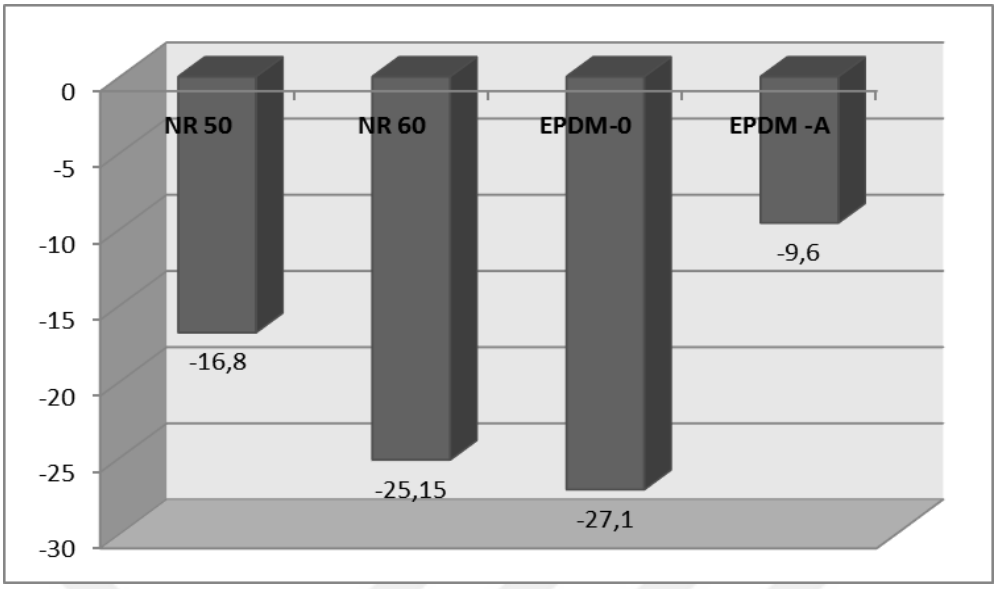
Şekil 4.30. Referans reçetelerin TR sonuçları (ham data)



Şekil 4.31. TR Test Sonuçları

Şekil 4.32'de %70 geri gelmenin sağlandığı sıcaklık değerleri referans reçeteleri karşılaştırma amaçlı verilmiştir.

İki NR referansı kıyaslandığında düşük sıcaklık karakteristiği olarak NR-60 referansının daha düşük sıcaklıklarda orijinal boyuna geri geldiği görülmektedir. EPDM-0 referansı ise düşük geri gelme oranlarıyla NR referanslarından geride kalırken, yüksek geri gelme oranlarına tüm formülasyonlardan daha düşük sıcaklıkta ulaşmıştır.



Şekil 4.32. Referans reçeteler için %70 geri gelmenin sağlandığı sıcaklıklar

İki NR referansı kıyaslandığında düşük sıcaklık karakteristiği olarak NR-60 referansının daha düşük sıcaklıklarda orijinal boyuna geri geldiği görülmektedir. EPDM-0 referansı ise düşük geri gelme oranlarıyla NR referanslarından geride kalırken, yüksek geri gelme oranlarına tüm formülasyonlardan daha düşük sıcaklıkta ulaşmıştır. Yani malzeme hareketine NR'a kıyasla geç başlasada orijinal haline daha hızlı geri dönmektedir. EPDM-A formülasyonu, tüm referans reçetelere göre daha geç geri gelme sergilemiştir. Örnek vermek gerekir ise; EPDM-0 referansı şeklinin %70'ine geri geldiğinde EPDM-A formülasyonu yaklaşık %15 toparlanabilmiştir. Bu özellik, farklı formülasyon ve proses yağları kullanımı ile geliştirilebilir bir özelliktir. Belirli bir düşük sıcaklık özelliği hedef alınmadığı için bu konuda bir çalışma yürütülmemiştir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmanın amacı, yüksek molekül ağırlıklı ve dar molekül ağırlığı dağılımına sahip bir EPDM türü ile hazırlanan karışımların dinamik uygulamalarda geleneksel olarak kullanılan doğal kauçuk ve ticari EPDM formülasyonları ile kıyaslanmasıdır. Bu kıyaslama yapılırken dinamik özellikler başta olmak üzere fiziko-mekanik özellikler ve yaşlanma davranışları da incelenmiştir.

Bu amaçla, referans doğal kauçuk karışımları farklı EPDM türlerinden hazırlanan karışımlar, alternatif EPDM'in farklı oranlarda parafinik yağ içerdiği karışımlar ve yine alternatif EPDM'in farklı kükürt oranlarında hazırlandığı karışımlar birlikte değerlendirilmiştir. Tüm karışımlar, reolojik özellikleri, fiziko-mekanik özellikleri, dinamik ve dinamik-mekanik özellikleri, yaşlanma özellikleri ve ısıl özellikleri temel alınarak karakterize edilmiştir.

Dinamik özellikleri incelemek için RPA, DMA, geri sekme, ısı oluşum testi gibi karakterizasyon testleri yapılmıştır. RPA ve DMA testlerinin sonuçlarından, alternatif EPDM formülasyonunu, NR ve EPDM referanslarına kıyasla daha düşük tan δ değerleri sergilediği görülmüştür. Bu durum, farklı sıcaklık ve frekans koşullarında gerçekleştirilen dinamik testlerle de ortaya konmuştur. Alternatif EPDM formülasyonuna 5 phr'den fazla yağ ilavesi yapıldığında dinamik özelliklerde düşüş gözlemlenmiştir. Kükürt oranı yüksek olan EPDM-AHS formülasyonunun düşük tanδ özelliği sergilemesi, çapraz bağ yoğunluğunun ve polisülfidik yapı artışının, dinamik özellikleri olumlu yönde etkilediğini göstermiştir.

Alternatif EPDM formülasyonunda, referans NR formülasyonuna kıyasla geri sekme değerlerinde %15, ısı oluşum değerlerinde ise %25 iyileşme gözlemlenmiştir. Kopma mukavemeti değerleri incelendiğinde alternatif EPDM formülasyonu, NR referansının %16 gerisinde kalmıştır. Ancak bu dezavantaj, 100°C'de yapılan ısıl yaşlandırma sonrası NR referansı %31,8 kayıp yaşarken EPDM'in sadece %13 kayıp yaşaması ile ortadan kalmıştır.

Kalıcı deformasyon testleri sonucunda, 23°C'de gerçekleştirilen testte NR-60 karışımı EPDM-A'ya göre %88 daha fazla deforme olurken, 100 °C'de bu oran %168'e çıkmıştır.

Ozon dayanımı testinde hiçbir EPDM formülasyonunda çatlak oluşumu gözlemlenmezken, NR formülasyonlarında derin çatlak oluşumu gözlemlenmiştir.

Alternatif EPDM formülasyonu, daha yüksek payne etkisine rağmen NR formülasyonuna kıyasla daha iyi aşınma dayanımı sergilemiştir. Bu iki formülasyonun benzer sertlik skalasında olmasından yola çıkarak, bu durumun alternatif kauçuğun kimyasal yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. Alternatif kauçuğa yağ ilavesi ile viskoz bileşen fraksiyonu artmış; böylelikle aşınma dayanımında kayıp gözlemlenmiştir.

Yırtılma dayanımı ve düşük sıcaklık özellikleri açısından alternatif EPDM formülasyonu diğer referanslara göre daha kötü performans sergilemiştir. Ancak çalışmada bu özelliklerin yüksek olması hedeflenmediği için, formülasyonlar hazırlanırken bu özelliklerde iyileşme gösterecek herhangi bir çözüm arayışında bulunulmamıştır.

Çalışmada incelenen ultra yüksek molekül ağırlıklı EPDM'in mükemmel ozon dayanımı, yüksek sıcaklıklarda bile düşük kalıcı deformasyon, düşük ısı oluşumu, düşük histeresis kaybı gibi özellikleri sebebi ile dinamik uygulamalarda NR'a çok iyi bir alternatif olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

[1] Spanos P., Beelen J., NR Replacement by Ultra High Molecular Weight EPDM in Dynamic Application, *186th Technical Meeting of the Rubber Division ACS*, Nashville, 14-16 October 2014.

[2] Spanos P., Beelen J., Gögelein C., Duin M., Aar N., Formulating Ultra High Molecular Weight EPDM to Match NR Fatigue and Dynamic Performance, *188th Technical Meeting of the Rubber Division ACS*, Clevelant, 12-15 October 2015.

[3] Sommer J., *Troubleshooting Rubber Problems*, 1. Edition, Hanser Publishers, Munich, 2013.

[4] Dick J., *How to Improve Rubber Compounds*, 2. Edition, Hanser Publishers, Munich, 2014.

[5] Hertz L., Theory & Practice Of Vulcanization, Elastomerics, http://www.sealseastern.com/pdf/vulcanization.pdf, (ZiyaretTarihi:13 Kasım 2016).

[6] Datta R., *Rubber Curing Systems*, 1. Edition, Rapra Technology Limited, Shawbury, 2002.

[7] Joseph R., HXNBR for Improving Ageing Resistance of Natural Rubber Products, *168th Technical Meeting of the Rubber Division ACS*, Pittsburgh, 3 November 2005.

[8] Savran Ö., *Elastomer Teknolojisi 1*, 1. Basım, Kauçuk Derneği Yayınları, İstanbul, 2001.

[9] Hoffman W., *Rubber Technology Handbook*, 1. Edition, Hanser Publishers, New York, 1989.

[10] Simpson B., *Rubber Basics*, 1. Edition, Rapra Technology Limited, United Kingdom, 2002.

[11] Rodgers B., Waddell H., Rubber Compunding, Editors: Cohen P., D'Sidocky M., *Ecyclopedia of polymer science and technology*, 3. Edition, Wiley - Blackwell, United Kingdom, 612-699, 2004.

[12] Savran Ö., *Elastomer Teknolojisi 2*, 1. Basım, Kauçuk Derneği Yayınları, İstanbul, 2002.

[13] Dick J., *Rubber Technology Compunding and Testing for Performance*, 1. Edition, Hanser Publishers, Munich, 2001.

[14] Morton M., *Rubber Technology*, 2. Edition, Van Nostrand Reinhold Ltd, New York, 1959.

[15] Ciesielski A., *An Introduction to Rubber Technology*, 1. Edition, Rapra Technology Limited, United Kingdom, 1999.

[16] Rodgers B., *Rubber Compundings Chemistry and Applications*, 1. Edition, Marcel Dekker, Newyork, 2004.

[17] Klingender C., *Handbook of Speciality Elastomers*, 1. Edition, Tylor & Francis Group LLC, Newyork, 2008.

[18] Trelleborg Vibracoustic, *Automotive Vibration Control Technology Fundamentals, Metarials, Cunstructions, Simulations and Applications*, 1. Edition, Vogel Business Media, 2015.

[19] El-Sabbagh H., Compatibility Study of Natural Rubber and Ethylene-Propylene-Diene Rubber Blends, *Applied Polymer Science*, 2003, **90**(1)**,** 93-100.

[20] Jha V., Carbon Black Filler Reinforcement of Elastomers, Queen Mary Sems, www.sems.qmul.ac.uk/research/honours/doc.php?id=335, (Ziyaret Tarihi: 18 Ağustos 2016).

[21] Norman T., Rubber Grade Carbon Blacks, Continental Carbon, www.continentalcarbon.com/pdfs/What_Is_Carbon_Black.pdf, (Ziyaret Tarihi: 18 Ağustos 2016).

[22] Fröhlich J., Neidermeirer W., Luginsland D., The Effect of Filler-Filler and Filler-Elastomer Interaction on Rubber Reinforcement, *Composites Part A: Applied science and manufacturing*, 2005, **36**(4), 449-460.

[23] ISO 8942, Determination of Individual Pellet Crushing Strength, *The International Organization for Standardization*, Switzerland, 1988.

[24] Muckanovic A., Vasiljevic L., Ostojic G., Nonblack Fillers for Elastomers, *13th International Research/Expert Conference*, Tunisia, 16-21 October 2009.

[25] http://dl.nsf.ac.lk/bitstream/handle/1/9191/BRRISL-21-59.pdf?sequence=2, (Ziyaret tarihi: 18 Ağustos 2016).

[26] http://megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/moduller_pdf/Yumu%C5%9Fat%C4%B1c%C4%B1lar%20Ve%20Testleri.pdf, (Ziyaret Tarihi: 18 Ağustos 2016).

[27] Sequeira A., *Lubricant Base Oil and Wax Processing*, 1. Edition, Marcel Dekker, Newyork, 1994.

[28] Rand S., *Significance of Test for Petroleum Products*, 7. Edition, ASTM International, USA, 2003.

[29] ASTM D92-12, Standard Test Method for Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup Tester, *ASTM International*, West Conshohocken, 2012.

[30] Franta I., *Elastomer and Rubber Compunding Materials*, 1. Edition, Elsevier Science Publishing Company, Newyork, 1989.

[31] www.struktol.com/pdfs/rubberhb.pdf, (Ziyaret Tarihi: 18 Ağustos 2016).

[32] Hepburn C., *Rubber Compounding Ingredients – Need, Theory and Innovation Part2*, 1. Edition, Smithers Rapra Technology, United Kingdom, 2002.

[33] Winspear G., *The Vanderbilt Rubber Handbook*, 1. Edition, R.T. Vanderbilt Company, New York, 1968.

[34] White J., De K., Naskar K., *Rubber Technologist's Handbook Volume 2*, 1. Edition, Smithers Rapra Technology, Shawbury, 2009.

[35] Sadhan K., White J., De K., *Rubber Technologist's Handbook, Smithers Rapra Technology*, 1. Edition, Shawbury, 2001.

[36] http://www.gelest.com/wp-content/uploads/Goods-PDF-brochures-couplingagents.pdf, (Ziyaret Tarihi: 18 Ağustos 2016).

[37] Demirtaş M., Alev Geciktirici Katkı Maddelerinin Kauçuk Malzemelerde Mekanik ve Yanma Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karabük Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Karabük, 2012, 309200.

[38] Evans W., *Practical Rubber Compounding and Processing*, 1. Edition, Applied Science Publishers, London, 1981.

[39] Mark E., Erman B., Eirich R., *Science and Technology of Rubber*, 2. Edition, Academic Press, San Diego, 1994.

[40] Harris M., Piersol G., Mechanical Properties of Rubber, Editors: Schaefer C., *Shock and Vibration Handbook*, 5. Edition, MC-Graw Hill, New York, 1-18, 2002.

[41] Dick J., *Basic Rubber Testing*, 1. Edition, ASTM International, West Conshohocken, 2003.

[42] http://depts.washington.edu/mseuser/Equipment/RefNotes/DMABasics1.pdf, (Ziyaret Tarihi: 18 Ağustos 2016).

[43] ISO 6502, Rubber – Guide to The Use of Curemeters, *The International Organization for Standardization*, Switzerland, 1999.

[44] ASTM D 5289–95, Standard Test Method for Rubber Property - Vulcanization Using Rotorless Cure Meters, *ASTM International*, Newyork, 2001.

[45] DIN 53512, Determining The Rebound Resilience of Rubber Using The Schop Pendulum, *Deutsches Institut für Normung*, Berlin, 2000.

[46] ISO 289-1, Rubber Unvulcanized - Determinations Using a Sheraing - Disc Viscometer, *The International Organization for Standardization*, Switzerland, 2009.

[47] ASTM D 1646–04, Standard Test Methods for Rubber—Viscosity, Stress Relaxation, and Pre-Vulcanization Characteristics (Mooney Viscometer), *ASTM International*, West Conshohocken, 2004.

[48] ASTM D 623, Standard Test Methods for Rubber Property Heat Generation and Flexing Fatigue In Compression, *ASTM International*, West Conshohocken, 2014.

[49] ISO 4666-3, Rubber Vulcanized - Determination of Temperature Rise and Resistance to Fatigue in Flexometer Testing - Part 3: Compression Flexometer, *The International Organization for Standardization*, Switzerland, 1982.

[50] Yıldız S., Polilaktik Asitin Silikon Kauçukla Toklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2012, 323188.

[51] Kluckow P., Brydson A., Saunders J., *Rubber and Plastics Testing*, 1. Edition, Chapman&Hall, London, 1963.

[52] ISO 34-1, Rubber Vulcanized or Thermoplastic - Determination of Tear Strength - Part 1: Trouser, Angle and Crescent Test Pieces, *The International Organization for Standardization*, Switzerland, 2010.

[53] ISO/DIS 4649, Rubber Vulcanized or Thermoplastic: Determination of Abrasion Resistance Using a Rotating Cylindrical Drum Device, *The International Organization for Standardization*, Switzerland, 2016.

[54] http://hbogm.meb.gov.tr/modulerprogramlar/kursprogramlari/metal/moduller/sertlikolcmeyontemleri.pdf, (Ziyaret Tarihi: 06 Kasım 2016).

[55] ISO 2781, Rubber Vulcanized or Thermoplastic - Determination of Density, *The International Organization for Standardization*, Switzerland, 2008.

[56] DIN 53508, Accelerated Ageing of Rubber, *Deutsches Institut für Normung*, Berlin, 2000.

[57] ISO 815-1, Rubber Vulcanized or Thermoplastic - Determination of Compression Set - Part 1: At Ambient or Elevated Temperatures, *The International Organization for Standardization*, Switzerland, 2014.

[58] ASTM D 1149, Standard Test Methods for Rubber Deterioration: Cracking in an Ozone Controlled Environment, *ASTM International*, West Conshohocken, 2007.

[59] http://www.nocil.com/Downloadfile/ETechnicalNote-Antioxidants-Dec2010.pdf, (Ziyaret Tarihi: 06 Kasım 2016).

[60] ISO 2921, Rubber Vulcanized Determination of Low Temperature Retraction, *The International Organization for Standardization*, Switzerland, 2011.

[61] Stratton A., Ferry D., Dynamical Mechanical Properties of Natural Rubber Vulcanizates Crosslinked by Various Agents, *The Journal of Physical Chemistry*, 1963, **67**(12), 2781–2785.

[62] Fan L., Zhang Y., Li F., Zhang X., Sun K., Fan Z., Effect of High Temperature Curing on the Crosslink Stuructures and Dynamic Properties of Gum and N 330 – Filled Natural Rubber Vulcanizates, *Polymer Testing*, 2001, **20**(8), 925–936.

[63] Zhao F., Shi X., Chen X., Zhao S., Interaction of Vulcanization and Reinforcement of CB on Dynamic Property of NR Characterized by RPA2000, *Journal of Applied Polymer Science*, 2010,**117**(2), 1168–1172.

[64] Vecciho D., Ferro E., Micheal R., Effects of Carbon Black on Dynamic Properties of Natural Rubber, *188th Technical Meeting of the Rubber Division ACS*, Clevland, 12-15 October 2015.

[65] Chonkaew W., Mingvanish W., Kungliean U., Rochanawipart N., Brostow W., Vulcanization Characteristics and Dynamic Mechanical Behavior of Natural Rubber Reinforced with Silane Modified Silica, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2011, **11**(3), 2018-2024.

[66] Simma K., Rempel L., Prasassarakich P., Improving Thermal and Ozone Stability of Skim Natural Rubber by Diimide Redection, *Polymer Degradation and Stability*, 2009, **94**(11), 1914–1923.

[67] Akinlabi K., Okieimen E., Aigbodion I., Thermal Ageing Properties and Chemical Resistance of Blends of Natural Rubber and Epoxidized Low Molecular Weight Natural Rubber, *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, **98**(4), 1733–1739.

[68] Mao X., Xu S., Wu C., Dynamical Mechanical Properties of EPDM Rubber Blends, *Polymer Plastic Technology and Engineering*, 2008, **47**(2), 209-214.

[69] Markovic G., Dutta K., Dimopoulos M., Choudhury R., Matisons J.G., Viscoelastic Behaviour of Filled and Unfilled EPDM Elastomer, *Thermochimica Acta*, 1999, **1**(357), 211–216.

[70] Sohn S., Kim S., Hong H., Kim K., Dynamical Mechanical Properties of Particle – Reinforced EPDM Compozites, *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, **87**(10), 1595-1601.

[71] www.vkrt.org/lect.php?sel=admin/upload/20040923E.pdf, (Ziyaret Tarihi: 06 Kasım 2016).

[72] https://www.pstc.org/files/public/Dick08.pdf, (Ziyaret Tarihi: 06 Kasım 2016).

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

[1] **Bayram T.**, Karaağaç B., Konyalı H.,Dinamik Uygulamalarda EPDM'in NR Yerine Kullanılabilirliğinin Araştırılması, *6.Ulusal Polimer Bilimi ve Teknolojisi Kongresi,* Ankara, 4-7 Eylül 2016.

[2] **Bayram T.**, Karaağaç B., Konyalı H., Şen M., Evaluating EPDM for Dynamic Applications, *International Rubber Conference (IRC-2016),* Kitakyushu-Japan, 24-28 October 2016.

ÖZGEÇMİŞ

1988 yılında Bursa'da doğdu. Lise öğrenimini Eskişehir Yunus Emre YDA Lisesi'nde tamamladı. 2006 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 2010 yılında Kimya Mühendisi olarak mezun oldu. 2011 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı'nda başladığı Yüksek Lisans eğitimine halen devam etmektedir.

2013-2014 yılları arasında MNG Holding'de Kalite Güvence ve İç denetim departmanında görev aldı. 2015 yılında Karışım Geliştirme Mühendisi olarak göreve başladığı Tekno Kauçuk firmasında görevine halen devam etmektedir.