KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇAPRAZBAĞ YOĞUNLUĞU HESABINDA KULLANILAN TEKNİKLERİN DOĞAL KAUÇUK (NR) VE ETİLEN PROPİLEN DİEN KAUÇUK (EPDM) İÇİN KARŞILAŞTIRMALI OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ

BURAK KILIÇ

KOCAELİ 2018

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇAPRAZBAĞ YOĞUNLUĞU HESABINDA KULLANILAN TEKNİKLERİN DOĞAL KAUÇUK (NR) VE ETİLEN PROPİLEN DİEN KAUÇUK (EPDM) İÇİN KARŞILAŞTIRMALI OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ

BURAK KILIÇ

Doç. Dr. Bağdagül KARAAĞAÇ
Danışman, Kocaeli Üniversitesi .....

Prof. Dr. Ömer ANDAÇ
Jüri Üyesi, 19 Mayıs Üniversitesi .....

Doç. Dr. Güralp Özkoç
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi .....

Tezin Savunulduğu Tarih: 02.07.2018

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Teknolojinin hızla ilerlemesiyle yeni nesil dayanıklı malzemelerin üretilmesi ve bu malzemelerin servis ömürlerinin artması büyük önem arz etmektedir. Bu sebeple kauçuk ürünlerin üretim süreçleri sırasında kayıpların en aza indirilmesi ve uzun ömürlü ürünler üretilmesi gerekmektedir. Doğal kauçuk ve etilen propilen dien monomer kauçuk başta lastik endüstrisi gelmek üzere birçok üründe kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında da bu iki kauçuk türü seçilerek çaprazbağ yoğunlukları birden fazla metot ile saptanmıştır. Uygulanan teknikler ve sonuçlar incelenerek avantajlar ve dezavantajlar açıkça vurgulanmaktadır.

Lisansüstü eğitimimin her aşamasında değerli bilgi ve yönlendirmelerini benden esirgemeyen ve öğrencisi olamaktan onur duyduğum saygıdeğer Hocam Doc. Dr. Bağdagül KARAAĞAÇ'a teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmam sırasında bana yardımcı olan Prof. Dr. Murat ŞEN, Davut AKSÜT, Elif KAYMAZLAR ve Tuana SARIBATUR'a, paylaştıkları bilgi ve deneyimlerinin için sayın Hocalarım Doc. Dr. Güralp ÖZKOÇ ve Yrd. Doc. Dr. Mehmet KODAL'a, bu süreçte yanımda olan Onur KARAKOYUN, Buse Nur CAN, Nilay KILIÇ, Tugay YARICI, Samet DURSUN, Nazlı YAZICI, Mehmet Onur ARICAN, Mustafa Ogan KARABAŞ, Özgür KAPLAN, Serkan AKPINAR, Şehriban ÖNCEL ve Togayhan KUTLUK'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasını 111Z811 proje kapsamında destekleyen Tübitak ve A2-2017/39 proje kapsamında destekleyen Kocaeli Üniversitesi BAP Koordinasyon Birimine teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak verdikleri destek sayesinde bu süreci yaşamamın sebebi olan sevgili aileme teşekkürlerimi sunarım.

Haziran - 2018 Burak KILIÇ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
TABLOLAR DİZİNİ vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ viii
ÖZET x
ABSTRACT xi
GİRİŞ 1
1. TEORİK KISIM 4
1.1. Kauçuk Hamuru Bileşenleri 5
1.1.1. Doğal kauçuk 5
1.1.3. Karbon siyahı 7
1.1.4. Proses yağları 8
1.1.7. Koruyucular 8
1.1.5. Aktivatör sistem 11
1.1.6. Hızlandırıcı sistem 12
1.1.8. Kükürt 16
1.2. Kauçuk Hamuru Hazırlama 16
1.2.1. Açık mil (Two roll mill) 16
1.3. Kauçuk Malzeme Karakterizasyonunda Kullanılan Ekipmanlar ve Çalışma Prensipleri 18
1.3.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) 18
1.3.2. Hareketli kalıp reometresi (Moving die rheometer, MDR) 19
1.3.3. Universal test cihazı 21
1.3.4. Kauçuk proses analizörü (Rubber process analyzer, RPA) 23
1.3.5. Sıcaklık taramalı gerilim gevşeme (Temperature scanning stress relaxation, TSSR) 24
1.3.6. Katı nükleer manyetik rezonans (Solid state nuclear magnetic resonance, Puls-NMR) 25
1.3.7. Dinamik mekanik analizör (Dynamic mechanical Analyzer, DMA) 27
1.3.8. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) 29
1.4. Çaprazbağ Yoğunluğu Ölçümünde Kullanılan Yöntemler ve Dayandığı Temeller 31
1.4.1. Şişme deneyleri ile çaprazbağ yoğunluğu ölçümü 31
1.4.2. Mooney-Rivlin çizimleri ile çaprazbağ yoğunluğu saptanması 33
1.4.3. Young modülü değeri ileçaprazbağ yoğunluğu saptanması 35
1.4.4. TSSR kullanarak elde edilen gerilim-gevşeme eğrileri ile çaprazbağ yoğunluğu saptanması 35
1.4.5. Kauçuk proses analizör (RPA) ve dinamik mekanik analizör (DMA) kullanarak elde edilen denge kayma modülü değeri ile çaprazbağ yoğunluğu saptanması 37
1.4.6. Kauçuk proses analizörü (RPA) kullanarak elde edilen denge ve sıfır kayma modülü değerleri ileçaprazbağ yoğunluğu saptanması 39
1.4.7. Katı nükleer manyetik rezonans kullanarak elde edilen durulma eğrileri ile çaprazbağ yoğunluğu saptanması 42

2. LİTERATÜR TARAMASI 44
3. MALZEME VE YÖNTEM 51
3.1. Malzemeler 51
3.2. Metot 51
3.2.1. Kauçuk hamuru hazırlama 51
3.2.2. Pişme sürelerinin belirlenmesi 52
3.2.3. Çaprazbağ yoğunluğu ölçümleri 53
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 56
4.2. FTIR Analizleri 56
4.3. Şişme Deneylerinden Ölçülen Çaprazbağ Yoğunlukları 58
4.4. Mooney-Rivlin Çizimlerinden Hesaplanan Çaprazbağ Yoğunlukları 61
4.5. Young Modülü Değerlerinden Saptanan Çaprazbağ Yoğunlukları 63
4.6. TSSR-metre Kullanarak Ölçülen Çaprazbağ Yoğunlukları 65
4.7. Dinamik Mekanik Analizör Kullanarak Elde Edilen Denge Kayma Modülü Değerlerinden Saptanan Çaprazbağ Yoğunlukları 66
4.8. Kauçuk Proses Analizörü (RPA) Kullanarak Elde Edilen Denge Kayma Modülü Değerlerinden Saptanan Çaprazbağ Yoğunlukları 68
4.9. Kauçuk Proses Analizörü (RPA) Kullanılarak Pawlowski Yaklaşımına Göre Hesaplanan Çaprazbağ Yoğunlukları 68
4.10. Katı Nükleer Manyetik Rezonans Kullanarak Elde Edilen Durulma Eğrilerinden Saptanan Çaprazbağ Yoğunlukları 70
4.11. Uygulanan Tekniklerin Karşılaştırılması 71
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 80
KAYNAKLAR 82
EKLER 87
KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER 91
ÖZGEÇMİŞ 92

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Doğal kauçuğun (NR) kimyasal yapısı 6
Şekil 1.2. EPM kauçuğun (Etilen propilen monomer) kimyasal yapısı 6
Şekil 1.3. EPDM kauçuğun kimyasal yapısı 7
Şekil 1.4. TMQ'nun kimyasal yapısı 10
Şekil 1.5. IPPD'nin kimyasal yapısı ve ozonla reaksiyonu 10
Şekil 1.6. Çinko varlığında kükürt vulkanizasyonu 12
Şekil 1.7. TMTD'nin kimyasal yapısı 13
Şekil 1.8. CBS'nin kimyasal yapısı 13
Şekil 1.9. MBT'nin kimyasal yapısı 13
Şekil 1.10. Doğal kauçuğun TMTD eşliğinde vulkanizasyonu 14
Şekil 1.11. EPDM'in TMTD eşliğinde vulkanizasyonu 15
Şekil 1.13. Banbury karıştırıcı 18
Şekil 1.14. Polimer malzemelerin örnek DSC eğrisi 19
Şekil 1.15. Hareketli kalıp reometresi 20
Şekil 1.16. Örnek reometre eğrisi 21
Şekil 1.17. Üniversal çekme cihazının şematik gösterimi 22
Şekil 1.18. Elastomerik bir malzemenin tipik gerilim-gerinim eğrisi 22
Şekil 1.19. Örnek bir RPA cihazı kabini ve kalıp geometrisi 23
Şekil 1.20. Zamana karışı gerilim gevşemesi eğrisi 24
Şekil 1.21. NMR sinyalinin durulmasının zamanla değişimi 27
Şekil 1.22. DMA'nın çalışma prensibi 28
Şekil 1.23. DMA cihazının şematik gösterimi ve DMA numune taşıyıcısı 28
Şekil 1.24. FTIR cihazının çalışma prensibi 31
Şekil 1.25. Örnek bir Mooney-Rivlin çizimi 35
Şekil 1.26. TSSR metre cihazı 36
Şekil 1.27. TSSR eğrisinin non-izotermal fazı 37
Şekil 1.28. Tüm TSSR eğrisi 37
Şekil 1.29. Lineer viskoelastik bölgenin belirlenmesi için gerçekleştirilen gerinim taraması sonuçları 38
Şekil 1.30. Denge depo modülü değerinin belirlenmesi için gerçekleştirilen frekans taraması test sonuçları 39
Şekil 1.31. Echo eşitliğine göre durulma eğrisi 43
Şekil 3.1. Reometre eğrisi üzerinde hedef pişme sürelerinin belirlenmesi 53
Şekil 4.1. NR vulkanizatlarının FTIR diagramları 57
Şekil 4.2. EPDM vulkanizatlarının FTIR diagramları 57
Şekil 4.3. NR vulkanizatları için Flory-Rehner eşitlikleri kullanılarak tayin edilen çaprazbağ yoğunluğu değerleri 59
Şekil 4.4. EPDM vulkanizatları için Flory-Rehner eşitlikleri kullanılarak tayin edilen 59
Şekil 4.5. NR vulkanizatları için Kraus düzeltme faktörü kullanılarak tayin edilen çaprazbağ yoğunluğu değerleri 60
Şekil 4.6. EPDM vulkanizatları için Kraus düzeltme faktörü kullanılarak tayin edilen çaprazbağ yoğunluğu değerleri 60

Şekil 4.7. NR vulkanizatları için Mooney-Rivlin çizimleri 61
Şekil 4.8. EPDM vulkanizatları için Mooney-Rivlin çizimleri 62
Şekil 4.9. NR vulkanizatları için Mooney-Rivlin çizimlerinden hesaplanan CLD değerleri 62
Şekil 4.10. EPDM vulkanizatları için Mooney-Rivlin çizimlerinden hesaplanan CLD değerleri 63
Şekil 4.11. NR vulkanizatları için Young's modülü kullanılarak hesaplanan çaprazbağ yoğunluğu değerleri 64
Şekil 4.12. EPDM vulkanizatları için Young's modülü kullanılarak hesaplanan çaprazbağ yoğunluğu değerleri 64
Şekil 4.13. NR vulkanizatları için TSSR-metre kullanılarak hesaplanan çaprazbağ yoğunluğu değerleri 65
Şekil 4.14. EPDM vulkanizatları için TSSR-metre kullanılarak hesaplanan çaprazbağ youğunluğu değerleri 66
Şekil 4.15. NR vulkanizatlarının DMA kullanılarak ölçülen çaprazbağ yoğunluğu değerleri 67
Şekil 4.16. EPDM vulkanizatlarının DMA kullanılarak ölçülen çaprazbağ yoğunluğu değerleri 67
Şekil 4.17. NR ve EPDM vulkanizatlarının denge kayma modülü (RPA) yardımıyla saptanan çaprazbağ yoğunlukları 68
Şekil 4.18. NR vulkanizatları için denge ve sıfır kayma modülleri yardımıyla hesaplanan çaprazbağ yoğunlukları 69
Şekil 4.19. EPDM vulkanizatları için denge ve sıfır kayma modülleri yardımıyla hesaplanan çaprazbağ yoğunlukları 69
Şekil 4.20. NR vulkanizatları için Puls-NMR kullanılarak hesaplanan çaprazbağ yoğunluğu değerleri 71
Şekil 4.21. NR vulkanizatların toplu çaprazbağ yoğunluğu değerleri 72
Şekil 4.22. EPDM vulkanizatların toplu çaprazbağ yoğunluğu değerleri 72
Şekil 4.23. NR'ın 0 Pişme düzeyinde saptanan çaprazbağ yoğunluklarının yöntemlere göre karşılaştırılması 73
Şekil 4.24. EPDM'in 0 Pişme düzeyinde saptanan çaprazbağ yoğunluklarının yöntemlere göre karşılaştırılması 73
Şekil 4.25. NR'ın 0,2 Pişme düzeyinde saptanan çaprazbağ yoğunluklarının yöntemlere göre karşılaştırılması 74
Şekil 4.26. EPDM'in 0,2 Pişme düzeyinde saptanan çaprazbağ yoğunluklarının yöntemlere göre karşılaştırılması 74
Şekil 4.27. NR'ın 0,4 Pişme düzeyinde saptanan çaprazbağ yoğunluklarının yöntemlere göre karşılaştırılması 75
Şekil 4.28. EPDM'in 0,4 Pişme düzeyinde saptanan çaprazbağ yoğunluklarının yöntemlere göre karşılaştırılması 75
Şekil 4.29. NR'ın 0,6 Pişme düzeyinde saptanan çaprazbağ yoğunluklarının yöntemlere göre karşılaştırılması 76
Şekil 4.30. EPDM'in 0,6 Pişme düzeyinde saptanan çaprazbağ yoğunluklarının yöntemlere göre karşılaştırılması 76
Şekil 4.31. NR'ın 0,8 Pişme düzeyinde saptanan çaprazbağ yoğunluklarının yöntemlere göre karşılaştırılması 77
Şekil 4.32. EPDM'in 0,8 Pişme düzeyinde saptanan çaprazbağ yoğunluklarının yöntemlere göre karşılaştırılması 77
Şekil 4.33. NR'ın 1 Pişme düzeyinde saptanan çaprazbağ yoğunluklarının

yöntemlere göre karşılaştırılması 78
Şekil 4.34. EPDM'in 1 Pişme düzeyinde saptanan çaprazbağ yoğunluklarının yöntemlere göre karşılaştırılması..... 78

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Bazı organik gruplara ve fonksiyonel gruplara ait spektrum dalga boyu aralıkları 30
Tablo 1.2. Standart karbon karası türleri için deneysel Kraus m sabitleri 33
Tablo 3.1. Deneysel çalışmada kullanılan malzemeler 51
Tablo 3.2. Kauçuk hamuru bileşimleri 52
Tablo 4.1. EPDM ve NR vulkanizatlarının belirlenen pişme düzeylerindeki pişme süreleri 56
Tablo 4.2. Şişme ölçümlerinden hesaplanan çaprazbağ yoğunlukları 58
Tablo 4.3. Mooney-Rivlin eşitlikleri kullanılarak hesaplanan çaprazbağ yoğunlukları (mol/m3) 62
Tablo 4.4. Young modülü kullanılarak saptanan çaprazbağ yoğunluğu değerleri (mol/m3) 63
Tablo 4.5. TSSR ile hesaplanan çaprazbağ yoğunluğu değerleri 65
Tablo 4.6. DMA kullanarak denge kayma modülü yardımıyla saptanan çaprazbağ yoğunlukları 66
Tablo 4.7. RPA kullanarak denge kayma modülü yardımıyla saptanan çaprazbağ yoğunlukları 68
Tablo 4.8. RPA ile Pawlowski yaklaşımına göre ölçülen/hesaplanan çaprazbağ yoğunlukları 70
Tablo 4.9. Puls-NMR ile hesaplanan çaprazbağ yoğunluğu değerleri 70
Tablo 4.10. Elde edilen tüm çaprazbağ yoğunlukları değerleri (mol/m^3) 72

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Cp	: Isı kapasitesi, (J/mol K)
ML	: Minimum tork, (dNm)
MH	: Maksimum tork, (dNm)
t90	: Optimum vulkanizsyon süresi, (dk)
t50	: Vulkanizasyonun %50'sinin gerçekleştiği süre, (dk)
ts2	: Scorch (ön pişme) süresi, (dk)
G'	: Depo modülü, (kPa)
G''	: Kayıp modülü, (kPa)
tanδ	: Faz açısının tanjantı
n*	: Kompleks viskozite, (Pa s)
n'	: Dinamik viskozite, (Pa s)
T10	: Vulkanizatın %10 deformasyona uğradığı süre, (dk)
T50	: Vulkanizatın %50 deformasyona uğradığı süre, (dk)
T90	: Vulkanizatın %90 deformasyona uğradığı süre, (dk)
Mc	: Molekül ağırlığı, (g/mol)
T_{21}	: Longitudinal relaksasyon
T_{22}	: Transvers relaksasyon
T_2	: Durulma sabiti
E'	: Depo modülü, (kPa)
E''	: Kayıp modülü, (kPa)
E*	: Kompleks modülü, (kPa)
X	: Polimer-çözücü etkileşim parametresi
M_{RU}	: Polimerin bir monomer birimin mol kütlesi
n	: Polimerin bir monemer biriminin omurga bağ sayısı

Kısaltmalar

6PPD	: N(1,3-dimetil-bütil)-N'-fenil-P-fenilendiamin
7PPD	: N-(1,4-dimetil pentil)-N'-fenilbenzen-1,4-diamin
ADPA	: 4-Aminodifenilamin
BR	: Butadiene rubber (Bütadien Kauçuk)
CBS	: N-Sikloheksil-2-benzotiyazol Sülfenamit
CLD	: Çaprazbağ Yoğunluğu
CPMG	: Cam-Purcell-Meiboom-Gill Metodu
DMA	: Dynamic Mechanical Analysis (Dinamik Mekanik Analiz)
DNPD	: N,N'-Di-b-naftalin-p-fenilendiamin
DSC	: Differential Scanning Calorimetry (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre)
DTPD	: N,N′-(p-fenilen)ditoluidin, N,N′-Di-(p-toli)-p-fenilendiamin
EOC	: Etylene Octan Copolymer (Etilen Oktan Kopolimer)
EPDM	: Etylene Propylene Dianene Monomere (Etilen Propilen Dien)
EPM	: Etylene Propylene Monomere (Etilen Propilen Monomer)
FTIR	: Fourier Transform İnfrared Spektrometresi
IPPD	: N-izopropil-N'-fenil-p-fenilen
MBT	: 2-Merkaptobenzotiazol
MC wax	: Mikro Kristalin Vaks

MDR	: Moving Die Rheometer (Rotorsuz Reometreler)
NBR	: Nitrile Butadiene Rubber (Nitril Bütadien Kauçuk)
NR	: Natural Rubber (Doğal Kauçuk)
ODPA	: 4,4'- Oksidifitalik Anhidrit
phr	: Parts Per Hundred Rubber
Puls-NMR	: Puls-nuclear Magnetic Resonance (Hidrojen-Nükleer Manyetik Rezonans)
RPA	: Rubber Process Analyzer (Kauçuk Proses Analizörü)
rpm	: Rounds Per Minute (Dakikadaki Devir Sayısı)
SBR	: Styrene Butadiene Rubber (Stiren Bütadien Kauçuk)
TAIC	: Triallyl İzosiyanürat
TDI	: Toluen Diizosiyanat
TMQ	: 2,2,4-Trimetil-1,2- Dihidrokinolin
TMTD	: Tetrametil Thiuram Disulfit
TPE	: Termoplastik Elastomer
TSSR	: Temperature Scanning Stress Relaxation (Sıcaklık Taramalı Gerilim Gevşemesi)
UV	: Ultraviyole

ÇAPRAZBAĞ YOĞUNLUĞU HESABINDA KULLANILAN TEKNİKLERİN DOĞAL KAUÇUK (NR) VE ETİLEN PROPİLEN DİEN KAUÇUK (EPDM) İÇİN KARŞILAŞTIRMALI OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ

ÖZET

Elastomerik malzemelerin birçok özelliği çaprazbağ yoğunluğuyla alakalıdır. Çaprazbağ yoğunluğunun doğru hesaplanması devulkanizasyon başarısı, mekanik özellikler ve yaşlanma özelliklerinin tahmin edilmesini sağlar. Literatürde farklı temellere dayanan, birbirinden farklı çaprazbağ yoğunluğu tayin yöntemi bulunmaktadır. Bu çalışmada doğal kauçuk ve etilen propilen dien kauçuk için literatürde mevcut olan çaprazbağ yoğunluğu (CLD) ölçüm yöntemlerinin başarısı karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Yöntemlerin, kauçuk endüstrisinde büyük oranlarda kullanılan iki kauçuk tipi için üstünlük ve eksikliklerinin ortaya konulması hedeflenmiştir.

Bu amaçla NR ve EPDM esaslı olmak üzere model iki hamur hazırlanarak farklı pişme düzeylerinde vulkanize edilmiştir. Örneklerin mutlak çaprazbağ yoğunluğu değerleri, şişme ölçümlerinden Flory-Rehner denklemi kullanılarak hesaplanan karşılıkları olarak alınmıştır. Performansları değerlendirilen diğer yöntemler gerilim-gerinim eğrilerinden faydalanarak Young Modülü ve Mooney-Rivlin çizimlerinden CLD hesaplanması, sıcaklık taramalı gerilim-gevşemesi (TSSR) yöntemi ile ölçüm, puls-NMR sisteminin kullanılması ile CLD hesabı ve diğer dinamik yöntemlerdir. Dinamik yöntemlerin temelinde DMA ve RPA ile lineer viskoelastik bölgede ölçülen denge depo modülü ölçümü esastır. CLD değerleri denge modülünden çıkılarak hesaplanmıştır.

Tüm yöntemler ile pişme düzeyleri ile sistematik artışın gözlenebildiği, fakat ölçülen mutlak çaprazbağ yoğunluğu değerleri arasında önemli farklar olduğu görülmüştür. Ayrıca, kauçuk tipi de yöntemlerin performansını değiştirmektedir. NR için TSSR ve RPA, EPDM Mooney-Rivlin çizimlerinden elde edilen sonuçlar mutlak çaprazbağ yoğunluklarına en yakın sonuçları vermiştir.

Anahtar Kelimeler: Çaprazbağ Yoğunluğu, EPDM, NR, RPA, TSSR.

TECHNIQUE USED IN CROSS-BASE DENSITY ACCORDING TO COMPARATIVE FOR NATURAL RUBBER (NR) AND ETHYLENE PROPYLENE DIAMOND RUBBER (EPDM)

ABSTRACT

Many properties of elastomeric materials are related to the crosslink density. Accurate calculation of the crosslink density provides the prediction of devulcanization efficiency, mechanical properties and aging characteristics. In the literature, there are numerous methods for crosslink density determination. In this study, performance of the selected methods was evaluated for NR and EPDM based vulcanizates, comparatively. Advantages and weak points of the methods were demonstrated for two common rubber types used in the rubber industry.

For this purpose, two model rubber compounds based on NR and EPDM were prepared and vulcanized at different cure levels. Absolute crosslink density values of the samples were taken as the responses calculated from the swelling measurements using the Flory-Rehner equation. Other methods for comparing the performances are CLD calculation using Young's modulus and Mooney-Rivlin plots using the stress-strain curves, CLD calculation using the pulse-NMR system, other dynamic methods and temperature scanning stress relaxation (TSSR) method. On the basis of dynamic methods, the measurement of the equilibrium storage modulus was measured in the linear viscoelastic region with DMA and RPA is essential. The CLD values were calculated by using the equilibrium storage modulus values.

It has been observed that systematic increase with all methods and cure levels can be observed but there are significant differences between the values of the absolute crosslink density measured. In addition, the rubber type also affects the performance of the methods. TSSR and RPA are revealed as the most accurate methods whereas Mooney-Rivlin plots is for EPDM.

Keywords: Crosslink Density, EPDM, NR, RPA, TSSR.

GİRİŞ

Kauçuklar, araç lastikleri, otomotiv parçaları, beyaz eşya, ayakkabı tabanı, izolasyon malzemesi, vibrasyon ve sismik absorblayıcılar gibi çok sayıda endüstriyel eşyanın üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Kullanılacağı alandaki performans gereksinimlerini karşılayabilmesi için hem hamur bileşenlerinin, hem de vulkanizasyon prosesinin kontrolü önemlidir. Hamur bileşiminde yer alan polimerik matrisin, malzemenin sürekli çalışma sıcaklığı, sağlaması gereken mekanik ve dinamik özellikler, servis ömrü boyunca maruz kalacağı bozucu etkilere karşı dayanımı gibi durumların dikkate alınarak seçilmesi gerekmektedir. Malzemenin gerektirdiği sağlamlık ve esnekliği birlikte sağlayabileceği dolgu tipi, dolgunun matriste homojen dağılımı için uygun proses yağı seçimi de oldukça büyük önem taşımaktadır. Malzemenin dış etkenlere karşı bozunmasının geciktirilmesi için, hamur bileşiminde uygun stabilizörlerin yer alması gerekmektedir. Tüm bu bileşenlerin elastik özellik sergileyen bir malzeme haline gelebilmesi, hamur içindeki diğer bileşenlere kıyasla çok daha düşük oranlarda kullanılan pişirici sistemin uygun seçimi ile sağlanabilir. Pişirici sistem, malzemenin birim hacmindeki çaprazbağ sayısını ve çaprazbağların uzunluğunu belirler; böylelikle sayılan tüm performans özellikleri üzerinde hayati öneme sahiptir. Vulkanizasyon prosesinde oluşturulan çaprazbağ yapısının aydınlatılması, malzemenin çok sayıdaki özelliğini belirlemede oldukça önemli bir karakterizasyon adımıdır.

Doğal kauçuk, gerildiğinde kristallenmesi sayesinde mekanik dayanımı oldukça yüksek bir kauçuk tipidir. Yüksek yorulma dayanımı ve yüksek sıçrama kabiliyeti ile de dinamik uygulamalarda tercih edilir. Ancak yetersiz yüksek sıcaklık dayanımı, yaşlanma dayanımı ve yağ/yakıt dayanımı gibi bazı kısıtlayıcı faktörler kullanım alanlarını sınırlamaktadır [1].

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. Ancak ticari olarak kullanılan EPDM türlerinin birçoğu gerek mekanik özellikleri, gerek dinamik performans ve yorulma dayanımı açısından NR ile kıyaslanamayacak kadar zayıftır [2, 3].

Kauçukların çaprazbağ yoğunluğu karakterizasyonunda kullanılan yöntemler 1940'ların başında gerçekleştirilen çalışmalar sonucu ortaya konmuş, o dönemden beri üzerinde oldukça yoğun çalışılan konular arasında yer almıştır. Farklı zincir yapıları ve çaprazbağlanma mekanizmalarına sahip olan kauçukların çaprazbağ yoğunluklarını karakterize etmekte kullanılan yöntemlerin başarıları da farklılık göstermektedir. Özellikle yüksek doymamışlık içeren NR ile düşük doymamışlık içeren ve doymamışlığın tamamı yan dallarda yer alan EPDM gibi farklı özelliklerdeki kauçuk tiplerinin karakterizasyonu için tek bir çaprazbağ ölçüm tekniğinin en iyi ölçüm tekniği olarak gösterilmesi mümkün değildir.

Literatürde kauçukların çaprazbağ yoğunluğu ölçümünde en eski yöntem, kauçuk örneğin uygun bir çözcü içerisinde şişirilerek, şişen ve çözünen kısımlarının belirlenmesi yaklaşımıdır. Bu yöntem, polimerin yapısından büyük ölçüde bağımsız olması ve doğrudan ölçüm prensibine dayanması nedenleriyle hala en çok kabul gören karakterizasyon yöntemidir. Bununla birlikte uzun zaman gerektirmesi ve tekrar edilebilirliğinin düşük olması, bu yönteme alternatif ve pratik yöntemlerin geliştirilmesinin önünü açmıştır.

Çaprazbağ yoğunluğu ölçümünde geçerli kabul edilen dinamik yöntemlerin büyük kısmı, kauçuk elastisite teorisinden türetilmiştir; çeşitli kabuller ve malzemeye uygun test koşullarının seçilmesiyle başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. Bu yöntemlerin tümü lineer viskoelastik bölgeye yakın koşullarda ölçülen depo modülü değerlerinden yola çıkılarak çaprazbağ yoğunluğu hesabına dayanır. Dinamik yöntemlerin uygulanmasında yaygın olarak kullanılan cihazlar dinamik-mekanik test cihazı (DMA) ve kauçuk proses analizörüdür (RPA).

Yine kauçuk elastisite teorisinden türeyen fakat statik ölçümlerle birleştirilerek uygulanan diğer bir yaklaşım da malzemelerin gerilim-gerinim eğrilerini kullanarak Mooney-Rivlin çizimlerinin hazırlanması ve bu çizimlerin şeklinden yola çıkılarak

çaprazbağ yoğunluunun hesaplanmasıdır. Gerilim-gerinim eğrilerinden elde edilen Young modülü değerinin kullanılmasıyla çaprazbağ yoğunluğunun hesaplandığı bir yaklaşım da oldukça yaygın ve pratik bir yaklaşımdır.

Diğer çaprazbağ yoğunluğu ölçüm yöntemlerine kıyasla oldukça yeni olan Puls-NMR (Katı-Nükleer manyetik rezonans) spektroskopisinde, uyarılan çekirdeğin relaksasyon zamanı takip edilmektedir. Sıcaklık taramalı gerilim gevşemesi (TSSR) yöntemi ise literatürde hakkında çok az sayıda çalışma olan, kauçukların ve termoplastik elastomerlerin çaprazbağ yoğunluğu ölçümünde oldukça pratik ve başarılı bir yaklaşımdır. Bu yöntemde, belirli oranda gerdirilen kauçuk örneğin, izotermal ve izotermal olmayan iki adımda gerilim gevşemesi takip edilir; ısıtma adımına geçişteki davranışından yola çıkılarak kauçuk elastisite teorisi uyarınca çaprazbağ yoğunluğu hesaplanır. Bu tez çalışmasında, birbirinden oldukça farklı moleküler yapıya sahip iki kauçuk tipi olan doğal kauçuk ve EPDM için çaprazbağ yoğunluğu ölçümünde, yukarıda sayılan çaprazbağ yoğunluğu ölçüm yöntemlerinin başarıları kıyaslamalı olarak değerlendirilmiştir.

Tezin birinci bölümünde kauçuk hamuru bileşenleri tanıtılmış, çaprazbağ yoğunluğu ölçüm yöntemlerinin dayandığı teorik temeller anlatılmış ve deneysel çalışmada kullanılan ekipmanların çalışma prensiplerine değinilmiştir. İkinci bölümde, başta NR ve EPDM olmak üzere, kauçuklarda farklı çaprazbağ yoğunluğu ölçüm yöntemlerinin uygulandığı literatür özetlenmiştir. Üçüncü bölüm, deneysel çalışmada kullanılan malzemelere ait bilgierin verildiği ve deney koşullarının detaylandırıldığı bölümdür. Dördüncü bölümde deneysel çalışma sonunda elde edilen bulgular sistematik olarak değerlendirilmiştir. Son bölümde ise tez çalışması kısaca değerlendirilmiş, önemli bulgular özetlenmiş ve çalışmanın devamında gerçekleştirilebilecek araştırmalar konusunda önerilerde bulunulmuştur.

1. TEORİK KISIM

Kauçuk malzemeler, otomotiv sektörü başta olmak üzere çok geniş bir kullanım alanına sahip olan, elastomerler grubunun altında bulunan, vulkanizasyon sonrasında elastik özellikler sergileyebilen polimerlerdir. ASTM D-1566:1993 standartında elastomerler, "çekildiklerinde boyunun en az iki katına uzayabilen, uygulanan kuvvetin serbest bırakılmasıyla neredeyse orijinal boylarına hemen geri dönebilen polimerik malzemeler" olarak tanımlanmaktadır [4].

Kauçuk malzemelerin modern dünyayla ilk tanışması Amerika'nın keşfi sırasında gerçekleşmiştir. Amazon yerlileri Hevea Brasiliensis adlı ağacın öz suyundan yaptıkları elastik topları ve kıyafetleri gören koloniciler bu malzemeyi günümüz Avrupa'sına getirmişlerdir. 1700'lerin sonunda "kauçuk" olarak isimlendirilen bu malzeme değişik uygulamalarda kullanılmıştır. Ancak kauçukların günümüzdeki yerini almasını sağlayan keşif Charles Goodyear'ın 1839'da kükürt eşliğinde vulkanizasyonu keşfetmesiyle gerçekleşmiştir [5]. Vulkanizasyon, kauçuk zincirlerinin geri dönümsüz olarak kendi aralarında çaprazbağlanmaları olarak tanımlanır. Kauçukların vulkanizasyonu sırasında oluşan çaprazbağlar, termoset malzemelerdeki çaprazbağlara kıyasla çok daha seyrektir. Vulkanizasyon sonrası kauçuğun çekme dayanımı, modülü, sertliği, aşınma direnci ve sıçrama kabiliyeti artarken uzama(elongation), histerisis kaybı, yük altındaki deformasyonu ve çözünebilirliği azalır [6].

Doğal kauçuk ile benzer özellikler sergileyebilen malzemelerin elde edilmesi amacıyla gerçekleştirilen çalışmalar sırasında, çok sayıda ve farklı özelliklerde sentetik kauçuk geliştirilmiştir. Bu sayede kendisinden beklenen özellikleri sürekli olarak sağlayabilecek şekilde dizayn edilebilen sentetik kauçuk esaslı malzemeler üretilebilmeye başlanmıştır. Günümüzde sentetik kauçuk tüketiminde stiren-bütadien kauçuk (SBR), etilen propilen dien kauçuk (EPDM) ve nitril kauçuk (NBR) başı çekmektedir. Bununla birlikte, yüksek sıcaklık dayanımı, kimyasallara karşı direnç,

şeffaflık gibi spesifik özellikleri karşılayabilen sentetik kauçuklar da kaydadeğer miktarda tüketilen sentetik kauçuklar arasındadır [7].

1.1. Kauçuk Hamuru Bileşenleri

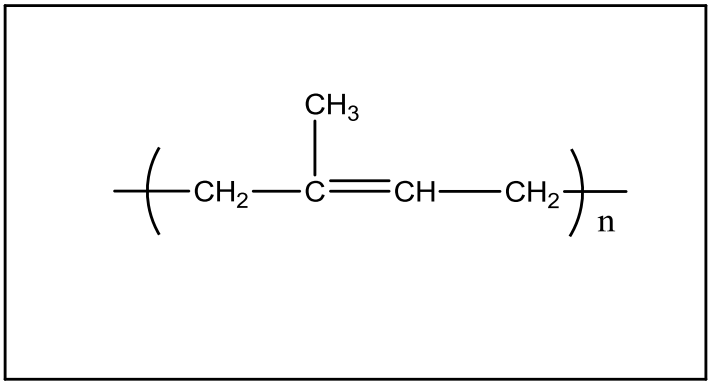
Kauçuk hamuru, kullanılacağı uygulamanın gerektirdiği performansı sağlayabilecek şekilde tasarlanmalıdır. Bu amaçla hamuru oluşturan polimerik matris (kauçuk veya kauçuklar), dolgu maddeleri, proses kolaylaştırıcılar, stabilizörler ve pişirici sistem ayrı ayrı ele alınması gereken bileşenlerdir. Bu bölümde, tez çalışmasında kullanılan polimerik matris oarak doğal kauçuk ve EPDM, hazırlanan hamurlarda dolgu maddesi olarak kullanılan karbon karasına değinilmiştir. Hamur bileşiminde yer alabilecek proses yağları, stabilizörler (koruyucular) ve pişirici sistem hakkında bilgi verilmiştir.

1.1.1. Doğal kauçuk

Doğal kauçuk, Hevea Brasiliensis ağacının özsuyundan elde edilmektedir. Ağacın kökeni Brezilya olmasına rağmen günümüzde Malezya başta olmak üzere Endonezya, Tayland, Vietnam, Singapur, Sri Lanka ve Nijerya gibi tropik iklime sahip olan bölgelerde de yetişmektedir. Genel olarak ağacın özsuyundan ağırlıkça %30-40 kuru kauçukelde edilir [8].

Kimyasal olarak cis-1,4-poliizopren olarak adlandırılan doğal kauçuğun molekül ağırlığı 200.000-500.000 arasında değişmektedir. Doğal kauçuk yapısında kaydadeğer oranda protein, şeker ve yağ asidi de bulunmaktadır. Doğal kauçuk, iyi çekme mukavemeti, iyi yırtılma direnci ve iyi yapışma kabiliyeti gibi özellikler sergilediği için araç lastikleri, titreşim sönümleyiciler, takviye malzemeleri ve kaplama karışımlarında başarılı şekilde uygulanmaktadır. Ancak zincir üzerindeki doymamışlık sebebiyle oksidatif yaşlanma dayanımı, ozon dayanımı, UV direnci ve ısıl yaşlanma performansı yetersizdir. Aynı zamanda yağ direnci kötü olduğundan aromatik, alifatik ve halojenli hidrokarbonlarla temas ettiğinde şişer [6, 8].

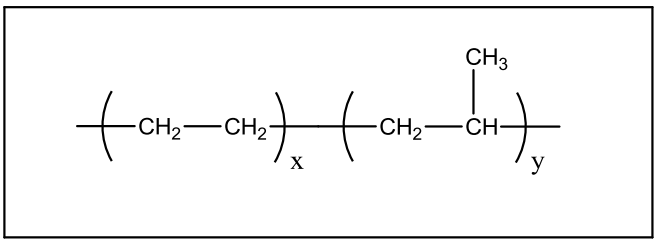
Kullanılan doğal kauçuk esaslı ürünlerin çok büyük bir kısmı kükürtle çaprazbağlanır. Bunun yanında kükürt vericiler, peroksit, izosiyanatlar ile ve radyasyon yardımıyla çaprazbağlanma sağlanabilir [8].



Şekil 1.1. Doğal kauçuğun (NR) kimyasal yapısı

1.1.2. EPM ve EPDM kauçuklar

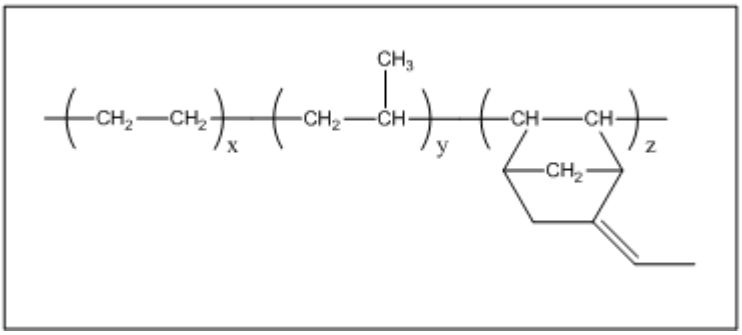
EPM, etilen ve propilenin kopolimerizasyonu ile elde edilen, geniş kullanım alanına sahip olan bir polimerdir. Hem etilen, hem de propilen birimleri kristalizayon yeteneğine sahiptir. Ancak zincir üzerinde doymamış kimyasal bağların olmaması nedeni ile kükürt varlığında vulkanize edilemez. Bu eksiklik, yapıya kükürt ile de çaprazbağlanmaya katılabilecek dien monemerinineklenmesi ile çözülebilir. Dien grubu olarak genellikle disiklopentadien, etiliden norbornen ve 1,4-hekzadien kullanılır. Eklenen monomerler pişme karakterini farklı şekilde etkiler. Örneğin disiklopetadien ile düşük vulkanizasyon hızı elde edilebilirlen etiliden norbornen eklenmesi ile makul vulkanizasyon hızıları elde edilebilmektedir [8].



Şekil 1.2. EPM kauçuğun (Etilen propilen monomer) kimyasal yapısı

Bir terpolimer olan EPDM, iyi oksijen, UV ve ozon direnci sayesinde dış alan uygulamalarında ve genel olarak sızdırmazlık elemanlarının yapımında kullanılmaktadır. Yağ direnci düşüktür; alifatik, aromatik hidrokarbonlar ve halojenli çözücüler içerisinde şişme gösterir. Elektirik özellikleri ve radyasyona karşı kararlılığı oldukça iyidir. Diğer sentetik kauçuklara göre düşük yoğunluğa sahip olmasına karşı, yüksek dolgu ve yağ yükleme kapasitesine sahiptir. Ancak içerisine

uygun reçineler eklenildiği durumlarda bile yüzey yapışması kötüdür. Bu yüzden metal ve diğer malzemeler ile birleştirilerek kompozit malzeme yapımı oldukça zordur [8].



Şekil 1.3. EPDM kauçuğun kimyasal yapısı

EPDM peroksit, kükürt, pişirici reçineler ve radyasyonla vulkanize edilebilir. Kükürt vulkanizasyonu sırasında çiçeklenme problemi yaygın olduğundan aktivatör sistem dikkatle seçilmelidir [8].

1.1.3. Karbon siyahı

Karbon siyahı, hidrokarbonların termal bozunması sonucu oluşan elementer haldeki karbondur. Her bir karbon atomu arasında güçlü fiziksel etkileşimler olduğu için karbon siyahı taneleri tek başına değil, agregalar halinde bulunur. Renk vermesi sebebiyle ilk olarak mürekkep türevlerinin üretiminde kullanılmıştır. Karbon siyahının kauçuk hamurlarında takviye edici dolgu olarak kullanımı daha sonraları keşfedilmiştir. Kauçuk malzemelerin fiziksel ve mekanik özelliklerini iyileştirmesi sebebiyle günümüzde en büyük kullanım alanı kauçuk endüstrisidir. Her yıl 5 milyon tona yakın karbon karası üretimi gerçekleştirilmektedir [9].

Endüstriyel olarak üretilen ilk karbon karası yağların yanması sonucu oluşan isten elde edilmiştir. İlerleyen zamanlarda doğal gazların metal katalizör eşliğinde yakınmasıyla üretilmeye başlanmıştır. Ancak bu iki yöntem de yüksek maliyetli ve düşük kapasitelidir; takviye edici özellikleri düşük ürünler elde edilebilmektedir. Günümüzde yaygın olarak kullanılan iki ana yöntem vardır. Doğal gazların silika duvarlı fırınlarda yakılması ve petrol ürünlerinin yakılması. Bu yöntemlerle elde edilen karbon siyahları sırasıyla termal siyahlar ve fırın siyahları olarak adlandırılırlar. Fırın siyahlarının takviye etme kabiliyetleri diğerlerine göre daha

yüksektir. Bunun en temel sebebi fırın siyahlarının yüksek yüzey alanları sayesinde kauçuk matrisle daha fazla etkileşime girebilmektedir. Termal siyahların takviye etme özellikleri fırın siyahları kadar iyi olmasa da genel kullanıma uygun olduğundan kauçuk endüstrisinde en fazla kullanılan karbon siyahı türüdür [7, 9].

1.1.4. Proses yağları

Mineral yağlar kauçuk hamurlarında yaklaşık 150 yıldır kullanılmaktadır. Kauçuk hamurlarında petrol kökenli mineral yağlar kullanıldığı gibi hayvansal ve bitkisel kökenli yağlarda kullanılabilir. Proses yağları kauçuk hamurunda dolgunun dağıtılabilmesini, hamur hazırlama ve milleme adımlarının daha kolay gerçekleştirilmesini ve hamurun ekstrüzyon performansının iyileştirilmesini sağlar. Proses yağı kullanılarak hamurlarda karıştırma sırasında oluşan kesme gerilmeleri azaltılarak polimer zincirinin molekül ağırlığı kontrol edilir. Bu sayede kauçuk malzemenin fiziksel özelliklerinin kötüleşmesi engellenir. Aynı zamanda vulkanizatın sertliği yağ eklenerek düşürülebilir; hamurdaki dolgu dağılımı kolaylaştırılarak maliyet düşürülebilir [9].

Mineral yağlar grubunda parafinik, naftenik ve aromatik olmak üzere üç tip yağ üretimi vardır. Parafinik yağlar, yapısında ağırlıklı olarak düz zincirli hidrokarbonlar içeren mineral yağlardır. Aromatik yağların yapısında halkalı gruplardan oluşan birimler ağırlıktadır. Naftenik yağlarda ise doymuş halkalı yapılar bulunur. Parafinik yağların oksidatif dayanımı diğer mineral yağlara göre yüksektir. Naftanik ve parafinik yağların koku ve renk verme özellikleri düşüktür. Aromatik yağlar yapısındaki yüksek doymamışlık nedeniyle yüksek reaktiviteye sahiptir, aynı nedenle oksidatif dayanımları düşüktür ve diğer mineral yağlara göre çok daha fazla koku ve renk verme eğilimine sahiptirler. Aromatik yağlar ayrıca içinde kullanıldıkları hamurların yapışkanlığını arttırırlar [9].

1.1.7. Koruyucular

Kauçuk malzemeler her organik malzeme gibi zamanla oksijen ve ozonla reaksiyona girerek bozunma eğilimindedir. Bu reaksiyonlar sonucu malzemenin fiziksel özellikleri kötüleşir ve servis süresi azalır. Aynı zamanda sıcaklık, UV, dinamik uygulamalar ve kauçuk üzerinde bulunan doymamışlık da bu reaksiyonların

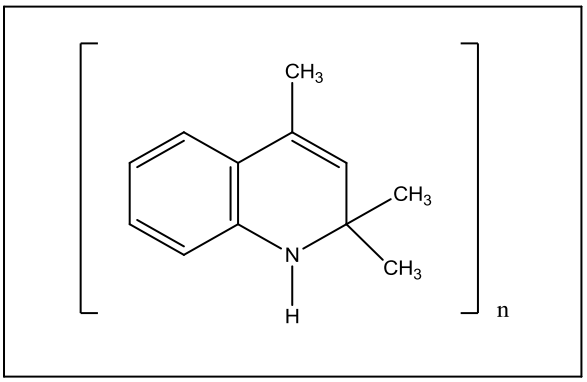
oluşmasını kolaylaştıran etkilerdir. Malzeme üzerindeki bu yaşlanma reaksiyonlarını azaltmak ve/veya geciktirmek için hamur hazırlama aşamasında aşamasında bileşime koruyucu katkılar eklenir. Bu katkılar antioksidanlar, antiozonatlar ve vakslar olmak üzere üç grupta incelenebilir [9].

Kauçukların hepsi kullanım sırasında maruz kaldığı bozucu faktörlerden etkilenir. Ancak ana zincir üzerinde doymamışlık içeren kauçuk türleri oksidasyona daha azdirençlidir. Oksijen, kauçuk matrise genellikle iki şekilde etki eder. Birinci etki, oksijenin ana zincir üzerindeki doymamışlıklarla reaksiyonu sonucu oluşan ana zincir kesilmeleridir. Bu etki, mazlemenin molekül ağırlığının düşmesine ve buna bağlı olarak fiziksel ve mekanik özelliklerinin gerilemesine yol açar. İkinci etki ise oksijenin, özellikle ısı ve ışık etkisi altında çaprazbağları etkilemesi, çaprazbağların kırılması sonucu elastik özelliklerin kaybına ya da oluşan yeni ve daha kısa çaprazbağlar sonucu malzemenin sertliğinin artmasına yol açmasıdır [6].

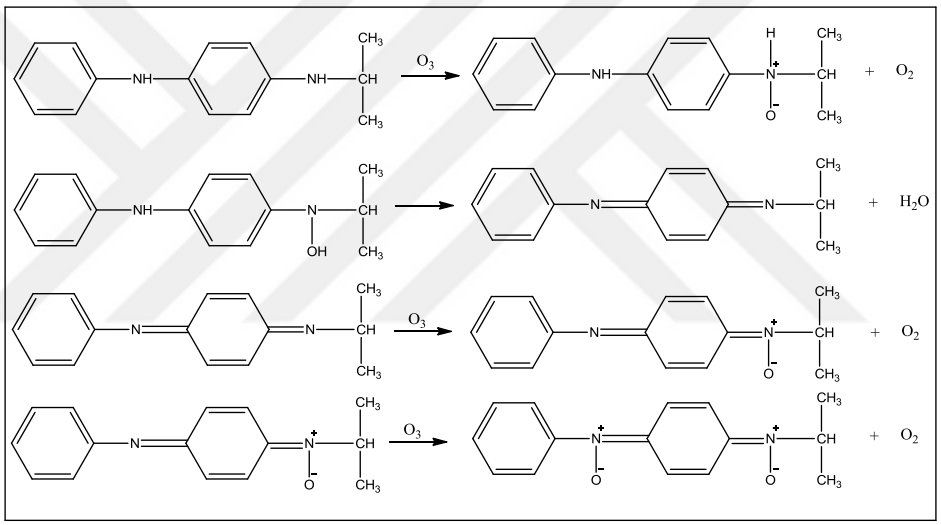
Antioksidanlar, genellikle %1'i aşmayan oranda kullanılan kimyasallardır ve kauçuk zincirindeki oksidasyon hızını azaltmaya yardımcı olmaktadırlar. Literatür çalışmalarından anlaşılmaktadır ki; antioksidanlar, oksijeni kullanma hızını geciktirmenin yanı sıra peroksi radikali oluşum hızını da düşürmektedir [10]. Antioksidanlar genellikle fenol, amin, organosülfür ve organofosfosülfür yapılıdırlar. Çoğu uygulamada amin kökenli antioksidanlar, uzun dönem oksidatif bozunmayı önlemede daha etkilidirler. Fakat amin kökenli antioksidanlar, hamurda boyayıcı/kirletici etkiye sahip olduklarından rengin önemli olduğu ürünlerde tercih edilmezler [11].

Antioksidanlar, polimerlerin oksidasyonunu önleme mekanizmasına göre birincil ve ikincil antioksidanlar olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar [12,13]. Birincil antioksidanların yapılarında aktif -OH veya -NH grupları bulunur ve zincir sonlandırıcı (peroksi radikallerini sonlandırıcı) olarak etkirler. Bu yolla oluşan antioksidan radikali protonasyon yeteneğine sahiptir ve daha kararlıdır. Sübstitue p-fenilen diamin gibi aromatik aminler ve engellenmiş fenoller bu grupta yer alan en önemli antioksidanlardır. Kauçuk sektöründe kullanılan IPPD, 6PPD, 7PPD, DOPD, DTPD, DNPD, ODPA, SDPA, ADPA ve TMQ bu sınıfa girmektedir. Bu tez çalışmasında antioksidan olarak hamur bileşiminde yer alan katkı maddesi, aromatik

aminler grubunda yer alan 2,2,4-trimetil-1,2-dihidrokinondur (TMQ).Şekil 1.4.'de TMQ'nun kimyasal yapısı verilmiştir [14].



Şekil 1.4. TMQ'nun kimyasal yapısı[14]



Şekil 1.5. IPPD'nin kimyasal yapısı ve ozonla reaksiyonu

Ozon, polimer matris üzerindeki çift bağlarla oksijene kıyasla çok daha hızlı reaksiyona girerek malzeme üzerinde çatlaklara ve sonunda kopmalara sebep olmaktadır. Yüksek doymamışlık içeren kauçuk türleri ozondan daha fazla etkilenirken, az doymamışlık içeren ya da hiç çift bağ içermeyen kauçuk türlerinin ozon direnci yüksektir [6]. Antiozonatlar da antioksidanlar gibi bozucu etkiden daha hızlı gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar aracılığıyla kauçuk matrisi korurlar. Şekil 1.5.'te tez çalışmasında malzemeyi ozondan korumak üzere kullanılan ve güçlü bir antioksidant olan n-izopropil-n'-fenil-p-fenilen daiminin (IPPD) kimyasal yapısı ve ozonla verdiği reaksiyon için önerilen mekanizma verilmiştir.

Koruyucular içerisinde bulunan son grup vakslardır. Vaksların kauçuk matris içerisindeki çözünürlükleri kötüdür. Bu sebeple zamanla kauçuk yüzeyine göçerek ve yüzeyde oluşturduğu film aracılığıyla malzemeyi oksijen ve ozondan fiziksel olarak korurlar.

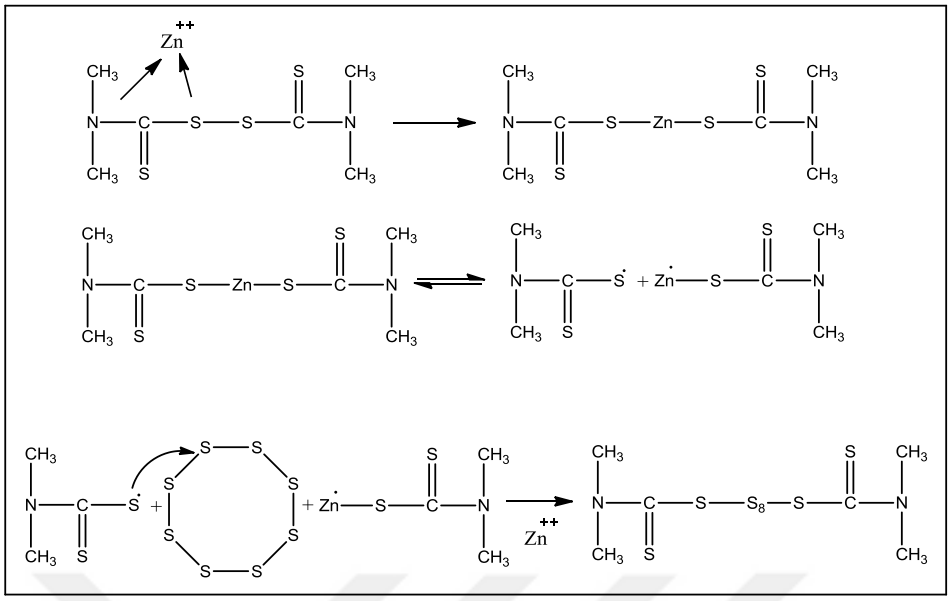
1.1.5. Aktivatör sistem

Kauçuk hamuru içerisinde yer alan çok sayıda bileşenin birbiri ile etkileşimi, vulkanizasyon mekanizmasının oldukça karmaşık olmasına neden olur. Aynı anda birbiri tetikleyen çok sayıda reaksiyon aynı anda meydana gelmektedir. Vulkanizasyon reaksiyonunun ilerlemesinden sorumlu temel bileşenler pişirici sistemi oluşturur. Pişirici sistem içerisindeki bileşenler aktivatörler, hızlandırıcılar ve pişiriciler olarak gruplandırılabilirler.

Aktivatör sistemini metal oksitler ve yağ asitlerinin kombinasyonu oluşturur. Yağ asitlerinin görevi metal oksitleri çözerek metal iyonlarının matris içerisinde serbest halde etkinliğini sergilemesini sağlamaktır. Bu amaçla en yaygın kullanılan bileşenler çinko oksit ve stearik asittir [10].

Vulkanizasyon ortamında serbest halde bulunan çinko atomları hızlandırıcıları aktifleyerek ısı etkisiyle açılan kükürt halkaları ile birleşmesini ve aktif kükürtleyici komplekslerin oluşmasını sağlar. Çinko varlığında bu kompleksler kontrollü kükürt salma özelliği kazanır ve zincirler arasında kükürt çaprazbağlarının kontrollü oluşmasına katkıda bulunur [5, 10, 15]. Şekil 1.6'da çinko varlığında gerçekleşen vulkanizasyon reaksiyonu şematik olarak gösterilmektedir.

Çinko oksitin kauçuk hamurlarındaki diğer bir katkısı da ısı etkisindeki kararlılığını arttırmasıdır. Bu nedenle, sadece kükürt vulkanizasyonunda değil, peroksit ve reçine gibi diğer vulkanizasyon sistemlerinde de çinko oksit başta olmak üzere çeşitli metal oksitlerin kullanıldığı uygulamalara rastlanmaktadır[16-21]



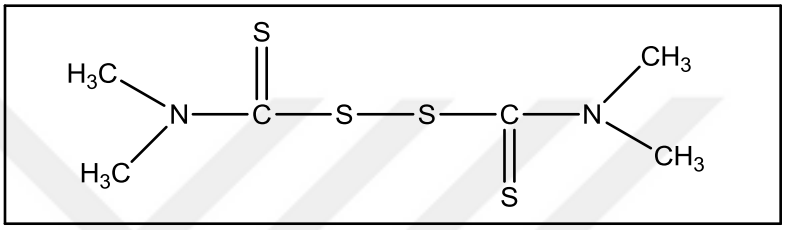
Şekil 1.6. Çinko varlığında kükürt vulkanizasyonu

1.1.6. Hızlandırıcı sistem

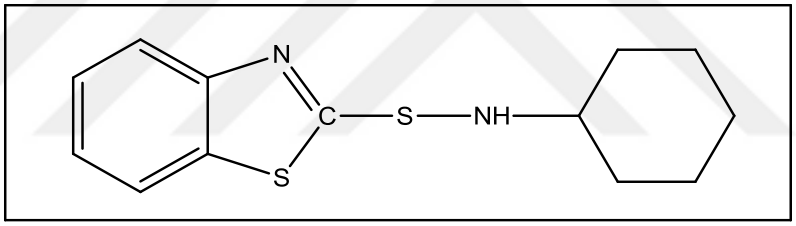
Vulkanizasyon reaksiyonun ikici basamağında hızlandırıcı reaksiyonları gerçekleşmektedir. Hızlandırıcıların temel görevi karışım içerisindeki serbest kükürdü polimer zincirine taşımak ve polimer zinciri ile kükürdün reaksiyonunu tetiklemektir. Böylece vulkanizasyon hızı artarak, vulkanizasyon süresi önemli ölçüde kısalmaktadır. Genel olarak hızlandırıcılar ortada kükürt, uç gruplarında ise organik gruplar bulunan yapılardır. Organik hızlandırıcılar, genellikle inorganik olanlardan daha yaygın kullanılmaktadır. Organik grupları birbirinden farklı olan çok sayıda hızlandırıcı bulunmaktadır. Bu yapısal farklılıklar ise hamurun pişme karakterini belirler. Farklı hızlandırıcıların birlikte kullanılmasıyla ön pişme süresi (scorch time) ve vulkanizasyon süresi birlikte ayarlanabilir. Hızlandırıcıların kükürdün etkinliğini arttırması sayesinde daha az kükürt kullanımı ile uygun çaprazbağ yoğunluğunun elde edilmesi sağlanabilir. Yüksek kükürt konsantrasyonlarında oluşabilecek istenmeyen yan reaksiyonların daha az meydana gelmesi ile malzemenin mekanik ve dinamik özellikleri geliştirilebilir [7, 10].

Vulkanizasyon için gerekli kükürt, kükürt içeren ve ısı etkisinde içerdiği kükürdü kontrollü olarak serbest bırakan kükürt vericiler tarafından da sağlanabilir. Kükürt vericilerin önemli bir kısmı aynı zamanda hızlandırıcı olarak da kullanılabilir. Kontrollü kükürt salımı sayesinde ağ yapının ağırlıklı olarak mono ve disülfidik

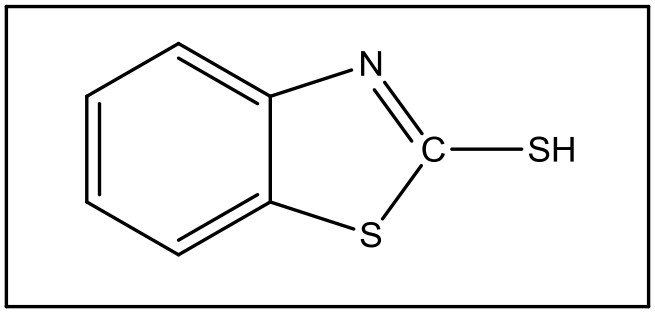
çaprazbağlardan oluşmasını sağlarlar. Böylece iyi ısıl özellikler ve düşük kalıcı deformasyona sahip vulkanizatlar elde edilebilir. En iyi bilinen kükürt verici tetrametil tiuram disülfittir (TMTD) [22,23]. Tez çalışmasında hazırlanan hamurların yapısında da yer alan TMTD'nin kimyasal yapısı Şekil 1.7'de verilmiştir. Çalışmada kullanılan diğer hızlandırıcılar olan merkapto benzotiazol (MBT) ve N-siklohekzil-2-benzotiazol sülfenamid (CBS)'in kimyasal yapıları da sırasıyla Şekil 1.8 ve Şekil 1.9'da verilmiştir. Şekil 1.10'de doğal kauçuğun, Şekil 1.11'da ise EPDM'in çinko varlığında TMTD ile vulkanizasyon mekanizmaları verilmiştir [16,24].



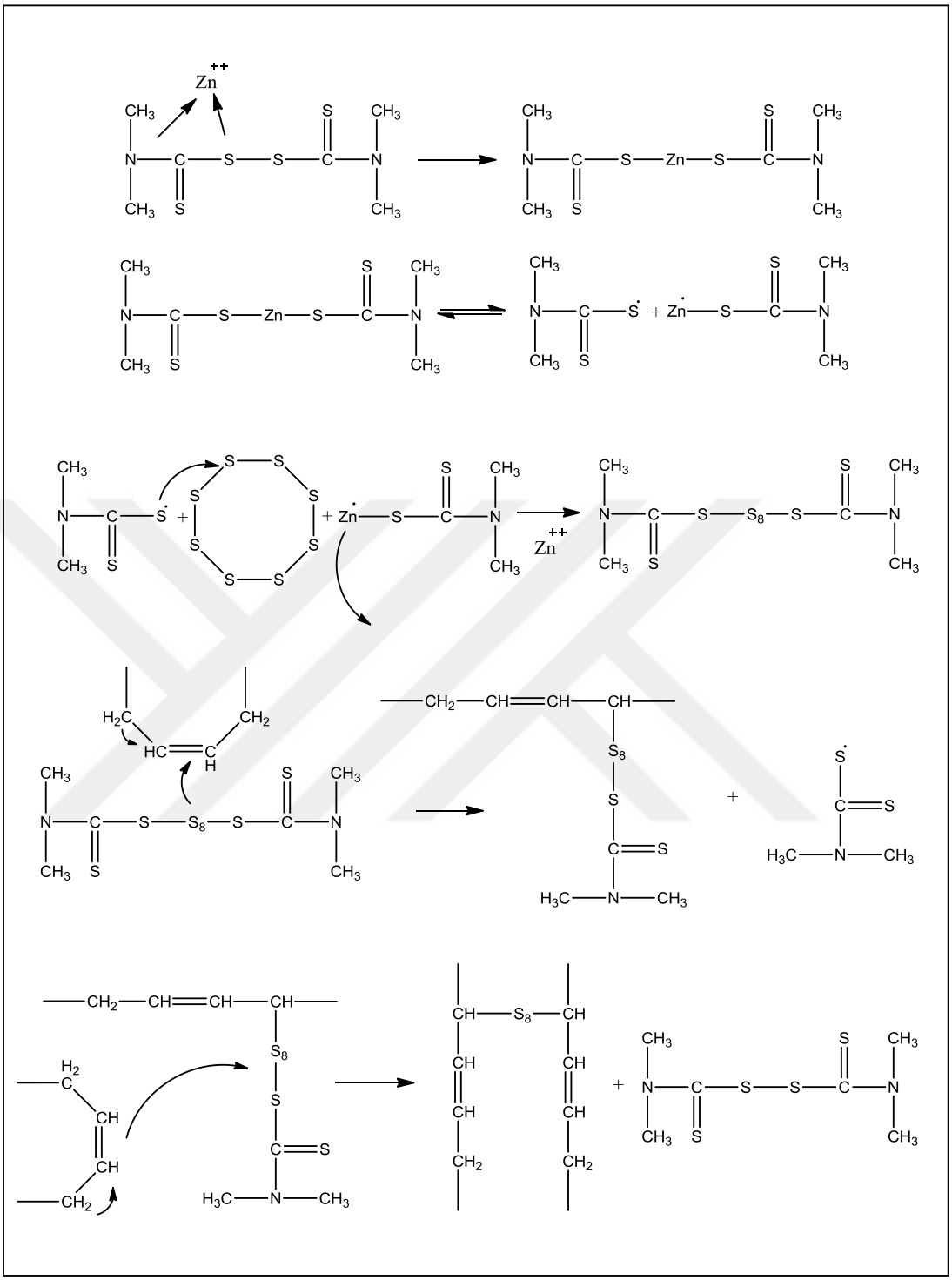
Şekil 1.7. TMTD'nin kimyasal yapısı



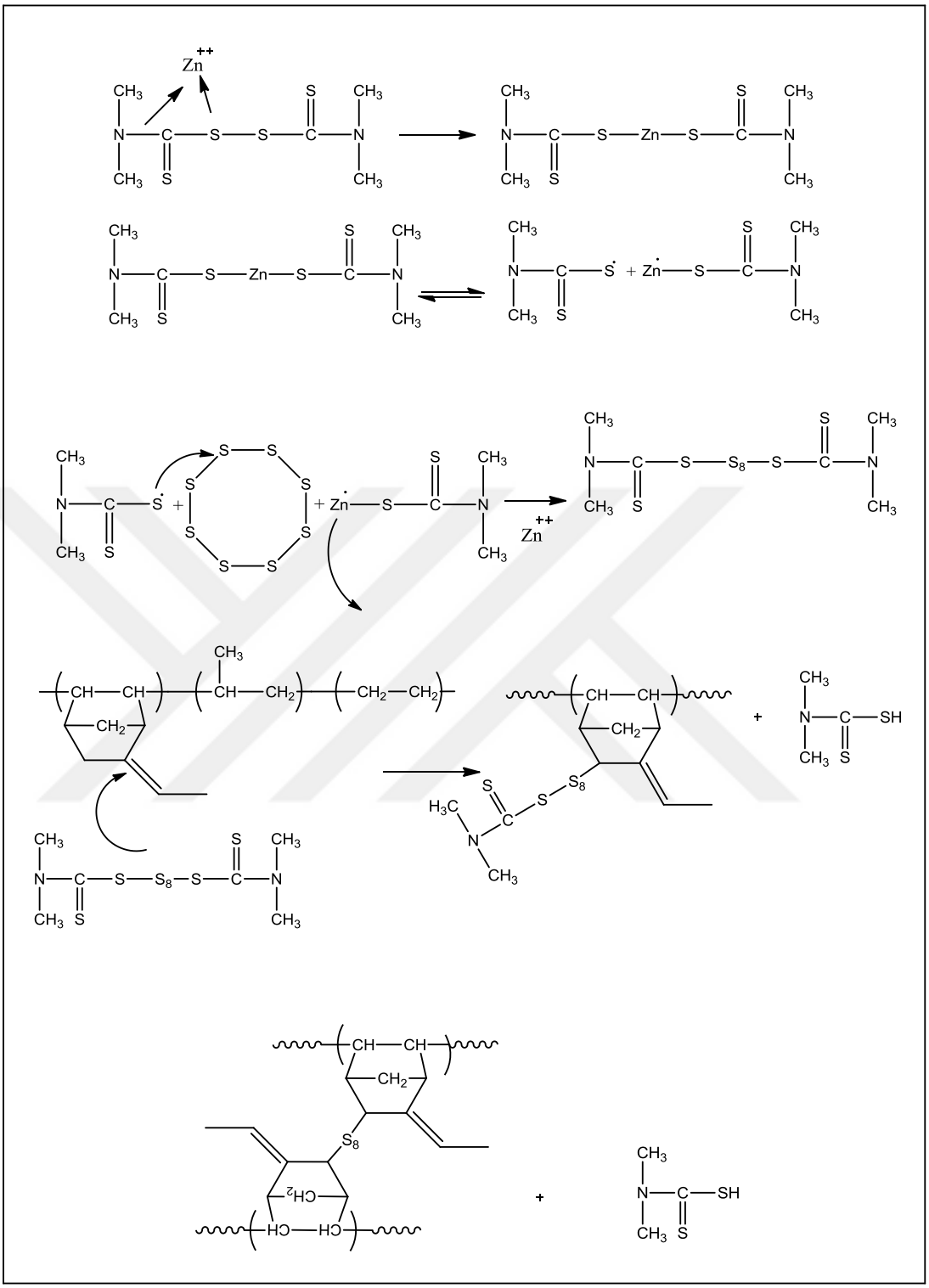
Şekil 1.8. CBS'nin kimyasal yapısı



Şekil 1.9. MBT'nin kimyasal yapısı



Şekil 1.10. Doğal kauçuğun TMTD eşliğinde vulkanizasyonu[16]



Şekil 1.11. EPDM'in TMTD eşliğinde vulkanizasyonu[24]

1.1.8. Kükürt

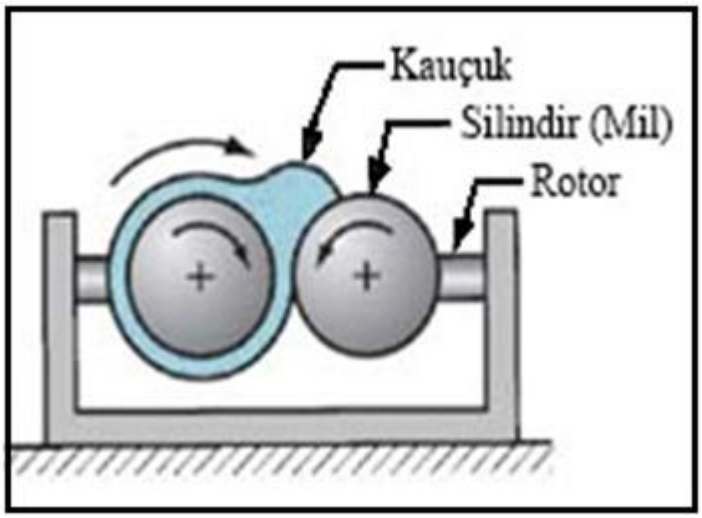
Kükürt, monoklinik ve rombik olmak üzere iki farklı kristal yapıda bulunmaktadır. Ancak rombik kükürt kristalleri, monoklinik kristallere göre daha kararlı yapıdadır. Rombik kükürt yapısı 96℃'ye kadar bozulmadan kalabilir [8]. Rombik kükürt farklı kauçuk tiplerinde farklı çözünme oranlarına sahiptir. Doğal kauçuk ve stiren-bütadien kauçuk (SBR) gibi kauçuk türlerinde oda sıcaklığında kolaylıkla karıştırılabilirken, bütadien kauçuk (BR) ve nitril kauçuk (NBR) içinde homojen karıştırılabilmesi için daha yüksek sıcaklıklara çıkılması gerekmektedir [8].

Kükürt içeren hamurların karıştırılmasında en sık rastlanan problem, yüksek kükürt konsantrasyonlarında çözünmeden kalan kükürdün yüzeye göçerek hamur yüzeyinin görüntüsünü ve yapışma kabiliyetini kötüleştirmesidir. Bu olaya çiçeklenme (blooming) de denmektedir. Bu olay, çözünmez kükürt kullanılarak giderilebilir [8].

1.2. Kauçuk Hamuru Hazırlama

1.2.1. Açık mil (Two roll mill)

Açık mil birbirine paralel iki silindirden oluşur (Şekil 1.12). Silindirler birbirinden zıt yönde ve farklı hızlarda dönerek, aralarına atılan kauçuk ve diğer hamur bileşenlerinin karışmasını sağlamaktadır. Karışmayı sağlayan temel etki, silindirlerin farklı hızlarda dönmesi nedeniyle oluşan kayma gerilmesidir. Ancak açık miller uzun karıştırma süreleri, kirli bir işlem olması ve dahili karıştırıcılara göre polimer zincirinde daha fazla kırılmaya neden olması nedeniyle ana karıştırma adımında tercih edilmeyen sistemlerdir. Günümüzde endüstriyel olarak dahili karıştırıcıyla hazırlanan karışımların homejenizasyon işlemi için kullanılır [25, 26].



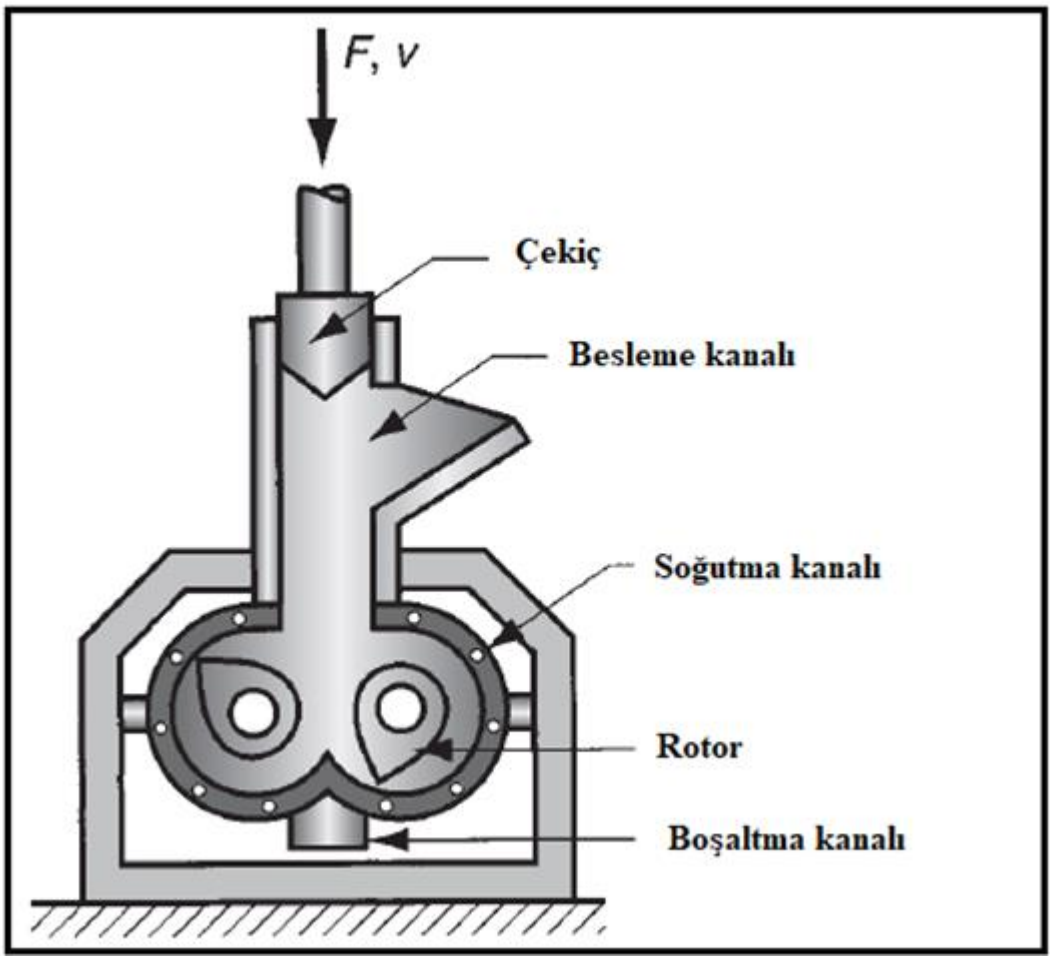
Şekil 1.12. Açık mill (Two roll mil)

1.2.2. Dahili karıştırıcı (Banbury)

Dahili karıştırıcı (Banbury) (Şekil 1.13), açık millere benzer şekilde ikiz helezon rotorlardan oluşur. Kauçuk ve kimyasallar besleme hunisinden gönderilerek rotorların olduğu karıştırma alanına giderler. Bu sırada, karıştırıcının üst kısmında bulunan çekiç (Ram) tarafından uygulanan basınç ile hamur bileşenlerinin karıştırma alanında kalması ve birbiri içine daha hızlı nüfuz etmeleri sağlanır. Karışım tamamlandığında alt kapak açılarak malzeme alınır [25].

Banbury, hamurun mile kıyasla çok daha hızlı oluşturulmasına olanak tanır. İşlemin daha temiz gerçekleşmesini ve operatör hassasiyetinin azalmasını sağlar. Ancak karıştırma kapalı bir ortamda gerçekleştiği için milde yapılan karışımlar gibi fiziksel bir kontrol yapılamaz. Karıştırma alanındaki duvarlar içerisinden akışkan geçirilerek sıcaklık kontrolü sağlanmaktadır. Sıcaklık kontrolü ön pişme güvenliği için önemlidir. Diğer değişkenler ise akım değişmeleri ölçülerek kontrol edilir[7].

Banbury karıştırıcının rotorları iç içe dönen bir dizayn yapıldıysa karışım iki rotor arasında gerçekleşir(intermeshing rotor). Diğer bir tür de ise karışım rotor ve yan duvar arasında gerçekleşir(tangential rotor). Seçilecek kauçuk türüne uygun rotor seçmek karışımın sağlıklı olması sağlar [7].



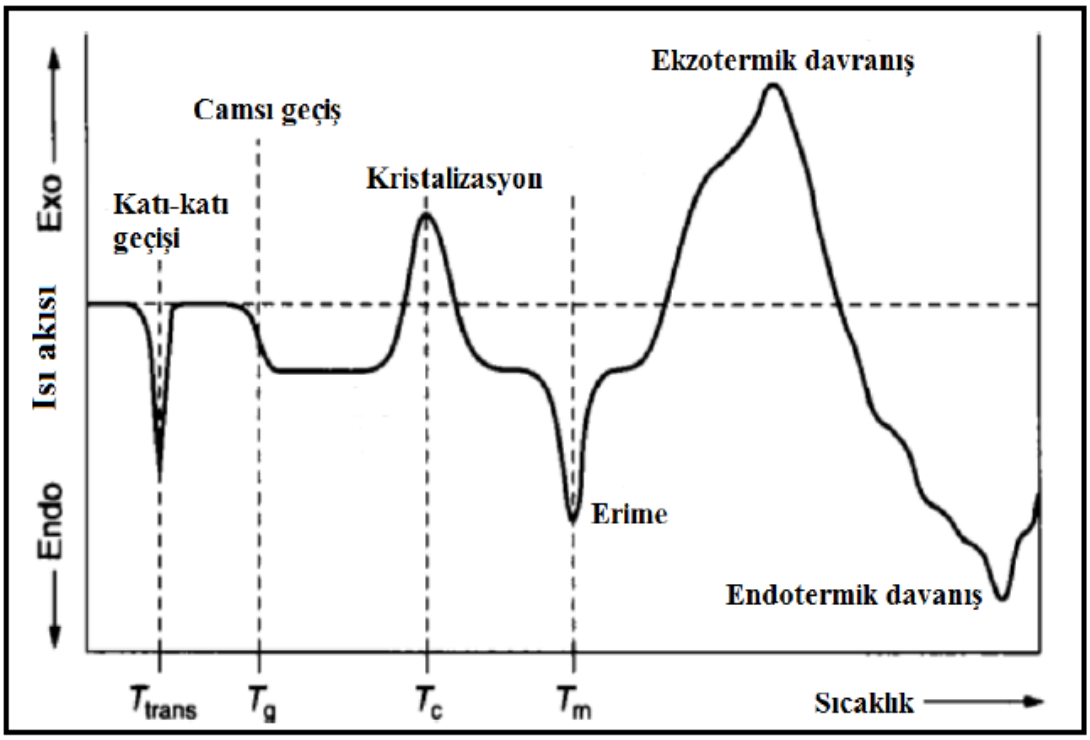
Şekil 1.13. Banbury karıştırıcı

1.3. Kauçuk Malzeme Karakterizasyonunda Kullanılan Ekipmanlar ve Çalışma Prensipleri

1.3.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetri, malzemenin ısı kapasitesinin (Cp) sıcaklıkla değişimini inceleyen bir tekniktir. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazının çalışma prensibi örnek kap ile referans kabın arasındaki sıcaklık farkını sıfırlamak için gerekli olan enerji miktarını ölçerek, malzemenin ısıl geçişlerini saptamaktır. DSC ile malzemelerinnin erime sıcaklığı, camsı geçiş sıcaklığı, kristalizasyon sıcaklığı, entalpi değişimleri, çaprazbağlanma sıcaklığı ve ısıl bozunma sıcaklığı gibi karakteristik sıcaklıkları ve bu olaylar sırasında söz konusu olan enerji miktarlarını belirlemek mümkündür [27,28]. Şekil 1.14'te polimerik malzemelerde gözlenebilecek geçişleri gösteren temsili bir DSC termogramı görülmektedir [27].

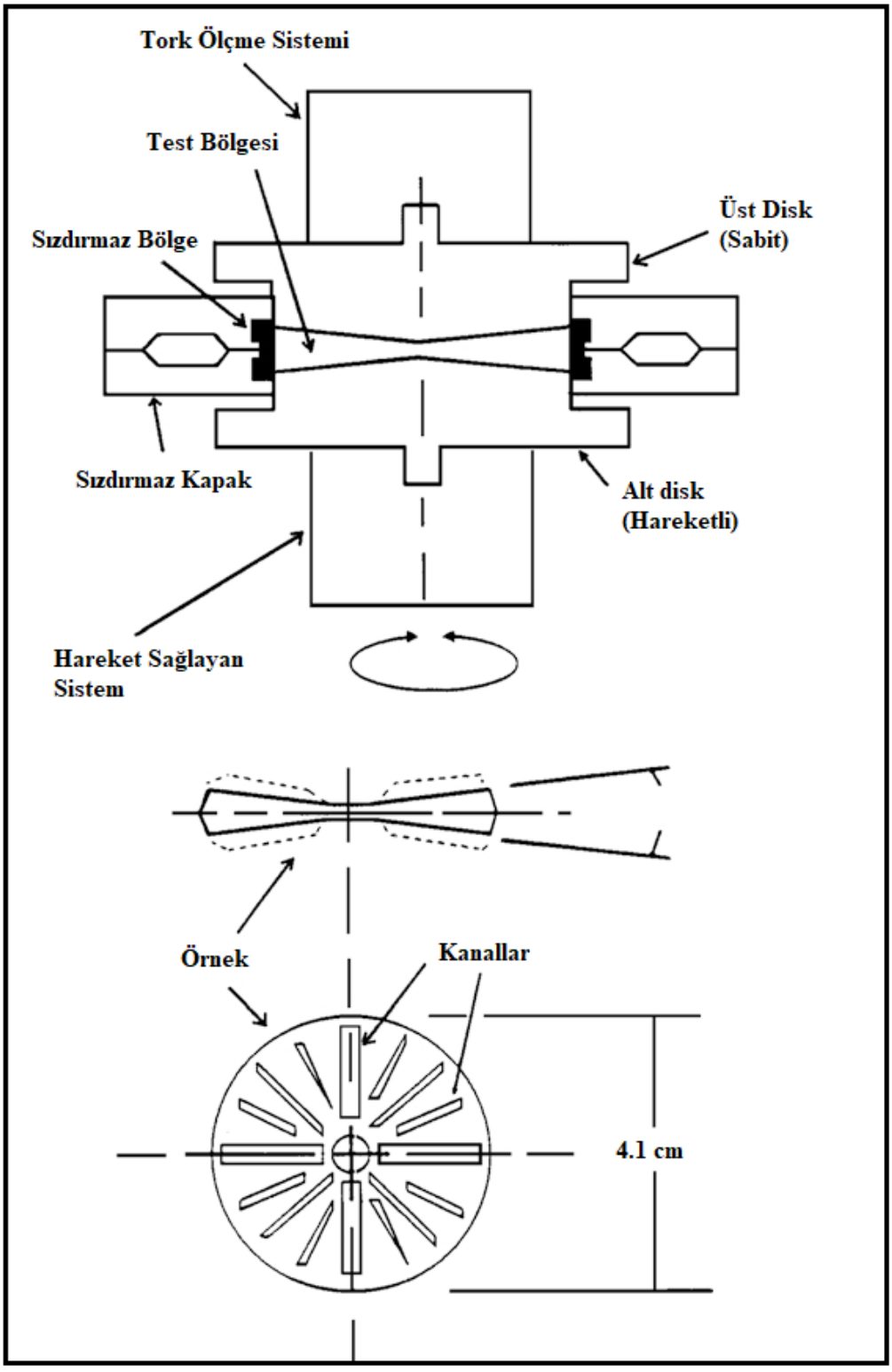
Diferansiyel taramalı kalorimetre ile bir kauçuk hamuru test edilirken gözlenen ekzotermik pik vulkanizasyona aittir; pikin başlangıç ve bitiş noktaları testin gerçekleştirildiği koşullarda vulkanizasyon için en uygun sıcaklık aralığını, pike ait olan alan ise çaprazbağlanma entalpisini vermektedir.



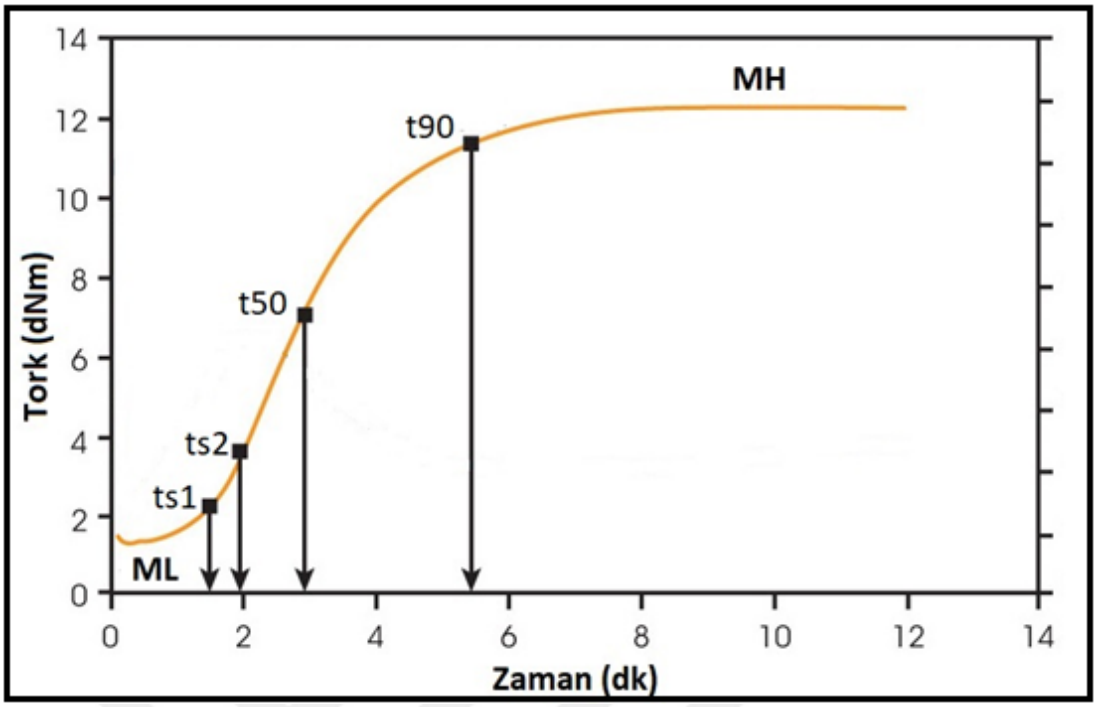
Şekil 1.14. Polimer malzemelerin örnek DSC eğrisi[27]

1.3.2. Hareketli kalıp reometresi (Moving die rheometer, MDR)

Hareketli kalıp reometresi (MDR), sabit bir sıcaklık ve sabit bir basınç altında kauçuk hamurunun akış davranışının incelemesini sağlar. Biri hareketli diğeri sabit olan iki diskten oluşan kalıp içeresineyerleştirilen hamurun istenilen sıcaklıkta vulkanize olması sağlanır. Vulkanizasyon sırasında, kalıbın aynı koşullarda hareketine devam edebilmesi için gerekli tork değeri artmaktadır. Bu tork değişimini zamana karşı grafiğe geçirilerek vulkanizasyon reaksiyonu karakterize edilir. Şekil 1.15'te reometre cihazının kalıp bölümünün şematik görünümü verilmiş, Şekil 1.16'da ise örnek bir reometre eğrisi üzerinde, takip edilen önemli büyüklükler gösterilmiştir [29].



Şekil 1.15. Hareketli kalıp reometresi [33]



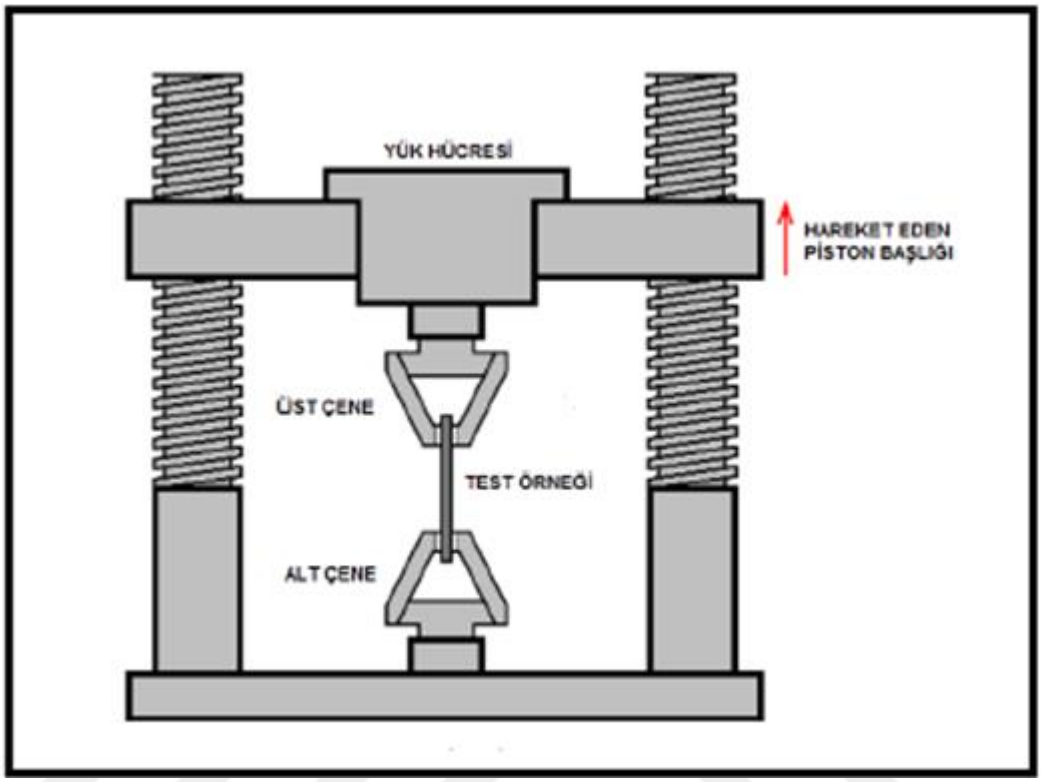
Şekil 1.16. Örnek reometre eğrisi[29]

Reometre eğrisinden elde edilen en düşük tork değeri ML, en yüksek tork değeri ise MH olarak gösterilmektedir. Bu iki değerin arasında kalan ve sürekli tork artışının gözlendiği bölge çaprazbağlanma ya da pişme bölgesi olarak adlandırılır. Çaprazbağlanma bölgesi içerinde t90 diye anladırılan bölge ise çaprazbağlanmanın %90'ının tamamlandığı süreyi temsil etmektedir. Benzer şekilde t50 de çaprazbağlanmanın %50'sinin oluştuğu süreye karşı gelen noktadır. Pişme bölgesindeki önemli bir diğer nokta ise ts2 noktasıdır. ML değerinden 2 Mooney birimi daha yüksek bir tork değerine ulaşılması için başlangıçtan itibaren geçen toplam süreyi ifade etmektedir. Bu büyüklük, vulkanizasyon prosesinin kontrolünü ve hamurun bekleme sırasındaki stabilitesini etkilediğinden dolayı oldukça önemlidir [30-32].

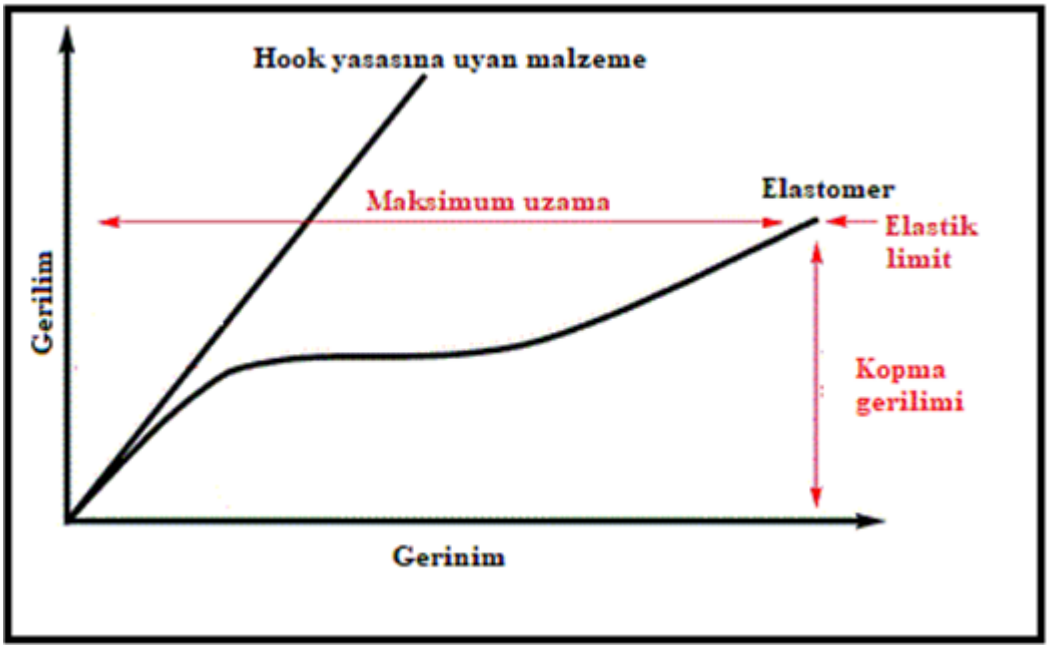
1.3.3. Universal test cihazı

Universal test cihazı (çekme test cihazı), malzemelerin statik deformasyon altındaki dayanımlarını belirlemek amacıyla kullanılan en temel cihazlardan biridir. Kauçuk esaslı malzemelerin kopma dayanımı, kopma anındaki uzama yüzdesi, gerilme modülü gibi özellikleri, kullanım sınırlarını belirlemede büyük önem arzeder ve bu büyüklükler, üniversal test cihazı ile yapılan çekme testi sonucu elde edilen gerilim-

gerinim eğrilerinin değerlendirilmesiyle belirlenir [34]. Şekil 1.17'de tipil bir üniversal test cihazının şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 1.17. Üniversal çekme cihazının şematik gösterimi [35]

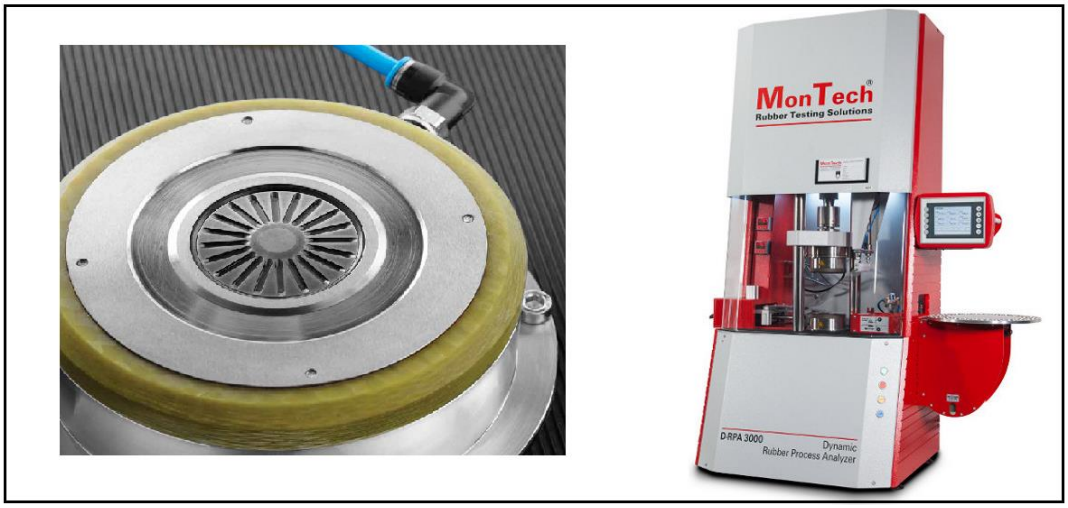


Şekil 1.18. Elastomerik bir malzemenin tipik gerilim-gerinim eğrisi

Çekme testinde kesit alanı bilinen bir örneğin belirli ve sabit bir hızla çekilmesi sırasında meydana gelen deformasyona karşı bu deformasyonun gerçekleşmesi için uygulanan kuvvet değeri grafiğe geçirilir. Test, genellikle olarak örneğin kopması ile sonlandırılır. Şekil 1.18'de tipik bir gerilim-gerinim eğrisi üzerindeki önemli noktalar görülmektedir.

1.3.4. Kauçuk proses analizörü (Rubber process analyzer, RPA)

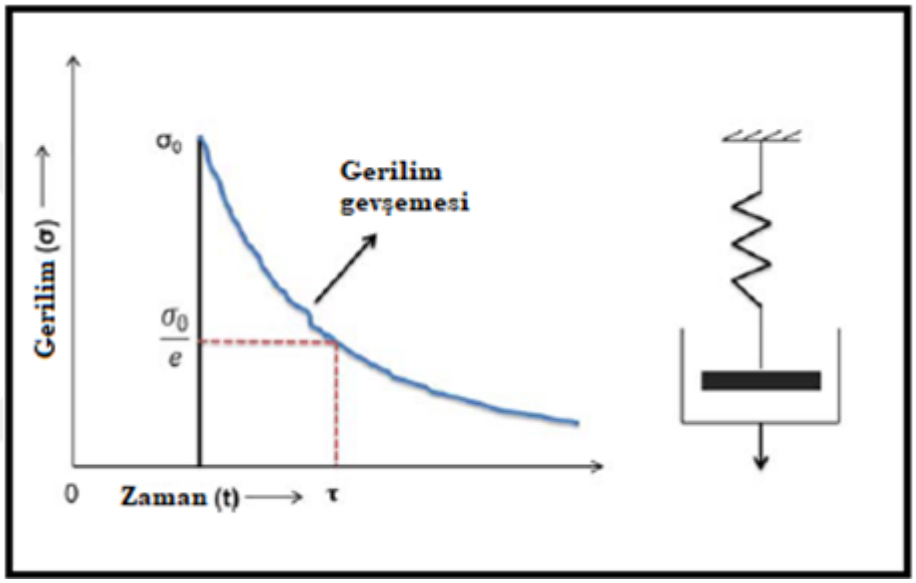
Kauçuk proses analizörü kauçuk hamurlarının pişme öncesinde, pişme sırasında ve piştikten sonra viskoelastik özelliklerini ölçmeye yarar. Kauçuk proses analizörü, görünümüyle klasik hareketli kalıp reometrelerine benzese de robotik motorlar sayesinde çeşitli frekans ve gerinimlerde salınım üretebilir. Bu sayede incelenen örneğin çok sayıda dinamik özelliği aynı anda takip edilebilir [36]. Bu özellikler depo modülü (G'), kayıp modül (G''), sönümleme faktörü (tanδ) kompleks viskozite (n*) ve dinamik viskozite (n') olarak sayılabilir. Hamurun işlenebilirliğinden dolgu dağılımına, silanizasyon başarısından vulkanizat titreşim sönümleme özelliklerine kadar çok sayıda hamur özelliğinin RPA kullanılarak incelenmesi mümkündür [37, 38]. Şekil 1.19'da örnek bir RPA cihazı kabini ve kalıp yapısı verilmiştir.



Şekil 1.19. Örnek bir RPA cihazı kabini ve kalıp geometrisi

1.3.5. Sıcaklık taramalı gerilim gevşeme (Temperature scanning stress relaxation, TSSR)

Viskoelastik özellik sergileyen polimerler, sabit gerilim altında gerilim gevşemesi olarak bilinen durumu sergilerler. Sabit gerilimi muhafaza etmek için gereken kuvvet zamanla giderek azalır. Gerilim gevşeme testinde, izotermal ortamda numuneye sabit bir deformasyon uygulanır ve zamana bağlı olarak kuvvet ölçülür. Gerilim gevşeme süreci, kuvvetin zamana bağlı bir fonksiyonu olarak katlanarak azaldığı basit Maxwell modelinden açıklanabilir [39].



Şekil 1.20. Zamana karışı gerilim gevşemesi eğrisi[39]

Sabit sıcaklıkta, zamana bağlı gerilim σ(t), verilen aşağıdaki Eşitlik 1.1 ile ifade edilebilir:

$$\sigma(t)=E_{izo}(t)\varepsilon_0 \quad (1.1)$$

Burada E_{izo} (t), zamana bağlı modül, ε_0 ise izotermal koşul altında uygulanan gerinimdir. Böyle bir durumda, başlangıç geriliminin (σ_0), σ_0/e değerine kadar geçen süreye gevşeme zaman sabiti (τ) denir[39].

Çaprazbağlanmış kauçuklar için sıcaklık artmaya başladıkça gerilim değeri entropi nedeniyle az miktarda artmaktadır. Gerilim eğrisindeki artış, çaprazbağlanmanın ağ yapısından kaynaklanmaktadır. Sıcaklık eşik noktasını geçtikten sonra gerilim değeri sıfıra kadar düşmektedir. Bunun nedeni, gerilim gevşemesine neden olan zincir

kesilmelerinden kaynaklanmaktadır. Başlama noktasından sonra gerilimin ufak miktarda artması dar bir sıcaklık aralığında gözlemlenir. Grafikteki bu artışın eğiminden ise çaprazbağ yoğunluğu tayin edilebilir [39].

TSSR testi, elastomerik davranış gösteren malzemelere uygulanabilen bir tekniktir. Kauçuklarda ve termoplastik elastomerlerde (TPE) çaprazbağ yoğunluğu ölçümünde kullanılabilmektedir. TPE'lerin karakterizasyonu için geliştirilmiştir; kauçuk esaslı malzemelerde kullanımı ile ilgili sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu teknikte, cihazın, elektrikle ısıtılan test odasına örnek yerleştirilir. Örneğe bir ön gerinim uygulanır. Pratikte çapraz bağ yoğunluğu ölçümü esas alınan uygulamalarda bu gerinim %50 olarak optimize edilmiştir [40].

Ön gerinim altında, oda sıcaklığında 2 saat kadar bir sabit sıcaklık periyodu vardır. Bu sırada örneği sabit gerinimde tutmak için gerekli gerilim değerleri zamana karşı kaydedilir. Kısa dönem gevşeme prosesinin önemli kısmı bu süreçte gerçekleşir. İzotermal periyodun tamamlanmasını takiben, testin izotermal olmayan periyodu başlatılır. Örnek, ayarlanabilen bir hızla (Örneğin 2 ℃/dk) ısıtılır. Ulaşılabilecek sıcaklık kauçuk esaslı malzemeler için en çok 300℃'dir. Bu sırada da gerilim, zamana ve sıcaklığa karşı kaydedilir.

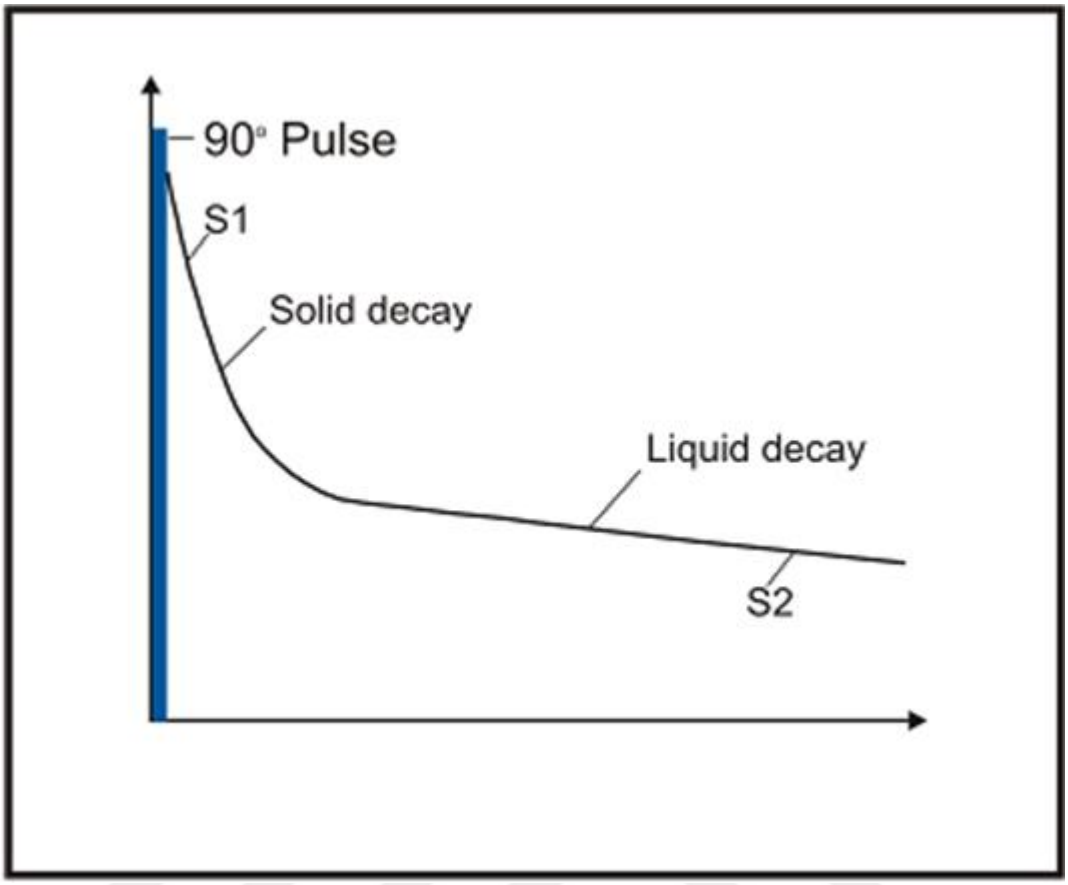
İzotermal olmayan faz eğrisinin altında kalan alan TSSR indeksi olarak tanımlanır ve bu indeks ne kadar büyükse, malzeme o kadar kauçuksu özellik sergiler. T10, T50, T90 gibi sıcaklık limitleri, malzemenin ısıl dayanımı hakkında fikir veren karakteristik özelliklerdir. İzotermal olmayan fazın başlangıcında, gevşeme eğrisi artan sıcaklık etkisiyle bir yükselme sergiler. Bu yükselme bölgesinin eğimi ise, kauçuk elastisite teorisine göre (çaprazbağ yoğunluğu (Ve)) ile ilişkilidir.

1.3.6. Katı nükleer manyetik rezonans (Solid state nuclear magnetic resonance, Puls-NMR)

Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi organik bileşiklerin yapılarını incelemek için oldukça etkili bir yöntemdir. Temel olarak NMR, bir numunenin güçlü bir manyetik alana yerleştirilerek radyo frekans ışınlarıyla ışınlanmasıdır. Bu sayede manyetik alanda çekirdekler arasında enerji geçişlerine bağlı olarak absorpsiyonlar gözlemlenir [28].

Gönderilen radyo frekansları sayesinde çekirdekler daha yüksek enerji seviyesine çıkmaya zorlanırlar. Radyo frekansları kesilmesi ile de üzerinde bulunan enerjiyi çevresindeki atomlara vererek eski konumlarına geri dönerler. Üst enerji seviyesine çıkarılmış çekirdeğin eski konumuna dönmesine relaksasyon (durulma), önceki konumlarına dönene kadar geçen süreye ise relaksasyon zamanı (durulma süresi) denmektedir. NMR tekniği, sürekli dalga ve puls-NMR olarak ikiye ayrılmaktadır. Puls-NMR yönteminde örneğe kısa süreli ve yüksek genlikli sinyaller gönderilerek statik manyetik alandaki protonların uyarılması ve gönderilen sinyal kesildikten sonra uyarılmış çekirdeğin ilk haline dönene kadar çevre çekirdeklere yaydığı NMR sinyalinin ölçülmesi temelinde çalışmaktadır.

Yaygın olarak bilinen NMR yönteminden farklı olarak yapıda bulunan tüm çekirdeklerin aynı anda rezonansa ulaşma yöntemine puls yöntemi veya Fourier Transform yöntemi denir. Puls-NMR yöntemi yapıda bulunan tüm protonları aynı anda rezonansa getirir ve spin sisteminde gözlenen değişikliği çok kısa sürede kaydetme olanağı sağlar. Bu yöntemle klasik NMR'dan farklı olarak spektrum ölçme zamanı beş dakikadan birkaç saniyeye indirilebilir ve böylece spektrumlar çok daha kısa sürelerde elde edilebilir. Yöntemin bir başka avantajı da 1 mg'dan az olan maddelerle çalışma olanağı sağlamasıdır. Sürekli dalga yönteminde protonların rezonansları için gerekli enerji, tarama yöntemiyle örnek üzerine kademe kademe gönderilirken puls yönteminde protonların rezonansları için gereken enerji tüm frekansları içerecek şekilde aynı anda gönderilmektedir. Tüm rezonans frekanslarının aynı anda oluşturulması için şiddeti yüksek bir radyo frekans pulsu kullanılır. Dolayısıyla puls-NMR yöntemi örneğe kısa süreli ve yüksek genlikli frekans pulsu gönderilerek statik bir manyetik alandaki protonların birkaç mikrosaniyelik bir radyoferekans dalgası ile etkileştirilmesi sonucunda hidrojen çekirdeğinin uyarılması ve pulsun ortadan kaldırılmasıyla uyarılmış çekirdeğin orijinal haline dönerken yaydığı NMR sinyalinin ölçülmesi temeline dayanmaktadır. Ölçülen sinyal bütün çekirdeklerin statik manyetik alana göre 90° döndürüldüğünde maksimum şiddete sahip olacağından puls-NMR spektrometresinde uygulanan puls 90° pulsudur. Tipik bir puls-NMR sönüm eğrisi Şekil 1.21'de verilmiştir.



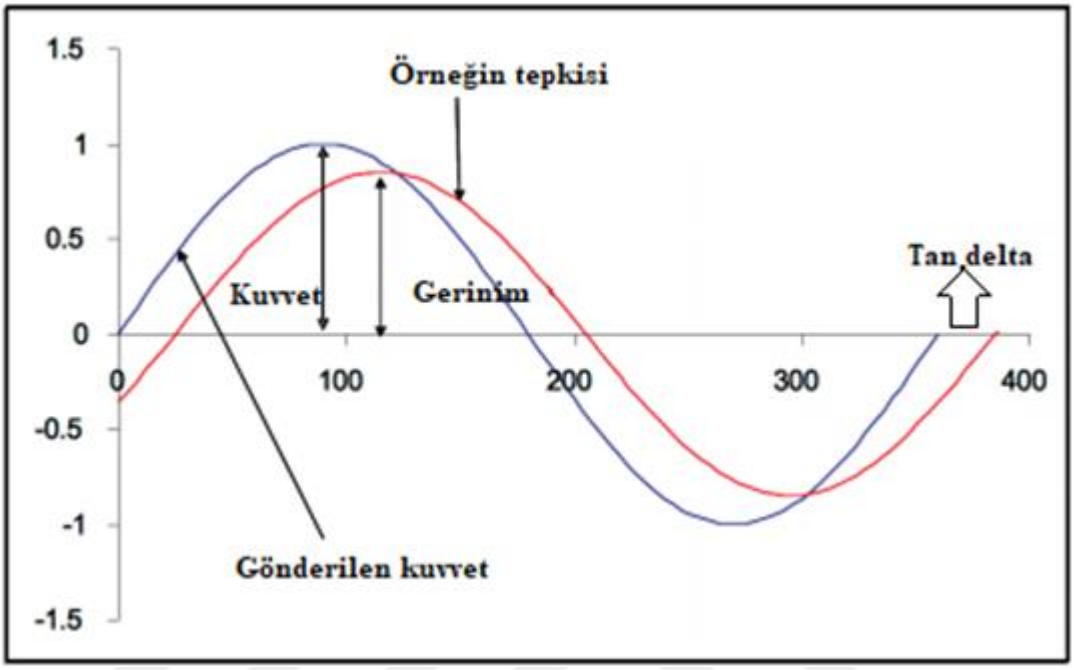
Şekil 1.21. NMR sinyalinin durulmasının zamanla değişimi

NMR sinyalinin başlangıç şiddeti ortamdaki protonların sayısı ile orantılıdır. Çekirdeklerin farklı kimyasal ve fiziksel fazlarda bulunması durumunda bu sinyalin sönümü S_1 ve S_2 bölgesinde genellikle T_{21} ve T_{22} şeklinde gösterilen iki farklı sürede gerçekleşir. Bu durumda durulma iki kademeli üstel bir eğri şeklindedir. Tek fazlı bir durumda ise durulma doğrusal bir davranış gösterir. Tek bileşenin sinyal durulması tek bir zaman sabitine sahiptir; bu da durulma sabiti T_2 olarak bilinir. Bu sabit örneğin katı fazdaki bir hidrojen çekirdeği için mikrosaniye düzeyinde iken sıvı fazda milisaniye düzeyindedir.

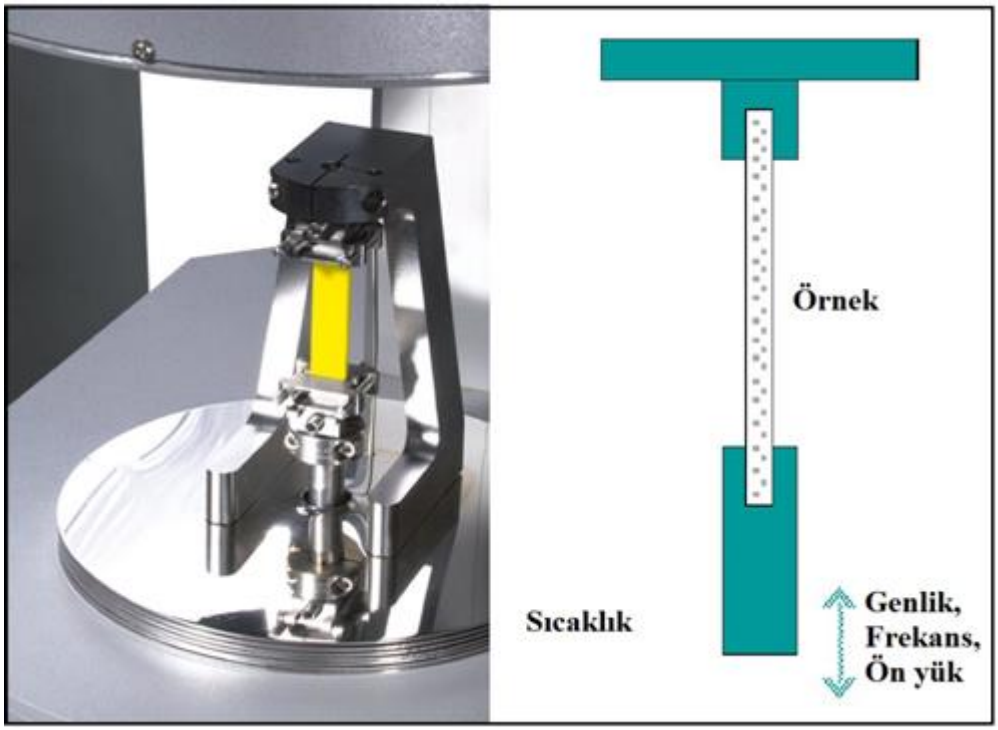
1.3.7. Dinamik mekanik analizör (Dynamic mechanical Analyzer, DMA)

Dinamik mekanik analiz, malzeme üzerine değişken bir yük uyguladıktan sonra malzemenin geri tepkisini ölçme temeline dayanmaktadır. Bir başka deyişle malzeme üzerine bir enerji uygulanmakta ve malzemenin uygulanan enerjinin ne kadarlık bir bölümünü geri ilettiği ölçülmektedir. Aradaki fark ise kayıp olan enerjiyi temsil etmektedir. Dinamik mekanik analizin bir diğer avantajı ise uygulanan kuvvet sıklığı,

uygulan kuvvet ve sıcaklık istenilen aralıklarda test edilebilmektedir [41]. Tipik bir DMA testinde uygulanan kuvvet ve örneğin tepkisi şematik olarak Şekil 1.22'de ifade edilmiştir.



Şekil 1.22. DMA'nın çalışma prensibi



Şekil 1.23. DMA cihazının şematik gösterimi ve DMA numune taşıyıcısı

DMA ile malzemenin dinamik koşullardaki modülü ölçmek mümkündür. Ancak bu modül, klasik çekme testi sonucu elde edilen Young modülünden farklı hesaplanır. Klasik çekme testinde modül lineer bölgenin eğiminden hesaplanır. DMA'da ise karşımıza üç farklı modül gelmektedir; Depo edilen enerjiyi temsil eden depo modülü (E'), kaybolan enerjiyi temsil eden kayıp modül (E'') ve bu ikisin toplamının vektörel eşleniğine eşit olan kompleks modül (E*) [41].

1.3.8. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)

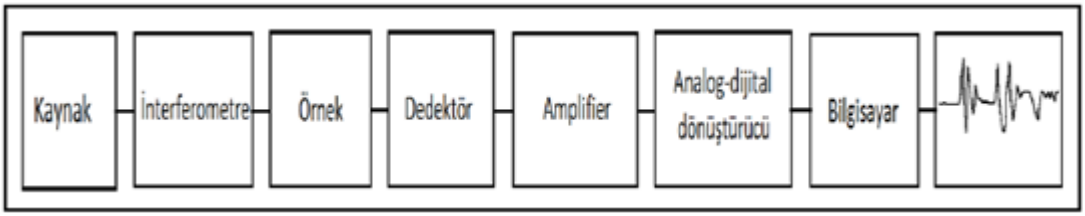
Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi, organik grupları karakterize etmek için kullanılan etkin bir spektroskopik analiz yöntemidir. Bu teknikte molekül içindeki rotasyonel enerjinin yanı sıra atom veya atom gruplarının titreşim enerjilerine karşılık gelen spekturumları referans ile karşılaştırarak fonksiyonel gruplar tanımlanır [42].

FTIR analizinde atomlar titreşim hareketleri yaparken elektriksel alan meydana gelmektedir. Elektriksel alan atomların titreşim hareketlerini yaparken aralarındaki mesafenin değişmesi ile oluşur. Bu titreşimler sırasında kızılötesi ışınlar madde tarafından absorblanarak maddenin elektriksel yük dağılımını daha fazla asimetrik bir hal alır aynı zamanda dipol moment artar. Bu sayeden her bir fonksiyonel grup farklı bir absorbansa sahip olur [43].

FTIR analizi temel olarak iki bölgeye ayırabiliriz. 1500-400 cm^{-1} arasında kalan bölge parmak izi bölgesi olarak adlandırılır. Bu bölgede gözlemlenen sinyaller test edilen örneğe aittir. 4000-1500 cm^{-1} arasında kalan kısım ise diğer bölgedir. Bu bölgede okunan sinyaller ise örnek üzerinde bulunan fonksiyonel gruplara aittir. Tüm sinyaller değerlendirildiğinde test edilen örneğin kimyasal yapısı hakkında önemli bilgiler elde edilir [44]. Şekil 1.24'te FTIR cihazında ışığın akış yolu şematik olarak ifade edilmiştir [45]. Tablo 1.1'de ise bazı organik gruplara ve fonksiyonel gruplara ait spektrum dalga boyu aralıkları verilmiştir [44].

Tablo 1.1. Bazı organik gruplara ve fonksiyonel gruplara ait spektrum dalga boyu aralıkları [44]

Grup	Frekans aralığı (cm^{-1})	Şiddeti
ALKİL		
C-H (gerilme)	2853-2962	Orta-kuvvetli
İzopropil,-CH(CH_2)$_2$	1380-1385	Kuvvetli
	ve 1365-1370	Kuvvetli
Ter-Bütil, C(CH_3)$_3$	1385-1395	Orta
	ve 1365	Kuvvetli
ALKENİL		
C-H	3010-3095	Orta
C=C	1260-1680	Değişken
R-CH=CH2	985-1000	Kuvvetli
	ve 905-920	Kuvvetli
R2C=CH2	880-900	Kuvvetli
cis-RCH=CHR	675-730	Kuvvetli
trans-RCH=CHR	960-975	Kuvvetli
ALKOLLER, FENOLLER VE KARBOKSİLİK ASİTLER O-H (gerilme)		
Alkoller, fenoller (seyreltik çözeltiler)	3590-3650	Keskin, değişken
Alkoller, fenoller (hidrojen bağlı)	3200-3550	Geniş, keskin
Karboksilik asit (hidrojen bağlı)	2500-3000	Geniş, değişken
ALDEHİR, KETON, ESTER VE KARBOKSİLİK ASİT		
C=O (gerilme)	1630-1780	Kuvvetli
Aldehitler	1690-1740	Kuvvetli
Ketonlar	1680-1750	Kuvvetli
Esterler	1735-1750	Kuvvetli
Karboksilik asitler	1710-1780	Kuvvetli
Amitler	1630-1690	Kuvvetli
AMİNLER		
N-H	3300-3500	Orta
NİTRİLLER		
C≡N	2220-2260	Orta



Şekil 1.24. FTIR cihazının çalışma prensibi[45]

1.4. Çaprazbağ Yoğunluğu Ölçümünde Kullanılan Yöntemler ve Dayandığı Temeller

1.4.1. Şişme deneyleri ile çaprazbağ yoğunluğu ölçümü

Kauçukların çaprazbağ yoğunlukları temelde Flory-Rehner eşitliği olarak bilinen denge hacim şişme eşitliği kullanılarak hesaplanır. Bu yöntem kauçukların uygun bir çözücü içerisinde şişmesi prensibine dayanır. Elastik toparlanma kuvvetleri, çapraz bağlanma noktaları arasındaki polimer zincirlerinin uzunluğuyla ters orantılıdır. Bu yüzden, çözücü içerisinde şişmenin yüksek olduğu örneklerde çapraz bağ yoğunluğunun daha düşük olduğu söylenebilir. Metotta kauçuk örnek, ilgili çözücü ortamında bir süre bekletilir ve kauçuğun çözücü içerisindeki şişme oranına bağlı olarak çapraz bağ yoğunluğu aşağıdaki Eşitlik 1.2'de verilen Flory-Rehner eşitliğinden yararlanılarak hesaplanır [46];

$$V_e = \frac{-[\ln(1-V_2)+V_2+XV_2^2]}{V_s[V_2^{1/3}-\frac{V_2}{2}]} \qquad (1.2)$$

Burada Ve çaprazbağ yoğunluğu (mol/cm^3), V_2 şişmiş örneğin hacim fraksiyonu, V_s çözcünün molar hacmi (cm^3/mol) ve X polimer-çözücü etkileşim parametresidir.

Çözücü içerisine bırakılmış örneğim hacim fraksiyonu şişme ölçümlerinden yararlanılarak hesaplanır. Bunun için çaprazbağ yoğunluğu ölçülecek olan örnek, içerdiği katkı maddelerinin önemli bir kısmından kurtulmak amacıyla 24 h boyunca aseton içerisinde ekstrakte edilir, etüvde kurutulur ve oda sıcaklığına soğutularak tartılır (W_{in}). Örnek, şişme derecesinin belirlenmesi için polimer-çözücü etkileşim parametresi (X) bilinen iyi bir çözücüde 72 h ekstrakte edilir. Şişme süresi tamamlandığında örneğin üzerindeki fazla çözücü bir kağıt yardımıyla kurulanarak hemen tartım alınır (W_s). Şişmiş örnek, kullanılan çözücünün buharlaşma sıcaklığı

dikkate alınarak etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutulur. Oda sıcaklığına soğutularak alınan tartım kaydedilir (W_{ds}). Şişme derecesi (Q), Eşitlik 1.3 yardımıyla hesaplanır;

$$Q=\frac{Ws}{Wds}-1 \tag{1.3}$$

Şişmiş örnekteki polimerin ağırlık fraksiyonu (W_2) şişme derecesinden yola çıkılarak Eşitlik 1.4'e göre hesaplanır;

$$W_2=\frac{1}{1+Q} \tag{1.4}$$

Şişmiş örnekteki çözücünün ağırlık fraksiyonu (W_1) ise Eşitlik 1.5'ten kolayca bulunabilir;

$$W_1=1-W_2 \tag{1.5}$$

Eşitlik 1.4 ve 1.5 ile hesaplanan ağırlık fraksiyonları, polimerin yoğunluğu (d_1, g/cm^3) ve çözücünün yoğunluğu (d_2, g/cm^3) ile birleştirilerek Eşitlik 1.6'da belirtildiği şekilde şişmiş örnekteki polimerin hacim fraksiyonu (V_2) büyüklüğüne geçilir;

$$V_2=\frac{W_2/d_2}{W_2/d_2+W_1/d_1} \tag{1.6}$$

Polimer-çözücü etkileşim parametresi (X) ise, birçok polmer-çözücü çifti için literatürden okunabilir [47].

Flory-Rehner eşitliği kullanılarak çaprazbağ yoğunluğunun belirlenmesi teorik olarak en doğru çaprazbağ yoğunluğu değerini veren yöntem olmasına rağmen, uzun zaman gerektirmesi, uygulama güçlüğü ve tekrarlana bilirliğindeki eksiklikler nedeniyle önemli dezavantajları beraberinde getirmektedir. Çaprazbağ yoğunluğunun bağıl olarak karşılaştırılmasında sadece şişme düzeylerinin çalışıldığı, çözünebilen ve çözünemeyen fraksiyonların ölçümlendiği uygulamalar da mevcuttur.

Şişme ölçümlerinden faydalanarak çaprazbağ yoğunluğu ölçümünde dolgu içermeyen kauçuklar ile çalışıldığında oldukça hassas sonuçlar alınabilmektedir.

Bununla birlikte, pratikte çoğu kauçuk malzeme takviye edici dolgular ile karıştırılarak hazırlanmaktadır. Bu durumda, rijit dolgu parçacıklarının çaprazbağlı ağ yapı içerisindeki yerleşimi, dolgu yüzeyinin kauçuk zincirleri ile fiziksel ve kimyasal etkileşimi çaprazbağ yoğunluğu ölçümünü etkileyen faktörler arasındadır. Kauçuk malzemelerde en yaygın kullanılan takviye edici dolgu maddesi olan karbon karası varlığında Flory-Rehner eşitliğindeki (Eşitlik 1.2) V_2 (şişmiş örnekteki polimerin hacim fraksiyonu) değerinin ampirik bir eşitlik ile düzeltilerek kullanılması, daha doğru çaprazbağ yoğunluğu verileri elde edilmesini sağlar. Bu eşitliğe, Kraus düzeltme eşitliği (Kraus correction) adı verilir ve Eşitlik 1.7'deki gibi ifade edilir [48],

$$\frac{V_2}{V_{2f}} = 1 - mQ(1-Q) \tag{1.7}$$

Burada V_{2f} dolgu içeren vulkanizat için geçerli V_2 değeri, m kauçuk-dolgu etkileşim parametresi ve Q dolgunun hacim fraksiyonudur.

Bu yaklaşımda, farklı örnek çalışmalar olmakla birlikte, hesaplamalarda karbon karası için yoğunluk değeri 1,85 g/cm3 olarak kullanılır. Dolgunun hacim fraksiyonu hesaplanırken, çaprazbağ yoğunluğu hesaplanan matrisin sadece kauçuk ve dolgudan oluştuğu kabul edilir; dolayısıyla kauçuk yoğunluğu da hamur yoğunluğu değil, söz konusu matrisi oluşturan ham kauçuğun yoğunluğu olarak alınır. Tablo 1.2'de bazı karbon karası türleri için hesaplanmış olan m sabitleri verilmiştir.

Tablo 1.2 Standart karbon karası türleri için deneysel Kraus m sabitleri [48]

Karbonkarası Türü	*m*
FT	0,92
SRF	1,15
HAF	1,17
SAF	1,27

1.4.2. Mooney-Rivlin çizimleri ile çaprazbağ yoğunluğu saptanması

Mooney-Rivlin eşitliği çekme testi sonucu elde edilen gerilim-gerinim eğrileri yardımıyla kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında çekme testleri Instron marka 100

N'luk üniversal test cihazı ile ASTM D412 standartına göre, %0,5-2,5 uzama bölgesinde mekanik ekstansometre ile 100 mm/dk, testin geri kalanı ise çeneden çeneye 500mm/dk hızla çekilerek gerçekleştirilmiştir.

Mooney-Rivlin eşitlği, kauçuk elastisite teorisinden türetilen bir eşitliktir ve Eşitlik 1.8'deki gibi verilir. Çok sayıda kauçuk tipi için, hem kuru, hem de şişmiş fazlar için başarı ile uygulanabilir [49],

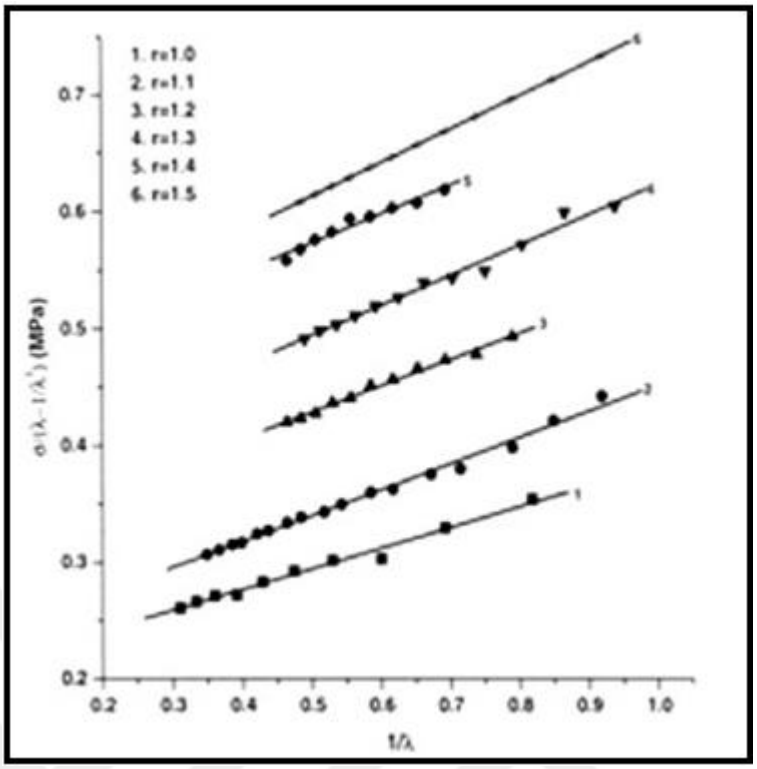
$$\frac{\sigma}{\left(\lambda-\lambda^{-2}\right)}=C_1+C_2\lambda^{-1} \qquad (1.8)$$

Burada σ örneğin deformasyon öncesindeki kesit alanı temel alınarak hesaplanan çekme gerilmesi, λ gerinim (Deformasyon miktarının orijinal boya oranı, L/L_0), C_1 ve C_2 Mooney-Rivlin katsayılarıdır.

Gerinim-gerilim eğrisinin genellikle %5-%400 uzama bölgesine ait verileri için λ^{-1} değerlerine karşı çizilen $\sigma/((\lambda-\lambda^{-2}))$ grafiğinin eğiminden bulunan C_2 katsayısı, polimer ağ yapısının moleküller arası kuvvetleri ile ilgilidir; C_1 katsayısı ise doğrudan çaprazbağ yoğunluğu (V_e) ile Eşitlik 1.9 uyarınca ilişkilendirilebilir. %5 uzama durumunda λ değeri (1,05/1'den) 1,05; %400 uzama durumunda da (5/1'den) 5 alınır. Bu durumda grafiğin x ekseninde yer alan λ^{-1}değerleri 0,95 ile 0,2 arasında değişmektedir. Bu aralıkta lineerliğin yakalanamaması durumunda Mooney-Rivlin çiziminin bitiş noktası, yani düşük uzamalarda elde edilen veriler hesaplama dışında bırakılır. Örneğin λ^{-1} değeri 0,8'den itibaren alındığı çalışmalar mevcuttur;

$$V_e={C_1}/{RT} \qquad (1.9)$$

Burada R universal gaz sabiti, T deneyin gerçekleştirildiği mutlak sıcaklıktır. Örnek bir Mooney-Rivlin çizimi Şekil 1.25.'de verilmiştir.



Şekil 1.25. Örnek bir Mooney-Rivlin çizimi [49]

1.4.3. Young modülü değeri ileçaprazbağ yoğunluğu saptanması

Ortam sıcaklığında gerçekleştirilen çekme deneylerinden elde edilen Young modülü değerlerinden çaprazbağ yoğunluğunun hesaplanması mümkündür [49]. Yöntemde ilk olarak ASTM D 412 standartlarına göre yapılan çekme testi verilerini kullanarak gerilim-gerinim eğrisinin başlangıç bölgesi eğiminden elde edilen Young modülü ölçülür. Eşitlik 1.10 uyarınca çaprazbağ yoğunluğu kolayca hesaplanabilir,

$$E=3VeRT \tag{1.10}$$

Burada, E Young modülü, V_e çapraz bağ yoğunluğu, R üniversal gaz sabiti ve T testin yapıldığı mutlak sıcaklıktır.

1.4.4. TSSR kullanarak elde edilen gerilim-gevşeme eğrileri ile çaprazbağ yoğunluğu saptanması

Bu teknikte, Şekil 1.26.'da gösterilen Brabender marka TSSR-Meter cihazın, elektrikle ısıtılan test odasına örnek yerleştirilir. Örneğe bir ön gerinim uygulanır. Pratikte çaprazbağ yoğunluğu ölçümü esas alınan uygulamalarda bu gerinim %50 olarak optimize edilmiştir [40]. Ön gerinim altında, oda sıcaklığında 2 saat kadar bir

sabit sıcaklık periyodu vardır. Bu sırada örneği sabit gerinimde tutmak için gerekli gerilim değerleri zamana karşı kaydedilir. Kısa dönem gevşeme prosesinin önemli kısmı bu süreçte gerçekleşir. İzotermal periyodun tamamlanmasını takiben, testin anizotermal periyodu başlatılır. Örnek, ayarlanabilen bir hızla (Örneğin 2℃/dk) ısıtılır. Ulaşılabilecek sıcaklık kauçuk esaslı malzemeler için en çok 300℃'dir. Bu sırada da gerilim, zamana ve sıcaklığa karşı kaydedilir.

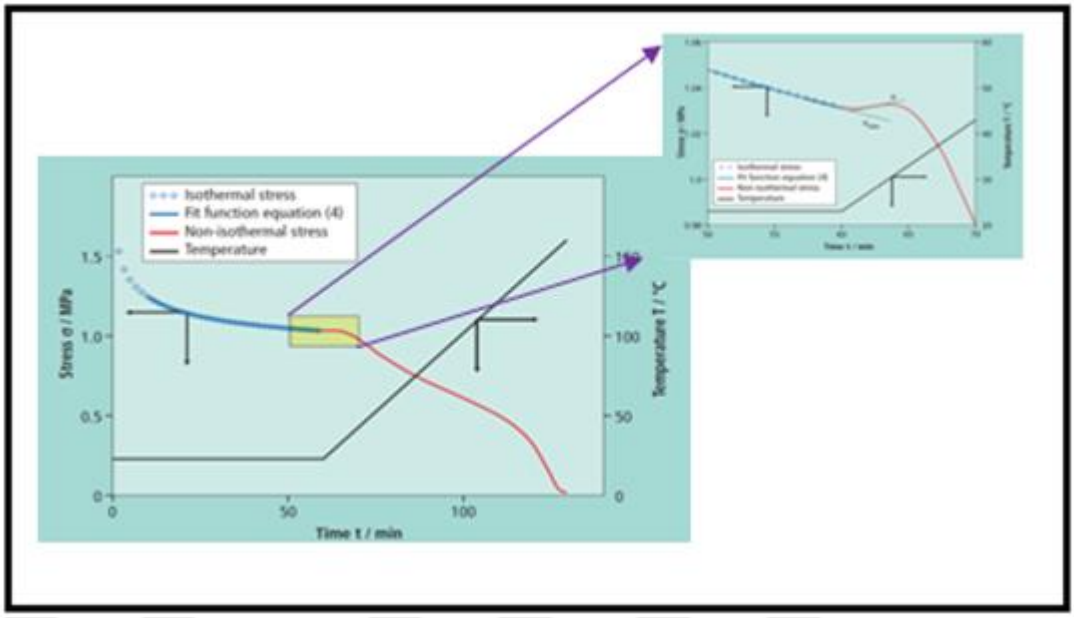


Şekil 1.26. TSSR metre cihazı

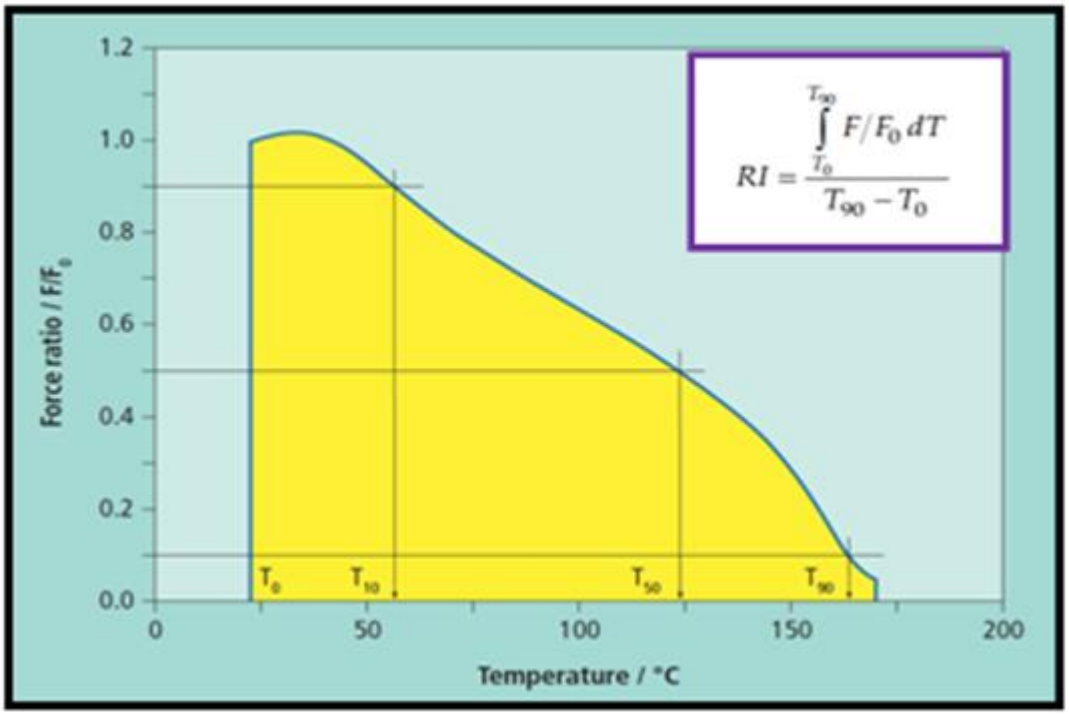
İzotermal ve anizotermal periyodları birlikte gösteren bir TSSR sonuç eğrisi Şekil 1,27'de, anizotermal fazın detaylandırıldığı TSSR eğrisi de Şekil 1.28'da verilmiştir. Anizotermal faz eğrisinin altında kalan alan TSSR indeksi olarak tanımlanır ve bu indeks ne kadar büyükse, malzeme o kadar kauçuksu özellik sergiler. T_{10}, T_{50}, T_{90} gibi sıcaklık limitleri, malzemenin ısıl dayanımı hakkında fikir veren karakteristik özelliklerdir. Anizotermal fazın başlangıcında, gevşeme eğrisi artan sıcaklık etkisiyle bir yükselme sergiler. Bu yükselme bölgesinin eğimi ise, kauçuk elastisite teorisine göre (çaprazbağ yoğunluğu (V_e) ile ilişkilidir ve Eşitlik 1.11 aracılığı ile çaprazbağ yoğunluğuna bağlanır,

$$\kappa=\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_{\lambda}=V_eR\left(\lambda-\lambda^{-2}\right) \qquad (1.11)$$

Burada κ sıcaklık katsayısı,$(d\sigma/dT)_{\lambda}$ sabit gerinimde denge geriliminin sıcaklığa göre türevi, R universal gaz sabiti ve λ ise gerinim değeridir.



Şekil 1.27. TSSR eğrisinin non-izotermal fazı



Şekil 1.28. Tüm TSSR eğrisi

1.4.5. Kauçuk proses analizör (RPA) ve dinamik mekanik analizör (DMA) kullanarak elde edilen denge kayma modülü değeri ile çaprazbağ yoğunluğu saptanması

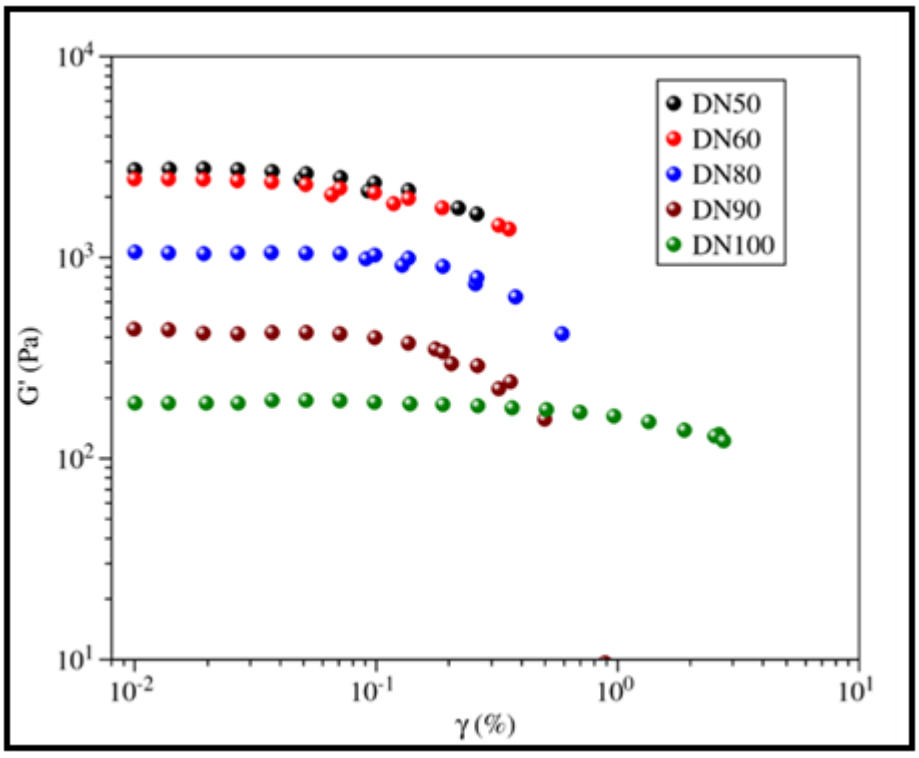
RPA ile yapılan ölçümler Montech marka RPA300 model cihazı ile DMA ölçüleri ise Mertavib marka DMA50 N model cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde

çaprazbağ yoğunluğu ölçümü, dinamik bir test yöntemi kullanılarak, lineer viskoelastik bölgede(düşük gerinimlerde) gerçekleştirilen frekans taramasından elde edilen kauçuksu platodaki denge depo modülü değerinin Eşitlik 1.12 uyarınca değerlendirilmesi esasına dayanır. Kauçuksu platonun belirlenmesi için öncesinde, düşük frekansta (örneğin 1 Hz) gerinim taraması uygulanması gereklidir,

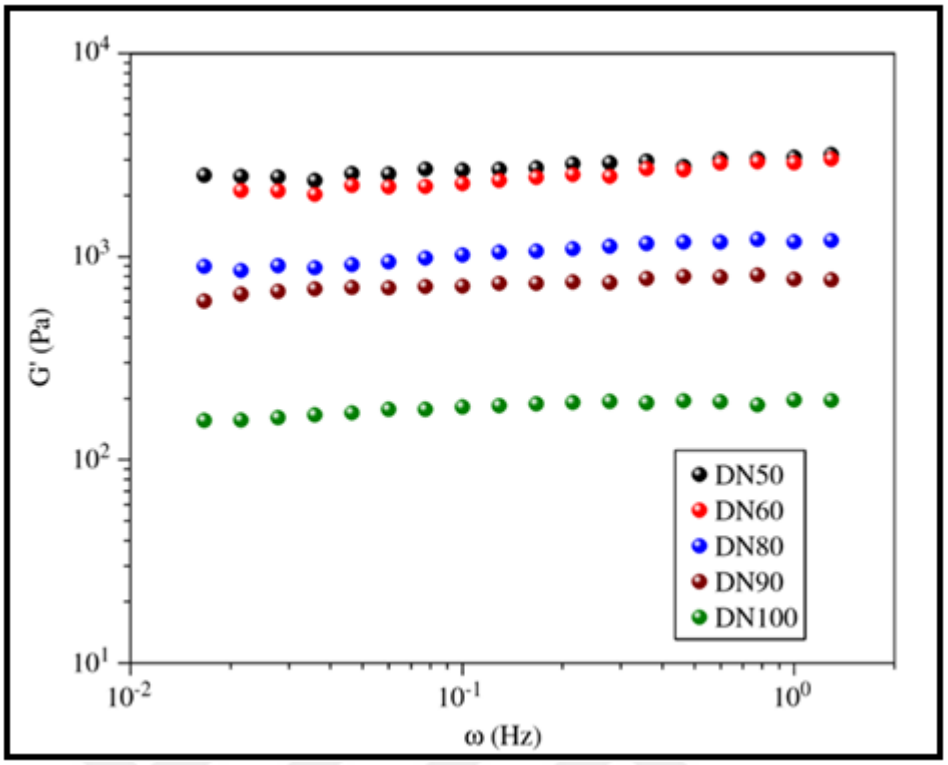
$$G_R = AV_eRT(V_{2r})^{2/3}(V_{2m})^{1/3} \quad (1.12)$$

Burada A, afin bir ağ yapı için 1'e eşittir; fantom bir ağ yapı için ise 1-2/Q olarak kabul edilir [41]. Q, çapraz bağlanmanın gerçekleştiği noktadan ayrılan bağ sayısıdır. Kauçukların kükürt vulkanizasyonunda çapraz bağlanmanın kükürt köprüleri üzerinden H tipi bir formda gerçekleştiği kabul edilir ve Q=3 alınabilir [42]. Katı örnekten çaprazbağ yoğunluğu ölçüldüğü durumda şişme ölçümleri ile ilgili terimler (V_{2r} ve V_{2m}) anlamsızdır, 1'e eşit alınır. Bu durumda Eşitlik 1.12, Eşitlik 1.13 haline basitleştirilebilir;

$$G_R = \frac{1}{3}V_eRT \quad (1.13)$$



Şekil 1.29. Lineer viskoelastik bölgenin belirlenmesi için gerçekleştirilen gerinim taraması sonuçları [50]



Şekil 1.30. Denge depo modülü değerinin belirlenmesi için gerçekleştirilen frekans taraması test sonuçları [50]

Şekil 1.29'da lineer viskoelastik bölgenin tespiti için 1 Hz'te gerçekleştirilen bir gerinim taraması testinin sonuç grafiği, Şekil 1.30'da ise denge depo modülünün bulunması için %0,01 gerinimde gerçekleştirilen bir frekans taraması testinin sonuç grafiği verilmiştir.

1.4.6. Kauçuk proses analizörü (RPA) kullanarak elde edilen denge ve sıfır kayma modülü değerleri ileçaprazbağ yoğunluğu saptanması

RPA ile çaprazbağ yoğunluğu hesaplamada kullanılabilecek iki farklı yöntem mevcuttur. Birinci yöntem, Bölüm 1.4.5'te anlatılan kayma (shear) modundaki denge depo modülü değerinin RPA ile bulunması esasına dayanır. Diğer tüm hesaplamalar Bölüm 1.4.5'teki gibi gerçekleştirilir. Bu yöntemde RPA kullanmanın temel avantajı, DMA'da çalışmak üzere uygun boyutlarda ve uygun sıkılıkta (stiffness) örnek hazırlamanın mümkün olmadığı durumlarda da test yapmaya olanak tanımasıdır. Öneğin, çaprazbağ yoğunluğu ölçülecek olan örnek toz halde olduğunda DMA ile çalışmak imkansızdır. Bununla birlikte, RPA'da uygun test sıcaklıkları seçilerek ve toz örnek uygun çerçeve malzemeler yardımıyla sarılarak test kalıbına yerleştirildikten sonra testi gerçekleştirmek mümkün olabilmektedir.

İkinci yöntem, vulkanizasyon sırasında oluşan kimyasal çaprazbağların yoğunluğunun, vulkanizasyon öncesinde kauçuk hamurunda fiziksel etkiler nedeniyle mevcut olan çaprazbağlardan ayrı değerlendirilmesi esasına dayanır [51]. Böylelikle vulkanizasyon stokiyometrisinin daha iyi anlaşılabileceğini savunur.

Çaprazbağ yoğunluğu söz konusu olduğunda kimyasal ve fiziksel etkileşimleri doğrudan toplayarak ifade etmek mümkündür;

$$X_{phy}=X_{chem}+X_{int} \tag{1.14}$$

Burada X_{int} hamurda vulkanizasyondan önce zaten mevcut olan ve zincir dolanmalarından kaynaklanan başlangıç çaprazbağ konsantrasyonudur. X_{chem} vulkanizasyon sırasında oluşan çaprazbağların konsantrasyonu, X_{phy} ise görünür çaprazbağ konsantrasyonudur. Şişme ölçümleri, statik ve dinamik mekanik testler ile hesaplanan çaprazbağ yoğunluğu değerleri X_{phy} ile kıyaslanabilen büyüklüklerdir.

X_{int} büyüklüğü, hamurun çaprazbağ konsantrasyonu gibi düşünülebilir ve bu durumda çaprazbağ yoğunluğu, plato modülü ile ilişkilendirilebilir. Plato modülü, ağyapının topolojik ve sınırlamasal (constraint) etkiler, yani sadece fiziksel dolanmalar gibi etkileri ile ilişkilidir. Plato modülü, bu durumda Eştlik 1.15 ile hesaplanabilir;

$$G_N^{\circ}=g_N \nu_{int} RT \tag{1.15}$$

Burada G_N° hamur için frekanstan bağımsız segmentin (plato bölgesi) depo modülü (G') değeridir. g_N, teorik temelden gelen öncü faktör değeri (front factor), R universal gaz sabiti, T mutlak test sıcaklığı ve V_{int} hamurun başlangıç çaprazbağ yoğunluğudur. Zincir uçlarının etkisi ihmal edilir ve 3 fonksiyonlu çaprazbağlanma noktaları göz önünde bulundurulursa,

$$\nu_{int}=2X_{int} \tag{1.16}$$

ve böylece,

$$G_N^{\circ}=g_N 2X_{int} RT \tag{1.17}$$

yazılabilir.

Yüksek molekül ağırlıklı bir polimer için plato modülü, genellikle ortalama bir frekans bölgesinde bulunur.

Görünür çaprazbağ konsantrasyonu X_{phy}'yi bulmak için ise kauçuk elastisitesi teorisinden yola çıkılarak, sıfır frekanstaki eşdeğer depo modülü değerinden faydalanılır. Bu ilişki Eşitlik 1.18'deki gibi ifade edilebilir,

$$G_e^\circ = g_e 2 X_{phy} RT \quad (1.18)$$

g_e değeri, fantom bir ağyapı (bağlantı noktaları oynak) için 0,5; afin (uçları tamamen sabitlenmiş) bir ağyapı için (H tipi) 1,0'dir. Böylece,

$$G_e^\circ = G_X + G_N^0 \quad (1.19)$$

olur. Burada G_x vulkanizasyon sırasındaki kimyasal çaprazbağlanmanın modüle katkısıdır; G_N° ise fiziksel dolanmaların (topological contraints) modüle katkısıdır. RPA'da G_e° ve G_N° sırasıyla 0,5 Hz'de pişmiş örnekten ve 5 Hz'de hamurdan ölçülen kayma depo modülü değerlerine eşittir. Ölçüm, %3,5 gerinimde (strain) ve 100 ℃'de 0,5-5 Hz arasında frekans taraması şeklinde yapılır. Test sıcaklığının 100 ℃ seçilmesinin sebebi, bu sıcaklıkta hamurun test hassasiyeti açısından uygun viskozitede olması ve henüz pişmeye başlamamasıdır. Teorik olarak ihmal edilebilir gerinim değerlerinde çalışmak daha doğrudur; fakat RPA'da bu frekans aralığı için yüksek sinyal/gürültü oranlarında çalışılabilen en düşük gerinim değeri %3,5 olarak daha önceden belirlenmiştir.

Bu çalışmada $g_e = g_N$ alınmıştır,

Böylece,

$$G_e = G'_{cured} (@0{,}5 \text{ Hz})$$

$$G_N^\circ = G'_{uncured} (@5 \text{ Hz})$$

$$G_e^\circ = g_e 2 X_{phy} RT$$

$G_N^{\circ}=g_N 2X_{int}RT$

$X_{phy}=X_{chem}+X_{int}$

$X_{chem}=X_{phy}-X_{int}$

$$X_{chem}=\frac{G_e}{2g_eRT}-\frac{G_N^{\circ}}{2g_NRT}$$

$g_e=g_N=1$

$X_{chem}=\left(G_e-G_N^{\circ}\right)/2RT$

$$X_{chem}=\left[G'_{cured}(@0{,}5\ Hz)-G'_{uncured}(@5\ Hz)\right]/2RT \qquad (1.20)$$

Eşitlik 1.20 yardımıyla hesaplanan G'_{cured}(@0,5 Hz) değeri, diğer teknikler ile ölçülen çaprazbağ yoğunluğu değerlerine karşı gelen büyüklük olarak alınabilir.

1.4.7. Katı nükleer manyetik rezonans kullanarak elde edilen durulma eğrileri ile çaprazbağ yoğunluğu saptanması

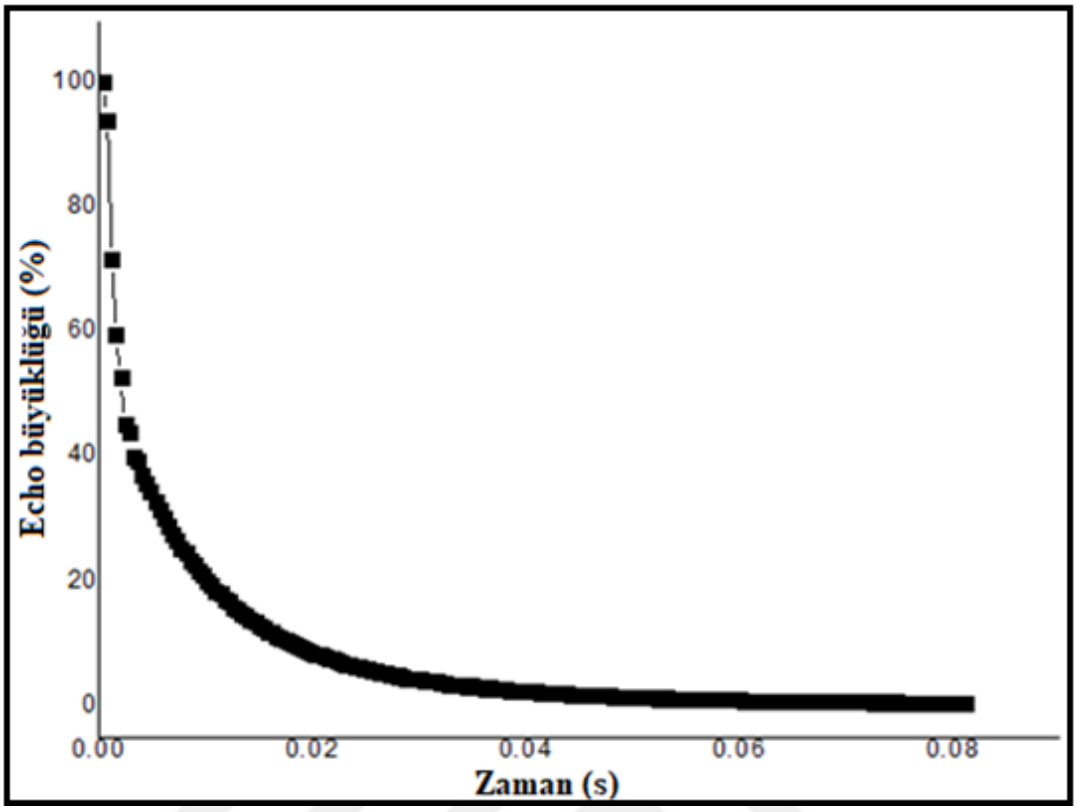
NMR testleri Bruker marka mq20 model Puls-NMR kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Oluşabilecek gürültüleri önlemek amacıyla örnekler ufak parçalara ayrılarak örnek haznesine yaklaşık 1 gr kadar koyulmuştur. Elastomerlerin sönümlenme süreleri ve çaprazbağ yoğunlukları arasında bir ilişki vardır. Buradan da örneklerin sönümlenme eğrileri elde edilmektedir. Sonrasında ise sönümleme eğrileri Eşitlik 1.21'ye göre doğrusal olarak tekrardan düzenlerin,

$$A(t)=A_0\exp\left(-\frac{t}{T_{2A}}\right)^{\beta}+B_0\exp\left(-\frac{t}{T_{2B}}\right)+C_0\exp\left(-\frac{t}{T_{2C}}\right) \qquad (1.21)$$

Lineer olmayan eğri uydurma yöntemleri ile elde edilen echo genliği (q) değerleri Eşitlik 1.22'de yerleştirilerek çaprazbağ yoğunluğu hesaplanır [52],

$$M_w=\frac{3}{5\sqrt{q-q_0}}C_{\infty}\frac{M_{RU}}{n} \qquad (1.22)$$

Burada C_{∞} karakteristik oran, M_{RU} bir monomer biriminin mol kütlesi ve n her bir monomerik birimin başına omurga bağı sayısıdır.



Şekil 1.31. Echo eşitliğine göre durulma eğrisi

2. LİTERATÜR TARAMASI

Literatür incelendiğinde, kauçuk esaslı malzemelerin çaprazbağ yoğunluğu ile mekanik, dinamik ve termal özelliklerinin ilişkilendirildiği çok sayıda çalışmaya rastlanmıştır. Bu çalışmalarda çaprazbağ yoğunluğu ölçümünde farklı yöntemler kullanılmakla birlikte, kullanılan temel yöntem malzemenin uygun bir çözücü içerisinde şişirilmesi ve şişme derecesinin ölçülmesi esasına dayanmaktadır.

Paul J. Flory ve John Rehner 1940'lı yılların başında yaptığı iki çalışma ile çaprazbağ yoğunluğunun, şişme derecesi ve ortalama molekül ağırlığı ile ilişkilendirerek mutlak olarak hesaplanabileceğini göstermişlerdir. Bu ilişki Flory-Rehner eşitliği ile ifade edilmiştir [53, 54].A.M. Joseph ve arkadaşları 2016 yılında yaptıkları çalışmada hazırladıkları doğal kauçuk karışımlarının devulkanizasyon başarılarını takip etmek amacıyla çaprazbağ yoğunluğu ölçümleri gerçekleştirmişlerdir [55]. Çaprazbağ yoğunluğunu, şişme ölçümlerinden yararlanarak Flory-Rehner eşitliği uyarınca belirlenmişlerdir. Doğal kauçuk karışımlarını konvensiyonel, yarı etkin ve etkin vulkanizasyon sistemleri ile pişirmek amacıyla kullanılan hızlandırıcı/kükürt oranı sırasıyla 0,6/2,5;1,5/1,5 ve 5/0,5 şeklindedir. Hamurlar 150℃'de vulkanizeedilmiştir. Devulkanizasyon işlemi açık mil yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Devulkanizasyon ürünü yeni hazırlanan doğal kauçuk esaslı referans bir hamurda kullanılmış ve ürün özellikleri değerlendirilmiştir. Reolojik özellikler incelendiğinde etkin pişirme yönteminin haricinde devulkanizasyon sonucu pişme genliğinindüştüğü görülmüştür. Flory-Rehner eşitliği ile hesaplanançapraazbağ yoğunluğu değerleri karşılaştırıldığındadevulkanizatların tekrar vulkanizasyon tepkimesine katıldığı görülmüştür. Çaprazbağ yoğunluklarının, uygulanan pişirme sistemine göre beklendiği şekilde değişmesi, doğal kauçuk esaslı mazlemelerde çaprazbağ yoğunluğu ölçümünde şişme derecesinin takibinin başarılı bir karakterizasyon yöntemi olduğu görülmüştür.

J. Diez ve arkadaşları 2010 yılında yaptıkları çalışmada soğuk ve sıcak emülsiyon polimerizasyon yöntemleri ile üretilen SBR'ın mekanik ve dinamik özelliklerini

incelemişler, bu özellikleri vulkanizat çaprazbağ yoğunlukları ile ilişkilendirmişlerdir [56].Çaprazbağ yoğunluğu ölçümünde hem şişme deneylerinden elde ettikleri sonuçları, hem de gerilim-gerinim testlerinden elde ettikleri Mooney-Rivlin eğrilerini kullanmışlardır. Vulkanizasyonda, tetrametil tiuram disülfit (TMTD) ve kükürt (S) oranlarını 0/2; 0,1/2; 0,23/3; 0,23/4; 0,23/6şeklinde değiştirerek 5 farklı bileşim kullanılmış, pişirme işlemi 150℃sıcaklık ve 8 bar basınç koşullarında 180 dakika boyunca gerçekleştirilmiştir. Her iki yöntemle de çaprazbağ yoğunlukları hızlandırıcı/kükürt oranıyla orantılı olarak değiştiği rapor edilmiştir.

Çaprazbağ yoğunluğunun şişme deneyleri ve Mooney-Rivlin çizimleri ile birlikte ölçüldüğü bir başka çalışma da N.Sombatsompop tarafından gerçekleştirilmiştir [57]. Yöntemler, doğal kauçuk esaslı dolgusuz vulkanizatlar üzerinde karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Bu çalışmada ayrıca, Mooney-Rivlin çizimleri hem kuru, hem de oda sıcaklığında çözücüde şişirilmiş örnekler için elde edilmiştir. Mooney-Rivlin çizimlerinde beklendiği şekilde, sonuçlarına göre kuru çekilen örneklerin çaprazbağ yoğunluklarının, şişirilerek çekilen örneklere göre daha büyük olduğu ve çizimlerde elde edilen doğrusallığın kuru örnekler için daha iyi olduğu raporlanmıştır. Bununla birlikte, doğal kauçuk için gerçekleştirilen şişme deneylerinden Flory-Rehner eşitliği uyarınca hesaplanan çaprazbağ yoğunluğu değerlerinin, Mooney-Rivlin çizimlerinden hesaplananlara kıyasla daha yüksek olduğu görülmüştür.

2015 yılında yayınlanan başka bir çalışmada, A.I. Dzulkifli ve arkadaşları NR/SBR harmanlarının mekanik özelliklerini karşılaştırmak ve bu özellikleri vulkanizatların çaprazbağ yoğunlukları ile ilişkilendirmek üzere Mooney-Rivlin çizimlerinden yararlanmışlardır [58]. NR/SBR oranı 100/0, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60 ve 0/100 olacak şekilde 7 farklı hamur hazırlanarak karakterize edilmiştir. Elde edilen pişme genlikleri artan SBR oranında düşüş göstermiştir. Ölçülen çaprazbağ yoğunluklarının da pişme genliği değerleri ile benzer eğilimde olduğu görülmüştür. Böylece Mooney-Rivlin çizimlerinin, NR ve SBR için ayrı ayrı olduğu kadar, harmanlandığı durumda da çaprazbağ yoğunluğu ölçümünde başarılı olduğu gösterilmiştir.

Hassan ve Ray, etilen propilen kauçuk (EPM) ve etilen propilen dien kauçuk (EPDM)'un kükürt, peroksit ve reçine olmak üzere üç farklı pişirme sistemi ile vulkanize edildiği durumda çaprazbağ yoğunluklarını incelemişlerdir [59]. EPDM örnekleri pişirici sistem dışındaki bileşenler sabit tutularak, üç farklı vulkanizasyon sistemi için de 158℃'de pişirilmiştir. Örneklerin çaprazbağ yoğunlukları gerilim-gerinim eğirileri yardımıyla Mooney-Rivlin eşitliği kullanılarak ve şişme ölçümlerinden Flory-Rehner eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Mooney-Rivlin çizimlerinden elde edilen sonuçlara göre kıyaslandığında, en yüksek çaprazbağ yoğunluğu değerleri reçine vulkanizasyonunda hesaplanmış, bunu peroksit vulkanizasyonu ve kükürt vulkanizasyonu takip etmiştir. Şişme ölçümlerinden hesaplanan çaprazbağ yoğunluğu değerleri de Mooney-Rivlin çizimlerinden elde edilenlerle doğru orantılı olarak raporlanmıştır.

Jiang ve Hamed yaptıkları çalışmada EPDM ve fullerenleri foto-kimyasal olarak çaprazbağlamış ve işlemin başarısını Mooney-Rivlin çizimlerinden hesapladıkları çaprazbağ yoğunluğu değerlerini değerlendirerek takip etmişlerdir [60]. . Hazırlık aşamasında EPDM o-dikloro benzenin içinde 5 saat boyunca 100-120℃ sıcaklıkta çözülmüştür. Oda sıcaklığına ulaştıktan sonra içerisine fulleren eklenerek 1 gün boyunca azot gazı altında karıştırılmıştır. Tüm işlem karanlık ortamda gerçekleşmiştir. Hazırlanan örneklerin ultraviyole ışık altında 48, 96 ve 120 saat boyunca çaprazbağlanması sağlanmıştır. Gerilim-gerinim eğrilerinden elde edilen Mooney-Rivlin çizimlerinden, örneklerin ultraviyole ışık altında kalma süresinin artmasıyla daha yüksek oranda çaprazbağlandığı görülmüştür.

Çaprazbağ yoğunluğu ölçümlerinde sıcaklık taramalı gerilim gevşeme (TSSR-metre) cihazının kullanımı oldukça yeni bir yöntemdir. Vennemann v.d. dolgu yüklemesi olmadan hazırladıkları doğal kauçuk vulkanizatlarının çaprazbağ yoğunluklarınıTSSR-metre cihazını kullanarak ölçmüşlerdir [61]. Çözeltiden hazırladıkları karışımlarının hızlandırıcı ve pişirici oranını değiştirerek konvensiyonel, yarı etkin ve etkin vulkanizasyon sistemleri olmak üzere üç farklı durumda pişirmişlerdir. 180℃'de reometre testleri yapıldıktan sonra yine 180℃'de pişirme işlemi gerçekleşmiştir. TSSR testleri 2 saat oda sıcaklığında izotermal ve 2K/dk hızla 23℃'den 300 ℃'ye kadar ısıtılarak izotermal olmayan koşullarda yapılmıştır. Hesaplanan çaprazbağ yoğunlukları, tüm vulkanizasyon sistemleri için

beklendiği şekilde ölçülmüştür. Bu çalışmada, dolgusuz doğal kauçuk esaslı malzemeler için TSSR-metre cihazının çaprazbağ yoğunluğu ölçümündeki başarısı kanıtlanmıştır.

Lepadatu v.d. EPDM esaslı atıkların sıvı kauçuklarlakarıştırılarak geri kazanımını çalışmışlardır [62]. Geri kazanım işleminin başarısını takip etmek amacıyla ürünlerin çaprazbağ yoğunluğunu takip etmiş, çaprazbağ yoğunluğu ölçümünde şişme deneylerini ve TSSR yöntemini birlikte kullanmışlardır. Atıklar, sıvı kauçukla 75/25, 50/50 ve 25/75 oranlarında karıştırılarak 250 MPa basınç altında 60 saniye boyunca degrade edilmiştir. Elde edilen ürün, TSSR-metre ile %50 germe etkisinde test edilmiştir. Şişme ölçümleri sonucuna göre, atığa eklenen sıvı kauçuk oranı arttıkça ürünün çaprazbağ yoğunluğu düşmektedir. TSSR test sonuçları şişme deneylerinden elde edilen sonuçlara göre küçük sapmalar göstermiştir. TSSR yöntemine göre, sıvı kauçuk oranını %50'nin üzerine çıktığında çaprazbağ yoğunluğunun artmaya başlaığı görülmüştür.

Chatterjee v.d. tarafından 2017 yılında yapılan çalışmada (etilen oktan kopolimeri (EOC) ve EPDM harmanlarının termomekanik davranışlarını incelemek için yaptıkları çalışmada çaprazbağ yoğunluğunu TSSR- metre ile hesaplamışlardır [39]. 25/75, 50/50, 75/25 oranlarında EOC/EPDM harmanları 120℃'de 60 rpm hızda 5 dakika boyunca karıştırılarak hazırlanmıştır. Hamurlar, 4 dk boyunca 140℃'de ve 5 MPa basınç altında kalıplanmıştır. Örnekler, oda sıcaklığında 25, 50 ve 100 kGy radyasyon altında çaprazbağlanmıştır. TSSR-metre ile gerçekleştirilen test sonuçları, tüm karışımlar için radyasyon dozunun artmasıyla çaprazbağ yoğunluğunun da arttığı göstermiştir. Aynı zamanda çaprazbağ yoğunluğunun, harman içerisindeki EPDM oranınınartması ile de daha yüksek ölçüldüğü raporlanmıştır.

Katı NMR ile elastomerlerin çaprazbağ yoğunluğu tayini, TSSR kadar olmasa da yeni sayılabilecek bir tekniktir. Bu teknikte basitçe yüksek manyetik alanda yapı içerisindeki protonlar uyarılıp durulma süresi ölçülür. Fei v.d. 2012 yılında yaptıkları çalışmada dolguların çaprazbağlanmaya etkisini araştırmışlardır [63]. Çalışma iki aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada uygun dolgu miktarını belirlemek üzere üç farklı hızlandırıcı/kükürt oranındaher bir pişirici sistem için 0, 10, 20, 30, 40 ve 50 phrdolgu yüklenerek 18 doğal kauçuk hamuru hazırlanmıştır.

Hamurlar, reolojik testlerden elde edilenpişme genliği sonuçlarına göre kıyaslanmış, 50 phr yükleme oranında her bir pişirici sistem için en yüksek pişme genliği elde edildiği sonucuna varılarak ikinci aşama hamurlar bu oran temelinde hazırlanmıştır. Yüksek dolgu oramında daha yüksek pişme genliği elde edilmesi, Bunun dolgu-dolgu etkileşiminin en yüksek tork değerine (MH) olan katkısınabağlanmıştır. İkinci grup deneyler için beş farklı hızlandırıcı/kükürt oranında dolgusuz ve 50 phr dolgulu hamurlar hazırlanmıştır. Bu hamurlar, hem katı NMR hem de şişme ölçümleri kullanılarak fiziksel, kimyasal ve toplam çaprazbağ yoğunlukları açısından karşılaştırılmıştır.

Herrero ve Manchado'nun 2005 yılında yaptığı çalışmada doğal kauçuk (NR) ve bütadien kauçuk (BR)harmanlarının çaprazbağ yoğunluklarını proton NMR yardımıyla hesaplanmıştır [64].Artan kükürt oranlarında hazırlanan harmanlar 160 ℃'de, optimum pişme sürelerinde pişirilmiş, çaprazbağ yoğunlukları hem proton NMR ile ölçülmüş, hem de şişme deneylerinden yararlanarak Flory-Rehmer eşitliği uyarınca hesaplanmıştır. İki yöntemle ölçülen çaprazbağ yoğunluğu değerleri mutlak olarak birbirinden farklı olmakla beraber değişim eğilimlerinin birbiriyle aynı olduğu görülmüştür.

Orza v.d. 2005 yılında yaptıkları çalışmada EPDM ve EPM kauçuklarını peroksitle vulkanize etmiş ve vulkanizatları katı NMR yöntemiyle karakterize etmişlerdir [65]. Pişirici olarak 1,25, 2, 5, ve 10 phr yükleme oranlarında bis((t-bütil peroksi-i-propil)benzen) içeren 8 karışım hazırlamışlardır. Artan peroksit oranıyla çaprazbağ yoğunluğunun da arttığı rapor edilmiştir.

Lee ve Pawlowski 1994 yılında yaptıkları birçalışmada kimyasal ve fiziksel çaprazbağanmayı birbirinden ayrı karakterize etmek üzere bir yöntem geliştirmişlerdir [51]. NR ve SBR esaslı hamurlar üzerinde kauçuk proses analizörü (RPA) ile çalışmışlardır, Hamur ve vulkanizat için farklı frekans ve deformasyon koşullarında ve 100℃ sabit sıcaklıkta yaptıkları dinamik ölçümlerden elde ettikleri kayma depo modülü (G') değerlerini fiziksel ve toplam çaprazbağ yoğunluğu değerlerini hesaplamada kullanmışlardır. Karışımlar hazırlanırken NR örnekleri dolgulu ve dolgusuz olmak üzere iki ayrı grupta değerlendirilmiş, kükürt miktarı ve hızlandırıcı sistemin değiştirilmesiyle 8 farklı karışım hazırlanmıştır. SBR için ise

benzer şekilde dolgulu ve dolgusuz olmak üzere iki grup için farklı hızlandırıcıoranlarında 10 farklı karışım hazırlanmıştır. Dinamik test sonuçlarını değerlendirmek üzere referans olarak vulkanizatların şişme ölçümlerinden yararlanılarak Flory-Rehner eşitliği uyarınca hesaplanan çaprazbağ yoğunluğu değerleri alınmıştır. Dolgusuz doğal kauçuk karışımları içiniki yöntemden elde edilen toplam çaprazbağ yoğunluklarının birbirlerine yakın seviyelerde olduğu görülmüştür. Ancak dolgulu örneklerde mutlak çaprazbağ yoğunlukları arasında bir miktar fark olduğu sonucuna varılmıştır. SBR örnekleri incelendiğinde, NR için gözlenenin aksine dolgulu karışımların çaprazbağ yoğunluğu değerleri şişme deneylerinden elde edilenlere daha yakın bulunmuştur.

Saleesung v.d. 2014 yılında yaptığı çalışmada peroksitle vulkanize edilmiş EPDM'in çaprazbağ yoğunluklarını NMR, şişme testi, Mooney-Rivlin çizimleri ve reolojik yöntemler yardımıyla tayin etmişlerdir [66]. Karışımlar üç farklı tipte peroksidin (dikümil peroksit, di(t-bütil peroksit)diizopropil benzen, 2,5-dimetil-2.5-di(t-bütik peroksit) hekzan) 2, 4, 6, 8 ve 10 phr oranında kullanılmasıyla hazırlanmıştır. Aynı zamanda ko-ajan etkisini değerlendirmek üzere 4 phr triallil izosiyonürat (TAIC) eklenen karışımlar da hazırlanmıştır. Tüm karışımlar laboratuar tipi dahili karıştırıcıyla 70℃'de 50 rpm dönme hızında 7 dakika boyunca karıştırmak suretiyle elde edilmiştir. Vulkanizasyon işlemi 170□'de 12 MPa basınç altında gerçekleştirilmiştir. Tüm çaprazbağ yoğunluğu tayin yöntemleriyle elde edilen sonuçlar benzer eğilimdedir ve kullanılan tüm yöntemlerde artan peroksit oranıyla çaprazbağ yoğunluğunun da arttığını göstermiştir. Aynı zamanda ko-ajan kullanımı durumunda çaprazbağ yoğunluğunundakideğişim bahsedilen tüm yöntemlerle gözlenebilmiştir.

Sekkar v.d. 2006 yılında poliüretan matrisli malzemelerde çaprazbağ yoğunluğu ölçümü amacıyla birden fazla yöntemi karşılaştırmalı olarak değerlendirmişlerdir [49]. Çalışmada kullanılan teknikler; şişme ölçümlerini kullanarak Flory-Rehner eşitliğinin uygulanması, gerilim-gerinim eğrilerinden yararlanarak Mooney-Rivlin çizimlerinin oluşturulması, yine gerilim-gerinim eğrilerinden elde edilen Young's modülü değerlerinin değerlendirilmesi, gevşeme modülünün kullanılmasıyla ve dinamik mekanik özelliklerden yararlanarak, elastisite teorisi uyarınca çaprazbağ yoğunluğu hesaplanması şeklindedir. Üretan-allofon yapısı içerisine 1,0-1,5 arası

toluen diizosiyonat (TDI) eklenerek harmanlama yapılmıştır. Pişirme işlemi 70℃ sıcaklıkta 168 saatte gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre genel eğilim, hızlandırıcı oranının artmasıyla çaprazbağ yoğunluğunun artması şeklindedir. Çaprazbağ ölçüm yöntemleri arasındaki uyuma bakıldığında şişme ölçümleri ve gevşeme modülünü kullanarak hesaplanan çaprazbağ yoğunlukları birbirine oldukça yakındır. Mooney-Rivlin çizimlerinden hesaplanan çaprazbağ yoğunlukları ise diğer metotlara göre düşük düzeylerdedir.

El-Sabbagh ve Yehia 2007 yılında yaptıkları çalışmada doğal kauçuk, SBR, NBR ve doğal kauçuğun bu iki kauçukla harmanları hazırlanmış, vulkanizatların çaprazbağ yoğunlukları birden fazla metotla ölçülerek kıyaslanmıştır [67]. Bu çalışmada çaprazbağ yoğunluğu şişme ölçümleri, Mooney-Rivlin çizimleri ve reolojik ölçümlerden yaralanılarak hesaplanmıştır. Deney sisteminde hazırlanan harmanlardaki kauçuk tipleri ve oranlarıNR/SBR (100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100) ve NR/NBR (75/25, 50/50, 25/75, 0/100) şeklindedir. Hamurlar 1:1,4 fraksiyon oranında çalışan laboratuar tipi açık milde 24 rpm dönme hızında hazırlanmıştır. Tüm örnekler 152℃'de 4 MPa basınç altında vulkanize edilmiştir. Reolojik ölçümlerin sonucunda göre harmanlardaki doğal kauçuk miktarının azalmasıyla pişme genliğinin arttığı rapor edilmiştir. Diğer yöntemlerle ölçülen çaprazbağ yoğunlukları pişme genliğiyle doğru orantılı olarak değişmektedir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Malzemeler

Tez kapsamında kullanılan malzemeler Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Deneysel çalışmada kullanılan malzemeler

Malzeme adı	Temin Edilen Firma/Ticari Kodu
Doğal Kauçuk	SVR20 (Vietnam kökenli)
EPDM	Lanxess/Keltan 9670
Karbon Karası	Elkim/HAF 660
Naftanik Yağ	Petro Yağ/Octopus N814
Parafinik Yağ	Petro Yağ/Octopus P723
Çinko Oksit	RubberChem
Stearik acit	RubberChem
MC Wax	RubberChem
IPPD	RubberChem
TMQ	RubberChem
CBS	RubberChem
TMTD	RubberChem
MBT	RubberChem
Kükürt	RubberChem
Aseton	Sigma-Aldrich
Toluen	Sigma-Aldrich
Kloroform	Sigma-Aldrich

3.2. Metot

3.2.1. Kauçuk hamuru hazırlama

Hamur hazırlama işlemi 2 litre brüt hacimli ve 0,7 doldurma oranına ve 4 adet tanjantsal tip bıçağa sahip, Met-Gür marka Banbury tipilaboratuvar mikseri ve 1:1,1

friksiyon oranıile çalışan açık mil kullanılarak hazırlanmıştır. İlk olarak kauçuklar uygun viskoziteye getirilmek üzere 2 dakika boyunca 25 rpm'de mastike edilmiştir. Sonrasında ise dolgu ve proses yağı aynı anda miksere atılarak 1 dakika boyunca 30 rpm'de karıştırılmıştır. Diğer kimyasallar, Tablo 3.2'de verilensırayla eklenerek her biri için 30 saniye boyunca karışım yapılmıştır. Ön pişme güvenliğinin sağlanması adına pişirici ve hızlandırıcılar karışıma en son eklenerek 1 dakika boyunca 30 rpm'de karıştırılıp hamur tamamlanmıştır. Hazırlanan hamurlar, açık mil yardımıyla levha haline getirilmiştir. Karıştırma sırasında hamur sıcaklığı en çok 80 ℃ olarak ölçülmüştür. Kauçuk hamuru bileşimleri Tablo 3.2.'de verilmiştir.

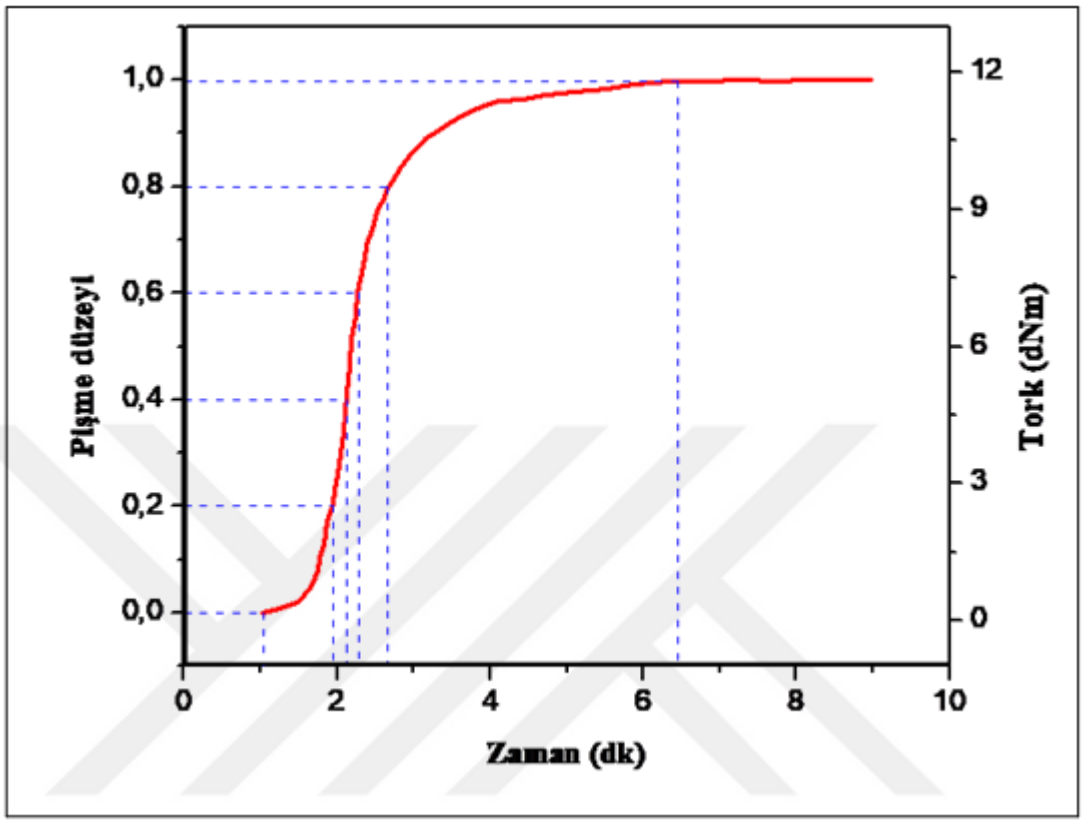
Tablo 3.2**.** Kauçuk hamuru bileşimleri

Bileşen	**Miktar (phr)**	
NR	100	-
EPDM	-	100
Karbon siyahı	40	100
Proses yağı	6	60
Çinko Oksit	5	5
Stearik asit	2	2
MC vaks	1	-
IPPD	1	-
TMQ	1	1
CBS	1	-
TMTD	1,5	1,5
MBT	-	0,5
Kükürt	1	2

3.2.2. Pişme sürelerinin belirlenmesi

Hamurların, 150 ℃'de hedef pişme düzeylerine (0-1) ulaşabilmesi için gerekli vulkanizasyon sürelerinin belirlenmesinde Alpha marka Pioneer MDR model reometre cihazı kullanılmıştır. Reometre grafiklerinden elde edilen tork aralığı 100

eşit parçaya bölünerek belirlenen 6 pişme düzeyine karşılık gelen süreler grafikten okunmuştur.



Şekil 3.1. Reometre eğrisi üzerinde hedef pişme sürelerinin belirlenmesi

Örnekler ısıtmalı pres kullanılarak, belirlenen sürelere göre 150℃'de ve 150 bar basınçta vulkanize edilmiştir. Vulkanizasyon sonrası örnekler presten çıkarıldıkları gibi katı karbondioksit içerisine atılarak çaprazbağlanmanın durdurulması sağlanmıştır.

Hazırlanan örnekler, seçilen yöntemlere göre test edilerek çaprazbağ yoğunlukları saptanmıştır.

3.2.3. Çaprazbağ yoğunluğu ölçümleri

0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 ve 1 düzeylerinde pişirilen NR ve EPDM vulkanizatlarının çaprazbağ yoğunluğunun belirlenmesinde şişme ölçümlerinden, Mooney-Rivlin çizimlerinden, Young's modülüs değerlerinden, TSSR eğrilerinden, puls-NMR spektrumlarından, dinamik-mekanik test cihazından ve kauçuk proses analizöründen fadalanılmıştır.

Şişme deneylerinden yararlanılarak Flory-Rehner eşitlği uyarınca çaprazbağ yoğunluğu hesabında izlenen yöntem Bölüm 1.4.1'te detylı olarak anlatışmıştır. Bu çalışmada, çözücü olarak NR için toluen, EPDM için kloroform kullanılmıştır. Bu çözücülerin yoğunluk, spesifik hacim ve polimer-çözücüetkileşim parametreleri literatürden alındığı şekilde kullanılmıştır. Tüm ölçümler ASTM D 6814-02 uyarınca en az 3 paralel örnek için tekrarlanmış ve ortalama sonuçlar raporlanmıştır. Şişme ölçümlerinden yola çıkılarak hesaplanan polimer hacim fraksiyonu (Vr) hesaplanmasında ayrıca, dolgu maddesi olarak karbon karası kullanıldığı durumda geçerli olan Kraus düzeltme faktörü kullanılarak da çaprazbağ yoğunluğu hesaplanmış, sonuçlar karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

Mooney-Rivlin çizimlerinin elde edilmesinde, 100 N'luk Instron marka üniversal test chazı ile ASTM D412'ye göre yapılan çekme testi sonuçlarından faydalanılmıştır. Test, %0,5-2,5 uzama bölgesinde mekanik enstansmetre eşliğinde 100 mm/dk hızla, geri kalan ksım 500 mm/dk hızla gerçekleştirilmiştir.

Çekme test sonuçlarının değerlendirilmesiyle çaprazbağ yopunluğunun hesaplandığı bşr başka teknik de Young's modülünün değerlendirilmesidir. Bu çalışmada, Mooney-Rivlin çiimlerinde kullanılan eğriler kullanılarak ayrıca Young's modülünden de çaprazbağ yoğunluğu heaplanmıştır.

Çaprazbağ yoğunluğu ölçümü amacıyla kullanılan bir başka cihaz TSSR-metredir. Bu çalışmada, tüm vukanizatlar, %50 gerdirildikten sonra XX standart tip papyon numune cihaz haznesinde %50 gerdirildikten sonra 23℃'de 2 saat boyunca izotermal olarak gevşetilmiş, daha sonra 2 ℃/dk hızla 200 ℃'ye ısıtılarak gevşeme ölçümüne devam edilmiştir. Isıtmaya başlandığındaki kalkış eğiminden yola çıkılarak çaprazbağ yoğınluğu hesaplanmıştır.

NMR yöntemi ile çaprazbağ yoğunluklarının hesaplanmasında Bruker mq20 model Puls-NMR spektrometresi kullanılmıştır. Analizin ilk aşamasında çaprazbağlar arası molekül ağırlığı (Mc) değerinin bulunması amacıyla örnek Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) yöntemine göre analiz edilmiştir. Elde edilen Dres değerinden, Mc değeri Eşitlik 3.1 yardımıyla hesaplanmıştır. Eşitlik 3.2 aracılığıyla, ρ yoğunluğundaki örnek için çaprazbağ yoğunluğuna (Ve) geçilmiştir,

$$^{1}/_{Mc} = {}^{(Dres/2x\pi)}/_{617}\ \text{Hz} \quad (3.1)$$

$$Ve = {}^{\rho}/_{Mc}\,(mol/m^3) \quad (3.2)$$

Dinamik testler aracılığı ile çaprazbağ yoğunluğu ölçümleri üç farklı yöntem izlenerek gerçekleştirilmiştir. Bunlardan birincisi DMA cihazında gerçekleştirilen denge depo modülü ölçümlerinden faydalanılması temeline dayanmaktadır. Ölçümler Metravib marka DMA 50 N test cihazında, germe/basma modunda, 25℃'de, %3,5 deformasyon koşullarında,0,001-1 Hz arasında frekans taraması şeklinden gerçekleştirilmiştir. İkinci dinamik yönteme göre yapılan denge depo modülü ölçümlerinde Montech RPA 3000 cihazı kullanılmış, test koşulları 100 ℃, %3,5 deformasyon ve 0,01-1 Hz frekans aralığı olarak alınmıştır. Üçüncü dinamik yönteme dayalı ölçümler yine Montech RPA 3000 cihazında gerçekleştirilmiştir. Pawlowski metodu olarak bilinen bu yöntemde hamurdaki fiziksel çaprazbağ yoğunluğu ve vulkanizatın toplam (görünür) çaprazbağ yoğunluğu ayrı ayrı ölçülmüştür. RPA kalıbında 2 dk boyunca 100 ℃'de şartlandırılan hamur örneği için bu sıcaklıkta, %7 deformasyon ve 5 Hz koşullarında 5 dk boyunca depo modülü öoçülmüştür. Fiziksel çaprazbağ yoğunluğu ölçümlerinde bu sürede ölçülen depo modülü değerlerinin ortalaması esas alınmıştır. Örnek RPA kalıbında, seçilen pişme düzeyleri için önceden belirlenen pişme süresinde 170 ℃'de ve seçilen pişme düzeyine kadar vulkanize edilmiştir. Kısmen vulkanize edilen örnekler için yine 100 ℃ ve %7 deformasyon koşullarında, bu kez 0,5 Hz frekansta 5 dk boyunca depo modülü ölçümü yapılmıştır. Benzer şekilde bu süre boyunca ölçülen depo modülü değerlerinin ortalaması, toplam çaprazbağ yoğunluğu hesabında kullanılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde, EPDM ve NR esaslı hamurların 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 ve 1 pişme düzeyleri için, deneysel kısımda detaylandırılan tüm yöntemler uyarınca ölçülen/hesaplanan çaprazbağ yoğunluğu değerleri yöntemlere göre ayrı ayrı verilmiş, bölüm sonunda yöntemlerin performansları karşılaştırmalı olarak, her iki kauçuk tipi için de değerlendirilmiştir.

4.1. Pişme Sürelerinin Belirlenmesi

Örneklerin pişme sürelerinin belirlenmesi Bölüm 3.2.2'de detaylı olarak anltatılmaktadır. Tablo 4.1'de ise burada anlatılan metoda göre belirlenen pişme süreleri pişme düzyine göre verilmektedir. Örnekler bu sürelere göre vulakanize edilerek çaprazbağ yoğunlukları saptanmıştır.

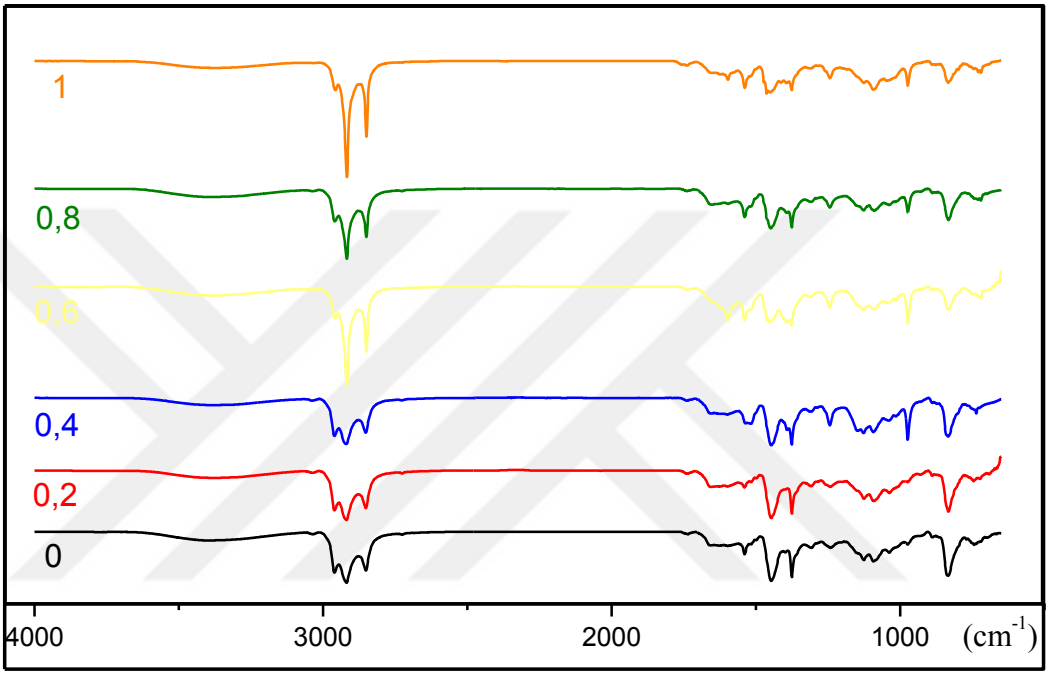
Tablo 4.1. EPDM ve NR vulkanizatlarının belirlenen pişme düzeylerindeki pişme süreleri

Pişme düzeyi	**0**	**0,2**	**0,4**	**0,6**	**0,8**	**1**
NR Pişme süreleri (dk)	1,01	1,55	2,06	2,16	2,40	8,58
EPDM Pişme süreleri (dk)	0,34	2,46	3,40	5,17	7,42	14,55

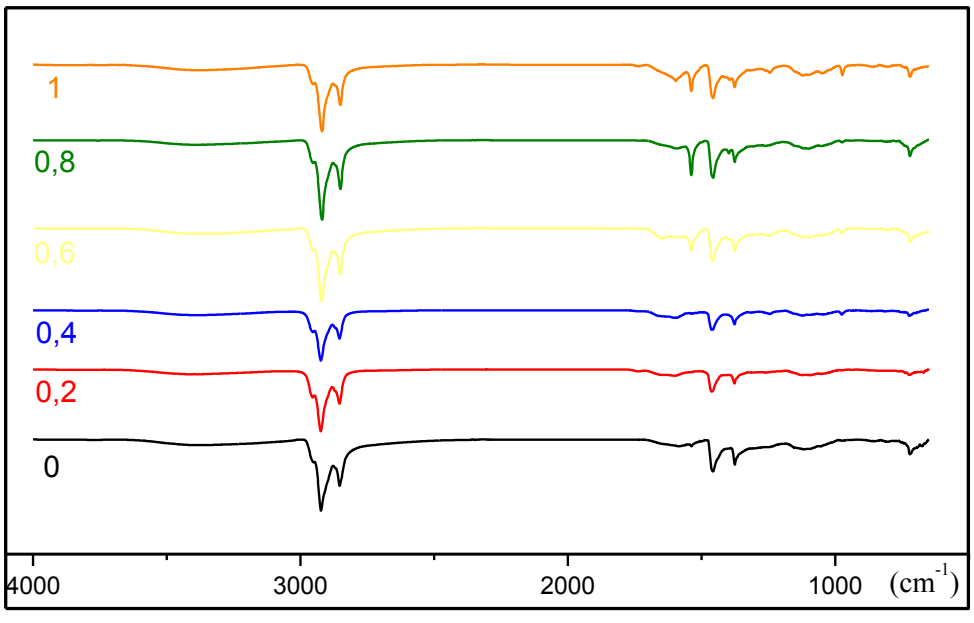
4.2. FTIR Analizleri

Şekil 4.1 ve 4.2'de, test edilen tüm örneklerin FTIR spektrumları verilmiştir. Pişirme düzeyinin değişmesiyle yapıda meydana gelen kimyasal değişikliklerin FTIR ile takip edilmesi zordur. Bunun sebebi değişen organik grupların ortamdaki karmaşık etkileşimler nedeniyle baskılanmasıdır. Aynı zamanda çaprazbağ yoğunuluğunun artışı ile değişmesi beklenen S-S ve C-S bağlarına ait pikler ya tarama dışında kalmaktadır, ya da net olarak gözlenememektedir. Ancak, kullanılan temel hızlandıcıların vulkanizasyona katılması sonucu bazı temel gruplara ait piklerdeki değişimler gözlenebilir seviyelerdedir. Şekil 4.1'de, farklı pişme düzeylerindeki NR esaslı örneklerin FTIR spektrumlarında 830 cm^{-1} civarındaki pik yüksekliğinin

düzenli olarak arttığı gözlenmektedir. Bu pik, CBS varlığındaki vulkanizasyonreaksiyonu sonucunda N-H uç gruplarının konsantrasyonunun arttığını göstermektedir. Şekil 4.2'de ise farklı pişme düzeylerindeki EPDM esaslı örneklerin FTIR spektrumları görülmektedir. Benzer biçimde, her iki kauçuk tipi için de 2900 cm^{-1} civarında gözlenen ve C-H bantlarına karşı gelen piklerin artışının TMTD ve MBT'nin vulkanizasyona katılması sonucu gerçekleştiği düşünülmektedir [45].



Şekil 4.1. NR vulkanizatlarının FTIR diagramları



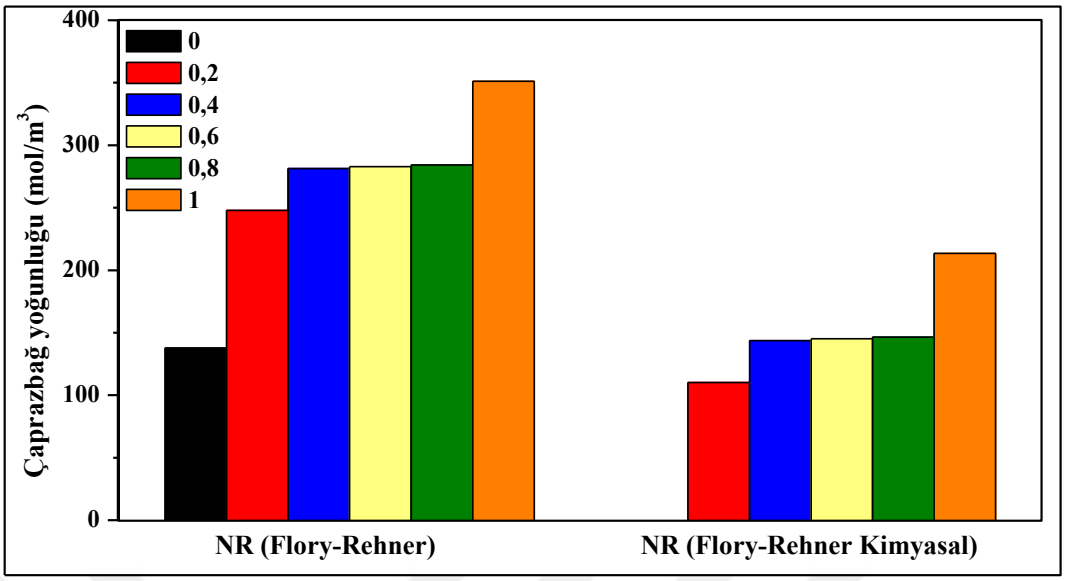
Şekil 4.2. EPDM vulkanizatlarının FTIR diagramları

4.3. Şişme Deneylerinden Ölçülen Çaprazbağ Yoğunlukları

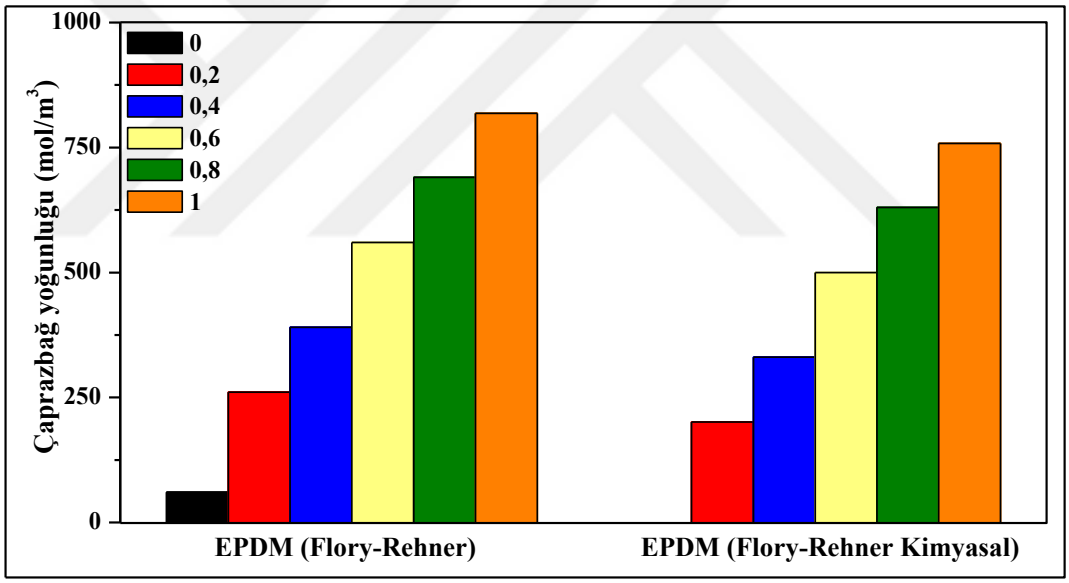
Yaklaşık eşit ağırlıklarda örnekler üzerinden paralel gerçekleştirilen şişme ölçümleri sonucu, Flory-Rehner eşitliği uyarınca hesaplanan çaprazbağ yoğunluğu değerleri Tablo 4.2'de verilmiştir. Kraus düzeltmesi uygulanarak hesaplanan çaprazbağ yoğunluğu değerleri de aynı tabloda verilmiştir. Tabloda "kimyasal" indisi ile belirtilen çaprazbağ yoğunluğu değerleri ise, herbir kauçuk tipi için hamur halinde (0 pişme düzeyinde) ölçülen çaprazbağ yoğunluğu değerleri toplam çaprazbağ yoğunluğu değerlerinden çıkarılarak normalize edilen değerleri ifade etmektedir. Şekil 4.3 ve 4.4'de sırasıyla NR ve EPDM için Flory-Rehner eşitliği uyarınca doğrudan hesaplama sonuçları, Şekil 4.5 ve 4.6'da ise yine sırasıyla NR ve EPDM için Kraus düzeltme faktörü kullanılarak hesaplanan çaprazbağ yoğunluğu değerleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 4.2. Şişme ölçümlerinden hesaplanan çaprazbağ yoğunlukları

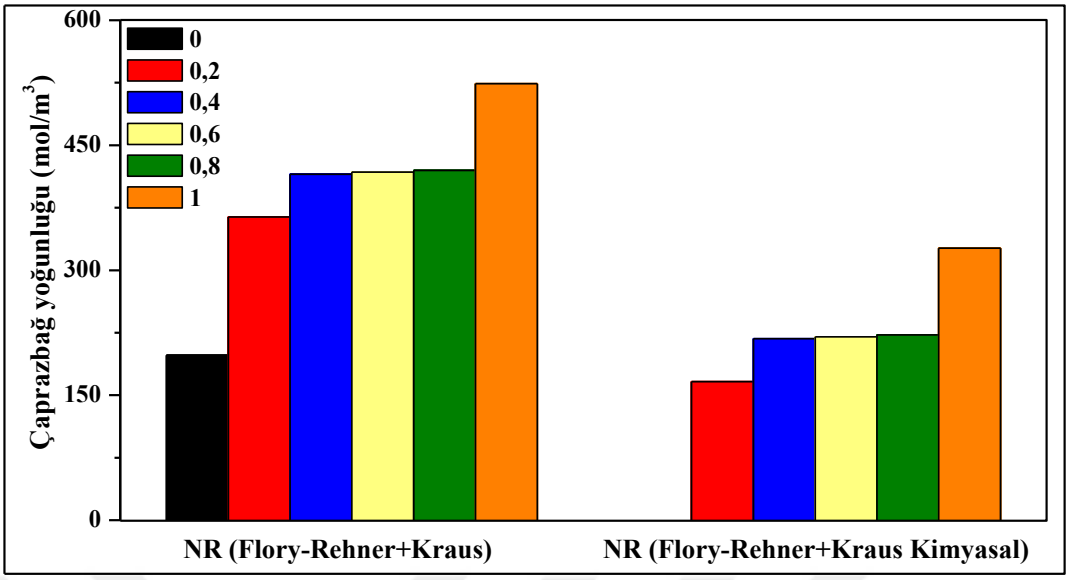
Pişme düzeyi	**0**	**0,2**	**0,4**	**0,6**	**0,8**	**1**
$NR_{(Flory\text{-}Rehner)}$	137,7	247,8	281,2	282,8	284,2	351,2
$NR_{(Flory\text{-}Rehner\ Kimyasal)}$	0,0	110,1	143,5	145,1	146,5	213,5
$EPDM_{(Flory\text{-}Rehner)}$	59,9	260,8	390,3	559,7	690,1	818,1
$EPDM_{(Flory\text{-}Rehner\ Kimyasal)}$	0,00	200,8	330,4	499,7	630,2	758,1
$NR_{(Flory\text{-}Rehner+Kraus)}$	197,5	363,8	415,2	417,7	419,7	523,9
$NR_{(Flory\text{-}Rehner+Kraus\ Kimyasal)}$	0,00	166,2	217,6	220,1	222,1	326,3
$EPDM_{(Flory\text{-}Rehner+Kraus)}$	117,6	548,1	842,9	1243,9	1564,0	1886,5
$EPDM_{(Flory\text{-}Rehner+Kraus\ Kimyasal)}$	0,0	430,5	725,3	1126,3	1446,4	1768,9



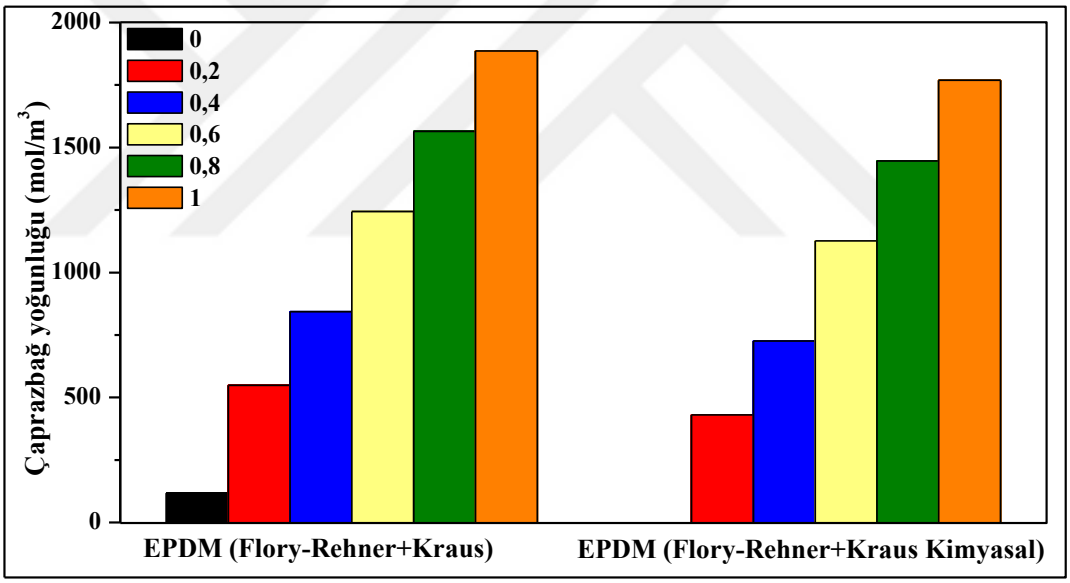
Şekil 4.3. NR vulkanizatları için Flory-Rehner eşitlikleri kullanılarak tayin edilen çaprazbağ yoğunluğu değerleri



Şekil 4.4. EPDM vulkanizatları için Flory-Rehner eşitlikleri kullanılarak tayin edilen



Şekil 4.5. NR vulkanizatları için Kraus düzeltme faktörü kullanılarak tayin edilen çaprazbağ yoğunluğu değerleri



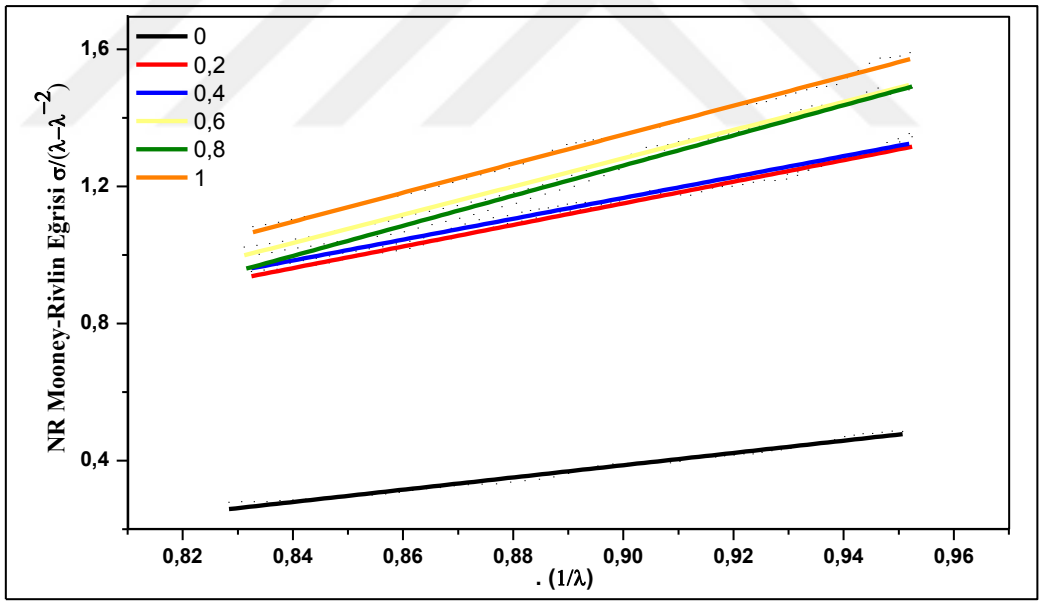
Şekil 4.6. EPDM vulkanizatları için Kraus düzeltme faktörü kullanılarak tayin edilen çaprazbağ yoğunluğu değerleri

Grafiklerden görüldüğü gibi, şişme ölçümlerinden elde edilen çaprazbağ yoğunluğu değerleri, NR için küçük sapmalar göstermekle birlikte, beklendiği şekilde, uygulanan pişirme düzeyleriyle orantılı olarak değişmektedir. Kraus düzeltme faktörü kullanılarak hesaplanan çaprazbağ yoğunluğu değerleri, her ikikauçuk tipinde de düzeltilmemiş çaprazbağ yoğunluğu değerlerinden daha yüksek olarak hesaplanmıştır. Bununla birlikte, EPDM vulkanizatları için düzeltilmemiş verilerle Kraus düzeltmesi uygulanan hesaplama sonuçları arasındaki fark daha belirgindir.

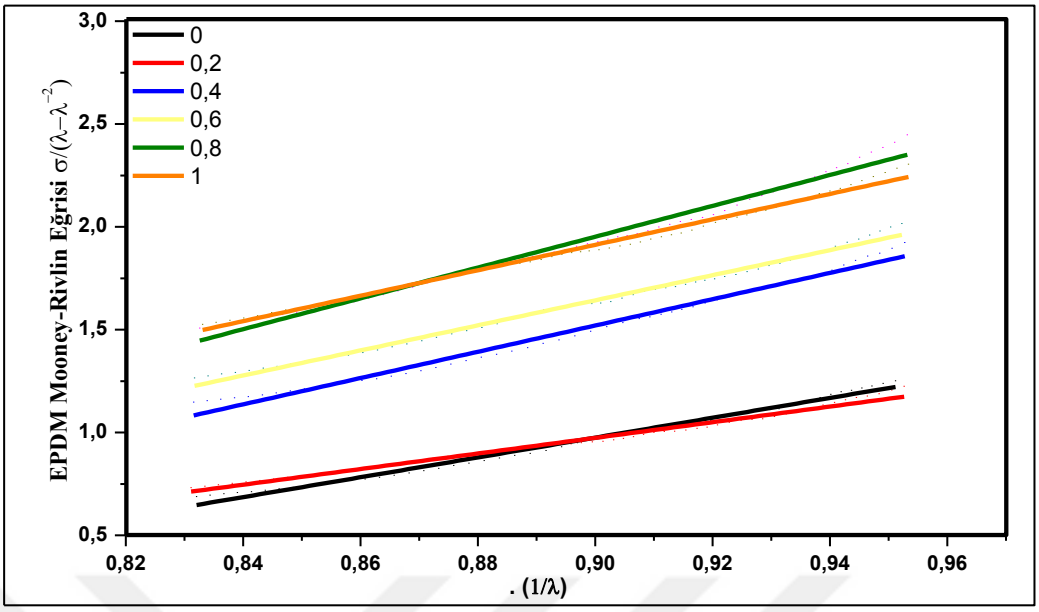
Bu durum, EPDM formülasyonunda NR formülasyonuna göre daha yüksek oranda karbon karası kullanılması, bu nedenle ölçülen çaprazbağ yoğunluğu değerlerinin polimer-dolgu etkileşiminden daha fazla etkilenmesine bağlanmıştır. Çalışmanın bundan sonraki bölümünde, şişme ölçümlerinden elde edilençapraz bağ yoğunluğu değerleri referans olarak kabul edilmiş, diğer yöntemlerin performansı NR veEPDM için ayrı ayrı olmak üzere karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

4.4. Mooney-Rivlin Çizimlerinden Hesaplanan Çaprazbağ Yoğunlukları

Çekme testleri sonucu elde edilen gerilim-gerinim eğrileri düzenlenerek seçilen lineer aralıkta tekrar çizdirilmiştir. Bu çizimler (Mooney-Rivlin çizimleri) Şekil 4.7 ve 4.8'de gösterilmektedir. Çizimlerin Bölüm 1.4.2'de anlatılan Mooney-Rivlin eşitlikleri yardımıyla değerlendirilmesi sonucu örneklerin çaprazbağ yoğunlukları hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.3'de sayısal olarak, Şekil 4.9 ve 4.10'da ise görsel olarak verilmiştir.



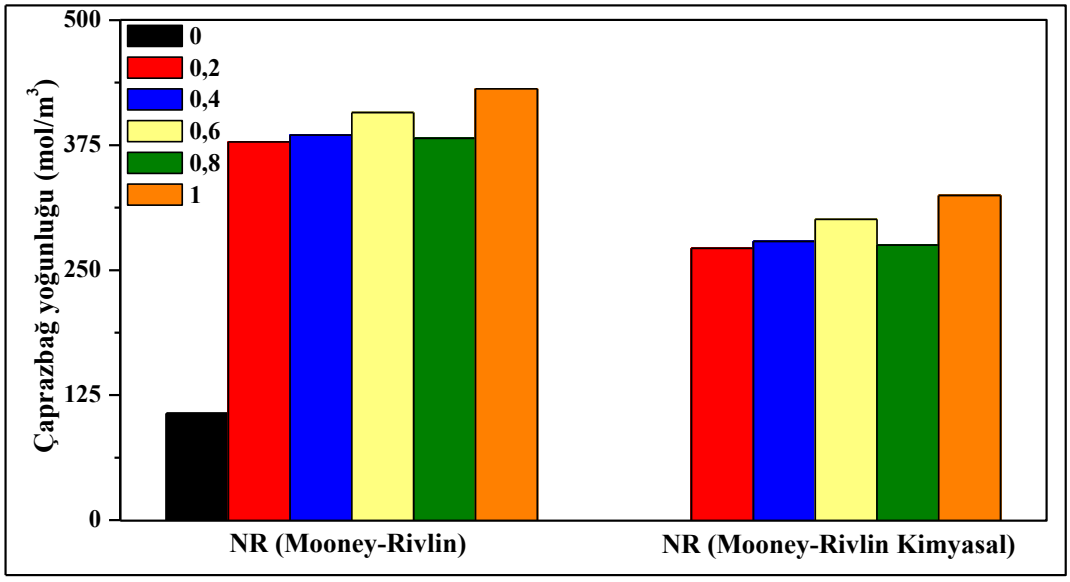
Şekil 4.7. NR vulkanizatları için Mooney-Rivlin çizimleri



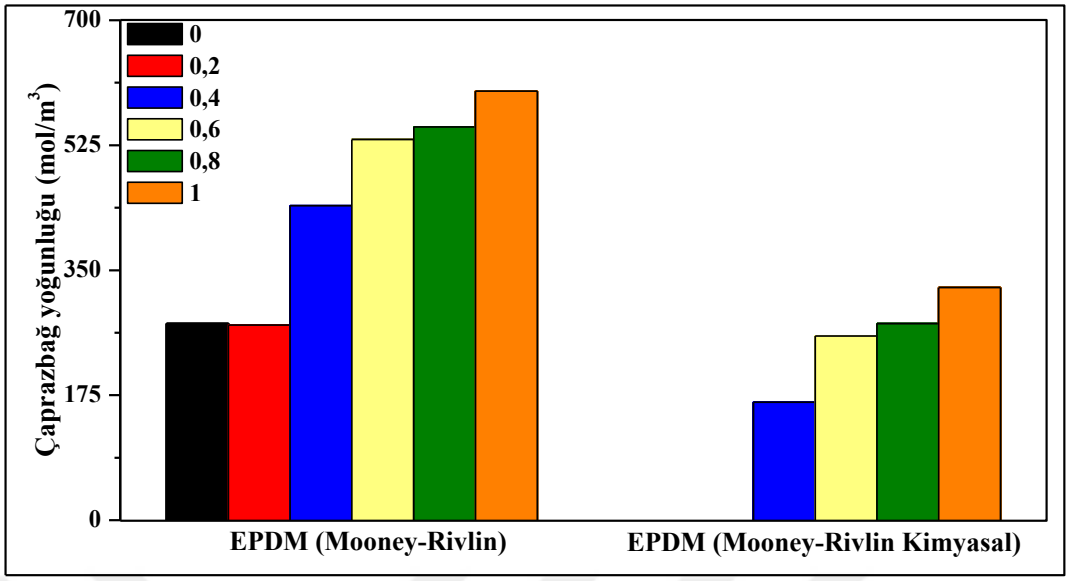
Şekil 4.8. EPDM vulkanizatları için Mooney-Rivlin çizimleri

Tablo 4.3. Mooney-Rivlin eşitlikleri kullanılarak hesaplanan çaprazbağ yoğunlukları (mol/m3)

Pişme düzeyi	**0**	**0,2**	**0,4**	**0,6**	**0,8**	**1**
NR	106,5	378,3	385,1	407,3	381,6	431,2
EPDM	275,2	273,1	440,2	533,0	550,5	600,8



Şekil 4.9. NR vulkanizatları için Mooney-Rivlin çizimlerinden hesaplanan CLD değerleri



Şekil 4.10. EPDM vulkanizatları için Mooney-Rivlin çizimlerinden hesaplanan CLD değerleri

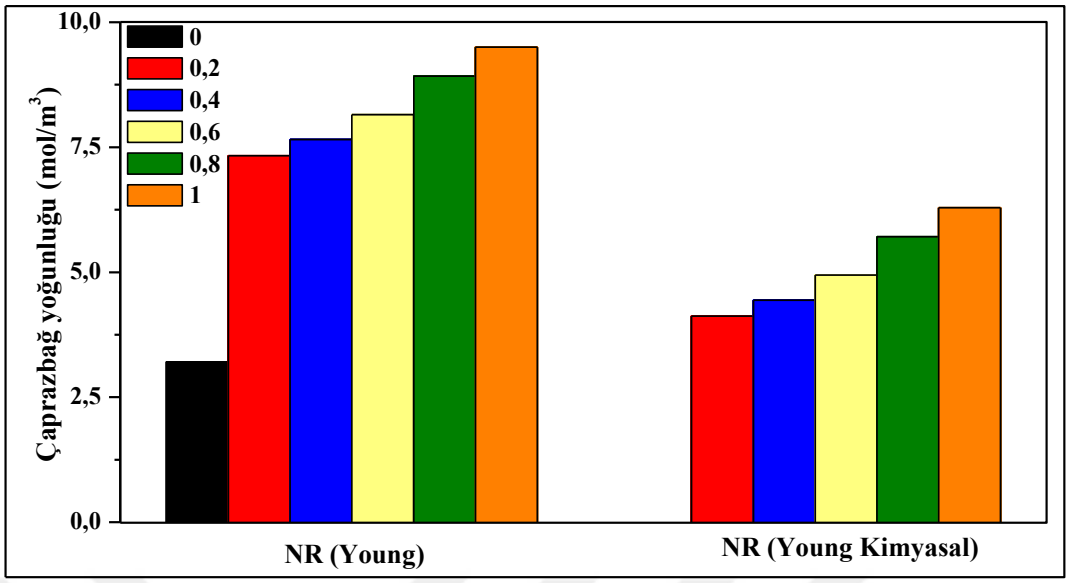
Mooney-Rivlin eşitlikleriyle saptanan çaprazbağ yoğunluğu değerleri ufak sapmalarla birlikte artan pişme düzeyine orantılı artmaktadır. Şişme deneyleriyle ölçülen çaprazbağ yoğunluğu değerleri ile de oldukça yakındır.

4.5. Young Modülü Değerlerinden Saptanan Çaprazbağ Yoğunlukları

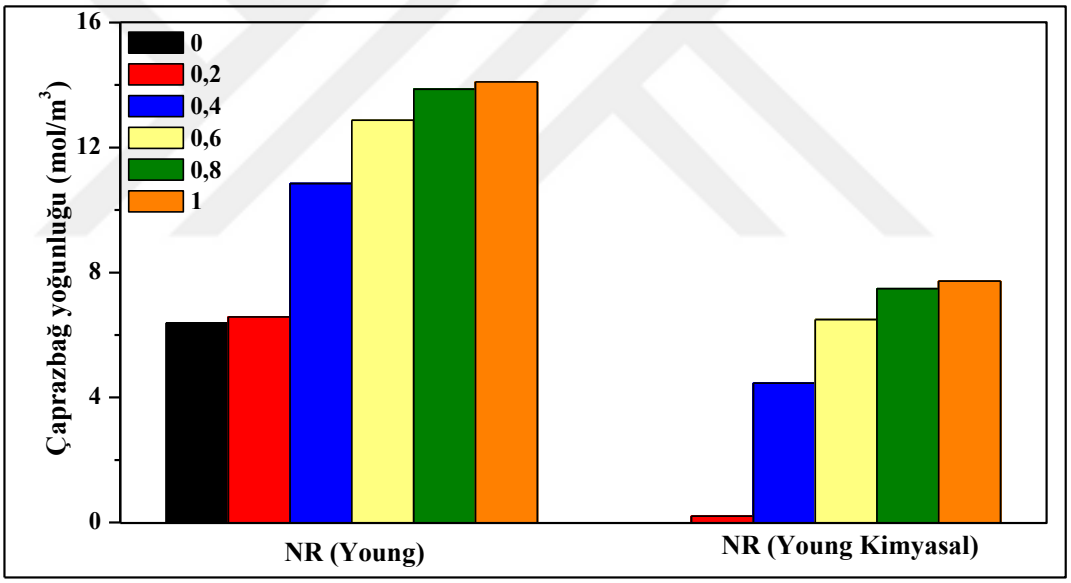
Çekme testi sonuçlarından elde edilen Young modülü değerleri, Bölüm 1.4.3'de anlatılan yönteme göre Eşitlik 1.10 kullanılarak değerlendirilmiş, bu yolla çaprazbağ yoğunlukları hesaplanmıştır. Her bir örneğin çaprazbağ yoğunlukları Tablo 4.4'de verilmiş, Şekil 4.11 ve 4.12'de NR ve EPDM için ayrı ayrı sunulmuştur.

Tablo 4.4. Young modülü kullanılarak saptanan çaprazbağ yoğunluğu değerleri (mol/m3)

Pişmedüzeyi	**0**	**0,2**	**0,4**	**0,6**	**0,8**	**1**
NR	3,21	7,33	7,65	8,15	8,92	9,50
EPDM	6,38	6,58	10,84	12,87	13,86	14,10



Şekil 4.11. NR vulkanizatları için Young's modülü kullanılarak hesaplanan çaprazbağ yoğunluğu değerleri



Şekil 4.12. EPDM vulkanizatları için Young's modülü kullanılarak hesaplanan çaprazbağ yoğunluğu değerleri

Elde edilen çaprazbağ yoğunluğu sonuçlarına göre, hem NR hem de EPDM örnekleri için ölçülen çaprazbağ yoğunluğu değerleri artan pişme düzeyine bağlı olarak sistematik şekilde artmaktadır. Ancak yöntemin, birbirine yakın pişme düzeyine sahip örnekler için ayırdediciliğinin yetersizolduğu düşünülmektedir. Aynı zamanda şişme deneylerinden saptanan ve çalışmada referans olarak kabul edilen çaprazbağ yoğunluğu değerleri ile sayısal olarak büyük farklar gözlenmektedir. Young modülnün takibi ile çaprazbağ yoğunluğunun hesaplanması oldukça pratik bir

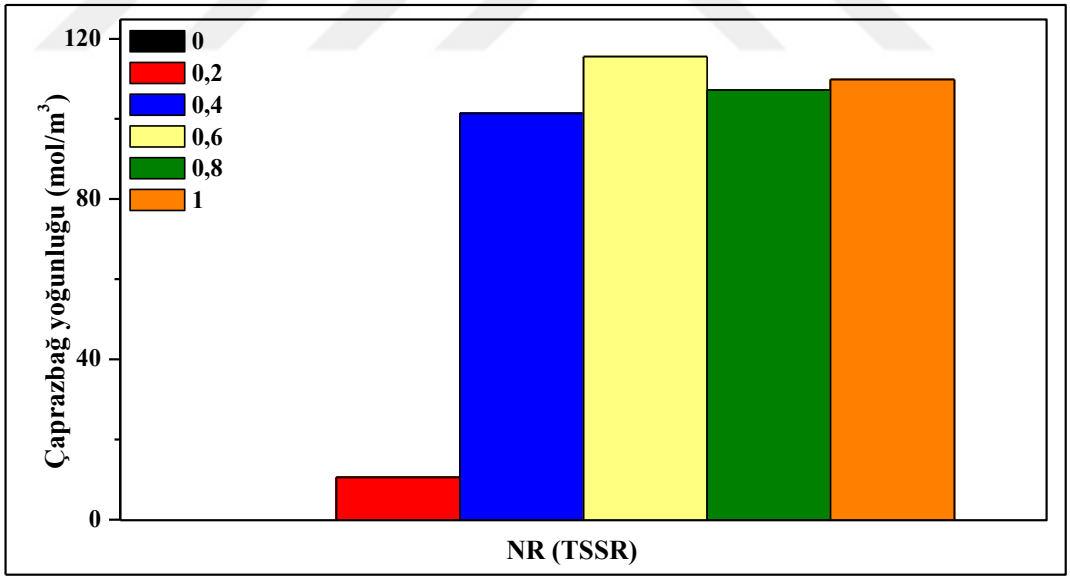
yöntem olmakla birlikte, hem NR hem de EPDM için mutlak çaprazbağ yoğunluğu değerlerinin tespitinde uygun bir yöntem olarak görülmemektedir.

4.6. TSSR-metre Kullanarak Ölçülen Çaprazbağ Yoğunlukları

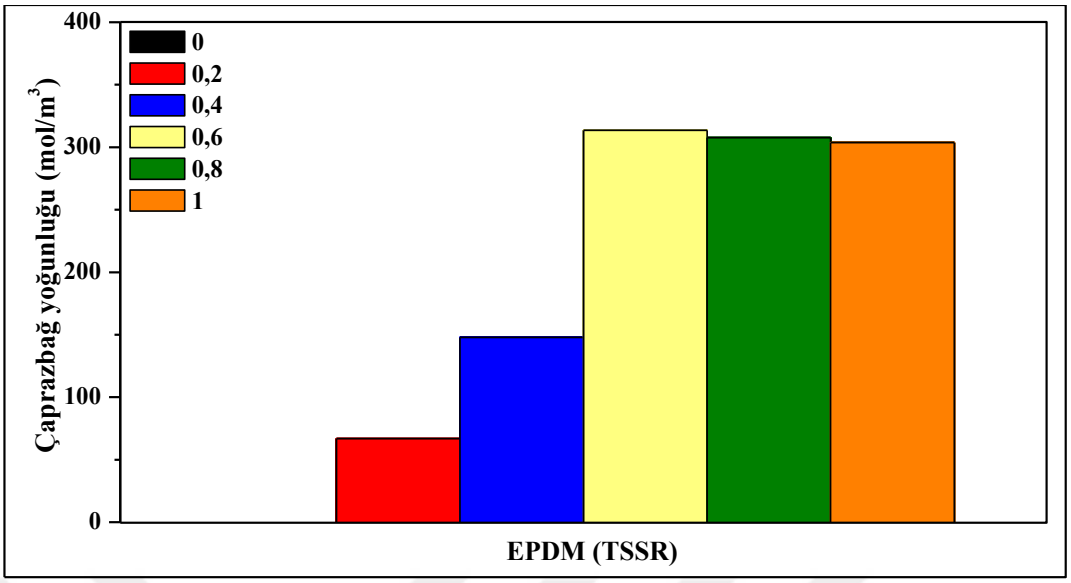
TSSR yöntemi ile saptanan çaprazbağ yoğunlukları Tablo 4.5'de sayısal olarak, Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'de de görsel olarak verilmiştir. Hesaplamalar, Bölüm 1.4.4'de detayları paylaşılan adımlar uyarınca gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde, hamurun izotermal olmayan relaksasyon deneyine tabi tutulmasının fiziksel olarak mümkün olmaması nedeniyle 0 pişme düzeyindeki çaprazbağ yoğunluğu ölçümü gerçekleştirilememiştir. Bu nedenle kimyasal çaprazbağ yoğunluklarının ayrıca hesaplanması mümkün olmamıştır.

Tablo 4.5. TSSR ile hesaplanan çaprazbağ yoğunluğu değerleri

Pişmedüzeyi	**0**	**0,2**	**0,4**	**0,6**	**0,8**	**1**
NR	0,0	10,4	101,3	115,5	107,2	109,8
EPDM	0,0	66,7	147,7	313,6	307,6	303,7



Şekil 4.13. NR vulkanizatları için TSSR-metre kullanılarak hesaplanan çaprazbağ yoğunluğu değerleri



Şekil 4.14. EPDM vulkanizatları için TSSR-metre kullanılarak hesaplanan çaprazbağ youğunluğu değerleri

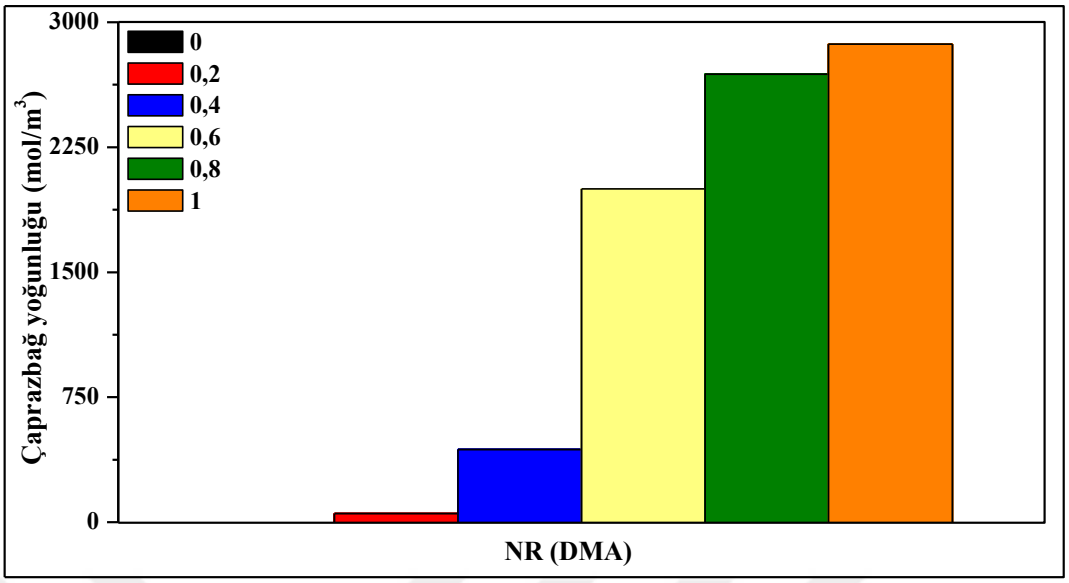
TSSR ile çaprazbağ yoğunluğu saptama oldukça yeni bir yöntemdir. Tayin edilen çaprazbağ yoğunlukları düşük pişme düzeylerinde istenen sonuçları vermesine rağmen yüksek pişme düzeylerinde sapmalara sergilemektedir. Bu yöntem ile ölçülen/hesaplanan çaprazbağ yoğunluğu değerleri mutlak olarak şişme deneylerinden elde edilen referans sonuçlar ile yakındır. Diğer yandan basitliği ve kullanıcı hatasına olanak tanımaması gibi nedenlerle avantajlı görülmektedir.

4.7. Dinamik Mekanik Analizör Kullanarak Elde Edilen Denge Kayma Modülü Değerlerinden Saptanan Çaprazbağ Yoğunlukları

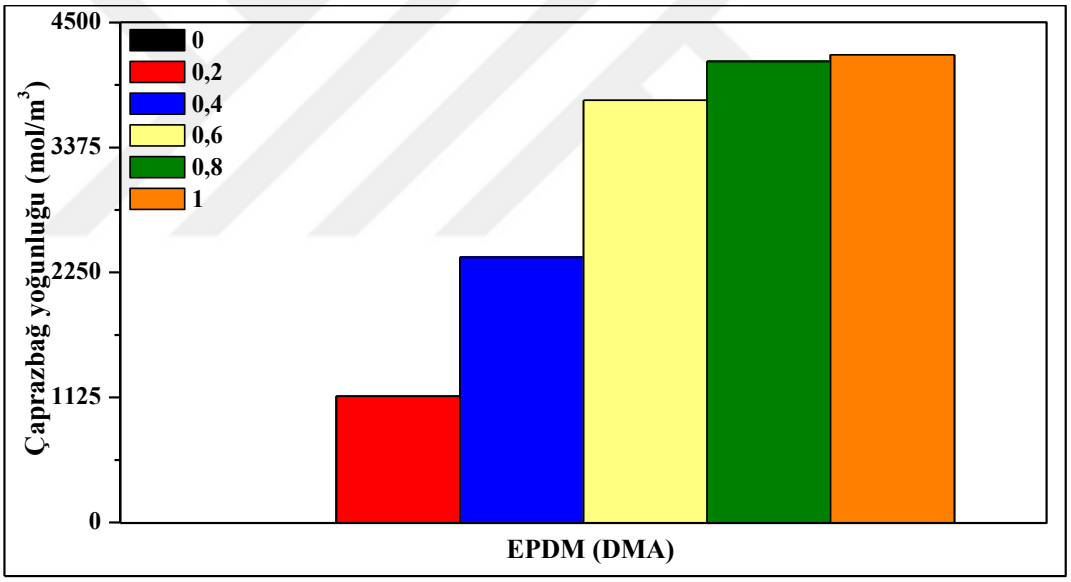
DMA cihazı ile lineer viskoelastik bölgede gerçekleştirilen frekans taramasından ölçülen denge depo modülleri yardımıyla hesaplanamış çaprazbağ yoğunlukları Tablo 4.6'da sayısal, Şekil 4.15 ve 4.16'da görsel olarak verilmiştir.

Tablo 4.6. DMA kullanarak denge kayma modülü yardımıyla saptanan çaprazbağ yoğunlukları

Pişmedüzeyi	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
NR	0,0	51,2	435,3	2000,5	2687,4	2869,2
EPDM	0,0	1134,7	2383,6	3799,9	4148,1	4210,0



Şekil 4.15. NR vulkanizatlarının DMA kullanılarak ölçülen çaprazbağ yoğunluğu değerleri



Şekil 4.16. EPDM vulkanizatlarının DMA kullanılarak ölçülen çaprazbağ yoğunluğu değerleri

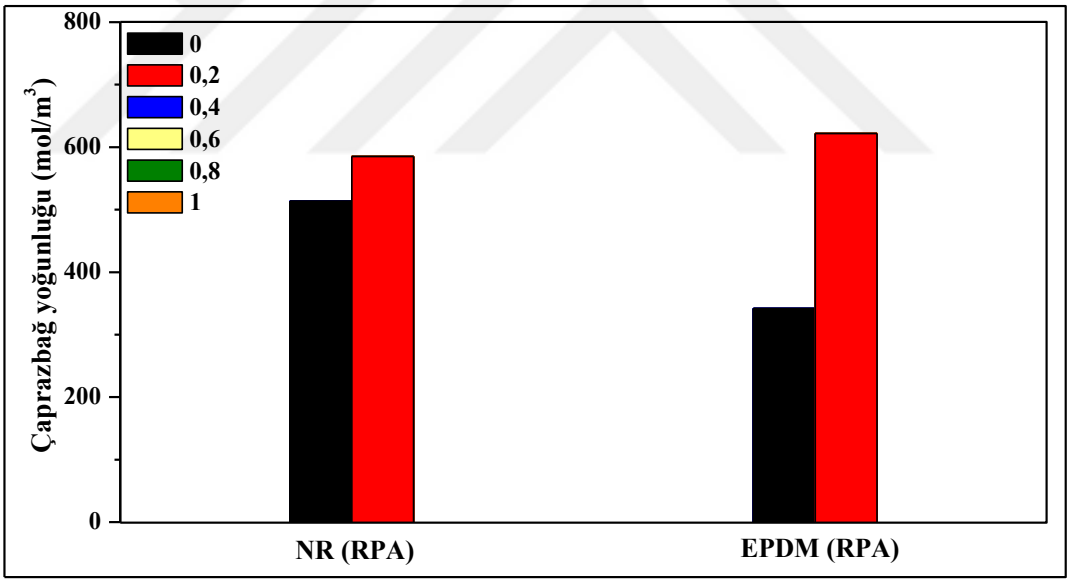
DMA ile ölçülen çaprazbağ yoğunluğu değerlerinin, referans şişme deneylerinden elde edilen sonuçlara kıyasla mutlak olarak oldukça yüksek olduğu görülmüştür.

4.8. Kauçuk Proses Analizörü (RPA) Kullanarak Elde Edilen Denge Kayma Modülü Değerlerinden Saptanan Çaprazbağ Yoğunlukları

RPA cihazı kullanılarak ve ölçülen denge depo modülü değerlerinin doğrudan değerlendirilmesiyle elde edilen çaprazbağ yoğunlukları Tablo 4.7'de sayısal olarak, Şekil 4.17'de de görsel olarak verilmiştir. Ancak bu yöntemde, kısmen vulkanize olmuş örnekler ile çalışıldığından ve cihazın çalışma koşulları başlangıçta hamur halindeki pişmemiş örneğin kalıplanması temeline göre tasarlandığından yüksek pişme düzeyindeki örnekler için ölçüm gerçekleştirilememiştir.

Tablo 4.7. RPA kullanarak denge kayma modülü yardımıyla saptanan çaprazbağ yoğunlukları

Pişmedüzeyi	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
NR	513,4	585,1	-	-	-	-
EPDM	341,5	621,7	-	-	-	-

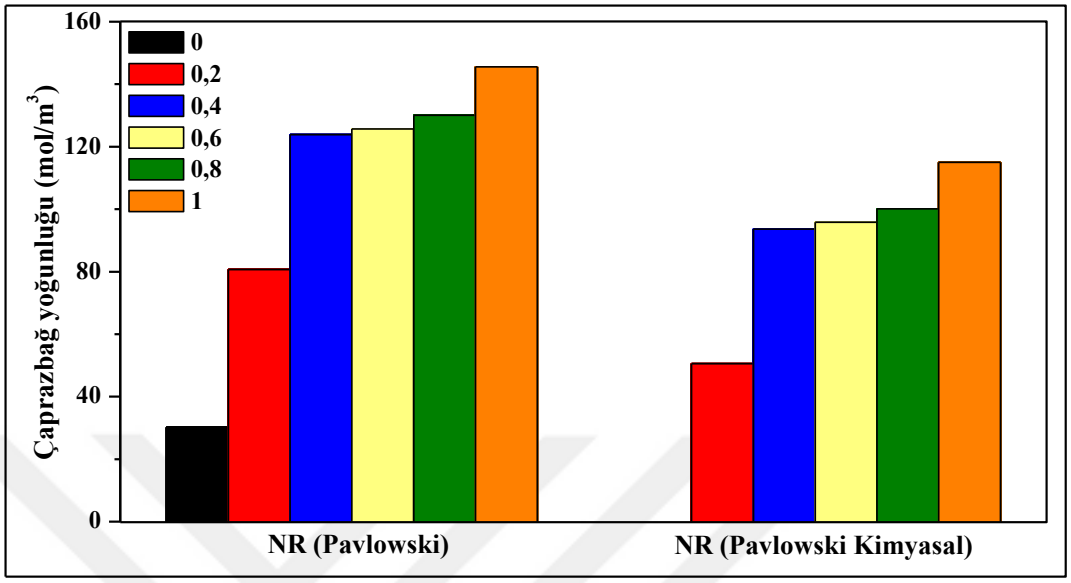


Şekil 4.17. NR ve EPDM vulkanizatlarının denge kayma modülü (RPA) yardımıyla saptanan çaprazbağ yoğunlukları

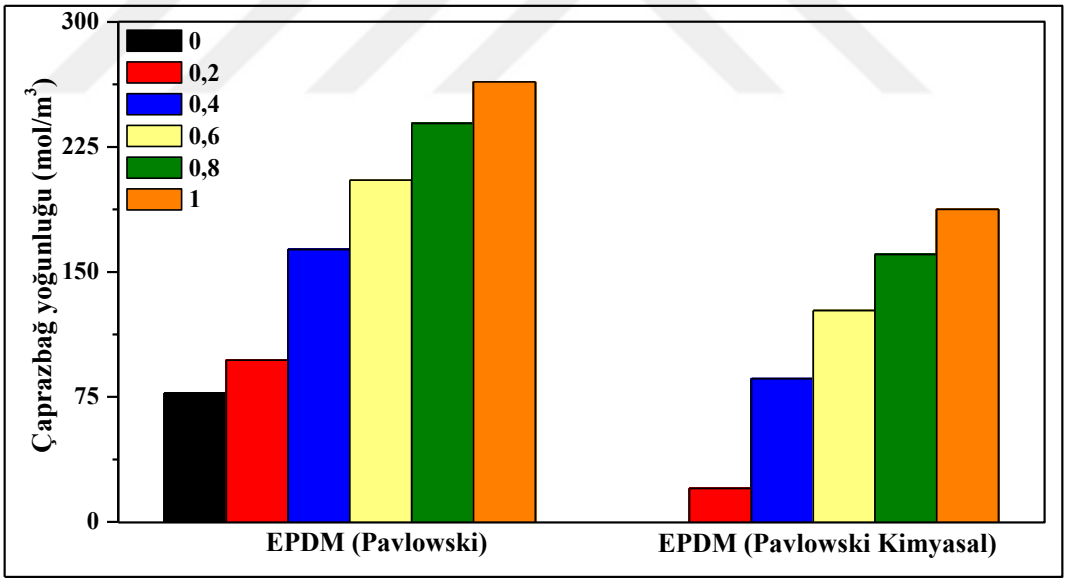
4.9. Kauçuk Proses Analizörü (RPA) Kullanılarak Pawlowski Yaklaşımına Göre Hesaplanan Çaprazbağ Yoğunlukları

Bu bölümde, örnekler RPA kalıbına hamur olarak yerleştirilmiş örnek ile çalışılmış, seçilen düzeylerde pişirme işlemleri cihaz içinde gerçekleştirilmiştir. Pawlowski yaklaşımına göre hesaplamalar, Bölüm 1.4.6'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiş,

elde edilen sonuçlar Tablo 4.8'de sayısal olarak, Şekil 4.18 ve 4.19'da görsel olarak sunulmuştur.



Şekil 4.18. NR vulkanizatları için denge ve sıfır kayma modülleri yardımıyla hesaplanan çaprazbağ yoğunlukları



Şekil 4.19. EPDM vulkanizatları için denge ve sıfır kayma modülleri yardımıyla hesaplanan çaprazbağ yoğunlukları

Tablo 4.8. RPA ile Pawlowski yaklaşımına göre ölçülen/hesaplanan çaprazbağ yoğunlukları

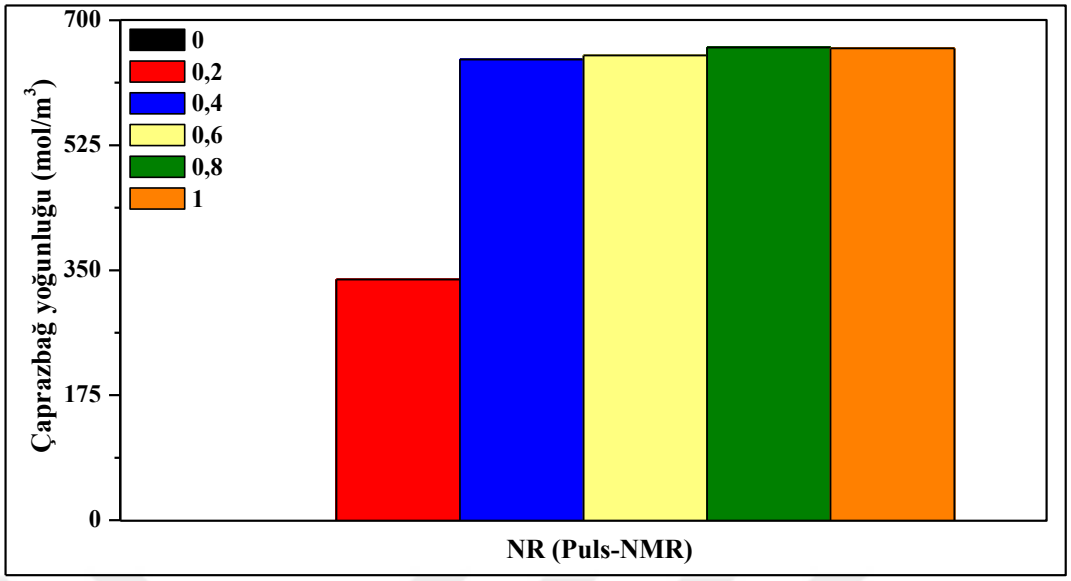
Pişmedüzeyi	**0**	**0,2**	**0,4**	**0,6**	**0,8**	**1**
NR	30,1	80,6	123,8	125,6	130,0	145,5
$NR_{(Kimyasal)}$	0,0	50,5	93,6	95,7	100,1	115,0
EPDM	77,1	97,1	163,4	205,1	239,1	264,1
$EPDM_{(Kimyasal)}$	0,0	19,9	85,8	126,7	160,4	187,4

4.10. Katı Nükleer Manyetik Rezonans Kullanarak Elde Edilen Durulma Eğrilerinden Saptanan Çaprazbağ Yoğunlukları

Puls-NMR yardımı ile hesaplanan çaprazbağ yoğunluğu değerleri Tablo 4.9 ve Şekil 4.20'de verilmiştir. Bu yöntemde çeşitli pişme düzeylerindeki çaprazbağ yoğunlukları, başlangıçta hamurda ölçülen çaprazbağ yoğunluğu değeri referans (sıfır) alınarak hesaplandığından 0 pişme düzeyinde çaprazbağ yoğunluğu değeri raporlanmamıştır. Tablo ve grafiklerde yer alan veriler, diğer yöntemlerle ölçülen kimyasal çaprazbağ yoğunluğu değerlerine karşı gelmektedir.

Tablo 4.9. Puls-NMR ile hesaplanan çaprazbağ yoğunluğu değerleri

Pişmedüzeyi	**0**	**0,2**	**0,4**	**0,6**	**0,8**	**1**
NR	0,0	336,8	644,8	650,5	661,5	660,5
EPDM	-	-	-	-	-	-

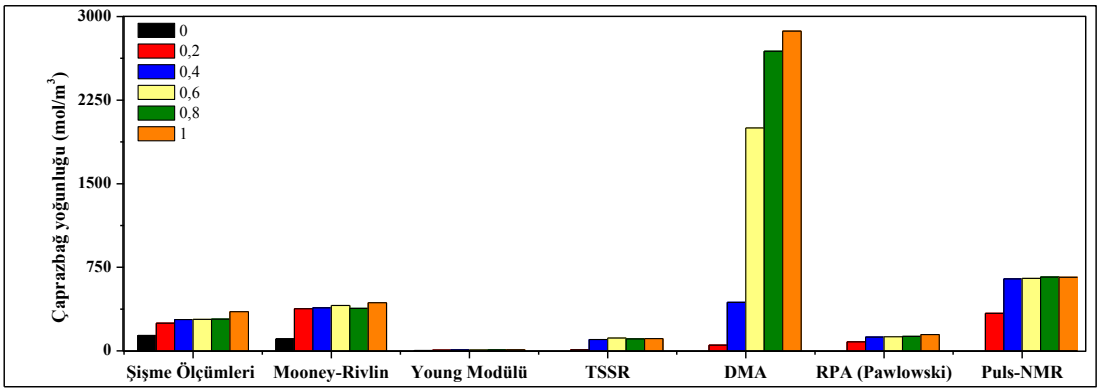


Şekil 4.20. NR vulkanizatları için Puls-NMR kullanılarak hesaplanan çaprazbağ yoğunluğu değerleri

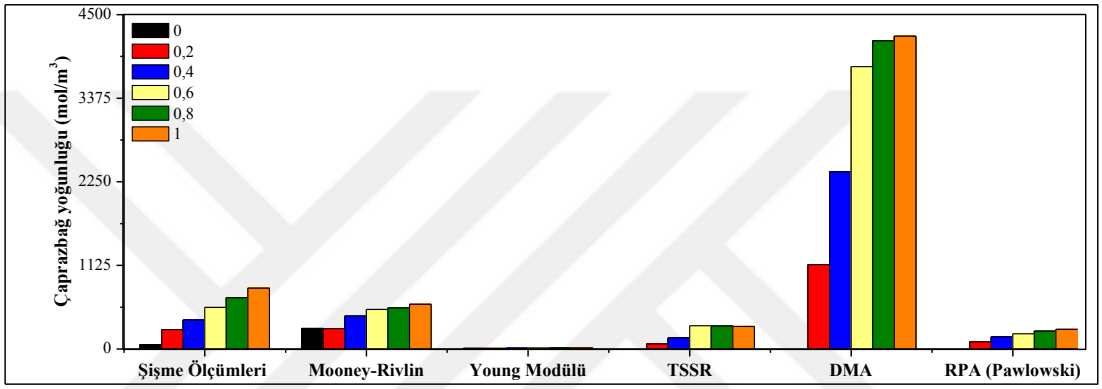
Puls-NMR yöntemi ile NR vulkanizatlarının çaprazbağ yoğunlukları başarılı bir şekilde ölçülebilmesine rağmen, EPDM örnekler için tekrar edilebilir sonuçlar elde edilememiştir. Bu durum, EPDM için çaprazbağların yan dallarda yer alması nedeniyle, çaprazbağlı C atomlarına komşu H atomlarının sadece çaprazbağlanmaya değil, diğer yan dallardaki H atomları ile de girilen etkileşim kaynaklı olarak değişken durulmasına bağlanmıştır.

4.11. Uygulanan Tekniklerin Karşılaştırılması

Bu bölümde hesaplanan tüm çaprazbağ yoğunlukları, ölçüm yöntemine ve kauçuk tipine göre birlikte değerlendirilmiştir. Yöntemlerin kıyaslanmasında, şişme ölçümleri ile belirlenen çaprazbağ yoğunluğu değerleri referans alınmıştır. Tablo 4.10'da veriler sayısal olarak verilmiş, Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'de seçilen yöntemlerin toplu değerlendirilmesi verilmiştir. Aynı zamanda Şekil 4.23-Şekil 4.34'de ise kauçuk tiplerine göre ayırıldıktan sonra, yöntemlerin her pişme düzeyi için performansları değerlendirilmiştir.



Şekil 4.21. NR vulkanizatların toplu çaprazbağ yoğunluğu değerleri



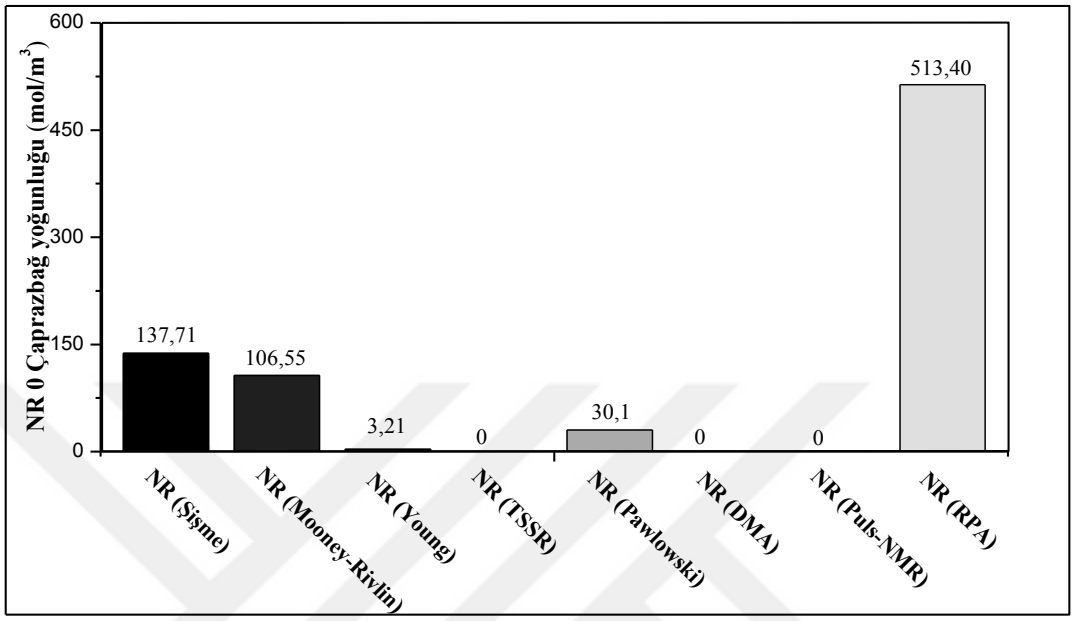
Şekil 4.22. EPDM vulkanizatların toplu çaprazbağ yoğunluğu değerleri

Tablo 4.10. Elde edilen tüm çaprazbağ yoğunlukları değerleri (mol/m^3)

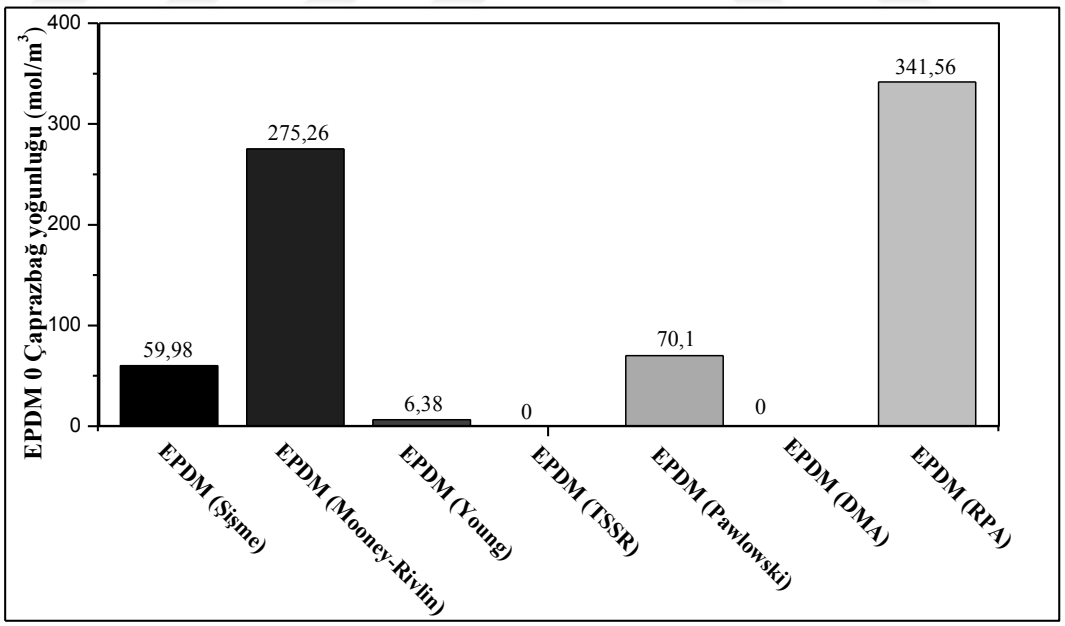
Pişme düzeyi	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
NR$_{(Şişme)}$	137,7	247,8	281,2	282,8	284,2	351,2
EPDM$_{(Şişme)}$	59,9	260,8	390,3	559,7	690,1	818,1
NR$_{(Mooney-Rivlin)}$	106,5	378,3	385,1	407,3	381,6	431,2
EPDM$_{(Mooney-Rivlin)}$	275,2	273,1	440,2	533,0	550,5	600,8
NR$_{(Young)}$	3,2	7,3	7,6	8,1	8,9	9,5
EPDM$_{(Young)}$	6,3	6,5	10,8	12,8	13,8	14,1
NR$_{(TSSR)}$	0,0	10,4	101,3	115,5	107,2	109,8
EPDM$_{(TSSR)}$	0,0	66,7	147,7	313,6	307,6	303,7
NR$_{(RPA)}$	513,4	585,1	-	-	-	-
EPDM$_{(RPA)}$	341,5	621,7	-	-	-	-
NR$_{(DMA)}$	0,0	51,2	435,3	2000,5	2687,4	2869,2
EPDM$_{(DMA)}$	0,0	1134,7	2383,6	3799,9	4148,1	4210,0
NR$_{(Pawlovski)}$	30,1	80,6	123,8	125,6	130,0	145,5
EPDM$_{(Pawlovski)}$	77,1	97,1	163,4	205,1	239,1	264,1

Tablo 4.11. (Devam) Elde edilen tüm çaprazbağ yoğunlukları değerleri (mol/m^3)

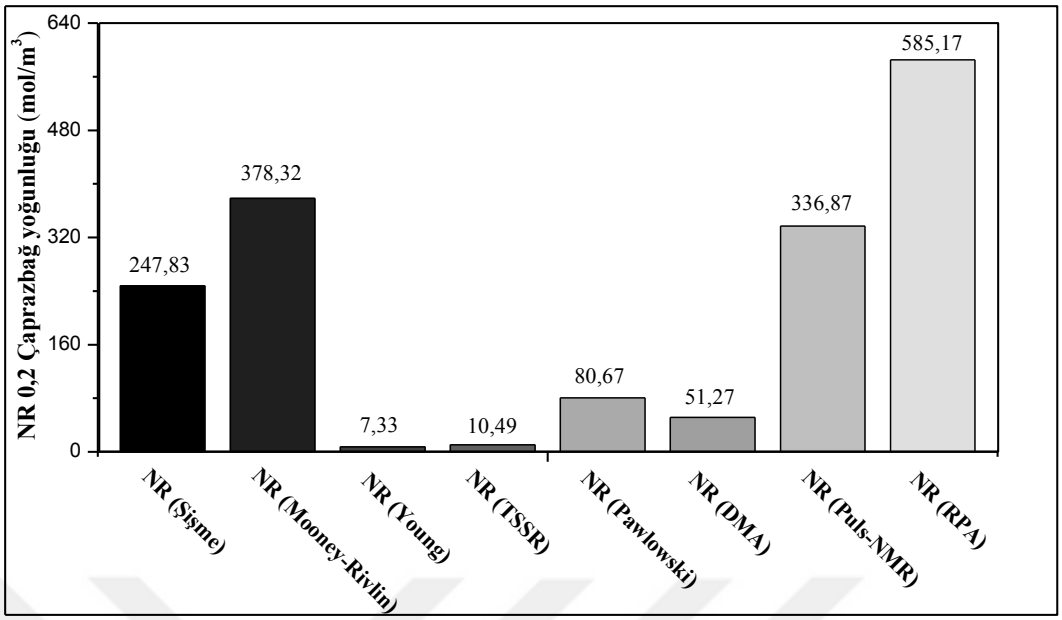
NR$_{(Puls-NMR)}$	0,0	336,8	644,8	650,5	661,5	660,5
EPDM$_{(Puls-NMR)}$	-	-	-	-	-	-



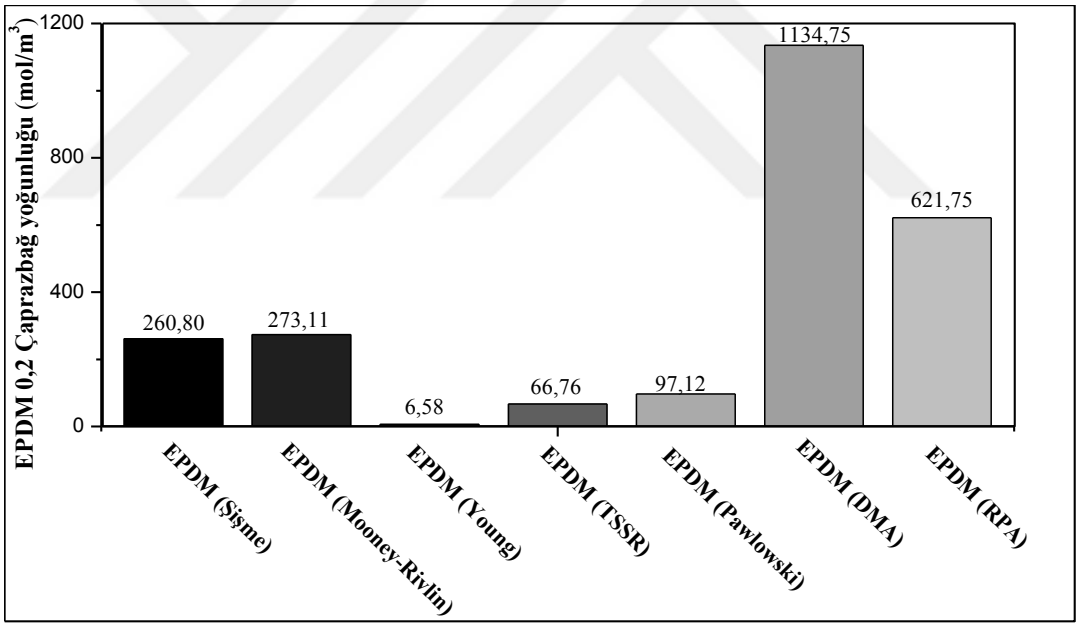
Şekil 4.23. NR'ın 0 Pişme düzeyinde saptanan çaprazbağ yoğunluklarının yöntemlere göre karşılaştırılması



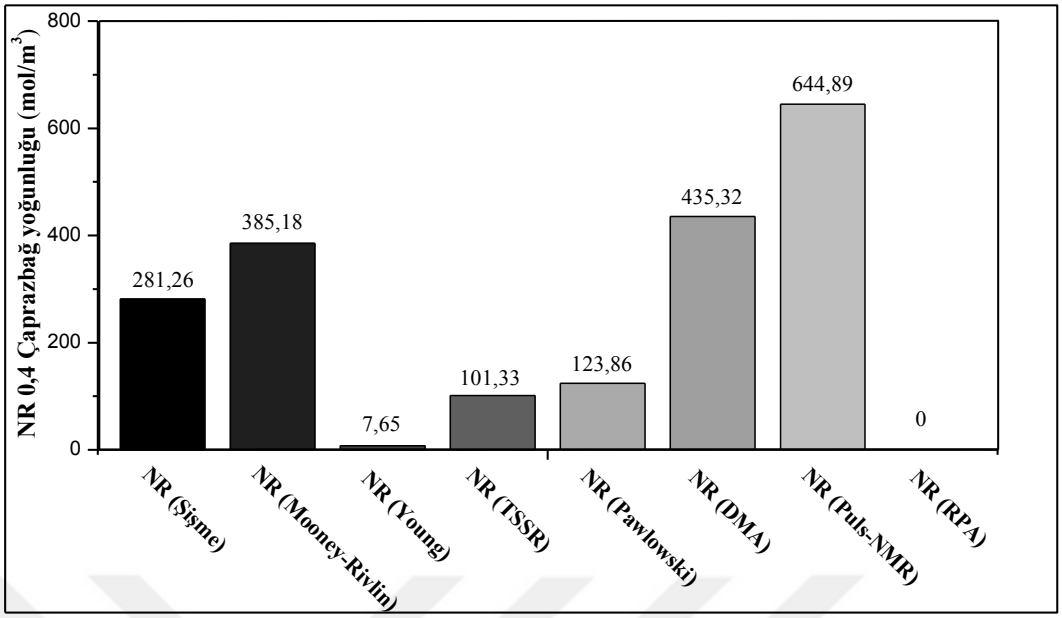
Şekil 4.24. EPDM'in 0 Pişme düzeyinde saptanan çaprazbağ yoğunluklarının yöntemlere göre karşılaştırılması



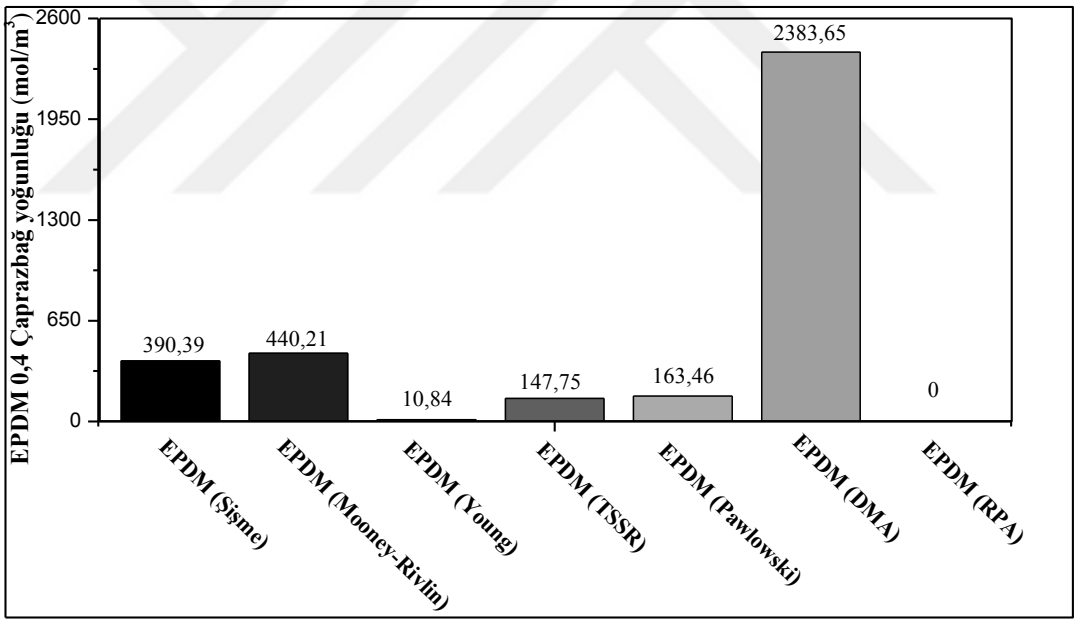
Şekil 4.25. NR'ın 0,2 Pişme düzeyinde saptanan çaprazbağ yoğunluklarının yöntemlere göre karşılaştırılması



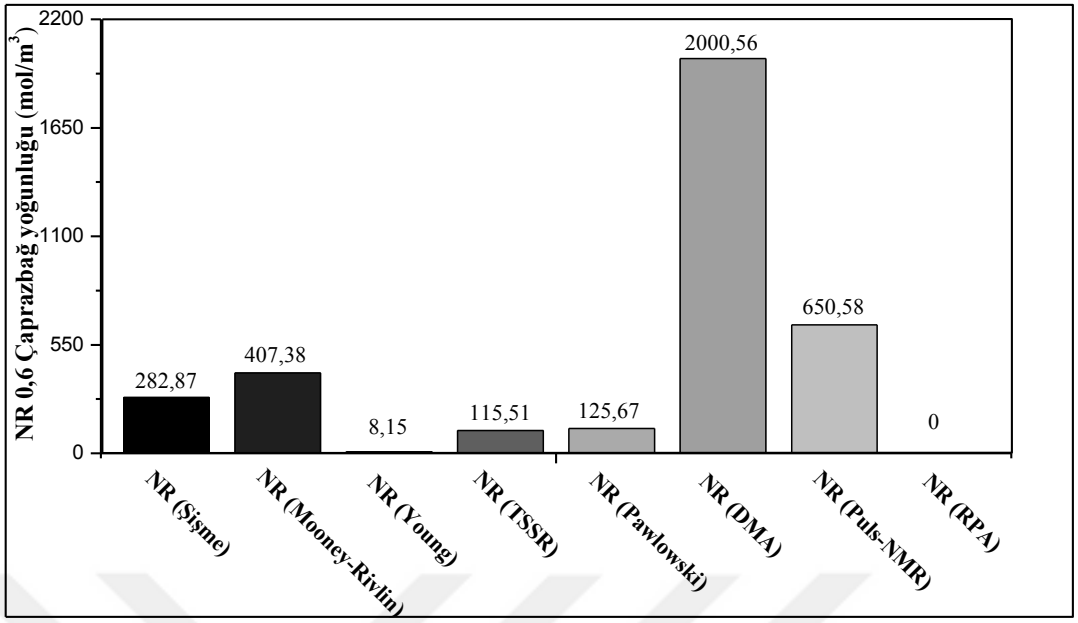
Şekil 4.26. EPDM'in 0,2 Pişme düzeyinde saptanan çaprazbağ yoğunluklarının yöntemlere göre karşılaştırılması



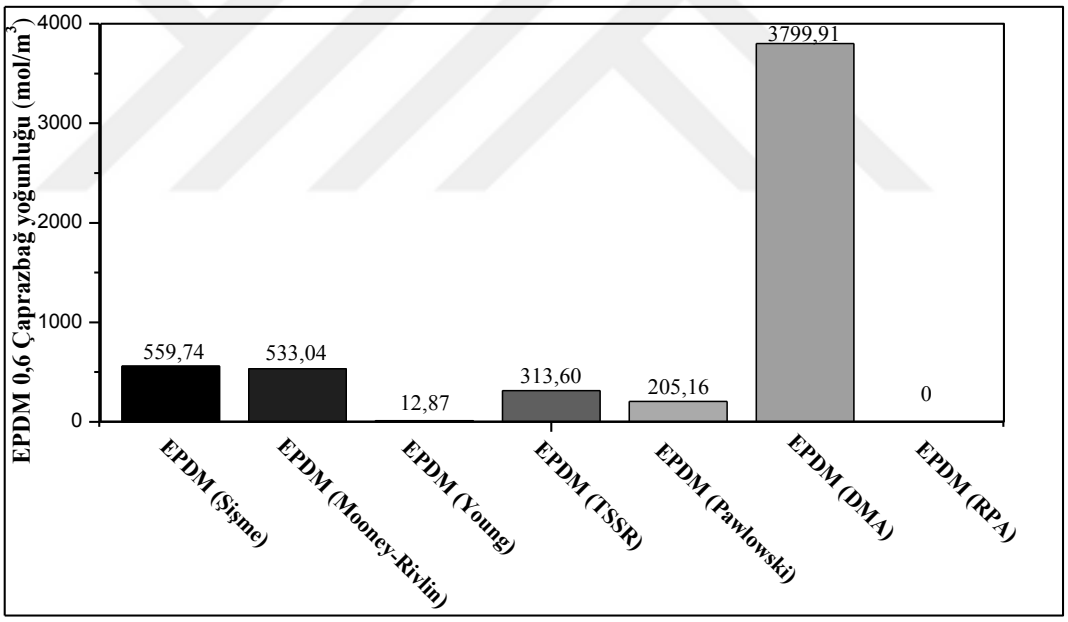
Şekil 4.27. NR'ın 0,4 Pişme düzeyinde saptanan çaprazbağ yoğunluklarının yöntemlere göre karşılaştırılması



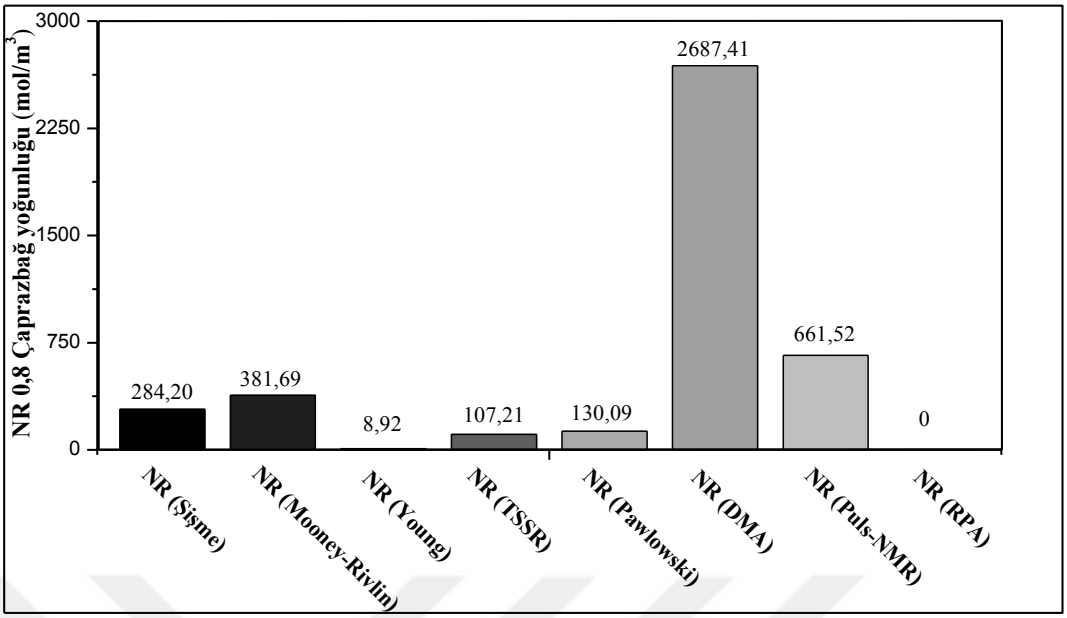
Şekil 4.28. EPDM'in 0,4 Pişme düzeyinde saptanan çaprazbağ yoğunluklarının yöntemlere göre karşılaştırılması



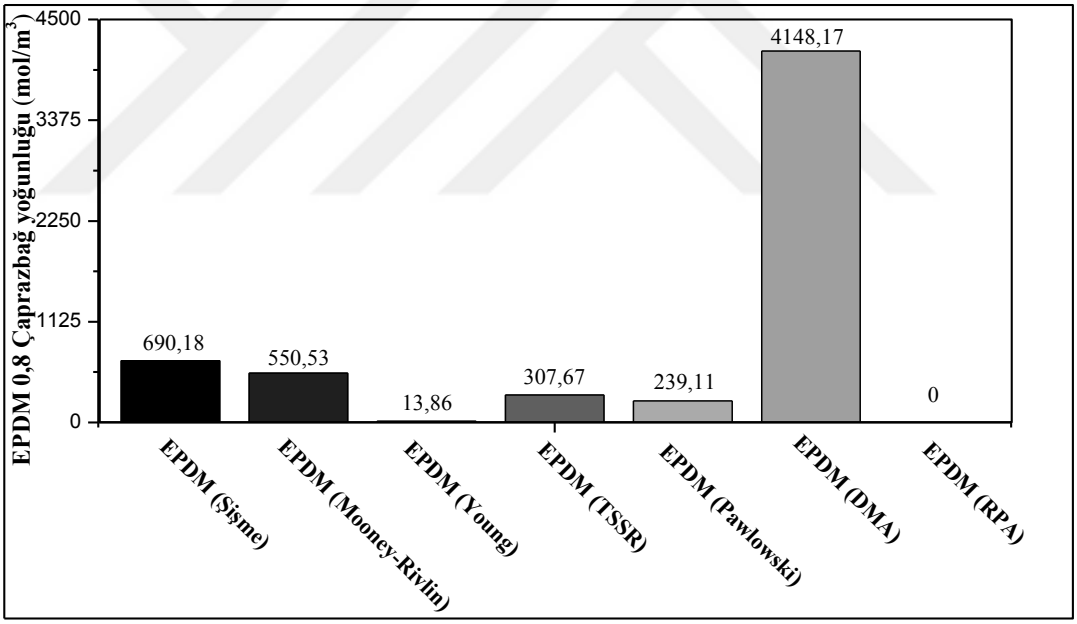
Şekil 4.29. NR'ın 0,6 Pişme düzeyinde saptanan çaprazbağ yoğunluklarının yöntemlere göre karşılaştırılması



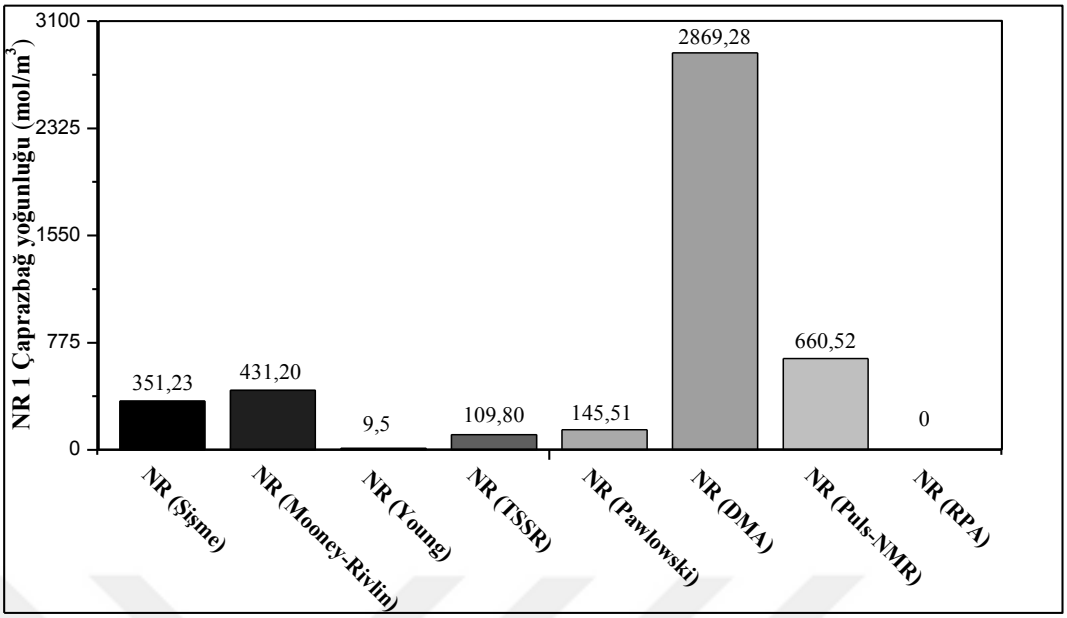
Şekil 4.30. EPDM'in 0,6 Pişme düzeyinde saptanan çaprazbağ yoğunluklarının yöntemlere göre karşılaştırılması



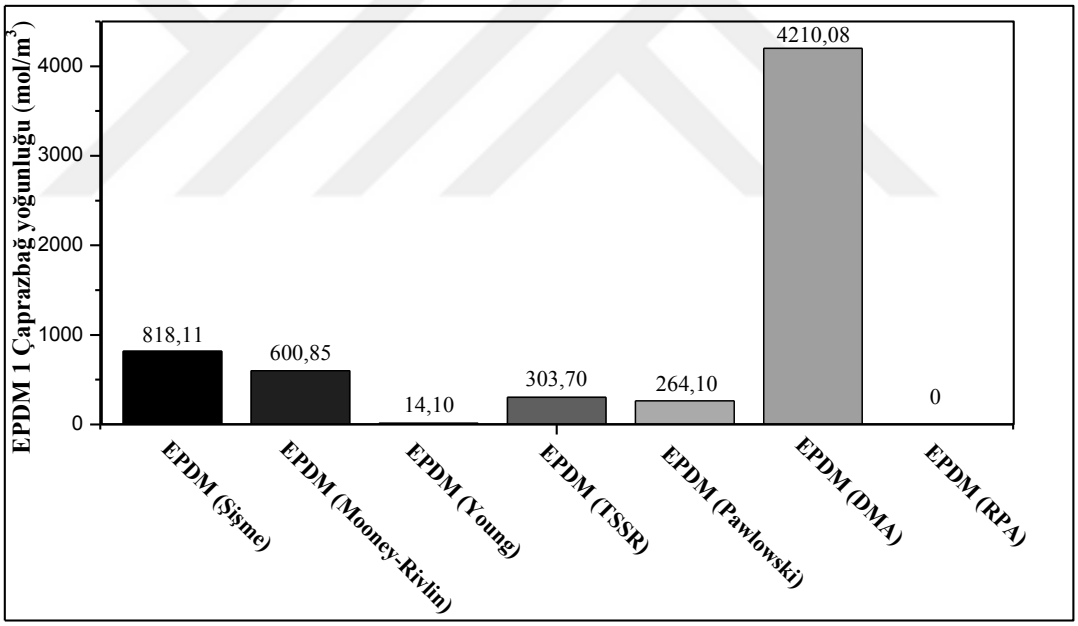
Şekil 4.31. NR'ın 0,8 Pişme düzeyinde saptanan çaprazbağ yoğunluklarının yöntemlere göre karşılaştırılması



Şekil 4.32. EPDM'in 0,8 Pişme düzeyinde saptanan çaprazbağ yoğunluklarının yöntemlere göre karşılaştırılması



Şekil 4.33. NR'ın 1 Pişme düzeyinde saptanan çaprazbağ yoğunluklarının yöntemlere göre karşılaştırılması



Şekil 4.34. EPDM'in 1 Pişme düzeyinde saptanan çaprazbağ yoğunluklarının yöntemlere göre karşılaştırılması

Şekil 4.23-Şekil 4.34 arasındaki bulgular birlikte değerlendirildiğinde, yöntemlerin performansı, kauçuk tipi ile olduğu kadar ölçülen pişme düzeyi ile de farklılık göstermektedir. Pawlowski yaklaşımı dışında diğer dinamik yöntemlerle ölçülen CLD değerleri, mutlak referansa ve diğer yöntemlere kıyasla oldukça yüksektir. DMA ile gerçekleştirilen testlerde ölçülen CLD değerleri, hem NR hem de EPDM için diğer yöntemlerle kıyaslanabilir düzeylerin çok üzerindedir. Bu durumun,

DMA'da kullanılan ölçüm modunun doğru seçilmemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Tüm dinamik ölçümler ile elde edilen hamur çaprazbağ yoğunluğu, diğer yöntemlerden yüksek ölçülmektedir. Ortalama pişme düzeylerinde, hem NR, hem EPDM için Flory-Rehner ve Mooney-Rivlin yaklaşımları oldukça yakın sonuçlar vermiştir. Puls-NMR yöntemi ile NR vulkanizatları pratik ve doğru şekilde karakterize edilebilirken, bu yöntemin EPDM için, ana zincir yapısı nedeniyle uygun olmadığı görülmüştür. İlk defa bu çalışmada sistematik CLD ölçümünde kullanılan TSSR yöntemi, her pişme düzeyinde ve her iki kauçuk tipinde de şişme ölçümlerine benzer sonuçlar vermiştir. Bu benzerlik, NR için çok daha belirgin seviyededir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada doğal kauçuk ve etilen propilen dien monomer kauçuk için literatürde mevcut olan çaprazbağ yoğunluğu (CLD) ölçüm yöntemlerinin başarısı karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Yöntemlerin, kauçuk endüstrisinde büyük oranlarda kullanılan NR ve EPDM için ayrı ayrı olmak üzere, üstünlük ve eksikliklerinin ortaya konulması hedeflenmiştir.

Bu amaçla NR ve EPDM esaslı olmak üzere model iki hamur hazırlanmış ve farklı düzeylerde pişirilerek test örnekleri oluşturulmuştur. Şişme ölçümlerinden Flory-Rehner denklemi kullanılarak hesaplanan çaprazbağ yoğunlukları mutlak referans olarak alınmıştır. Young modülü ve Mooney-Rivlin çizimlerinden hesaplanan CLD değerleri, sıcaklık taramalı gerilim-gevşemesi (TSSR) yöntemi ile ve puls-NMR sistemi ile ölçülen CLD değerleri mutlak referansla ve kendi aralarında kıyaslanmıştır. CLD değerleri, DMA ve RPA cihazlarında oluşturulan dinamik test yöntemleri kullanılarak da ölçülmüş, sonuçlar statik testler sonucu elde edilen bulgular ile birlikte değerlendirilmiştir.

Şişme ölçümlerinden, EPDM esaslı örneklerde elde edilen toplam çaprazbağ yoğunluğunun NR'a kıyasla yaklaşık 2 kat yüksek olduğu, her iki kauçuk tipi için de pişme düzeyleri ile çaprazbağ yoğunluklarının, küçük sapmalarla birlikte, beklendiği şekilde paralel değişimler sergilediği görülmüştür. Fiziksel dolanmalar ve dolgu-polimer etkileşimi kaynaklı fiziksel çaprazbağların NR'ta daha fazla olduğu da söylenebilir. Ayrıca, Kraus düzeltmesi uygulanarak, düzeltme olmaksızın hesaplanan karşılıklarına göre çok daha yüksek CLD değerleri hesaplanmıştır. Düzeltme faktörünün etkisi, yüksek oranda dolgu kullanılan EPDM hamurları için çok daha belirgindir.

Şişme ölçümlerinin uygulama güçlüğü, sarf malzeme ihtiyacının yüksek olması ve uzun zaman gerektirmesi nedenleriyle kullanımı kısıtlıdır. Alternatif, pratik ve daha ucuz çaprazbağ yoğunluğu ölçüm methodlarının kullanılması ve geliştirilmesi bu anlamda oldukça değerlidir. Üzerinde durulması gereken en önemli nokta, bu

yöntemlerin hangi durumlarda ve hangi tip malzemelerde en başarılı olduğunun önceden kestirilebilmesidir.

Farklı yöntemlerle ölçülen/hesaplanan CLD değerleri kıyaslandığında, ölçüm sonuçlarının birbirinden oldukça farklı mutlak değerler sergilediği görülmektedir. Bununla birlikte yöntemler, farklı kauçuk tipleri için de farklı performans sergilemişlerdir. NR için değerlendirildiğinde, TSSR ve RPA ile ölçülen CLD değerlerinin referans mutlak değerlerine oldukça yakın olduğu, gerilim-gerinim eğrilerinden faydalanılarak elde edilen CLD değerlerinin referanstan farklı sonuçlar verdiği, hatta aynı ölçüm için modülün okunduğu bölgenin bile hesaplama sonuçlarında etkili olduğu görülmektedir. Bununla birlikte tüm ölçüm yöntemlerinde pişme düzeyinin artışı şle benzer sistematik değişim gözlenebilmiştir.

EPDM esaslı örnekler için belirlenen CLD değerleri ele alındığında, NR'dan farklı olarak, Mooney-Rivlin çizimlerinden, mutlak referansa oldukça yakın CLD değerlerine geçilebilmiştir. Young modülü ölçümü haricindeki diğer tüm tekniklerle de daha yakın ölçümler yapılabilmiştir.

Çaprazbağ yoğunluğu ölçüm yöntemlerinin performansı, kauçuk tipi ile olduğu kadar ölçülen pişme düzeyi ile de farklılık göstermiştir. Pawlowski yaklaşımı dışında diğer dinamik yöntemler, mutlak referansa ve diğer yöntemlere kıyasla daha yüksek CLD değerleri vermektedir. DMA ile germe modunda çalışıldığında, hem NR hem de EPDM için izlenebilir sonuçlar elde edilememiştir. Pişme öncesi (sıfır pişme) fiziksel çaprazbağ yoğunluğu değerleri, tüm dinamik testler ile diğerlerinden daha yüksek ölçülmektedir. Ortalama pişme düzeylerinde, hem NR, hem EPDM için Flory-Rehner ve Mooney-Rivlin yaklaşımları oldukça yakın sonuçlar vermiştir. Puls-NMR yöntemi ile NR vulkanizatları pratik ve doğru şekilde karakterize edilebilirken, bu yöntemin EPDM için, ana zincir yapısı nedeniyle uygun olmadığı görülmüştür. İlk defa bu çalışmada sistematik CLD ölçümünde kullanılan TSSR yöntemi, her pişme düzeyinde ve her iki kauçuk tipinde de şişme ölçümlerine benzer sonuçlar vermiştir. Bu benzerlik, NR için çok daha belirgin seviyededir.

KAYNAKLAR

[1] Sommer J., *Troubleshooting Rubber Problems*, 1st ed., Hanser Publications, Munich, 2013.

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

[3] 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*, Cleveland, U.S.A., 12-15 October 2015.

[4] ASTM D1566-15, Standard Terminology Relating to Rubber, *ASTM International*, West Conshohocken, 2015.

[5] Santini R., Effect of Natural Filler on the Characterization of Natural Rubber, PhD thesis, Malaysia Pahang Univercity, Faculty of Chemical & Natural Resources Engineering, Pahang, 2010.

[6] Ciullo P.A., Hewitt N., *The Rubber Formulary*, 1st ed., Noyes Publication, New York, 1999.

[7] Cıesıelskı A., *An Introduction to Rubber Technology*, 1st ed., Smithers Rapra Publications, Shawbury, 1999.

[8] Simpson R.B., *Rubber Basics*, 1st ed., Smithers Rapra Publications, Shawbury, 2002.

[9] Rodgers B., *Rubber Compounding: Chemistry and Applications*, 2nd ed., CRC press, New York, 2015.

[10] Heideman G., Datta R.N., Noordermeer J.W., Baarle, B., Activators in Accelerated Sulfur Vulcanization, *Rubber Chemistry and Technology*, 2004, **77**(3), 512-541.

[11] Li G.Y., Koenig J.L., FTIR Imaging of Oxidation of Polyisoprene 2. The Role of N-phenyl-N′-dimethyl-butyl-p-phenylenediamine Antioxidant, *Polymer Degradation and Stability*, 2003, **81**(3), 377-385.

[12] http://www.nocil.com/Downloadfile/ETechnicalNoteAntioxidantsDec2010.pdf, (Ziyaret tarihi: 10 Eylül 2010)

[13] Liu X., Zhao J., Yang R., Iervolino R., Barbera, S., A Novel In-situ Aging Evaluation Method by FTIR and the Application to Thermal Oxidized Nitrile Rubber, *Polymer Degradation and Stability*, 2016, **128**, 99-106.

[14] http://www.chemnet.com/ChinaSuppliers/52323/RD--ANTIOXIDANT-RD-(TMQ)--1913235.html (Ziyaret tarihi: 11 Ekim 2017)

[15] Mark J.E., Erman B., Roland M., *The Science and Technology of Rubber*, 4th ed., Academic press, Waltman, 2013.

[16] Da Costa H.M., Visconte L.L.Y., Nunes R.C.R., Furtado C.R.G., Rice Husk Ash Filled Natural Rubber. III. Role of Metal Oxides in Kinetics of Sulfur Vulcanization, *Journal of Applied Polymer Science*, 2003 **90**(6), 1519-1531.

[17] Gonzalez L., Rodriguez A., Marcos A., Chamorro C., Crosslink Reaction Mechanisms of Diene Rubber With Dicumyl Peroxide, *Rubber Chemistry and Technology*, 1996, **69**(2), 203-214.

[18] Ibarra L., Marcos-Fernandez A., Alzorriz M., Mechanistic Approach to the Curing of Carboxylated Nitrile Rubber (XNBR) by Zinc Peroxide/Zinc Oxide, *Polymer*, 2002, **43**(5), 1649-1655.

[19] Lorenz O., Parks C.R., The Crosslinking Efficiency of Some Vulcanizing Agents in Natural Rubber, *Journal of Polymer Science*, 1961, **50**(154), 299-312.

[20] Versloot P., Haasnoot J.G., Reedij, J., Van Duin M., Put, J., Sulfur Vulcanization of Simple Model Olefins Part III: Vulcanization of 2, 3-Dimethyl-2-Butene in the Presence of Different Metal Complexes, *Rubber Chemistry and Technology*, 1994, **67**(2), 263-279.

[21] Heidemann G., Noordermeer J.W., Datta R.N., Baarle, B.V., Effect of Metal Oxides as Activator for Sulphur Vulcanisation in Various Rubbers, *KGK-Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 2005, **58**(1-2), 30-42.

[22] Hoffman W., *Rubber Technology Handbook*, 1st ed., Hanser Publishers, New York, 1989.

[23] Dick J., *Rubber Technology Compunding and Testing for Performance*, 1st ed., Hanser Publishers, Munich, 2001.

[24] Allahbakhsh A., Mazinani S., Influences of Sodium Dodecyl Sulfate on Vulcanization Kinetics and Mechanical Performance of EPDM/graphene Oxide Nanocomposites, *RSC Advances*, 2015, **5**(58), 46694-46704.

[25] Groover M.P., *Fundamentals of Modern Manufacturing Materials Processes and Systems*, 4th ed., John Wiley & Sons Inc., Hoboken, 2010.

[26] Buchheim W., Baranwal K.C., May R., Samples R., Wilborn M., Lituri R., Deforte J., DeMello J., *The Design Guide for Bonding Rubbers and Thermoplastic Elastomers Volume 2.*, 1st ed., Henkel Corporation, Rocky Hill, 2005.

[27] Höhne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.J., *Diffrential Scanning Calorimetry*, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin, 2003.

[28] Stuart Barbara H., *Polymer Analysis*, 1st ed, John Wiley & Sons, Sydney, 2008.

[29] http://www.rubber-testing.com/products/moving-die-rheometer, (Ziyaret tarihi: 11 Ekim 2017)

[30] Ciesielski A., *An Introduction to Rubber Technology*, 1st ed., Smithers Rapra Publications, Shawbury, 1999.

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

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

[33] Mark J.E., Erman B., *Rubberlike Elasticity: A Molecular Primer*, 1st ed, Cambridge University Press, 2007.

[34] Nielsen L.E., Landel R.F., *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, 2nd ed., Marcel Dekker Publishing, New York, 1994

[35] http://www.engineeringarchives.com, (Ziyaret tarihi: 22 Mart 2016).

[36] Brown R., *Handbook of Polymer Testing: Physical Methods*, 1st ed., CRC press, Shawbury, 1999.

[37] Fröhlich J., Niedermeier W., Luginsland H.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.

[38] Shao H., Yu Q., Xiao P., Yao W., Huang, B., Study on Viscoelastic Properties of Epoxidized Trans-1, 4-polyisoprene by Rubber Process Analyzer, *Polymer Science Series A*, 2012, **54**(9), 760-766.

[39] Chatterjee T., Vennemann N., Naskar, K., Temperature Scanning Stress Relaxation Measurements: A Unique Perspective for Evaluation of the Thermomechanical Behavior of Shape Memory Polymer Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, **135**(2), 45680.

[40] https://www.intechopen.com/download/pdf/34074, (Ziyaret tarihi: 22 Mart 2016).

[41] Menard K.P., *Dynamic Mechanical Analysis: a Practical Introduction*, 2nd ed., CRC press, New York, 2008.

[42] Bower D.I., *An Introduction to Polymer Physics*, 1st ed., Cambridge University Press, UK, 2002.

[43] Gündüz T., *İnstrümental Analiz*, 5. baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 1999.

[44] Graham S.T.W., Fryhle C.B., *Organik Kimya*, 7. Baskı, Literatür yayınları, Türkiye, 2002.

[45] Stuart B., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, 1st ed., John Wiley and Sons Inc., New York, 2004.

[46] Croll S.G., Application of the Flory–Rehner Equation and the Griffith Fracture Criterion to Paint Stripping, *Journal of Coatings Technology and Research*, 2010 **7**(1), 49.

[47] Orwoll R.A., Pamela A.A., *Polymer–Solvent Interaction Parameter χ. Physical Properties of Polymers Handbook 2*, 1st ed., Williamsburg, 2007.

[48] Kraus G., Swelling of Filler- Reinforced Vulcanizates, *Journal of Applied Polymer Science*, 1963, **7**(3), 861-871.

[49] Sekkar V., Narayanaswamy K., Scariah K.J., Nair P.R., Sastri K.S., Ang H.G. Evaluation by Various Experimental Approaches of the Crosslink Density of Urethane Networks Based on Hydroxyl- Terminated Polybutadiene, *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, **103**(5), 3129-3133.

[50] Şen M., Hayrabolulu H., Radiation Synthesis and Characterisation of the Network Structure of Natural/Synthetic Double-Network Superabsorbent Polymers, *Radiation Physics and Chemistry*, 2012, **81**(9), 1378-1382.

[51] Lee S., Pawlowskı H., Coran A.Y., Method for Estimating the Chemical Crosslink Densities of Cured Natural Rubber and Styrene-Butadiene Rubber, *Rubber Chemistry and Technology*, 1994, **67**(5), 854-864.

[52] Orza R.A., Investigation of Peroxide Crosslinking of EPDM Rubber by Solid-State NMR, PhD thesis, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, 2008.

[53] Flory P.J., Rehner Jr J., Statistical Mechanics of Cross- linked Polymer Networks I. Rubber like Elasticity, *The Journal of Chemical Physics*, 1943, **11**(11), 512-520.

[54] Flory P.J., Rehner Jr J., Effect of Deformation on the Swelling Capacity of Rubber, *The Journal of Chemical Physics*, 1944**, 12**(10), 412-414.

[55] Joseph A.M., George B., Alex R., Effect of Devulcanızatıon on Crosslınk Densıty and Crosslınk Dıstrıbutıon of Carbon Black Fılled Natural Rubber Vulcanızates, *Rubber Chemistry and Technology*, 2016, **89**(4), 653-670.

[56] Diez J., Bellas R., López J., Santoro G., Marco C., Ellis, G., Study of the Crosslink Density, Dynamo-Mechanical Behaviour and Microstructure of Hot and Vold SBR Vulcanizates, *Journal of Polymer Research*, 2010, **17**(1), 99.

[57] Sombatsompop N., Practical Use of the Mooney–Rivlin Equation for Determination of Degree of Crosslinking of Swollen NR Vulcanisates, *J. Sci. Soc. Thailand*, 1998, **24**(3), 199-204.

[58] Dzulkifli A I., Said C.M.S., Han C.C., Determination of Crosslink Concentration by Mooney-Rivlin Equation for Vulcanized NR/SBR Blend and its Influence on Mechanical Properties, *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 2015, ***19***(6), 1309-1317.

[59] Hassan A.M., Ray Jr L.N., Characterization of Ethylene–Propylene Rubber and Ethylene–Propylene–Diene Rubber Networks, *Journal of Applied Polymer Science*, 1971, **15**(1), 145-153.

[60] Jiang A., Hamed G.R., Photo-Induced Crosslinking of Ethylene Propylene Diene Monomer (EPDM) by Buckminsterfullerene, *Polymer Bulletin*, 1998, **40**(4-5), 499-502.

[61] Vennemann N., Schwarze C., Kummerlöwe C., Determination of Crosslink Density and Network Structure of NR Vulcanizates by Means of TSSR, *In Advanced Materials Research*, 2014, **844**, 482-485.

[62] Lepadatu A.M., Asaftei S., Vennemann N., Investigation of New Composite Materials Based on Activated EPDM Rubber Waste Particles by Liquid Polymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, **132**(25).

[63] Fei Z., Long C., Qingya, P., Shugao Z., Influence of Carbon Black on Crosslink Density of Natural Rubber, *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 2012, **51**(6), 1208-1217.

[64] Saalwächter K., Herrero B., López-manchado M.A., Chain Order and Cross-link Density of Elastomers as Investigated by Proton Multiple-Quantum NMR, *Macromolecules*, 2005, **38**(23) 9650-9660.

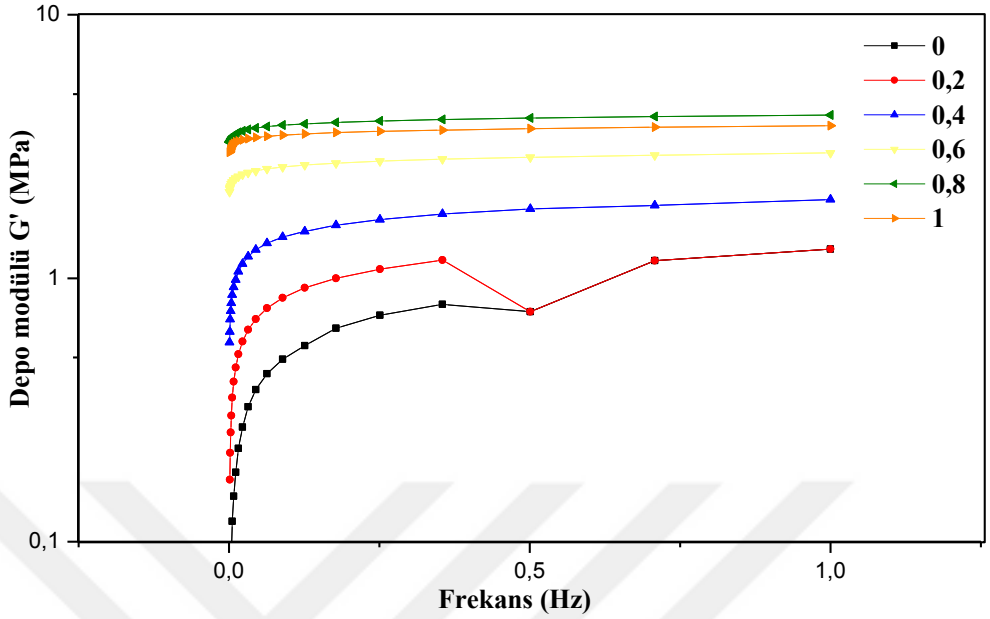
[65] Orza R.A., Magusin P.C., Litvinov V.M., van Duin M., Michels M.A.J., Network Density and Diene Conversion in Peroxide- Cured Gumstock EPDM Rubbers. A Solid- State NMR Study, *In Macromolecular Symposia,* 2005, **1**(230), 144-148.

[66] Saleesung T., Reichert D., Saalwächter K., Sirisinha C., Correlation of Crosslink Densities Using Solid State NMR and Conventional Techniques in Peroxide-Crosslinked EPDM Rubber, *Polymer*, 2015, **56**, 309-317.

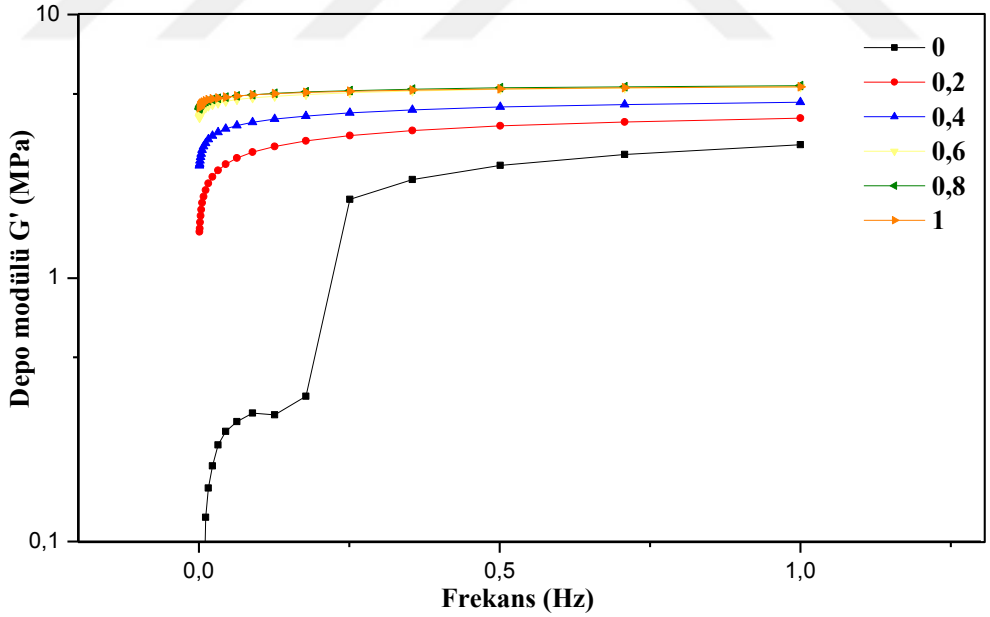
[67] El-Sabbagh S.H., Yehia A.A., Detection of Crosslink Density by Different Methods for Natural Rubber Blended ith SBR and NBR, *Egyptian Journal of Solids*, 2007, **30**(2), 157-173.

EKLER

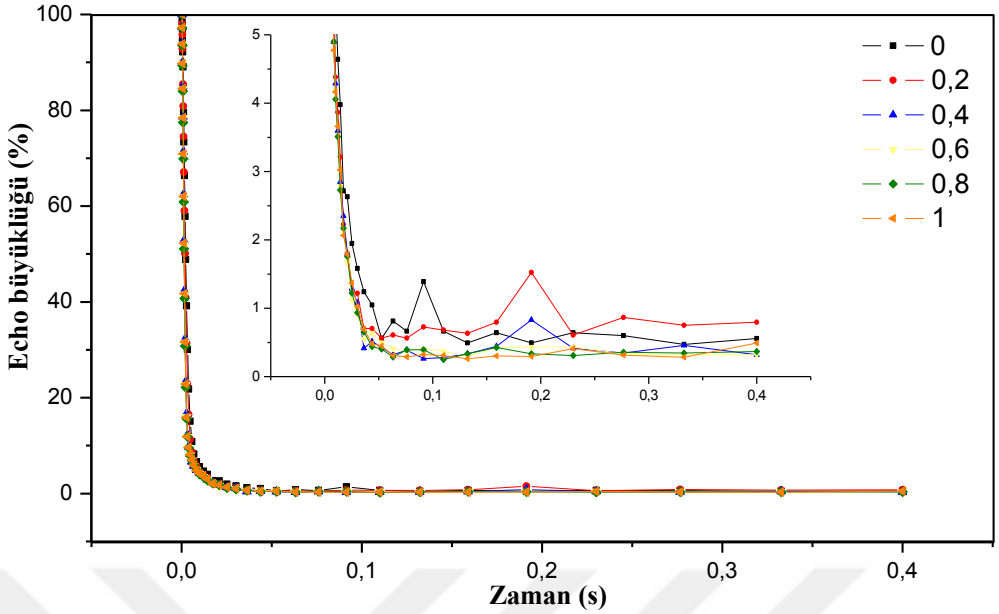
EK-A



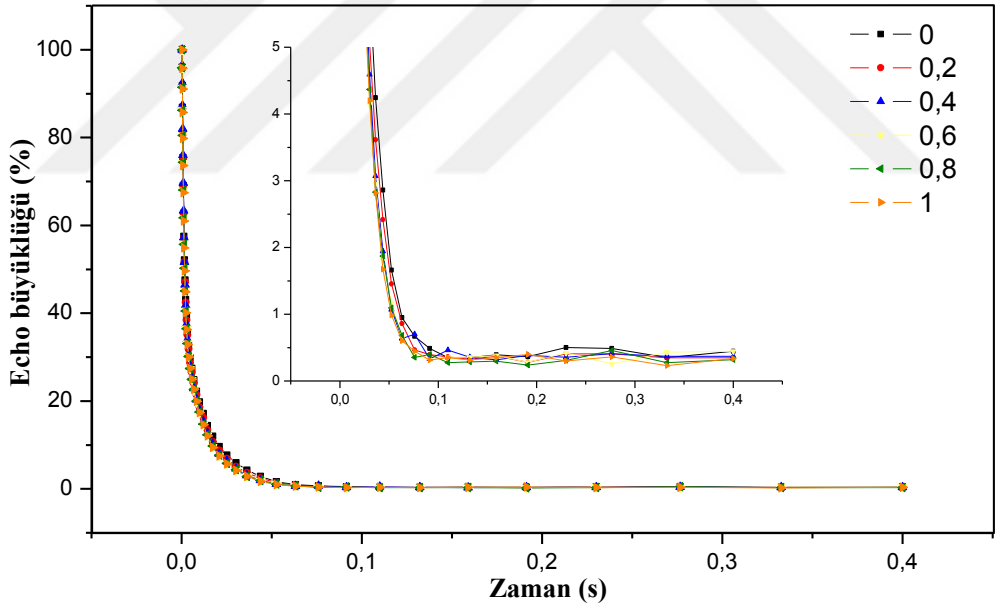
Şekil A.1. NR vulkanizatlarının DMA testi sonucu elde edilen frekansa karşı depo modülü eğrileri



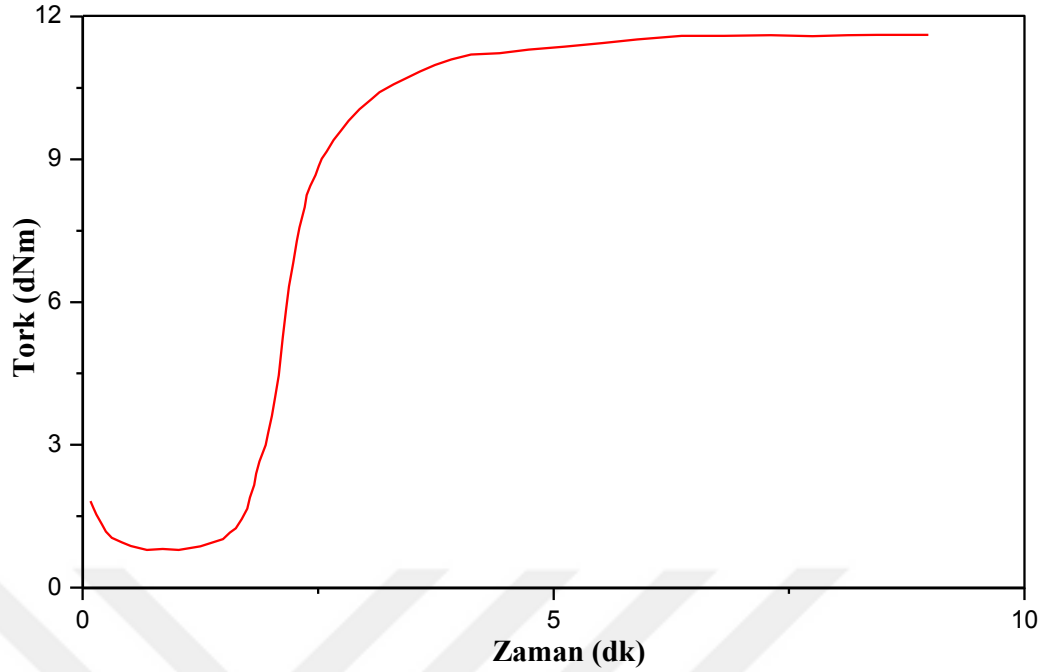
Şekil A.2. EPDM vulkanizatlarının DMA testi sonucu elde edilen frekansa karşı depo modülü eğrileri



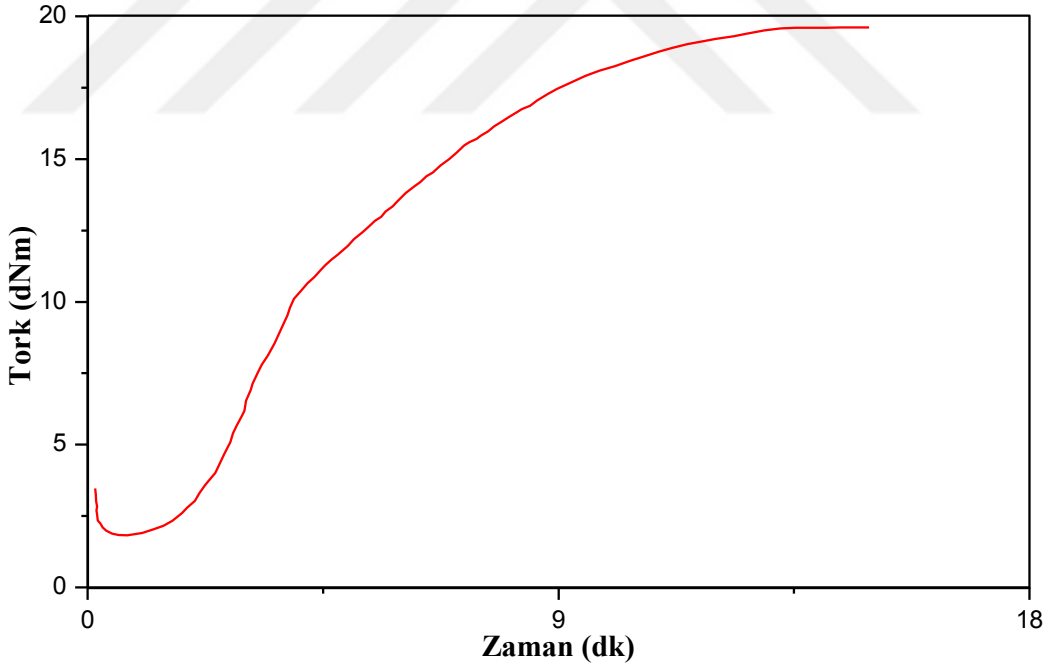
Şekil A.3. NR vulkanizatlarının Puls-NMR sonucu elde edilen sönümlenme eğrileri



Şekil A.4. EPDM vulkanizatlarının Puls-NMR sonucu elde edilen sönümlenme eğrileri



Şekil A.5. NR vulkanizatının reometre eğrisi



Şekil A.6. EPDM vulkanizatının reometre eğrisi

KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER

[1] **Kılıç B**., Karaağaç B., Şen M., Determination of Crosslink Density for NR and EPDM by Various Methods, *RubberCon 2017*, Prag, 23-25 May 2017.

[2] Karaağaç B., Dursun S., Yazıcı N., **Kılıç B**., Yarıcı T., Özkoç G., Kodal M., Evaluating the Octavinyl Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane as an Adhesion Promoter for Polymeric Textıle Cords and Tire-Rubber Matrix**,** *IRC 2017*, Cleveland, 10-12 October 2017.

[3] **Kılıç B**., Kodal M., Karaağaç B., Özkoç G., Oktamaleamik Asit POSS/Doğal Kauçuk Kompozitlerinin Mekanik, Morfolojik ve Isıl Özellikleri , *VI. Ulusal Polimer Bilim ve Teknolojisi Kongresi 2016*, Ankara, 4-7 Eylül 2016.

[4] **Kılıç B**., Kodal M., Karaağaç B., Özkoç G., Oktamaleamik Asit POSS/Doğal Kauçuk Kompozitlerinin Mekanik, Morfolojik ve Isıl Özellikleri, 3. *Ulusal Kauçuk Kongresi 2016*, İstanbul, 25-26 Kasım 2016.

ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında Bursa Karacabey ilçesinde doğdu. Orta öğretimini ve lise öğretimini Karacabey ilçesinde tamamladı. 2007 yılında Karacabey lisesinden mezun olduktan sonra Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya bölümünde üniversite eğitimine başladı. 2015-2016 öğretim yılınında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Ana Bilim Dalında yüksek lisans öğretimine başladı. 2016-2018 yılları arasında Kocaeli Üniversitesi bünyesinde, TÜBİTAK proje asistanı olarak görev aldı.