





**KARBON SİYAHİ TİPİNİN VE VULKANİZASYON  
SİSTEMİNİN YENİ NESİL ETİLEN PROPİLEN DİEN  
MONOMER (EPDM) ELASTOMERLERİNİN STATİK VE  
DİNAMİK MEKANİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ**

**EFFECT OF CARBON BLACK TYPE AND  
VULCANIZATION SYSTEM ON STATIC AND DYNAMIC  
MECHANICAL PROPERTIES OF NEW GENERATION  
ETHYLENE PROPYLENE DIENE MONOMER (EPDM)  
ELASTOMERS**

**YASEMİN DURMUŞ BAŞDEMİR**

**PROF. DR. MURAT ŞEN**

**Tez Danışmanı**

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı için Öngördüğü

DOKTORA TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2022





**Sevgili Anneme,**











## ÖZET

### KARBON SİYAHİ TİPİNİN VE VULKANİZASYON SİSTEMİNİN YENİ NESİL ETİLEN PROPİLEN DİEN MONOMER (EPDM) ELASTOMERLERİNİN STATİK VE DİNAMİK MEKANİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

**Yasemin DURMUŞ BAŞDEMİR**

**Doktora, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Murat ŞEN**

**Nisan 2022, 155 sayfa**

Bu tezin amacı, temel araştırma olarak yüksek molekül ağırlıklı ve dar molekül ağırlığı dağılımına sahip yeni nesil EPDM karışımlarında dolgu olarak kullanılan karbon siyahının tipinin, miktarının ve pişirici olarak kullanılan kimyasalların elastomerlerin reolojik, mekanik ve dinamik özellikleri üzerindeki etkilerin incelenmesidir. Bu hedef doğrultusunda yapılan çalışmaların sonucunda hafif raylı metro hatlarında titreşim sönümleyici/önleyici olarak kullanılacak EPDM esaslı potansiyel hamur reçete(leri) belirlenmiştir.

Karışım reçeteleri için dört ana grup oluşturulmuştur. Ana gruplar farklı miktarda ve tipte karbon siyahları içermektedir. Alt gruplar ise pişirici sistem farklılıkları ile oluşturulmuştur. Hazırlanan elastomer karışımlarının farklı sıcaklıklarda pişme parametreleri MDR cihazı ile incelenmiş ve pişme koşulları optimize edilmiştir. Bunun yanı sıra, reçete temelli değişikliklerin mekanik özellikler üzerindeki etkisini incelemek amacıyla gerilim-gerinim, sertlik, geri sekme elastikiyeti, oda sıcaklığında kalıcı deformasyon özellikleri incelenmiştir. Ayrıca son ürün özelliklerini ön görmek amacıyla gerilim gevşemesi ve sıcaklık karşısında kuvvet kayıpları elde edilmiştir. Tüm bunlara ek olarak, sistemlerin çapraz bağ yoğunlukları RPA ve TSSR olmak üzere iki farklı yöntem

ile hesaplanmış ve vulkanizatların mekanik özellikleri ile ilişkilendirilmiştir. Her bir sistem için yapılan bu karakterizasyonların yanında, farklı deformasyonlarda uygulanan tek yönlü döngüsel sıkıştırma testleri ile histerisis eğrileri elde edilmiş, vulkanizatların enerji emme ve şok absorpsiyon kapasiteleri değerlendirilmiştir. Sonuç olarak tüm veriler karşılaştırmalı olarak irdelenmiş, optimum özelliklere sahip formülasyon flanş lastiği olarak son ürün haline getirilmiştir. Hali hazırda ülkemizde hafif raylı metro hatlarında kullanılan ithal bir flanş lastiği ile tez kapsamında elde edilen flanş lastiğinin doğal frekansı, enerji sönümleme frekans aralığı ve direngenliği Elastomer Test Sistemi kullanılarak elde edilmiş ve sönümleme özellikleri karşılaştırılmıştır. Geliştirilen reçetelere göre hazırlanan flanş lastiğinin ileride ithal ürünlerin yerini alabilecek potansiyel bir lastik sistemi olduğu sonucuna varılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** EPDM, karbon siyahı, çapraz bağlanma, TSSR, flanş lastiği, enerji sönümleme, mekanik özellikler

## **ABSTRACT**

### **EFFECT OF CARBON BLACK TYPE AND VULCANIZATION SYSTEM ON STATIC AND DYNAMIC MECHANICAL PROPERTIES OF NEW GENERATION ETHYLENE PROPYLENE DIENE MONOMER (EPDM) ELASTOMERS**

**Yasemin DURMUŞ BAŞDEMİR**

**Doctor of Philosophy, Department of Polymer Science and Technology**

**Supervisor: Prof. Dr. Murat ŞEN**

**April 2022, 155 pages**

The scope of this thesis study is that conduct fundamental research by obtaining rheological, mechanical and dynamic properties of new generation, high molecular weight-narrow molecular weight distribution EPDM based compounds possessing different filler types/contents and vulcanization systems. In addition to all of these, compounding formulation or formulations were optimized in order to obtain a potential end product as resilient wheels for light rail vehicles.

Based on these considerations, four major groups were constituted which contain different carbon black types and content. Moreover, subgroups were differentiated regarding vulcanization systems. Initially, compounds vulcanization parameters were obtained at different temperatures to optimize vulcanization by using MDR. Furthermore, stress-strain, hardness, rebound elasticity, permanent deformation properties at room temperature were investigated in order to examine the effects of formulation-based changes on mechanical features. To predict service life of vulcanizates as an end product, stress relaxation and force temperature relation were observed. Crosslink density of

elastomer systems were evaluated two different aspect of view, RPA and TSSR techniques. By applying cyclic loading at different deformations, hysteresis of elastomer systems was attained; therefore, energy and shock absorption capacity of vulcanizates were evaluated. In conclusion, comparative study examined thoroughly in terms of mechanically and dynamically; thus, the formulation possessing optimized properties was prepared as a resilient wheel end product for industrial phase. Finally, natural frequency, energy dissipation frequency range and stiffness were determined for both benchmark and the end product by using MTS method to compare damping characteristics.

**Keywords:** EPDM, carbon black, crosslink density, TSSR, resilient wheel, damping, mechanical properties.

## TEŞEKKÜR

Öncelikle çalışmam boyunca engin bilgi birikimi ile tezime yön veren, her koşulda yol gösterici tavrını ve anlayışını benden esirgemeyen, yanında çalışmaktan gurur duyduğum tez danışmanım Prof. Dr. Murat ŞEN Hoca'ya teşekkürlerimi sunarım.

Komitede bulunan hocalarıma tezim boyunca desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Ne yazsam az kalır; bu süreçte sevindik, güldük, üzüldük, çalıştık, çabaladık, düştük ve birlikte kalktık. Beraber çalıştığım için kendimi çok şanslı hissettiren Zühra ÇINAR'a tez çalışmama verdiği katkılardan dolayı teşekkürü borç bilirim. Bu Süreçte beni motive eden, desteklerini asla unutmayacağım mesai arkadaşlarım Cansu ÇOŞKUN, Elif UZUN ve Murat Can ÖZDEN'e çok teşekkür ederim. Hoşgörü ve anlayışından dolayı ekip liderim Yusuf GÜNER'e, sağladığı motivasyon için bir diğer şefim Erdem AYDIN'a teşekkür ederim.

Tez sürecimde teknik yardımlarından dolayı Erce TILAV'a , ders çalıştığım dönemlere eşlik eden Gökhan ERGAN'a teşekkür ederim.

Süreçteki sonsuz desteği ve sabrından dolayı sevgili eşim Fatih BAŞDEMİR'e, desteklerini hep hissettiğim DURMUŞ, BAŞDEMİR ve BAYRAKDAR ailelerinin her bir ferdine ve hayatıma neşe katan sevgili yeğenlerim Zümra DURMUŞ, Deniz&Güneş BAYRAKDAR ve Çınar Meriç AYHAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam Hacettepe Üniversitesi, Bilimsel Araştırmalar Birimi tarafından FDK-2018-17672 no'lu "Doktora Projesi" kapsamında desteklenmiştir. Tez çalışmalarımın başından sonuna kadar başarıyla tamamlanması için her türlü desteği sağlayan ve genç bilim insanı olarak yetişmeme olan katkılarından dolayı Hacettepe Üniversitesi Rektörlüğüne, Rektörümüz Sayın Prof. Dr. Mehmet Cahit Güran'a ve tüm Hacettepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Birimi çalışanlarına teşekkür ederim. Bu tez çalışmasında elde edilen temel bilgiler 5190071 no'lu 1505-TÜBİTAK-TEYDEB Üniversite-Sanayii İşbirliği Projesinin temelini oluşturmuştur. TÜBİTAK'a tez çalışmama verdiği destekten dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Yasemin DURMUŞ BAŞDEMİR

Nisan 2022

# İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	iii
TEŞEKKÜR .....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
TABLolar DİZİNİ .....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	2
<b>2.1. Kauçuk Çeşitleri</b> .....	2
2.1.1. Doğal Kauçuk.....	2
2.1.2. Polibütadien Kauçuk .....	3
2.1.3. Bütil Kauçuk .....	4
2.1.4. Stiren Bütadien Kauçuk .....	4
<b>2.2. Etilen Propilen Dien Monomer Kauçuk</b> .....	5
2.2.1. EPDM İçeriği .....	5
2.2.2. EPDM Üretim Süreçleri .....	6
<b>2.3. Kauçuk Bileşeni Girdileri</b> .....	10
2.3.1.1. Kükürt İle Elastomerlerin Çapraz Bağlanması.....	10
2.3.1.2. Aktifleştiriciler .....	14
2.3.1.3. Hızlandırıcılar.....	14
2.3.1.4. Geciktiriciler.....	17
2.3.2. Dolgular.....	17
2.3.2.1. Karbon Siyahları .....	17
2.3.2.2. Diğer Dolgular.....	22
2.3.3. Proses Yağları .....	24



2.3.4. EPDM Elastomerlerinin Hazırlanması ve Performans Özelliklerinin İncelenmesi İçin Yapılan Çalışmalar.....	26
<b>3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>30</b>
<b>3.1. Karışım Kimyasalları .....</b>	<b>30</b>
<b>3.2. Karışımların Hazırlanması .....</b>	<b>31</b>
<b>3.3. Deneysel Yöntemler .....</b>	<b>34</b>
3.3.1. Kauçuk Hamurlarının Pişme Özelliklerinin İncelenmesi .....	34
3.3.2. Test Plakalarının Hazırlanması .....	35
3.3.3. Mekanik Özelliklerin İncelenmesi.....	36
3.3.4. Çapraz Bağ Yoğunluğu Ölçümleri .....	40
3.3.4.1. Kauçuk Proses Analizörü.....	40
3.3.4.2. Sıcaklık Taramalı Gerilme Gevşeme (TSSR) Cihazı .....	42
3.3.5. Elastomer Test Sistemi (MTS) .....	45
<b>4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>49</b>
<b>4.1. EPDM1 Grubu Elastomerlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu.....</b>	<b>49</b>
4.1.1. EPDM1 Grubu Hamurların Vulkanizasyon Özelliklerinin İncelenmesi .....	49
4.1.2. EPDM1 Grubu Elastomerlerin Mekanik Özellikleri .....	54
4.1.3. EPDM1 Grubu Elastomerlerin Çapraz Bağ Yoğunluklarının Belirlenmesi .	58
4.1.4. EPDM1 Grubu Elastomerlerin Sıcaklık Taramalı Gerilim Gevşeme Özellikleri .....	67
4.1.5. EPDM1 Grubu Elastomerlerin Şok Absorpsiyon ve Enerji Sönümlenme Kapasiteleri.....	72
<b>4.2. EPDM2 Grubu Elastomerlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu.....</b>	<b>78</b>
4.2.1. EPDM2 Grubu Hamurların Vulkanizasyon Özelliklerinin İncelenmesi .....	78
4.2.2. EPDM2 Elastomerlerinin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi.....	80
4.2.3. EPDM2 Grubu Elastomerlerin Çapraz Bağ Yoğunluklarının Belirlenmesi .	83
4.2.4. EPDM2 Grubu Elastomerlerinin Sıcaklık Taramalı Gerilim Gevşeme Özelliklerinin İncelenmesi.....	86
4.2.5. EPDM2 Grubu Elastomerlerin Şok Absorpsiyon ve Enerji Sönümlenme Kapasiteleri.....	90
<b>4.3. EPDM3 Grubu Elastomerlerin Hazırlanması ve Özelliklerinin İncelenmesi</b>	

4.3.1. EPDM3 Grubu Hamurların Vulkanizasyon Özelliklerinin İncelenmesi.....	93
4.3.2. EPDM3 Grubu Elastomerlerin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi .....	96
4.3.3. EPDM3 Grubu Elastomerlerin Çapraz Bağ Yoğunluklarının Belirlenmesi .	98
4.3.4. EPDM3 Grubu Elastomerinin Sıcaklık Taramalı Gerilim Gevşeme Özelliklerinin İncelenmesi .....	100
4.3.5. EPDM3 Grubu Elastomerlerinin Şok Absorpsiyon ve Enerji Sönümlenme Kapasiteleri .....	104
<b>4.4. EPDM4 Grubu Elastomerlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu .....</b>	<b>107</b>
4.4.1. EPDM4 Grubu Vulkanizasyon Özelliklerinin İncelenmesi .....	107
4.4.2. EPDM4 Grubu Elastomerlerinin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi .....	109
4.4.3. EPDM4 Grubu Elastomerlerinin Çapraz Bağ Yoğunluklarının Belirlenmesi 111	
4.4.4. EPDM4 Grubu Elastomerlerinin Sıcaklık Taramalı Gerilim Gevşeme Özelliklerinin Belirlenmesi .....	116
4.4.5. EPDM4 Grubu Elastomerlerinin Şok Absorpsiyon ve Enerji Sönümlenme Kapasiteleri .....	120
<b>4.5. Grupların Özelliklerinin Karşılaştırılması .....</b>	<b>122</b>
4.5.1. Grupların Vulkanizasyon Özelliklerinin Karşılaştırılması.....	123
4.5.2. Grupların Mekanik Özelliklerinin Karşılaştırılması .....	125
4.5.3. Grupların Çapraz Bağ Yoğunluklarının Karşılaştırılması.....	128
4.5.4. Grupların Sıcaklık Taramalı Gerilim Gevşeme Özelliklerinin Karşılaştırılması .....	129
4.5.5. Grupların Şok Absorpsiyonu ve Enerji Sönümlenme Kapasitelerinin Karşılaştırılması .....	134
<b>4.6. Geliştirilen EPDM Elastomerlerin Flanş Lastiği Olarak Kullanılabilirliğinin İncelenmesi.....</b>	<b>135</b>
5. TOPLU SONUÇLAR .....	141
6. KAYNAKLAR.....	145
<b>EK 1 - Tezden Türetilmiş Bildiriler.....</b>	<b>153</b>
<b>EK 2 - Tez Çalışması Orjinallik Raporu.....</b>	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>Error! Bookmark not defined.</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2. 1. Elastomerlerin geri dönüşlü şekilde uzaması [2].....	2
Şekil 2. 2. Doğal kauçuğun yapısı [5] .....	3
Şekil 2. 3. Polibutadien kauçuğun yapısı [5] .....	3
Şekil 2. 4. Bütil kauçuğun yapısı [5] .....	4
Şekil 2. 5. Stiren butadien kauçuğun yapısı [5] .....	4
Şekil 2. 6. EPDM yapısı [10].....	5
Şekil 2. 7. Endüstriyel olarak kullanılan dien monomerleri [10] .....	6
Şekil 2. 8. Metalosen yapı örnekleri [18] .....	8
Şekil 2. 9. Metilalüminoksan (MAO) birim yapıları [18] .....	8
Şekil 2. 10. ZnO, aktifleştirici ve hızlandırıcı varlığında önerilen kükürt vulkanizasyon mekanizması [27].....	11
Şekil 2. 11. Birincil hızlandırıcı kimyasal yapıları [30] .....	16
Şekil 2. 12. İkincil hızlandırıcı kimyasal yapıları [30] .....	16
Şekil 2. 13. Bir karbon siyahının temsili görünüşü (N660) a) Karbon siyahının TEM görüntüsü b) Parçacığın şematik görüntüsü c) Grafen tabaksının yüzeyindeki olası fonksiyonel gruplar [36] .....	20
Şekil 2. 14. Polimer matris ve karbon siyahı etkileşimi modelleri a) Kapalı kauçuk (occluded rubber) modeli b) Kabuk kauçuk (shell rubber) modeli [43] .....	21
Şekil 2. 15. a) Karbon siyahı dolgulu elastomer matrisinin ağ yapısının şematik gösterimi, elastomer-karbon siyah adsorpsiyon bağlantıları ‘.....’ işaretiyle gösterilmiştir b) EPDM zincirlerinin karbon siyahı yüzeyindeki durumunun simgesel gösterimi [45] .....	22
Şekil 2. 16. Silika yüzeyinin üzerindeki hidroksil grubu çeşitleri [48] .....	24
Şekil 3. 1. Keltan 9655Q ile KEP 2380 EPDM çeşitlerinin kıyaslaması a) Molekül ağırlığı açısından b) Molekül ağırlığı dağılımı açısından [65] .....	31
Şekil 3. 2. Kauçuk hamurlarının hazırlanmasında kullanılan Met-Gür marka dahili karıştırıcı .....	32
Şekil 3. 3. EPDM1 karışımında kullanılan hızlandırıcı tipleri a) Tetrametiltiuram Monosülfid (TMTM) b) Tetrametiltiuram Disülfid (TMTD) [5] .....	34

Şekil 3. 4. Tipik bir vulkanizasyon eğrisi [68].....	34
Şekil 3. 5. Alpha Technologies marka MDR cihazı .....	35
Şekil 3. 6. Hidrolik sıcak pres .....	36
Şekil 3. 7. Zwick Z010 marka evrensel test cihazı .....	37
Şekil 3. 8. Diği test II-a Modularized Tester sertlik ölçüm cihazı .....	37
Şekil 3. 9. Geri sekme elastikiyetinin ölçüldüğü cihaz .....	38
Şekil 3. 10. 10 kN yük hücresi ve ona bağlı olarak çalışan sıkıştırma test aparatı .....	39
Şekil 3. 11. Aşınma test cihazı [76] .....	40
Şekil 3. 12. TA-Elite marka RPA cihazı .....	41
Şekil 3. 13. Brabender GmbH marka TSSR cihazı.....	43
Şekil 3. 14. İzotermal olmayan gevşeme spektrumu [80].....	44
Şekil 3. 15. Flanş lastiklerinin dinamik-mekanik özelliklerinin bulunmasında kullanılan MTS- elastomer test sistemi.....	46
Şekil 3. 16. Basit yay sistemi [81] .....	46
Şekil 4. 1. EPDM1 grubuna ait 140 °C, 150 °C, 160 °C ve 175 °C’lerdeki vulkanizasyon eğrileri a) 0,5phr kükürt içeren Alt Grup b) 1phr kükürt içeren alt grup c) 1,5 phr kükürt içeren grup d)1,5 phr ve TMTM yerine TMTD içeren grup e) 2 phr kükürt içeren grup.....	52
Şekil 4. 2. EPDM1-0.5S grubunun 150°C, 45dk ve 75dk elde edilen pişme eğrileri.....	53
Şekil 4. 3. EPDM1 grubunun gerilim-gerinim eğrileri .....	56
Şekil 4. 4. EPDM1-1.5S grubuna ait pişmiş ve pişmemiş örneklerin frekans taramaları .....	59
Şekil 4. 5. EPDM1-1.5S grubuna ait depo modülü-frekans grafiği türevi eğrileri (pişmiş ve pişmemiş örnekler) .....	59
Şekil 4. 6. EPDM1-1.5S grubunun düşük ve yüksek frekanslarda ÇBY yoğunlukları ..	61
Şekil 4. 7. EPDM1-0.5 grubuna ait pişmiş ve pişmemiş örneklerin frekans taramaları.	63
Şekil 4. 8. EPDM1-0.5S grubuna ait frekans taramaları a) pişmiş b) pişmemiş. ....	63
Şekil 4. 9. EPDM1-0.5S grubu düşük frekanslarda ÇBY değerleri.....	64
Şekil 4. 10. EPDM1-1.5S grubunun gerinim-sıcaklık eğrisi .....	65
Şekil 4. 11. EPDM1-1.5S grubunun $\kappa$ sabitinin bulunması .....	66
Şekil 4. 12. EPDM1-0.5S grubu gerinim-sıcaklık eğrisi .....	67

<b>Şekil 4. 13.</b> EPDM1 grubuna ait izotermal gevşeme eğrileri a) F(N) kuvvet eğrileri b) F/F <sub>0</sub> normalize kuvvet eğrileri c) gerilim (MPa) eğrileri.....	69
<b>Şekil 4. 14.</b> EPDM1 grubuna ait izotermal olmayan gevşeme eğrileri a) F(N) kuvvet eğrileri b) F/F <sub>0</sub> normalize kuvvet eğrileri c) gerilim (MPa) eğrileri.....	71
<b>Şekil 4. 15.</b> EPDM1 grubunun %10, %20, %30, %40 ve %50 gerinimdeki histerisis eğrileri a) EPDM1-0.5S b) EPDM1-1S c) EPDM1-1.5SD d) EPDM1-1.5S e) EPDM1-2S.....	74
<b>Şekil 4. 16.</b> EPDM1 grubunun uygulanan tüm gerinimlerdeki döngü başına absorpladığı enerjiler a) EPDM1-0.5S b) EPDM1-1S c) EPDM1-1.5SD d)EPDM1-1.5S e) EPDM1-2S.....	75
<b>Şekil 4. 17.</b> EPDM1 grubunun son döngüdeki histeresis eğrileri.....	77
<b>Şekil 4. 18.</b> EPDM2 grubuna ait 140 °C, 150 °C, 160 °C ve 175 °C'lerdeki vulkanizasyon eğrileri a) 1 phr kükürt içeren alt grup b) 1,5 phr kükürt içeren alt grup c) 2 phr kükürt içeren alt grup .....	79
<b>Şekil 4. 19.</b> EPDM2 grubunun gerilim-gerilim eğrileri.....	81
<b>Şekil 4. 20.</b> a) EPDM2-1.5S grubunun pişmiş ve pişmemiş örneklerin frekans taramaları b) frekans taramalarının türev eğrileri .....	84
<b>Şekil 4. 21.</b> a) EPDM2-1.5S TSSR gerilim-sıcaklık eğrisi b) EPDM2-1.5S grubunun $\kappa$ sabitinin bulunması .....	85
<b>Şekil 4. 22.</b> EPDM2 grubuna ait izotermal gevşeme eğrileri a) F (N) kuvvet eğrileri b) F/F <sub>0</sub> normalize kuvvet eğrileri c) gerilim (MPa) eğrileri.....	87
<b>Şekil 4. 23.</b> EPDM2 grubuna ait izotermal olmayan gevşeme eğrileri a) F(N) kuvvet eğrileri b) F/F <sub>0</sub> normalize eğrileri c) gerilim (MPa) eğrileri.....	89
<b>Şekil 4. 25.</b> EPDM2-grubunun %10, %20, %30, %40 ve %50 gerinimdeki histerisis eğrileri a) EPDM2-1S b) EPDM2-1.5S c) EPDM2-2S .....	91
<b>Şekil 4. 26.</b> EPDM2 grubunun uygulanan tüm gerinimlerdeki döngü başına absorpladığı enerjiler a) EPDM2-1S b) EPDM2-1.5S c) EPDM2-2S.....	92
<b>Şekil 4. 27.</b> EPDM2 grubunun son döngüdeki histeresis eğrileri.....	93
<b>Şekil 4. 28.</b> EPDM3 Grubuna ait 140 °C, 150 °C, 160 °C ve 175 °C'lerdeki vulkanizasyon eğrileri a) 1 phr kükürt içeren alt Grup b) 1,5 phr kükürt içeren alt grup c) 2 phr kükürt içeren alt grup.....	95
<b>Şekil 4. 29.</b> EPDM3 grubunun gerilim-gerilim eğrileri.....	97

<b>Şekil 4. 30.</b> a) EPDM3-1.5S grubunun pişmiş ve pişmemiş örneklerin frekans taramaları b) frekans taramalarının türev eğrileri.....	98
<b>Şekil 4. 31.</b> a) EPDM3-1.5S TSSR gerilim-sıcaklık eğrisi b) EPDM3-1.5S grubunun $\kappa$ sabitinin bulunması .....	99
<b>Şekil 4. 32.</b> EPDM3 grubuna ait izotermal gevşeme eğrileri a) F (N) kuvvet eğrileri b) F/F <sub>0</sub> normalize kuvvet eğrileri c) gerilim (MPa) eğrileri .....	101
<b>Şekil 4. 33.</b> EPDM3 grubuna ait izotermal olmayan gevşeme eğrileri a) F(N) kuvvet eğrileri b) F/F <sub>0</sub> normalize kuvvet eğrileri c) gerilim (MPa) eğrileri .....	103
<b>Şekil 4. 34.</b> EPDM3 grubunun %10, %20, %30, %40 ve %50 gerinimdeki histerisis eğrileri a) EPDM3-1S b) EPDM3-1.5S c) EPDM3-2S.....	104
<b>Şekil 4. 35.</b> EPDM3 grubunun uygulanan tüm gerinimlerdeki döngü başına absorpladığı enerjiler a) EPDM3-1S b) EPDM3-1.5S c) EPDM3-2S .....	105
<b>Şekil 4. 36.</b> EPDM3 grubunun son döngüdeki histerisis eğrileri .....	106
<b>Şekil 4. 37.</b> EPDM4 grubuna ait 140 °C, 150 °C, 160 °C ve 175 °C'lerdeki vulkanizasyon eğrileri a) 1 phr kükürt içeren alt grup b) 1,5 phr kükürt içeren alt grup c) 2 phr kükürt içeren alt grup.....	108
<b>Şekil 4. 38.</b> EPDM4 grubunun gerilim-gerilim eğrileri .....	110
<b>Şekil 4. 39.</b> EPDM4 grubuna ait pişmiş ve pişmemiş örneklerin frekans taramaları a) 1 phr kükürt içeren grup b) 1,5 phr kükürt içeren grup c) 2 phr kükürt içeren grup	113
<b>Şekil 4. 40.</b> EPDM4 grubuna ait frekans taramalarının türev eğrileri a) 1 phr kükürt içeren grup b) 1,5 phr kükürt içeren grup c) 2 phr kükürt içeren grup .....	114
<b>Şekil 4. 41.</b> EPDM1-1.5S ve EPDM4-1.5S gruplarının tork-zaman eğrileri (%0,42 gerinim 1,62Hz) .....	114
<b>Şekil 4. 42.</b> a) EPDM4-1.5S TSSR gerilim-sıcaklık eğrisi b) EPDM4-1.5S grubunun $\kappa$ sabitinin bulunması .....	116
<b>Şekil 4. 43.</b> EPDM4 grubuna ait izotermal gevşeme eğrileri a) F (N) kuvvet eğrileri b) F/F <sub>0</sub> normalize kuvvet eğrileri c) gerilim (MPa) eğrileri .....	117
<b>Şekil 4. 44.</b> EPDM4 grubuna ait izotermal olmayan gevşeme eğrileri a) F(N) kuvvet eğrileri b) F/F <sub>0</sub> normalize kuvvet eğrileri c) gerilim (MPa) eğrileri .....	119
<b>Şekil 4. 45.</b> EPDM4 grubunun %10, %20, %30, %40 ve %50 gerinimdeki histerisis eğrileri a) EPDM4-1S b) EPDM4-1.5S c) EPDM4-2S.....	120
<b>Şekil 4. 46.</b> EPDM4 grubunun uygulanan tüm gerinimlerdeki döngü başına absorpladığı enerjiler a) EPDM4-1S b) EPDM4-1.5S c) EPDM4-2S .....	121

<b>Şekil 4. 47.</b> EPDM4 grubunun son döngüdeki histeresis eğrileri.....	122
<b>Şekil 4. 48.</b> 1,5 phr kükürt içeren grupların 150 °C'deki vulkanizasyon eğrileri.....	124
<b>Şekil 4. 49.</b> 1,5 phr kükürt içeren grupların gerilim-gerilim eğrileri.....	126
<b>Şekil 4. 50.</b> 1,5 phr kükürt içeren grupların izotermal gevşeme eğrileri a) F (N) kuvvet eğrileri b) F/F <sub>0</sub> normalize kuvvet eğrileri c) gerilim (MPa) eğrileri.....	131
<b>Şekil 4. 51.</b> 1,5 phr kükürt içeren grupların ait izotermal olmayan gevşeme eğrileri a) F(N) kuvvet eğrileri b) F/F <sub>0</sub> normalize kuvvet eğrileri c) gerilim (MPa) eğrileri	133
<b>Şekil 4. 52.</b> 1,5 phr kükürt içeren grupların %50 gerinimdeki histeresis değerleri a) döngülere göre absorplanan enerjiler b) 10.döngüdeki gerilim değerleri.....	135
<b>Şekil 4. 53.</b> Flanş tekeri ve ara bileşenleri.....	136
<b>Şekil 4. 54.</b> Titreşim önleyici flanş lastikleri.....	137
<b>Şekil 4. 55.</b> İthal flanş lastiğinin ve EPDM2-1.5S elastomerinin tan delta değerlerinin frekans ile değişimi.....	138
<b>Şekil 4. 56.</b> İthal flanş lastiğinin ve EPDM2-1.5S elastomerinin iletilebilirliğinin frekans ile değişimi.....	139
<b>Şekil 4. 57.</b> İthal flanş lastiğinin ve EPDM2-1.5S elastomerinin direngenliğinin frekans ile değişimi.....	140

## TABLolar DİZİNİ

<b>Tablo 2. 1.</b> Vulkanizasyon çeşitleri .....	12
<b>Tablo 2. 2.</b> Bağların kopma enerjileri [26] .....	13
<b>Tablo 2. 3.</b> Hızlandırıcı türleri [30] .....	15
<b>Tablo 2. 4.</b> Karbon siyahı tipleri [38] .....	21
<b>Tablo 2. 5.</b> Kauçuk endüstrisinde kullanılan yağların fiziksel özellikleri [38] .....	26
<b>Tablo 2. 6.</b> EPDM hamur reçetesi örneği [20] .....	27
<b>Tablo 3. 1</b> Keltan 9565Q kodlu EPDM kauçuğunun özellikleri [64].....	30
<b>Tablo 3. 2.</b> Karbon siyahlarının özellikleri [66] .....	31
<b>Tablo 3. 3.</b> EPDM1 ve EPDM2 gruplarının hamur formülasyonları .....	33
<b>Tablo 3. 4.</b> EPDM3 ve EPDM4 gruplarının hamur formülasyonları .....	33
<b>Tablo 4. 1.</b> EPDM1 grubuna ait 150 °C'deki pişme parametreleri.....	54
<b>Tablo 4. 2.</b> EPDM1 grubu gerilim-gerinim özellikleri .....	55
<b>Tablo 4. 3.</b> EPDM1 grubunun sertlik, geri sekme elastikiyeti, kalıcı deformasyon ve aşınma değerleri .....	58
<b>Tablo 4. 4.</b> EPDM1-1.5S grubunun düşük ve yüksek frekanslarda ÇBY değerleri .....	60
<b>Tablo 4. 5.</b> EPDM1 grubuna ait RPA ile elde edilen ÇBY değerleri .....	62
<b>Tablo 4. 6.</b> TSSR ile elde edilen EPDM1 grubuna ait çapraz bağ yoğunlukları .....	67
<b>Tablo 4. 7.</b> EPDM1 grubunun 2 saat sonundaki gerilim-gevşeme değerleri.....	70
<b>Tablo 4. 8</b> .EPDM1 grubuna ait kuvvet-sıcaklık eğrisinden elde edilen servis sıcaklıkları ve TSSR indeks değerleri.....	72
<b>Tablo 4. 9.</b> EPDM1 grubuna ait %50 gerinimde elde edilen şok absorpsiyonu, absorplanan enerji ve 10. döngüdeki gerilim değerleri .....	77
<b>Tablo 4. 10.</b> EPDM2 grubuna ait 150 °C'deki pişme parametreleri.....	80
<b>Tablo 4. 11.</b> EPDM2 grubu gerilim-gerinim özellikleri .....	81
<b>Tablo 4. 12.</b> EPDM2 grubunun sertlik, geri sekme elastikiyeti, kalıcı deformasyon ve aşınma değerleri .....	83
<b>Tablo 4. 13.</b> EPDM2 grubuna ait RPA ile elde edilen ÇBY değerleri .....	84



<b>Tablo 4. 14.</b> TSSR ile elde edilen EPDM2 grubuna ait çapraz bağ yoğunlukları.....	86
<b>Tablo 4. 15.</b> EPDM2 grubunun 2 saat sonundaki gerilim-gevşeme değerleri .....	87
<b>Tablo 4. 16.</b> EPDM2 grubuna ait kuvvet-sıcaklık elde edilen servis sıcaklıkları ve TSSR indeks değerleri.....	89
<b>Tablo 4.17.</b> EPDM2 grubuna ait %50 gerinimde elde edilen şok absorpsiyonu, absorplanan enerji ve 10. döngüdeki gerilim değerleri.....	92
<b>Tablo 4. 18.</b> EPDM3 grubuna ait 150 °C'deki pişme parametreleri .....	95
<b>Tablo 4. 19.</b> EPDM3 grubu gerilim-gerinim özellikleri .....	96
<b>Tablo 4. 20.</b> EPDM3 grubunun sertlik, geri sekme elastikiyeti, kalıcı deformasyon ve aşınma değerleri.....	98
<b>Tablo 4. 21.</b> EPDM3 grubuna ait RPA ile elde edilen çapraz bağ yoğunlukları .....	99
<b>Tablo 4. 22.</b> TSSR ile elde edilen EPDM3 grubuna ait çapraz bağ yoğunlukları.....	100
<b>Tablo 4. 23.</b> EPDM3 grubunun 2 saat sonundaki gerilim-gevşeme değerleri .....	101
<b>Tablo 4. 24.</b> EPDM3 grubuna ait kuvvet-sıcaklık elde edilen servis sıcaklıkları ve TSSR indeks değerleri.....	103
<b>Tablo 4. 25.</b> EPDM3 grubuna ait %50 gerinimde elde edilen şok absorpsiyonu, absorplanan enerji ve 10. döngüdeki gerilim değerleri.....	106
<b>Tablo 4. 26.</b> EPDM4 grubuna ait 150 °C'deki pişme parametreleri .....	109
<b>Tablo 4. 27.</b> EPDM4 grubu gerilim-gerinim özellikleri .....	109
<b>Tablo 4. 28.</b> EPDM4 grubunun sertlik, geri sekme elastikiyeti, kalıcı deformasyon ve aşınma değerleri.....	111
<b>Tablo 4. 29.</b> EPDM4 grubuna ait RPA ile elde edilen çapraz bağ yoğunlukları .....	115
<b>Tablo 4. 30.</b> TSSR ile elde edilen EPDM4 grubuna ait çapraz bağ yoğunlukları.....	116
<b>Tablo 4. 31.</b> EPDM4 grubunun 2 saat sonundaki gerilim-gevşeme değerleri .....	118
<b>Tablo 4. 32.</b> EPDM4 grubuna ait kuvvet-sıcaklık elde edilen servis sıcaklıkları ve TSSR indeks değerleri.....	119
<b>Tablo 4. 33.</b> EPDM4 grubuna ait %50 gerinimde elde edilen şok absorpsiyonu, absorplanan enerji ve 10. döngüdeki gerilim değerleri.....	122
<b>Tablo 4. 34.</b> Grupların 150 °C'de elde edilen vulkanizasyon parametreleri .....	125
<b>Tablo 4. 35.</b> 1,5 phr kükürt içeren grupların gerilim-gerinim özellikleri.....	126
<b>Tablo 4. 36.</b> 1,5 phr kükürt içeren grupların sertlik, geri sekme elastikiyeti, kalıcı deformasyon ve aşınma değerleri .....	127

<b>Tablo 4. 37.</b> 1,5 phr kükürt içeren gruplara ait RPA ile elde edilen çapraz bağ yoğunlukları .....	129
<b>Tablo 4. 38.</b> 1,5 phr kükürt içeren gruplara ait TSSR ile elde edilen çapraz bağ yoğunlukları .....	129
<b>Tablo 4. 39.</b> 1,5 phr kükürt içeren grupların 2 saat sonundaki gerilim-gevşeme değerleri .....	131
<b>Tablo 4. 40.</b> 1,5 phr kükürt içeren gruplara ait kuvvet-sıcaklık elde edilen servis sıcaklıkları ve TSSR indeks değerleri .....	133
<b>Tablo 4. 41.</b> 1,5 phr kükürt içeren gruplara ait %50 gerinimde elde edilen şok absorpsiyonu, absorplanan enerji ve 10. döngüdeki gerilim değerleri.....	135

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

$A_{\text{çıkış}}$	Sistemden çıkan enerji (transfer edilen (geçirilen) kuvvet)
$A_{\text{giriş}}$	Sisteme giren enerji (bozucu kuvvet)
$^{\circ}\text{C}$	Santigrad
$d$	Yoğunluk
$f_n$	Doğal Frekans
$f_d$	Dinamik Frekans
$G_e$	Çaptaz Bağlı Sistemde Kesme Modülü
$G'_N$	Plato Bölgesindeki Kesme Modülü
$G'$	Depo Modülü
$G''$	Kayıp Modülü
$g_e$	Bağlantı Noktalarının Hareketsiz Varsayıldığı Ön Faktör
$g_n$	Ön Faktör
$K$	Kelvin
$K$	Yay Sabiti
$MH$	Reometre Eğrisinin maksimum Tork Değeri
$ML$	Reometre Eğrisinin Minimum Tork Değeri
$R$	Gaz Sabiti
$T$	İletilebilirlik
$T_g$	Camsı Geçiş Sıcaklığı
$T_i$	İlk Kalınlık
$T_s$	Son Kalınlık
$T_x$	F Kuvvetinin %X Oranında Azaldığı Sıcaklık
$t_{90}$	Vulkanizasyonun %90 Oranında Tamamlandığı süre
$t_{100}$	Vulkanizasyonun %100 Oranında Tamamlandığı süre

$t_{s2}$	Minimum Tork Değerinden 2 Birim Yükseldiği Süre
$v_{int}$	Birim Hacimde Bulunan Efektif Elastik Küme
$W_1$	İlk ağırlık
$\mu m$	Mikrometre
$\sigma$	Mekanik Stres
$\lambda$	Gerinim Oranı
$\nu$	Çapraz Bağ Yoğunluğu
$\kappa$	Sıcaklık Sabiti
$\alpha$	Termal Gerilme Katsayısı
$X_{eff}$	Efektif Güçlendirme Faktörü
$\emptyset_{F,eff}$	Görünür Dolgu Hacmi Kesri
$\delta$	Adsorbe Edilmiş Polimer Tabakasının Kalınlığı
$\zeta$	Sönümlenme Oranı

### **Kısaltmalar**

BR	Bütadien Kauçuk
COAN	Ezilme Yağ absorpsiyonu Sayısı
CRI	Kauçuk Kür İndeksi
CTP	N-(sikloheksiltio) Ftalimid
ÇBY	Çapraz Bağ Yoğunluğu
DBA	Dibütil Ftalat Absorpsiyonu
DCPD	Diksiklopentadien

Dk	Dakika
DMA	Dinamik Mekanik Analiz
ENB	Etiliden Norbornen
EPDM	Etilen Propilen Dien Monomer
g	Gram
Hz	Hertz
HD	1,4 Heksadien
IAN	Iyot Absorpsiyon Sayısı
IIR	Bütül Kauçuk
ISO	Uluslararası Standardizasyon Örgütü
kg	Kilogram
kN	Kilonevton
kPa	Kilo Pascal
M	Kütle
MPa	Mega Pascal
m <sup>2</sup>	Metrekare
MDR	Hareketli Kalıp Reometresi
ml	Mililitre
mm <sup>3</sup>	Milimetre Küp
nm	Nanometre
MTS	Elastomer Test Sistemi
NSA	Azot Yüzey Alanı
NR	Doğal Kauçuk
ODR	Salınımlı Disk Reometresi
OAN	Yağ Absorpsiyon Sayısı
RPA	Kauçuk Proses Analizörü

RI	Kauçuk İndeksi
PVI	Ön Vulkanizasyon Engelleyicisi
SBR	Stiren Bütadien Kauçuk
ShA	Shore A
TMTM	Tetrametiltiuram Monosülfid
TMTD	Tetrametiltiuram Disülfid
TSSR	Sıcaklık Taramalı Gerilim Gevşemesi

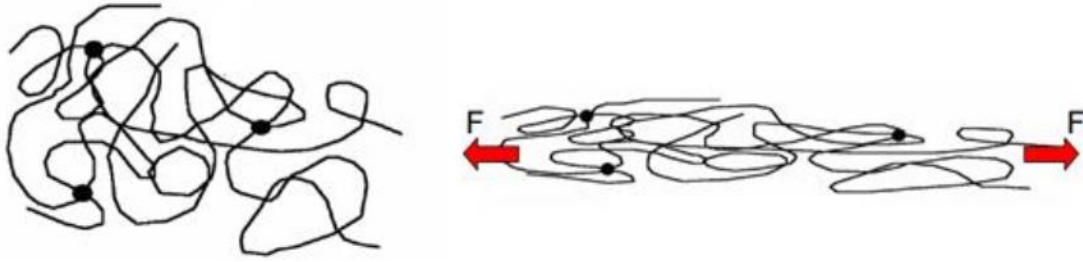
# 1. GİRİŞ

Elastomerler uzun, çapraz bağlanmış ve takılmış zincirlerden oluşan ve deformasyon karşısında kolayca geri çevrilebilir esneme gösterebilen bir polimer grubudur. Elastomerlerin tersinir bir şekilde deforme olmasına olanak sağlayan uzun ana zincirler arasında bulunan serbest hacim ve çapraz bağlanmadır. Elastomerler arasında etilen, propilen dien monomeri (EPDM) sahip olduğu üç bileşen ile bir terpolimerdir. Bu üç parçanın farklı kompozisyonları EPDM elastomerine yapısal olarak farklı özellikler kazandırır. Birçok elastomer türüne göre sahip olduğu doymuş ana zinciri sayesinde sağladığı yüksek ısı, kimyasal, UV, ozon direnci ve özellikle düşük sıcaklık karakteri dolayısıyla en yaygın kullanılan elastomerlerden biridir. Bununla beraber, EPDM üretim ve katalizör sistemi teknolojisinde olan gelişmeler dar-geniş molekül ağırlığı dağılımına sahip yeni nesil EPDM elastomerlerinin ortaya çıkışı, elastomerik bir malzeme olarak EPDM polimerinin endüstriyel olarak kullanım alanını genişletmiştir. Ancak bu yeni nesil malzeme hakkındaki bilimsel veriler oldukça sınırlıdır.

Bu tezin amacı, temel araştırma olarak yüksek molekül ağırlıklı ve dar molekül ağırlığı dağılımına sahip yeni nesil EPDM karışımlarında dolgu olarak kullanılan karbon siyahının tipinin, miktarının ve pişirici olarak kullanılan kimyasalların elastomerlerin reolojik, mekanik ve dinamik özellikleri üzerindeki etkilerinin incelenmesidir. Bu hedef doğrultusunda yapılan çalışmaların sonucunda hafif raylı metro hatlarında titreşim sönümleyici/önleyici olarak kullanılacak EPDM esaslı potansiyel hamur reçete(leri) belirlenmiştir.

## 2. GENEL BİLGİLER

Elastomerler, termoplastiklerden ve termosetlerden farklı olarak uygulanan gerilime karşı hızlı ve geri dönüşlü şekilde tepki gösterir. Bu tepki elastomerlere özgü karakteristik bir özelliktir. Normal koşullar altında elastomerler rastgele, düzensiz bir şekilde dururlar (random coil). Ancak çekme kuvveti uygulandığında, polimer zincirleri çekme yönüne paralel bir düzene geçerler. Çekme kuvvetinin ortadan kalkmasıyla absorbe ettiği enerjiyi bırakarak entropinin yüksek olduğu rastgele bükülmüş şekillerine geri dönerler [1].



Şekil 2. 1. Elastomerlerin geri dönüşlü şekilde uzaması [2]

Polimer zincirleri arasındaki az orandaki çapraz bağ, kuvvet altında tutulan kalıcı deformasyonunu önler. Elastomerik yapıdaki polimerlerin ana zincirlerinin birbirleri ile kovalent bağlanmasına çapraz bağlanma denir. Çapraz bağlanma reaksiyonu kükürt ile yapılırsa vulkanizasyon olarak isimlendirilir. Çapraz bağlanma sonucunda elastomerler zayıf termoplastik özelliklerden daha elastik, dayanıklı ve güçlü malzemeler haline gelirler.

### 2.1. Kauçuk Çeşitleri

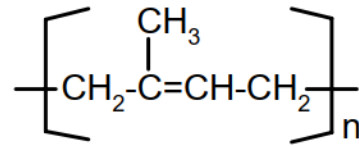
Elastomer tabanlı hamur bileşimlerinde kullanılan katkı tipi ve miktarının son ürün üzerinde önemli değişiklikler yaptığı bir gerçektir ancak katkı tipi ve miktarının yanında son özelliklerde baskın olan bileşimde kullanılan polimer tipidir. Elastomer endüstrisinde en sık kullanılan genel amaçlı kauçuk tipleri aşağıdaki gibidir [3].

#### 2.1.1. Doğal Kauçuk

Doğal kauçuk (NR), insanoğlunun hayatına giren ilk elastomerik malzeme olması sebebiyle tüm kauçukların prototipi olduğu söylenebilir. *Hevea brasiliensis*, ağacının kabuğundan sütümsü bir halde alınan lateks birçok organik ve inorganik safsızlık içerir. Bu sebeple temizleme, kurutma ve karıştırma gibi bir dizi işlem sonucunda ticari formu



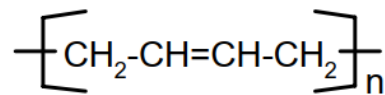
elde edilir [4]. Yapısının neredeyse tamamı 1,3 cis izopren monomerinden oluşur (Şekil 2.2). Molekül ağırlığı 1-2,5 x10<sup>6</sup> aralığındadır. Yüksek yapısal düzenliliği nedeniyle, doğal kauçuk, düşük sıcaklıklarda veya gerildiğinde kendiliğinden kristalleşme eğilimindedir. Düşük sıcaklıkta kristalleşme sertleşmeye neden olur, ancak ısınma ile bu durum tersine çevrilir. Gerilme kaynaklı kristalizasyon, doğal kauçuğa yüksek çekme mukavemeti ve kesme, yırtılma ve aşınmaya karşı direnç kazandırır. Aşınma mukavemeti, sönümlenme ve şok emici özellik gerektiren alanlarda tercih edilir. Ancak oksitleyici kimyasallara, atmosferik oksijen ve ozona karşı direnci zayıftır [5].



Şekil 2. 2. Doğal kauçuğun yapısı [5]

### 2.1.2. Polibutadien Kauçuk

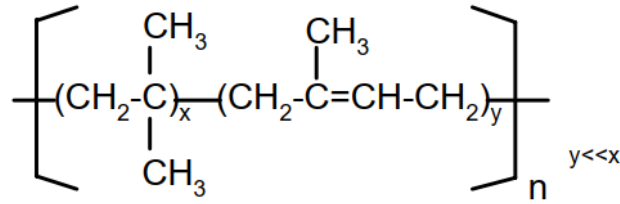
Polibutadien kauçuğun (BR) tekrarlayan birimi 1,3 butadiendir (Şekil 2.3). Emülsiyon veya solusyon süreçleri ile elde edilen polimer yapısında; 1,3 butadienin üç farklı yapı izomerini bulundurabilir. Bunlar cis 1,4, trans 1,4 ve vinil 1,4'tür. Yapıda bulunan bu izomerlerin oranına göre polibutadien özelliği değişir. Cis izomeri polibutadiene düşük kristalinite ve esneklik sağlarken, trans izomeri yüksek kristalinite ve sertlik katar. Yüksek vinil içeren polimerde ise düşük kür oranı gözlenir. Genelde cis izomer içeren BR doğal kauçuk ve stiren butadien elastomeri ile karıştırılarak endüstride kullanılır. Diğer yandan yüksek vinil içeren BR geri tepme direncini artırmak için yüksek kaliteli lastiklerde kullanılırken, yüksek trans izomeri içeren BR golf toplarının dış katmanında kullanılır. Diğer önemli nokta ise yapısındaki doymamışlık sebebiyle ozona karşı direnci zayıftır [6].



Şekil 2. 3. Polibutadien kauçuğun yapısı [5]

### 2.1.3. Bütıl Kauçuk

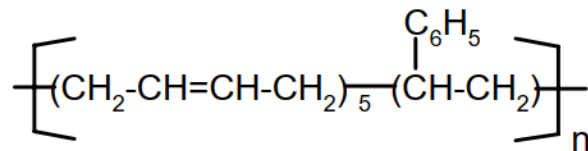
Bütıl kauçuk (IIR), temel olarak izobütilen ve izopren monomerlerini içeren bir kopolimerdir (Şekil 2.4). Bu sentetik kauçuk, çok düşük bir geçirgenlik oranına sahip olduğundan, vakum altında mükemmel bir sızdırmazlık sağlar. Ayrıca iyi elektriksel, şok sönmeme özelliklerine sahiptir [7]. Bütıl kauçuğun viskoelastik özellikleri, poliizobütilen zincirinin moleküler yapısından kaynaklanır, çünkü moleküler omurganın üzerindeki iki metil grubu, deformasyona karşı elastik tepkiyi geciktirir [6].



Şekil 2. 4. Bütıl kauçuğun yapısı [5]

### 2.1.4. Stiren Bütadien Kauçuk

Stiren bütadien elastomeri (SBR) Şekil 2.5'te görüldüğü üzere bütadien ve stiren monomerleri içeren bir kopolimerdir. SBR en fazla kullanılan genel amaçlı tüketilen elastomerlerden biridir. Emülsiyon ve çözelti polimerizasyonları ile üretilir. Öncelikli olarak aşınma direnci ve yol tutuş kabiliyeti sebebiyle, tekerlek endüstrisinde kullanılır. Ancak SBR'nin yorulma direnci ve düşük sıcaklık özellikleri genellikle doğal kauçuğa göre daha düşüktür. Ancak SBR'de doğal kauçuk gibi, polidien omurgasındaki çift bağların varlığı nedeniyle termal ve oksidatif bozulmaya karşı hassastır. Bozulma genellikle çapraz bağlanma yoluyla meydana gelir, bu da sertlikte bir artışa (gevrekleşme) yol açar. SBR ayrıca zayıf kimyasal dirence sahiptir, yani çözücü direnci ve hava koşullarına dayanıklılık özellikleri diğer elastomerlerin çoğundan daha düşüktür [4],[6].



Şekil 2. 5. Stiren butadien kauçuğun yapısı [5]

## 2.2. Etilen Propilen Dien Monomer Kauçuk

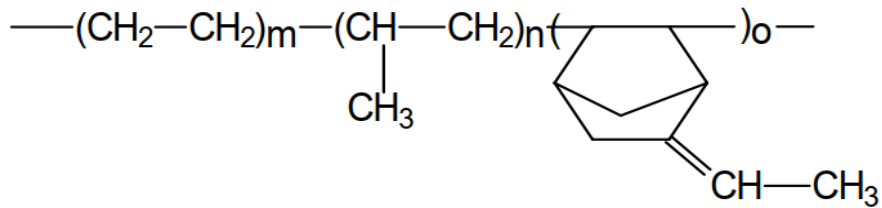
EPDM, etilen-propilen dien kauçuğunun kısaltılmış halidir. ‘M’ harfi ISO 1629 standardına göre doymuş polimer ana zincirine sahip polimerlere verilir.

EPDM, Avrupa’da 1950’lerin başında K. Zieglerin keşfettiği katalizör teknolojisi ve G. Natta’nın geliştirdiği alfa olefin polimerizasyonu ile geliştirilmiştir. Bu buluş ile 1963’te Ziegler ve Natta Nobel ödülü ile onurlandırılmışlardır [8]. O günden bu güne; EPDM teknolojisi hızla gelişen, kullanım alanı gün geçtikçe artan elastomerlerden biridir. Özellikle ozona ve oksidasyona olan yüksek direnci, düşük sıcaklıklarda iyi esneklik gösterebilmesi birçok katkı ve yağı yapısında muhafaza edebilen bir elastomer olması sebebiyle tercih edilir.

Bunlara ek olarak EPDM hamur matrisi olarak, bahsi geçen elastomerlerden çok daha fazla dolgu malzemesi ve plastikleştirici yüklemesine son ürün özelliklerini değiştirmeden müsaade ederek fiyat performans olarak avantaj sağlar.

### 2.2.1. EPDM İçeriği

EPDM, etilen, propilen ve az miktarda dien monomeri içeren bir terpolimerdir. Şekil 2.6. dien grubu etiliden norbornen (ENB) olan EPDM’in yapısını göstermektedir. Ana zincirde bulunan etilen ve propilenin miktarı ve dağılımı; dien monomerinin çeşidi, miktarı ve dağılımı bu elastomere farklı özellikler kazandırır [9]. Bununla beraber, polimerin molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı elastomerin özelliğini değiştiren başka bir etkidir. Bu yapısal değişiklikler katalizör sistemi ve polimerizasyon koşulları ile sağlanır.

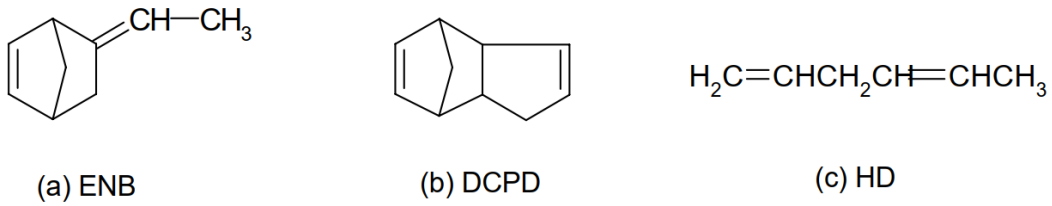


Şekil 2. 6. EPDM yapısı [10]

EPDM elastomerinin etilen ve propilen kompozisyonu ağırlıkça 45-55 ile 80-20 arasında değişebilir. Bu oran elastomerin camsı geçiş sıcaklığını (Tg) kontrol etmek için kritiktir.

Ana zincirde etilen oranı artarsa, zincir esnekliği artacağından Tg düşer ve kristalinite de artış olabilir. Buna ek olarak etilen oranı %60'ın altında ise elastomer oda koşullarında amorf olur. Bir diğer önemli nokta ise etilen monomerinin ana zincir üzerindeki dağılımıdır. Eğer zincir üzerindeki etilenler blok yapılar halinde ise, elastomerin düşük sıcaklık kauçumsuğu özellikleri olumsuz etkilenir [11].

EPDM'nin etilen ve propilenden oluşan tamamen doymuş polimer zincirine doymamışlık katan dien monomeridir. Endüstriyel uygulamalarda en fazla tercih edilen 3 tanedir. Bunlar, etiliden norbornen (ENB), disiklopentadien (DCPD) ve 1,4 heksadiendir (HD) (Şekil 2.7).



**Şekil 2. 7.** Endüstriyel olarak kullanılan dien monomerleri [10]

Dien monomerinin çeşidi ve zincir üzerindeki dağılımı EPDM ile üretilecek son ürün özelliklerini etkileyen bir diğer parametredir. Zincir üzerindeki oranı ağırlıkça %0,5 ve %15 arasında değişebilir. Dien içeriği arttıkça polimerin kürlenme oranı artar. Endüstride genel olarak dien içeriği;

- %0,5 ve %4 arasında olanlar düşük dien sınıfı (düşük pişme hızı)
- % 5ve %7 arasında olanlar orta dien sınıfı (hızlı pişme)
- %8 ve %15 arasında olanlar yüksek dien sınıfı (ultra hızlı pişme) olarak isimlendirilir.

### 2.2.2. EPDM Üretim Süreçleri

EPDM üretim şekilleri ve katalizör teknolojileri üreticiden üreticiye farklılık gösterir ve bu süreçler patentler ile korunmuştur. Temel olarak çözelti (solution polymerization), süspansiyon (slurry polymerization) ve gaz fazlı (gas-phase polymerization) polimerizasyon teknikleri ile üretilirler. EPDM üretiminde genel olarak Ziegler-Natta katalizör sistemi kullanılmasına ek olarak son yıllarda metallocen tipi katalizör sistemi de kullanılmaktadır.

### ➤ EPDM Monomer Üretimi

EPDM polimerlerinin sentezi için birincil monomerler etilen ve propilendir. Bu monomerler petrokimya endüstrisinde hidrokarbonların buhar varlığında kırılması ile elde edilir. Etilen ve propilen oda koşullarında gaz halindedir. Polimerizasyondan önce bu monomerler düşük sıcaklıklarda (cryogenic temperature) ve basınç yardımıyla sıvı hale getirilir. Dien monomerleri de hidrokarbonların yan ürünlerini çeşitli süreçlerden geçirilmesi ile elde edilir. Örnek vermek gerekirse, ENB siklopetadien ve bütadienin 'Diels-Alder' reaksiyonu sonucu iki stepte elde edilir. Bu reaksiyonun, ürünü vinilnorbornen (5-vinyl-2-norbornene- VNB), katalitik izomerasyon sonucunda yeniden düzenlenerek ENB dienine dönüşür. DCP bir petrokimya ürünüdür. HD ise etilen ve bütadienin dimerizasyonu sonucu elde edilir [12-14].

### ➤ EPDM Üretim Süreçlerinde Kullanılan Katalizör Sistemleri

Ziegler-Natta katalizör sistemi EPDM üretiminde kullanılan en yaygın sistemdir. Bu sistem elektron eksik bir metal ve boş bir orbital sayesinde polimerizasyon esnasında monomerin uygun oryantasyonda metal-karbon bağı yapmasına olanak sağlar [15],[16]. Sistem iki ana bileşenden oluşan bir yapıdır. Bunlar;

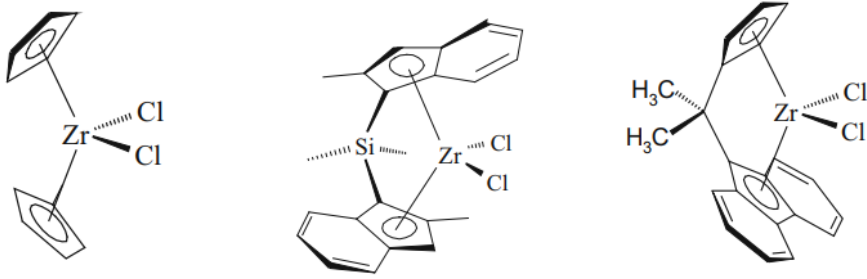
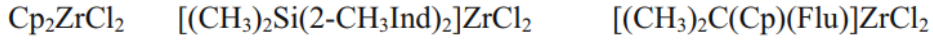
- Geçiş metali halojenürü olan  $TiCl_4$ ,  $VCl_4$ ,  $VOCl_3$  gibi bir katalizör
- Metal alkil bileşeni olan  $(C_2H_5)AlCl_2$ ,  $(C_2H_5)AlCl_2$  ya da bunların karışımı  $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$  bir ko-katalizördür.

Alüminyum alkilin efektif bir ko-katalist olması için en azından bir halojene ihtiyacı vardır. Vanadyum-alüminyum alkil halojenür kombinasyonları polar olmayan hidrokarbona çözünür kompleksler üretir. Dietil klorür birden fazla aktif tür üretirken etil alüminyum seskiklorür tek tür üretme eğilimindedir [17].

Ziegler-Natta katalizör sistemi suya ve diğer polar malzemelere karşı yüksek derecede hassastır. Çünkü bu polar yapılar katalizör sistemini Lewis asitlerine dönüştürürler [11].

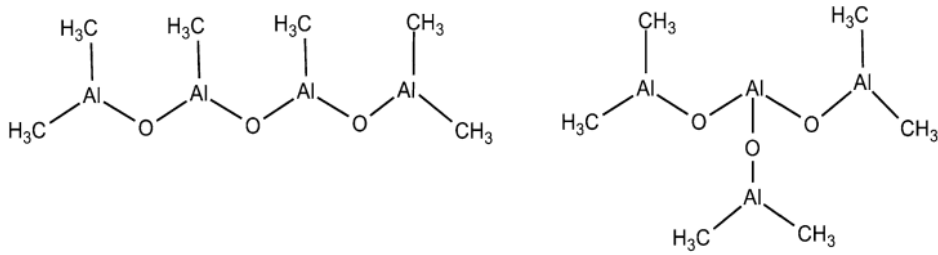
Ziegler-Natta katalizör sistemine ek olarak son zamanlarda ticari kullanımı olan yeni bir katalizör sistemi geliştirilmiştir. Homojen olan metalosen katalizörleri (metallocene catalysts) olefin polimerizasyonu için heterojen durumdaki Ziegler-Natta katalizörüne kıyasla polimer bileşiminin yapısını, yönlenmesini gibi polimerin son özelliklerini tayin eden parametreleri yüksek hassasiyetle kontrol etmeye olanak sağladığı bildirilmiştir [18].

Metalosen katalizörü ligand dönüşünü engelleyen ve tek bir geometri olmasını sağlayan, bir köprü sistemi ile halka yapılar arasına sıkışmış geçiş metali içerir. Metalosen sisteminin genel formülü  $Cp_2MX_2$  şeklindedir. Burada 'M' Zr, Ti gibi dördüncü grup elementlerinden biridir. 'X' ise genel olarak Cl olan halojenlerden biridir. Şekil 2.8'de örnek metalosen yapıları verilmiştir.



Şekil 2. 8. Metalosen yapı örnekleri [18]

Katalizör etkinliğini arttırmak için Ziegler-Natta'da olduğu gibi bir ko-katalizör kullanılır. Metilalüminoksan (MAO) bu ko-katalizlerden biridir. Yapısı şekil 2.9'da görülebilir.



Şekil 2. 9. Metilalüminoksan (MAO) birim yapıları [18]

### ➤ EPDM Üretim Teknikleri

EPDM daha önce bahsedildiği üzere üç farklı polimerizasyon yöntemi ile üretilir. Bunlar; çözelti polimerizasyonu (solution polymerization), suspansiyon (slurry polymerization) ve gaz fazı polimerizasyonudur (gas phase polymerization).

Çözelti polimerizasyonu en yaygın kullanılan polimerizasyon türüdür. Polimerizasyon bir hidrokarbon çözücü içinde gerçekleştirilir. Polimerizasyonun gerçekleştiği çözelti kapları sürekli ve orantılı olarak katalizör, ko-katalizör, kuru çözücü, monomerler ile beslenir. Bu süreçte açığa çıkan yüksek ısı, soğutma sistemleri ile uzaklaştırılır. Polimerin ortalama molekül ağırlığını ayarlamak için hidrojen en yaygın kullanılan zincir transfer ajanlarından biridir. Elastomer belirli bir konsantrasyona ulaştığında katalizör su ile karıştırılarak aktifliği sonlandırılır. Polimerizasyona katılmayan monomerler ve çözelti, basıncı düşürerek ortamdan uzaklaştırılır ve polimerizasyon sürecinde tekrar kullanılabilir. Katalizör kalıntıları tuzlar yardımıyla uzaklaştırılır. Polimerin içinde kalan fazla katalizör ve ko-katalizör kalıntıları polimerin rengini oksidasyona ve ısıya karşı kararlılığını etkiler.

Süspansiyon polimerizasyonunda çözücü olmayan bir seyreltici (diluent) kullanılır. Genel olarak sıvı propilen monomeri bu amaçla tercih edilir. Etilen ve katalizör sistemi sıvı propilen dolu tanka pompalanır. Burada monomerler seyreltici içinde çözünür ancak oluşan polimer çözünmez. Seyrelticinin katalizöre karşı kararlı olması beklenir. Propilen katalizöre karşı tamamen kararlı değildir ancak dönüşüm seviyesi solvent olmayan bir madde olarak kullanımına izin verecek kadar düşüktür.

Süreçte polimer hızlıca sıvı propilen içinde oluşmaya başlar. Çökelti halinde sıvı propilen içinde oluşan polimerin vizkozitesi düşüktür. Bu sebeple bu sürecin sıcaklığı kontrol etmek için avantaj sağladığı söylenebilir. Buna ek olarak bu süreçte, ani bir vizkosite artışı olmadığından oldukça yüksek ortalama molekül ağırlığına sahip EPDM elastomeri elde edilir. Çözelti polimerizasyonu ile kıyaslandığında daha az katalizör kullanılır çünkü polimerizasyon monomerin oldukça bol olduğu sıvı propilenin içinde gerçekleşir. Diğer yandan süspansiyon polimerizasyonunda kullanılan nispeten az miktar katalizörün EPDM içinde çökmesi zincirler arası dallanma reaksiyonuna (intermolecular branching) ve erken çapraz bağlanma reaksiyonlarına (premature cross-link reactions) sebebiyet verebilir [19], [20].

Gaz fazlı polimerizasyon teknolojisi, son zamanlarda etilen-propilen kauçukların üretimi için geliştirilmiştir. Reaktör gaz halindeki monomerler ve azot ile beslenir. Reaktördeki katı polimer periyodik olarak alınır. Reaksiyon ısısı, dolaşımdaki gaz kullanılarak uzaklaştırılır. Bu durumun aynı zamanda polimer yatağını akışkanlaştırmaya da hizmet eder. Çözücü kullanılmaması, çözücü uzaklaştırma, yıkama, kurutma gibi fazladan işlemlerin olmamasına olanak sağlar. Sonuç olarak verimliliği yüksek şekilde yüksek

molekül ağırlıklı kauçuk elde edilebilir. Bunlara ek olarak, ayırma yardımcısı (partitioning aid) olarak kullanılan önemli miktarda karbon siyahının sürekli enjeksiyonu, polimer granüllerinin birbirlerine ve reaktör duvarına yapışmasını engeller çünkü hızlı bir karıştırma sağlamak için polimer granül formunda üretilir [21].

Gelişen katalizör teknolojisi sayesinde yüksek molekül ağırlıklı EPDM polimerinin zincirlerine kontrollü olarak dallanmalar (controlling long chain branching) eklenerek özellikle ekstrüzyon uygulamaları için daha işlenebilir olması sağlanmıştır. Bu EPDM yüksek miktarda dolgu yüklemesi yapılabilmesine olanak tanımıştır [22]. Ayrıca bu sınıf EPDM elastomerlerin polimer zincirine bağlanan dallanmalarının kolayca kontrol edilebileceği tekniklerin olduğu bildirilmiştir [19].

Ayrıca yüksek molekül ağırlıklı EPDM metolsen sınıfı katalizör sistemini gaz fazlı polimerizasyon tekniği ile kullanılarak da geliştirildiği bildirilmiştir. Söz konusu çalışmada geleneksel çözelti polimerizasyonundan farklı olarak daha az katalizör kullanılmıştır. Bununla beraber granül formda elde edilen EPDM elastomerinin hızlı karıştırıldığı ve dolgu dağılımının da başarılı olduğu bildirilmiştir [23].

### **2.3. Kauçuk Bileşeni Girdileri**

Doğal ve sentetik kauçuklar çok nadir saf hallerinde kullanılır çünkü mekanik ve dinamik özellikler açısından oldukça zayıftırlar. Bu sebeple polimer matrisine ek olarak çeşitli katkıları konulur ve bu özellikler geliştirilir. Bu sürece hamur hazırlanması (rubber compounding) ismi verilir. Hamur bileşimi hazırlanması, uygun katkıların seçilmesi, bu katkıların miktarlarının belirlenmesi ve bunların sonucunda uygulama alanına özel olarak formülasyonun (reçetenin) geliştirilmesini kapsar. Bu katkıları kendi aralarında ve elastomerin zincirleri üzerindeki fonksiyonel grupları ile kimyasal reaksiyona ve fiziksel etkileşime girerler. Bu sayede elastomerler akışkan hallerinden kurtulup elastik özellik kazanırlar. Temel girdiler aşağıda belirtilmiştir.2.3.1. Çapraz Bağlanma Sistemi Bileşenleri

Vulkanizasyon sistemi bileşenleri temel olarak çapraz bağlayıcı ajan, hızlandırıcı, aktifleştirici ve geciktirici olarak sınıflandırılabilir.

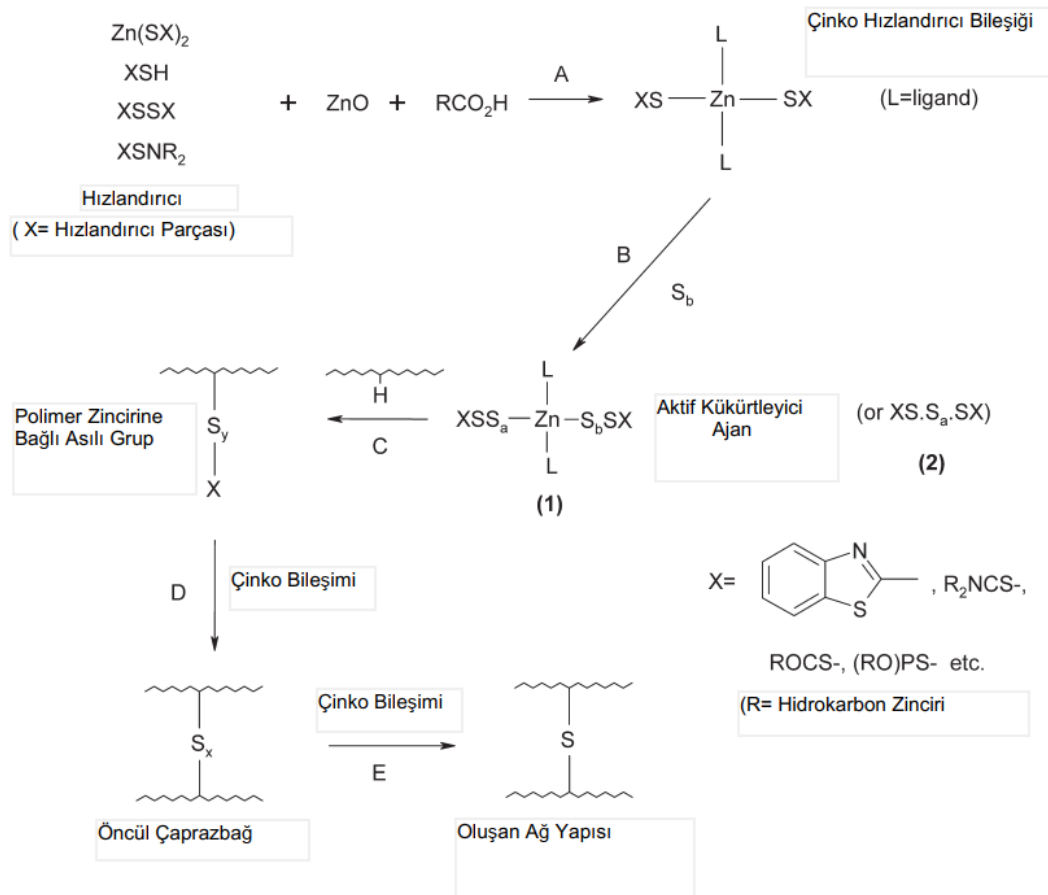
#### **2.3.1.1. Kükürt İle Elastomerlerin Çapraz Bağlanması**

Elastomerler, yapılarında çift bağları ya da aktif parçaları içeren makro moleküllerdir. Çift bağları ve aktif parçaları, kükürt, peroksit, reçine gibi çapraz bağlayıcı ajanları ve sıcaklık



sayesinde polimer zincirleri arasında kovalent bağlar oluşturarak, polimerde üç boyutlu elastik bir ağ yapısı oluştururlar [24],[25]. Bu süreç ise vulkanizasyon veya kürlenme olarak isimlendirilir. Bu süreçten sonra elastomerler daha önce değinildiği üzere yumuşak plastik yapıdan daha sert elastik bir yapıya dönüşür. Değişen mekanik özellikler yapıda oluşan çapraz bağların yoğunluğu ve çapraz bağların uzunluğu ile ilgilidir [26].

Kükürt ile çapraz bağlama en eski fakat hala en fazla kullanılan vulkanizasyon çeşididir. 1839 yılında Charles Goodyear tarafından keşfedilmiştir. Kükürt vulkanizasyonu 150 yıl önce bulunmasına rağmen mekanizması halen tam anlaşılabilmiş değildir. Reaksiyon radikalik, iyonik ya da her iki mekanizma üzerinden yürüyebilir. Şekil 2.10'da önerilen bir mekanizma verilmiştir [27].



Şekil 2. 10. ZnO, aktifleştirici ve hızlandırıcı varlığında önerilen kükürt vulkanizasyon mekanizması [27]

Burada öncelik ZnO ile yağ asiti bir yapı oluşturup kükürt halkasını aktifleştirip bir kükürt ajanı oluşturduğu düşünülmüştür. Bu yapı polimer zincirine saldırıp aktif merkez oluşturduğu ve çinko oksit kompleksi yardımıyla çapraz bağlanmanın olduğu sonucuna varılmıştır.

Genelde kükürt ile vulkanizasyonda çapraz bağ tipi  $R-S_x-R$  şekilde olur.  $X$  çapraz bağdaki kükürt atomu sayısını belirtir. Kükürt sayısına bağlı olarak vulkanizasyon konvansiyonel (CV), etkin (EV) ve yarı etkin sistem olarak (SEV) üç gruba ayrılır. Temel olarak üç farklı kükürt çapraz bağı vardır. Bunlar C-S-C (monosülfidik), C-S<sub>2</sub>-C (disülfidik) ve C-S<sub>x</sub>-C (polisülfidik) çapraz bağlardır. Yapının çapraz bağlanmasını; hızlandırıcı ve çapraz bağlayıcı çeşidi, yoğunluğu, pişme süresi, sıcaklığı ve vulkanizasyon tekniğinin etkilediği birçok kaynaktan belirtilmiştir [28]. Vulkanizasyon tekniği konvansiyonel, yarı etkin ve etkin olmak üzere üç çeşittir. Konvansiyonel tekniğinde hızlandırıcı oranı kükürt oranına göre düşüktür. Bunun sonucunda yapıda polisülfidik çapraz bağ ve halkalı yapılar gözlemlendiği belirtilmiştir. Etkin vulkanizasyon tekniğinde sülfür oranı hızlandırıcı oranına göre düşüktür. Yarı etkin sistemde ise kükürt ve hızlandırıcı oranı, konvansiyonel ve etkin sistemlerin oranları arasında bir değerdedir (Tablo 2.1).

**Tablo 2. 1.** Vulkanizasyon çeşitleri

Çeşit	Kükürt	Hızlandırıcı	Hızlandırıcı/Kükürt
Konvansiyonel	2.0–3.5	1.2–0.4	0.1–0.6
Yarı Etkin	1.0–1.7	2.5–1.2	2.5–1.2
Etkin	0–0.8	5.0–2.0	>2.5

Bu tekniklere bağlı olarak kauçuk sisteminde daha evvel bahsedildiği üzere oluşan çapraz bağ tipi değişir. Farklı uzunluktaki çapraz bağlar farklı bağ enerjilerine sahiptir (Tablo 2.2). Bu durum sistemde oluşan çapraz bağların kuvvetini belirler. Mono ve di sülfidik bağların artması kauçuğun mekanik özelliklerini geliştirir [26]. Aşağıdaki tabloda bağların enerji değerleri verilmiştir. Sistemde oluşacak bağların kopma enerjisi arttıkça kauçuk bileşiminin ısı, ışık gibi dış etkenlere karşı kararlılığı artar.

**Tablo 2. 2.** Bağların kopma enerjileri [26]

Bağ Tipi	Bağ Kopma Enerjisi (kcal/mol)
C-C	84
C-S-C	68
C-S-S-C	64
C-S <sub>x</sub> -C	<64

Çapraz bağlayıcı olarak sadece kükürt kullanılırsa kükürtün miktar olarak çok fazla kullanılması gerekir. Ayrıca vulkanizasyon reaksiyonu oldukça yavaş ilerler. Ortaya çıkan son ürünün özellikleri zayıf olur. Yapı polisülfidik formda çapraz bağ içerir. Bu da yaşlanmaya karşı olan direncin oldukça düşük olmasına sebep olur. Yapıda kükürtten kaynaklı kabarcıklar oluşur [26].

Kükürt verici sistemler kullanılarak da vulkanizasyon reaksiyonu gerçekleştirilebilir. Bu sistemler ortama vulkanizasyon sıcaklığında kükürt bırakır. Bu sistemler iki gruba ayrılır:

- Hızlandırıcı görevi de gören kükürt vericiler (örnek, TMTD)
- Sisteme sadece kükürt sağlayan kükürt vericiler (örnek, DTDM)

Genel olarak kükürt verici sistemleri, sistemde mono ve di sülfidik bağlardan oluşan çapraz bağlar oluşturmak istendiğinde kullanılır. Bunun sonucunda sistemde termal ve oksijene bağlı yaşlanmaya karşı daha dirençli son ürün elde edilir.

Endüstriyel uygulamalarda kauçuk vulkanizasyonunda kükürt yalnız kullanılmaz. Aktivatörler ve kükürt- hızlandırıcı kombinasyonu ile çapraz bağlanma gerçekleştirilir. Aktifleştiriciler (activators) ve hızlandırıcılar (accelerators) kükürt vulkanizasyonunda kürlenme kinetik parametrelerini, optimum çapraz bağlanma için gerekli kükürt miktarını ve proses güvenliğini etkiler. Bu kimyasalların yokluğunda ise kükürt ile polimer zincirinde bulunan aktif uçlar çok yavaş reaksiyona girer ve zincirler arası bağ oluşturmak yerine aynı zincir üzerinde bağ oluşma eğilimi artar. Bunun sonucunda zincirde halkalı yapılar oluşur [27].

### **2.3.1.2. Aktifleştiriciler**

Aktifleştiriciler (activators) kükürt vulkanizasyonunda kükürtü aktive ederek kürlenmeye etki eder. Kurşun, magnezyum çinko gibi metal oksitler ile beraber yağ asitleri aktifleştirici olarak kullanılabilir.

Kurşun mono oksit özellikle suya dayanıklı hamur formülasyonu geliştirmek için kullanılır. Hızlandırıcı aktiflemenin yanı sıra sistemde asit alıcı görevi de görür. Yüksek yoğunluğa sahip hamur bileşenleri hazırlamayı sağlamanın yanı sıra, bileşimin geçirgenliğini azaltır ve radrasyona karşı direncini artırır.

Magnezyum oksit halojenli bütül kauçuklarda kür düzenleyici (cure modifier) olarak kullanılır. Hafif magnezyum oksitler halojen içeren kauçuklarda asit alıcısı olarak görev yapar. Hafif magnezyum oksitlere göre daha büyük parçacık boyutuna sahip ağır magnezyum oksitler ise asit alıcısı olarak daha az aktiftir. Ancak ısıya dayanıklı conta hamur formülasyonlarında tercih edilir.

Kükürt-hızlandırıcı vulkanizasyon sisteminde en yaygın kullanılan aktivatörler çinko oksit ve stearik asittir. Bu ikilinin vulkanizasyonu hızlandırma mekanizması karmaşıklığı nedeniyle tam olarak aydınlatılamamıştır. Ancak çinko oksitin stearik asit ile reaksiyona girip çinko stearat oluşturup hızlandırıcılar için bir organik çözücü görevi gördüğü tahmin edilmiştir. Bu yapı hızlandırıcıları aktive edip, hızlandırıcıların çapraz bağlanma reaksiyonuna katılımını hızlandırdığı öngörülmüştür. Başka bir ifadeyle stearik asit gibi yağ asitleri çinkoyu hızlandırıcılar ile kompleks oluşturması için serbest çinko iyonlarına dönüştürür.

Çinko oksit direkt (American Process) ve dolaylı (French Process) olarak iki farklı şekilde üretilebilir. Direkt metotta çinko içeren cevher kalsine edilir. Sonrasında hava varlığında yakılır. Dolaylı metotta ise saflaştırılmış çinko süblime edilir hava varlığında yakılarak çinko oksit elde edilir. Dolaylı yoldan elde edilen çinko oksitin saflığı daha yüksektir [29], [30].

### **2.3.1.3. Hızlandırıcılar**

Hızlandırıcılar, kauçukların vulkanizasyon hızını artıran ve belirlenen sıcaklıkta reaksiyonun yüksek verimde ilerlemesini sağlayan kimyasallardır. Ayrıca vulkanizasyon reaksiyonunda kükürte olan gereksinimi azaltarak, yaşlanmaya bağlı mekanik özellik zayıflamasını azaltır.

İdeal bir hızlandırıcının sahip olması gereken özellikler aşağıdaki gibidir:

- hızlı kürleştirme
- yüksek çapraz bağ verimliliği
- kauçuk ve diğer girdiler ile uyumlu olma
- kauçuk içinde iyi dağılma
- proses güvenliği sağlama,
- geniş sıcaklık aralığında verimlilik sağlama

Kauçuk sistemlerinde kullanılan ideal bir hızlandırıcı sistemi, güvenli pişme aralığı (scorch safety) ve hızlı vulkanizasyon sağlamanın yanı sıra vulkanizasyon eğrisinde reversiyona neden olmaması beklenir. Vulkanizasyon reaksiyonunda hızlandırıcı kullanmanın avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir [31], [32]:

- Vulkanizasyon saatler yerine dakikalar içinde sonlandırılabilir.
- Fazla veya az vulkanizasyonun önüne geçilebilir.
- Kuvvet, yırtılma, aşınma gibi fiziksel özellikler geliştirilebilir.
- Vulkanizasyon reaksiyonu üzerindeki kontrol artar, böylelikle farklı partilerde hazırlanmış sistemlerin vulkanizasyon özellikleri ve son ürün özellikleri belirlenebilir.
- Yaşlanmaya karşı daha dirençli ürünler elde edilebilir.

Hızlandırıcılar kimyasal yapılarına ve vulkanizasyon hızlarına göre yedi gruba ayrılabilirler [30]. Tablo 2.3 de bu sınıflar verilmiştir.

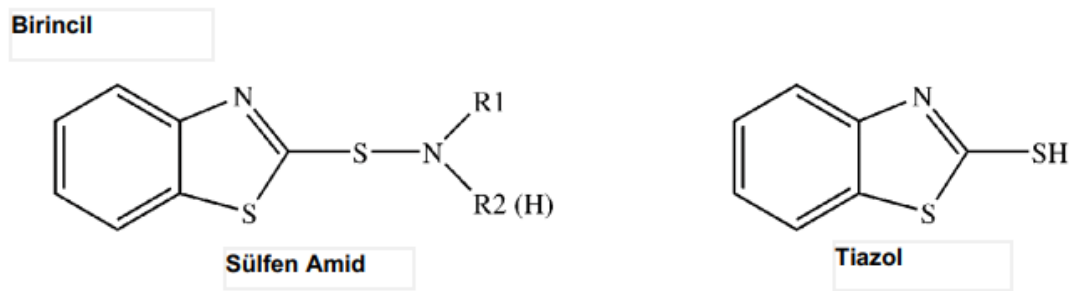
**Tablo 2. 3.** Hızlandırıcı türleri [30]

Sınıf	Kısaltma	Vulkanizasyon Özelliği
Aldehit-Aminler	BA, HMT	Yavaş
Guanidinler	DPG, DOTG	Orta
Tiyazoller	MBT, MBTS, ZMBT	Orta
Sülfen Amidler	CBS, TBBS, MBS,	Hızlı
Ditiofosfatlar	ZDBP, ETPT	Hızlı
Tiuramlar	TMTM, TMTD, DPTT	Çok Hızlı
Ditiokarbamatlar	ZDMC, ZDEC, ZDBC	Çok Hızlı

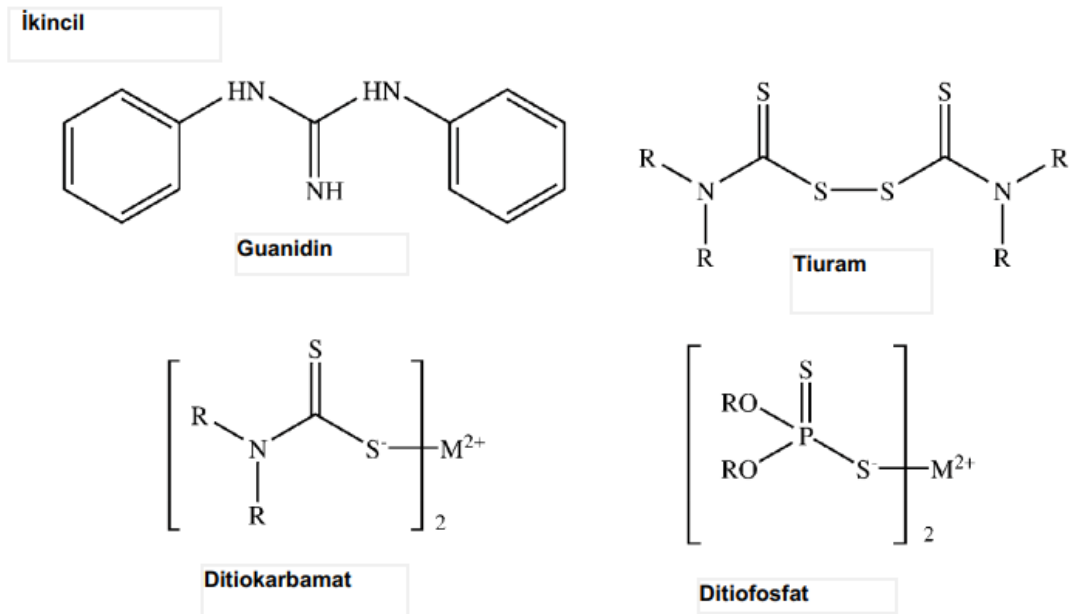
Bununla beraber hızlandırıcılar birincil ve ikincil olmak üzere de sınıflandırılabilirler. Birincil hızlandırıcılar tek başlarına belirlenen zamanda tatmin edici vulkanizasyon

sağlayacak yeterli aktiviteye sahiptirler. Tiyazol ve sülfenamidler birincil hızlandırıcılardır. Bu hızlandırıcıları kullanarak proses güvenliği sağlanabilir ve optimum çapraz bağ yoğunluğu elde edilebilir (Şekil 2.11).

Guanidinler, tiuramlar ve ditiokarbamatlar ikincil hızlandırıcılardır (Şekil 2.12). Bu hızlandırıcılar birincil hızlandırıcıları aktive ederler ve etkinliklerini arttırırlar. Vulkanizasyon hızını önemli ölçüde artıran bu hızlandırıcılar, güvenli pişme aralığını (scorch safety) azaltırlar [33].



Şekil 2. 11. Birincil hızlandırıcı kimyasal yapıları [30]



Şekil 2. 12. İkincil hızlandırıcı kimyasal yapıları [30]

#### **2.3.1.4. Geciktiriciler**

Geciktiricilerin fonksiyonu, vulkanizasyonu geciktirmektir. Diğer bir ifadeyle hızlandırıcıların tam tersi bir fonksiyona sahiptirler. Proses güvenliğini arttırmak için kullanılırlar. Etkili bir vulkanizasyon inhibitörü güvenli pişme aralığını arttırırken, vulkanizasyon oranına ters bir etki yapmamalıdır. Benzoik asit ve salisilik asit geciktiricilere örnek olarak verilebilir. Bunlarla beraber en fazla kullanılan geciktirici N-(sikloheksiltio) ftalimidtir (N-(cyclohexylthio) phthalimide (CTP)). Genel olarak ‘pre-vulcanization inhibitor’ PVI olarak isimlendirilir. Bu geciktirici birçok polimer, hızlandırıcı ve diğer hamur girdileri ile beraber kullanılabilir. Vulkanizasyon özelliklerini etkilemezler, lekelenmeye veya poroziteye sebep olmazlar. Özellikle sülfenamid tipi hızlandırıcılar ile etkili çalışırlar. Yüksek sıcaklıklarda çalışma kolaylığı sağlar ve verimliliği arttırır. Ancak sadece tiuram içeren hamurlarda, reçine ve metal oksit vulkanizasyonunda pek etkili değildir [26].

#### **2.3.2. Dolgular**

Dolgu maddeleri kauçuk ve plastiklerde güçlendirme, optik-termal özellikleri ayarlama, polimer süreçleri için işlenebilir hamur oluşturma, maliyet düşürme gibi çok çeşitli amaçlar için kullanılırlar. Aslında, takviye edici dolgu maddeleri, bir elastomere eklendiğinde, çok yüksek mukavemetli bir kompozit ürün elde edilebilir. Dolgular basitçe siyah dolgular (black fillers) ve siyah olmayan dolgular (non-black fillers) olarak ikiye ayrılabilir.

##### **2.3.2.1. Karbon Siyahları**

Karbon siyahı kauçuk endüstrisinde hem eski hem de en yaygın kullanılan aktif dolgu maddesidir. Karbon siyahı bir kauçuk formülasyonunda polimer matrisi kadar nihai ürünün son özellikleri üzerinde etkisi olduğu söylenebilir. Bu sebeple karbon siyahının özellikleri, polimer matrisindeki karmaşık güçlendirici etkisini anlamak açısından önemlidir [34].

Karbon siyahı %95 oranında saf karbon içeren az miktarlarda yapısında oksijen, hidrojen ve azot barındıran, oldukça kontrollü süreçler sonucunda çok çeşitli parçacık boyutlarında elde edilen katı karbonun ticarileşmiş halidir. Yüzeyinde fenol, karboksil, laktol, kinon, keton, piron ve lakton gibi fonksiyonel gruplar bulundurulabilir. Elde edildiği hammadde ile ilişkili olarak az miktarda kükürt de karbon siyahının yüzeyinde bulunabilir [29].

Karbon siyahları üretim süreçleri termal oksidatif (thermal-oxidative) ve termal ayrışma (thermal decomposition) olarak ikiye ayrılır.

Termal oksidatif üretimi fırın siyahı (Furnace Black Process), Degussa Gaz Siyahı (Degussa Gas Black Process) ve Lamba Siyahı (Lamp Black Process) olarak üçe ayrılır.

Fırın Siyahı Süreci, yüksek miktarlarda karbon siyahı üretimi için son zamanlarda geliştirilen ve en yaygın kullanılan üretim metodudur. Temel olarak, hammadde olarak sıvı ve gaz formunda hidrokarbon ve ısı kaynağı kullanılır. Doğal gaz mevcut olduğunda, sıvı besleme stoğu, doğal gazın ve önceden ısıtılmış havanın yanması ile üretilen bir ısı kaynağına püskürtülür. Karbon siyahı oluştuktan sonra proses karışımı su enjekte edilerek söndürülür. Bu işlem istenmeyen ikincil reaksiyon oluşumunu engeller. Karbon karası yüklü gaz daha sonra daha fazla soğutma için bir ısı eşanjöründen geçer ve aynı zamanda gerekli proses havasını ısıtır. Bir torba filtre sistemi, karbon siyahı partiküllerini gaz akımından ayırır. Reaksiyon tarafından üretilen gazlar yanıcıdır ve çoğu durumda, bu ısı karbon siyahını kurutmak için kullanılır veya bir kazanda yakılarak yeni bir besleme için akım oluşturulur. Filtre tarafından toplanan karbon siyahı çok düşük bir kütle yoğunluğuna sahiptir ve uygulamaya bağlı olarak, serviste taşımayı kolaylaştırmak için genellikle peletlenir veya daha da yoğun hale getirilebilir [32].

1930'ların ortalarında Degussa tarafından geliştirilen Gaz Siyahı yöntemi, hammadde olarak doğal gaza dayalı olarak ABD'de geliştirilen Kanal Siyahı prosesi ile yakından ilişkilidir. Ancak Degussa Gaz Siyahı yönteminde, Avrupa'da doğal gaz azlığı sebebiyle hammadde olarak kömür katranı distilasyon ürünleri hammadde olarak kullanılmıştır. Gaz Siyahı prosesinde, hammadde olarak doğal gaz yerine petrol kullanılır. Yağ bir buharlaştırıcıda ısıtılır ve ortaya çıkan buharlar, hidrojen açısından zengin gaz tarafından çok sayıda yakıcı ile donatılmış bir gaz tüpüne taşınır. Alevler su soğutmalı bir gövdenin yüzeyine çarptırılır. Bunun sonucunda karbon siyahının bir kısmı silindir üzerinde birikir bir kısmı da filtre sistemine girer. İleri süreçleri fırın siyahı sürecine benzerdir [35].

Lamba Siyahı süreci en eski ticari karbon siyahı üretim yöntemidir. 1830 yılında Hancock tarafından patentlenmiştir. Bu işlemde, yüksek oranda aromatik yağlar, nispeten büyük parçacık çapına sahip karbon siyahı elde etmek için dökme demir açık tavalarda yakılır. Tava ve tavan arasındaki hava boşluğu ve ayrıca sistemde bulunan vakum, hava beslemesini düzenlemeye yardımcı olur ve üreticinin karbon siyahının nihai özelliklerini ince ayar yapmasına olanak tanır [32].



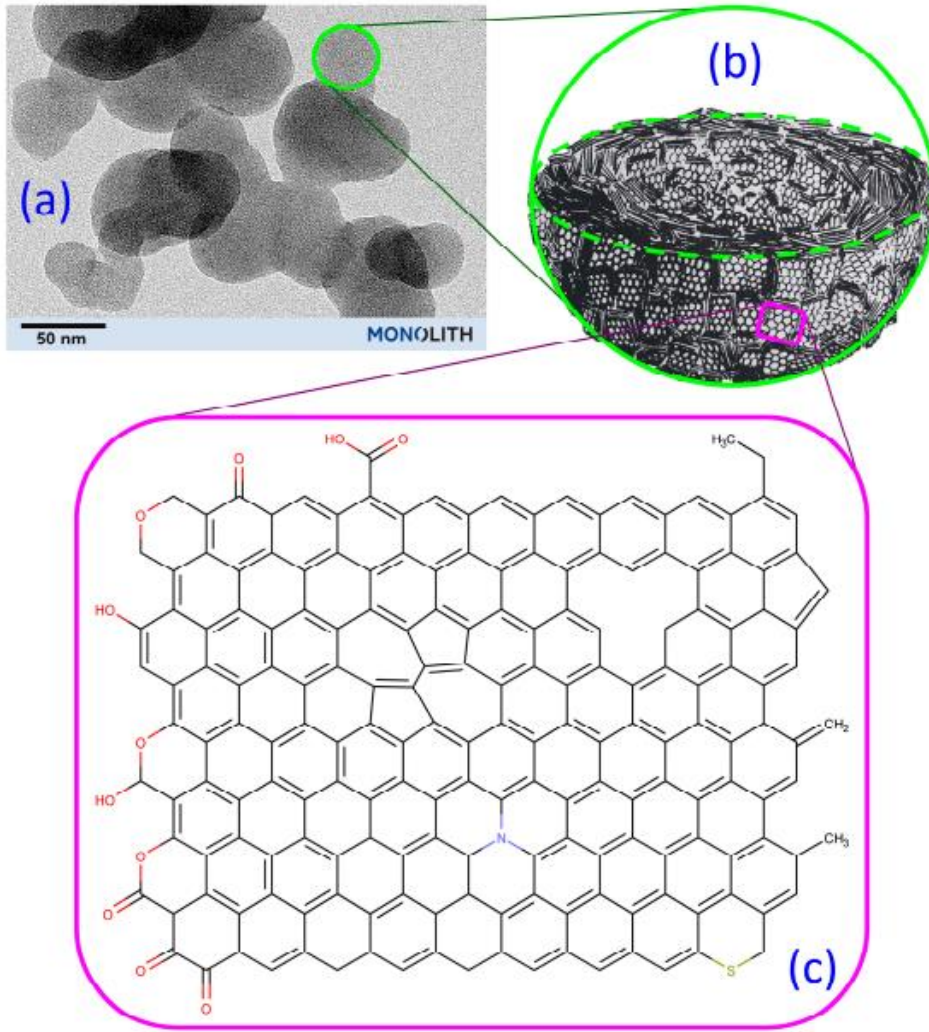
Kanal Siyahı, tam yanma için yetersiz bir hava kaynağı ile doğal gazın yakılması ve ardından alevle temas eden soğuk bir metal yüzey üzerinde karbon siyahının toplanmasıyla üretilir. Ancak 1950'lerden bu yana, Kanal Siyahı yöntemi kauçuk endüstrisinde giderek azalmaktadır. Ayrıca hammaddenin sınırlı verimi (%3-6) ve çok ince karbon siyahı parçacıklarının emisyonunun yarattığı çevresel tehlike de söz konusudur [32],[33].

Isıl ayrışma süreçleri Isıl Siyahı (Thermal Black), Asetilen Siyahı (Acetylene Black) olarak iki grupta incelenebilir.

Termal Siyah yöntemi, enerji üretimi ve ayrışma reaksiyonunun aynı anda olmadığı ayrımı ile termal-oksidatif süreçler grubuna dahil edilebilir. Ancak, karbon siyahı oluşumu oksijenin yokluğunda ve azalan sıcaklıkta meydana gelir ve termal-oksidatif işleme elde edilen karbon siyahına göre belirgin şekilde farklı olan karbon siyahı elde edilir.

Asetilen Siyahı yönteminde, sürecin temelini oluşturan karbon ve hidrojen yüksek sıcaklıklarda asetilenin ekzotermik ayrışması sonucu elde edilir. Reaktör sıcaklığının ekzotermik reaksiyondan dolayı çok yükselmesini engellemek için genellikle hidrokarbonlar asetilene eklenir. Bu yöntemle bazı Fırın Siyahlarına benzer parçacık boyutlu karbon siyahları üretilir ancak yapıları oldukça farklıdır [35].

Karbon siyahları bu üretim metotları ile parçacık boyutu/dağılımı, kümelenme (aggregate) boyutu/dağılımı, kümelenme biçimi (agglomeration) karbon siyahının üzerindeki gözenek (porosity) boyutu/dağılımı ve yüzey aktifliği açısından çok farklı özelliklerde olabilirler. Bahsedilen özellikler kauçuk son ürününün reolojik ve mekanik özelliklerini etkiler. Şekil 2.13'de temsili olarak bir karbon siyahı verilmiştir. Bu şeklin 'a' bölümünde karbon siyahının yapısını oluşturan kümelenmeler gösterilmiştir. Bölüm 'b' karbon siyahının katmanlı ve gözenekli yapısını göstermektedir. Bölüm 'c' ise karbon siyahı yüzeyini temsil etmektedir [36].



**Şekil 2. 13.** Bir karbon siyahının temsili görünüşü (N660) a) Karbon siyahının TEM görüntüsü b) Parçacığın şematik görüntüsü c) Grafen tabaksının yüzeyindeki olası fonksiyonel gruplar [36]

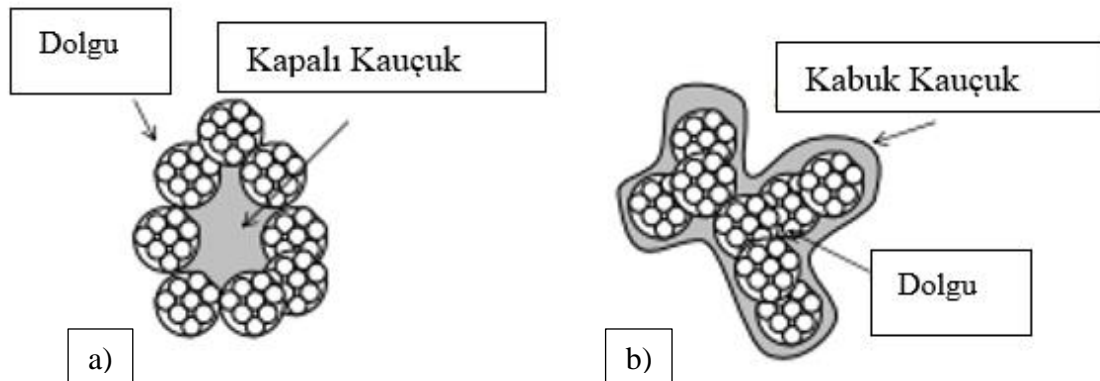
Karbon siyahlarının parçacık boyutu elektron mikroskobu ile ölçülür. Ancak iodine sayısı (iodine number), azot yüzey alanı (nitrogen surface area) gibi test yöntemleri karbon siyahının yüzey alanı için iyi göstergelerdir. Yağ emilimi sayısı (oil absorption number-OAN) karbon siyahının yapısı hakkında bilgi verir. Bazı karbon siyahlarını kümelenebilir (agglomerates) karıştırma esnasında kırılabilir. Bu durum hamur karışımında daha düşük yapılı bir karbon siyahının varlığına işaret eder. Bu durumun göstergesi ezildikten sonra yağ emilimi sayısıdır (Crushing Oil Absorption Number-COAN). Dibütil ftalat emilimi (DBA) karbon siyahının yapısı hakkında bilgi veren bir başka testtir. Bir karbon siyahını kauçuk formülasyonundaki etkilerini öngörebilmek için bu parametrelerin göz önünde bulundurulması gerekir. Çünkü bu parametreler karbon siyahının kauçuk hamurundaki dağılımı, hamurun akışı ve güçlendirici etkisi hakkında bilgi sağlar [37].

ASTM D-1765 standardına göre isimlendirilmiş en çok kullanılan karbon siyahı tipleri aşağıdaki tabloda verilmiştir (Tablo 2.4).

**Tablo 2. 4.** Karbon siyahı tipleri [38]

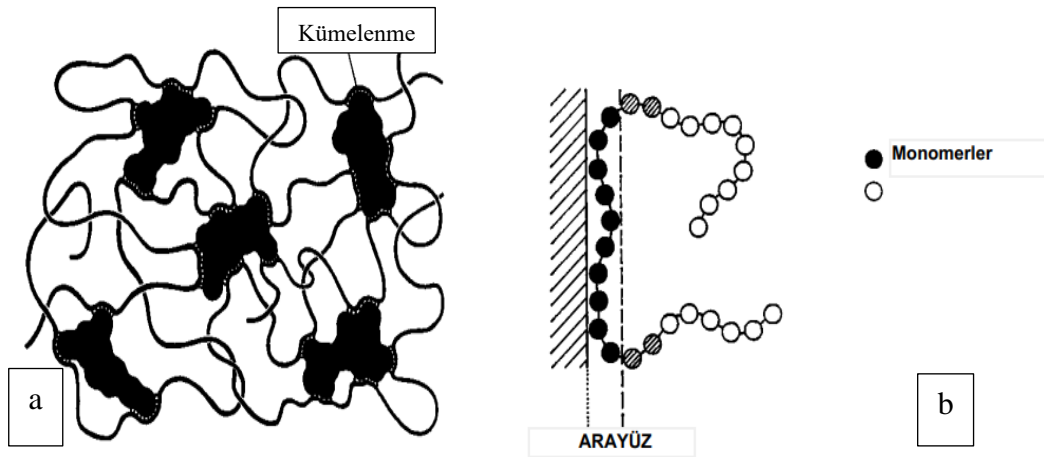
ASTM-D Tanımı	N 762	N 660	N550	N 475	N330	N 220	N 110
Parçaçık Boyutu (nm)	61-100	49-60	40-48	31-39	26-30	20-25	11-19

Karbon siyahı kullanılan ve kullanılmayan hamur karışımları arasındaki mekanik özellik farkı oldukça yüksektir. Karbon siyahının elastomerik karışımlardaki güçlendirici etkisi hala tam olarak aydınlatılabilmemiş değildir. Bu güçlendirici etki elastomer matrisinin moleküler ağırlığı ve moleküler ağırlığı dağılımı ile değiştiği bilinmektedir [39]. Bununla beraber kullanılan karbon siyahının tipi ve miktarı da güçlendirici etkisini arttırmaktadır. Ancak polimer matrisi ile karbon siyahının moleküler ölçekte nasıl bir etkileşimde olduğu halen tartışılan bir konudur [36]. Önerilen modellerden biri Kapalı Kauçuk, ‘Occuded Rubber’ modelidir [40],[41]. Bu modelde kauçuk kısmen dolguların yapısına bağlı olarak arasına sıkışmış haldedir. Dolgular tarafından tutulmuş kauçuk düşük gerinimlerde elastik davranışa katkıda bulunmaz; sonuç olarak, dolgu öbekleriyle çevrelenmiş kauçuk büyük bir parçaçık gibi davranır. Bir diğer model ise Kabuk Kauçuk, ‘Shell Rubber’ modelidir. Bu modelde polimer dolgu yüzeyinde kimyasal adsorpsiyon sonucunda bir kabuk şeklinde bulunur [42],[43]. Modellerin Şematik gösterimi Şekil 2.14’te gösterilmiştir.



**Şekil 2. 14.** Polimer matris ve karbon siyahı etkileşimi modelleri a) Kapalı kauçuk (occuded rubber) modeli b) Kabuk kauçuk (shell rubber) modeli [43]

Kauçuk matris ile karbon siyahı parçacıkları arasındaki ara yüz hakkında bilgi sağlayabilecek teknikler günümüzde yetersizdir. Ancak düşük çözünürlükte proton NMR kullanarak karbon siyahı ve elastomer arasındaki etkileşim hakkında model öneren çalışma mevcuttur [44],[45]. Bu çalışmaya göre, elastomer zincirlerinin dolgu yüzeyine fiziksel olarak adsorpsiyonu, dolgu yüzeyine bitişik kauçuk zincirlerinin önemli ölçüde immobilizasyonuna neden olur. Şekil 2.15'te gösterildiği üzere dolgu içeren kauçuklarda zincir hareketliliğinin oldukça farklı olduğu iki farklı mikro bölge bulunmaktadır. Şekilde dolgu yüzeyinde yani ara yüzde görünen monomerler (siyah renkte) düşük hareketli zincirleri temsil eder. Ara yüzün dışındaki monomerlerin zincir hareketliliği daha yüksektir.



**Şekil 2. 15.** a) Karbon siyahı dolgulu elastomer matrisinin ağ yapısının şematik gösterimi, elastomer-karbon siyahı adsorpsiyon bağlantıları '.....' işaretiyle gösterilmiştir b) EPDM zincirlerinin karbon siyahı yüzeyindeki durumunun simgesel gösterimi [45]

### 2.3.2.2. Diğer Dolgular

Karbon siyahı en yaygın olan güçlendirici dolgu olabilir ancak renginin siyah olması nedeniyle son ürünün renginin siyah olması kaçınılmazdır. Diğer yandan siyah olmayan dolgular (non-black fillers), ürünlerde herhangi bir rengin karıştırılabilmesi ve görülebilmesi imkanı sunar. Siyah olmayan dolgu maddeleri, kauçuk bileşiklerine birçok özellik kazandırmak için kullanılabilir. Bunlar;

- Yırtılma direncini arttırmak
- Yapışma kabiliyetini arttırmak
- Histerisiz düşürmek

- Sürtünme katsayısını azaltmak/arttırmak
- Kimyasal uyumluluğu arttırmak
- Kimyasal direnci yükseltmek
- Maliyet düşürmektir.

Kauçuk için siyah olmayan dolgular; kalsiyum karbonat, kaolin kili, çökeltilmiş silika, talk, barit, amorf silika vb. gibi dolgulardır. Bunlar arasında en fazla kullanılan kalsiyum karbonat, kaolin kili ve çökeltilmiş silikadır.

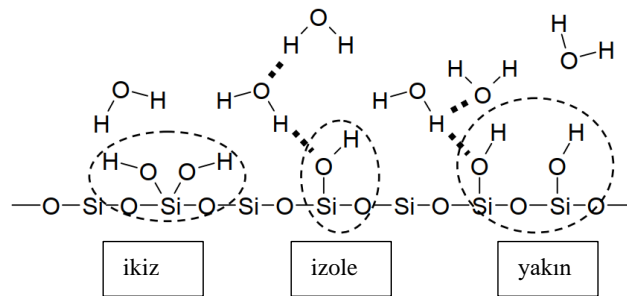
Kireçtaşı, mermer, tebeşir ve kalsit olarak da bilinen öğütülmüş kalsiyum karbonat (whiting), maliyeti azaltmak için kauçuk bileşenine eklenir ve kauçuk ürünlere sertlik ve opaklık kazandırır. Yapısı  $\text{CaCO}_3$  şeklinde olan dolgunun kimyasal bileşimi ve kristalin doğası, çıkarılan kireçtaşı yatağına bağlıdır. Parçacık boyutları kuru öğütülmüşler (dry-ground) için 2 ve 80  $\mu\text{m}$  arasında, ıslak öğütülmüşler (wet-ground) için ise 0,5 ile 11  $\mu\text{m}$  arasında değişir. Kalsiyum karbonatın kauçuk endüstrisi tarafından en önemli uygulaması, düşük nem içeriği ve doğal yalıtım özelliklerinden dolayı elektrik teli ve kablo yalıtımıdır. Ayrıca, ayakkabı gibi düşük maliyetli ve pürüzsüz yüzey görünümü istenen eşyaların üretiminde, ekstrüzyon ile üretilen hortumlarda ve otomotiv sızdırmazlık parçalarında kullanılır [46].

Kaolin kili (Kaolin clay), kaolinit veya çin kili olarak da adlandırılan kaolin kili, sulu alüminyum silikattir. Bileşimi  $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$  şeklindedir. Yapısında değişen silika ve alümina katmanlarına sahip plakalardan oluşur. İnce kil parçacıkları, granitin ayrışmasıyla oluşur. Kil yatakları birincil, ikincil ve üçüncül olarak sınıflandırılır. Ticari açıdan en fazla önem arz eden parçacıkların %80'nin 2  $\mu\text{m}$ 'den küçük olduğu üçüncül yataklardan elde edilen killerdir. Ancak kauçuk katkısı olarak kullanılması için çeşitli süreçlerden geçer. Kullanım amacına göre süreçleri aşağıdaki gibidir:

- Orta derecede güçlendirme etkisi ve kilin en ucuz formu bu halidir. Cevher ufalanır ve hava yardımıyla parçacıklar sınıflandırılır ( air-floated clay).
- Kilin renk özelliklerini iyileştirmek için suyla yıkanmış kil, safsızlıklarından ayrıştırılır ve ağartma, magnetik ayırma gibi işlemlerden geçer. Güçlendirme etkisini arttırmak için istenen parçacık boyutu ise santrifüjleme ve pH kontrolü ile sağlanır.

- Delamine kaolin (delaminated kaolin) güçlendirme etkisini arttırmak için kilin tabakalarının kimyasal ve/veya mekanik olarak ayrılmasıyla oluşturulur. Böylece kilin yüzey alanı arttırılır.
- Metakaolin, 600 °C'ye kadar ısıtma işlemiyle kısmen kalsine edilerek elde edilir.
- Kalsine kil, 1000°C'ye kadar ısıtılarak elde edilir. Oldukça beyaz bir forma sahip olan kilin yüzey alanı diğer killere kıyasla oldukça yüksektir [47].

Siyah olmayan dolgular arasında en fazla güçlendirme özelliği olan çökeltilmiş silikadır. Sulu çözeltilerinin çökeltmesiyle partikül formda silika elde edilir. Çözeltinin pH ve tuz içeriği ile çökelen silikatların parçaçık boyutu ve kümelenmesi değiştirilebilir. Bu kümeler birbirlerine Si-O-Si siloksilan ya da Si-O-H silanol bağları ile bağlıdır. Bu kümeler hidrojen bağı sayesinde yaklaşık çapı 100µm kadar olan öbekler oluşturabilirler. Silikanın yüzeyindeki silanol fonksiyonel grubu silikanın yüzey karakterini etkiler. Yüzeydeki silanol grubunun oranı hidrasyon derecesini, su emilimini ve yüzey asiditesini etkiler. Silika yüzeyinde üç farklı hidroksil grubu olabilir. Hidroksil grubunun çeşitliliği çökeltme koşullarına bağlıdır [48].



**Şekil 2. 16.** Silika yüzeyinin üzerindeki hidroksil grubu çeşitleri [48]

Çökeltilmiş silika aşınma ve yırtılma, ısıya karşı direnci beklentisinin yüksek olduğu açık renk veya saydam kauçuk bileşimlerinde kullanılır.

### 2.3.3. Proses Yağları

Proses yağlarının kauçuk formülasyonunda kullanılmasının temel amacı karıştırma işleminin kolaylaşmasını sağlamaktır. Karıştırma esnasında polimer matrisini ve dolgu maddelerini sararak sürtünmeden kaynaklı mekanik aşınmayı engeller. Bununla beraber, karışımın vizkositesini azaltarak hem işlenmesini kolaylaştırır hem de karıştırma işlemi için harcanan enerjiyi azaltır. Karışım içindeki dolguların dağılımının homojen olmasını sağlar. Ayrıca karışım ısısını düşürerek ön vulkanizasyon tehlikesini azaltır [49].

Bir formülasyona dahil edilecek yağların doğru seçimi önemlidir. Yağ, polimer ile uyumsuz ise, elde edilecek fiziksel özelliklerde ve kauçuk bileşenin yüzey özelliklerinde kayıplar meydana gelir. Bir yağın bir polimer sistemi ile uyumluluğu, yağın viskozitesi, moleküler ağırlığı ve moleküler bileşimi ile bağlantılıdır. Yağların özelliklerini belirleyen parametrelerin başlıcaları; yoğunluğu, refraktif indeksi, parlama noktası, kinematik viskozitesi ve anilin noktasıdır.

Yağların yoğunluğu yağın molekül ağırlığına, aromatik ve naftenik içeriğine bağlıdır.

Refraktif indeks ışığın hava ve madde ortamındaki hızlarını oranlayarak birimsiz olarak elde edilen bir göstergedir. Yağların aromatik ve naftenik içeriği hakkında bilgi verir. Aromatik ve naftenik içerik arttıkça refraktif indeks artar. Refraktif indeks, sıcaklık artınca artar. Bu sebeple testin yapıldığı ortam sıcaklığı önemlidir.

Parlama noktası, iyi tanımlanmış koşullar altında bir ateşleme kaynağı uygulandığında tutuşmaya yetecek kadar yağ dumanının oluştuğu en düşük sıcaklıktır. Kapalı kap (close cup method of Pensky Martens) ve açık kap (open cup method of Cleveland) olmak üzere iki farklı yöntem ile belirlenebilir. Polimer üretim prosesine uygun yağ seçilmesi, prosesin güvenliği açısından önemlidir. Aynı viskoziteye sahip olan naftenik ve parafinik yağlar kıyaslandığında, naftenik yağların parlama noktası daha düşüktür [50].

Kinematik viskozite yağların, cam kapiler vizkozimetre kullanılarak yerçekimine karşı akma direnci ölçülerek elde edilir. Yağların molekül ağırlığı ile ilişkilidir. Sıcaklık arttıkça yağların vizkozitesi düşer. Sıcaklık değişikliğine bağlı vizkozite değişimi naftenik yağlarda daha yüksektir.

Anilin noktası, bir yağın aromatikliğinin ölçüsünü gösterir. Yağın anilin içinde karışabilir hale geldiği noktadır. Böylece, anilin noktası ne kadar düşükse, aromatik içerik o kadar yüksek olur.

Kauçuk bileşiminde kullanılan mineral yağlar yüksek seviyelerde siklik karbon yapıları içerir; farklılıklar doymuş ve doymamış halkaların sayısındadır. Molekül bileşimlerine göre parafinik, naftenik ve aromatik olmak üzere üçe ayrılır.

Parafinik yağlar genel olarak polar olmayan ve alifatik yapıda elastomerlerde kullanılır. EPDM tabanlı karışımlarda, EPDM elastomerinin doymuş apolar polimer iskeletine uyumluluğu açısından parafinik yağ tercih edilir. Oldukça açık renkte olabilen bu mineral yağ çeşidi, renk ve görüntünün önemli olduğu kauçuk ürünlerinde tercih edilir.

Naftenik yağlar yüksek oranda doymun halkalı yapılar ve az oranda doymamışlık içerir. Doğal kauçuk ve bütül karışımlarında sıkça tercih edilirler.

Aromatik yağlar yüksek düzeyde doymamış halkalar, doymamış naftenik halkalar ve asılı alkil ve doymamış hidrokarbon zincirleri içerirler. Genel olarak SBR tabanlı kauçuk karışımlarında tercih edilirler [47].

Kauçuk endüstrisinde tercih edilen bu üç mineral yağ çeşidinin genel özellikleri Tablo 2.5'de gösterilmiştir.

**Tablo 2. 5.** Kauçuk endüstrisinde kullanılan yağların fiziksel özellikleri [38]

Fiziksel Özellik	ASTM Yöntemi	Parafinik	Naftenik	Aromatik
Özgül Ağırlık	D1215	0,85-0,89	0,91-0,94	0,95-1,0
Refraktif İndeks	D1747	1,48	1,51	1,55
Anilin Noktası	D611	200-260	150-210	95,0-150,0
Molekül ağırlığı	D2502	320-650	300-460	300-700
Aromatik İçerik (%)		15,0	44,0	60,0

#### **2.3.4. EPDM Elastomerlerinin Hazırlanması ve Performans Özelliklerinin İncelenmesi İçin Yapılan Çalışmalar**

Aşağıda EPDM elastomeri kullanılarak oluşturulan bir kauçuk formülasyonu örnek olarak verilmiştir (Tablo 2.6). Kauçuk reçeteleri oluşturulurken genel olarak elastomer matrisi 100 phr (per hundred rubber) olarak verilir. Diğer girdiler elastomer matrisi ile oranlanarak phr cinsinden yazılır. Bu az dolgulu hamur karışımı 160 °C 20 dakika kürlendirildiğinde sertliğinin 68 ShA, kopma kuvvetinin 17,9 MPa, ve kopmada uzaması %400 olarak raporlanmıştır [20].



**Tablo 2. 6.** EPDM hamur reçetesi örneği [20]

Girdi	phr
Nordel 1040	100
Karbon Siyahı	50
ZnO	5
Kükürt	1.5
TMTM	1,5
MBT	0,5
TMQ	0,5

Ancak daha önceki bölümlerde değinildiği üzere EPDM elastomerinin kompozisyonu, girdilerin tipi ve miktarı değıştıririlerek farklı reolojik ve mekanik özelliklere sahip son ürünler elde edilebilir.

Aynı tip EPDM içeren fakat farklı kürlenme sistemi uygulanan karışımların, çapraz bağ yoğunluğu ve çapraz bağlanma tiplerinin farklı olduğu çalışmaları mevcuttur. Bu çalışmalara göre konvansiyonel olarak kürlenmiş karışımın daha fazla çapraz bağ ve polisülfidik bağ içerdiği, bunun sonucu olarak da etkin kürlenmeye kıyasla yüksek sertlik ve kopma mukavemetine sahip olduğu görülmüştür. Daha fazla mono-sülfidik bağ içeren etkin kürlenme sisteminde yırtılmaya karşı direncin daha fazla olduğu gözlenmiştir [51].

Bu duruma örnek olabilecek başka bir çalışmada ise dolgu tiplerinin ve kürlenme sisteminin EPDM tabanlı bir karışımın termal kararlılığı üzerindeki etkisi ortaya konmuştur. Bu çalışmada kil, quartz, polivinilklorid, talk gibi beyaz dolgular karbon siyahı ile farklı kürlenme sistemleri (TMTD ve S-CBS ikilisi) kullanılarak karşılaştırılmalı bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmaya göre karbon siyahları beyaz dolgulara göre daha yüksek bir güçlendirme özelliğine sahiptir. Buna ek olarak S-CBS ile hazırlanan karışımların ısıl yaşlanmaya maruz kalmadan TMTD ile kıyaslandığında daha iyi fiziko-mekanik özellikler sağlamıştır. Ancak TMTD içeren karışımların ısıl kararlılığının daha yüksek olduğu gözlenmiştir [52]. Ek olarak, termoplastik ve termostlerde sıkça kullanılan talk, mika gibi mineral dolguların EPDM matrisine sahip hamur bileşimleri üzerine etkisi incelenmiş özellikle mikanın mekanik ve termal özellikleri geliştirdiği ortaya konulmuştur [53].

EPDM hamur bileşimlerinde tek polimer matrisi olarak kullanılmasının yanında özellikle doymamış polimer iskeletine sahip polimerler ile beraber kullanıldığı çalışmalar mevcuttur. Harmanlama (blend) yapılmasının sebebi EPDM elastomerinin sahip olduğu ozon, oksidasyon ve polar çözücülere karşı olan yüksek direnç ve termal kararlılığın beraberinde kullanıldığı polimerde noksan olmasıdır. Harmanlama işlemi genel olarak sönümlenme alanında sıkça kullanılan NR, SBR gibi polimerler ile olduğu görülmüştür. Ancak bu harmanlamalarda beraber kullanılan polimer ile uyumluluğu arttırmak adına uyumlaştırıcı kullanmak kritik öneme sahiptir. NR kauçuğunun termal özelliklerini geliştirmek adına EPDM ile metakrilat butadien stiren eşliğinde harmanlanmış, NR ile kıyaslandığında mekanik özellikleri azalmasına rağmen termal kararlılığın arttığı gözlenmiştir [54]. Başka bir çalışmada NR/EPDM harmanına grafen nanopetler eklenerek NR'nin elastikiyeti ve dayanıklılığı korunmaya çalışılırken EPDM elastomerinin sağladığı ozon ve termal özellikleri hamur harmanına katmak amaçlanmış ve sönümlenme özellikleri incelenmiştir [55]. Bir diğer çalışmada SBR, yüksek molekül ağırlığına sahip EPDM ile düşük molekül ağırlıklı EPDM aracılığıyla harmanlayarak baz polimere yüksek dolgu yüklemesi yapılabilmesi amaçlanmıştır [56].

Özellikle yüksek frekanslı uygulamalar için sunduğu yüksek mukavemet, yorgunluğa karşı göstermiş olduğu direnç özellikleri ile NR, titreşim izolasyon uygulamaları için akla gelen ilk elastomer olabilir. Bu sebeple dinamik araştırmaların genel olarak NR üzerinde yapıldığı görülmektedir [57-59]. Ancak EPDM elastomerinin, NR ve sentetik benzerleri IR ve SBR gibi kauçuklarla kıyaslandığında zayıf kalan dinamik özellikleri gelişen üretim ve katalist teknolojisi sayesinde bu polimer ile kıyaslanabilecek duruma gelmiştir. Tez kapsamında polimer matris olarak tercih edilen yüksek molekül ağırlıklı-dar molekül ağırlığı dağılımına sahip yeni nesil EPDM, doğal kauçuğun üstün olduğu enerji sönümlenme özelliği ile rekabet edebilir haldedir ve üstelik doymuş ana zinciri sayesinde kimyasal ve fiziksel etkilere karşı üstün özellikler taşımaktadır. NR ile yapılan kıyaslama çalışmasında sönümlenme özelliği ile dinamik uygulamalar için iyi bir aday olduğunu göstermiştir [60-62].

Görece yüksek molekül ağırlığına sahip EPDM elastomerlerinin dinamik uygulamalar için kullanıldığı çalışmalar mevcuttur. Ancak bu çalışmalarda tercih edilen EPDM elastomerlerinin geniş molekül ağırlığı dağılımına sahip olduğu ve düşük dolgu yüklemesi yapıldığı görülmüştür [63]. Tez kapsamında polimer matris olarak tercih edilen EPDM elastomeri molekül ağırlığı ve dağılımı açısından genelleksel EPDM

formulasyonlarından farklılık oluşturmaktadır. Geliştirilen formülasyonlar; sönümlenme özelliği ile öne çıkan NR tabanlı formulasyonlara kıyasla, polimer matrisinin yağ içeriği sayesinde poröz edilebilir, yüksek dolgulu reçetelerdir. Dolgu tipi/miktarı ve pişirici sistemi farklılaştırılarak geliştirilen bu formülasyonlar vulkanizasyon özellikleri, mekanik özellikler ve dinamik özellikler açısından çok yönlü ve kıyaslamalı olarak araştırılmıştır. Döngüsel deformasyon testleri ile sönümlenme karakteri incelenmiş ve endüstride flanş lastiği olarak değerlendirilebilecek son ürün potansiyeli taşıyan formülasyon geliştirilmiştir.

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 3.1. Karışım Kimyasalları

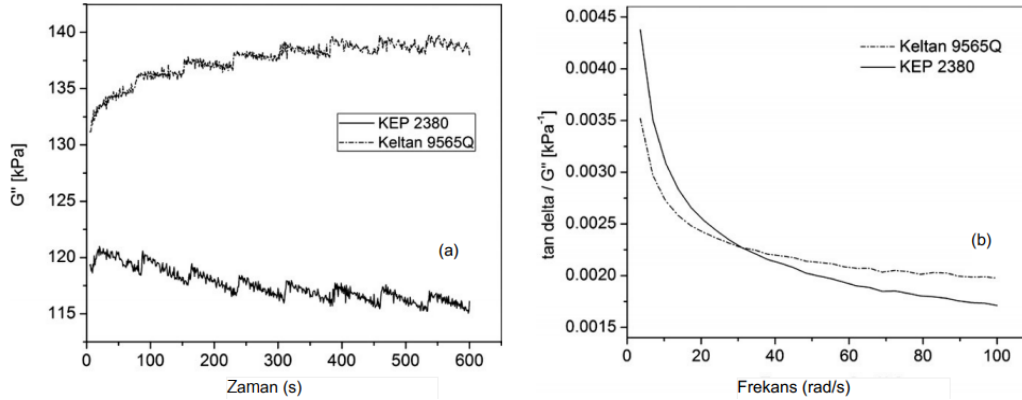
Bu çalışmada polimer matrisi olarak Keltan 9565Q kodlu %5,5 etiliden norbornene (ENB) içeren EPDM kauçuğu kullanılmıştır. Polimere ait özellikler aşağıdaki Tablo 3.1’de verilmiştir [64].

**Tablo 3. 1** Keltan 9565Q kodlu EPDM kauçuğunun özellikleri [64]

Özellik	Nominal Değer	Birim	Test Metodu
Mooney Viskositi ML (1+8) 150°C	67	MU	ASTM D 1646
Etilen Miktarı	62	Ağırlık %	ASTM D 3900
ENB Miktarı	5.5	Ağırlık %	ASTM D 6047
Molekül Ağırlığı Dağılımı	Dar		LANXESS
Yağ Miktarı	50	phr	ASTM D5774

Bu EPDM Arlanxeo firmasının ekstra yüksek molekül ağırlığına ve dar molekül ağırlık dağılımına sahip yeni nesil EPDM olarak bilinen bir üründür. Üretici firmanın ifade ettiği gibi Keltan 9565Q EPDM’nin yüksek molekül ağırlığı ve dar molekül ağırlığı dağılımına sahip olup olmadığı, endüstride sıkça kullanılan KEP 2380 EPDM elastomeri ile karşılaştırmalı bir çalışma yapılarak yüksek molekül ağırlıklı ve dar molekül ağırlığına sahip olduğu ifade edilmiştir. KEP 2380, 9565Q ile benzer ENB oranına sahip görece yüksek Mooney viskoziteli bir EPDM çeşitidir. Çalışmaya göre; molekül ağırlığı, gerinim taraması yapılarak elde edilen kayıp modülü, G’ ile ilişkilendirilmiştir. Şekil 3.1 ‘a’ bölümünde görüldüğü üzere Keltan 9565Q EPDM elastomeri KEP 2380 elastomerine kıyasla oldukça yüksek molekül ağırlığına sahiptir. Bununla beraber çalışmada, elastomerlerin molekül ağırlığı dağılımı değerlendirmesi yüksek ve düşük frekanslarda elastomerlerin vermiş olduğu tandelta (sönümlenme katsayısı) değerleri ile ifade edilmiştir. Yüksek dallı yapılar düşük frekanslarda daha az elastik karakter sergileyerek daha düşük tandelta değeri verecektir. Ancak yüksek frekanslarda elde edilen tandelta değerlerinde elastomerin molekül ağırlığının da etkili olacağı göz önünde bulundurulmalıdır. Bu sebeple çalışmada tandelta ile molekül ağırlığı ile ilişkili olan kayıp modülü oranlanarak normalize edilmiş ve elastomerlerin molekül ağırlığı dağılımı karşılaştırılmıştır. Şekil 3.2, ‘b’ bölümünde gösterildiği üzere KEP2380 ile

kıyaslandığında Keltan 9565Q elastomerinin oldukça dar molekül ağırlığı dağılımına sahip olduğu ortaya konmuştur [65].



**Şekil 3. 1.** Keltan 9655Q ile KEP 2380 EPDM çeşitlerinin kıyaslaması a) Molekül ağırlığı açısından b) Molekül ağırlığı dağılımı açısından [65]

Dolgu maddesi olarak kullanılan N330 ve N550 tipindeki karbon siyahı Elkim firmasından temin edilmiştir. Karbon siyahlarına ait özellikler Tablo 3.2’de verilmiştir [66].

**Tablo 3. 2.** Karbon siyahlarının özellikleri [66]

Karbon Siyahı Tipi	IAN (g/kg)	NSA (m <sup>2</sup> /g)	STSA (m <sup>2</sup> /g)	OAN (ml/100g)	COAN (ml/100g)
N330	82±6	76	76	102	89
N550	43±5	38	38	121	83

Elastomer karışımlarında kullanılan diğer katkılar, hızlandırıcılar ve aktifleştiriciler RPM firmasından temin edilmiştir.

### 3.2. Karışımların Hazırlanması

Karışımlar Met-Gür firması tarafından üretilen 4 litre hacimli, rotorları tangent açılı banbury (dahili karıştırıcı) sistemi ile hazırlanmıştır (Şekil 3.1). Karışımlar sıcaklık kontrollü bir şekilde yapılmıştır. Öncelikle elastomer 5 dk mastike edilmiş, kademeli olarak karbon siyahı ve yağ eklenmiştir. N550 karbon siyahı ile polimer yaklaşık 5 dk, N330 karbon siyahı için yaklaşık 8 dk karıştırılmıştır. Ardından çinko oksit strearik asit eklenmiş, sonrasında geciktirici eklenip sıcaklık kontrol edilerek 5dk karıştırılmıştır. Sıcaklığı yükselen karışım çıkartılmış soğuması için 4 saat bekletilmiştir. Soğuyan

karışıma pişirici sistemi eklenip sıcaklık kontrol edilerek 5 dk kadar karıştırılmıştır. EPDM1 grubunun setleri, EPDM2-1S ve 1.5S, EPDM3-1S ve EPDM4-1S setleri bu şekilde hazırlanmıştır. Ancak ham kauçuk tedarik sorunu yaşanacağı öngörüldüğünden EPDM2-2S, EPDM3-1.5S ve 2S ve EPDM4-1.5S ve 2S grupları baz gruplarına ek olarak milde kükürt eklenerek elde edilmiştir.



**Şekil 3. 2.** Kauçuk hamurlarının hazırlanmasında kullanılan Met-Gür marka dahili karıştırıcı

EPDM temelli hazırlanan kauçuk formülasyonları Tablo 3.3 ve Tablo 3.4’de verilmiştir. EPDM1 grubu referans karışım grubu olarak belirlenmiştir. Bu set sayesinde çalışılacak optimum kükürt miktarı ve hızlandırıcı sistemine karar verilmiştir. Bu grup tamamıyla 120 phr N550 tipi karbon siyahı içermektedir. Bu grubun altındaki karışımlar kükürt miktarlarına göre sınıflandırılmıştır. Örneğin EPDM1-1.5S grubu EPDM1 genel formülasyonuna sahip 1,5 phr kükürt içeren gruptur. Bunlara ek olarak bu grupta EPDM1-1.5SD sınıfı pişirici sisteminin bileşenlerinden biri olan TMTM hızlandırıcısı yerine TMTD hızlandırıcısı içermektedir. Tiuram sınıfı olan bu hızlandırıcıların yapıları Şekil 3.3’te verilmiştir. TMTD hızlandırıcısı TMTM hızlandırıcısından farklı olarak ortama fazladan kükürt sağlayan bir kükürt verici hızlandırıcı çeşitidir [5]. TMTD içeren alt grup sadece ilk oluşturulan EPDM1 grubunda bulunmaktadır. Gösterim olarak TMTM içeren gruptan ‘D’ harfi ile ayrılmıştır. EPDM1 grubu çalışmasının ardından pişirici sistemi oranları sabit tutulmuş (sadece TMTM kullanılmıştır) ve N550 tipi karbon

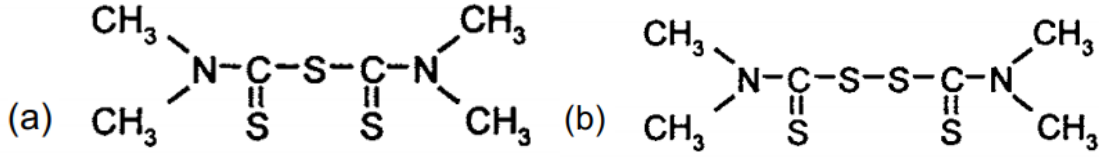
siyahının oranının etkisini görmek amacıyla EPDM2 grubu oluşturulmuştur. Bu grup EPDM1 referans grubundan farklı olarak 120 phr N550 yerine 150 phr N550 karbon siyahı içermektedir. Bu grubun alt reçeteleri 1 phr, 1,5 phr ve 2 phr kükürt içeren hamur bileşimleridir. EPDM3 grubu referans grubu gibi toplamda 120 phr karbon siyahı içermektedir, ancak bu grupta N330 tipi karbon siyahının elastomerlerin özelliklerine etkisini görebilmek için karışımdaki N550 miktarı 80 phr'a düşürülmüş ve karışıma 40 phr N330 konulmuştur. Son olarak EPDM4 grubu sadece 120 phr N330 kullanılarak hazırlanmıştır. Alt reçeteleri diğer gruplara benzer şekilde kükürt miktarları değiştirilerek oluşturulmuştur.

**Tablo 3. 3.** EPDM1 ve EPDM2 gruplarının hamur formülasyonları

Girdiler	EPDM 1-0.5S	EPDM 1-1S	EPDM 1-1.5SD	EPDM 1-1.5S	EPDM 1-2S	EPDM 2-1S	EPDM 2-1.5S	EPDM 2-2S
	Bileşim (phr)							
EPDM	150	150	150	150	150	150	150	150
Aktivatörler	6	6	6	6	6	6	6	6
N550	120	120	120	120	120	150	150	150
Proses Yağı	10	10	10	10	10	10	10	10
Hızlandırıcı	6	6	6	6	6	6	6	6
Kükürt	0,5	1	1,5	1,5	2	1	1,5	2
Geciktirici	1	1	1	1	1	1	1	1
Toplam	293,5	294	294,5	294,5	295	324	324,5	325

**Tablo 3. 4.** EPDM3 ve EPDM4 gruplarının hamur formülasyonları

Girdiler	EPDM3-1S	EPDM3-1.5S	EPDM3-2S	EPDM4-1S	EPDM4-1.5S	EPDM4-2S
	Bileşim (phr)					
EPDM	150	150	150	150	150	150
Aktivatörler	6	6	6	6	6	6
N550	80	80	80	-	-	-
N330	40	40	40	120	120	120
Proses Yağı	10	10	10	10	10	10
Hızlandırıcı	6	6	6	6	6	6
Kükürt	1	1,5	2	1	1,5	2
Geciktirici	1	1	1	1	1	1
Toplam	294	294,5	295	294	294,5	295



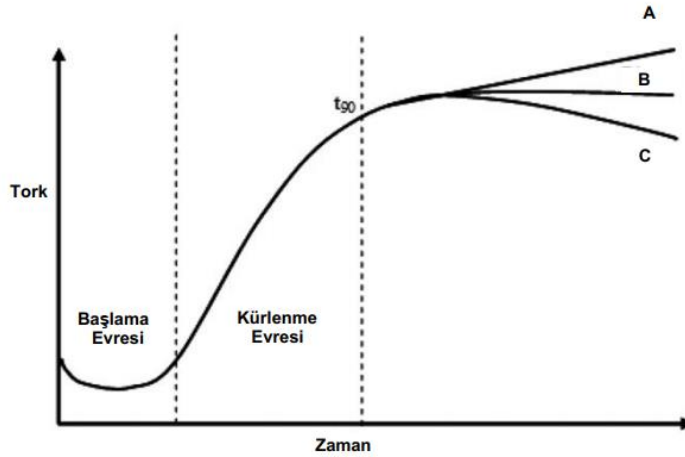
**Şekil 3. 3.** EPDM1 karışımında kullanılan hızlandırıcı tipleri a) Tetrametiltiuram Monosülfid (TMTM) b) Tetrametiltiuram Disülfid (TMTD) [5]

### 3.3. Deneysel Yöntemler

Karışımların reolojik ve mekanik özellikleri aşağıdaki yöntemler kullanılarak belirlenmiştir.

#### 3.3.1. Kauçuk Hamurlarının Pişme Özelliklerinin İncelenmesi

Çapraz bağlanma kabiliyeti olan malzemelerin çapraz bağlanmaları Salınlı Disk Reometresi (Oscillating Disk Rheometer, (ODR)) veya Hareketli Kalıp Reometresi (Moving Die Rheometer (MDR)) olarak isimlendirilen reometreler ile takip edilir. Reometreler, standarda göre belirlenmiş sabit açısal yer değiştirme ile salınan bir rotora sahiptir. Bu rotor sayesinde vulkanizasyon belirli bir sıcaklıkta ilerledikçe, karışımın hareketi sırasındaki tork değişimi izlenir ve zamana karşı bir tork eğrisi oluşturulur. Şekil 3.2’de tipik bir MDR vulkanizasyon eğrisi görülmektedir. Bu eğri değerlendirilerek bir kauçuğun test yapılan sıcaklıktaki pişirme süresi belirlenir [67].



**Şekil 3. 4.** Tipik bir vulkanizasyon eğrisi [68]

Hamur başlama evresinde yumuşar ve kalıba akmaya başlar. Tork değerinin en düşük olduğu nokta ML olarak isimlendirilir. Bu noktadan sonra tork değerinin iki birim artması



ile  $t_{s2}$  değeri elde edilir. Bu zamandan sonra kürlenme evresi başlar. Testin yapılma süresi içinde ulaşılan maksimum tork değeri MH değeridir. Hamur bileşiğinin toplam kürlenme durumunun %90'ına ulaşması için gereken s reye  $t_{90}$  süresi denir. Kauçuk k r derecesi ise (cure rate index-CRI) aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$CRI = 100 / (t_{90} - t_{s2})$$

Tez alışmasında Alpha Technologies 2000B marka MDR reometresi kullanılmıştır. ASTM D 5289 standardına göre 140°C, 150°C, 160°C'lerde 45 dk süre ile ve 175°C 20 dk süre ile vulkanize edilmiştir [69]. Analizler sonucunda optimum vulkanizyon sıcaklığı ve süresi belirlenmiştir.



**Şekil 3. 5.** Alpha Technologies marka MDR cihazı

### 3.3.2. Test Plakalarının Hazırlanması

Test plakaları ve diskler 150  C sıcaklıkta  $t_{100}$  süreleri göz önünde bulundurularak 200 bar basınc ile Brabender Polystat200T hidrolik pres kullanılarak hazırlanmıştır (Şekil 3.4).



**Şekil 3. 6.** Hidrolik sıcak pres

### **3.3.3. Mekanik Özelliklerin İncelenmesi**

Nihai ürünün kullanım ömrü ve dayanıklılığı hakkında fikir sahibi olabilmek için mekanik testler önemlidir. Tez kapsamında uygulanan mekanik testler; gerinim-gerilim, tek yönlü sıkıştırma, geri sekme elastikiyeti, sertlik, kalıcı deformasyon ve aşınmadır.

Gerilim - gerinim testleri için 2 mm kalınlığındaki plakaları ASTM D412 standartına göre 'dog bone' şeklinde (ISO 37 Type 2) kesilmiştir [70],[71]. Zwick Z010 universal test cihazı ile ISO 37 standartına göre 100 mm/dk hız ile çekilmiştir (Şekil 3.5). Her grup için en az beş örnek test edilmiş olup, bu örneklerin sonuçlarının ortalama değerleri ve standart sapmaları hesaplanmıştır. Bu test sonucunda elde edilen gerilim-gerinim eğrilerinden faydalanılarak kopma mukavemeti ve kopmada uzama gibi elastomerin son performans özelliklerini etkileyen parametreler elde edilmiştir.



**Şekil 3. 7.** Zwick Z010 marka evrensel test cihazı

Sertlik ölçümleri Digi test II - a Modularized Tester cihazı ile ASTM D2240 standardına göre her gruptan 3 örnek kullanılarak yapılmıştır (Şekil 3.8) [72].



**Şekil 3. 8.** Digi test II-a Modularized Tester sertlik ölçüm cihazı

Örneklerin geri sekme elastikiyeti (rebound) testi ISO 4662 standardına göre Zwick Roell cihazı kullanılarak yapılmıştır [73]. Kullanılan mod, ilk üç geri sekmeyi göz ardı eden son üç geri sekmenin ortalaması veren moddur. Tüm gruplar için üçer örnek test edilmiştir. Geri sekme elastikiyetinin ölçüldüğü cihaz Şekil 3.7’de verilmiştir.



**Şekil 3. 9.** Geri sekme elastikiyetinin ölçüldüğü cihaz

Kalıcı deformasyon testi ASTM D395-98, metod B standartına göre yapılmıştır. Ortalama 6 mm kalınlığındaki örnekler oda koşullarında 22 saat boyunca %25 oranında sıkıştırılmıştır [74]. 22 saat sonunda kuvvet kaldırılmış 30 dakika sonra kalınlık ölçümleri alınmıştır.

Bu testte her gruptan üç örnek 4,5 mm’lik metal ayraçlarla iki paralel plakanın arasına sıkıştırılıp oda sıcaklığında 22 saat bekletilmiştir. Ardından plakalar açılmıştır ve 30 dakika sonra kalınlıkları ölçülmüştür. Son olarak eşitlik 3.1’de gösterildiği gibi kalıcı deformasyonu hesaplanmıştır.

$$\% Deformasyon = \frac{T_i - T_f}{T_i - T_s} \times 100$$

**Eşitlik 3. 1**

T<sub>i</sub>: İlk kalınlık

T<sub>f</sub>: Son kalınlık

T<sub>s</sub> :4,5 mm’dir

Tek yönlü dögüsel sıkıştırma testleri için 13 mm çapında 6 mm yüksekliğinde silindirik örnekler kullanılmıştır. Örnekler 10 kN’luk yük hücresi (load cell) kullanılarak 10 dögü yapacak şekilde sırasıyla % 10, %20, %30, %40 ve %50 sıkışmaya maruz bırakılmıştır. Sıkıştırma ve sıkışmanın ortadan kaldırılması sırasındaki (1 dögü) sıkışma kuvvet

değerleri ölçülüp histerisis halkaları elde edilmiştir. Diğer bir deyişle, malzeme sabit bir hızda sabit bir gerinime kadar sıkıştırıldıktan sonra aynı hızda geri toparlanması sırasındaki kuvvet değerleri ölçülmüş, bunun neticesinde oluşan kuvvet (N)-gerinim (mm) eğrilerinden malzemenin sıkışma sırasında bünyesinde absorpladığı, geri gelme sırasında geri saldığı enerji hakkında da bilgi edinilmiştir. Bu çalışmada hazırlanan elastomerlerin ileride koşan sistemlerde kullanılması düşünüldüğü için farklı deformasyonlar arasındaki süre ortalama 3-4 dk gibi kısa sürelerde tutulmuştur.

Sıkıştırma testi sonucunda içiçe geçmiş 10 histerisis halkası elde edilmiştir. Bu histerisis eğrileri teker teker ayrılmış, her bir döngünün alanı hesaplanarak malzemenin döngü başına absorpladığı enerji hakkında bilgi sağlanmıştır. Döngülerin ayrılması ve alanlarının hesaplanması bir bilgisayar programı ile yapılmıştır. Sıkıştırma testi yapılırken kullanılan aparat şekil 3.8’de verilmiştir.



**Şekil 3. 10.** 10 kN yük hücresi ve ona bağlı olarak çalışan sıkıştırma test aparatı

Örneklerin aşınmaları Devotrans marka cihaz kullanılarak ASTM D5963 standardına göre yapılmıştır (Şekil 3.9) [75]. Aşındırma silindiri 400 mm’dir ve aşındırma basıncı 5-10 N’dur. Hazırlanan yaklaşık 6 mm kalınlığa ve 16 mm çapa sahip diskler öncelikle tartılmıştır. Sonrasında aşındırma işlemine maruz bırakılıp tekrar tartılmıştır. Eşitlik 3.2 kullanılarak hacimsel olarak aşınmalar elde edilmiştir. Her bir gruptan 3 örnek test edilip ortalaması alınmıştır.

$$Aşınma = \frac{W_1 - W_2}{d}$$

Eşitlik 3.2

$W_1$ : Örneğin ilk ağırlığı (gr)

$W_2$ : Örneğin aşınmadan sonraki ağırlığı (gr)

d: Örneğin yoğunluğu ( $\text{gr}/\text{cm}^3$ )



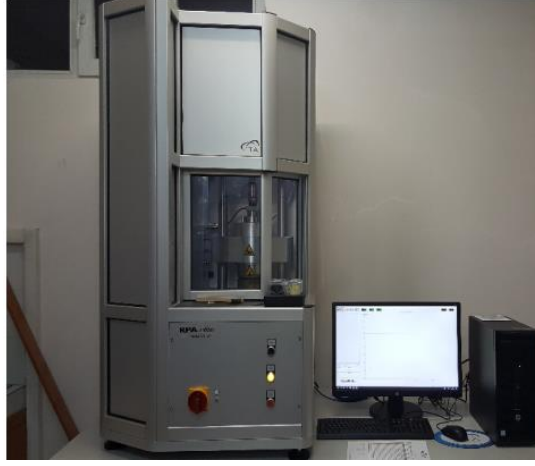
Şekil 3. 11. Aşınma test cihazı [76]

### 3.3.4. Çapraz Bağ Yoğunluğu Ölçümleri

Elastomerlerin plastik özelliklerden elastik özelliklere geçişi ve viskoelastik özelliklere sahip olmasını sağlayan, karışımlarına eklenen ajanların ve dolguların polimer zincirleri arasında çapraz bağlanmayı sağlamasıdır. Zincirler arasındaki çapraz bağlanma miktarı kauçukların mekanik özelliklerine etki eden en önemli parametrelerden biridir. Tez çalışması kapsamında, Kauçuk Proses Analizörü (RPA) ve Sıcaklık Taramalı Gerilme Durulma (TSSR) cihazları kullanılarak grupların çapraz bağlanmaları hakkında bilgi edinilmiştir.

#### 3.3.4.1. Kauçuk Proses Analizörü

Kauçuk proses analizörü, kauçuğun sahip olduğu dinamik özellikleri elde etmek için tasarlanmış dinamik mekanik reolojik test cihazıdır. Sadece elastomerler için değil birçok çapraz bağlanmamış malzemeler için de kullanılabilir. MDR cihazına benzer bir test bölmesi bulunur. Ancak MDR cihazından farklı olarak kauçuğun elastik tork, viskoz tork, depo modülü, kayıp modülü, dinamik vizkozite gibi visko-elastik özellikleri, çeşitli sıcaklıklarda, frekanslarda ve gerinimlerde tek bir test ile elde edilebilir. RPA kauçuk karışımlarının işlenebilirliği hakkında önemli bilgiler sağlar [67]. Bu tez çalışmasında RPA-Elite Model Kauçuk Proses Analizörü (RPA) (TA Instruments) kullanılmıştır (Şekil 3.10).



**Şekil 3. 12.** TA-Elite marka RPA cihazı

Öncelikle gerinim taraması yapılmış ve lineer visko-elastik bölge belirlenmiştir. Gerinim taraması eğrileri değerlendirilmiş ve tüm sistemlerde deformasyon değeri % 0,420 olarak belirlenmiştir. Örnekler önce bu gerinimde pişmemiş halde 80 °C’de frekans taramasına tabi tutulmuştur. Ardından  $t_{100}$  değerleri baz alınarak 150°C’de pişirilmiş, pişmiş örnek kaviteden çıkartılmadan yeniden frekans taraması yapılmıştır. Bu veriler ışığında elastomerlerin çapraz bağ yoğunlukları Lee- Pawlowsky ve Coran (LPC) yöntemi ile elde edilmiştir. Bu yöntemle göre polimerin zincir takılması kaynaklı çapraz bağlanması  $\text{ÇBY}_{fzk}$ , kimyasal reaksiyon sonucu oluşan çapraz bağlanması  $\text{ÇBY}_{kim}$ , ve toplam çapraz bağlanması  $\text{ÇBY}_{top}$  olarak hesaplanmıştır. Daha önce yapılan bir çalışmada kükürt ile çapraz bağlanmış doğal kauçuğun dinamik yöntemlerle elde edilmiş çapraz bağlanma yoğunluğu ile çözücüde şişme yöntemi ile elde edilen çapraz bağ yoğunluğu karşılaştırıldığında oldukça yakın sonuçlar elde edilmiştir [77].

Dinamik mekanik yöntemine göre  $\text{ÇBY}_{fzk}$ , polimerin lineer formu ve yüksek molekül ağırlıklı olması sebebiyle zincirlerin birbirlerine dolanması sonucu hareketlerinin kısıtlanmasından ortaya çıkar. Bu kısıtlamalar; kürlenmemiş, yüksek molekül ağırlıklı kauçuğun plato bölgesinde modülü ile ilişkilidir. Eşitlik 3.1’de görülen  $G'_N$  kürlenmemiş kauçuğun frekanstan bağımsız plato bölgesindeki  $G'$  ile ilişkilidir.  $g_n$  ön faktör, R gaz sabiti, T mutlak sıcaklık,  $\nu_{int}$  ise birim hacimdeki efektif elastik kümelerdir.

$$G'_N = g_n \nu_{int} RT \quad \text{Eşitlik 3.1}$$

Bu kümelerde zincir sonlarının etkisi ihmal edip, tetrafonksiyonel olduğu kabul edilirse  $\nu_{int}$  değerinin fiziksel çapraz bağlanma ile ilişkisi Eşitlik 3.2 olduğu gibidir.

$$v_{int} = 2\zeta BY_{fzk} \quad \text{Eşitlik 3.2}$$

Kauçuk kürlendikten sonra elde edilen çapraz bağlanmanın zincir dolanmalarının sebebiyet verdiği fiziksel çapraz bağlanma ve vulkanizasyon ajanlarının sağladığı kimyasal çapraz bağlanmanın toplamı olduğu belirtilmiştir. Bu durumda Eşitlik 3.3 kullanılır.  $G_e$  burada çapraz bağlanmış sistemin dengedeki kesme depo modülüdür.  $g_e$  Fantom ağ yapısı (Phantom Network) modeline sahip yapıda 0,5 olarak kabul edilir. Bu sistemde  $g_e$  değerinin  $g_n$  değerine eşit 1 kabul edilmiştir çünkü bağlantı noktalarının bastırılmış, hareketsiz olduğu varsayılmıştır.

$$G_e = g_e 2\zeta BY_{top} RT \quad \text{Eşitlik 3.3}$$

Tez kapsamındaki sistem Affine ağ yapısında olduğu varsayıp  $g_n$  ve  $g_e$  değeri 1 olarak alınmıştır.  $\zeta BY_{fzk}$  örnek pişirilmeden yapılan frekans taraması sonucunda elde edilmiştir.  $\zeta BY_{kim}$  ise örnek kür özelliklerine göre pişirilip yapılan frekans taramasından sonra elde edilmiştir.  $\zeta BY_{top}$  ise bu iki çapraz bağ yoğunluğu değerinin toplanması ile ulaşılmıştır. Sistemin çapraz bağlanması pişmiş ve pişmemiş örnekler için 20 Hz frekansında değerlendirilmiştir (Eşitlik 3.4-6).

$$\zeta BY_{fzk} = G'_{pişmemiş}(20.0 \text{ Hz}) / g_n \cdot 2 \cdot RT \quad \text{Eşitlik 3.4}$$

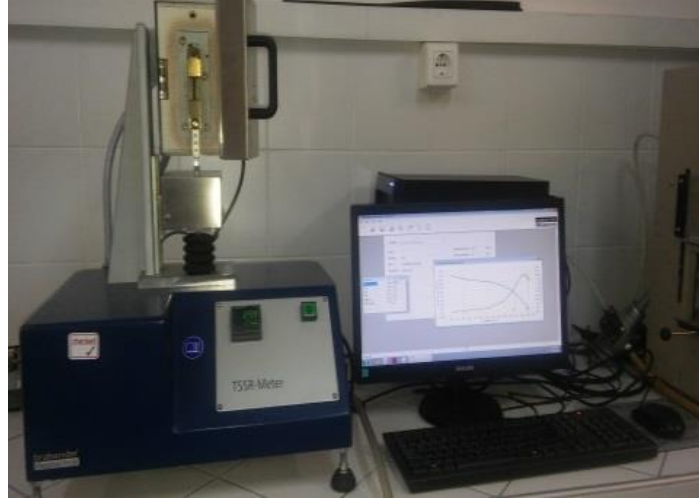
$$\zeta BY_{kim} = [G'_{pişmiş}(20.0 \text{ Hz}) - G'_{pişmemiş}(20.0 \text{ Hz})] / g_e 2RT \quad \text{Eşitlik 3.5}$$

$$\zeta BY_{top} = \zeta BY_{kim} + \zeta BY_{fzk} \quad \text{Eşitlik 3.6}$$

### 3.3.4.2. Sıcaklık Taramalı Gerilme Gevşeme (TSSR) Cihazı

Sıcaklık Taramalı Gerilme Gevşeme (Temperature Scanning Stress Relaxation) (TSSR) yöntemi kauçuk ve termoplastik elastomerleri karakterize etmek için nispeten yeni bir tekniktir. Cihaz Şekil 3.11'de gösterilmiştir.



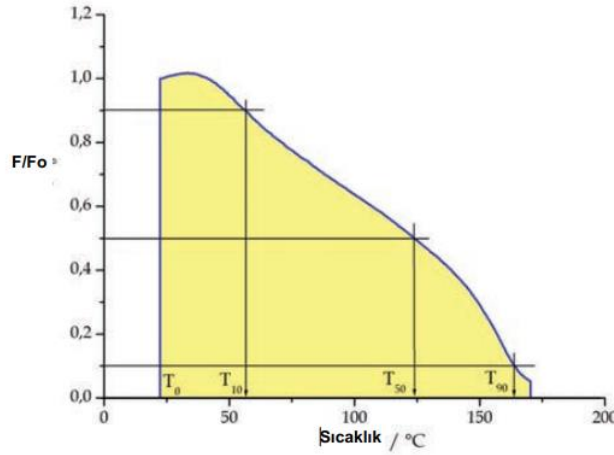


**Şekil 3. 13.** Brabender GmbH marka TSSR cihazı

Bu yöntem izotermal ve izotermal olmayan iki basamaktan oluşur. Bu sayede gerilme gevşemesi özelliklerinin yanında malzemelerin termal-mekanik özellikleri hakkında da bilgi sağlanabilir. Bununla beraber, hızlı bir şekilde kauçukların ve termoplastik elastomerlerin çapraz bağ yoğunluğunun bulunmasını da mümkün kılar [78]. Bu yöntem kullanılarak yapılan çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır. Çözeltide şişme yöntemi referans alınarak, TSSR, Mooney-Rivlin, Young modülü yaklaşımları ile doğal kauçuk ve EPDM elastomerlerinin çapraz bağ yoğunluklarının hesaplandığı karşılaştırmalı çalışmanın sonucuna göre TSSR yönteminin şişme yöntemi ile hesaplanan çapraz bağ yoğunluklarına yakın değerler verdiği bildirilmiştir [79]. Bununla beraber NR, bilinen bir EPDM ve yüksek molekül ağırlıklı, dar molekül ağırlığına sahip bu çalışmada kullanılan EPDM (Keltan 9565Q) polimer matrislerinin yapısal özelliklerinin gevşeme özellikleri üzerindeki etkisi TSSR yardımı ile farklı tavlama koşullarında elde edilmiştir [65].

TSSR ile ölçüm iki basamakta gerçekleşir. İlk olarak S2 (ISO 37 Type 2) bıçağı ile kesilmiş örnek, bu standarda uygun şekilde kesilen örneğin yerleştirilebileceği elektrik ile ısıtılan bir göze yerleştirilir. Örnek tek yönlü olarak %50 gerinime maruz bırakılır ve 2 saat boyunca 23 °C'de izotermal olarak bekletilir. Bu ön koşullandırma basamağında izotermal gevşeme spektrumu elde edilir. Ardından örneğin bulunduğu göz kademeli 300 °C kadar 2K/ dk sabit ısıtma hızı ile ısıtılır. Bu son basamakta örneğin izotermal olmayan gevşeme spektrumu elde edilir (Şekil 3.12). Bu eğrinin altında kalan alan kauçuk indeksini (rubber index-RI) verir. Bu indeks malzemenin kauçuğumsu özelliği ile ilgili bir göstergedir. Yine bu eğri üzerinde malzemenin termo-mekanik özellikleri hakkında

bilgi sağlanır. Kuvvet sıcaklık eğrisinden faydalanılarak F kuvvetinin başlangıcına göre %X azaldığı sıcaklık  $T_x$  olarak olarak belirtilir. Bu malzemenin kuvvetinin %X'nin azaldığı sıcaklık anlamına gelir. Örneğin, T50 malzemenin kuvvetini %50 oranında kaybettiği sıcaklıktır. Genel olarak T10, T50 ve T90 değerleri kıyaslanır [80].



**Şekil 3.14.** İzotermal olmayan gevşeme spektrumu [80]

Gerilim gevşemesi sıcaklığa güçlü bir şekilde bağlıdır. Bu noktada malzemenin termal genişleme ve kauçuk elastikiyetinin göz önünde bulundurulması gerekir. Beklenen, sıcaklık arttığında gerilimin hızlı bir şekilde düşmesidir. Ancak ön koşullandırmada gerilimin yeterince yüksek olması durumunda malzemenin termal genişlemesinin ihmal edilebileceği bildirilmiştir. Başka bir söylemle eğer malzemeye uygulanan ön gerilim en az %50 olur ise termal genişmeden dolayı gerilim azalması ihmal edilecek kadar minimize edilebilir [81]. İkinci aşamada sıcaklığın artmaya başlamasıyla entropi etkisinden dolayı gerilim değerinde artış gözlenir. Sıcaklık dahada arttıkça entropi etkisi hala olmasına rağmen artık gerilim gevşemesi davranışı baskın hale gelir ve bir maksimumdan sonra kuvvet değerinde azalma gözlenir. Sonuç olarak izotermal olmayan gerilim gevşemesi eğrisi elde edilir. Bu eğriden faydalanılarak malzemenin çapraz bağ yoğunluğu, termo-mekanik özellikleri ve kauçuğumsu özellikleri hakkında bilgi elde edilebilir.

Bir önceki paragrafta bahsedilen izotermal olmayan gerilim gevşemesi evresinde malzemenin mekanik gerilim artışı kauçuk elastikiyet teorisine göre ideal bir ağ yapısı için Eşitlik 3.7 olduğu gibidir. Burada mekanik gerilim ( $\sigma$ ) değeri,  $\nu$ , çapraz bağ yoğunluğu, R evrensel gaz sabiti ve gerilim oranı  $\lambda$  ( $\lambda = l / l_0$ ) ile orantılıdır.

$$\sigma = \nu RT (\lambda - \lambda^{-2})$$

Eşitlik 3.7

Eşitlik 3.8'e göre gerinim oranı  $\lambda$  sabit tutulduğunda ve sıcaklık arttığında belirli bir sıcaklığa kadar gerilim de artar. Sabit gerinimde gerilim-sıcaklık eğrisinin eğimi sıcaklık sabiti  $\kappa$  değerini verir. (Eşitlik 3.8).

$$\kappa = \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{\lambda} = \nu R (\lambda - \lambda^{-2}) \quad \text{Eşitlik 3.8}$$

Gerinimin sıcaklığa olan bağıllığı düşünüldüğünde denklem Eşitlik 3.9'daki halini alır.

$$\sigma = \nu \cdot R \cdot T \left[ \frac{\lambda_0}{1 + \alpha \cdot \Delta T} - \left( \frac{\lambda_0}{1 + \alpha \cdot \Delta T} \right)^{-2} \right] \quad \text{Eşitlik 3.9}$$

Denklemden görülen  $\lambda_0$ ,  $T_0$  durumundaki ilk gerinimdir.  $\alpha$  ise termal genişleme katsayısıdır. Eşitlik 3.9 sıcaklığa göre türevi alındığında doğrulanmış sıcaklık sabiti elde edilir. Eşitliğin son hali Eşitlik 3.10'da görüldüğü gibidir.

$$\kappa_0 = \kappa (T_0) = \nu \cdot R \cdot \left[ (\lambda_0 - \lambda_0^{-2}) - T_0 \cdot \alpha \cdot (\lambda_0 + 2 \cdot \lambda_0^{-2}) \right] \quad \text{Eşitlik 3.10}$$

Eşitlik 3.10 sadece ideal kauçuk ağ yağı için geçerlidir. Dolgu içeren sistemlerde durum daha karmaşıktır. Dolgu içeren sistemler için Eşitlik 3.11'de görülen etkili güçlendirme faktörünün (effective reinforcement factor) göz önünde bulundurulması gerekir.

$$\sigma = \nu \cdot R \cdot T \left[ \frac{\lambda_0}{1 + \alpha \cdot \Delta T} - \left( \frac{\lambda_0}{1 + \alpha \cdot \Delta T} \right)^{-2} \right] X_{eff} \quad \text{Eşitlik 3.11}$$

$X_{eff}$  dolgu-polimer matrisi etkisiyle ilişkilidir ve Medalia bağlı kauçuk modeline dayanmaktadır.

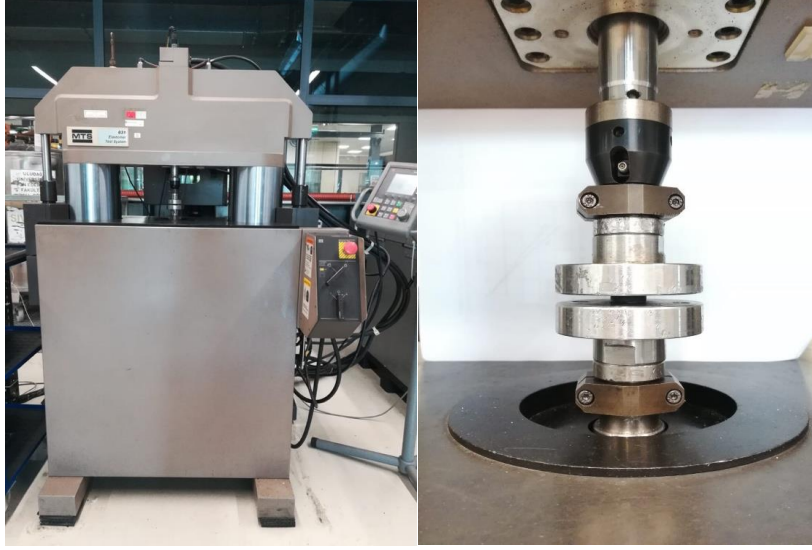
$$X_{eff} = 1 + 2,5\phi_{F,eff} + 14,1\phi_{F,eff}^2 \quad \text{Eşitlik 3.12}$$

3.12 Eşitliğinde görünen  $\phi_{F,eff}$  dolgunun yapısı, spesifik yüzey alanı, yağ emme kapasitesi gibi dolgunun karakterini tanımlayan parametreler sayesinde elde edilir. Bu sabitin değerini etkileyen diğer bir faktör ise  $\delta$  faktörüdür. Bu parametre dolgunun polimer yüzeyinde adsorplandığı kalınlık olarak ifade edilir [82].

### 3.3.5. Elastomer Test Sistemi (MTS)

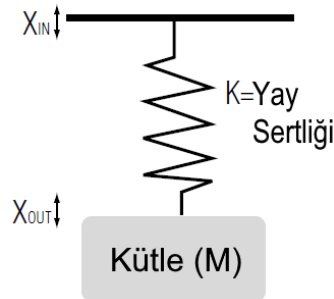
Hazırlanan sistemlerden son ürün olarak değerlendirilebilecek karışım hafif metro raylı sistemleri için flanş lastiği olarak hazırlanmıştır. Hazırlanan flanş lastikleri MTS firmasının 'Elastomer Test Sistemi' cihazı ile dinamik-mekanik karakterizasyonu yapılmıştır. Yüksek yük ve yüksek frekans uygulama olanağı sağlayan bu cihaz sayesinde elastomerin tandelta (damping), doğal frekans ve enerjiyi sönmülemeye başladığı frekans tayin edilmiştir. Şekil 3.18'de cihaz gösterilmiştir. Dinamik-mekanik özellikler flanş

lastiğinden çıkartılan disk şeklindeki kupon numunelerle ve hazırlanan elastomerin kalıcı deformasyon test diskleri kullanılarak yapılmıştır. Şekil 3.18’de sağ tarafta, disk şeklindeki test numunesinin sıkıştırma anındaki görüntüsü verilmiştir. Örneklerin dinamik-mekanik özellikleri 0-200 Hz frekans aralığında, 0,1 mm deformasyonda ve 250 N ön yük uygulanarak oda sıcaklığında incelenmiştir. Sonuç olarak seçilen grubun damping özelliklerini ortaya koyacak, tandelta, iletilebilirlik (transmissibility) ve dinamik direngenlik (dynamic stiffness) değerleri elde edilmiştir [83].



**Şekil 3. 15.** Flanş lastiklerinin dinamik-mekanik özelliklerinin bulunmasında kullanılan MTS- elastomer test sistemi.

Enerji sönümlenme davranışını irdeleyebilmek için bazı temel modelleri bilmek gerekir. Bu kavramların başında doğal frekansın geldiği söylenebilir. Temel olarak, aşağıda yay sisteminde görülen kütle statik durumdayken aşağıya esnetilip yer değiştirmesi sağlanırsa yapacağı salınım frekansı doğal frekans ( $f_n$ ) olarak adlandırılır [84].



**Şekil 3. 16.** Basit yay sistemi [81]

Doğal frekans ( $f_n$ ), yayın sertliği (K) ve desteklediği kütle (M) bağlıdır ve eşitlik 3.13 ile hesaplanabilir.

$$f_n = 1/2\pi \sqrt{K/M} \quad \text{Eşitlik 3.13}$$

Malzemelerin sağladığı titreşim özellikleri malzemelerin doğal frekansının ve sönümlenme (damping) parametrelerinin kontrolündedir. Sönümlenme; viskoz, coulomb ve yapısal sönümlenme olarak üç başlıkta incelenebilir. Viskoz sönümlenme hız ile ilişkili, coulomb sönümlenme yüzeyler arasındaki basınç ve sürtünme ile ilintilidir. Histerisis olarak da isimlendirilen yapısal sönümlenme ise deformasyona maruz bırakılan malzemenin bünyesindeki enerji iç sürtünme sayesinde ısı yardımıyla dağıtması şeklinde açıklanabilir. Bir materyalin yapısal sönümlenme kabiliyeti ifade edilirken kayıp faktörü  $\eta$  ve sönümlenme oranı  $\zeta$  kullanılır. Sönümlenme oranı kayıp faktörünün yaklaşık iki kadardır ancak sönümlenme oranı arttıkça bu durum sapma gösterebilir. Kayıp faktörün 0,1 olması sönümlenme özelliği için gereken minimum kayıp faktördür.

Bir izolasyon sisteminin performansı sistemin iletilebilirliği yani sistemin içine giden enerji ile sistemden çıkan enerjinin oranı ile belirlenir. İletilebilirlik Eşitlik 3.14'te olduğu gibi hesaplanabilir [84],[85].

$$T = \left| \frac{A_{\text{çıkış}}}{A_{\text{giriş}}} \right| = \sqrt{\frac{1 + (2\zeta f_d / f_n)^2}{[1 - (f_d / f_n)^2]^2 + [2\zeta f_d / f_n]^2}} \quad \text{Eşitlik 3.14}$$

Burada;

T= İletilebilirlik

$A_{\text{çıkış}}$ = Sistemden çıkan enerji (transfer edilen (geçirilen) kuvvet)

$A_{\text{giriş}}$ = Sisteme giren enerji (bozucu kuvvet)

$\zeta$ = Sönümlenme oranı

$f_d$ = Dinamik frekans

$f_n$ = Doğal frekans şeklindedir.

MTS firmasının Elastomer Test Sistemi ve bu sisteme bağlı olarak çalışan yazılımdan elde edilen veriler kullanılarak tez kapsamında hazırlanan optimum sistemin, tandelta,

iletilebilirlik (transmissibility) ve dinamik direngenlik (dynamic stiffness) değerleri belirlenmiştir.

## 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmanın temel amacı, yüksek molekül ağırlıklı ve dar molekül ağırlığı dağılımına sahip yeni nesil EPDM kauçuğu kullanılarak yüksek sönümlenme özelliğine sahip elastomerlerin hazırlanması için optimum reçete veya reçetelerin belirlenmesidir. Bu amaçla farklı dolgu tipleri, pişirici sistemleri ve oranları kullanılarak bir seri kauçuk hamuru hazırlanmıştır. Hazırlanan bu hamurların farklı sıcaklıklarda pişme özelliklerini incelenmiş ve pişme koşulları optimize edilmiştir. Daha sonra hazırlanan elastomerlerin gerilim-gerinim, sertlik, geri sekme elastikiyet (rebound), oda sıcaklığında kalıcı deformasyon ve aşınma özellikleri, gerinim gevşemesi ve servis sıcaklığı gibi ürün performansını etkileyen mekanik özellikler karşılaştırmalı olarak incelenmiş ve reçete temelli değişikliklerin bu parametreler üzerindeki etkisi ortaya konmuştur. Bu değişiklikleri açıklayabilmek için hazırlanan elastomerlerin çapraz bağ yoğunlukları (ÇBY) farklı 2 yöntemle hesaplanmıştır. Her bir sistem için gerçekleştirilen tüm bu karakterizasyon çalışmalarından sonra tek yönlü döngüsel sıkıştırma testleri, statik-mekanik testlerle, vulkanizatların şok absorpsiyon ve enerji sönümlenme/dağıtma kapasiteleri incelenmiştir. Son olarak belirlenen bir optimum reçeteye göre hazırlanan elastomerlerin MTS cihazı ile dinamik-mekanik özellikleri incelenmiş, elastomerin doğal frekansı ve enerji sönümlenme frekans aralığı ve direngenliği tespit edilmiştir. Bu özellikler ülkemizde hafif metro raylı taşımacılık sistemlerde kullanılan ve ithal edilen titreşim sönümleyici bir elastomer sistemi ile karşılaştırmıştır, tez çalışmasında elde edilen elastomerin performansı değerlendirilmiştir.

Sistematik olarak yapılan değişikliklerle hazırlanan tüm karışımların pişme özelliklerinden başlatılarak gerçekleştirilen deneysel çalışmalar aşağıda ayrıntılarıyla verilmiştir.

### 4.1. EPDM1 Grubu Elastomerlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

#### 4.1.1. EPDM1 Grubu Hamurların Vulkanizasyon Özelliklerinin İncelenmesi

Bölüm 3.2’de belirtildiği üzere EPDM1 grubu tez çalışmamızda ilk oluşturulan reçete grubudur ve 120 phr N550 tipi karbon siyahı içermektedir. Bu grubun alt grupları farklı miktarda kükürt eklenerek ve farklı hızlandırıcı tipi kullanılarak oluşturulmuştur. Kükürt ve pişirici dışındaki diğer bileşenler sabit tutulmuştur. Örneğin, EPDM1-1S, 1phr kükürt içeren alt gruptur. Ayrıca bu grupta daha önce değinildiği üzere tüm gruplardan farklı

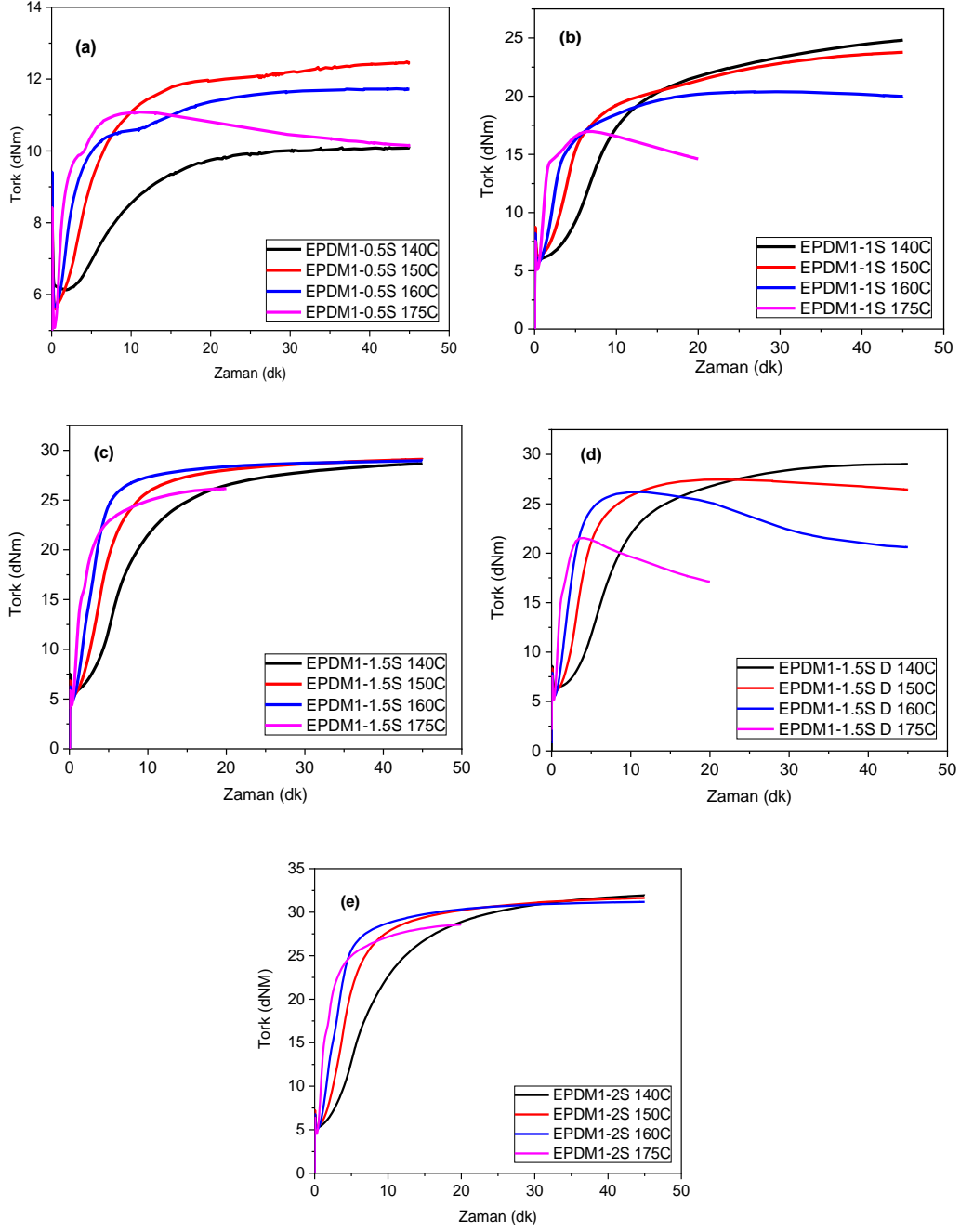
olarak TMTM yerine TMTD içeren 1,5 phr kükürte sahip grup da yer almaktadır. Bu grup EPDM1-1.5SD olarak isimlendirilmiştir.

Kauçuk tabanlı polimer karışımları için uygun proses koşullarını belirlemek adına Hareketli Kalıp Reometresi (MDR) kullanılarak tüm gruplar için; 140 °C, 150 °C, 160 °C ve 175 °C olmak üzere dört farklı sıcaklıklarda zaman tork eğrileri elde edilmiştir. 140 °C, 150 °C, 160 °C için test süresi 45 dk en yüksek sıcaklık için ise 20 dk şeklindedir. Bu eğriler değerlendirilerek tüm gruplar için ts<sub>2</sub>, t<sub>90</sub>, t<sub>100</sub> gibi vulkanizasyon süreleri, sistemde oluşan ÇBY hakkında ön bilgi sağlayan pişme dereceleri (MH-ML) ve sistemde çapraz bağlanma hızı hakkında bilgi veren vulkanizasyon dereceleri elde edilip test plakalarının ve disklerinin hazırlanacağı uygun sıcaklık ve süre belirlenmiştir. EPDM1 serisine ait vulkanizasyon eğrileri Şekil 4.1’te verilmiştir.

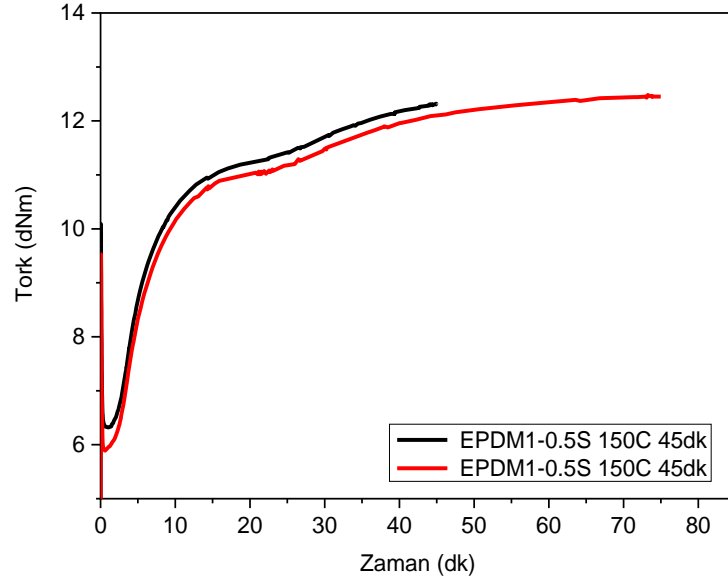
En az kükürt içeren EPDM1-0.5S grubundaki pişme eğrileri incelendiğinde 140°C’ pişme sıcaklığından 150 °C pişme sıcaklığına geçildiğinde tork artışı gözlenmiştir. 150 °C ise bu grup için en yüksek tork değerinin elde edildiği sıcaklıktır. Ancak eğri incelendiğinde devam eden bir vulkanizasyon olduğu gözlenmiştir. Devam eden çapraz bağlanma kayda değer bir yükselişe sebep olabilir düşüncesi ile 150 °C’de olan test 45 dk yerine 75 dk süre ile tekrarlanmıştır (Şekil 4.2). Eğriler incelendiğinde maksimum tork değerinde dikkate değer bir artış gözlenmemiştir. Bu değerler 45dk ve 75dk için sırasıyla 12,32 ve 12,48 dNm’dir. Daha hızlı pişme gözlemlenen 160°C ise iki basamaklı bir eğri elde edilmiştir. Bu durum 175°C’de daha belirgin şekilde gözlenmiştir. Hızlı vulkanizasyon sonucunda sisteme konulan ikincil kürleştiriciler özellikle az kükürt içeren sistemlerde iki basamaklı vulkanizasyon eğrilerine neden olduğu düşünülmektedir. Ayrıca 175°C’de reversiyon yani kovalent bağların kırılmaya başladığı görülmüştür. Bu durum özellikle doymamış polimer zincire sahip elastomerlerde yaygın olarak görülür. Bu durumda polimer zincirleri arasındaki yetersiz çapraz bağlanma reversiyona neden olmuş olabilir. Bu bilgiler göz önüne alındığında bu grup için pişme sıcaklığının 150°C olmasına karar verilmiştir. Kükürt miktarının iki katına çıkarıldığı EPDM1-1S grubunda ise EPDM1-0.5S grubundan farklı olarak 140°C’de 150°C’ye benzer tork değeri gözlenmiştir. Ayrıca maksimum tork değerleri 0.5S grubuyla kıyaslandığında oldukça yüksektir. 160 °C’de maksimum tork değeri azalmış ancak dengede bir eğri gözlenmiştir. 175°C’de ise 0.5S grubuna benzer şekilde reversiyon gözlenmiştir. EPDM1-1.5S grupları incelendiğinde maksimum tork değerinde artış olduğu dolayısıyla 1S sisteminde kükürtün yetersiz olduğu sonucu çıkarılabilir. İki farklı hızlandırıcı kullanmanın etkileri vulkanizasyon



eğrilerinde gözlenmiştir. TMTD bir kükürt verici hızlandırıcıdır. Isı etkisi ile parçalanarak ortama kükürt verir. TMTD'nin ortama verdiği kükürt sayesinde polisülfidik bağların oluşumu olasıdır. Bu sebeple aynı miktar kükürte sahip TMTM içeren karışımında farklı olarak benzer maksimum tork değeri vermesine rağmen 160 °C ve 175 °C sıcaklıklarda gözlenen reversiyon TMTD kaynaklı oluşmuş olan polisülfidik bağların ayrılmaya başlaması olabilir. EPDM1 grubunun en yüksek kükürt miktarı içeren grubuna ait vulkanizasyon eğrileri incelendiğinde 175°C dışındaki sıcaklıklarda maksimum tork değerleri birbirleriyle aynı olduğu görülmüştür. Sistemde reversiyon gözlenmemiştir.



**Şekil 4. 1.** EPDM1 grubuna ait 140 °C, 150 °C, 160 °C ve 175 °C’lerdeki vulkanizasyon eğrileri a) 0,5phr kükürt içeren Alt Grup b) 1phr kükürt içeren alt grup c) 1,5 phr kükürt içeren grup d)1,5 phr ve TMTM yerine TMTD içeren grup e) 2 phr kükürt içeren grup



**Şekil 4. 2.** EPDM1-0.5S grubunun 150°C, 45dk ve 75dk elde edilen pişme eğrileri

Karışımların vulkanizasyon özellikleri değerlendirildiğinde genel olarak 140 °C pişme süresinin uzun olduğu ve özellikle 0,5 phr kükürt içeren sistemde çok düşük MH değeri olduğu gözlenmiştir. Bununla beraber, 175 °C reversiyon davranışı ve düşük MH değerleri elde edilmiştir. 160 °C ve 150 °C olan testlerde benzer davranışlar görülse bile bu sistemlerin ortak olarak 150 °C’de özellikler düşük kükürt miktarlarında daha kararlı olduğu gözlenmiştir. Bu sebeple karışımların vulkanizasyon davranışları değerlendirildiğinde EPDM1 grubunun 150 °C ve t100 sürelerine göre pişirilmesine karar verilmiştir. Tablo 4.1 EPDM1 grubu’na ait pişme özelliklerini içermektedir. Parametreler incelendiğinde 150 °C kükürt miktarı arttıkça maksimum tork değerlerinin ve kür hız indeksinin vulkanizasyon derecesinin yükselmesiyle arttığı görülmüştür. TMTM ve TMTD içeren gruplar aynı miktarda kükürt içermelerine rağmen TMTD hızlandırıcısının daha hızlı pişme sağladığı ortadadır. TMTD’nin TMTM’ye göre vulkanizasyon hızının daha yüksek olması kükürt verici özelliğinden kaynaklanabilir [86].

**Tablo 4. 1.** EPDM1 grubuna ait 150 °C’deki pişme parametreleri

Karışım Kodu	ML (dNm)	MH (dNm)	Pişme derecesi (MH-ML)	ts2 (dk)	t90 (dk)	t100 (dk)	Vulkanizasyon Hız İndeksi (100/t90-ts2)
EPDM1-0.5S	6,3	12,3	6,0	4,5	30,3	44,9	3,9
EPDM1-1S	6,3	23,8	17,5	2,4	23,9	45,0	4,7
EPDM1-1.5S D	6,0	27,5	21,5	1,7	8,9	25,1	13,8
EPDM1-1.5S	5,2	29,1	23,9	1,7	12,3	45,0	9,4
EPDM1-2S	5,4	31,6	26,3	1,7	13,3	45,0	8,6

#### 4.1.2. EPDM1 Grubu Elastomerlerin Mekanik Özellikleri

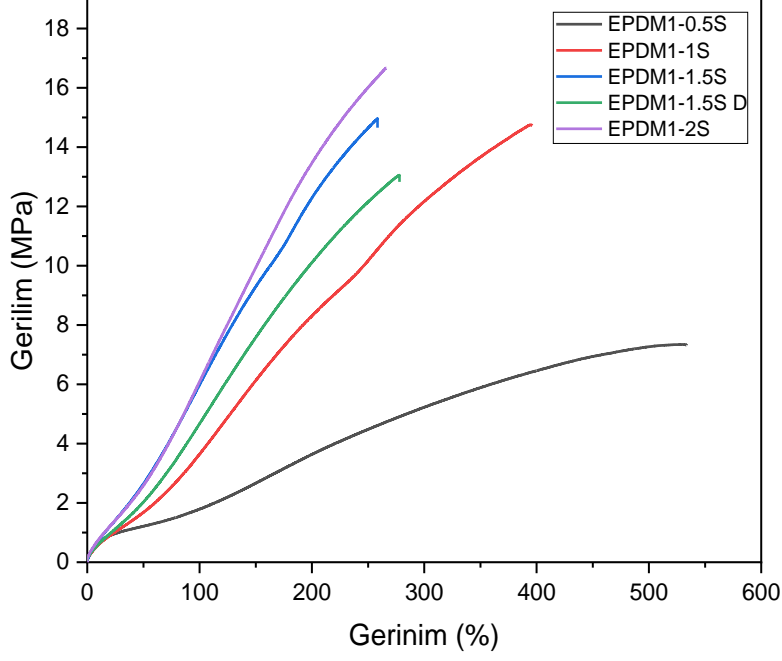
Karışımların mekanik özelliklerini belirlemek adına gerilim-gerinim, sertlik, geri sekme elastikiyeti, oda sıcaklığında kalıcı deformasyon ve aşınma testleri yapılmıştır. Test için örnekler 150 °C ve t100 sürelerine göre pişirilmiştir.

Gerilim-gerinim testleri EPDM1-0.5 grubu için 4 örnek diğer gruplar için en az 5 örnek tekrarlanarak yapılmıştır. Tüm gruplar için kopma mukavemeti, kopmada uzama, elastik modülüs, %50 ve %100 uzamadaki modül değerlerinin ortalaması ve standart sapmaları Tablo 4.2’de verilmiştir. Gerilim-gerinim özellikleri incelendiğinde karışımlardaki kükürt miktarı arttıkça başlangıç gerinimlerindeki modül yani elastik modül değerlerinin birbirine yakın olmasına rağmen kopma kuvvetlerinin arttığı ve kopmada uzama değerlerinin azaldığı görülmüştür. Bunlara ek olarak, %50 ve %100 gerinimdeki gerilimler ele alındığında sistemlerdeki kükürt miktarı arttıkça bu gerinimlerde okunan gerilimin de arttığı görülür. Kauçuk endüstrisinde sistemlerdeki ÇBY hakkında ön görüde bulunmak için bu değerler kıyaslanabilir. Burada özellikle %100 gerinimdeki streslere bakıldığında sistemlerdeki kükürt miktarı arttıkça gerilimlerde artış görülmektedir. En düşük kükürt miktarına sahip 0,5 phr kükürt içeren sistem ile 1 phr kükürt içeren sistem kıyaslandığında değişim %100’ün üstündedir. Aynı hızlandırıcı sistemine sahip 1 ve 1,5 phr kükürt içeren sistemler karşılaştırıldığında artış %60’tır. 1,5 phr kükürt 2 phr kükürte çıkarıldığında ise artış %2 dolaylarındadır. Aynı kükürt miktarına sahip TMTD ve TMTM içeren gruplar kıyaslandığında TMTM içeren sistemin %100 deformasyondaki stres değeri neredeyse %40 daha fazla olduğu görülmüştür.

**Tablo 4. 2.** EPDM1 grubu gerilim-gerinim özellikleri

Karışım Kodu	Elastik Modül (MPa)	% 50 Uzamadaki Modül (MPa)	% 100 Uzamadaki Modül (MPa)	Kopma Dayanımı (MPa)	Kopmada Uzama (%)
EPDM1-0.5S	13,4±1,2	1,2±0,02	1,8±0,03	7,2±0,2	533,2±14,4
EPDM1-1S	12,4±1,0	1,7±0,05	3,8±0,1	14,8±0,3	405,3±19,1
EPDM1-1.5S D	12,9±0,4	2,0±0,04	4,4±0,2	12,8±0,4	285,6±15,6
EPDM1-1.5S	12,9±2,1	2,7±0,09	6,1±0,2	14,7 ±0,7	252,2±18,2
EPDM1-2S	13,3±0,8	2,6±0,08	6,2±0,2	16,0±0,8	260,1±17,1

Gruplarda ortalama kopma mukavemeti ve kopmada uzama değerleri değerlendirilerek referans örneklerin gerilim-gerinim davranışları Şekil 4.3'te kıyaslanmıştır. En düşük kükürt miktarı içeren EPDM1-0.5 grubu diğer gruplar ile kıyaslandığında oldukça sünek bir davranış sergilemiştir. Kükürt miktarını EPDM1-0.5 grubuna göre iki kat arttırdığı EPDM1-1S grubunda kopma mukavemetinde iki kat arttığı gözlenmiştir. Bununla beraber kopmada uzama değeri neredeyse %25 oranında azalmıştır. EPDM1-1.5S ve EPDM1-1S gruplarının ise kopma kuvveti değerleri birbirlerine oldukça yakındır ve 15 MPa dolaylarındadır. Ancak kopmada uzama değeri %400 civarlarından %300'ün altına düşmüştür. 1,5 phr ve 2 phr içeren sistemler karşılaştırıldığında ise kopmada uzama değerleri benzer olmasına rağmen 2 phr kükürt içeren sistemin en yüksek kopma mukavemetini sağladığı görülmüştür. 1,5 phr kükürt içeren TMTD hızlandırıcı içeren EPDM1-1.5SD ve TMTM içeren EPDM1-1.5 grupları kıyaslandığında kopmada uzama değerleri benzer olmasına rağmen kopma mukavemetinin EPDM1-1.5SD sisteminde yaklaşık %15 azaldığı görülmüştür. Sonuçlar, sistemde kükürt miktarı arttıkça çapraz bağlanmanın arttığı bu durumun da kopma mukavemetini arttırdığı ancak kopmada uzamanın azalmasına sebep olduğu şeklinde yorumlanmıştır.



**Şekil 4. 3.** EPDM1 grubunun gerilim-gerinim eğrileri

Tablo 4.3 EPDM1 grubuna ait sertlik, geri sekme elastikiyeti (rebound), oda sıcaklığında kalıcı deformasyon ve aşınma test sonuçlarını göstermektedir. Her bir test için üç örnek kullanılmıştır.

Kauçuk endüstrisinde sertlik testi, sıklıkla kullanılan ve hızlı cevap veren bir testtir. Bu testlerde vulkanizatın katı bir girinti yardımıyla oluşturulan yüke karşılık deformasyona karşı direnci ölçülür. Sınırlı gerinime karşı modulus değeri ölçülür. Girintinin oluşturduğu yük bir yay tarafından sağlanıyor ise sonuç 'Shore A' (ShA) skalasında elde edilir. Pişmiş örneklerin çok düşük gerinimlerde büyük farklılıkları ortaya koyabilen hızlı ve pratik bir ölçümdür [6]. Kükürt miktarının kademeli olarak arttırıldığı EPDM1 grubu sertlik açısından ele alındığında, kükürt miktarı arttıkça sertliğin arttığı söylenebilir. Özellikle 0,5 phr kükürten 1 phr kükürte geçildiğinde yaklaşık %5 oranında artış görülmüştür. EPDM1-0.5 grubunun sünek davranışını destekleyen bir bulgudur. TMTD ve TMTM içeren sistemler karşılaştırıldığında TMTM içeren sistemin biraz daha sert olduğu söylenebilir.

Kauçuk deforme olduğunda, elastomere bir enerji girişi söz konusudur. Deformasyon kaldırıldığında kauçuk orjinal şekline tamamen dönmeyebilir. Enerjinin mekanik enerji olarak geri dönmeyen kısmı kauçukta ısı olarak dağılır. Geri dönen enerjinin uygulanan enerjiye oranına esneklik denir. Başka bir deyişle kauçuk parçasına çarpan hareketli bir

kütlenin geri dönen ve uygulanan enerjisi arasındaki orandır. Deformasyon tek bir darbeden kaynaklanan bir girinti olduğunda, bu orana geri sekme esnekliği denir. EPDM1 grubu geri sekme elastikiyeti açısından incelendiğinde kükürt artışının geri sekme yüzdesini olumlu yönde etkilediği görülmüştür. Sertliğe benzer şekilde kükürt miktarı arttıkça geri sekme elastikiyetinin arttığı görülmüştür. En güçlü artış 0,5 phr ve 1 phr kükürt sistemleri arasında kaydedilmiştir. Geri dönen enerjinin uygulanan enerjiye göre artışının sebebi kükürt miktarındaki artışın çapraz bağlanmayı arttırmış olmasından kaynaklanabilir.

Kalıcı deformasyon bir malzemenin belirli bir deformasyona belirli bir zamanda ve sıcaklıkta sıkıştırıldığında kendini toparlayabilme kabiliyetini ifade eder. Örneğin bir malzemenin %30 kalıcı deformasyonu var ise sıkıştırılmamış halindeki şeklinin %70'ini geri kazanmış demektir. Sıklıkla kalıcı deformasyon ve akma/sünme davranışı (creep) karıştırılır. Ancak kalıcı deformasyon sabit bir gerinim sonucundaki, akma/sünme ise sabit bir gerilim altındaki miktarlardır [87]. EPDM1 grubunun kendini geri toparlayabilme kabiliyetleri kıyaslandığında 0,5 phr ve 1 phr arasındaki belirgin fark göze çarpmaktadır. Kükürt miktarı 0,5 phr miktarından 2 katına çıkarıldığında kalıcı deformasyon özelliği %60 oranında iyileşmiştir. Kükürt miktarındaki artış 1 phr 1,5 phr'a geldiğinde de neredeyse %30 oranında bir gelişme görülmektedir. Ancak bu noktadan sonra kükürt artışının ve hızlandırıcı farkının kalıcı deformasyon özelliği üstünde belirgin bir fark oluşturmadığı gözlenmiştir.

Aşınma test yöntemi, aşındırıcı koşullar altında vulkanizatlardaki aşınmanın derecesini ölçer. Bu hızlandırılmış test, çeşitli kauçuklarda aşınma direncini değerlendirmek için kullanılabilir, ancak aşındırıcı tipi ve aşınma koşulları ile ölçülen değer büyük ölçüde değişir. Kauçuk ürünlerinin performans döngüleri sırasındaki gerçek performansı, her zaman yansıtmaz ancak yine de malzemenin aşınma dirençleri hakkında hızlı sonuç veren bir tekniktir [75]. Genel olarak kütle kaybı ve yoğunluk değerlendirilerek hacimsel kayıp olarak ifade edilir. EPDM1 grubu için aşınma değerleri standart sapmaları ile incelendiğinde kükürt miktarı ve hızlandırıcı tipinin bir fark yaratmadığı söylenebilir.

**Tablo 4. 3.** EPDM1 grubunun sertlik, geri sekme elastikiyeti, kalıcı deformasyon ve aşınma değerleri

Karışım Kodu	Sertlik (ShA)	Geri Sekme Elastikiyeti (%)	Kalıcı Deformasyon	Aşınma (mm <sup>3</sup> )
EPDM1-0.5S	68,8±0,7	31,8±0,7	15,8±2,0	114,2±4
EPDM1-1S	72,0±0,2	39,7±0,6	5,9±0,7	126,0±5
EPDM1-1.5S D	73,8±0,5	42,8±0,5	4,2±0,8	120,0±6
EPDM1-1.5S	76,2±0,5	44,3±1,1	4,1±0,9	119,0±5
EPDM1-2S	76,6±0,1	44,4±0,8	4,3±0,9	110,7±10

#### 4.1.3. EPDM1 Grubu Elastomerlerin Çapraz Bağ Yoğunluklarının Belirlenmesi

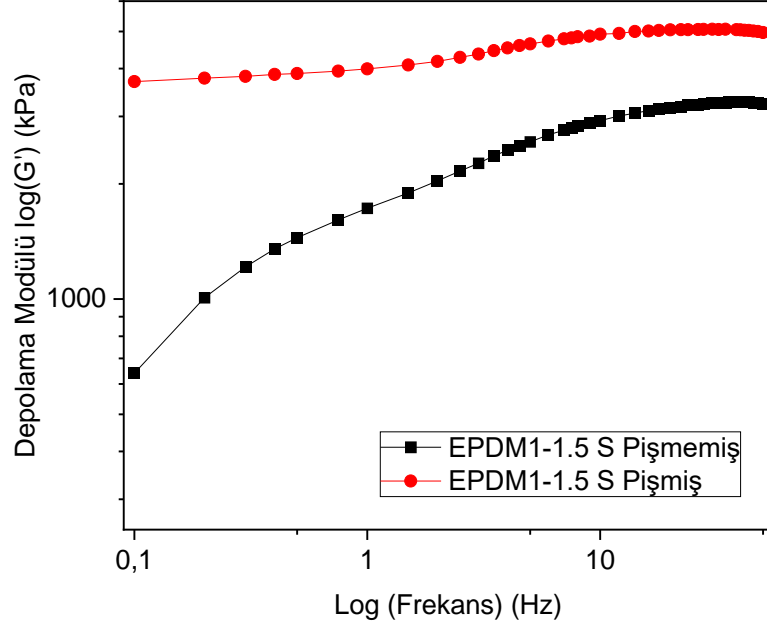
Bölüm 3.3.4’de değinildiği üzere elastomerlerin RPA ve TSSR olmak üzere iki farklı yöntem ile çapraz bağ yoğunlukları belirlenmiştir.

RPA cihazı kullanılarak Lee-Pawlowsky-Coran yöntemi ile çapraz bağ yoğunlukları elde edilmiştir. Deneysel çalışmalarda bahsedildiği üzere, bu yöntemde göre polimerin zincir takılması kaynaklı ve kimyasal reaksiyon sonucu oluşan çapraz bağlanması  $\text{ÇBY}_{fzk}$ ,  $\text{ÇBY}_{kim}$ , olarak ayırt edilebilir. Toplam çapraz bağlanma  $\text{ÇBY}_{top}$ , iki değerin toplamı olarak elde edilir. Kullanılan sistem için  $g_n$  değeri 1 olarak kabul edilmiştir. Çalışmalarda frekans taramalarında linear viskoelastik bölgede çalışabilmek adına düşük gerinimde (0,420%) çalışılmıştır. Tüm gruplar için ortak olarak izlenen yol şu şekildedir:

- Pişmemiş (kürlenmemiş) örnek 1,667 Hz 80 °C gerinim taraması
- Pişmemiş (kürlenmiş) örnek için % 0,420 gerinimde frekans taraması
- 150 °C’de  $t_{100}$  süresine göre pişirilmesi
- Pişmiş örneğin 0,420% gerinimde ve 80 °C frekans taraması
- Çapraz bağlanmanın belirleneceği uygun frekansın belirlenmesi

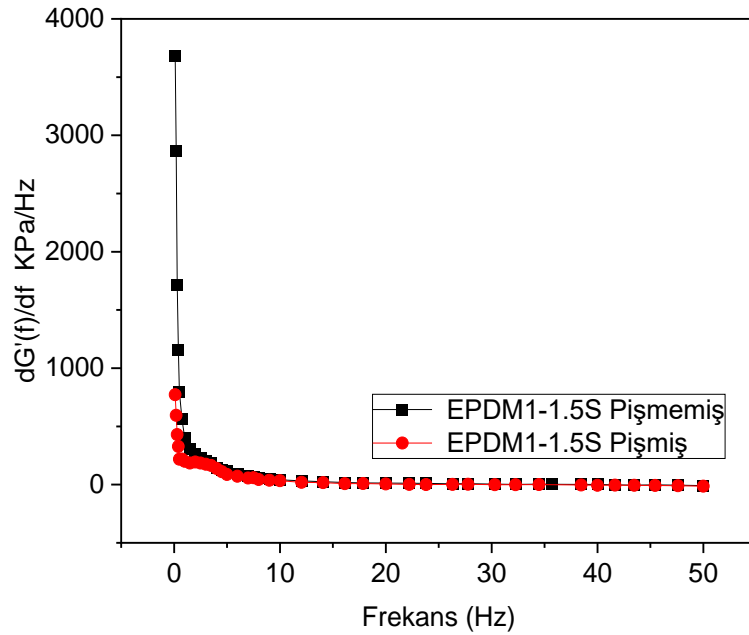
İlk hazırlanan EPDM1-1.5S grubu için bu işlemler örnek olarak açıklanmıştır. Şekil 4.4’te EPDM1-1.5S grubuna ait frekans taraması verilmiştir. Beklenildiği gibi çapraz bağlanmış pişmiş örneğin depo modülü pişmemiş örneğe göre daha yüksektir.





Şekil 4. 4. EPDM1-1.5S grubuna ait pişmiş ve pişmemiş örneklerin frekans taramaları

Şekil 4.5’de Şekil 4.4 verilen eğrilerin türev grafiği çizilmiştir. Türev grafiğini incelemenin amacı depo modülünün hangi frekanstan sonra sabit kaldığını tespit etmektir. Grafikte ‘y’ eksenini depo modülünün frekansa göre değişim oranını, ‘x’ eksenini de frekansı göstermektedir. Sabitlenmeye başladığı frekans değerinden sonraki herhangi bir frekans değeri birbiri ile eşit çapraz bağ yoğunluğu vermesi beklenir.

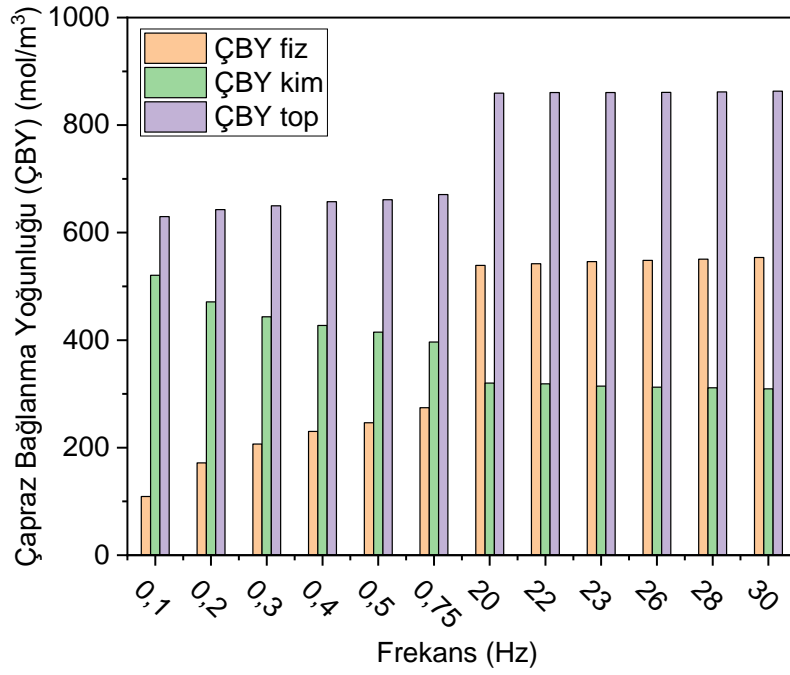


Şekil 4. 5. EPDM1-1.5S grubuna ait depo modülü-frekans grafiği türevi eğrileri (pişmiş ve pişmemiş örnekler)

Türev grafikleri incelendiğinde, yaklaşık 15 Hz sonrasında bir sabitleme olduğu görülür. Ancak sağlamasını yapmak amacıyla düşük ve yüksek frekans aralığında çapraz bağ yoğunluğu hesaplanmıştır. Tablo 4.4 ve Şekil 4.6’da düşük frekans bölgesi ve yüksek frekans bölgelerinde çapraz bağ yoğunluklarının değeri verilmiştir. Düşük frekans bölgesi 0,1 Hz ve 0,75 Hz arası yüksek frekans bölgesi ise 20 Hz ve 30 Hz arasındır. Bar grafiğinde görüldüğü üzere düşük frekans bölgesinde fiziksel çapraz bağlanmada artış, kimyasal çapraz bağlanmada azalış ve toplam çapraz bağlanmada da bir artış eğilimi vardır. Sonuç olarak düşük frekans bölgesinde sabit bir çapraz bağlanma yoğunluğu elde edilmediği görülmüştür. Diğer yandan 20 Hz değerinden başlayan yüksek frekans bölgesinde elde edilen çapraz bağ yoğunluğu ise sabitlemiştir. Bu gözlem dikkate alınarak tüm gruplar için 20 Hz frekansında çapraz bağ yoğunluğu hesaplaması uygun bulunmuştur.

**Tablo 4. 4.** EPDM1-1.5S grubunun düşük ve yüksek frekanslarda ÇBY değerleri

<b>Düşük Frekans Bölgesi (Hz)</b>	<b>ÇBY fiziksel (mol/m<sup>3</sup>)</b>	<b>ÇBY kimyasal (mol/m<sup>3</sup>)</b>	<b>ÇBY toplam (mol/m<sup>3</sup>)</b>
<b>0,1</b>	109,1	520,7	629,7
<b>0,2</b>	171,7	471,1	642,9
<b>0,3</b>	206,7	443,3	650,0
<b>0,4</b>	230,3	427,3	657,5
<b>0,5</b>	246,2	414,9	661,2
<b>0,75</b>	274,2	396,4	670,7
<b>Yüksek Frekans Bölgesi (Hz)</b>	<b>ÇBY fiziksel (mol/m<sup>3</sup>)</b>	<b>ÇBY kimyasal (mol/m<sup>3</sup>)</b>	<b>ÇBY toplam (mol/m<sup>3</sup>)</b>
<b>20</b>	539,1	320,2	859,3
<b>22</b>	542,0	318,6	860,7
<b>24</b>	546,1	314,4	860,5
<b>26</b>	548,4	312,6	861,0
<b>28</b>	550,5	311,3	861,8
<b>30</b>	553,7	309,5	863,2



**Şekil 4. 6.** EPDM1-1.5S grubunun düşük ve yüksek frekanslarda ÇBY yoğunlukları

EPDM1-1.5S grubu için 20 Hz frekansda Eşitlik 3.4, 3.5 ve 3.6 kullanılarak yapılan hesaplama aşağıdaki gibidir:

$$\text{ÇBY}_{fzk} = G'_{\text{pişmemiş}}(20,0 \text{ Hz}) / g_n \cdot 2 \cdot RT$$

$$= 3166,1 \text{ kPa} / (1 \cdot 2 \cdot 8,3145 \text{ J/Kmol} \cdot 353,15 \text{ K})$$

$$= 539,1 \text{ mol/m}^3$$

$$\text{ÇBY}_{kim} = [G'_{\text{pişmiş}}(20,0 \text{ Hz}) - G'_{\text{pişmemiş}}(20,0 \text{ Hz})] / 2RT$$

$$= (5046,8 \text{ kPa} - 3166,1 \text{ kPa}) / (2 \cdot 8,3145 \text{ J/Kmol} \cdot 353,15 \text{ K})$$

$$= 320,2 \text{ mol/m}^3$$

$$\text{ÇBY}_{top} = \text{ÇBY}_{kim} + \text{ÇBY}_{fzk}$$

$$= (539,1 + 320,2)$$

$$= 859,3 \text{ mol/m}^3$$

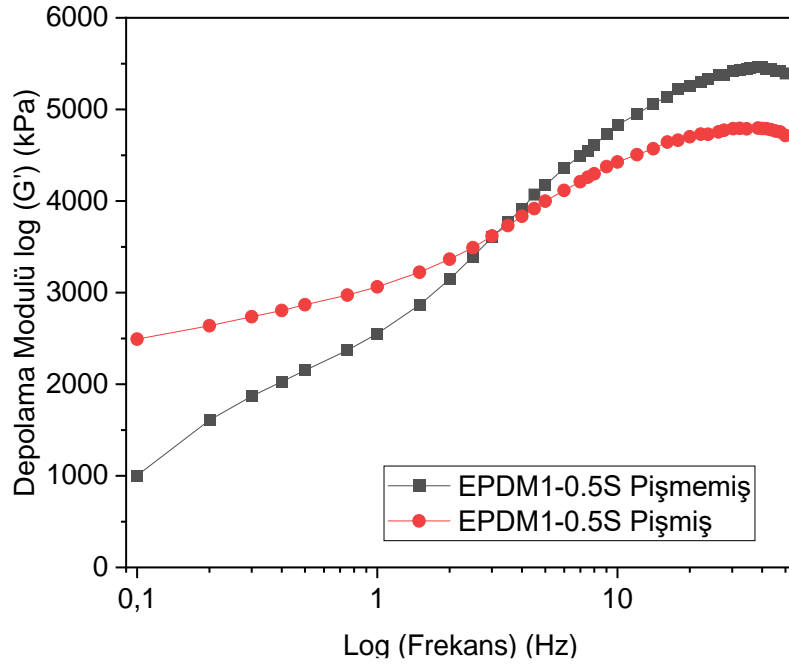
Diğer tüm gruplar için bu basamaklar yapılmıştır. Aşağıdaki tabloda EPDM1 grubuna ait çapraz bağ yoğunluğu verilmiştir (Tablo 4.5). Tablo incelendiğinde gruplarda fiziksel çapraz bağlanmanın kimyasal çapraz bağlanmadan yüksek olduğu görülmüştür. Yüksek dolgu içeren sistemlerde polimer dolgu etkileşimi yüksek olacağından bu durum

normaldir. Özellikle kükürt miktarı arttığında kimyasal çapraz bağların arttığı gözlenmiştir. Fiziksel çapraz bağlanma ise genel olarak kükürt miktarı arttığında azalan bir meyil göstermiştir. Sonuç olarak genellikle kükürt miktarı arttığında toplam elde edilen çapraz bağ yoğunluğu artan eğilim gösterdiği görülmüştür.

**Tablo 4. 5.** EPDM1 grubuna ait RPA ile elde edilen ÇBY değerleri

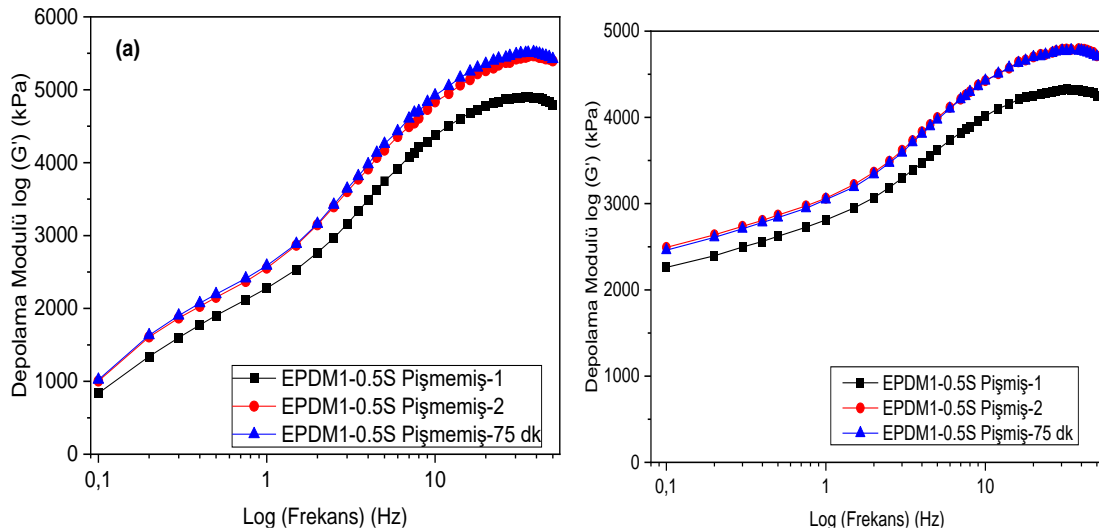
Karışım Kodu	G'@20Hz Pişmemiş (kPa)	G'@20Hz Pişmiş (kPa)	ÇBYfiz (mol/m <sup>3</sup> )	ÇBYkim (mol/m <sup>3</sup> )	ÇBYtop (mol/m <sup>3</sup> )
EPDM1-0.5S	5260,4	4701,1	896	-95	800
EPDM1-1S	3134,1	4031,7	534	153	687
EPDM1-1.5SD	3509,2	4283,5	598	132	729
EPDM1-1.5S	3166,1	5046,8	539	320	859
EPDM1-2S	2770,4	4864,2	472	356	828

Ancak EPDM1-0.5S grubu diğer gruplardan farklı cevap vermiştir. Bu karışım diğer gruplara kıyasla yüksek bir fiziksel çapraz bağlanma ancak negatif değerde çapraz bağlanma ortaya çıkarmıştır. Negatif ÇBY'nin bir anlamı bulunmamaktadır. Ayrıca bu grubun mekanik özellikleri göz önüne alındığında düşük de olsa bir çapraz bağ yoğunluğu vardır. Bu durumun sebebi pişmemiş örneğin depo modülünün yüksek frekanslarda pişmiş örneğe göre yüksek olmasıdır.



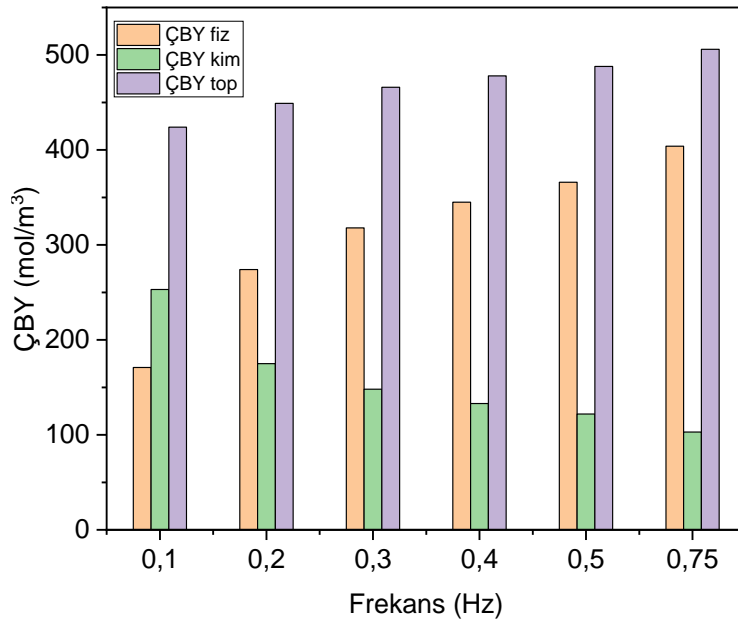
Şekil 4. 7. EPDM1-0.5 grubuna ait pişmiş ve pişmemiş örneklerin frekans taramaları

Negatif ÇBY'nin deneysel bir hata olup olmadığını kontrol etmek için test farklı bir örnekle aynı koşullarda tekrarlanmıştır. Bunun yanı sıra karışım 150°C'de bu kez 75dk boyunca vulkanize edilmiş ve frekans taraması yapılmıştır. Ancak yine birbirlerine oldukça yakın sonuçlar elde edilmiş ve bu yöntemle EPDM1-0.5S elastomeri henüz sebebi açıklanamayan bir çapraz bağ yoğunluğu değeri bulunmuştur.



Şekil 4. 8. EPDM1-0.5S grubuna ait frekans taramaları a) pişmiş b) pişmemiş.

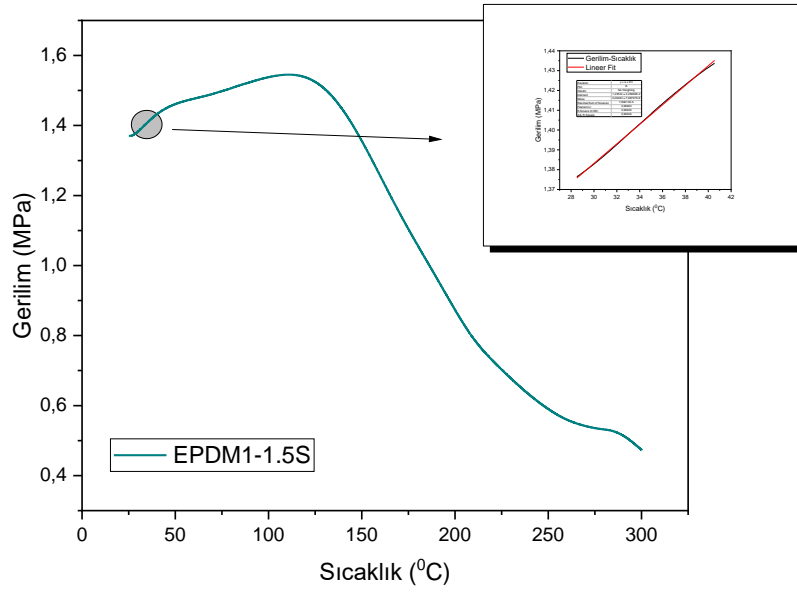
EPDM1-0.5S grubuna ait pişmiş ve pişmemiş örneklerin depo modülleri incelendiğinde, pişmemiş örneğin düşük ve yüksek frekans aralığında göstermiş olduğu modül farkı diğer gruplardan daha yüksektir. Bunun nedeni yeterince çapraz bağlanma içermemesi ve yüksek miktarda karbon siyahı içermesi olabilir. Başka bir deyişle zincirler arasında yeterince çapraz bağlanma olmadığı için frekans karşısında zincirler arasındaki yüksek orandaki karbon siyahı birbiri üzerinde kayarak sistemin iç enerjisinin hızlıca artmasını sağlamış olabilir. Bu iç enerji artışı yüksek frekans olduğunda yüksek modül değerleri ile ortaya çıkmıştır. Düşük frekans aralığında çapraz bağ hesaplandığında ise Şekil 4.9'da görüldüğü gibi sabit bir çapraz bağlanma elde edilememiştir. Buna ek olarak fiziksel çapraz bağlanmanın arttığı, kimyasal çapraz bağlanmanın azaldığı gözlenmiştir.



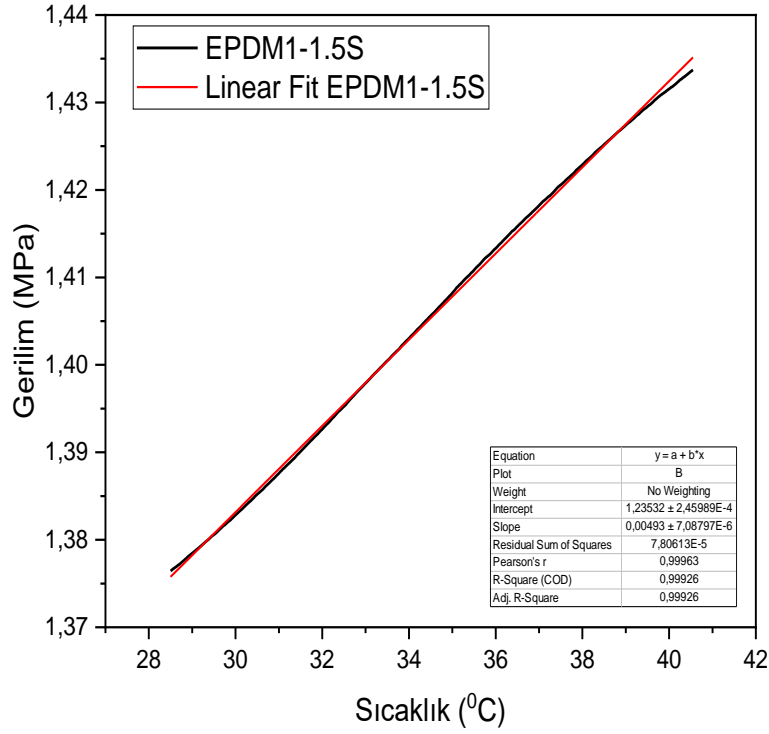
**Şekil 4. 9.** EPDM1-0.5S grubu düşük frekanslarda ÇBY değerleri

Sonuç olarak 120 phr N550 içeren EPDM1 grubu için alt eşik kükürt miktarının 1 phr olduğu görülmüştür. Buna ek olarak kükürt miktarı arttıkça kimyasal ve toplam çapraz bağlanmanın arttığı tespit edilmiştir. Aynı miktar kükürt fakat farklı tip hızlandırıcı içeren EPDM1-1.5S ve EPDM1-1.5SD karışımları kıyaslandığında TMTD içeren karışımın daha az çapraz bağlanmaya sahip olduğu görülmüştür. Bunun sebebinin TMTD hızlandırıcısının ortama sağladığı ekstra kükürtün oluşturabileceği polisülfidik bağların deformasyona maruz kalmasının sonucunda zincir kesilmesine uğraması olabilir. Bu durum mekanik sonuçlarla paralellik göstermektedir.

TSSR ile çapraz bağlanma ölçümü sistemlerin ideal ağ yapısında oldukları varsayılarak Eşitlik 3.10 kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 4.10’da EPDM1-1.5S grubunun izotermal olmayan sıcaklık eğrisi örnek olarak verilmiştir. Diğer sistemler için sıcaklık -gerilim eğrileri Şekil 4.14 ‘de verileceği için tekrardan kaçınmak adına burada verilmemiştir. Sıcaklık artmaya başladığında daha önce bahsedildiği üzere entropi etkisiyle gerilim artmaya başlar. Bu eğrinin eğiminden  $\kappa$  sabiti elde edilir. Bu sabit, ilk artışın görüldüğü bölgede bir program yardımı ile doğrusal uydurum yapılarak elde edilmiştir (Şekil 4.11). Tüm gruplar için elde edilen çapraz bağ yoğunlukları Tablo 4.6’da verilmiştir.



Şekil 4. 10. EPDM1-1.5S grubunun gerilim-sıcaklık eğrisi



**Şekil 4. 11.** EPDM1-1.5S grubunun  $\kappa$  sabitinin bulunması

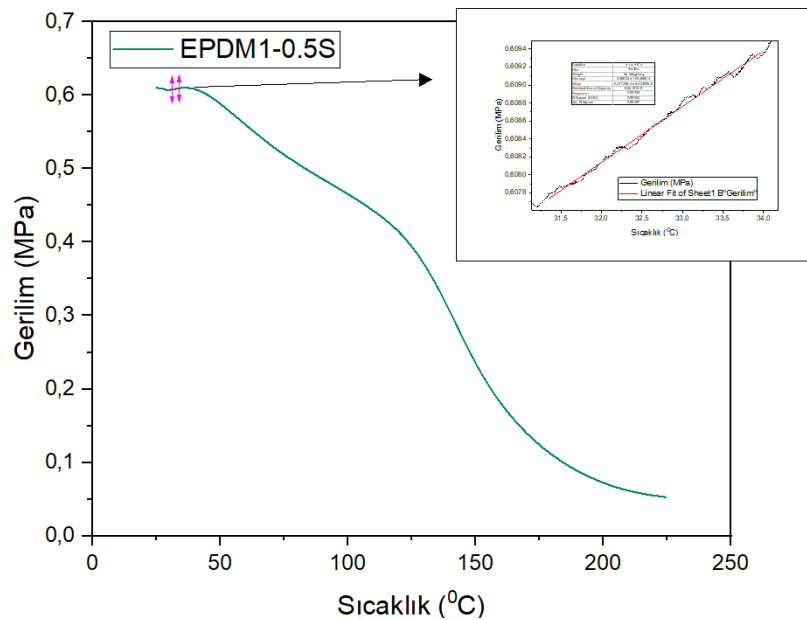
Bu çapraz bağ ölçüm metodunda da RPA ölçümüne paralel şekilde en düşük kükürt içeriğine sahip olan EPDM1-0.5S grubu farklı bir davranış sergilemiştir. Diğer gruplar Şekil 4.10'da görülen EPDM1-1.5S grubuna benzer şekilde sıcaklığın etkisiyle entropi artışı ile kuvvet artışı gösterirken en az kükürt içeren 0,5 phr kükürt içeren grup net bir entropi artışını göstermemiştir bu nedenle çapraz bağ yoğunluğu yazılım tarafından hesaplanamamıştır. Şekil 4.12'de görüldüğü üzere EPDM1-1.5S grubundan farklı olarak entropinin etkisi ile artan gerinim bölgesi 0,5 phr kükürt içeren sistem için belirgin değildir. Bu sebeple  $\kappa$  sabiti cihazın yazılımı ile doğrudan hesaplanamadığı gözlenmiştir. Bu grup için de diğer sistemler ile benzer şekilde ÇBY doğrusal artışın gözlemlendiği bölge elle (manuel) hesaplanmıştır. Sadece diğer sistemlerden farklı olarak, stres azalışından sonra gözlenen artış bölgesinden eğim hesaplanmıştır. Bu yöntemde de genel eğilim, RPA tekniğine benzer şekilde kükürt içeriği arttığında çapraz bağ yoğunluğunun artması şeklindedir. Ek olarak TMTM yerine TMTD içeren grubun çapraz bağ yoğunluğu aynı miktar kükürt içeren sisteme göre daha azdır. Ancak TSSR tekniği ile hesaplanan ÇBY değerleri RPA ile hesaplanandan nicelik olarak daha az olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun sebebi, hesaplama yapılırken kullanılan varsayımlardır. İdeal ağ yapısında



kabul edilen bu sistemler içerdiği yüksek dolgu miktarı nedeniyle bu varsayımdan sapma göstermesinden kaynaklanabilir.

**Tablo 4. 6.** TSSR ile elde edilen EPDM1 grubuna ait çapraz bağ yoğunlukları

Karışım Kodu	Eğim (Pa/K)	$\lambda - \lambda^{-2}$	R (Pa.m/mol.K)	ÇBY (mol/m <sup>3</sup> )
EPDM1-0.5S	617	1,06	8,314	70,33
EPDM1-1S	2850	1,06	8,314	324,74
EPDM1-1.5SD	4110	1,06	8,314	468,30
EPDM1-1.5S	4930	1,06	8,314	561,74
EPDM1-2S	5430	1,06	8,314	618,71



**Şekil 4. 12.** EPDM1-0.5S grubu gerilim-sıcaklık eğrisi

#### 4.1.4. EPDM1 Grubu Elastomerlerin Sıcaklık Taramalı Gerilim Gevşeme Özellikleri

TSSR tekniği sistemlerin ÇBY hakkında bilgi sağlamasının yanında gerilim gevşemesi özelliklerinin pratik bir şekilde elde edilmesini de sağlar. Bu teknik için izlenen basamaklar aşağıdaki gibidir:

- Örnek önce %50 oranında gerinime maruz bırakılır.

- Bu gerinimde 23 °C 2 saat boyunca gevşeme davranışları normalize kuvvet-zaman, kuvvet-zaman ve gerinim-zaman olarak kaydedilir.
- 2 saatin sonunda sıcaklık kademeli olarak 300 °C'ye kadar artırılır. Kuvvet-sıcaklık, normalize kuvvet-sıcaklık ve gerinim-sıcaklık olarak kaydedilir.

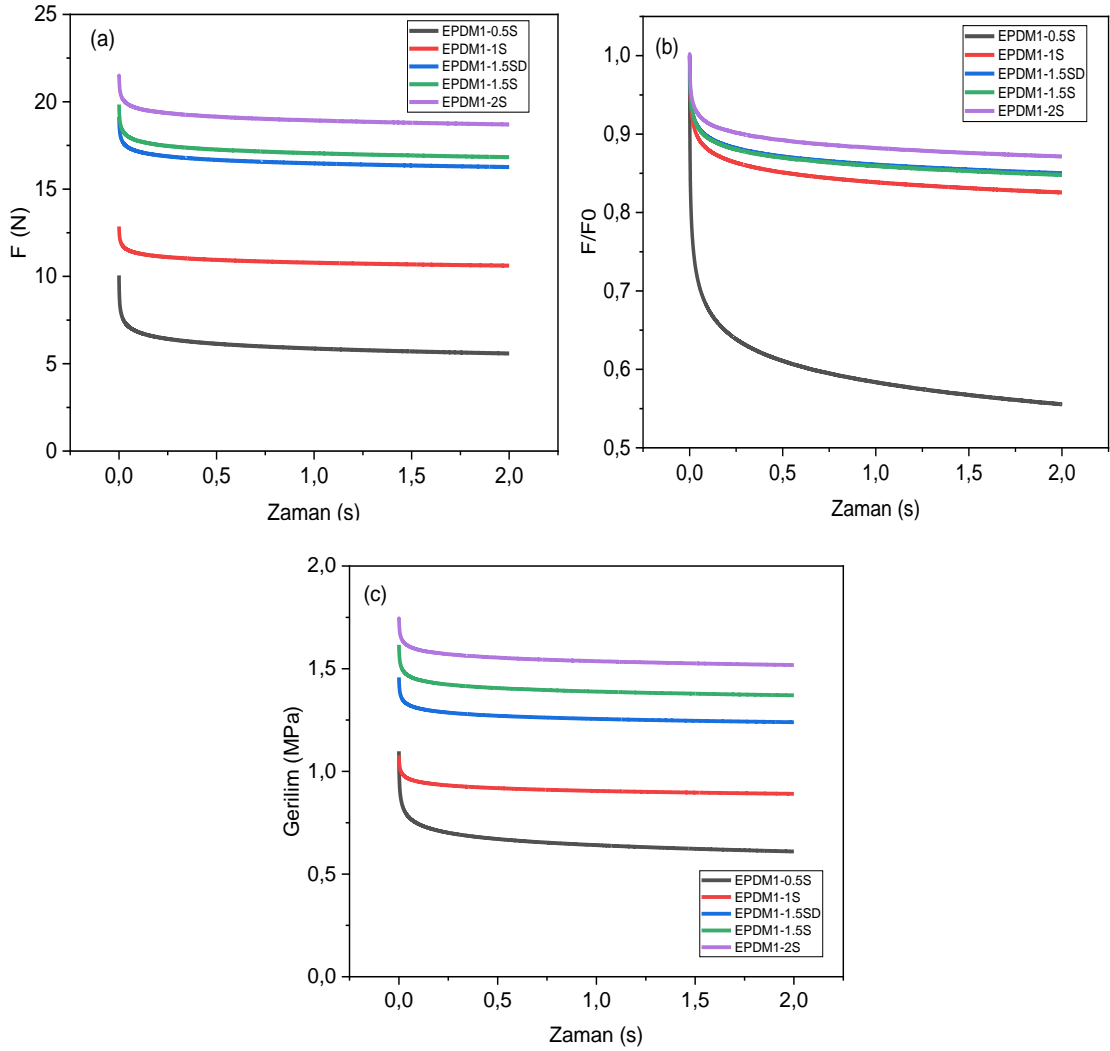
Bu basamakların izotermal evresinde sistemlerin gevşeme özellikleri hakkında bilgi sağlanır. İzotermal olmayan evresinde ise sistemlerin sıcaklık karşısında göstermiş oldukları kuvvet değer kayıpları ve kauçuğumsu özellikler hakkında bilgi elde edilir.

Şekil 4.13 EPDM1 grubuna ait farklı kükürt miktarları içeren sistemlerin izotermal gevşeme davranışlarını göstermektedir.

Şekil 4.13 a'da örneklerin gerinime maruz bırakıldıktan sonra ölçülen kuvvet değerleri ve 2 saat sonundaki davranışları gösterilmiştir. Ölçülen en düşük kuvvet değeri EPDM1-0.5S grubuna aittir ve 10N dolaylarındadır. Sistemde kükürt miktarı arttıkça ölçülen ilk kuvvet değerlerinde artış olduğu açıkça gözlenmiştir. TMTM ve TMTD içeren sistemlerin ilk kuvvet değerleri ve 2 saat sonundaki davranışları oldukça benzerdir. En yüksek kuvvet değeri ise en çok kükürt içeren EPDM1-2S grubunda gözlenmiştir.

Şekil 4.13b'de ise normalize kuvvet eğrileri gösterilmektedir. Bu eğrilerde grupların ilk gerinimde ölçülen başlangıç kuvvetlerinden bağımsız olarak kuvvet kayıpları görülmektedir. Sistemlerde kükürt miktarı azaldıkça kuvvet kaybının daha yüksek olduğu görülmüştür. Eğriler incelendiğinde en düşük kükürt miktarına sahip EPDM1-0.5S grubu iki saat sonunda kuvvet değerinin neredeyse %50'sini kaybettiği görülmektedir. Kükürt miktarı arttığında kuvvet değerindeki azalış fark edilir şekilde olmuştur. EPDM1-1S grubunda bu azalış yaklaşık %15 oranındadır. Sistemlerde kükürt miktarı arttıkça kuvvet değerindeki azalışlar artık çok güçlü değildir. Elde edilen önemli bir sonuçta TMTD ve TMTM içeren gruplardaki kuvvet azalış davranışının birbirlerine çok yakın olduğudur. Şekil 4.13c' de ise kauçuk sistemlerinin MPa-Sıcaklık olarak gerinim gevşemesi davranışları görülmektedir. İlk yarım saat içinde sistemlerde hızlı bir stres azalması olduğu sonrasında ise hemen hemen dengeye geldiği görülmektedir. Gerilim gevşemesi gerinime maruz bırakıldığındaki ilk gerilim ile 2 saat sonunda dengeye geldiği andaki gerilim farkıdır. Grupların gerilim gevşeme değerleri Tablo 4.7'de yer almaktadır. En yüksek gerilim gevşemesi değeri en az kükürt içeren sistemde olduğu görülmüştür. Bu değer %44 oranındadır. Sistemde 0,5 phr kükürt miktarı, 1 phr olarak arttırıldığında gerilim gevşemesi değerlerinde önemli bir azalış olduğu, %20'nin altına düştüğü

gözlenmiştir. Sistemlerde kükürt miktarı artırıldığında artık bu kadar güçlü düşüşlerle karşılaşmamıştır ancak gerilim gevşemesi değerinin azaldığı görülmektedir. TMTM yerine TMTD kullanılması sistemde gerilim gevşemesi açısından bir fark yaratmadığı tespit edilmiştir.



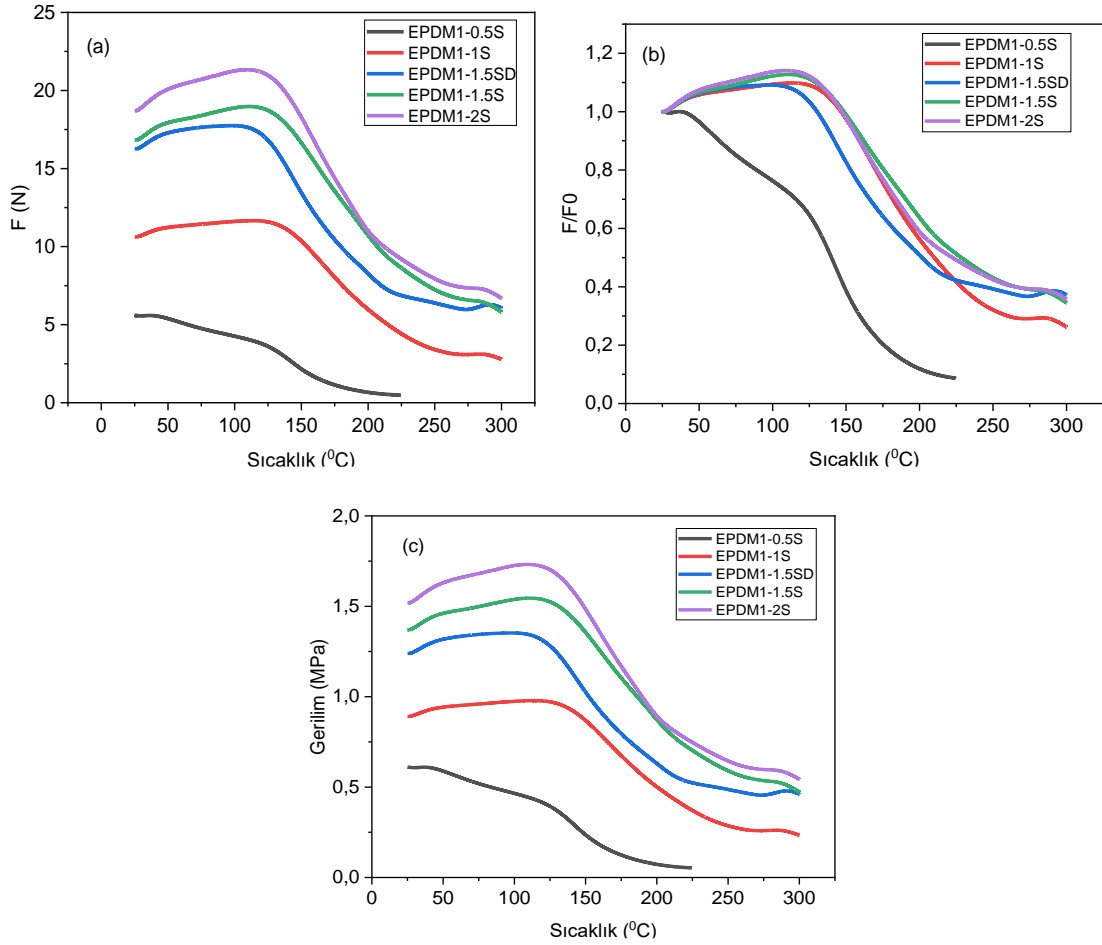
**Şekil 4. 13.** EPDM1 grubuna ait izotermal gevşeme eğrileri a)  $F(N)$  kuvvet eğrileri b)  $F/F_0$  normalize kuvvet eğrileri c) gerilim (MPa) eğrileri

EPDM1 grubuna ait sıcaklık taramalı gerilim gevşeme özellikleri Şekil 4.14'te verilmiştir. İzotermal basamağından farklı olarak bu basamakta kuvvet-sıcaklık, normalize kuvvet-sıcaklık, ve gerilim-sıcaklık eğrileri elde edilmiştir.

**Tablo 4. 7.** EPDM1 grubunun 2 saat sonundaki gerilim-gevşeme değerleri

Karışım Kodları	t = 0 anında $\sigma_0$ (MPa)	2 saat sonunda $\sigma_s$ (MPa)	$\Delta\sigma$ (MPa)	İzotermal Gerilim-Gevşeme Oranı (%)
EPDM1-0.5S	1,09	0,61	0,48	44
EPDM1-1S	1,08	0,89	0,19	18
EPDM1-1.5SD	1,46	1,24	0,22	15
EPDM1-1.5S	1,62	1,37	0,25	15
EPDM1-2S	1,74	1,52	0,22	13

Bu aşamada örneklerin servis sıcaklıkları ve örneklerin elastik özellikleri fikir veren TSSR indeks değeri elde edilir. İzotermal olmayan eğriler incelendiğinde en az kükürt içeren EPDM1-0.5S sisteminin test sonlanmadan koptuğu tespit edilmiştir. Bunun nedeni sistemin diğer gruplara kıyasla daha az ÇBY içermesi güçlü bir ihtimaldir. Bu grup için sıcaklık artışı başladığında entropi etkisi nedeniyle belirgin bir kuvvet artışı gözlenmemiştir. Bu durumun nedeni gevşeme davranışının entropi etkisinden daha baskın olması olabilir. Bu grubun aksine diğer gruplarda sıcaklık artışı başladığında belli bir süre entropi etkisinden dolayı gerilim artışı olduğu görülmüştür. Sistemlerde kükürt miktarı arttıkça başlangıç kuvvet ve stres değerlerinde artış olduğu görülmüştür.



**Şekil 4. 14.** EPDM1 grubuna ait izotermal olmayan gevşeme eğrileri a) F(N) kuvvet eğrileri b)  $F/F_0$  normalize kuvvet eğrileri c) gerilim (MPa) eğrileri

Tablo 4.8 izotermal olmayan kuvvet-sıcaklık eğrisi değerlendirilerek elde edilen servis sıcaklıklarını göstermektedir. Kuvvet değerinin %10, %50 ve %90 oranında kaybedildiği bu sıcaklıklar son ürünün performansını gösteren önemli parametrelerdir. Bu veriler en az kükürt içeren sistemin mekanik özellikleri ile paralel olarak diğer gruplara kıyasla daha zayıf olduğunu göstermektedir. Kuvvet değerinin %10 oranında kaybettiği servis sıcaklığı 64 °C'dir. Kükürt oranı 1phr'ye çıktığında bu sıcaklık 160 °C civarına çıkmış ancak kükürt miktarı daha da arttırıldığında TMTM içeren sistemlerde bu sıcaklık çok önemli bir değişim göstermemiştir. Ancak TMTD içeren sistemde T10 değeri aynı miktar kükürt içeren sisteme göre daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durum gerilim-gerilim testi ile de aynı doğrultudadır. T50 sıcaklıkları kıyaslandığında sistemlerdeki kükürt miktarlarının ve hızlandırıcı tipinin servis sıcaklığı üzerindeki etkisi daha belirgin şekilde gözlenmiştir. 1,5 phr kükürt içermesine rağmen TMTD içeren sistem 1phr kükürt içeren TMTM içeren sistemden bile daha düşük servis sıcaklığında sahip olduğu görülmüştür.

Bu durum dışında genel olarak kükürt miktarı arttıkça T50 değerlerinin arttığı söylenebilir. Bununla beraber kuvvet değerinin %90'nı kaybeden tek grup 0,5 phr kükürt içeren gruptur. Diğer gruplar bu kaybı yaşamadan test 300 °C'de sonlanmıştır. Bu veriler göz önüne alınarak söz konusu grupların %90 oranında kuvvet değerlerini kaybettikleri servis sıcaklığını 300 °C'den yüksek olduğu söylenebilir. Kauçuğumsu özellikler hakkında fikir veren TSSR indeks değerleri göz önüne alındığında genel olarak kükürt miktarı arttıkça elastik özelliğin geliştiği sonucu çıkarılabilir; ancak, 1,5 phr ve 2 phr kükürt içeren sistemler arasında bir fark gözlenmemiştir.

**Tablo 4. 8** .EPDM1 grubuna ait kuvvet-sıcaklık eğrisinden elde edilen servis sıcaklıkları ve TSSR indeks değerleri

EPDM1 Grupları	T10 (°C)	T50 (°C)	T90 (°C)	TSSR İndeks
EPDM1-0.5S	64	140	211	0,60
EPDM1-1S	160	210	300	0,75
EPDM1-1.5SD	142	202	300	0,74
EPDM1-1.5S	162	229	300	0,80
EPDM1-2S	160	222	300	0,80

#### 4.1.5. EPDM1 Grubu Elastomerlerin Şok Absorpsiyon ve Enerji Sönümleme Kapasiteleri

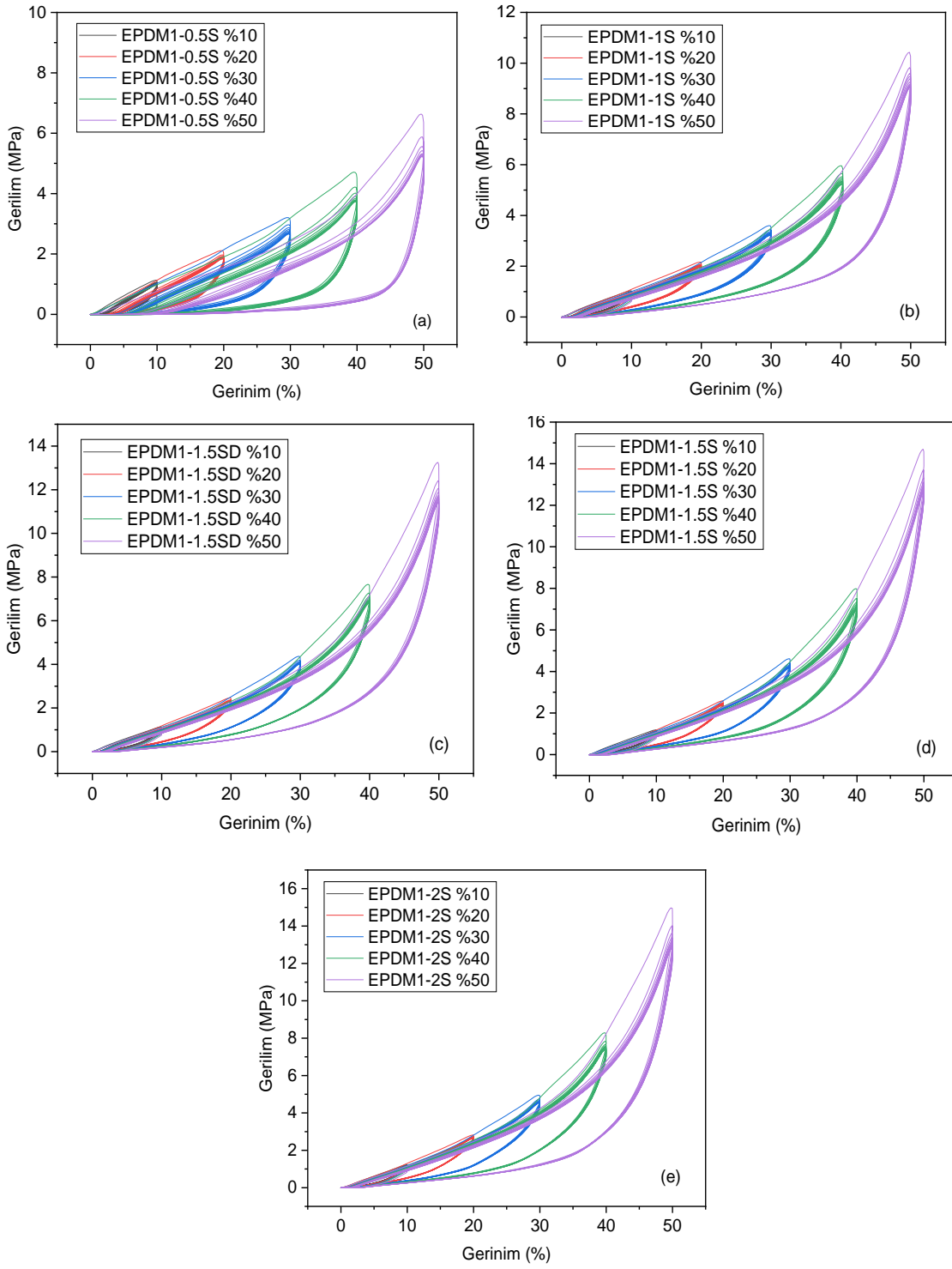
Örnekler 150 °C'de disk halinde hazırlanmış, mekanik test cihazının döngülü sıkıştırma programı kullanılarak, örneklerin şok absorpsiyonları ve enerji emme kapasiteleri hakkında bilgi sağlanmıştır. Sırasıyla 10 döngü boyunca 10kN'lik yük hücresi (load cell) ile %10, %20, %30, %40 ve %50 gerinime maruz bırakılmıştır. Ardından gerinim ortadan kaldırılmış ve örnek eski boyutlarına sıkıştırma yapılan hızda geri çekilmiştir. Sıkışma ve geri gelme sırasında örnek üzerindeki gerilim değerleri ölçülüp histerisis halkaları elde edilmiştir. Diğer bir deyişle malzeme sabit bir gerinim altında bırakıldıktan sonra geri toparlanma sonucu oluşan maksimum gerilim değerleri ölçülmüş, bunun neticesinde oluşan gerilim (MPa) -gerinim (%) halkalarıyla da malzemenin bünyesinde absorpladığı enerji hakkında bilgi edinilmiştir. Bu sistemler ileride dinamik sistemler için (koşan

sistemler) malzeme hazırlanmasında kullanılacağı için farklı deformasyon oranları arasındaki süre 3-4 dk gibi kısa tutulmuştur.

Her bir gerinimdeki sıkıştırma testi sonucunda içiçe geçmiş 10 histerisis halkası elde edilmiştir. Bu histerisis eğrileri teker teker ayrılmış, her bir döngünün alanı hesaplanarak malzemenin döngü başına absorpladığı enerji hakkında bilgi sağlanmıştır. Döngülerin ayrılması ve alanlarının hesaplanması bir bilgisayar programı ile yapılmıştır.

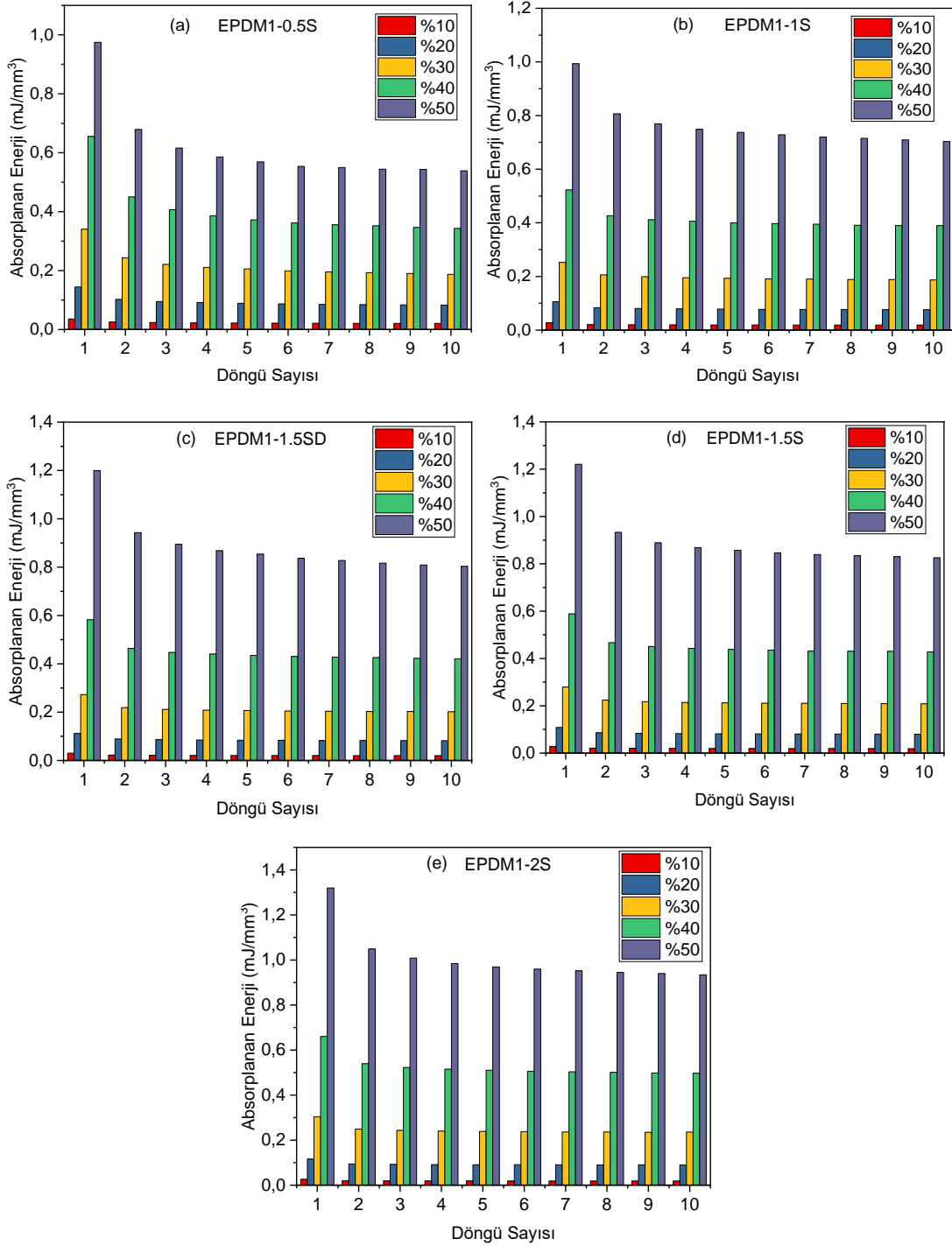
Şekil 4.15 EPDM1 grubuna dahil olan tüm sistemlerin uygulanan deformasyonlar sonucunda elde edilen histerisis halkalarını göstermektedir.

Bu grafiklerde ilk göze çarpan durum, gerinim miktarı arttıkça histerisis halkalarının alanlarının artmasıdır. Şekil 4.16 ise EPDM1 grubunun tüm gerinimlerde döngü başına absorpladığı enerjiler ayrı ayrı gösterilmiştir. Ortaya çıkan veriler görünüş olarak gerinim arttıkça halkaların büyüdüğünü doğrulamaktadır. Şekil 14.15 ve Şekil 14.16'da gözlemlenen diğer durum ise ilk döngüye ait histerisis halkasının alanı (absorpladığı enerji) kalan döngülerin histerisis halkasının alanından gözle görülür biçimde büyük olmasıdır. Bununla beraber kalan döngülerden elde edilen histerisis halkasının alanları hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. Bu durumun nedeni 'Mullin' Etkisi olarak bilinen gerinim yumuşamasıdır (stress softening) [88]. Elastomer yapılı polimerler hem akışkan hem elastik kısımlar içermektedir. İlk döngüden sonra malzemenin viskoz kısmı akar, molekül konfigürasyonu değişir. Yapı bir kez aktığında artık diğer gerinimler için daha az kuvvet yeterli olur. Bu kısım gerinim altında verilen enerjiyi absorplayarak ısı enerjisine çevirir. Dolayısıyla birinci ve ikinci döngü arasındaki fark, malzemenin akışkan kısmının hapsediği enerji hakkında bilgi sağlar [89]. Bu durum aynı zamanda malzemenin damping özelliği ile de ilişkilidir.



**Şekil 4. 15.** EPDM1 grubunun %10, %20, %30, %40 ve %50 gerinimdeki histerisis eğrileri  
a) EPDM1-0.5S b) EPDM1-1S c) EPDM1-1.5SD d) EPDM1-1.5S e)  
EPDM1-2S





**Şekil 4. 16.** EPDM1 grubunun uygulanan tüm gerinimlerdeki döngü başına absorpladığı enerjiler a) EPDM1-0.5S b) EPDM1-1S c) EPDM1-1.5SD d)EPDM1-1.5S e) EPDM1-2S

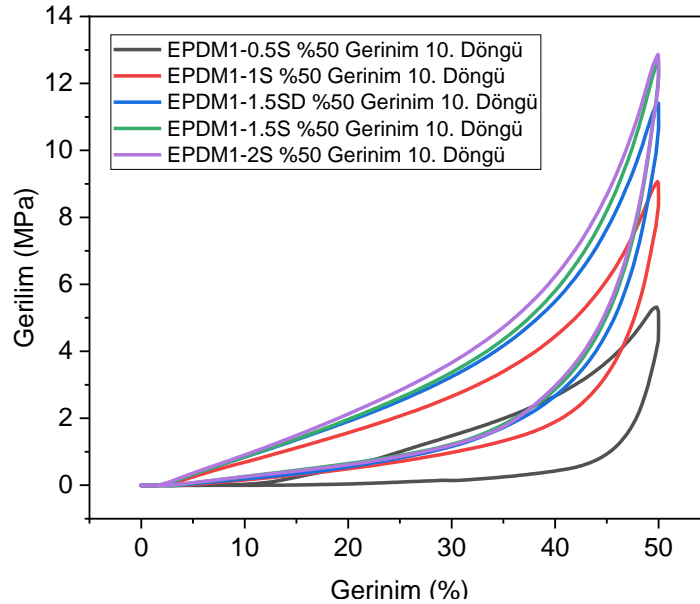
Tez çalışmasında ilk ve ikinci döngü arasındaki fark incelenerek (gerilim gevşemesi yada Mullin Etkisi) malzemeye deformasyona maruz kaldığında emdiği enerji hakkında bilgi sağlanmıştır. Uygulanan gerilim arttıkça absorplanan enerjinin yanında gözlenen Mullin etkisi de artar. Bu sebeple tüm grupları değerlendirirken en yüksek deformasyon olan

%50 deformasyonda elde edilen enerji emme kapasiteleri ve şok absorpsiyon değerleri kıyaslanmıştır.

Tablo 4.9 EPDM1 grubuna ait %50 gerinimdeki şok absorpsiyon, 10. döngüde (son döngü) absorplanan enerji ve stres değerlerini içermektedir. Şok absorpsiyon yani ilk ve ikinci döngü arasındaki fark incelendiğinde en yüksek değer en az kükürt içeren sistemde olduğu görülmektedir. Ancak absorplanan enerjiler göz önünde bulundurulduğunda en düşük enerji emme kapasitesine de sahip olduğu görülür. Bu durumun nedeni içerdiği az kükürt miktarı nedeniyle sistemde az çapraz bağlanma olmasıdır. İlk deformasyon uygulandığında diğer karışımlardan daha fazla olan serbest akışkan kısım akmış ancak deformasyon ortadan kalktığında sistem kendini geri toparlayamamıştır. Diğer karışımlar ile kıyaslandığında şok absorpsiyonun yüksek olmasının yanında enerji absorplama seviyesinin daha düşük olmasının sebebi bu olabilir. Karışımlarda kükürt miktarı arttığında ise karışımlardaki çapraz bağlanma belli bir seviyeye geldiğinden elastomer yükleme altında orjinal topolojilerinin çoğunu koruyarak elastik olarak deforme olabilirler. Yük ortadan kalktığında ise polimer zincirlerinin entropisini artırma dürtüsü malzemenin şeklini geri kazanmaya yönlendirir. Sonuç olarak EPDM1 grubunda kükürt miktarı arttıkça sistemdeki çapraz bağlar bir yay görevi görerek hem şok absorpsiyon değerini hem de enerji emme kapasitelerini pozitif yönde etkilediği sonucuna varılmıştır. Bununla beraber, TMTM içeren karışımın TMTD içeren karışıma göre şok absorpsiyonda %12, enerji emme kapasitesi bakımından %5 daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç, gerilim-gerinim ve gerinim gevşemesi analizleri ile beraber değerlendirildiğinde çapraz bağlanma tipi ile ilgili olabileceği sonucuna varılmıştır. Şekil 4.17’de EPDM1 grubunun son döngüdeki histeresis eğrileri kıyaslanmıştır. Aynı gerinim geçmişine sahip olan bu örnekler incelendiğinde kükürt miktarı arttıkça gerinim karşısında okunan maksimum stres değerlerinde artma olduğu gözlenmiştir.

**Tablo 4. 9.** EPDM1 grubuna ait %50 gerinimde elde edilen şok absorpsiyonu, absorplanan enerji ve 10. döngüdeki gerilim değerleri

Karışım Kodları	Şok absorpsiyonu (mJ/mm <sup>3</sup> )	Absorplanan Enerji (mJ/mm <sup>3</sup> )	10. Döngüdeki Stres (MPa)
EPDM1-0.5S	0,32	0,55	5,3
EPDM1-1S	0,19	0,69	9,1
EPDM1-1.5S D	0,25	0,81	11,4
EPDM1-1.5S	0,28	0,85	12,7
EPDM1-2S	0,27	0,90	12,9



**Şekil 4. 17.** EPDM1 grubunun son döngüdeki histeresis eğrileri

İlk oluşturulan grup olan EPDM1 grubunun sonuçları irdelendiğinde formülasyondaki kükürt miktarının mekanik ve dinamik özellikler üzerinde oldukça kritik bir öneme sahip olduğu gözlenmiştir. Yüksek dolgu miktarı içeren bu formülasyonlarda 0,5 phr kükürtün diğer gruplarla kıyaslandığında oldukça zayıf özelliklere sahip olduğu kükürt miktarı açısından bir eşik değeri olduğu tespit edilmiştir. Bununla beraber, hızlandırıcı tipinin sistemde oluşan ağ yapısını etkilediği tespit edilmiştir. Bu formülasyon tasarımında TMTM hızlandırıcısının TMTD hızlandırıcısına göre daha yüksek ÇBY sağladığı, bunun ile ilişkili olarak daha iyi mekanik özellikler sağladığı görülmüştür.

Tüm bu sonuçlar göz önünde bulundurularak vulkanizasyon sistemi optimize edilmiş ve kalan EPDM gruplarında 0,5 phr kükürt ve TMTD içeren alt gruplar ile çalışılmamasına karar verilmiştir.

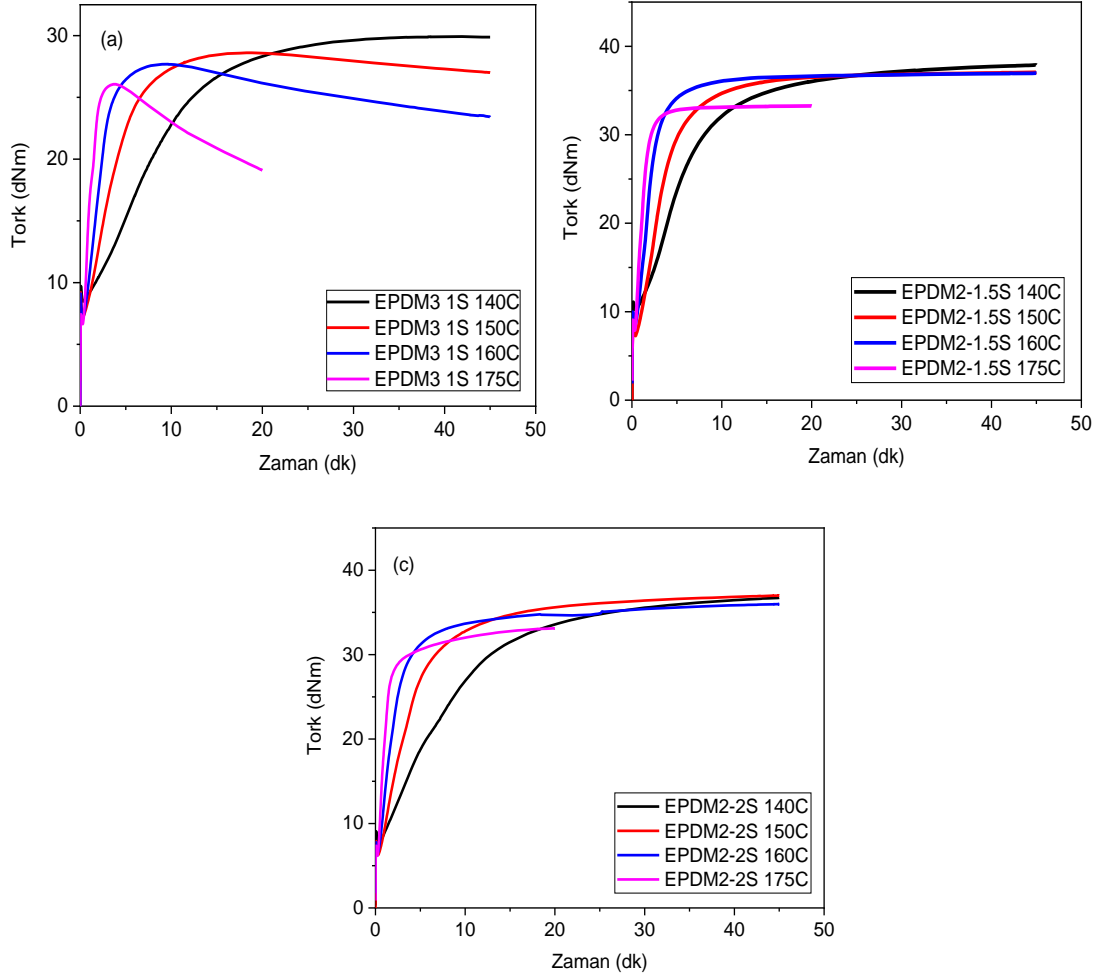
## **4.2. EPDM2 Grubu Elastomerlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu**

### **4.2.1. EPDM2 Grubu Hamurların Vulkanizasyon Özelliklerinin İncelenmesi**

EPDM2 grubunun EPDM1 referans grubundan farkı 120 phr N550 karbon siyahı yerine 150 phr karbon siyahı içermesidir. Bu karışımlarda amaç, N550 karbon siyahı miktarının 1phr, 1,5phr ve 2phr kükürt ve TMTM içeren sistemler üzerindeki etkisinin ortaya konmasıdır. EPDM1 grubunda olduğu gibi bu grubun da vulkanizasyon özelliklerini elde etmek adına 140 °C, 150 °C ,160 °C ve 175 °C’lerde vulkanizasyon eğrileri incelenmiştir. Reometrede vulkanizasyon test süreleri 140 °C, 150 °C ve 160 °C için 45 dk, 175 °C için 25 dk’dır. Bölüm 3.2’de belirtildiği üzere EPDM2-2S grubu EPDM2-1.5S grubuna kükürt eklenerek milde hazırlanmıştır.

Bu sistemlerde ilk göze çarpan durum EPDM2 grubunun EPDM1 grubundaki eşlenikleri ile kıyaslandığında maksimum tork değerlerinin daha yüksek olmasıdır. Karbon siyahının miktarı arttıkça güçlendirici etkisinin de arttığı görülmüştür. Şekil 4.18’de 1, 1,5 ve 2 phr kükürt içeren sistemlerin 140 °C, 150 °C ,160 °C ve 175 °C’lerde olan vulkanizasyon eğrileri verilmiştir. Bu sistemde en düşük kükürt miktarı olan 1 phr’ı içeren EPDM2-1S grubu 160 °C ve 175 °C’de 10 dk içinde reversiyona uğramıştır. 150 °C reversiyon davranışı maksimum tork değerinden sadece 2 dNm düşerek daha hafif seyrettiği söylenebilir. Bununla beraber, EPDM2-1S grubu eşlenik olan EPDM1-1S grubu ile kıyaslandığında, EPDM1-1S grubundan farklı olarak 1phr kükürtün pişme için yeterli olduğu gözlenmiştir. Çünkü eğriler incelendiğinde tork değerlerinin 140 °C ve 150 °C’lerde sabitlenebildiği görülmüştür. EPDM2 grubu kendi içinde değerlendirildiğinde ise kükürt miktarı 1 phr’dan 1,5 phr’ye çıktığında da maksimum tork değerinde gözle görülür bir artış olmuştur; ancak, 1,5 phr’dan 2 phr’ye çıktığında maksimum tork değerinin hemen hemen aynı olduğu görülmüştür. Ayrıca sistemlerde kükürt miktarı arttıkça reversiyon davranışının ortadan kalktığı görülmüştür. Gruplar için uygun pişme süresi belirlenirken en düşük kükürt miktarı içeren grup belirleyici olmuştur çünkü kükürt miktarı arttıkça gruplarda görülen en yüksek tork değerlerinin birbirine yaklaştığı

görülmüştür. EPDM2-1S grubunda ise 140 °C’de maksimum tork değerine ulaşma süresi daha uzun olduğundan 150 °C vulkanizasyon sıcaklığı olarak alınmıştır.



**Şekil 4. 18.** EPDM2 grubuna ait 140 °C, 150 °C, 160 °C ve 175 °C’lerdeki vulkanizasyon eğrileri a) 1 phr kükürt içeren alt grup b) 1,5 phr kükürt içeren alt grup c) 2 phr kükürt içeren alt grup

Tablo 4.10 EPDM2 grubunun 150 °C’deki pişme parametrelerini içermektedir. Kükürt miktarı arttıkça pişme derecesinin (MH-ML) arttığı görülmüştür. 1 phr kükürt miktarından 1,5 phr kükürt miktarına geçildiğinde MH-ML değerinin %45 oranında arttığı görülür. Ancak 1,5 phr ve 2 phr arasındaki artışın bu kadar yüksek olmadığı gözlenmiştir. Pişme parametrelerinden t100 süreleri incelendiğinde en kısa sürenin en düşük kükürt miktarı içeren EPDM2-1S grubuna ait olduğu görülür. Bu parametre sistemin en hızlı pişen sistem olduğu anlamı taşımamaktadır. Çünkü bu grup 20 dk sonra reversiyona uğradığı için t100 süresi diğer gruplardan kısadır.

**Tablo 4. 10.** EPDM2 grubuna ait 150 °C’deki pişme parametreleri

Karışım Kodu	ML (dNm)	MH (dNm)	Pişme derecesi (MH-ML)	ts2 (dk)	t90 (dk)	t100 (dk)	Vulkanizasyon Hız İndeksi (100/t90-ts2)
EPDM2-1S	7,8	28,3	20,5	1,2	8,6	19,4	13,5
EPDM2-1.5S	7,3	37,1	29,8	0,9	8,7	45,0	12,9
EPDM2-2S	6,3	37,0	30,7	0,8	12,5	45,0	8,5

#### 4.2.2. EPDM2 Elastomerlerinin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi

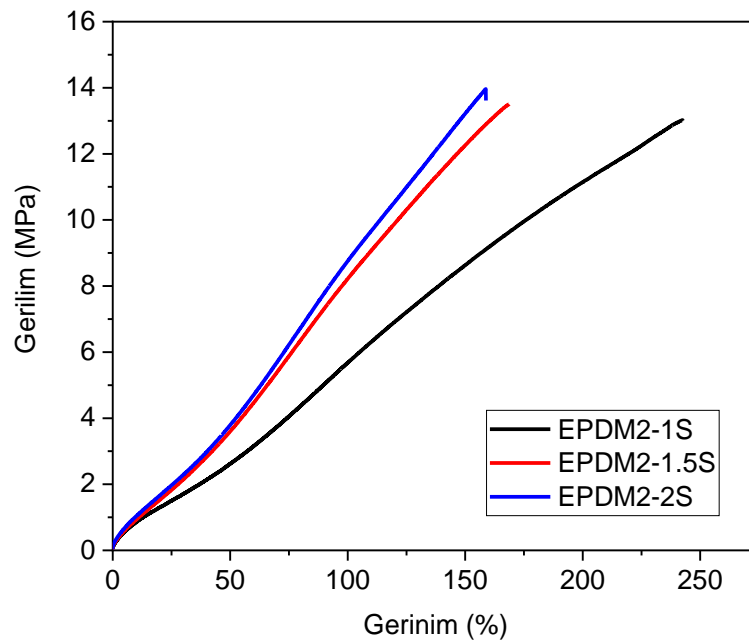
Örnekler 150 °C’de t100 sürelerine göre plaka ve disk halinde hazırlanmış, mekanik özellikleri gerilim-gerinim, sertlik, geri sekme elastikiyeti, oda sıcaklığında kalıcı deformasyon ve aşınma özellikleri açısından incelenmiştir.

Tablo 4.11’de EPDM2 grubunun gerilim-gerinim eğrilenden elde edilen parametreler gösterilmektedir. Tüm gruplar için 5 örnek test edilmiştir. Mekanik test sonucunda elde edilen veriler, sistemlerin vulkanizasyon eğrilerinden elde edilen ve sistemdeki çapraz bağlanmalar ile ilgili öngörü sağlayan MH-ML değerleri ile paralellik gösterdiği görülmüştür. En düşük kükürt miktarı içeren EPDM2-1S grubunun 1,5 ve 2 phr kükürt içeren sistemlere göre modül ve kopma dayanımı bakımından zayıf kaldığı ve kopmada uzamasının daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu durum sistemdeki ÇBY ile ilişkilendirilebilir. 1phr kükürt miktarından 1,5 phr kükürt miktarına geçildiğinde %50 ve %100 uzamadaki modül değerlerinin %40’ın üzerinde arttığı tespit edilmiştir. Verilerin gösterdiği bir başka bulgu ise 1,5 phr kükürt miktarından yüksek kükürt miktarının mekanik özellikler üzerinde belirgin bir etkisinin olmamasıdır. EPDM2-1.5S ve EPDM2-2S grubu kıyaslandığında kopma dayanımı ve kopma uzama değerlerinin benzer olduğu görülmüştür. Tüm bunlara ek olarak 120 phr N550 karbon siyahı içeren EPDM1 referans grubu ile kıyaslama yapıldığında artan karbon siyahı miktarının güçlendirici etkisi %50 ve %100 modül değerlerinde görülmektedir. Aynı miktar kükürt içeren sistemler kıyaslandığında EPDM2 grubunun modül değerleri açısından ortalama %40 oranında daha yüksek gerilimler sağladığı görülmüştür.

**Tablo 4. 11.** EPDM2 grubu gerilim-gerinim özellikleri

Karışım Kodu	Elastik Modül (MPa)	% 50 Uzamadaki Modül (MPa)	% 100 Uzamadaki Modül (MPa)	Kopma Dayanımı (MPa)	Kopmada Uzama (%)
EPDM2-1S	15,7±1,0	2,5±0,1	5,4±0,3	12,1±1,0	242,3±20,7
EPDM2-1.5S	20,3±4,0	3,6±0,02	8,3±0,1	14,0±0,8	177,2±12,3
EPDM2-2S	17,3±1,7	3,7±0,1	8,6±0,2	14,5±0,7	173,3±9,2

EPDM2 grubunun alt gruplarını en iyi temsil eden örneklerin gerilim-gerinim eğrileri Şekil 4.19’da görülebilir. En az kükürt içeren EPDM2-1S sisteminin kopma mukavemetinin daha düşük ancak kopma uzama yüzdesinin daha yüksek yani daha sünek bir davranış sergilediği görülmektedir. Bununla beraber kükürt miktarının %50 arttırıldığı EPDM2-1.5S grubunun elastik modül değerinin artıp kopmada uzama özelliğinin azaldığı görülmektedir. Bu eğilim kükürt miktarı 2 phr olduğunda çok güçlü olmasa da gözlenmiştir.



**Şekil 4. 19.** EPDM2 grubunun gerilim-gerinim eğrileri

Tablo 4.12 sertlik, geri sekme elastikiyeti, oda sıcaklığında kalıcı deformasyon ve aşınma test sonuçlarını göstermektedir. Her bir test için 3'er örnek kullanılmıştır. Gruplar kendi içlerinde değerlendirildiğinde kükürt miktarının özelliklere etkisi 1phr kükürt içeren sistem ile 1,5 phr kükürt içeren sistemlerde belirgin olarak görülmektedir. Sertlik açısından değerlendirildiğinde EPDM2-1.5S grubu EPDM1-1S grubuna göre %13 oranında daha serttir. Ancak kükürt miktarındaki artış sürdüğünde sertliğin yaklaşık aynı değerlerde 82 Shore A olduğu görülmüştür. Referans gruplardaki aynı miktar kükürt içeren eşlenik gruplarda da benzer bir eğilim vardır. Ancak N550 miktarının 30 phr arttırıldığı EPDM2 grubunun EPDM1 grubundaki sistemlere göre daha yüksek sertliğe sahip olduğu görülmüştür. 1,5 phr kükürt içeren sistemler karşılaştırıldığında sertliğin %13 oranında artmış olması karbon siyahının sertlik üzerindeki etkisini göstermektedir. Geri sekme elastikiyeti değerleri irdelendiğinde en az kükürt içeren EPDM2-1S sistemin %35, EPDM1.5S ve EPDM2-2S gruplarının ise yaklaşık %40 olduğu görülür. Aynı miktarda karbon siyahı içeren bu sistemlerin geri sekme elastikiyeti gelişimi açısından sınır kükürt miktarının 1,5 phr olduğu söylenebilir. Daha az karbon siyahı içeren referans grup ile kıyaslandığında karbon siyahı miktarının artması geri sekme elastikiyeti özelliğini olumsuz yönde etkilediği gözlenmiştir. 1,5 phr kükürt içeren EPDM1-1.5S sistemi ve EPDM2-1.5S içeren sistemi kıyaslandığında %10 oranında düşüş olduğu tespit edilmiştir. Bu durum beklenen bir durumdur çünkü artık EPDM2 formülasyonunda dolgu miktarının artması polimer matriksinin kütlece miktarını azaltmıştır [11]. Dolayısı ile bu durum elastikiyet üzerinde olumsuz etkiye sebep olmuştur. Kalıcı deformasyon ve aşınma değerleri incelendiğinde diğer özelliklere benzer şekilde 1 phr ve 1,5 phr kükürt içeren sistemler arasında daha belirgin farklar tespit edilmiştir. Referans grup ile kıyaslandığında ise oda sıcaklığında kalıcı deformasyon özellikleri benzerdir. Aşınma özellikleri incelendiğinde 1,5 ve 2 phr içeren sistemler benzer sonuçlar vermiştir ancak en düşük kükürt içeren karışımlar kıyaslandığında neredeyse %10 oranında bir azalma gözlenmiştir.



**Tablo 4. 12.** EPDM2 grubunun sertlik, geri sekme elastikiyeti, kalıcı deformasyon ve aşınma değerleri

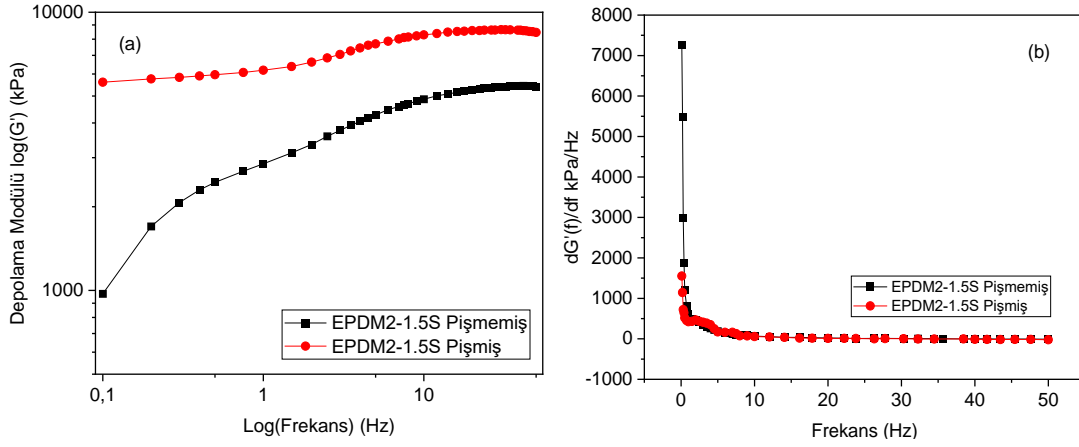
Karışım Kodu	Sertlik (ShA)	Geri Sekme Elastikiyeti (%)	Kalıcı Deformasyon	Aşınma (mm <sup>3</sup> )
EPDM2-1S	72,2±0,3	35,0±0,9	6,0±1,2	137,6±21
EPDM2-1.5S	81,8±1,5	39,6±0,7	4,3±0,4	120,9±5
EPDM2-2S	81,7±0,2	39,5±0,9	4,5±1,2	117,1±4

#### 4.2.3. EPDM2 Grubu Elastomerlerin Çapraz Bağ Yoğunluklarının Belirlenmesi

EPDM1 referans grubu ile aynı prosedür takip edilerek RPA ve TSSR yöntemleri kullanılarak EPDM2 grubunun da ÇBY hesaplanmıştır.

RPA cihazı için bölüm 4.1.3'te ayrıntılı olarak açıklandığı üzere Lee-Pawlowsky-Coran tekniği ile hesaplama yapmak amacıyla tüm gruplara önce gerinim taraması yapılmıştır. Ardından 0,420% gerinimde pişmemiş örneğin frekans taraması, sonrasında 150 °C'de t100 sürelerine göre pişirilerek elde edilen vulkanizatların frekans taraması yapılmıştır. Şekil 4.20 EPDM2-1.5S grubuna ait pişmiş ve pişmemiş örneğin frekans taramaları ve bu grubun türev grafiği örnek olarak verilmiştir. Tekrara düşmemek adına diğer gruplar da benzer görsellere sahip olduğu için tezde verilmemiştir.

Referans gruptan farklı olarak 150 phr N550 karbon siyahı içeren EPDM2 grubunda beklenildiği gibi pişmiş örneklerin depo modülü (G'), pişmemiş örneklerin G' değerlerine göre yüksek olmuştur. ÇBY ölçümünün yapılacağı uygun frekans değerini kontrol etmek adına türev grafiği incelenmiş, 20 Hz frekansının bu grup için de uygun olduğu görülmüştür.



**Şekil 4. 20.** a) EPDM2-1.5S grubunun pişmiş ve pişmemiş örneklerin frekans taramaları  
b) frekans taramalarının türev eğrileri

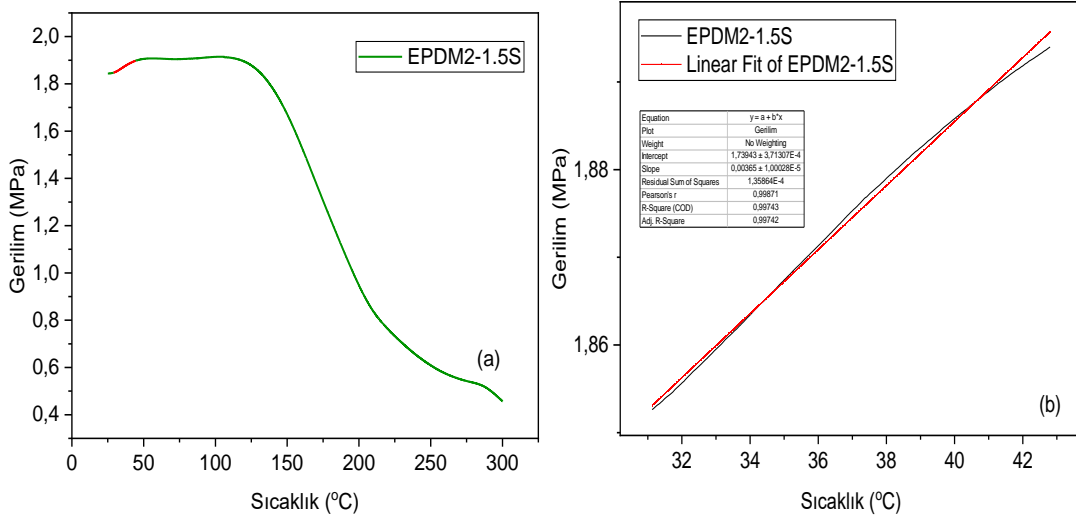
Tablo 4.13 grupların 20 Hz frekanstaki G' değerlerini göstermektedir. Tablodaki fiziksel ÇBY ve bununla ilişkili olarak pişmemiş örneklerin G' değerleri irdelendiğinde karışımlardaki kükürt miktarı arttıkça, sistemlerdeki fiziksel çapraz bağlanmanın ve pişmemiş örneklerin G' değerlerinin azaldığı görülmüştür. Ancak örneklerin vulkanizasyon süreçleri sonlandıktan sonra yapılan frekans taraması ile elde edilen kimyasal ÇBY ve G' değerleri kükürt miktarı arttıkça arttığı tespit edilmiştir. Bu durum EPDM1 referans grubu ile de tutarlıdır (bkz Tablo 4.5). Toplam ÇBY incelendiğinde mekanik özellikler ile birbirini destekleyen sonuçlar elde edilmiştir. En düşük kükürt miktarı içeren EPDM2-1S grubu ile EPDM2-1.5S grubu arasındaki fark, EPDM2-1.5S ve EPDM2-2S grubu arasındaki farktan daha fazla olduğu görülmüştür.

Ayrıca aynı miktar kükürt içeren referans grup ile değerlendirildiğinde sistemde arttırılan karbon siyahı miktarının hem fiziksel hem de kimyasal ÇBY olumlu etki ettiği görülmüştür.

**Tablo 4. 13.** EPDM2 grubuna ait RPA ile elde edilen ÇBY değerleri

Karışım Kodu	G'@20Hz Pişmemiş (kPa)	G'@20Hz Pişmiş (kPa)	ÇBYfiz (mol/m <sup>3</sup> )	ÇBYkim (mol/m <sup>3</sup> )	ÇBYtop (mol/m <sup>3</sup> )
EPDM2-1S	5679,3	7361,6	967	286	1253
EPDM2-1.5S	5259,9	8590,9	896	567	1463
EPDM2-2S	4614,9	8648,4	786	687	1472

EPDM2 karışımlarının ÇBY değerleri TSSR metodu kullanılarak da değerlendirilmiştir. Deneysel yöntemlerde 3.3.4 ve Sonuçlar ve Tartışma 4.1.3 bölümlerinde ayrıntılı olarak anlatıldığı üzere gerilim-sıcaklık eğrisinde, entropi etkisiyle gerilim yükseldiği bölgeden  $\kappa$  sabiti hesaplanmış, bu sabit kullanılarak da ÇBY hesaplanmıştır. Şekil 4.21’de EPDM2-1.5S grubunun gerilim-sıcaklık eğrisi ve doğrusal uydurum grafiği örnek olarak verilmiştir. Tablo 4.14 EPDM2 alt gruplarına ait eğimi ( $\kappa$  sabiti) ve ÇBY’yi içermektedir. Elde edilen bu sonuçlarda RPA verileri ile benzer olarak sistemlerdeki kükürt miktarı arttıkça çapraz bağ yoğunluğunun arttığını göstermiştir. RPA verileri ile kıyaslandığında nicelik olarak daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durumun altında yatan neden sistemlerin ideal ağ yapısına sahip olduğu varsayımı yapılarak ÇBY hesaplaması olabilir. Çünkü sistemlerde dolgu miktarı arttıkça bu ideal ağ yapısından uzaklaşacaktır dolayısı ile sapma olması normaldir. Dolgu miktarı arttıkça sapmanın artması EPDM1 referans grubu ile birlikte yorumlandığında da göze çarpmaktadır. RPA ile yapılan ÇBY hesaplamalarında EPDM2 grubunun çapraz bağ yoğunluğunun daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ancak TSSR verileri ile beraber yorumlandığında EPDM2 grubunun ÇBY daha düşüktür. Bu durum mekanik özellikler ile çelişmektedir. Dolayısı ile sistemde artan dolgu miktarının saptayı güçlendirdiği sonucuna varılmıştır.



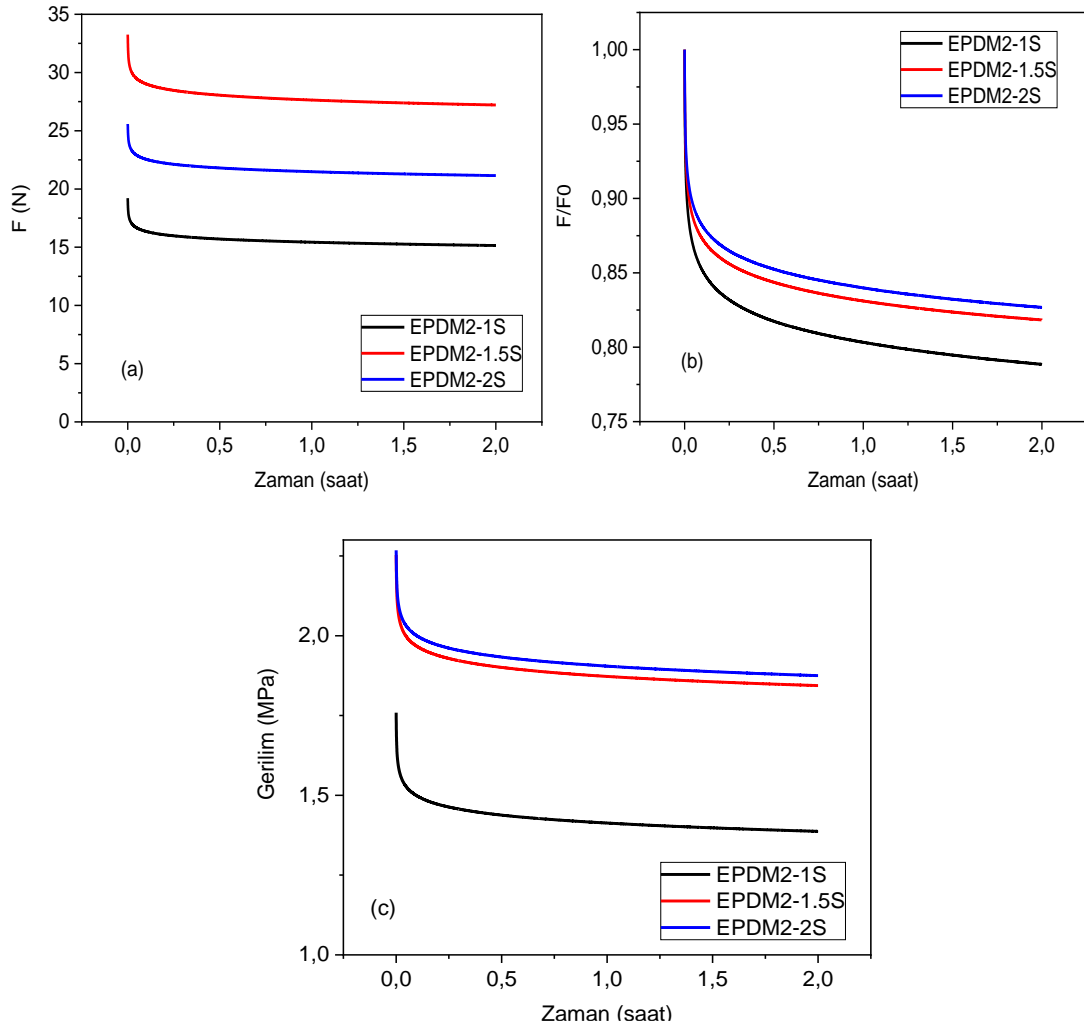
Şekil 4. 21. a) EPDM2-1.5S TSSR gerilim-sıcaklık eğrisi b) EPDM2-1.5S grubunun  $\kappa$  sabitinin bulunması

**Tablo 4. 14.**TSSR ile elde edilen EPDM2 grubuna ait çapraz bağ yoğunlukları

Karışım Kodu	Eğim (Pa/K)	$\lambda - \lambda^2$	R (Pa.m/mol.K)	ÇBY (mol/m <sup>3</sup> )
EPDM2-1S	3380	1,06	8,314	380
EPDM2-1.5S	3650	1,06	8,314	419
EPDM2-2S	4740	1,06	8,314	550

#### 4.2.4. EPDM2 Grubu Elastomerlerinin Sıcaklık Taramalı Gerinim Gevşeme Özelliklerinin İncelenmesi

TSSR metodu ile EPDM2 grubunun da gerilim gevşemesi özellikleri incelenmiştir. EPDM1 grubu ile benzer şekilde oda sıcaklığında %50 gerinime maruz bırakılmış ve 2 saat süre ile kuvvet, normalize kuvvet ve gerilim değerleri elde edilmiştir. Ardından sıcaklık 300 °C'ye kadar kademeli olarak arttırılmış, bu süreç içinde kuvvet, normalize kuvvet ve gerilim özelliklerindeki değişimler elde edilmiştir. Şekil 4.22, EPDM2 grubuna ait alt grupların izotermal koşullar altında 2 saat süreyle gevşeme davranışlarını göstermektedir. Kuvvet-zaman grafiği incelendiğinde en yüksek kuvvet değerine sahip olan grubun 1,5 phr kükürt içeren sistem olduğu görülmektedir. Ancak bu durum normalize kuvvet-zaman ve gerilim-zaman grafiğinde bu şekilde değildir. Beklenen referans EPDM1 grubunda olduğu gibi en yüksek kükürt içeren sistemin en yüksek kuvvet değerinde olmasıdır. Kuvvet-zaman grafiğinde örneğin kalınlığı önemli etkindir. Eğer 1,5 phr kükürt içeren örnek diğer örneklerden kalın ise bu durum ortaya çıkabilir. Gevşeme sırasında kuvvet kayıplarını gösteren normalize kuvvet grafikleri incelendiğinde en düşük kaybın en yüksek kükürt grubunda, en yüksek kaybın ise en az kükürt içeren grupta olduğu gözlenmiştir. Birim alanların dikkate alındığı stres-zaman grafiklerinde, örneklerin %50 gerinime maruz bırakılması neticesinde 2 saat sonundaki gerilim gevşeme davranışları incelenebilir. Buna ek olarak, Tablo 4.15'de örneklerin gerinime maruz bırakıldıkları an olan  $t_0$  zamanında ve 2 saat sonunda göstermiş oldukları gerilim değerleri verilmiştir. En yüksek gerilim gevşemesi %27 ile en düşük kükürt miktarına sahip EPDM2-1 grubuna aittir. MH-ML ve mekanik özelliklerle paralel olarak 1,5 phr ve 2 phr kükürt içeren sistemlerin benzer oranda gevşeme değerleri vardır. 120 phr N550 içeren EPDM1 grubu ile beraber irdelendiğinde polimer matrisine yüklenen dolgu miktarı yükseldikçe gerinin gevşemesi değerlerinin arttığı tespit edilmiştir.



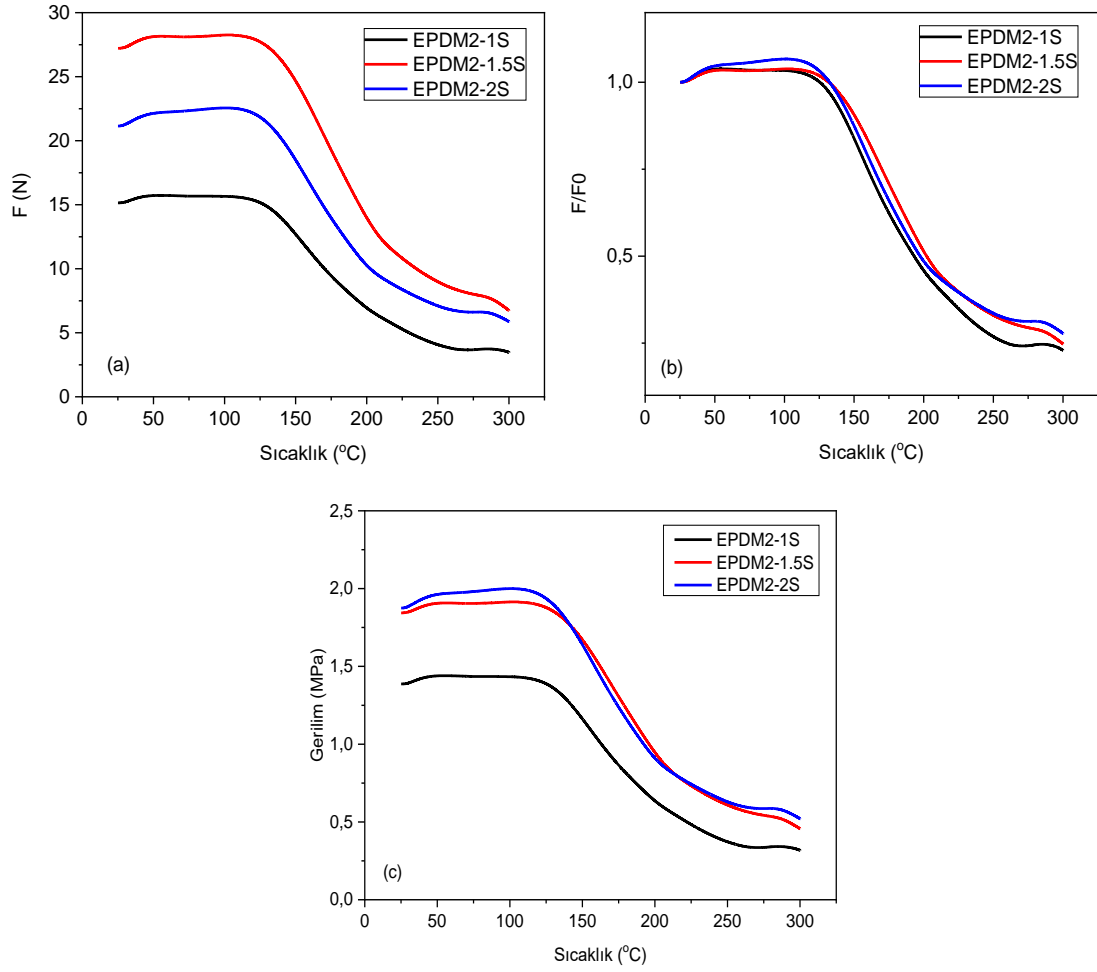
Şekil 4. 22. EPDM2 grubuna ait izotermal gevşeme eğrileri a) F (N) kuvvet eğrileri b) F/F<sub>0</sub> normalize kuvvet eğrileri c) gerilim (MPa) eğrileri

Tablo 4. 15. EPDM2 grubunun 2 saat sonundaki gerilim-gevşeme değerleri

Karışım Kodu	t = 0 anında $\sigma_0$ (MPa)	2 saat sonunda $\sigma_s$ (MPa)	$\Delta\sigma$ (MPa)	İzotermal Gerinim-Gevşeme Oranı (%)
EPDM2-1S	1,76	2,25	0,49	27
EPDM2-1.5S	2,25	1,84	0,41	18
EPDM2-2S	2,27	1,87	0,40	17

Şekil 4.23 EPDM2 grubuna ait sıcaklık taramalı gerilim gevşeme eğrileri verilmiştir. Kuvvet-sıcaklık eğrileri, izotermal eğriler ile örtüşen bir davranış sergilemiştir. Bununla beraber, normalize kuvvet-T ve gerilim-T grafikleri incelendiğinde 1,5 ve 2 phr kükürt

içeren sistemler benzer davranış sergilemiştir. En az kükürt içeren sistemin ise başlangıç geriliminin ve test sonlandığında elde edilen geriliminin daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Kükürt miktarının gevşeme davranışları üzerindeki mekanik testlerde olduğu gibi etkisi 1 phr kükürt ve 1,5 phr kükürt içeren sistemlerde daha belirgindir. Tüm bunlara ek olarak, incelenen grafikler sayesinde vulkanizatların ürün performansı hakkında ön bilgi veren kuvvet değerlerinin %10, %50 ve %90'nı kaybettikleri sıcaklıklar da elde edilir. Tablo 4.24 bu verileri göstermektedir. Veriler değerlendirildiğinde tüm gruplar için kuvvet değerlerinin %90'nını kaybettikleri sıcaklığın 300 °C'nin üzerinde olduğu sonucu çıkarılabilir. Genel olarak bu sıcaklık değerlerinin en düşüğü en az kükürt içeren EPDSM2-1S grubuna aittir. 1,5phr ve 2 phr kükürt içeren sistemlerin benzer sıcaklık değerlerinde kuvvetlerini kaybettikleri söylenebilir. Referans gruptaki aynı miktar kükürt içeren sistemler ile kıyaslandığında bu sıcaklık değerlerinin ve TSSR indeks değerlerinin azaldığı gözlenmiştir. Sisteme 30 phr karbon siyahı eklemenin kuvvet ve gerilim özellikleri üzerinde iyileştirici etki yaparken gevşeme oranı üzerinde bozucu etki yaptığı sonucuna varılabilir.



**Şekil 4. 23.** EPDM2 grubuna ait izotermal olmayan gevşeme eğrileri a)  $F(N)$  kuvvet eğrileri b)  $F/F_0$  normalize eğrileri c) gerilim (MPa) eğrileri

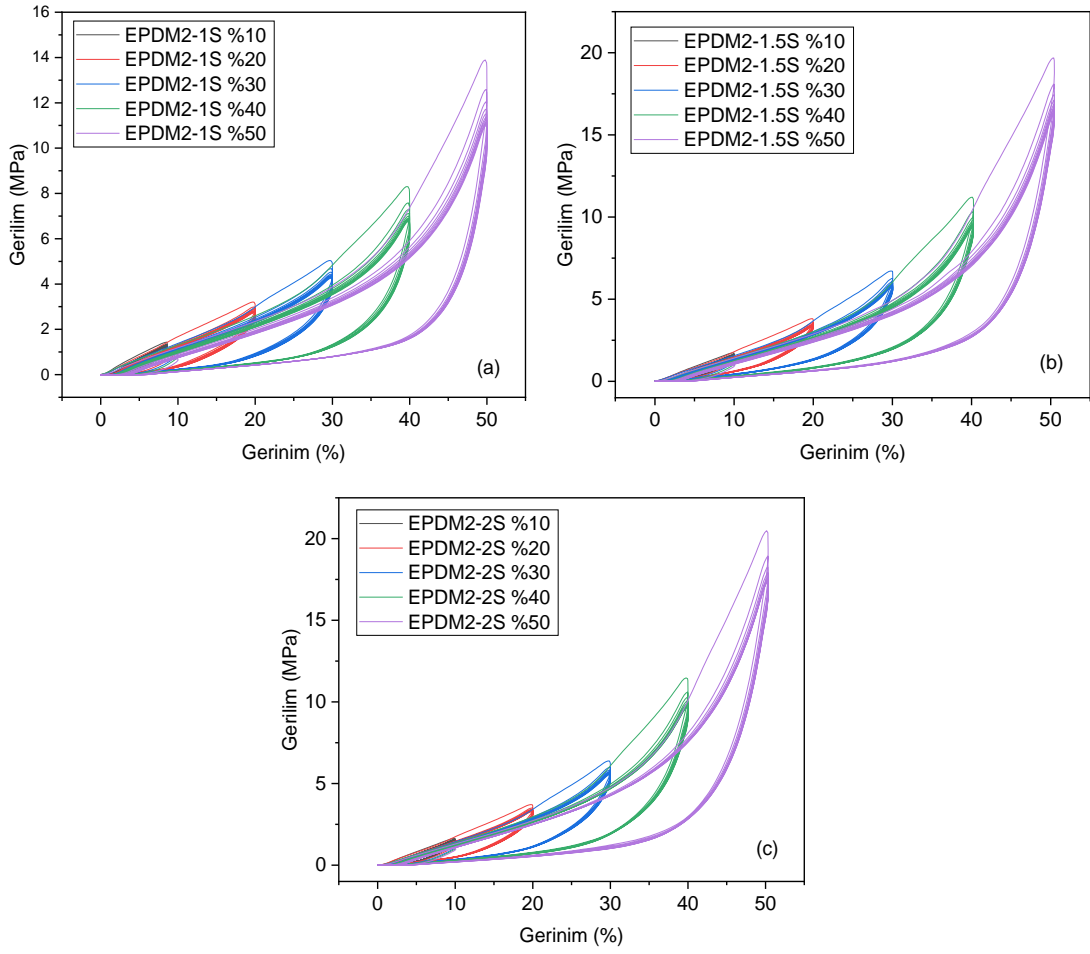
**Tablo 4. 16.** EPDM2 grubuna ait kuvvet-sıcaklık elde edilen servis sıcaklıkları ve TSSR indeks değerleri

Karışım Kodu	T10 (°C)	T50 (°C)	T90 (°C)	TSSR İndeks
EPDM2-1S	143	193	300	0,68
EPDM2-1.5S	151	202	300	0,72
EPDM2-2S	147	198	300	0,72

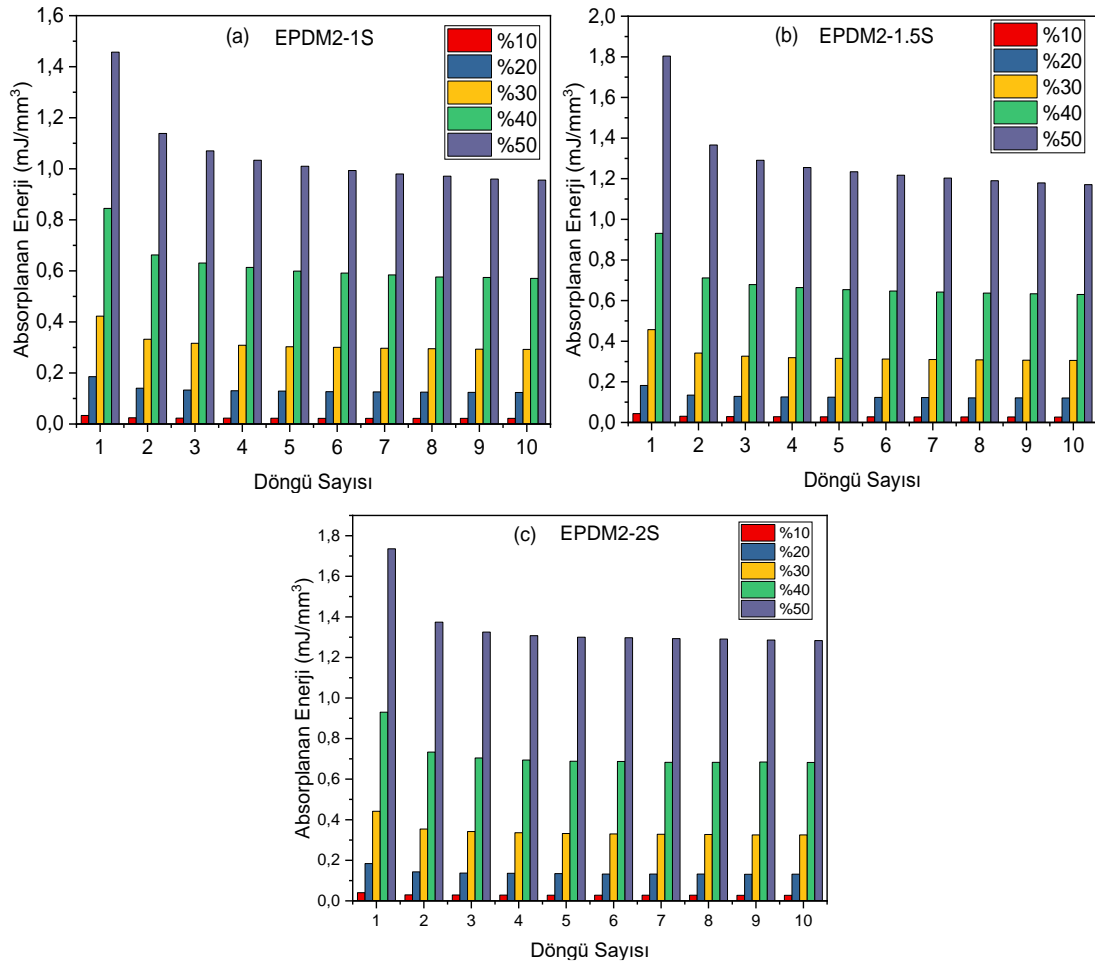
#### **4.2.5. EPDM2 Grubu Elastomerlerin Şok Absorpsiyon ve Enerji Sönümlenme Kapasiteleri**

EPDM2 grubuna ait hamurların enerji emme kapasitelerini ve şok absorpsiyon özelliklerini tayin etmek amacıyla 150 °C'de t100 sürelerine göre disk halinde hazırlanmış; çok döngülü sıkıştırma testleri yapılmıştır. Şekil 4.25 grupların %10, %20, %30, %40 ve %50 deformasyona 10 döngü boyunca maruz bırakıldıklarında oluşturdukları histerisis eğrileri verilmiştir. Uygulanan sıkıştırma sonucunda ve malzemenin geri toparlanma özelliği sayesinde oluşan bu döngüler teker teker ayrılıp her bir grubun uygulanan gerinimlerde döngü başına absorpladığı enerjiler hesaplanmıştır. Şekil 4.26 döngü başına emilen enerji değerlerini göstermektedir. Uygulanan gerinim miktarı arttıkça, absorplanan enerji ve 1.-2. döngü arasındaki değerden izlenen şok absorpsiyon başka bir deyişle gerilim yumuşaması değerlerinin arttığı görülmektedir. Daha önce belirtildiği üzere bu sistemler ileride dinamik sistemler için (koşan sistemler) malzeme hazırlanmasında kullanılacağı için farklı deformasyon oranları arasındaki süre 3-4 dk gibi kısa tutulmuştur. Vulkanizatların gösterdiği maksimum şok absorpsiyon ve enerji emme kapasitelerini tespit etmek amacıyla en yüksek gerinim olan %50 sıkıştırmada elde edilen sonuçlar Tablo 4.16'da verilmiştir. Gerilim yumuşaması (Mullin Etkisi) değerleri incelendiğinde genel olarak kükürt miktarı arttıkça arttığı görülür. Özellikle bu artış 1 phr kükürt içeren sistem ile 1,5 phr kükürt içeren sistem arasında daha belirgindir. Vulkanizatların enerji absorplama kabiliyetleri, 10. döngülerdeki kuvvet (N)-gerinim (mm) grafiklerinin alanı hesaplanarak elde edilmiştir. Enerji emme özellikleri, kükürt miktarı arttıkça artmıştır. Daha az karbon siyahı içeren referans EPDM1 grubu ile kıyaslandığında enerji sönümlenme özelliğinin karbon siyahı miktarı artırılması ile geliştiği tespit edilmiştir. Aynı miktar kükürt içeren gruplar kıyaslandığında, 1 phr kükürt içeren grup ile %40, 1,5 phr içeren ile %37 ve 2 phr içeren ile %44 şeklindedir.





**Şekil 4. 24.** EPDM2-gurubunun %10, %20, %30, %40 ve %50 gerinimdeki histerisis eğrileri a) EPDM2-1S b) EPDM2-1.5S c) EPDM2-2S



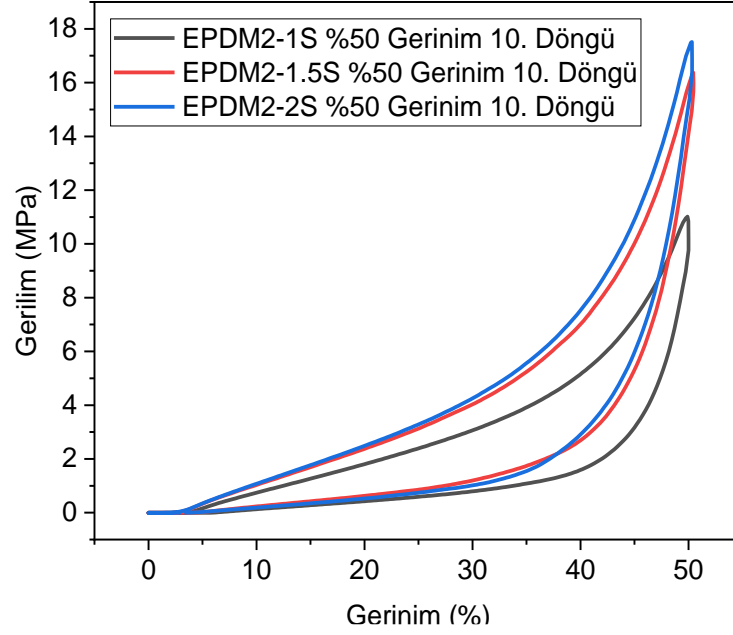
Şekil 4. 25. EPDM2 grubunun uygulanan tüm gerinimlerdeki döngü başına absorpladığı enerjiler a) EPDM2-1S b) EPDM2-1.5S c) EPDM2-2S

Tablo 4.17. EPDM2 grubuna ait %50 gerinimde elde edilen şok absorpsiyonu, absorplanan enerji ve 10. döngüdeki gerilim değerleri

Karışım Kodları	Şok absorpsiyonu (mJ/mm <sup>3</sup> )	Absorplanan Enerji (mJ/mm <sup>3</sup> )	10. Döngüdeki Maksimum Gerilim (MPa)
EPDM2-1S	0,29	0,97	10,9
EPDM2-1.5S	0,37	1,17	16,4
EPDM2-S	0,36	1,30	17,5

Şekil 4.27 uygulanan en yüksek deformasyonda elde edilen son döngünün EPDM2 alt grupları için karşılaştırmalı grafiğidir. Tablo 4.16'da bu döngüde ölçülen en yüksek gerilim değerleri görülebilir. Mekanik testler ile örtüşen şekilde 1 phr ve 1,5 phr kükürt içeren gruplarda okunan gerilimdeki artış, 1,5 phr ve 2 phr içeren gruplarla

karşılaştırıldığında daha güçlüdür. Sırasıyla artış oranları %50 ve %7'dir. 120 phr N550 karbon siyahı içeren referans grup ile karşılaştırıldığında karbon siyahının miktarının artmasının son döngülerde elde edilen gerilim özellikleri üzerinde olumlu etki yarattığı görülmüştür. Bu etki özellikle kükürt miktarının yüksek olduğu 1,5 ve 2 phr kükürt içeren sistemlerde daha güçlüdür. 1,5 phr ve 2 phr kükürt içeren sistemler için bu artış sırasıyla %29 ve %35 şeklindedir.



Şekil 4. 26. EPDM2 grubunun son döngüdeki histeresis eğrileri

### 4.3. EPDM3 Grubu Elastomerlerin Hazırlanması ve Özelliklerinin İncelenmesi

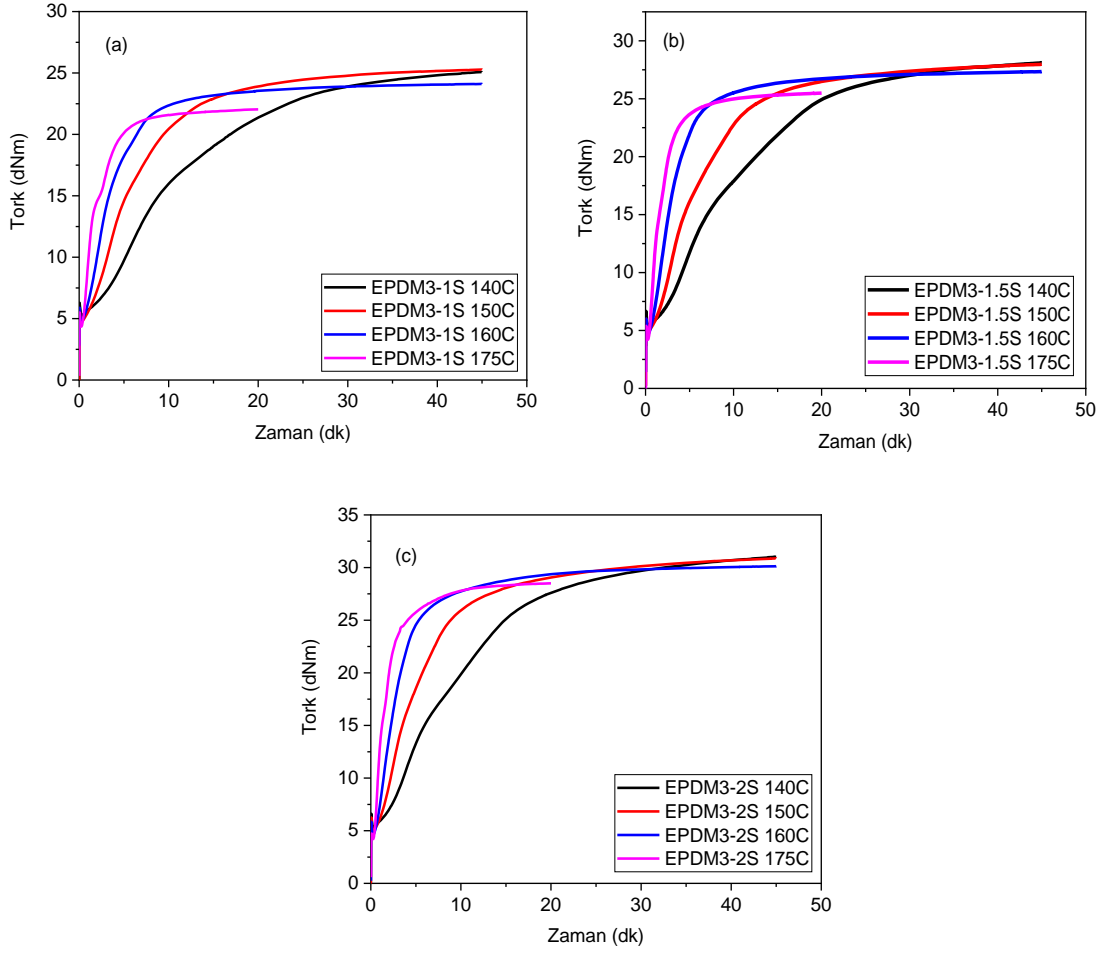
#### 4.3.1. EPDM3 Grubu Hamurların Vulkanizasyon Özelliklerinin İncelenmesi

EPDM2 grubunun EPDM1 referans grubundan farkı 120 phr N550 karbon siyahı yerine 150 phr N550 karbon siyahı içermesidir. Bu değişim genel olarak mekanik özelliklerin iyileşmesine, ÇBY ve enerji emme kabiliyetinin artmasını sağlamıştır. Ancak yüksek miktarda dolgu içeren bu karışımın proses edilmesi zorlaşmıştır. Bu sebeple benzer özelliklere daha az dolgu yüklemesi yapılarak ulaşılması amacıyla N550 göre yüksek yüzey alanına sahip N330 karbon siyahı formülasyona dahil edilmiştir. EPDM3 grubunun referans EPDM1 grubundan farkı aynı miktar karbon siyahı içermesine rağmen farklı tipte karbon siyahlarının karışımını içermesidir. Bu karışım 80 phr N550 karbon siyahı ve 40 phr N330 karbon siyahı içermektedir. EPDM2 ile benzer şekilde 1 phr, 1,5hr ve 2 phr kükürt içeren 3 alt grup oluşturulmuştur. Deneysel çalışmalar bölümünde değinildiği

üzere 1phr kükürt içeren sistem banbury kullanılarak 1,5 phr ve 2 phr kükürt içeren sistem milde kükürt eklemesi yapılarak elde edilmiştir.

EPDM1 ve EPDM2 gruplarıyla aynı şekilde EPDM3 grubunun vulkanizasyon özelliklerini belirlemek amacıyla 140 °C, 150 °C, 160 °C ve 175 °C'lerde MDR çalışması yapıp pişme eğrileri elde edilmiştir.

Genel bir değerlendirme yapıldığında tüm sıcaklık değerlerinde yaklaşık aynı MH-ML değerleri gözlenmiştir. Ancak 140 °C yavaş pişme davranışı sergilediğinden, grupların 150 °C vulkanizasyonuna karar verilmiştir. Tablo 4.17, 150 °C'de EPDM3 alt gruplarının pişme özelliklerini göstermektedir. Alt gruplarda kükürt miktarı arttıkça minimum ve maksimum tork değerleri arasındaki farkın da büyüdüğü gözlenmiştir. EPDM1 grubuna benzer şekilde 1 phr kükürt ve 1,5 phr kükürt içeren gruplar arasındaki fark, 1,5 phr ve 2 phr kükürt içeren gruplardaki farklardan daha yüksektir. EPDM1 grubu ile kıyaslandığında tüm kükürt miktarlarında hemen hemen aynı MH-ML değerlerine sahip olan bu grubun göze çarpan farkı, pişme davranışdır. En düşük test sıcaklığı olan 140 °C'de EPDM1 grubu ile benzer ts2 süresine sahip olmasına rağmen t90 süresi daha yüksektir. Bu durumun sebebi farklı karbon siyahı tiplerinin sisteme farklı vulkanizasyon hızları sağlaması olabilir. Çünkü karbon siyahı miktarının ve tipinin kauçuk sistemlerinde vulkanizasyon aktivasyon enerjilerini ve kinetiğini değiştirdiği bilinmektedir [90],[91]. Bununla beraber sistemdeki tanecik boyut dağılımı iki farklı karbon siyahı içermesinden dolayı homojen olmayabilir. N550 karbon siyahı, N330 karbon siyahına göre polimer matriksine daha iyi bir dağılım gösterir. Sistem sıcaklıkla beraber çapraz bağlanmaya başladığında miktar olarak daha fazla olan ve daha iyi dağılım gösteren N550 karbon siyahı reaksiyonun hızını yön vermiş olabilir. Tüm bu nedenlerden dolayı özellikle düşük sıcaklıklarda basamaklı bir vulkanizasyon eğrisi gözlenmiş olabilir. Bu grupta ayrıca EPDM1 grubundan farklı olarak 1 phr kükürt içeren sistemde bir reversiyon gözlenmemiştir.



Şekil 4. 27. EPDM3 Grubuna ait 140 °C, 150 °C, 160 °C ve 175 °C’lerdeki vulkanizasyon eğrileri a) 1 phr kükürt içeren alt Grup b) 1,5 phr kükürt içeren alt grup c) 2 phr kükürt içeren alt grup

Tablo 4. 18. EPDM3 grubuna ait 150 °C’deki pişme parametreleri

Karışım Kodu	ML (dNm)	MH (dNm)	Pişme derecesi (MH-ML)	ts2 (dk)	t90 (dk)	t100 (dk)	Vulkanizasyon Hız İndeksi (100/t90-ts2)
EPDM3-1S	4,8	25,3	20,5	1,7	16,2	45,0	6,9
EPDM3-1.5S	4,9	28,0	23,1	1,6	15,7	45,0	7,1
EPDM3-2S	5,0	30,9	25,9	1,3	15,8	45,0	6,9

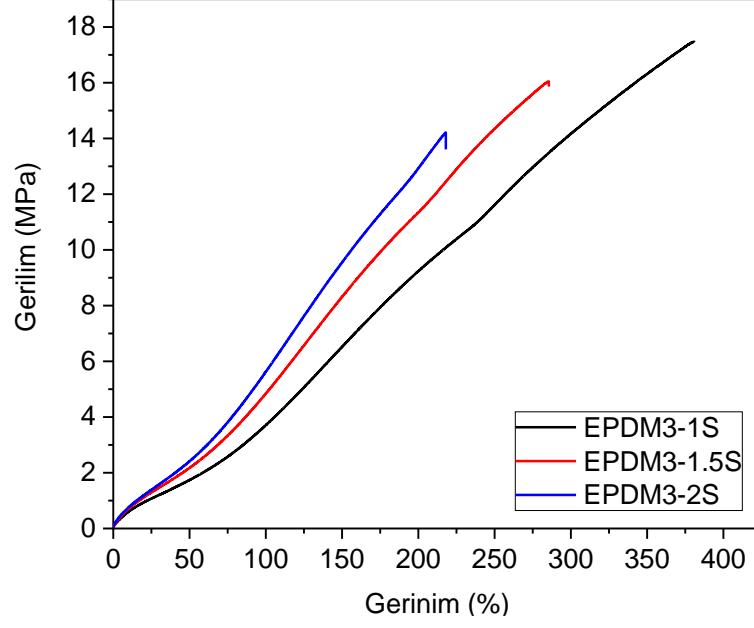
#### 4.3.2. EPDM3 Grubu Elastomerlerin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi

EPDM3 grubunun alt karışımları 150 °C’de t100 sürelerine göre vulkanize edilerek plaka ve disk haline getirilmiş diğer gruplara uygulanan gerilim-gerinim, sertlik, geri sekme elastikiyet vb testler yapılmıştır. Tablo 4.18 grupların gerilim-gerinim mekanik test sonuçlarını göstermektedir. Veriler irdelendiğinde ÇBY ile ilintili olan MH-ML değerleri ile uyumlu %50 ve %100 uzamadaki modül değerleri elde edildiği gözlenmiştir. Bu gerilim değerlerinin sistemlerdeki kükürt miktarı arttıkça arttığı görülmektedir. Ancak kopma mukavemeti değerleri incelendiğinde bu eğilimin tersi sonuçlar elde edilmiştir. Kükürt miktarı arttıkça kopma mukavemetinin düştüğü görülmektedir. İki farklı karbon siyahı içeren bu grubun, bu davranışı sergilemesinin nedeni dispersiyon farklılığı olabileceği düşünülmektedir.

**Tablo 4. 19.** EPDM3 grubu gerilim-gerinim özellikleri

Karışım Kodu	Elastik Modül (MPa)	% 50 Uzamadaki Modül (MPa)	% 100 Uzamadaki Modül (MPa)	Kopma Dayanımı (MPa)	Kopmada Uzama (%)
EPDM3-1S	12,5±1,4	1,8±0,05	3,6±0,1	17,3±0,7	380±16
EPDM3-1.5S	12,8±1,6	2,1±0,1	4,6±0,2	15,2±1,1	279±22
EPDM3-2S	13,8±0,8	2,5±0,1	5,7±0,2	13,6±1,0	213±15

Şekil 4.29, EPDM3 gruplarını temsil eden örnekler kullanılarak elde edilmiştir. Burada %50 ve %100 gerinimde okunan kopma dayanımları kükürt miktarları arttıkça artmasına rağmen, okunan en yüksek gerinimdeki mukavemetler kükürt miktarı arttıkça azalmıştır. Bu davranış aynı miktarda fakat tek tip karbon siyahı içeren referans EPDM1 grubundan farklı bir davranıştır. Ancak, referans grupta 1,5 phr kükürt içeren sistem ile EPDM3-1.5S kıyaslandığında benzer kopma dayanımı sergilediği gözlenmiştir.



**Şekil 4. 28.** EPDM3 grubunun gerilim-gerilim eğrileri

Tablo 4.19 disk halinde hazırlanmış örnekler kullanılarak yapılmış mekanik ölçümlerin sonuçlarını göstermektedir. Sertlik değerleri incelendiğinde diğer gruplarda da gözlemlendiği gibi kükürt miktarının artması ile sertliğin arttığı görülmüştür. En düşük kükürt içeren sistem ile en yüksek kükürt içeren sistem arasındaki artış %5 oranındadır. Bu durum referans grubu ile benzerdir. Ancak sistemlerdeki kükürt artışı geri sekme elastikiyeti, oda sıcaklığında kalıcı deformasyon ve aşınma özellikleri üzerinde bir değişikliğe neden olmadığı gözlenmiştir. 120 phr N550 karbon siyahı içeren referans grubu ile kıyaslandığında geri sekme elastikiyetinin azaldığı ve kalıcı deformasyonun az oranda arttığı gözlenmiştir. Bu değişiklikler 1,5 phr kükürt içeren grup ile kıyaslandığında geri sekme elastikiyeti için %3 azalış, kalıcı deformasyon için %12 artış şeklindedir. N550 karbon siyahına göre daha yüksek kümelenme (agglomeration) özelliğine sahip N330 karbon siyahı bu değişikliklere sebep olmuş olabilir.

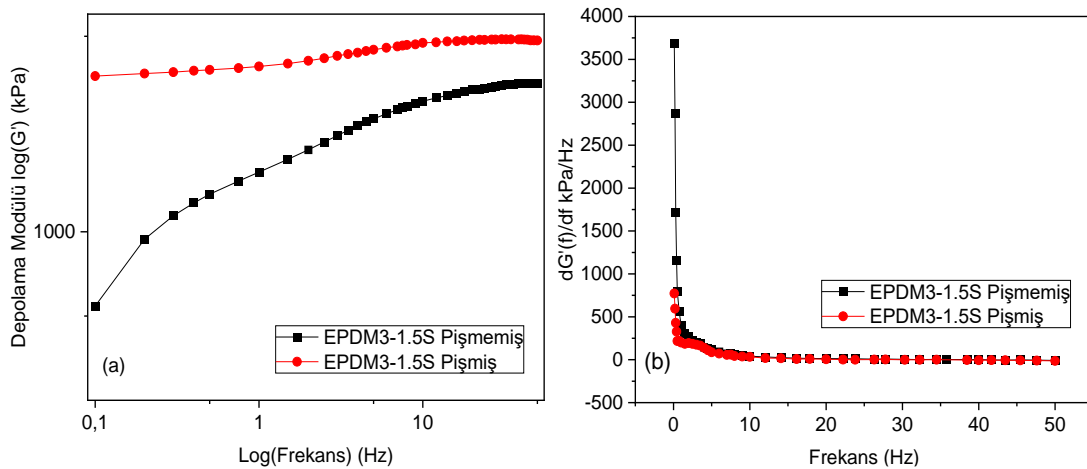
**Tablo 4. 20.** EPDM3 grubunun sertlik, geri sekme elastikiyeti, kalıcı deformasyon ve aşınma değerleri

Karışım Kodu	Sertlik (ShA)	Geri Sekme Elastikiyeti (%)	Kalıcı Deformasyon	Aşınma (mm <sup>3</sup> )
EPDM3-1S	72,5±0,1	42,3±0,3	4,8±0,2	111,0±3,8
EPDM3-1.5S	74,4±0,5	42,7±0,7	4,6±1,0	114,0±4,5
EPDM3-2S	76,5±0,8	42,8±0,8	4,5±0,2	114,8±6,1

#### 4.3.3. EPDM3 Grubu Elastomerlerin Çapraz Bağ Yoğunluklarının Belirlenmesi

RPA ve TSSR metotları kullanılarak EPDM3 grubunun ÇBY hakkında da bilgi sağlanmıştır.

Örneklerin RPA analizleri bölüm 4.1.32’te belirtilen parametreler ile yapılmıştır. Şekil 4.30, EPDM3-1.5S grubuna ait vulkanize edilmiş ve edilmemiş örneklerin frekans taramasını ve türev grafiğini göstermektedir. Diğer sistemler de benzer görüntüler oluşturduğu için tekrara düşmemek adına sadece 1,5 phr kükürt içeren sistemin eğrileri örnek olarak verilmiştir. EPDM1 referans grubuna benzer şekilde pişmemiş örneğin depo modülü, vulkanizatın depo modülüne göre daha düşüktür. Türev grafiğinde ise diğer gruplarla benzer şekilde 15 Hz frekanstan sonra sabitleme görülmektedir.



**Şekil 4. 29.** a) EPDM3-1.5S grubunun pişmiş ve pişmemiş örneklerin frekans taramaları b) frekans taramalarının türev eğrileri

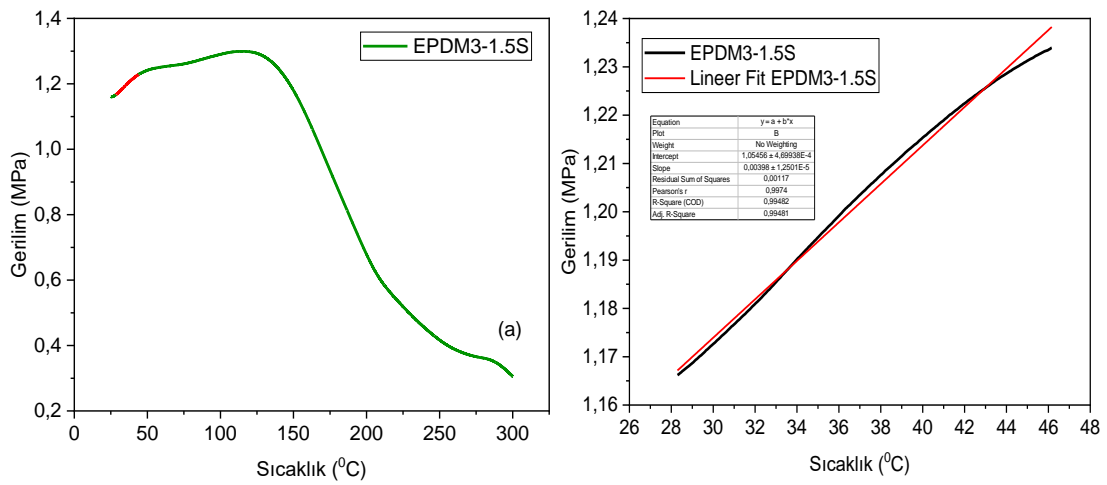


Tablo 4.20 sistemlerin 20 Hz okunan G' değerleri ve bu veriler esas alınarak hesaplanan fiziksel ve kimyasal ÇBY verilmiştir. Vulkanizatların depo modül değerlerinin sistemde kükürt miktarı arttıkça EPDM1 referans grubunda olduğu gibi arttığı tespit edilmiştir. Bununla beraber sistemde kükürt miktarının artması fiziksel ÇBY azalmasına ancak kimyasal ÇBY artmasını sağlamıştır. Sonuç olarak, kükürt miktarı arttıkça sistemden elde edilen toplam ÇBY artmıştır.

**Tablo 4. 21.** EPDM3 grubuna ait RPA ile elde edilen çapraz bağ yoğunlukları

Karışım Kodu	G'@20Hz Pişmemiş (kPa)	G'@20Hz Pişmiş (kPa)	ÇBYfiz (mol/m <sup>3</sup> )	ÇBYkim (mol/m <sup>3</sup> )	ÇBYtop (mol/m <sup>3</sup> )
EPDM3-1S	3255,1	4598,8	554	229	783
EPDM3-1.5S	3222,3	4838,6	549	275	824
EPDM3-2S	3127,7	5282,1	533	367	900

Şekil 4.31 TSSR tekniği kullanılarak ÇBY hesaplanmasını 1,5 phr kükürt içeren sistemin grafiği örnek verilerek değinilmiştir. Diğer gruplara benzer şekilde (EPDM1-0.5 grubu hariç) sıcaklığın artması ile entropi artmasının olduğu bölgenin eğimi elde edilerek  $\kappa$  sabiti elde edilmiştir. Şekil 4.31 'a' bölümünde kırmızı ile işaretlenen bölge eğimin hesaplandığı bölgeyi göstermektedir. Şekil 4.31 'b' bölümünde ise kırmızı ile işaretlenen bölgenin eğiminin hesaplanması yer almaktadır. Benzer görüşte olduğu için sadece 1,5 phr kükürt içeren grubun gerilim-sıcaklık eğrisi örnek olarak verilmiştir.



**Şekil 4. 30.** a) EPDM3-1.5S TSSR gerilim-sıcaklık eğrisi b) EPDM3-1.5S grubunun  $\kappa$  sabitinin bulunması

Tablo 4.21 EPDM3 alt gruplarının  $\kappa$  sabit değerlerini ve elde edilen ÇBY sonuçlarını göstermektedir. RPA tekniği ile örtüşen bir şekilde sistemlerde kükürt miktarı arttırıldığında ÇBY değerlerinin arttığı görülmüştür. Temel aldıkları teorik altyapılar farklı olduğu için RPA ve TSSR tekniklerinde elde edilen ÇBY değerlerinin nicelik olarak farklı olduğu burada da görülmüştür. EPDM1 referans grubu ile kıyaslandığında 1phr kükürt içeren sistem hariç olacak şekilde ÇBY değerlerinin bir miktar düşük olduğu görülmüştür.

**Tablo 4. 22.** TSSR ile elde edilen EPDM3 grubuna ait çapraz bağ yoğunlukları

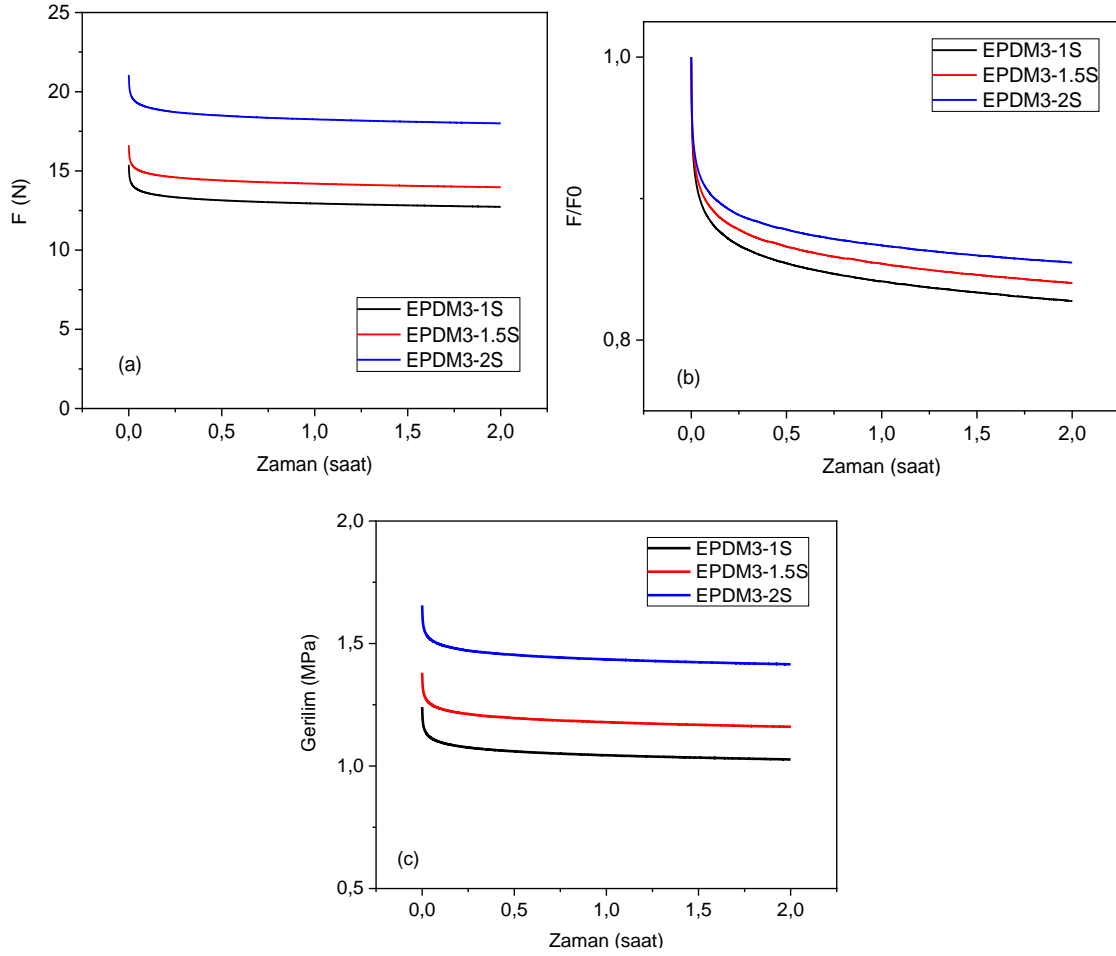
Karışım Kodu	Eğim (Pa/K)	$\lambda - \lambda^{-2}$	R (Pa.m/mol.K)	ÇBY (mol/m <sup>3</sup> )
EPDM3-1S	3700	1,06	8,314	421,58
EPDM3-1.5S	3980	1,06	8,314	453,49
EPDM3-2S	4810	1,06	8,314	548,06

#### 4.3.4. EPDM3 Grubu Elastomerinin Sıcaklık Taramalı Gerilim Gevşeme Özelliklerinin İncelenmesi

Bu bölümde EPDM3 grubunun uygulanan %50 gerinimin ardından izotermal ve izotermal olmayan koşullarda gerilim gevşeme davranışları incelenmiştir.

Şekil 4.32 sırasıyla kuvvet, normalize kuvvet ve gerilime karşı oda sıcaklığında 2 saat sonunda gösterdikleri gevşeme özelliklerini göstermektedir. Kuvvet-zaman grafiği incelendiğinde maruz bırakıldıkları %50 gerinimin ardından okunan ilk kuvvet değerleri görülebilir. Burada en düşük kükürt içeren sistem 15 N, 1,5 phr kükürt içeren 17 N ve 2 phr kükürt içeren sistem 20 N dolaylarında başlangıç kuvvetleri göstermiştir. Bu değerleri referans gruplardaki eşlenik kükürt içeren sistemler ile yaklaşık olarak aynıdır. Ölçülen ilk kuvvet değerlerinden bağımsız olarak kuvvet kayıplarının görüldüğü Şekil 4.32 'b' grafiğinde en yüksek kuvvet kayıpları sırasıyla 1phr, 1,5 phr ve 2 phr kükürt içeren sistemlerde gözlenmiştir. Bunlarla beraber, sistemlerin gerilim gevşemesi özelliği 'c' bölümünde görülebilir. İzotermal gerilim gevşemesi sistemdeki kükürt miktarları arttıkça bir miktar azalmıştır. Stres gevşemeleri sırasıyla 1,1,5 ve 2 phr kükürt içeren sistemler için %17,%16 ve %14 şeklindedir. Analizler ile ilgili detaylar Tablo 4.22'de verilmiştir. Referans grup yani 120 phr N550 içeren grup ile kıyaslandığında N330

karbon siyahının gevşeme üzerine etkileri güçlü bir şekilde olmasa da görülmüştür. EPDM3 grubunu gevşeme davranışı EPDM1 grubuna göre daha yüksektir.



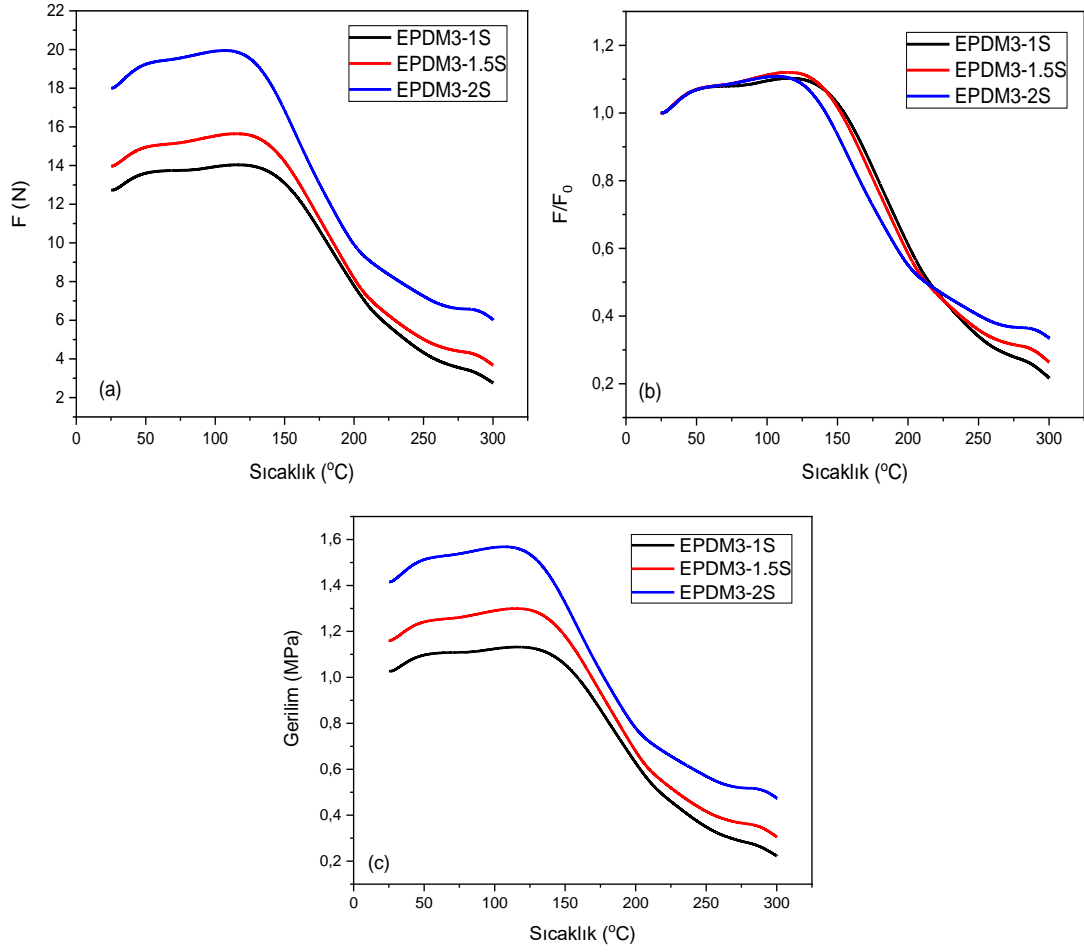
Şekil 4. 31. EPDM3 grubuna ait izotermal gevşeme eğrileri a) F (N) kuvvet eğrileri b)  $F/F_0$  normalize kuvvet eğrileri c) gerilim (MPa) eğrileri

Tablo 4. 23. EPDM3 grubunun 2 saat sonundaki gerilim-gevşeme değerleri

Karışım Kodu	$t = 0$ anında $\sigma_0$ (MPa)	2 saat sonunda $\sigma_s$ (MPa)	$\Delta\sigma$ (MPa)	İzotermal Gerilim-Gevşeme Oranı (%)
EPDM3-1S	1,24	1,03	0,21	17
EPDM3-1.5S	1,38	1,16	0,22	16
EPDM3-2S	1,66	1,42	0,24	14

Şekil 4.33, EPDM3 grubuna ait alt grupların 2 saat sonunda başlayan sıcaklık taraması sürecindeki davranışlarını göstermektedir. Testin bu kısmında, sıcaklığın etkisiyle

gevşeme davranışından daha baskın olan entropi etkisiyle kuvvet ve stres artışı gözlenir. Bu artışlardaki eğim incelendiğinde kükürt miktarı yükseldikçe entropi etkisinin de arttığı tespit edilmiştir. Bu sürecin ardından izlenen gevşeme sürecinde Tablo 4.23'te verilen, sistemlerin kuvvet değerlerinin %10, %50 ve %90'nını kaybettikleri sıcaklıklar yer almaktadır. Kuvvet değerlerinin %10 oranında azaldığı sıcaklık değeri olan T10 sıcaklıkları incelendiğinde gruplarda kükürt miktarı arttıkça azaldığı görülmüştür; ancak T50 sıcaklıkları yaklaşık olarak aynıdır. Bununla beraber, sistemlerin kuvvet değerlerinin %90 oranında kaybettiği sıcaklığın testin sonlanma sıcaklığı olan 300 °C olduğu görülmektedir. Bu sonuçtan kuvvet değerinin %90 oranında kaybedildiği sıcaklığın 300 °C'nin üstünde olduğu çıkarımı yapılabilir. Tablo 4.23'te irdelenecek son parametre kauçuğumsu özellikler hakkında fikir veren TSSR indeks değerleridir. Tüm grupların TSSR indeks değerleri hemen hemen aynıdır. Referans gruptaki eşlenik kükürt içeren sistemler ile karşılaştırıldığında daha düşük olduğu görülmektedir.



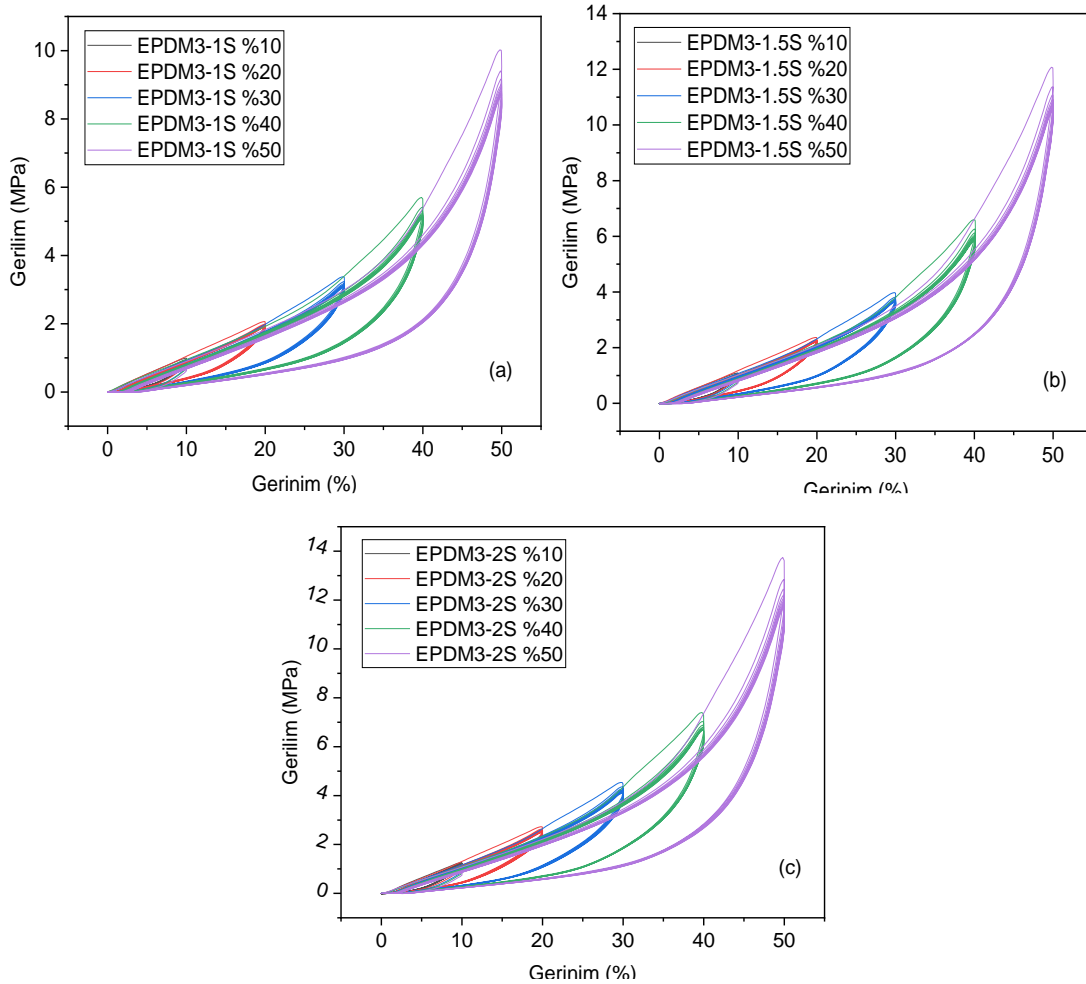
**Şekil 4. 32.** EPDM3 grubuna ait izotermal olmayan gevşeme eğrileri a) F(N) kuvvet eğrileri b) F/F<sub>0</sub> normalize kuvvet eğrileri c) gerilim (MPa) eğrileri

**Tablo 4. 24.** EPDM3 grubuna ait kuvvet-sıcaklık elde edilen servis sıcaklıkları ve TSSR indeks değerleri

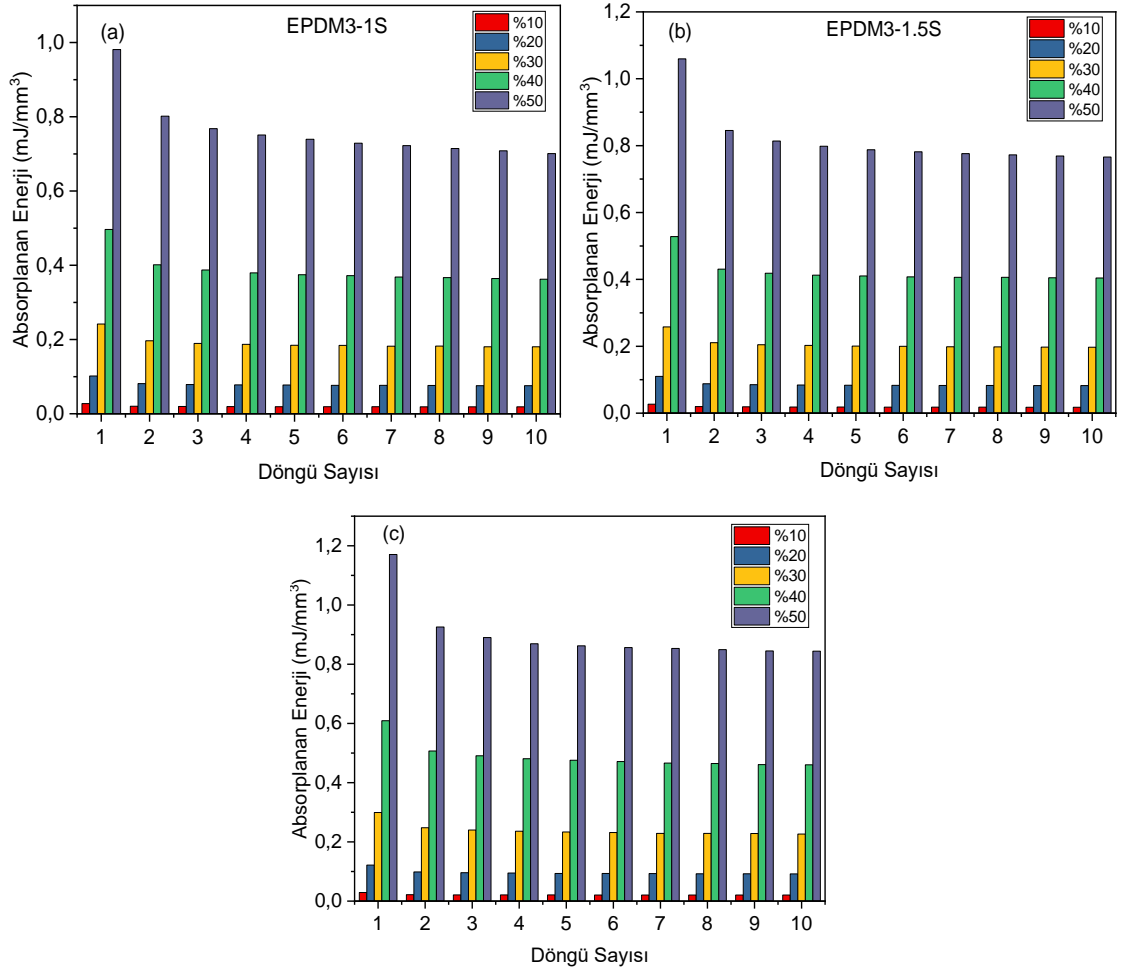
Karışım Kodları	T10 (°C)	T50 (°C)	T90 (°C)	TSSR İndeks
EPDM3-1S	168	215	300	0,77
EPDM3-1.5S	165	213	300	0,78
EPDM3-2S	154	213	300	0,77

#### 4.3.5. EPDM3 Grubu Elastomerlerinin Şok Absorpsiyon ve Enerji Sönümlenme Kapasiteleri

Diğer gruplar ile aynı şekilde 150 °C ve t100 süreleri temel alınarak örnekler disk halinde hazırlanmış, 10 döngü boyunca 10 kN yük hücresi kullanılarak %10, %20, %30, %40 ve %50 deformasyona maruz bırakılmıştır. Sonrasında gerinim ortadan kaldırılıp, gerilim (MPa)-deformasyon (%) değerleri ölçülmesi neticesinde Şekil 4.34'te görülen histerisis halkaları elde edilmiştir. Diğer gruplar ile aynı şekilde tüm döngülerde emdiği enerjiler hesaplanmış, deformasyonlar arasında ölçülen hacimlerine bölünüp birim hacimde absorpladığı enerjiler hesaplanmıştır. Uygulanan deformasyonlarda döngü başına absorplanan enerjiler Şekil 4.35'te görülebilir.



Şekil 4. 33. EPDM3 grubunun %10, %20, %30, %40 ve %50 gerinimdeki histerisis eğrileri a) EPDM3-1S b) EPDM3-1.5S c) EPDM3-2S



**Şekil 4. 34.** EPDM3 grubunun uygulanan tüm gerinimlerdeki döngü başına absorpladığı enerjiler a) EPDM3-1S b) EPDM3-1.5S c) EPDM3-2S

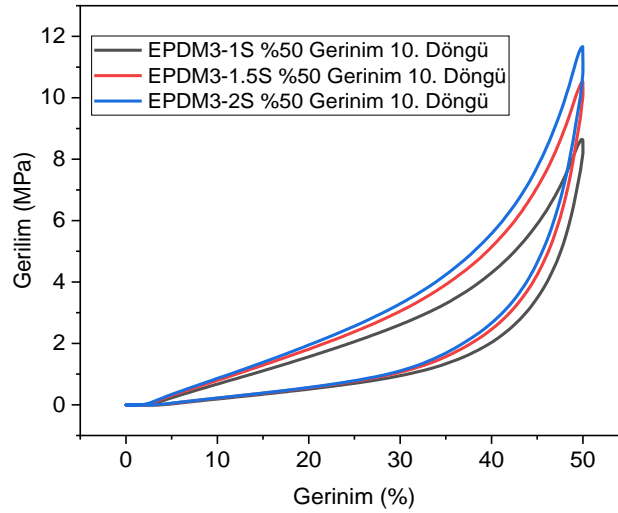
Aşağıdaki tablo uygulanan en yüksek deformasyon olan %50 deformasyonda 1. döngü ile 2. döngü arasındaki farkı, 10. döngüde emilen enerji ve 10. döngüde okunan en yüksek gerilim değerlerini göstermektedir (Tablo 4.24). Bununla beraber grupların 10. Döngüde elde edilen histerisis eğrileri Şekil 4.34'te görülebilir. Şok absorpsiyonu hakkında bilgi sağlayan 1.ve 2. Döngü arasındaki fark, sistemlerde kükürt miktarı arttıkça artmıştır. En düşük kükürt miktarı içeren sistem ile kıyaslandığında bu artışlar 1,5 phr kükürt içeren sistem için %23, 2 phr kükürt içeren sistem için %47'dir. Son döngüde emilen enerjiler irdelendiğinde en az kükürt içeren sistemin absorpladığı enerjinin en düşük olduğu, ancak şok absorpsiyon değerlerinde olduğu gibi kükürt miktarının artmasıyla absorplanan enerjinin artmadığı görülmüştür. 1,5 phr ve 2 phr kükürte sahip olan sistemlerin emdiği enerji değeri aynıdır ve  $0,85 \text{ mJ/mm}^3$ 'tür. Maruz bırakılan en yüksek deformasyonun son

döngüsünde okunan maksimum gerilim değerleri incelendiğinde kükürtün pozitif yönde etki ettiği gözlenmiştir. Bu durum Şekil 4.36’da karşılaştırılmalı olarak görülebilir.

EPDM3 grubu 120 phr N550 karbon siyahı içeren referans grubu ile kıyaslandığında ise şok absorpsiyon ve son döngüde okunan stres değerlerinin daha düşük olduğu gözlenmiştir. Absorplanan enerji değerleri karşılaştırıldığında ise 1,5 phr kükürt içeren sistem dışında diğer sistemlerin absorpladığı enerji değerleri daha düşüktür.

**Tablo 4. 25.** EPDM3 grubuna ait %50 gerinimde elde edilen şok absorpsiyonu, absorplanan enerji ve 10. döngüdeki gerilim değerleri

Karışım Kodları	Şok absorpsiyonu (mJ/mm <sup>3</sup> )	Absorplanan Enerji (mJ/mm <sup>3</sup> )	10. Döngüdeki Stres (MPa)
EPDM3-1S	0,17	0,66	8,6
EPDM3-1.5S	0,21	0,85	10,5
EPDM3-2S	0,25	0,85	11,7



**Şekil 4. 35.** EPDM3 grubunun son döngüdeki histeresis eğrileri



#### 4.4. EPDM4 Grubu Elastomerlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

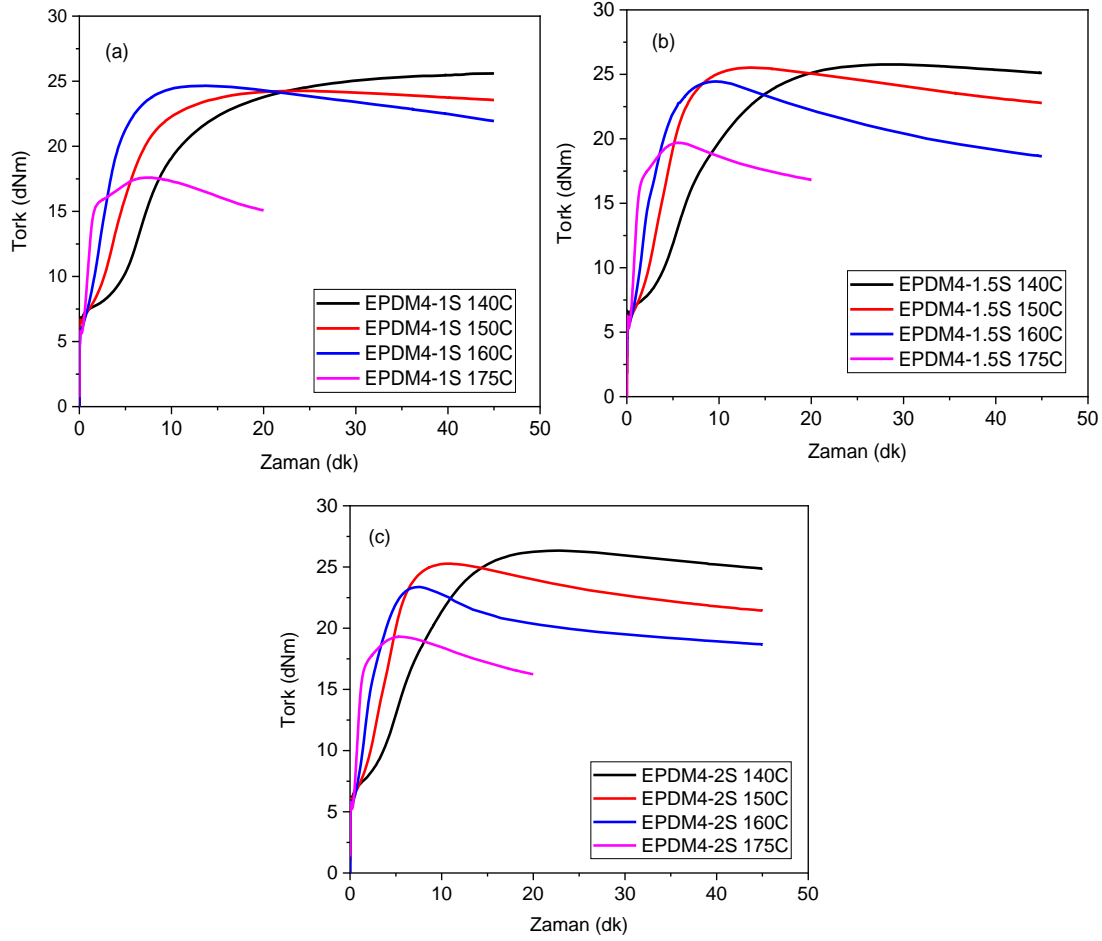
##### 4.4.1. EPDM4 Grubu Vulkanizasyon Özelliklerinin İncelenmesi

Karbon siyahı olarak 80 phr N550 ve 40 phr N330 içeren EPDM3 grubunun oluşturulmasının sebebi, 150 phr EPDM2 grubunda tecrübe edilen proses zorluğunun üstesinden gelmek ve 120 phr N550 içeren referans grup ile kıyaslandığında incelenen mekanik özellikler ve enerji absorplama kapasitesi açısından daha iyi özelliklere sahip vulkanizatları elde etmektir. Ancak EPDM3 grubu; EPDM1 grubu ile benzer, EPDM2 grubuna göre zayıf özellikler göstermiştir. Yüzey alanı daha yüksek olan N330 karbon siyahının karışımlar üzerinde beklenen güçlendirici etkisinin görülememesinin sebebi, daha iyi dispersiyon özelliğine sahip N550 karbon siyahı ile beraber kullanılması olabilir. Başka bir deyişle N550 karbon siyahına göre daha yüksek kümelenme özelliğine sahip N330 karbon siyahının kauçuk matrisi ile etkileşimi üzerinde bozucu etki yapmış olabilir. Tüm bu bulgular ve öngörüler dikkate alınarak, N330 karbon siyahının güçlendirici etkisini gözlemlemek ve polimer matrisi ile etkileşimini arttırmak amacıyla sadece N330 karbon siyahı içeren EPDM4 grubu oluşturulmuştur. EPDM4 grubunun EPDM1 referans grubundan farkı aynı miktar (120 phr) karbon siyahı içermesine rağmen farklı tip karbon siyahı içermesidir. Bu grup 120 phr N330 karbon içeren; 1 phr, 1,5 phr ve 2 phr kükürte sahip alt gruplardan oluşmaktadır.

Şekil 4.37’de 120 phr N330 içeren grubun 1, 1,5 ve 2 phr kükürt içeren alt gruplarının 140 °C, 150 °C, 160 °C ve 175 °C’de pişme eğrileri gösterilmektedir. Eğriler incelendiğinde 140 °C ve 150 °C sıcaklıklarda maksimum tork değerinin hemen hemen aynı olduğu ancak sıcaklık arttıkça bu değer azaldığı ve reversiyon davranışı sergilediği gözlenmiştir. En yüksek tork değeri 25 dNm dolaylarındadır. Bunlara ek olarak, sistemde kükürt miktarı arttıkça reversiyona olan yatkınlığın arttığı tespit edilmiştir. Sistemlerde kükürt miktarı arttıkça reversiyona başlama sıcaklıkları düşmüştür. Özellikle, en düşük sıcaklık olan 140 °C yapılan vulkanizasyon eğrilerini incelendiğinde 1 phr kükürt içeren sistemde tork artışı sürmüştür. Kükürt miktarı 1,5 phr çıktığında reversiyon davranışı başlamış, kükürt miktarı 2 phr çıktığında bu davranış belirgin olmuştur.

Referans EPDM1 grubu ile kıyaslandığında en düşük kükürtü içeren sistemdeki reversiyon durumu, benzer şekilde 1, 1,5 ve 2 phr kükürt içeren sistemlerde de gözlenmiştir. Bu kıyas göz önüne alındığında N330 karbon siyahı için bu kükürt miktarlarının yeterli olmadığı sonucu çıkarılabilir. Bununla beraber, t90 süreleri diğer

gruplar ile karşılaştırıldığında daha kısadır. Bu durum N330 karbon siyahında beklenen bir durumdur. Ancak MH-ML diğer gruplardan daha düşük olduğu gözlenmiştir.



**Şekil 4. 36.** EPDM4 grubuna ait 140 °C, 150 °C, 160 °C ve 175 °C’lerdeki vulkanizasyon eğrileri a) 1 phr kükürt içeren alt grup b) 1,5 phr kükürt içeren alt grup c) 2 phr kükürt içeren alt grup

Vulkanizasyon eğrileri incelendiğinde EPDM4 grubu için uygun pişme sıcaklığının 150 °C olması uygun bulunmuştur. Tablo 4.25 EPDM4 alt gruplarının 150 °C’de vulkanizasyon parametrelerini göstermektedir. Sistemlerde kükürt miktarının etkisi t90, t100 ve vulkanizasyon hız indeksi üzerinde gözlenmiştir. Bu etki 1 phr ve 1,5 phr kükürt içeren sistemler arasında, 1,5 phr ve 2 phr kükürt içeren sistemlere göre daha belirgin olduğu gözlenmiştir.

**Tablo 4. 26.** EPDM4 grubuna ait 150 °C'deki pişme parametreleri

Karışım Kodu	ML (dNm)	MH (dNm)	Pişme derecesi (MH-ML)	ts2 (dk)	t90 (dk)	t100 (dk)	Vulkanizasyon Hız İndeksi (100/t90-ts2)
EPDM4-1S	6,5	24,1	17,6	1,9	10,2	24,0	12,0
EPDM4-1.5S	5,9	25,5	19,7	1,5	7,3	13,5	17,1
EPDM4-2S	5,9	25,1	19,2	1,5	6,5	11,3	19,7

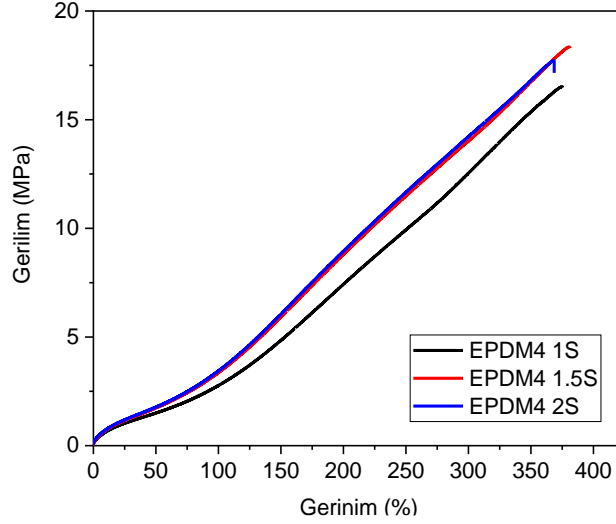
#### 4.4.2. EPDM4 Grubu Elastomerlerinin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi

EPDM4 grubu için de diğer tüm gruplarda olduğu gibi çekme-uzama, sertlik, geri sekme elastikiyeti ve diğer testler yapılmıştır, önce 120 phr N330 karbon siyahının 1 phr, 1,5 phr ve 2phr kükürt içeren sistemlerin mekanik özelliklerine yaptığı etki izlenmiştir. Tablo 4.26 gerilim-gerinim testi sonucunda elde edilen parametreleri göstermektedir. %50 ve %100 elastik modül değerleri MDR analizi sonucunda elde edilen maksimum ve minimum tork değerleri arasındaki fark ile paralellik göstererek bir önceki sistemlerde olduğu gibi kükürt miktarı arttıkça artmıştır. Ancak kopma dayanımı ve kopmada uzama değerlerinde kükürt miktarındaki artış ile değişen güçlü bir etki gözlenmemiştir. Bu sistemler için kopma mukavemeti 17 MPa ve 18,5 MPa arasında, kopma uzamanın ise %370 ve %380 dolaylarında olduğu tespit edilmiştir. 120 phr N550 içeren referans EPDM1 grubu ile kıyaslandığında bu iki özelliğin arttığı görülmektedir.

**Tablo 4. 27.** EPDM4 grubu gerilim-gerinim özellikleri

Karışım Kodu	Elastik Modül (MPa)	% 50 Uzamadaki Modül (MPa)	% 100 Uzamadaki Modül (MPa)	Kopma Dayanımı (MPa)	Kopmada Uzama (%)
EPDM4-1S	16,4±1,7	1,6±0,1	3,0±0,1	17,0±0,7	371,1±15,0
EPDM4-1.5S	15,4±1,4	1,8±0,02	3,4±0,03	18,3±0,3	380,2±9,3
EPDM4-2S	18,0±1,9	1,8±0,1	3,4±0,1	17,1±0,4	368,6±7,6

Şekil 4.38 EPDM4 alt grupları temsil eden örnekler kullanılarak oluşturulmuştur. Burada 1 phr kükürt içeren sistemin 1,5 phr ve 2 phr kükürt içeren sisteme kıyasla gerinime karşılık gelen gerilim değerlerinin daha düşük bir seyir izlediği görülmektedir. Ancak 1,5 phr ve 2 phr içeren sistemlerin çok benzer davranışlar sergiledikleri görülmektedir.



Şekil 4. 37. EPDM4 grubunun gerilim-gerilim eğrileri

EPDM4 grubuna ait alt grup hamurları 150 °C t100 süreleri göz önünde bulundurularak disk halinde hazırlanmış ve Tablo 4.27’de gösterilen sertlik, geri sekme elastikiyeti, kalıcı deformasyon ve aşınma özellikleri incelenmiştir. En düşük kükürt içeren EPDM4-1S grubunun sertliği 72,6 ShA’dır. Kükürt miktarı %50 oranında arttığında arttığın yaklaşık 2 ShA arttığı görülmüştür. Ancak kükürt miktarı 1,5 phr miktarından 2 phr miktarına çıkarıldığında sertliğin değişmediği gözlenmiştir. Bununla beraber bu sistemlerdeki kükürt miktarındaki değişim geri sekme elastikiyeti özelliği üzerinde etkili olmadığı gözlenmiştir. Geri sekme elastikiyeti tüm gruplar için yaklaşık %34 dolaylarında olduğu söylenebilir. Ancak kükürt miktarındaki artışın grupların kalıcı deformasyon ve aşınma özellikleri üzerinde olumlu etki yarattığı gözlenmiştir. En düşük kükürt miktarı içeren grup ile en yüksek kükürt içeren grup karşılaştırıldığında kalıcı deformasyonda %10 ve aşınmada %8 azalış olarak ortaya çıkmıştır.

Referans grup EPDM1 ile kıyaslandığında sertliklerin yaklaşık olarak aynı olduğu ancak geri sekme elastikiyetinin genel olarak düştüğü tespit edilmiştir. Kalıcı deformasyon ve aşınmanın bir miktar arttığı gözlenmiştir. 1 phr kükürt içeren EPDM1 grubu be EPDM4

grubu kıyaslandığında geri sekme elastikiyetinde %13 düşüş, kalıcı deformasyon ve aşınmada sırasıyla %22 ve %8 iyileşme tespit edilmiştir.

**Tablo 4. 28.** EPDM4 grubunun sertlik, geri sekme elastikiyeti, kalıcı deformasyon ve aşınma değerleri

	Sertlik (ShA)	Geri Sekme Elastikiyeti (%)	Kalıcı Deformasyon	Aşınma (mm <sup>3</sup> )
<b>EPDM4-1S</b>	72,6±0,5	34,3± 0,6	7,6±2,5	138,2±10,7
<b>EPDM4-1.5S</b>	74,0±0,5	33,2±0,2	7,0±0,3	131,6±3,3
<b>EPDM4-2S</b>	74,1±0,6	34,4±0,9	6,8±1,4	126,2±6,3

#### 4.4.3. EPDM4 Grubu Elastomerlerinin Çapraz Bağ Yoğunluklarının Belirlenmesi

120 phr N330 karbon siyahı içeren EPDM4 grubunun çapraz bağ yoğunluğu RPA ve TSSR cihazları kullanılarak hesaplanmıştır.

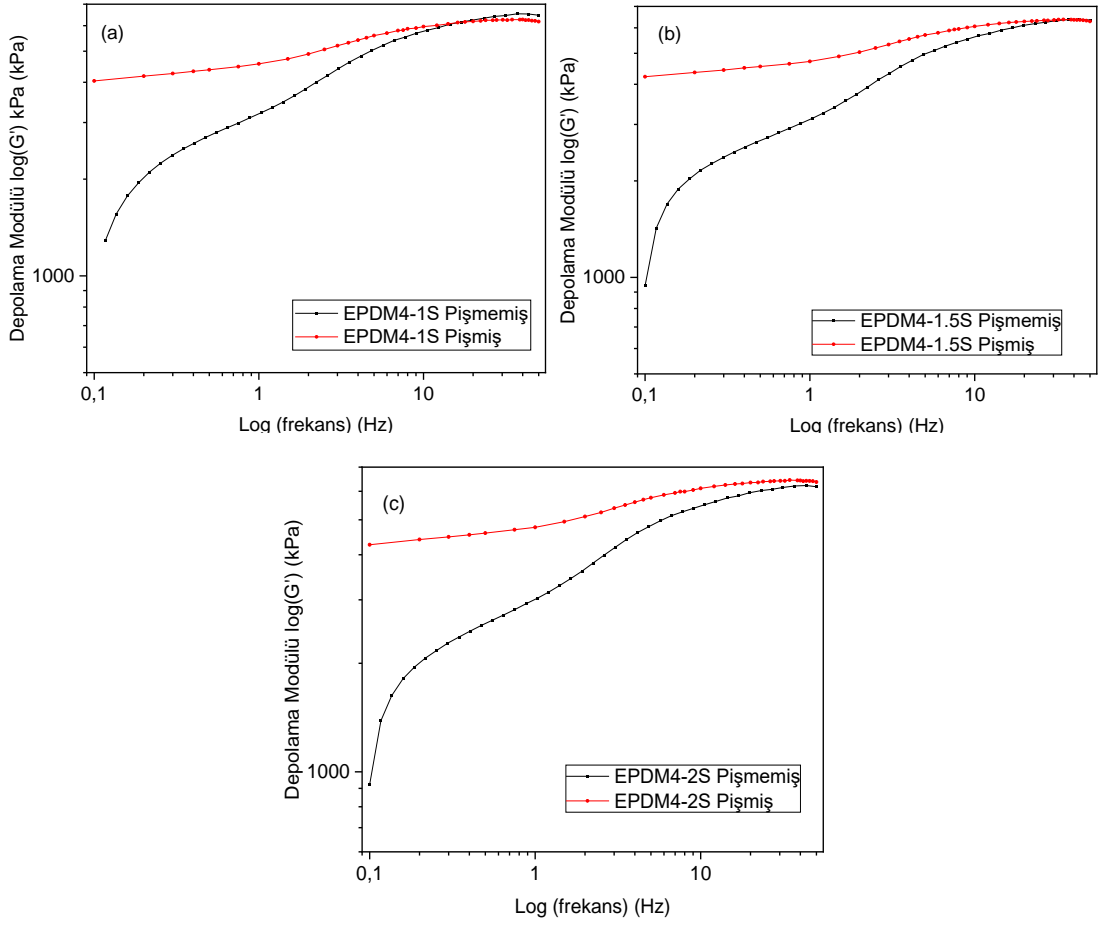
Diğer gruplarda olduğu gibi %0,420 gerinimde pişmemiş örneklerin 80 °C’de frekans taraması yapılmış, ardından 150 °C ve t100 sürelerine göre pişirilen vulkanizatların 80 °C’de frekans taraması yapılarak Şekil 4.39’da gösterilen pişmiş ve pişmemiş örneklerin depo modülleri elde edilmiştir. Şekil 4.40 EPDM4 alt gruplarının depo modüllerinin frekansa göre türevlerini göstermektedir. Türev grafikleri diğer gruplara benzer şekildedir ve kıyaslama yapabilmek amacıyla ÇBY hesabı 20 Hz frekansında yapılmıştır.

Şekil 4.39 görüldüğü üzere 1phr ve 1,5 phr kükürt içeren sistemlere ait pişmemiş örneklerin depo modülü eğrilerinin, vulkanizatların depo modülü eğrileri ile kesiştiği görülmektedir. Bu alt gruplar birbirleri ile kıyaslandığında karışımlardaki kükürt miktarı arttıkça kesişmenin görüldüğü frekans değerinin de büyüdüğü görülmüştür. Detaylandırmak gerekirse, pişmiş ve pişmemiş örneklerin kesişmesi 1phr kükürt içeren sistem için 6151 kPa - 17 Hz, 1,5 phr kükürt içeren sistem için 6376 kPa - 32 Hz dolaylarında olduğu tespit edilmiştir. 2 phr kükürt içeren EPDM4-2S grubunda ise depo modül eğrileri kesişmemiştir. Sonuç olarak N330 içeren bu grup için kükürt miktarı arttıkça bu eğilimin ortadan kalktığı görülmektedir.

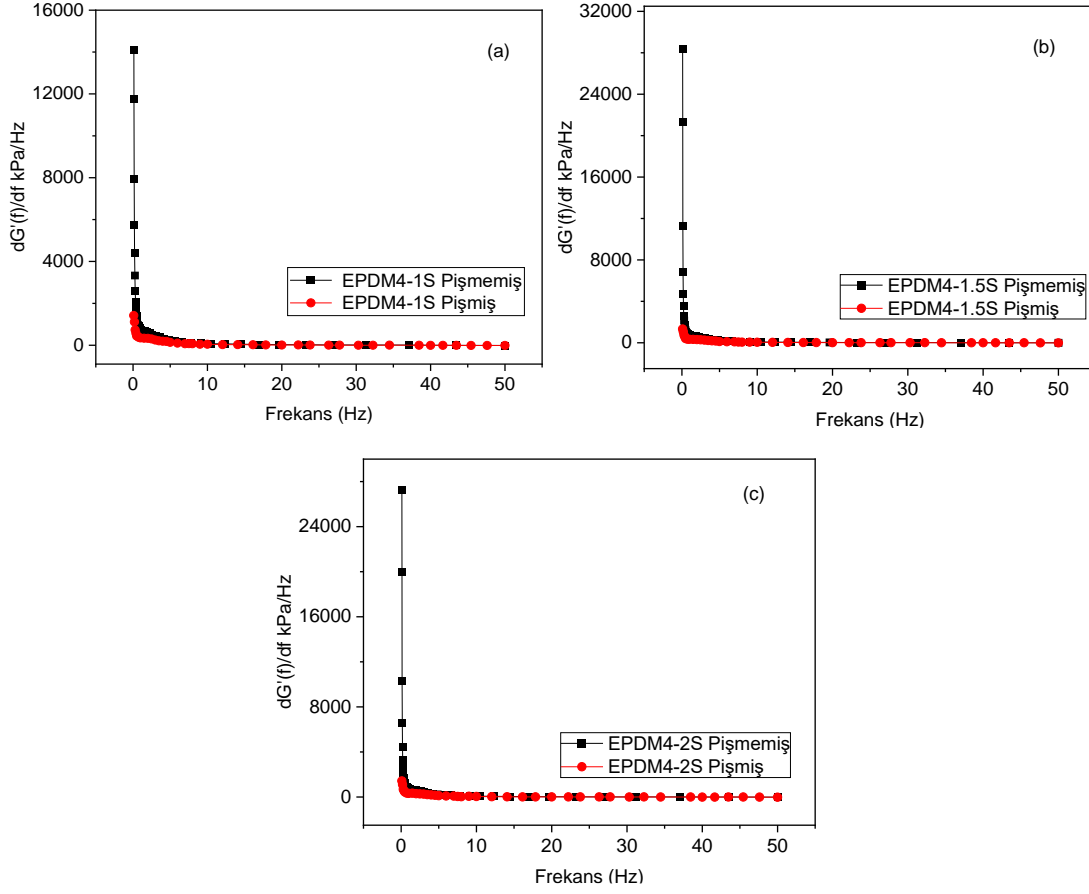
EPDM4 grubunda gözlenen bu durum, 120 phr N550 içeren referans grubunun en düşük kükürt miktarına sahip EPDM1-0.5S grubuna benzer şekildedir. Bu sistemde de pişmemiş

ve pişmiş örneklerin depo modül eğrilerinin bir noktada kesiştiği gözlenmişti. Referans grubunda en düşük kükürt miktarına sahip EPDM1-0.5 grubu, 120 phr N550 karbon siyahı içeren diğer alt gruplar ile kıyaslandığında MDR ve gerilim-gerinim eğrilerine göre daha az ÇBY sahip olduğu gözlenmişti. Bununla beraber, 0,5 phr kükürt içeren vulkanizatın frekans taraması sonucu elde edilen modül değerinin, pişmemiş örneğin modül değerinden özellikle yüksek frekanslarda daha düşük olması şeklinde ortaya çıkmıştı. Bu durumun ortaya çıkmasının sebebi, yüksek miktarda karbon siyahı içeren yüksek molekül ağırlıklı polimerin kesme gerilimi karşısında iç enerjisinin çok yükseldiği bunun sonucunda da çapraz bağlı sistemden yüksek frekanslarda bu iç enerji artışı sebebiyle daha yüksek modül değerleri sağladığı yönünde yorumlanmıştı. EPDM4 grubu bu yorum ile örtüşen sonuçlar ortaya koyduğu görülmüştür. N550 karbon siyahına göre daha büyük yüzey alanı ve kümelenme eğilimi olan N330 karbon siyahı, kayma gerilimi karşısında sisteme sağlayacağı iç enerji artışı daha yüksek olacağı beklenebilir.

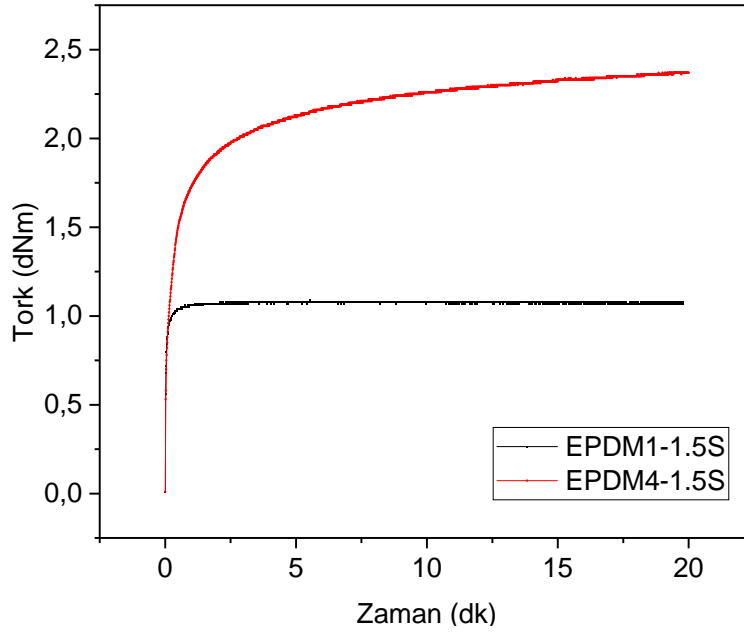
Bu düşüncüyü desteklemek adına Şekil 4.41’de görülen tork- zaman eğrileri incelenmiştir. Frekans taramalarının yapıldığı gerinim olan %0,420 gerinimde ve 1,67 Hz frekansta 80 °C’de 20 dk boyunca 1,5 phr kükürt ile birlikte 120 phr N330 karbon siyahı içeren ve 120 phr N550 karbon siyahı içeren EPDM1-1.5S ve EPDM4-1.5S grupları izlenmiştir. Burada N330 ve N550 karbon siyahlarının aynı şekilde uygulanan gerinim ve frekans karşısında sergilediği davranışların farklı olduğu açıkça gözlenmiştir. Önerimizle örtüşen biçimde aynı miktar kükürt içermelerine rağmen N330 kesme gerilimi karşısında ortama sağladığı iç enerji, tork değerinde sürekli bir artış olarak ortaya çıkmıştır. Çünkü 80 °C’de kükürt kaynaklı bir çapraz bağlanma reaksiyonu olması beklenmez. Bu durumun nedeni yüksek olasılıkla yüksek miktarda karbon siyahı içeren bu karışımın zincirlerinin birbirleri üzerinde kayarak sistemin iç enerjisinin hızlıca artmasını sağlamış olması olabilir. Bu nedenle pişmemiş örnekler pişmiş örneklere göre özellikle yüksek frekanslarda çapraz bağlı hallerinden bile daha yüksek depo modül değerleri sağlamış olabilir. N330 karbon siyahından farklı olarak N550 karbon siyahı 1,5 phr kükürt içeriği ile tork değerinde herhangi bir artışa katkı sağlamamıştır.



**Şekil 4. 38.** EPDM4 grubuna ait pişmiş ve pişmemiş örneklerin frekans taramaları a) 1 phr kükürt içeren grup b) 1,5 phr kükürt içeren grup c) 2 phr kükürt içeren grup



**Şekil 4. 39.** EPDM4 grubuna ait frekans taramalarının türev eğrileri a) 1 phr kükürt içeren grup b) 1,5 phr kükürt içeren grup c) 2 phr kükürt içeren grup



**Şekil 4. 40.** EPDM1-1.5S ve EPDM4-1.5S gruplarının torq-zaman eğrileri (%0,42 gerinim 1,62Hz)

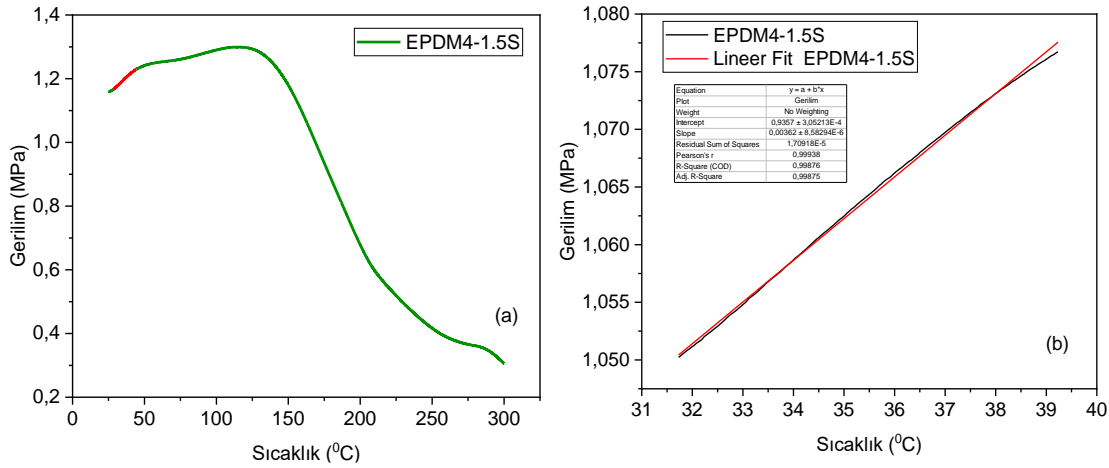


Diğer gruplarla kıyaslama yapabilmek adına EPDM4 grubu için ÇBY 20 Hz frekansında hesaplanmıştır. Bu frekansta okunan frekans değerleri, fiziksel, kimyasal ve toplam ÇBY Tablo 4.28’de verilmiştir. Grup içinde değerlendirildiğinde, en yüksek fiziksel çapraz bağlanmanın kükürt miktarı en az olan grupta olduğu ancak sistemlerde kükürt miktarı arttıkça kimyasal çapraz bağlanmanın arttığı gözlenmiştir. Bununla beraber toplam çapraz bağlanma fiziksel çapraz bağlanmaya paralellik göstermiştir.

**Tablo 4. 29.** EPDM4 grubuna ait RPA ile elde edilen çapraz bağ yoğunlukları

Karışım Kodu	G'@20Hz Pişmemiş (kPa)	G'@20Hz Pişmiş (kPa)	ÇBYfiz (mol/m <sup>3</sup> )	ÇBYki m (mol/m <sup>3</sup> )	ÇBYtop (mol/m <sup>3</sup> )
EPDM4-1S	6240,6	6189,3	1063	-9	1054
EPDM4-1.5S	5806,6	6146,1	988	58	1046
EPDM4-2S	5939,3	6342,4	1011	68	1079

Şekil 4.42 EPDM4 grubunda 1,5 phr kükürt içeren sistemin TSSR yöntemi kullanılarak elde edilen gerilim-sıcaklık eğrisini ve bu eğrinin bir program kullanılarak entropi etkisiyle artan bölgesinden ‘κ’ sabiti eldesini göstermektedir. Diğer gruplarda benzer şekilde olduğundan tekrara düşmemek adına EPDM4-1.5S grubuna ait olan eğriler örnek olarak konmuştur. Şekil 4.42 ‘a’ bölümünde eğrinin kırmızı olarak belirtilen bölgesi bu grubun entropi etkisiyle stresin artış gösterdiği bölümdür. Şekil 4.42’nin ‘b’ bölümünde bu bölgenin eğimi hesaplanarak ‘κ’ sabiti elde edilmiş, bu sabit yardımıyla ÇBY hesaplanmıştır.



**Şekil 4. 41.** a) EPDM4-1.5S TSSR gerilim-sıcaklık eğrisi b) EPDM4-1.5S grubunun  $\kappa$  sabitinin bulunması

Tablo 4.29 bir önceki paragrafta değinildiği yöntem izlenerek elde eğim ve ÇBY yoğunluklarını göstermektedir. Beklenen; sistemlerde kükürt miktarı arttıkça, elde edilen çapraz bağ yoğunluğunun artması yönündedir. Ancak EPDM4 grubunda en yüksek ÇBY 1,5 phr kükürt içeren sistemde görülmüştür. En düşük ÇBY ise en az kükürt içeren gruba aittir. Referans EPDM1 grubu ile kıyaslandığında EPDM4 grubu karışımlarının daha düşük ÇBY sağladıkları gözlenmiştir. Bu durumun nedeni N550 karbon siyahına göre daha güç karışan N330 karbon siyahının karışımda homojen dağılması olabilir.

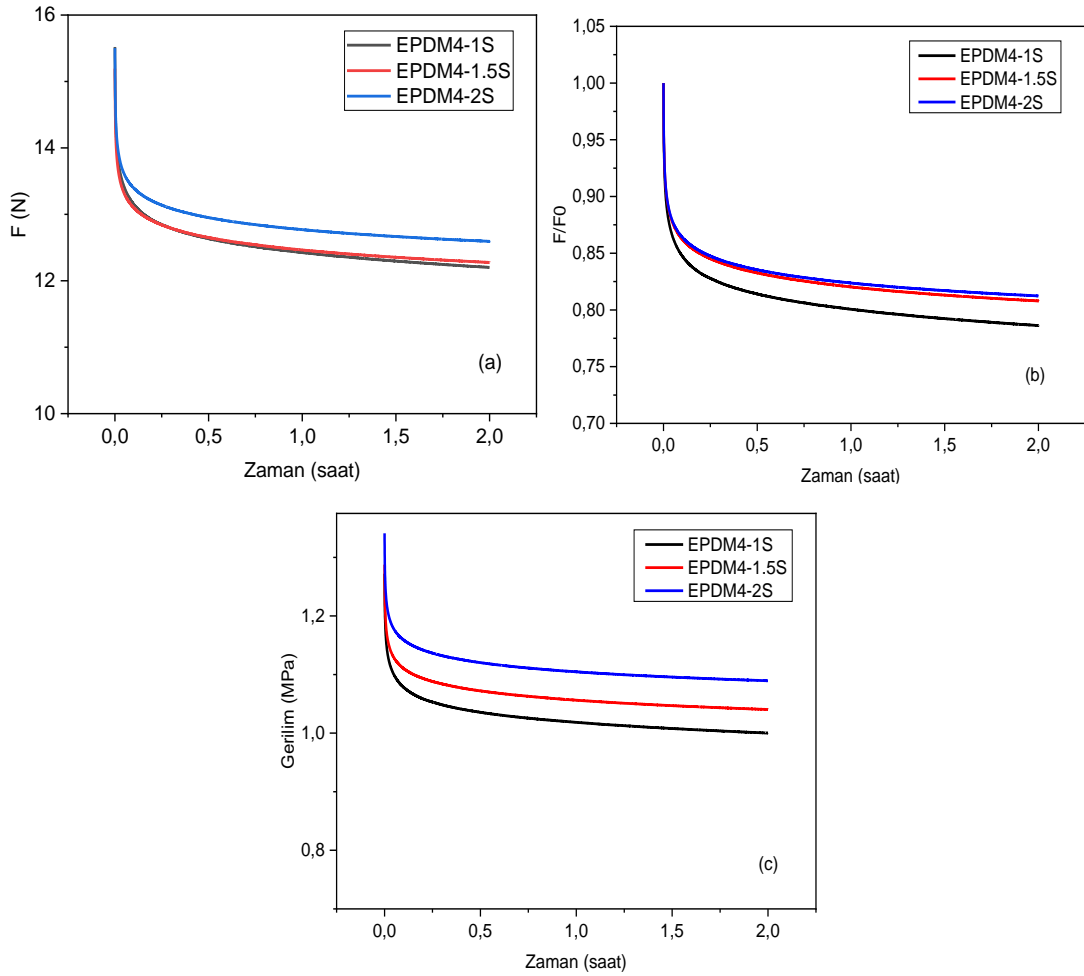
**Tablo 4. 30.** TSSR ile elde edilen EPDM4 grubuna ait çapraz bağ yoğunlukları

Karışım Kodu	Eğim (Pa/K)	$\lambda - \lambda^{-2}$	R (Pa.m/mol.K)	Çapraz Bağ Yoğunluğu (mol/m <sup>3</sup> )
EPDM4-1S	3340	1,06	8,314	380,57
EPDM4-1.5S	3620	1,06	8,314	412,47
EPDM4-2S	3400	1,06	8,314	387,41

#### 4.4.4. EPDM4 Grubu Elastomerlerinin Sıcaklık Taramalı Gerilim Gevşeme Özelliklerinin Belirlenmesi

120 phr N330 karbon siyahı içeren EPDM4 grubunun gerilim gevşemesi özelliklerini incelemek adına diğer gruplar için uygulanan test koşullarında TSSR ölçümü yapılmıştır. Şekil 4.43 'a' bölümü örneklerin 23 °C'de izotermal ortamda %50 gerinime maruz bırakıldığı 2 saatlik test ölçüm süresi boyunca izlenen Kuvvet-Zaman grafiğini göstermektedir. Örneklerin ilk okunan kuvvet değerleri yaklaşık aynıdır ve 15 N

dolaylarındadır. 2 saat sonunda ise yine benzer şekilde tüm gruplar 12 N ve 13 N arasında kuvvet değerleri sağlayacak gevşeme göstermişleridir. 'b' bölümünde normalize kuvvet değerleri incelendiğinde ise iki saat sonunda 0,78 ve 0,81 arasında değişen oldukça yakın sonuçlar verdiği görülmüştür. Bununla beraber, Şekil 4.43 'c' bölümünde grupların %50 gerinim altında 2 saat sonunda göstermiş oldukları gerinim gevşeme özellikleri gösterilmektedir. Test başlangıcında en yüksek gerinim değeri 2 phr kükürt içeren sisteme aittir ve 1,34 MPa'dır. 1,5 phr ve 1 phr kükürt içeren sistemlerin çok yakın gerinim değerleri sağladıkları görülmüştür. Bu değerler 1,27 MPa dolaylarındadır.



**Şekil 4. 42.** EPDM4 grubuna ait izotermal gevşeme eğrileri a) F (N) kuvvet eğrileri b)  $F/F_0$  normalize kuvvet eğrileri c) gerilim (MPa) eğrileri

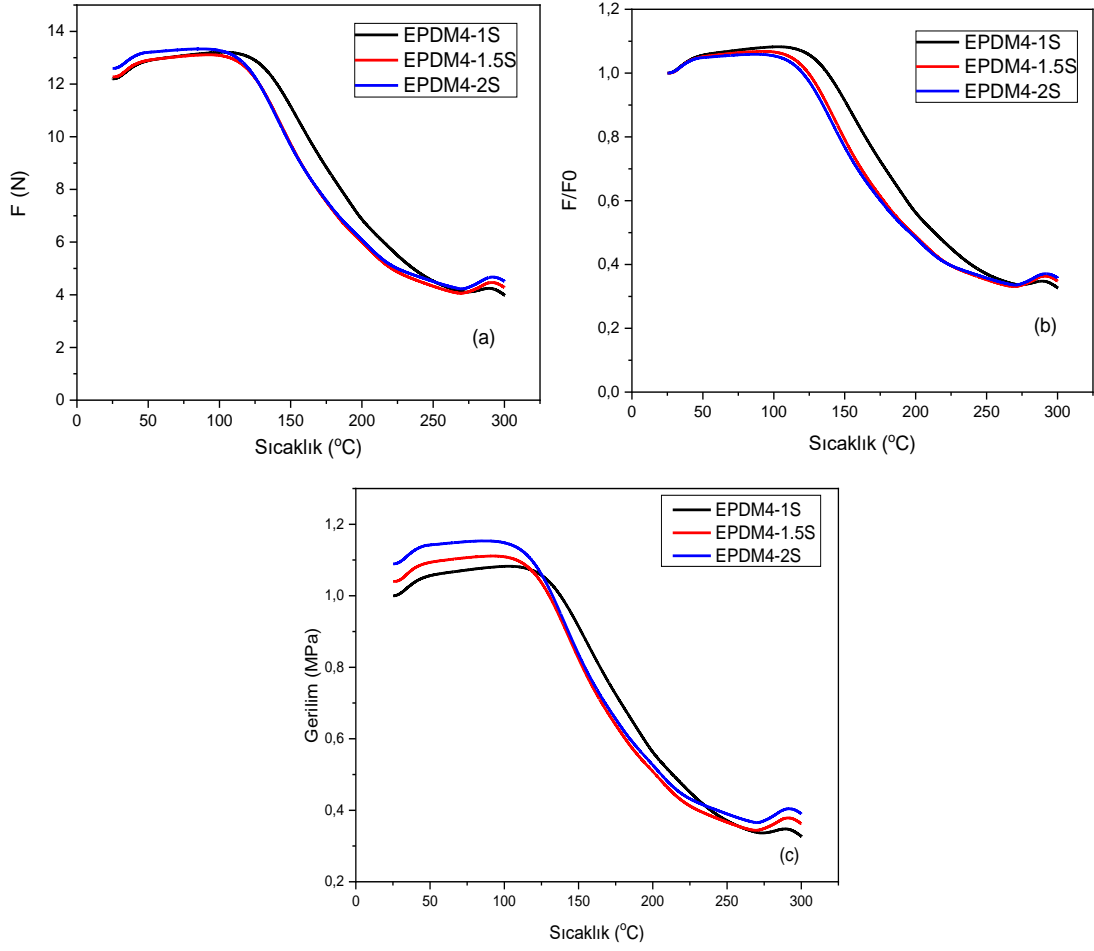
Tablo 4.30, grupların izotermal ortamda %50 gerinime maruz bırakılmış örneklerin testin başında ve 2 saat sonunda okunan gerilim değerleri göstermektedir. Gruplar kendi içlerinde değerlendirildiğinde bu verilere göre, 1 phr ve 1,5 phr kükürt içeren sistemler birbirlerine yakın izotermal gevşeme oranları vermiştir. En düşük oran %18 ile 2 phr kükürt içeren

EPDM4-2S grubuna aittir. EPDM1 referans grubu ile kıyaslandığında ise özellikle 1,5 phr ve 2phr kükürt içeren gruplar göz önüne alındığında EPDM4 grubu gevşeme özelliği bakımından daha yüksek değerler sağlamıştır.

**Tablo 4. 31.** EPDM4 grubunun 2 saat sonundaki gerilim-gevşeme değerleri

Karışım Kodu	t = 0 anında $\sigma_0$ (MPa)	2 saat sonunda $\sigma_s$ (MPa)	$\Delta\sigma$ (MPa)	İzotermal Gerinim-Gevşeme Oranı(%)
EPDM4-1S	1,27	1,0	0,27	21
EPDM4-1.5S	1,28	1,0	0,28	22
EPDM4-2S	1,34	1,1	0,24	18

Şekil 4.44 EPDM4 grubunun ait sıcaklık taramalı gevşeme eğrilerini göstermektedir. İzotermal basamağın sonunda kademeli sıcaklık artışı ile elde edilen kuvvet-T, normalize kuvvet-T ve gerilim-T grafikleri kullanılarak gerilim gevşemesiyle beraber vulkanizatların ürün performansı hakkında ön bilgi veren kuvvet değerlerinin %10, %50 ve %90'nı kaybettikleri sıcaklıklar ve TSSR indeks değerleri de elde edilmiştir (Tablo 4 4.31). Farklı miktarda kükürt içeren gruplar karşılaştırıldığında benzer kuvvet değerlerinde sıcaklık taramasına başladığı görülmüştür. Bu durum normalize kuvvet- T ve gerilim-T eğrileri için de geçerlidir. Ancak EPDM1 grubunun aksine bu grupta en düşük kükürt içeren sistemin kuvvet değerinin %10, %50 ve %90'nını kaybettiği sıcaklıklar kükürtü yüksek olan gruplardan daha yüksektir. EPDM4-1S grubunun T10 süresi 150 °C, T50 süresi yaklaşık 215 °C'dir. 1,5 phr ve 2phr kükürt içeren gruplar için bu sıcaklıklar yaklaşık olarak aynı ve 1phr kükürt içeren sistemden yaklaşık 15 °C daha düşüktür.



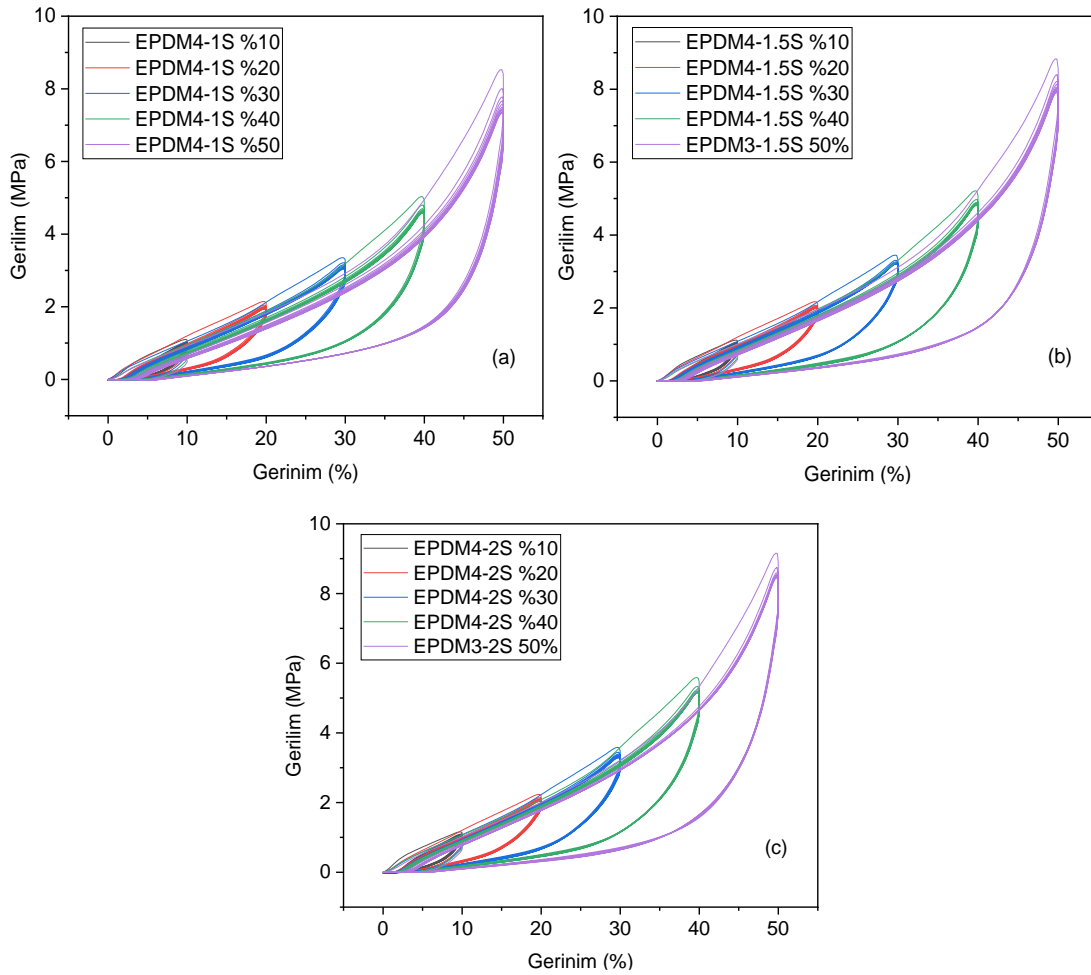
**Şekil 4. 43.** EPDM4 grubuna ait izotermal olmayan gevşeme eğrileri a) F(N) kuvvet eğrileri b)  $F/F_0$  normalize kuvvet eğrileri c) gerilim (MPa) eğrileri

**Tablo 4. 32.** EPDM4 grubuna ait kuvvet-sıcaklık elde edilen servis sıcaklıkları ve TSSR indeks değerleri

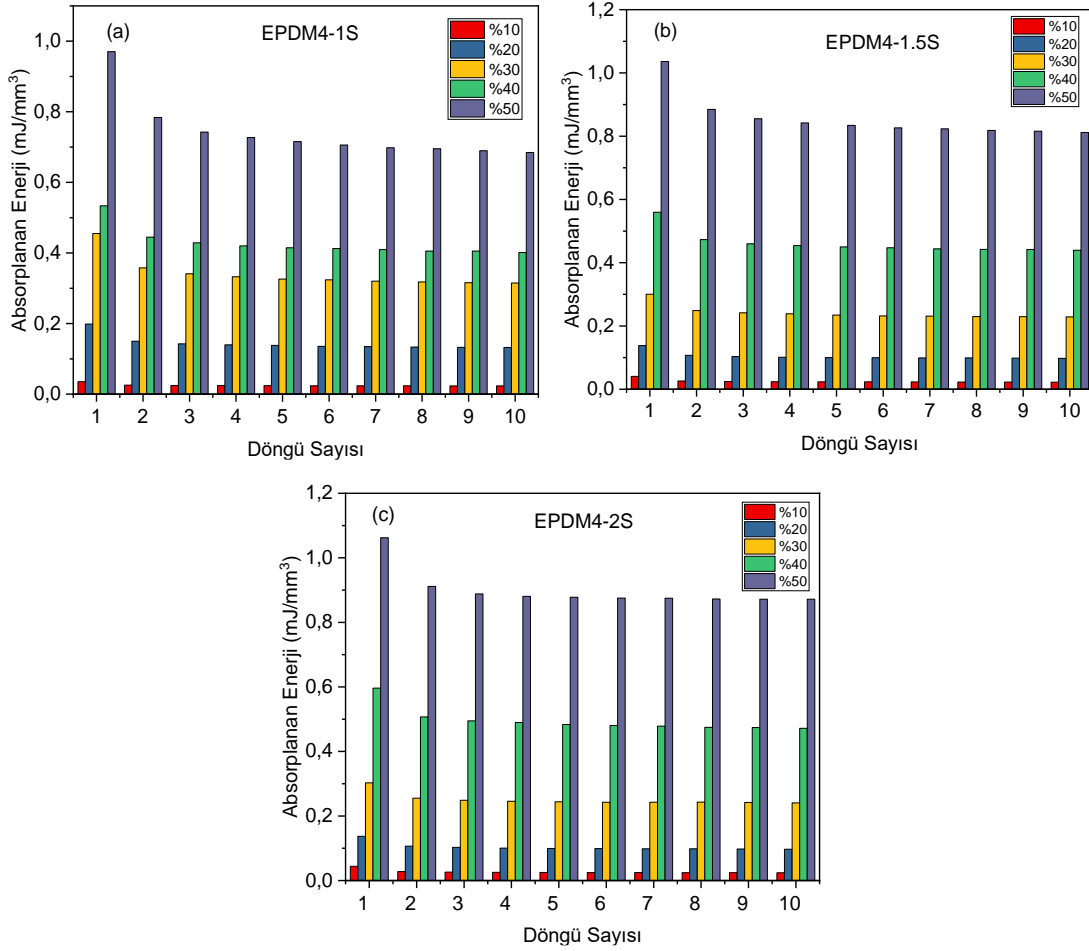
Karışım Kodu	T10 (°C)	T50 (°C)	T90 (°C)	TSSR İndeks
EPDM4-1S	151,8	213,4	300	0,75
EPDM4-1.5S	137,8	197,4	300	0,71
EPDM4-2S	134,7	196,1	300	0,71

#### 4.4.5. EPDM4 Grubu Elastomerlerinin Şok Absorpsiyon ve Enerji Sönümleme Kapasiteleri

Diğer gruplarda uygulandığı gibi bu grup için de 150 °C t100 sürelerine göre disk halinde hazırlanmış örnekler %10, %20, %30, %40 ve %50 deformasyonlara 10 düngü boyunca maruz bırakılmış, Şekil 4.45'te gösterilen içiçe geçmiş histerisis döngüleri elde edilmiştir. Bu döngüler teker teker ayrılmış ve 120 phr N330 karbon siyahı içeren grubun şok absorpsiyon ve enerji emme kapasiteleri hakkında bilgi sağlanmıştır. Farklı deformasyonlarda tüm döngüler için elde edilen sistemlerin absorpladığı enerji değerleri Şekil 4.46'da görülebilir. Uygulanan deformasyon arttıkça 1. ve 2. döngü arasındaki farkın daha belirgin olduğu görülmektedir.



Şekil 4. 44. EPDM4 grubunun %10, %20, %30, %40 ve %50 gerinimdeki histerisis eğrileri a) EPDM4-1S b) EPDM4-1.5S c) EPDM4-2S



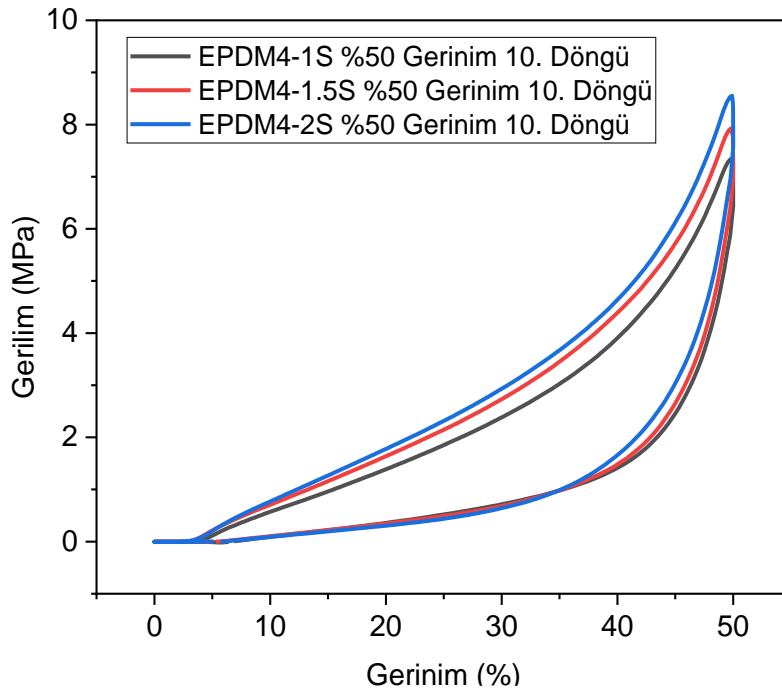
**Şekil 4. 45.** EPDM4 grubunun uygulanan tüm gerinimlerdeki döngü başına absorpladığı enerjiler a) EPDM4-1S b) EPDM4-1.5S c) EPDM4-2S

Aşağıdaki tabloda şok absorpsiyonun en belirgin olarak gözlemlendiği %50 deformasyonda 1. ve 2. döngü arasındaki farklar, 10. Döngüde emilen enerji değerleri gösterilmektedir. Bunlara ek olarak tabloda, Şekil 4.47’de grafik olarak da gösterilen EPDM4 gruplarının 10. Döngüde elde edilen histerisis eğrisinde okunan maksimum stres değerleri de verilmiştir. Bu verilen göz önüne alındığında, şok absorpsiyonu açısından gruplardaki kükürt miktarındaki farklılığın güçlü bir etki yapmadığı söylenebilir. Ancak, absorplanan enerji ve son döngüdeki maksimum stres değerleri incelendiğinde kükürt miktardaki artış bu değerlerin artmasını sağladığı görülmüştür. Emilen enerji açısından en yüksek kükürt içeren sistem en düşük kükürt içeren sisteme göre %16 daha yüksektir. Burum 10. döngüde okunan stres açısından da benzerdir. 120 phr N550 içeren grup ile kıyaslandığında ise 1 phr kükürt içeren karışımlar benzer özellikler göstermesine rağmen kükürt miktarı arttıkça bu örtüşmenin ortadan kalktığı görülmüştür. N330 karbon siyahı

içeren grup N550 içeren grup ile kıyaslandığında özellikle 1,5 phr ve 2 phr içeren sistemler daha düşük absorplama ve maksimum gerilim değeri sağladığı görülmektedir.

**Tablo 4. 33.** EPDM4 grubuna ait %50 gerinimde elde edilen şok absorpsiyonu, absorplanan enerji ve 10. döngüdeki gerilim değerleri

Karışım Kodu	Şok absorpsiyonu (mJ/mm <sup>3</sup> )	Absorplanan Enerji (mJ/mm <sup>3</sup> )	10. Döngüdeki Stres (MPa)
EPDM4-1S	0,17	0,72	7,3
EPDM4-1.5S	0,15	0,77	7,9
EPDM4-2S	0,15	0,84	8,6



**Şekil 4. 46.** EPDM4 grubunun son döngüdeki histeresis eğrileri

#### 4.5. Grupların Özelliklerinin Karşılaştırılması

Tez çalışmasında bu aşamaya kadar 4 farklı grup altında farklı reçetelere göre bir çok elatomer sistemi hazırlanmıştır. Yapılan çalışmaları özetlemek gerekirse, 120 phr N550 karbon siyahı içeren EPDM1 grubu ilk oluşturulan ve referans kabul edilen gruptur. Bu grupta farklı kükürt miktarlarının ve hızlandırıcı sistemlerinin özellikleri incelenmiştir. Bu grubun reolojik ve mekanik özellikleri değerlendirildiğinde 0,5 phr kükürt içeren ve



TMTD hızlandırıcı ajan içeren reçetelerin özellikleri zayıf görüldüğü için diğer gruplarda bu kükürt oranının ve pişiricinin incelenmemesine karar verilmiştir. 0,5 phr kükürt içeren karışım diğer gruplar ile kıyaslandığında oldukça zayıf mekanik özellikler sergilemiştir. Ayrıca, TMTD hızlandırıcı tipi aynı miktar kükürt ancak TMTM içeren grup ile karşılaştırıldığında enerji absorplama kapasitesi açısından daha zayıf kalmıştır. Bu nedenle EPDM2, EPDM3 ve EPDM4 grupları TMTM ile birlikte 1 phr, 1,5 phr ve 2 phr kükürt içeren vulkanizasyon sistemleri ile oluşturulmuştur. Tüm gruplar ortak değerlendirildiğinde ise 1,5 phr ve 2 phr kükürt içeren sistemler arasında MDR, mekanik özellik ve ÇBY açısından çok büyük bir fark yaratmadığı ancak 1 phr ve 1,5 phr kükürt içeren sistemler arasında değinilen özellikler arasında farklılığın olduğu gözlenmiştir. Bu durum, bu sistemler için alt eşik kükürt miktarının 1,5 phr olması şeklinde yorumlanmıştır. Bununla beraber, vulkanizasyon için uygun sıcaklığın; 140 °C çok yavaş bir pişme gözlenmesi ve 160 °C ve 175 °C’lerde reversiyon görülmesinden dolayı 150 °C olmasına karar verilmiştir. Tüm bunlara ek olarak, karbon siyahı tipinin ve miktarının karışımların tüm özellikleri üzerinde etkisi olduğu görülmüştür.

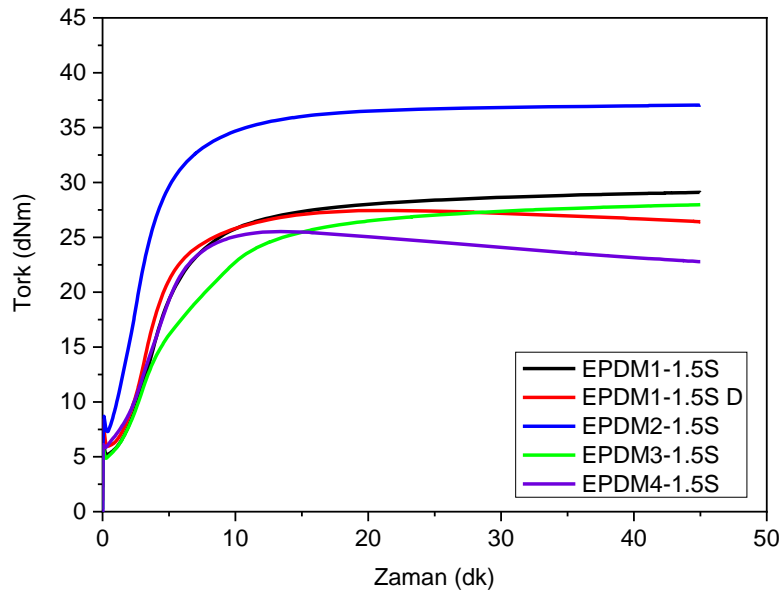
Sonuç olarak, karbon siyahının karışımlar üzerinde yarattığı farkı daha net yorumlayabilmek adına aşağıda verilen bölümler oluşturulmuştur.

Bu bölümlerde 1,5 phr kükürt kullanılarak, 150 °C’de t100 sürelerine göre vulkanize edilmiş 120 phr N550 içeren EPDM1, 150 phr N550 içeren EPDM2, 80 phr N550 ve 40 phr N330 içeren EPDM3 ve 120 phr N330 içeren EPDM4 grupları karşılaştırılmalı olarak değerlendirilmiştir.

#### **4.5.1. Grupların Vulkanizasyon Özelliklerinin Karşılaştırılması**

Şekil 4.48 1,5 phr kükürt içeren tüm grupların 150 °C’ de pişme eğrilerini göstermektedir. 150 phr N550 karbon siyahı içeren EPDM2-1.5S grubunun maksimum tork değerinin diğer gruplardan daha yüksek olduğu görülmektedir. Diğer grupların maksimum tork değerlerinin birbirlerine oldukça yakın olduğu gözlenmiştir. Bu durumda aynı miktar kükürt içeren sistemlerin maksimum tork değeri üzerinde karbon siyahı tipinin, miktarı kadar etkili olmadığı sonucu çıkarılabilir. Ancak aynı miktar karbon siyahı içermesine rağmen N550 ve N330 karbon siyahı karışımını içeren EPDM3 grubunda diğer gruplardan farklı bir pişme davranışı gözlenmiştir. Bu duruma neden olacak sebebin farklı dispersiyon özelliklerine sahip iki karbon siyahı olabileceği şeklinde yorumlanmıştır. Başka bir deyişle N330 karbon siyahına göre daha iyi bir dağılım gösteren N550 çapraz

bağlanma reaksiyonu başladığında reaksiyon hızına yön vermiş olabilir. Bununla beraber, 120 phr N330 karbon siyahı içeren karışımda ise diğer gruplardan farklı olarak güçlü bir reversiyon olduğu görülmüştür. Bu durumun sebebi N330 karbon siyahının karışımın iç (internal) sıcaklığının kesme gerilmesi (shear stress) nedeniyle artmasından kaynaklanmış olabilir sonuç olarak 10. dk dan sonra kükürt bağları kırılmaya başlamış olabilir. Bunlara ek olarak, EPDM1-1.5S D grubu EPDM1-1.5S grubuna göre reversiyona daha yatkın olduğu görülmektedir. Kükürt verici özelliğinden dolayı maksimum torca ulaşma süresinin daha kısa olduğu söylenebilir.



Şekil 4. 47. 1,5 phr kükürt içeren grupların 150 °C'deki vulkanizasyon eğrileri

Tablo 4.33'de grupların 150 °C olan pişme parametreleri verilmiştir. MH-ML değerleri irdelendiğinde en düşük değer 19,7 ile 120 phr N330 içeren EPDM4 grubuna en yüksek değer ise 29,8 ile 150 phr N550 içeren EPDM2 grubuna aittir. Aynı tip ve miktar karbon siyahı içeren fakat farklı hızlandırıcılar içeren EPDM1-1.5S ve EPDM1-1.5SD grubunun MH-ML değerleri arasında yaklaşık 2 birim farklılık vardır. Hızlandırıcı olarak TMTD içeren grup 21,5, TMTM içeren grup ise 23,9'dur. Pişme hızı ile ilintili olan vulkanizasyon hız indeksi incelendiğinde ise 120 phr N330 içeren karbon siyahının 17,1 ile en yüksek indekse sahip olduğu görülmüştür. N550 N330 karbon siyahı kombinasyonu içeren EPDM3 grubu en düşük hız indeksine sahiptir.

**Tablo 4. 34.** Grupların 150 °C’de elde edilen vulkanizasyon parametreleri

Karışım Kodu	ML (dNm)	MH (dNm)	Pişme derecesi (MH-ML)	ts2 (dk)	t90 (dk)	t100 (dk)	Vulkanizasyon Hız İndeksi (100/t90-ts2)
EPDM1-1.5S D	6,0	27,5	21,5	1,7	8,9	25,1	14,0
EPDM1-1.5S	5,2	29,1	23,9	1,7	12,3	45,0	9,4
EPDM2-1.5S	7,3	37,1	29,8	0,9	8,7	45,0	12,9
EPDM3-1.5S	4,9	28,0	23,1	1,6	15,7	45,0	7,1
EPDM4-1.5S	5,9	25,5	19,7	1,5	7,3	13,5	17,1

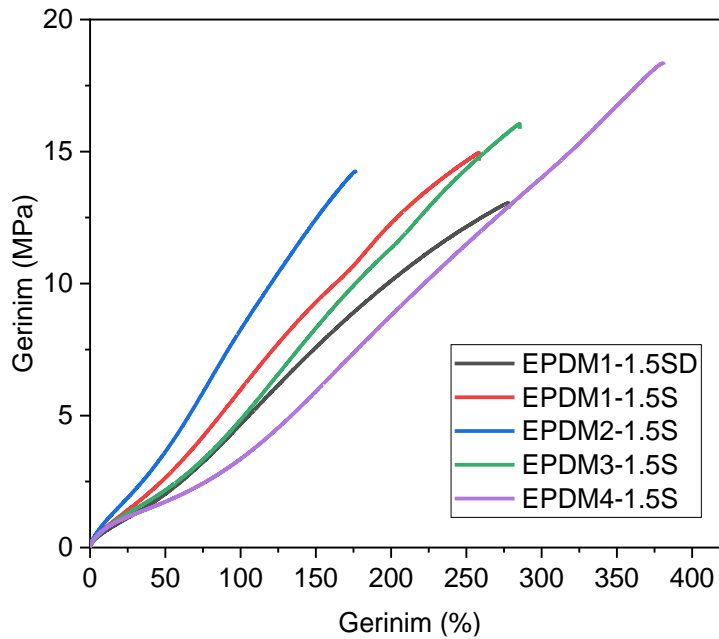
#### 4.5.2. Grupların Mekanik Özelliklerinin Karşılaştırılması

Tablo 4.34 1,5 phr kükürt içeren grupların gerilim-gerilim eğrilerinden elde edilen özelliklerini göstermektedir. 120 phr N550 içeren fakat farklı hızlandırıcıya sahip gruplar kıyaslandığında TMTD içeren grubun kopmada uzama değeri dışında diğer özellikleri daha düşüktür. Karışımda TMTD yerine TMTM kullanıldığında sırasıyla %50 ve %100 modüllerde artış %37 ve %38 şeklinde olmuştur. Bu artış kopma dayanımında yaklaşık %15’tir. N550 karbon siyahının arttırıldığı EPDM2 grubunda MH-ML sonuçları ile örtüşen şekilde %50 ve %100 olan kopma dayanımı değerlerinin arttığı görülmüştür. Kopma dayanımı 120 phr N550 içeren grup ile kıyaslandığında yaklaşık aynıdır ancak kopmada uzmanın azaldığı görülmüştür. Karışımlara N550 karbon siyahı ile beraber N330 karbon siyahı dahil edildiğinde (EPDM3 grubu) kopma dayanımının ve kopmada uzmanın arttığı görülmüştür. Fakat %50 ve %100 gerinimde olan modül değerleri aynı pişirici sistemine sahip EPDM1-1.5S grubuna göre düşük kalmıştır. Bu düşüş %50 modül için %22, %100 modül için yaklaşık %25 şeklindedir. Karbon siyahı olarak tamamen N330 kullanılan sistemde de bu eğilimin devam ettiği görülmüştür. Diğer gruplar ile kıyaslandığında kopma dayanımı ve kopmada uzama değeri artmış ancak modül değerinin düştüğü gözlenmiştir.

**Tablo 4. 35.** 1,5 phr kükürt içeren grupların gerilim-gerinim özellikleri

Karışım Kodu	Elastik Modül (MPa)	% 50 Uzamadaki Modül (MPa)	% 100 Uzamadaki Modül (MPa)	Kopma Dayanımı (MPa)	Kopmada Uzama (%)
EPDM1-1.5S D	12,9±0,4	2,0±0,04	4,4±0,2	12,8±0,4	285,6±15,6
EPDM1-1.5S	12,9±2,1	2,7±0,09	6,1±0,2	14,7 ±0,7	252,2±18,2
EPDM2-1.5S	20,3±4,0	3,6±0,02	8,3±0,1	14,0±0,8	177,2±12,3
EPDM3-1.5S	12,8±1,6	2,1±0,1	4,6±0,2	15,2±1,1	279,4±22,2
EPDM4-1.5S	15,4±1,4	1,8±0,02	3,4±0,03	18,3±0,3	380,2±9,3

Şekil 4.49, grupların temsili örnekleri ile oluşturulmuş gerilim-gerinim eğrilerini göstermektedir. 120 phr N550 içeren örnekler incelendiğinde TMTM içeren grubun TMTD içeren gruba göre daha yüksek kopma mukavemeti ve modül değeri verdiği görülmektedir. Aynı miktar fakat farklı tipte karbon siyah içeren gruplar irdelendiğinde N330 karbon siyahı içeren grupların kopma mukavemeti ve kopmada uzama değerlerinde artış eğilimi göze çarpmaktadır. N550 karbon siyahının miktarı arttırıldığında ise en yüksek modül değerlerini sağladığı görülmektedir.



**Şekil 4. 48.** 1,5 phr kükürt içeren grupların gerilim-gerinim eğrileri

1,5 phr kükürt içeren sistemlerin sertlik, geri sekme elastikiyeti, oda sıcaklığında kalıcı deformasyon ve aşınma özellikleri Tablo 4.35’te verilmiştir. Genel olarak değerlendirildiğinde bu sistemler için sertliği etkileyen en önemli etken karbon siyahı tipinden ziyade karbon siyahı miktarı olduğu görülmektedir. İçerdiği karbon siyahı tipinden bağımsız olarak 120 phr karbon siyahı içeren grupların sertliklerinin birbiri ile iç içe olduğu görülmektedir. Karbon siyahı miktarı artırıldığında ise ortalama olarak 82 Shore A olduğu bulunmuştur. Bununla beraber geri sekme elastikiyetleri irdelendiğinde hızlandırıcı tipi, karbon siyahı tipi ve miktarının etkili olabileceği sonucu çıkarılabilir. TMTD yerine TMTM kullanılan karışımda geri sekme elastikiyeti ortalama üzerinden değerlendirildiğinde %3 oranında artış olduğu görülmektedir. Buna ek olarak, karbon siyahı miktarı artırıldığında geri sekme elastikiyeti azalmıştır. Benzer şekilde N550 yerine N330 kullanılan EPDM4 grubu da geri sekme elastikiyeti açısından daha düşüktür. Kalıcı deformasyon sonuçları incelendiğinde ise 80 phr N550 ile beraber 40 phr N330 içeren EPDM3 grubu EPDM1 ve EPDM2 gruplarına kıyasla daha yüksektir. Kalıcı deformasyondaki N330 karbon siyahının etkisi EPDM4 grubunda belirgin olarak ortaya çıkmıştır. %7 ile en yüksek kalıcı deformasyon bu gruba aittir. Aşınma değerleri değerlendirildiğinde miktardan bağımsız olarak N550 karbon siyahı içeren grupların aşınma değerleri 120 mm<sup>3</sup> dolaylarındadır. N550 ve N330 grubunun beraber kullanıldığı EPDM3 grubu en düşük aşınma değerine sahiptir. Ancak tamamen N330 kullanılan EPDM4 grubu en yüksek aşınma değerini verdiği gözlenmiştir.

**Tablo 4. 36.** 1,5 phr kükürt içeren grupların sertlik, geri sekme elastikiyeti, kalıcı deformasyon ve aşınma değerleri

Karışım Kodu	Sertlik (ShA)	Geri Sekme Elastikiyeti (%)	Kalıcı Deformasyon	Aşınma (mm <sup>3</sup> )
<b>EPDM1-1.5S D</b>	73,8±0,5	42,8±0,5	4,2±0,8	120,0±6
<b>EPDM1-1.5S</b>	76,2±0,5	44,3±1,1	4,1±0,9	119,0±5
<b>EPDM2-1.5S</b>	81,8±1,5	39,6±0,7	4,3±0,4	120,9±5
<b>EPDM3-1.5S</b>	74,4±0,5	42,7±0,7	4,6±1,0	114,0±4,5
<b>EPDM4-1.5S</b>	74,0±0,5	33,2±0,2	7,0±0,3	131,6±3,3

### 4.5.3. Grupların Çapraz Bağ Yoğunluklarının Karşılaştırılması

1,5 phr kükürt içeren EPDM karışımlarının RPA ve TSSR tekniği ile çapraz bağ yoğunlukları hesaplanmıştır. Önceki bölümlerde gruplar kendi içlerinde değerlendirildiğinde her iki teknik için de kükürt miktarları arttırıldığında ÇBY değerinin arttığı görülmüştür. Aynı miktar kükürt fakat farklı karbon siyahı çeşidi ve miktarı içeren sistemler karşılaştırıldığında elde edilen veriler RPA için Tablo 4.36'da TSSR için Tablo 4.37'de verilmiştir.

RPA tekniğinde zincir takılmaları kaynaklı fiziksel çapraz bağlanma ve karışımların içerdiği kükürt ve hızlandırıcıların sağladığı kimyasal çapraz bağlanmayı hesaplamak mümkün olmuştur. Zincir takılmaları kaynaklı pişmemiş örneklerin frekans taraması sonucu elde edilen  $\text{ÇBY}_{\text{fiz}}$  en yüksek 120 phr N330 karbon siyahı içeren EPDM4 grubu için hesaplanmıştır. Ancak bu grup için aynı zamanda en düşük kimyasal çapraz bağlanma elde edilmiştir. Bu durum N330 karbon siyahının doğasında kaynaklandığı şeklinde yorumlanabilir. Çünkü yüzey alanı ve kümelenme yatkınlığı yüksek olan N330 karbon siyahı, frekans uygulaması kaynaklı kayma gerilimine yüksek depo modülü değerleri vermiştir. Bu durum dolgu-dolgu etkileşimin yüksek olmasından kaynaklanabilir. N550 karbon siyahı içeren gruplarda ise en yüksek miktarı içeren EPDM2 grubunda fiziksel çapraz bağlanma yüksektir. Ayrıca diğer gruplar ile kıyaslandığında kimyasal ÇBY yüksek olan bu grubun toplam ÇBY en yüksek olan gruptur. 120 phr N550 içeren fakat farklı hızlandırıcılar içeren EPDM1-1.5SD ve EPDM1-1.5S gruplarında MDR ölçümleri ile örtüşen sonuçlar ortaya çıkmıştır. TMTM içeren grubun kimyasal ÇBY ve toplam ÇBY daha yüksektir. Bunlarla beraber, 80 phr N550, 40 phr N330 içeren EPDM3 grubunun fiziksel ve kimyasal ÇBY bakımından 120 phr N550 içeren gruba yakın olduğu söylenebilir.

TSSR metodu ile hesaplanan ÇBY irdelendiğinde en yüksek değeri veren grubun 120 phr N550 içeren gruplara ait olduğu görülmüştür. Karbon siyahı miktarı arttırıldığında ve sisteme N330 karbon siyahı eklendiğinde elde edilen  $\kappa$  sabitinin düştüğü görülmüştür. Bu durum, ideal ağ yapısı temel alınarak yapılan bu ölçümün yüksek miktarda dolgu içeren karmaşık sisteminden dolayı sapma göstermiş olabileceği şeklinde yorumlanmıştır. Detaylandırmak gerekirse N550 ve N330 karbon siyahlarının doğaları farklı olmasına rağmen dolgu-polimer matrisi eşit varsayılarak hesaplanmasından dolayı karbon siyahı miktarı arttığında ya da N330 karbon siyahı sisteme dahil edildiğinde  $\kappa$  sabiti daha düşük elde edilmiş olabilir.

**Tablo 4. 37.** 1,5 phr kükürt içeren gruplara ait RPA ile elde edilen çapraz bağ yoğunlukları

Karışım Kodu	G'@20Hz Pişmemiş (kPa)	G'@20Hz Pişmiş (kPa)	ÇBYfiz (mol/m <sup>3</sup> )	ÇBYkim (mol/m <sup>3</sup> )	ÇBYtop (mol/m <sup>3</sup> )
EPDM1-1.5SD	3509,2	4283,5	598	132	729
EPDM1-1.5S	3166,1	5046,8	539	320	859
EPDM2-1.5S	5259,9	8590,9	896	567	1463
EPDM3-1.5S	3222,3	4838,6	549	275	824
EPDM4-1.5S	5806,6	6146,1	988	58	1046

**Tablo 4. 38.** 1,5 phr kükürt içeren gruplara ait TSSR ile elde edilen çapraz bağ yoğunlukları

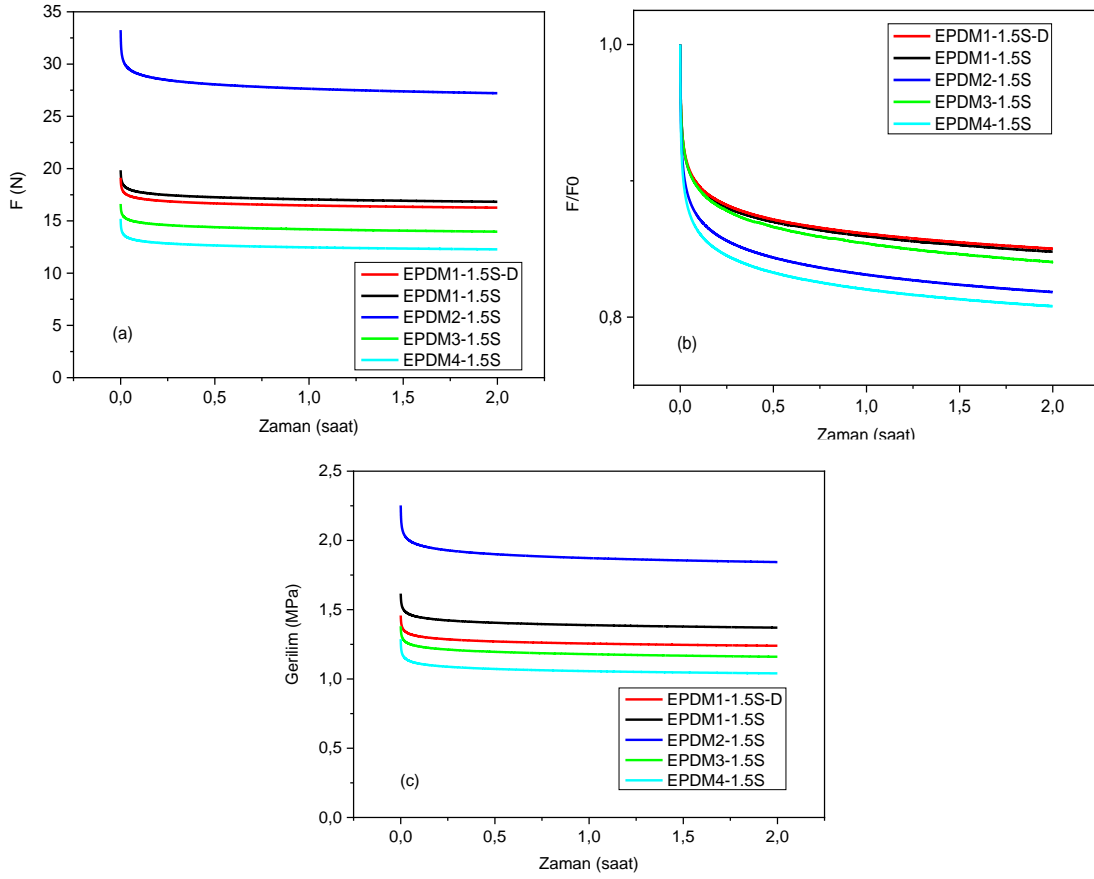
Karışım Kodu	Eğim (Pa/K)	$\lambda - \lambda^{-2}$	R (Pa.m/mol.K)	ÇBY (mol/m <sup>3</sup> )
EPDM1-1.5SD	4110	1,06	8,314	468
EPDM1-1.5S	4930	1,06	8,314	562
EPDM2-1.5S	3650	1,06	8,314	419
EPDM3-1.5S	3980	1,06	8,314	453
EPDM4-1.5S	3620	1,06	8,314	412

#### 4.5.4. Grupların Sıcaklık Taramalı Gerinim Gevşeme Özelliklerinin Karşılaştırılması

1,5 phr kükürt içeren grupların karşılaştırmalı olarak izotermal durulma eğrileri Şekil 4.50'de gösterilmektedir. 23 °C'de 2 saat süre ile %50 gerinim altındayken göstermiş oldukları gevşeme davranışlarında karbon siyahı miktarının oldukça etkili olduğu görülmüştür. Kuvvet eğrileri incelendiğinde en yüksek kuvvet değeri ve en yüksek kuvvet gevşemesi gösteren grubun 150 phr N550 içeren grubun olduğu görülmüştür. 33 N olarak okunan ilk kuvvet değeri 2 saat sonunda 27 N olarak okunmuştur. 120 phr N550 karbon

siyahı içeren EPDM1 grupları benzer başlangıç ve bitiş kuvvet değerleri vermişlerdir. Sistemlere N330 karbon siyahı dahil edildiğinde ise başlangıç kuvvet değerleri N550 içerenlere göre daha düşüktür. Karbon siyahı olarak tamamen N330 karbon siyahı içeren EPDM4 grubu başlangıç kuvveti ve durulma kuvveti en düşük olan gruptur. %50 gerinim uygulandığında verdiği ilk kuvvet değeri 15 N dolaylarındadır. 2 saat sonunda 3 N kuvvet düşüşü yaşadığı gözlenmiştir. Kalınlıklardan bağımsız olarak durulma davranışlarının izlendiği normalize kuvvet grafikleri kuvvet grafikleri ile paralellik göstermektedir. En büyük durulmalar en yüksek karbon siyahı içeren EPDM2 grubuna ve sadece N330 karbon siyahı içeren sistemlere aittir. Gerilim gevşemelerinin sergilendiği 'c' bölümünde ise en yüksek gerilim gevşemesi 150 phr N550 içeren ve 120 phr N330 içeren gruplara aittir. Başlangıç stres değerlerinden 0,2 MPa gevşeme gözlenmiştir. Bu veriler göz önüne alındığında izotermal ortamda ve %50 gerinime maruz bırakılan 1,5 phr kükürte sahip sistemlerde durulma davranışını etkilen en güçlü faktörlerin karbon siyahı miktarı ve karbon siyahı tipi olduğu söylenebilir. Daha büyük yüzey alanı ve kümelenme eğilimi daha yüksek olan N330 karbon siyahı sistemlerde daha belirgin gerilim gevşemesi yaşanmasına sebep olmuştur.





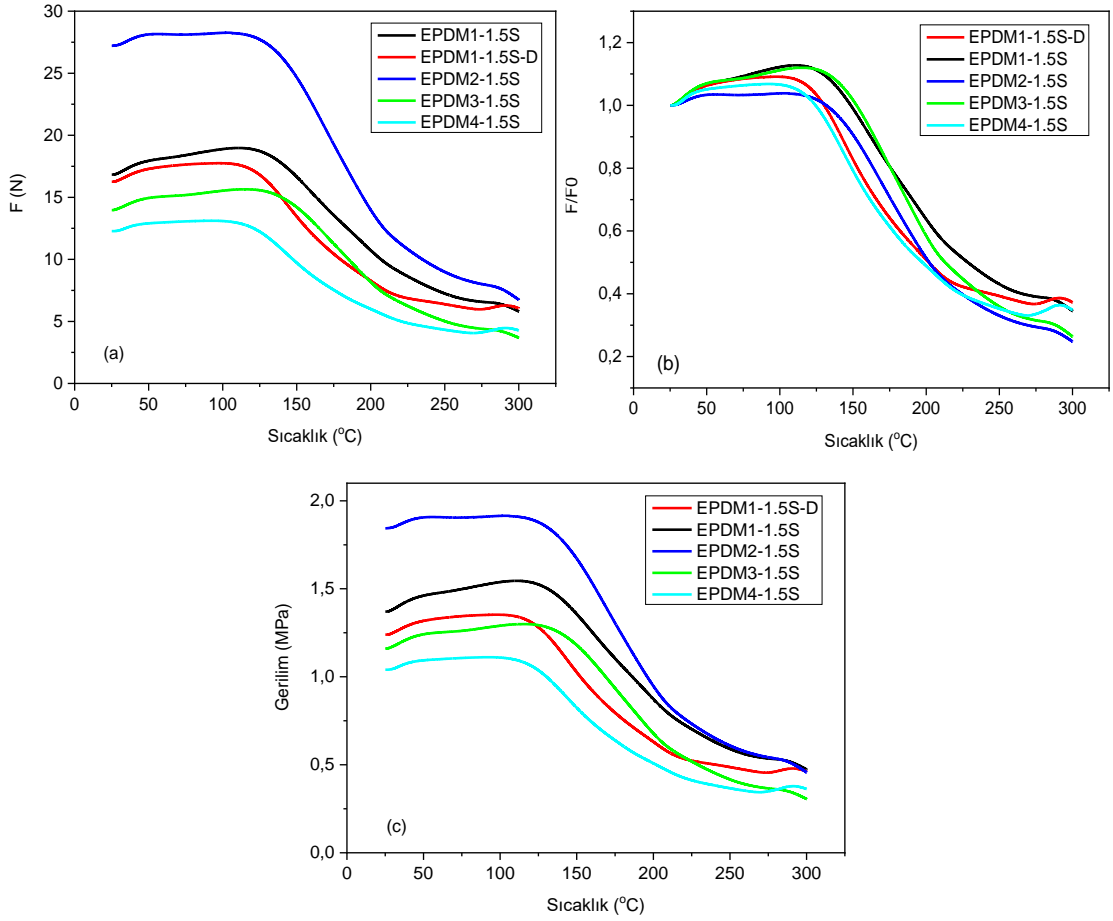
**Şekil 4. 49.** 1,5 phr kükürt içeren grupların izotermal gevşeme eğrileri a) F (N) kuvvet eğrileri b)  $F/F_0$  normalize kuvvet eğrileri c) gerilim (MPa) eğrileri

Tablo 4.38 grupların gerilim gevşemelerinin yanında gerilim gevşeme oranlarını da göstermektedir. En yüksek gerilim gevşeme yüzdeleri sırasıyla %22 ile 120 phr N330 içeren gruba, %18 ile 150 phr N550 içeren gruba aittir. Değer gruplarda 15-16 seviyesindedir.

**Tablo 4. 39.** 1,5 phr kükürt içeren grupların 2 saat sonundaki gerilim-gevşeme değerleri

Karışım Kodu	$t = 0$ anında $\sigma_0$ (MPa)	2 saat sonunda $\sigma_s$ (MPa)	$\Delta\sigma$ (MPa)	İzotermal Gerilim-Gevşeme Oranı(%)
EPDM1-1.5SD	1,46	1,24	0,22	15
EPDM1-1.5S	1,62	1,37	0,25	15
EPDM2-1.5S	2,25	1,84	0,41	18
EPDM3-1.5S	1,38	1,16	0,22	16
EPDM4-1.5S	1,28	1,0	0,28	22

Şekil 4.51, 1,5 phr kükürt içeren grupların 2 saat süren izotermal süreçlerinin sonunda başlayan sıcaklık taraması evresinde gösterdiği gevşeme özellikleri göstermektedir. Bununla beraber, bu süreçte kuvvet değerlerinin %10, %50 ve %90 oranında kaybettikleri sıcaklıkları ve sistemlerin kauçuğumsu özellikler hakkında fikir veren TSSR indeks değerleri Tablo 4.39’da gösterilmiştir. Şekil 4.51 ‘a’ bölümünde sıcaklık taramasında sırasında kaydedilen kuvvet değerleri görülmektedir. Miktar olarak en yüksek karbon siyahına sahip EPDM2 grubu 27 N ile başladığı bu evreyi yaklaşık 20 N kaybederek tamamlamıştır. En yüksek kuvvet kaybının görüldüğü grup bu gruptur. 120 phr N550 karbon siyahı içeren fakat farklı tip hızlandırıcı içeren EPDM1 grupları yaklaşık 10 N kaybetmişlerdir. Benzer şekilde 120 phr karbon siyahı içeren fakat farklı tipte karbon siyahına sahip EPDM3 yaklaşık 14 N olarak başladığı bu evrede kuvvet değerinin yaklaşık 10 N kaybederek 4 N dolaylarında tamamlamıştır. 120 phr N330 içeren grup ise başlangıç olarak en düşük kuvvet değerinde başlamasına rağmen bitiş kuvvet değeri EPDM3 grubu ile benzerdir. Gruplar beraber değerlendirildiğinde kuvvet değerlerinin %10 oranında kaybettikleri sıcaklıklar göz önüne alınmalıdır. T10 için en düşük sıcaklıklar EPDM1-1.5SD ve EPDM4-1.5S için kaydedilmiştir. T50 değerleri incelendiğinde EPDM1-1.5SD, EPDM2-1.5S ve EPDM4-1.5S gruplarının hemen hemen aynı yaklaşık 200 °C dolaylarında olduğu görülmüştür. En yüksek T50 değeri EPDM1-1.5S grubunda kaydedilmiştir ve 230 °C’dir. T90 değerleri incelendiğinde hiçbir örneğin kopmadığı görülmüştür. Kalınlıklardan bağımsız olarak kuvvet değişimlerinin incelendiği Şekil 4.51 ‘b’ bölümünde en yüksek kuvvet kaybının en yüksek karbon siyahı içeren sistemde olduğu görülmektedir. Testin bitiş noktasına doğru 120 phr N330 içeren grup ile 120 phr N550 karbon siyahının yanında TMTM yerine TMTD hızlandırıcı içeren grupta bir artış olduğu görülmektedir. Daha önce değinildiği üzere kuvvet değerlerinin %10 kaybettikleri sıcaklıklar bu gruplar için yaklaşık 140 °C’dir ve diğer gruplar ile kıyaslandığında kendilerine en yakın olan EPDM2 grubundan yaklaşık 10 °C düşüktür. Kuvvet değerlerini diğer gruplara göre daha erken yaşayan bu gruplar sıcaklık taraması evresinde kopmaya eğilimi diğerlerinden daha yüksek olabilir. Başka bir deyişle bu artışın sebebi test bitişine doğru örnekler kopmasa bile kopmaya yaklaştıkları ve boyun oluşturdıkları için olabilir. Bu iki grup için artış ‘c’ bölümünde gösterilen gerilim-sıcaklık eğrilerinde de gözlenmiştir. Bu bölümde kuvvet grafiklerine benzer davranışlar sergilediği görülmektedir.



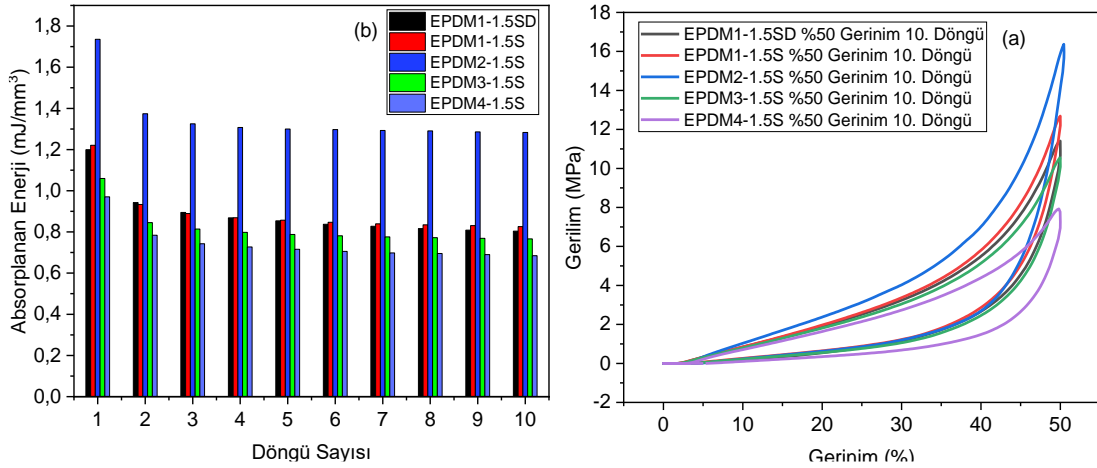
**Şekil 4. 50.** 1,5 phr kükürt içeren grupların ait izotermal olmayan gevşeme eğrileri a) F(N) kuvvet eğrileri b) F/F<sub>0</sub> normalize kuvvet eğrileri c) gerilim (MPa) eğrileri

**Tablo 4. 40.** 1,5 phr kükürt içeren gruplara ait kuvvet-sıcaklık elde edilen servis sıcaklıkları ve TSSR indeks değerleri

Karışım Kodu	T10 (°C)	T50 (°C)	T90 (°C)	TSSR İndeks
EPDM1-1.5SD	142	202	300	0,74
EPDM1-1.5S	162	229	300	0,80
EPDM2-1.5S	151	202	300	0,72
EPDM3-1.5S	165	213	300	0,78
EPDM4-1.5S	138	198	300	0,71

#### 4.5.5. Grupların Şok Absorpsiyonu ve Enerji Sönünleme Kapasitelerinin Karşılaştırılması

1,5 phr kükürt içeren grupların, uygulanan en yüksek gerinim olan %50 gerinim sonucunda elde edilen histerisis eğrilerinin karşılaştırılması olarak Şekil 4.52'de değerlendirilmiştir. Şekil 4.52 'a' bölümünde deformasyonun uygulandığı 10 tekrar için absorplanan enerjiler hesaplanmıştır. Tüm gruplar için ortak olarak 1. döngüde emilen enerji 2. döngüden daha yüksektir. Arada oluşan bu enerji farkı daha önce değinildiği üzere 'Mullin Etkisi' olarak bilinen stres yumuşaması kaynaklıdır. Bu iki döngü arasındaki fark örneklerin belli gerinimde maruz bırakıldığı yük karşısında ilk aşamada absorpladıkları enerji hakkında, başka bir söylemle şok absorpsiyonu hakkında bilgi sağladığı daha önceki bölümlerde değinilmiştir. Döngüler irdelendiğinde Tablo 4.40'da verildiği üzere en yüksek karbon siyahı içeren grubun diğer gruplara kıyasla daha yüksek şok absorpsiyonuna ve 10. döngüde bünyesinde koruduğu enerjinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu enerjiler, şok absorpsiyonu için  $0,37 \text{ mJ/mm}^3$  ve  $1,17 \text{ mJ/mm}^3$ 'tür. En düşük değer ise 120 phr N330 karbon siyahı içeren grup için hesaplanmıştır. Sistemlere N330 karbon siyahı dahil edildiğinde şok absorpsiyon değerlerinin düşme eğiliminde olduğu gözlenmiştir. EPDM4-1.5S grubu için şok absorpsiyonu  $0,15 \text{ mJ/mm}^3$  ve son döngüde emmiş olduğu enerji  $0,77 \text{ mJ/mm}^3$ 'tür. Bu grup için en yüksek olan EPDM2-1.5S göre şok absorpsiyonundaki düşüş %60, son döngüde emilen enerjide %22'dir. Bunlara ek olarak, diğer grupların şok absorpsiyon değerleri  $0,20 \text{ mJ/mm}^3$  ve  $0,30 \text{ mJ/mm}^3$  arasında değiştiği görülmüştür. Son döngüde yapılarında tuttıkları enerjiler ise  $0,80 \text{ mJ/mm}^3$  ve  $0,85 \text{ mJ/mm}^3$  arasındadır. Şekil 4.52 'b' bölümünde 10. Döngüde elde edilen gerilim-gerinim eğrileri gösterilmektedir. Emilen enerji değerlerindeki eğilime benzer şekilde en yüksek stres değeri EPDM2-1.5S için kaydedilmiştir. En düşük stres değeri ise %51 oranındaki düşüş ile 120 phr N330 içeren grup içindir ve  $7,9 \text{ MPa}$ 'dır. Farklı tip hızlandırıcı içeren gruplar değerlendirildiğinde TMTM içeren grubun TMTD içeren gruba göre yaklaşık  $1,5 \text{ MPa}$  daha yüksek olduğu görülmüştür. 80 phr N550 ile beraber 40 phr N330 eklenerek oluşturulan EPDM3-1.5S grubu, enerji değerlerinde olduğu gibi gerilim değerlerinde de tamamen N550 içeren gruplara göre daha düşük gerilim değeri vermiştir. Bu veriler doğrultusunda bu sistemler için, enerji absorplama kapasitelerini büyük ölçüde etkileyen parametrelerin karbon siyahı miktarı ve karbon siyahı çeşidi olduğu şeklinde yorumlanabilir.



**Şekil 4. 51.** 1,5 phr kükürt içeren grupların %50 gerinimdeki histerisis değerleri a) döngülere göre absorplanan enerjiler b) 10.döngüdeki gerilim değerleri

**Tablo 4. 41.** 1,5 phr kükürt içeren gruplara ait %50 gerinimde elde edilen şok absorpsiyonu, absorplanan enerji ve 10. döngüdeki gerilim değerleri

Karışım Kodları	Şok absorpsiyonu (mJ/mm <sup>3</sup> )	Absorplanan Enerji (mJ/mm <sup>3</sup> )	10. Döngüdeki Stres (MPa)
EPDM1-1.5SD	0,25	0,81	11,4
EPDM1-1.5S	0,28	0,85	12,7
EPDM2-1.5S	0,37	1,17	16,4
EPDM3-1.5S	0,21	0,85	10,5
EPDM4-1.5S	0,15	0,77	7,9

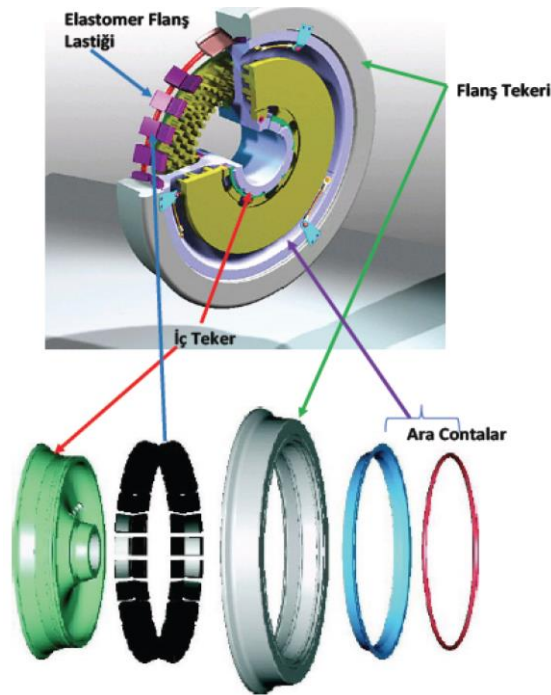
#### 4.6. Geliştirilen EPDM Elastomerlerin Flanş Lastiği Olarak Kullanılabilirliğinin İncelenmesi

Yukarıda açıklanan çalışmalar sonucunda geliştirilen her bir elastomer sistemi sahip olduğu müstesna özellikleri ile farklı uygulama alanları için aslında birer potansiyel malzemedir. Bu çalışmada kullanılan yeni nesil yüksek molekül ağırlıklı ve dar molekül

ağırlığına sahip EPDM, üretici firmalar tarafından özellikle yüksek sönümlmeli (high damping) malzemelerin hazırlanmasında tavsiye edilen bir EPDM tipidir [12].

Bu tez kapsamında yapılan çalışmaların amacı yüksek molekül ağırlıklı-dar molekül ağırlığı dağılımına sahip EPDM tabanlı sistemlerin değişen vulkanizasyon sistemi ve karbon siyahı çeşidinin/miktarının reolojik ve mekanik özellikler üzerindeki etkisini incelemenin yanında, titreşim sönümleyici/önleyici olarak kullanılabilir bir son ürün geliştirmektir. Detaylandırmak gerekirse, geliştirilen karışımların ülkemizde özellikle Ankaray başta olmak üzere hafif raylı metro hatlarında kullanılan trenlerdeki esnek tekerleri (resilient wheels) için flanş lastiği olarak bilinen, titreşim önleyici elastomerik malzemeler olarak kullanılması tez çalışmasının çıktularından biridir.

Flanş lastikleri, tren dış tekeri ile iç tekeri (flanş) arasında kullanılan, arabanın titreşimsiz ve güvenli bir biçimde yol almasını sağlayan önemli parçalardan biridir (Şekil 4.53, Şekil 4.54).



Şekil 4. 52. Flanş tekeri ve ara bileşenleri



**Şekil 4. 53.** Titreşim önleyici flanş lastikleri

Tez çalışması boyunca geliştirilen elastomerlerin özellikle kalıcı deformasyon, geri sekme (rebound) ve çapraz bağ yoğunluğu gibi özelliklerinin araştırılmasının, esneklik ve statik-mekanik özelliklerinin öne çıkartılmasının ve enerji sönümlenme ve şok absorpsiyon davranışlarının incelenmesinin en önemli sebebi flanş lastiklerinin performans özelliklerini belirleyen kilit parametreler olmasından kaynaklanmaktadır.

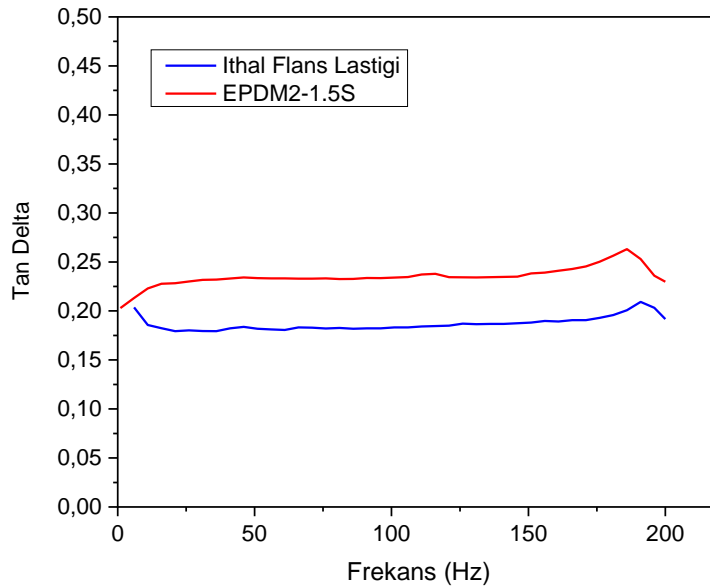
Bir malzemenin titreşim sönümleyici element ya da sönümleyici ortam olarak kullanılabilmesi için tandelta (damping), enerji sönümlenmeye başladığı frekans ve doğal frekans gibi dinamik-mekanik özelliklerin deneysel teknikler ile kontrol edilmesi gerekmektedir. Bununla beraber, yapının direngenliğinin tayini ve iletilebilirliğinin (transmisibility) frekans ile değişiminin incelenmesi lazımdır.

Elastomerik sistemlerin dinamik özelliklerinin incelenmesinde laboratuvar tipi klasik dinamik mekanik analiz cihazları (DMA) yük değerlerinin en fazla 18-50 N ile sınırlı olmasından frekans aralığının 0-100 Hz aralığında sınırlanmasından dolayı bir çok durumda yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle, yüksek yük altında ve geniş frekans aralığında çalışacağı öngörülen bu elastomerik malzemenin, dinamik mekanik özelliklerini tayin etmek için Elastomer Test Sistemi (MTS) cihazı tercih edilmiştir.

Tez kapsamında yapılan karşılaştırmalı incelemeler sonucunda en yüksek sönümlenme ve mekanik performans özellikliğine sahip sistemin EPDM2-1.5S olduğu düşünülmüştür. Bu karışım formülasyonda gerekli modifikasyonlar yapılarak endüstriyel faza geçirilmiş, son ürün haline getirilerek 'Elastomer Test Sistemi' (MTS) sistemi kullanılarak dinamik mekanik özellikleri incelenmiştir. Bu test sayesinde vulkanizatların tandelta ve damping

özellikleri başta olmak üzere sönümlenme frekansı, doğal frekans, direngenlik ve iletilebilirlik gibi tüm dinamik mekanik özellikler belirlenmiştir. Tüm bunlara ek olarak, EPDM2-1.5S sistemi için elde edilen sonuçlar ülkemizde hafif raylı metro sistemlerinde kullanılan ithal bir flanş lastiğinin özellikleri ile karşılaştırılmış ve geliştirilen sistemin bir flanş lastiği olarak kullanılabilirliği irdelenmiştir.

Daha öncede belirtildiği gibi bir elastomerin enerji sönümlenme özelliğini gösteren en önemli parametrelerden birisi elastomerin tan delta değeridir. Tan delta değeri ne kadar büyükse o malzemenin enerji sönümlenme kapasitesi o kadar yüksektir. İthal flanş lastiğinin ve EPDM2-1.5S sisteminin tan delta değerlerinin frekansa bağlı olarak değişimi Şekil 4.55’de verilmiştir.

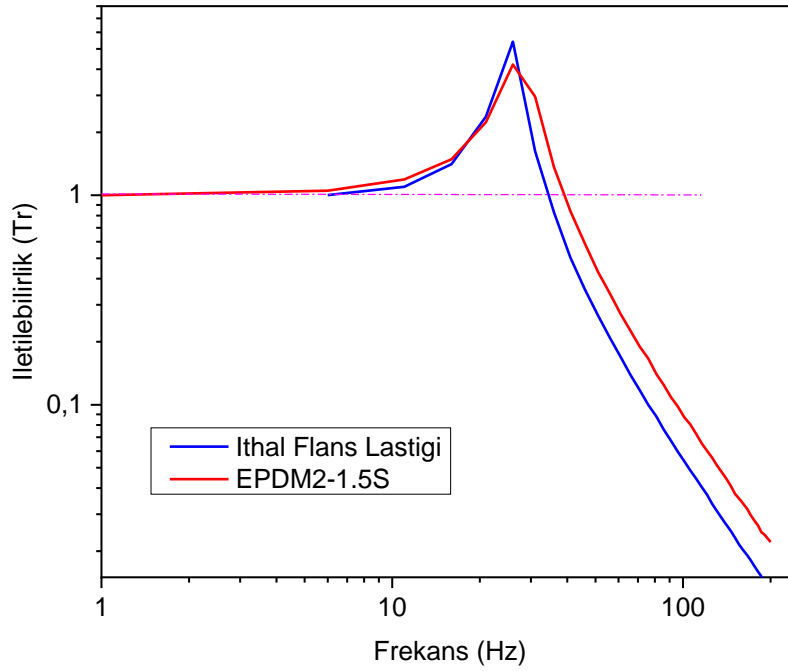


**Şekil 4. 54.** İthal flanş lastiğinin ve EPDM2-1.5S elastomerinin tan delta değerlerinin frekans ile değişimi

Hem ithal flanş lastiğinin, hem de hazırlanan sistemin tan delta değerlerinin frekansa bağlı olarak büyük bir değişim göstermediği görülmektedir. 100 Hz’de ithal flanş lastiği için tan delta değeri 0,17 iken EPDM2-1.5S için bu değer 0,23’dür. Enerji sönümleyici malzemelerin karakterizasyonunda kullanılan ve malzemelerin teknik isterleri arasında yer alan en önemli parametre, o elastomerin doğal frekans değerinin ne olduğu ve hangi frekanstan sonra enerji sönümlenme özelliği gösterdiğidir. Bu parametreler MTS cihazında elde edilen iletilebilirlik (Transmissibility, Tr) değerinin frekans ile değişim eğrisinden çıkartılabilmektedir.



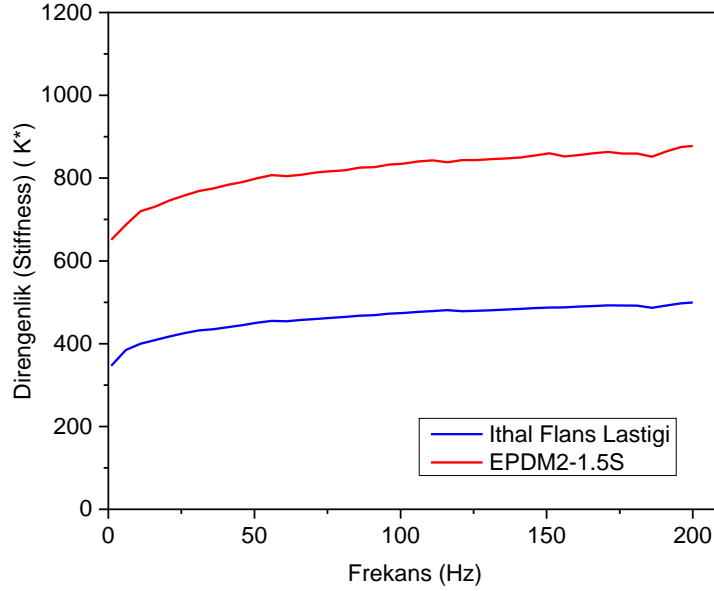
İthal flanş lastiği ve EPDM2-1.5S örneklerinin Transmissibility-Frekans grafikleri Şekil 4.56'da verilmiştir. Eğrilerin tepe noktası doğal frekansa karşılık gelmektedir. Hem ithal flanş lastiği için, hem de EPDM2-1.5S için doğal frekans değerinin 26 Hz olduğu bulunmuştur. Hazırlanan örneklerin doğal frekans değerlerinin ithal flanş lastiği ile aynı frekans değerinde olması, hazırlanan lastiklerin ithal flanş lastiği yerine kullanılabilceğini gösteren en önemli parametredir. Bir elastomer,  $T_r$ -frekans grafiklerinde  $T_r=1$ 'den çizilen yatay doğrunun eğriyi kestiği frekanstan sonraki frekanslarda sönümlenmeye başlar. Bu değer için ithal flanş lastiği için 34,7 Hz, EPDM2-1.5S elastomerleri için ise 40,0 Hz olduğu bulunmuştur. Hazırlanan lastiklerin sönümlenme frekansı ithal lastiğin frekansına oldukça yakındır. Frekans değerinin 5,3 Hz daha büyük olması, tez kapsamında hazırlanan lastiğin metro hatlarında daha yüksek hızlarda sürüş yapılabileceğini ifade etmektedir. Bu sonuçlar, dinamik-mekanik özellikler açısından da hazırlanan lastiklerin ithal flanş lastiklerinin sahip olduğu özellikleri her yönüyle karşıladığını göstermiştir.



**Şekil 4. 55.** İthal flanş lastiğinin ve EPDM2-1.5S elastomerinin iletilebilirliğinin frekans ile değişimi

(MTS)-Elastomer Test cihazından elde edilecek bir diğer parametre de elastomerin Direngenliğinin (stiffness) değerinin frekansa bağlı olarak değişimidir. İthal flanş lastiğinin ve EPDM2-1.5S flanş lastiğinin direngenliğinin frekans ile değişimi Şekil 4.57'de gösterilmiştir. Grafikler irdelendiğinde hem ithal flanş lastiğinin hem de

hazırlanan EPDM2-1.5S lastiğinin direngenlik, frekans ile önemli bir değişim göstermemiştir. Geliştirmiş olduğumuz lastiğin direngenlik değerlerinin ithal flanş lastiğinden daha yüksek olmasının, lastiğin uygulama alanı düşünüldüğünde, bir avantaj oluşturacağı düşünülmüştür.



**Şekil 4. 56.** İthal flanş lastiğinin ve EPDM2-1.5S elastomerinin direngenliğinin frekans ile değişimi

MTS sistemi ile yapılan bu çalışmaların sonucunda tez kapsamında geliştirilen elastomerin dinamik-mekanik özelliklerinin ithal flanş lastiğinin özelliklerine oldukça yakın olması bu elastomerlerin ileride hafif raylı sistemlerde flanş lastiği olarak kullanılabilir potansiyel bir elastomer sistemi olduğunu kanıtlamıştır. Ancak sistemin ithal bir flanş lastiği olarak kullanılabilmesi için öncelikle hazırlanacak prototipleri üzerinden statik ve dinamik-mekanik test çalışmalarının gerçekleştirilmesi ve saha uygulamalarının yapılması gerekmektedir.

## 5. TOPLU SONUÇLAR

Tez kapsamında yapılan incelemeler sonucunda polimer matriksi olarak yüksek molekül ağırlıklı-dar molekül ağırlığı dağılımına sahip EPDM elastomeri karışımlarının reolojik, mekanik ve dinamik özelliklerinin içerdiği karbon siyahı miktarı/tipi ve hızlandırıcı sistemi farklılıklarından etkilendiği ortaya konmuştur.

- Karışım sistemelerine uygulanan vulkanizasyon sıcaklıkları arttıkça elde edilen en yüksek tork değerlerinin yükseldiği ancak belli bir sıcaklıktan sonra sistemlerin reversiyona uğradığı ve ulaşılan maksimum tork değerinin düştüğü görülmüştür.
- Vulkanizasyon sırasında ulaşılan en yüksek tork değerinin en yüksek karbon siyahı içeren sisteme ait olduğu gözlenmiştir.
- Aynı miktar fakat farklı yüzey alanına sahip karbon siyahlarının harmanını içeren sistemler incelendiğinde vulkanizasyon davranışlarında farklılıklar tespit edilmiştir. Bu durum karbon siyahlarının yüzey alanı ve sistemlerdeki kükürt oranı ile ilişkilendirilmiştir. Karbon siyahının yüzey alanı arttığında reversiyon görülen eşik kükürt oranının yükseldiği gözlenmiştir.
- Farklı yüzey alanına sahip karbon siyahlarının harmanlanmasıyla elde edilen karışım sisteminin vulkanizasyon eğrileri incelendiğinde özellikle düşük sıcaklıklardaki tork artış hızının iki basamaklı olduğu gözlenmiştir. Bu durum karbon siyahlarının yüzey alanı ve yapı farklılıklarından kaynaklanan vulkanizasyon hız farklılıkları ve dispersiyon özellikleri ile ilişkilendirilmiştir.
- Yüzey alanı daha yüksek karbon siyahının pişme hızını arttırdığı gözlenmiştir ancak yüzey alanı daha düşük karbon siyahı ile beraber kullanıldığında en yüksek tork değerine ulaşma süresinde farklılık gözlenmemiştir.
- TMTD hızlandırıcısının vulkanizasyon hızını arttırdığı ancak vulkanizasyon sürecinde reversiyona daha yatkın olduğu gözlenmiştir.
- Gerilim-gerinim özellikleri incelendiğinde sistemlerdeki kükürt miktarı artışının belli bir eşik miktarına kadar %50, %100 deformasyonundaki gerilimleri ve kopma dayanımları üzerinde olumlu etki oluşturduğu gözlenmiştir. Ancak farklı yüzey alanları ve yapılarına sahip karbon siyahlarının kombinasyonun kullanıldığı sistemde kükürt oranındaki artış %50 ve %100 gerinimlerde elde edilen mukavemetleri yükseltmesine rağmen kopma mukavemetlerinde azalmaya neden olmuştur.

- Yüzey alanı daha yüksek karbon siyahı kullanılan sistem, diğer sistemler ile kıyaslandığında %50 ve %100 gerinimdeki mukavemetlerinde düşüşe sebep olduğu ancak kopma gerilimlerinde ve kopmada uzama yüzdelerinde artış sağladığı gözlenmiştir.
- Hızlandırıcı olarak TMTM, TMTD ile kıyaslandığında TMTM içeren sistemin kopma mukavemeti, %50, %100 deformasyondaki gerilimlerin daha yüksek olduğu; bununla beraber, kopmada uzamanın düştüğü gözlenmiştir.
- Sistemlerdeki karbon siyahı miktarı ve belirli bir eşik değerine kadar kükürt miktarındaki artış sertliğin yükselmesini sağlamıştır. Gözlenen artış yüzey alanı daha küçük karbon siyahı içeren sistemlerde daha belirgindir. Bununla birlikte hızlandırıcı olarak TMTM kullanılan sistemin, TMTD kullanılabildiğine göre daha sert olduğu tespit edilmiştir.
- Geri sekme elastikiyetleri (rebound) değerlendirildiğinde sistemlerde kullanılan karbon siyahı oranının ve karbon siyahı özelliklerinin, bu özellik üzerinde güçlü bir etkiye sahip olduğu gözlenmiştir. Karbon siyahı miktarındaki artış ve yüksek yüzey alanına sahip karbon siyahının kullanılması geri sekme elastikiyetini azaltmıştır. Bununla beraber yüzey alanı yüksek karbon siyahının kullanıldığı sistemler, kükürt artışından etkilenmediği bir diğer gözlemdir.
- Kalıcı deformasyon yüzdeleri değerlendirildiğinde sistemlere eklenen kükürt miktarındaki artış, bu özellik üzerinde belli bir noktaya kadar olumlu etki yaratmıştır. Ancak yüzey alanı daha yüksek karbon siyahı kullanılan sistemlerin yüzey alanı düşük olan sistemlerle kıyaslandığında kalıcı deformasyonlarının daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.
- Aşınma özellikleri sistemlerdeki karbon siyahı oranı arttırıldığında ve yüzey alanı daha yüksek karbon siyahı kullanıldığında yüksek olduğu görülse de sistemlerdeki kükürt miktarı ve hızlandırıcı değişikliğinden kaynaklı belli bir eğilim göstermediği gözlenmiştir.
- RPA ve TSSR teknikleriyle hesaplanan ÇBY değerleri incelendiğinde nicelik olarak farklı sonuçlar elde edilmiş ancak sistemler kendi içlerinde değerlendirildiğinde her iki teknik de birbiri ile örtüşen eğilimler sergilemiştir. Elde edilen ÇBY değerleri karışımların MDR ile elde edilen MH-ML ve gerilim-gerinim sonuçları ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.

- RPA ve TSSR tekniklerinden elde edilen ÇBY değerlerinin nicelik olarak farklı olması farklı varsayımlar yapılması ve sistemlerin yüksek dolgu miktarı içermesi ile ilişkilendirilmiştir.
- TSSR metodu ile elde edilen gerilim gevşeme sonuçları bu özelliğin karışımlardaki kükürt miktarı ve karbon siyahının tipi ile ilişkili olduğunu ortaya koymuştur. Elastomer karışımlarındaki kükürt oranı arttıkça gerilim gevşemesi yüzdelerinin azaldığı görülmüştür. Bununla beraber, karışımlarda daha büyük yüzey alanına sahip karbon siyahı kullanıldığında gerilim gevşeme yüzdesinin artma eğiliminde olduğu tespit edilmiştir.
- Karışım sistemlerinin kuvvet kayıp sıcaklıkları irdelendiğinde yüzey alanı daha küçük olan karbon siyahı içeren gruplarda kükürt oranı arttıkça sıcaklıkların arttığı fakat karışımlara yüzey alanı daha büyük karbon siyahı dahil edildiğinde sıcaklıkların azaldığı gözlenmiştir. Bununla beraber, hızlandırıcı tipinin de bu özellik üzerinde etkili olduğu görülmüştür.
- Şok absorpsiyon olarak değerlendirilen gerilim yumuşaması sonuçlarına göre vulkanizatlardaki kükürt oranının, bu özellik üzerinde oldukça etkili olduğu görülmüştür. Belli bir eşik oranından sonra üç ana grupta kükürt miktarı arttıkça şok absorpsiyonun arttığı tespit edilmiştir. Bu eğilim sadece tamamiyle yüksek yüzey alanına sahip karbon siyahı içeren karışımların ait olduğu grupta gözlenmemiştir. Bu grupta değişen kükürt oranı şok absorpsiyon üzerinde güçlü bir değişiklik yaratmamıştır.
- Enerji sönümlenme kapasitesi olarak değerlendirilen döngüsel deformasyon neticesinde elde edilen birim hacimde absorplanan enerjiler göz önüne alındığında, karışım sistemlerindeki karbon siyahı oranının bu özellik üzerinde olumlu etki oluşturduğu tespit edilmiştir. Aynı oranda fakat farklı tipte karbon siyahı içeren karışımlar incelendiğinde ise karbon siyahı yüzey alanı ve yapısının bu özelliği etkilediği gözlenmiştir. Ayrıca enerji sönümlenme kapasitesini etkileyen bir diğer paramaterenin karışım sistemlerindeki kükürt oranı olduğu ortaya konulmuştur.

Tez kapsamında EPDM polimer matriksine sahip hamur reçeteleri pek çok açıdan karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiş, mekanik ve dinamik açıdan titreşim sönümlenme/önleme potansiyeli en yüksek reçete belirlenmiştir. Bu hamur formülasyonu endüstriyel basamak için adapte edilmiş ve güncel olarak kullanılan ithal ürün ile ETS cihazı yardımıyla doğal frekans, direngenlik ve iletilebilirlik gibi dinamik-mekanik

zellikler belirlenip, ithal ürün ile kıyaslanmıştır. Yapılan testler neticesinde ithal flanş lastiğinin özelliklerine oldukça yakın ileride hafif raylı sistemlerde flanş lastiği olarak kullanılabilir potansiyelde bir elastomer sistemi olduğunu kanıtlamıştır. Ancak sistemin bir flanş lastiği olarak kullanılabilmesi için öncelikle hazırlanacak prototipleri üzerinden statik, dinamik ve mekanik test çalışmalarının gerçekleştirilmesi ve saha uygulamalarının yapılması gerekmektedir.

## 6. KAYNAKLAR

- [1] M. Saçak, Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, (2004).
- [2] D. Felhös, Dry Sliding and Rolling Tribotests of Carbon Black Filled EPDM Elastomers and Their FE Simulations, Technische Universität Kaiserslautern, (2008).
- [3] F. W. Barlow, Rubber compounding: Principles, Materials and Techniques, (1993).
- [4] P.M. Visakh, S. Thomas, A.K. Chandra ve A.P. Mathew, Advances in Elastomers. Springer2013, (2013).
- [5] P. A. Ciullo, & N. Hewitt, The Rubber Formulary, William Andrew (1999).
- [6] J. S. Dick, Rubber Technology Compounding and Testing for Performance, Hanser Gardner Publication, (2009).
- [7] R. A. Shanks & I. Kong, General Purpose Elastomers: Structure, Chemistry, Physics and Performance, Advances in Elastomers I, Springer, (2013).
- [8] A. N. Gent, Rubber Elasticity: Basic Concepts and Behavior, In Science and Technology of Rubber (pp. 1-27), Academic press (2005).
- [9] Anonim, International Institute of Synthetic Rubber Producer, Inc., Ethylene - Propylene Rubbers & Elastomers (EPR/EPDM), <https://iisrp.com/wp-content/uploads/10EPDM16Aug2012.pdf>, (2022).
- [10] K. A. J. Dijkhuis, Recycling of Vulcanized EPDM-Rubber: Mechanistic Studies into the Development of a Continuous Process Using Amines as Devulcanization Aids, University of Twente, (2008).
- [11] J. W. M. Noordermeer, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, c. 2, John Wiley & Sons, ss. 178–196.
- [12] R. G. Miller, T. J. Kealy, A. L. Barney, Codimerization of  $\alpha$ -olefins and conjugated dienes by a nickel-based coordination catalyst, Journal of the American Chemical Society 89, no. 15:3756-3761, (1967).
- [13] H. E. Fritz, K. E. Atkins & G. L. O'connor, U.S. Patent No. 3,347,944, Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office, (1967).
- [14] M. Higuchi, & R. Suzuki, U.S. Patent No. 3,793,382, Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office, (1974).
- [15] G. Odian, Principles of Polymerization, 3rd baskı, New York: Wiley and Sons Inc., (1991).

- [16] J. Boor, Ziegler Natta Catalysts and Polymerizations, New York: Academic Press, **(1979)**.
- [17] G. Ver Strate, Ethylene Propylene Elastomers, Encyclopedia of Polymer Science & Engineering, vol. 6, ss. 522–564, **(1989)**.
- [18] W. Kaminsky, The Discovery and Evolution of Metallocene-based Olefin Polymerization Catalysts, Rend. Lincei, c. 28, ss. 87–95, doi: 10.1007/s12210-016-0588-5, **(2017)**.
- [19] P. W. L. J. Meijers, L. R. Maag, H. J. H. Beelen, ve P. M. Van De Ven, Advances in EPDM Technology - Structure Determination as a Key to Improved Product Performance and Consistency, KGK-Kautschuk und Gummi Kunststoffe, c. 52, sayı 10, ss. 663–669, **(1999)**.
- [20] H. F. Mark, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 3rd baskı, Wiley-Interscience, **(2002)**.
- [21] R. J. Jorgensen, U. S. Pat. 4,710,538, Union Carbide Chemicals & Plastics Technology Corp., 4,710,538, **(1987)**.
- [22] M. van Duin, G. Van, ve M. A. Grima, New Compounding Concepts Based on Very High Molecular Weight EPDM - The Development Of Keltan 13561C”, KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe, c. 72, sayı 6, ss. 28–35, **(2019)**.
- [23] R.G.Vara, C. Daniel & J. Pillow, High Molecular Weight EPDM via Metallocene Catalyst And Gas Phase Process, Rubber world, c. 230(2), ss. 27–30, **(2004)**.
- [24] M. Van Duin, Chemistry of EPDM Cross-linking, KGK-Kautschuk und Gummi Kunststoffe, c. 55, sayı 4, ss. 150-156, **(2002)**.
- [25] G. Heideman, Reduced Zinc Oxide Levels in Sulphur Vulcanisation of Rubber Compounds, Univesity of Twente, **(2004)**.
- [26] S. D. Gupta, R. Mukhopadhyay, K. C. Baranwal & A. K. Bhowmick, Reverse Engineering of Rubber Products: Concepts, Tools, and Techniques, CRC press, **(2013)**.
- [27] J. Kruželák, R. Sýkora, ve I. Hudec, Sulphur And Peroxide Vulcanisation Of Rubber Compounds-Overview, Chem. Pap., c. 70, sayı 12, ss. 1533–1555, doi: 10.1515/chempap-2016-0093 **(2016)**.



- [28] F. A. N. Azar, Determination Of The Effect Of Accelerator Type & Accelerator/Sulfur Ratio On The Vulcanization Kinetics And Aging Of Natural Rubber/Chloroprene Based Rubber Compounds, Hacettepe Üniversitesi, (2017).
- [29] R.B Simpson, Rubber Basics, iSmithers Rapra Publishing, (2002).
- [30] R. N. Datta, Rubber-Curing Systems, sy 415-462, CRC Press, (2008).
- [31] A. Y. Coran, Chapter 7-Vulcanization, The Science and Technology of Rubber, 337-381, (2013).
- [32] S. K. De, J. R. White ,Rubber Technologist's Handbook Volume 1, UK: Rapra Technology Limited, (2001).
- [33] Anonim, Vulcanization & Accelerators, Limited Nocil Technical Report, (2010).
- [34] J. Fröhlich, W. Niedermeier, ve H. D. Luginsland, The Effect Of Filler-Filler and Filler-Elastomer Interaction On Rubber Reinforcement, Compos. Part A Appl. Sci. Manuf., c. 36, sayı 4, ss. 449–460, doi: 10.1016/j.compositesa.2004.10.004, (2005).
- [35] Anonim, What is Carbon Black?, Orion Engineered Carbons, (2017).
- [36] C. G. Robertson ve N. J. Hardman, Nature Of Carbon Black Reinforcement of Rubber: Perspective on The Original Polymer Nanocomposite, Polymers (Basel), c. 13, sayı 4, ss. 1–28, doi: 10.3390/polym13040538, (2021).
- [37] A. I. Medalia, Effect of Carbon Black on Dynamic Properties of Rubber Vulcanizates, Rubber Chemistry and Technology, c. 51, sayı 3. ss. 437–523, doi: 10.5254/1.3535748, (1978).
- [38] B. Rodgers, W. Waddell, The Science of Rubber Compounding, In Science and Technology of Rubber, (sy. 401-454), Academic Press, (2005).
- [39] L. Ślusarski, M. Zaborski, ve J. B. Donnet, Activity of Carbon Black as a Filler in Different Elastomeric Matrices”, Die Angew. Makromol. Chemie, c. 222, sayı 1, ss. 49–60, doi: 10.1002/apmc.1994.052220105, (1994).
- [40] A. I. Medalia, Morphology of Aggregates VI . Effective Volume of Aggregates of Carbon Black from Electron Microscopy ; Application to Vehicle Absorption and to Die Swell of Filled Rubber I , 2”, J. Colloid Interface Sci., c. 32, sayı January, (1970).

- [41] G. Kraus, Reinforcement of Elastomers by Carbon black, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 60(1), 215-248, doi/10.1002/apmc.1977.050600109, (1977).
- [42] P. P. A. Smit, Glass Transition In Carbon Black Reinforced Rubber, *Rubber Chemistry and Technology*, 41(5):1194-1202, doi.org/10.5254/1.3539184, (1968).
- [43] I. Pliskin ve N. Tokita, Bound Rubber in Elastomers : Analysis of Elastomer- Filler Interaction and Its Effect on Viscosity and Modulus of Composite Systems, *J. Appl. Polym. Sci.*, c. 16, <https://doi.org/10.1002/app.1972.070160217>, (1972).
- [44] V. M. Litvinov ve P. A. M. Steeman, EPDM-Carbon Black Interactions and the Reinforcement Mechanisms, as Studied By Low-Resolution NMR”, *Macromolecules*, c. 32, sayı 25, ss. 8476–8490, doi: 10.1021/ma9910080, (1999).
- [45] V. M. Litvinov, R. A. Orza, M. Klüppel, M. Van Duin, ve P. C. M. M. Magusin, Rubber-Filler Interactions And Network Structure İn Relation To Stress-Strain Behavior Of Vulcanized, Carbon Black Filled EPDM, *Macromolecules*, c. 44, sayı 12, ss. 4887–4900, doi: 10.1021/ma2007255, (2011).
- [46] I. Franta, *Elastomers and Rubber Compounding Materials, Manufacture, Properties and Application*, Elsevier Science Publishers, (1989).
- [47] J. S. Dick ve C. P. Rader, *Raw Materials Supply Chain for Rubber Products*, Carl Hanser Verlag, (2014).
- [48] S. Mihara, *Reactive Processing of Silica-Reinforced Tire Rubber: New Insight Into The Time- and Temperature-Dependence of Silica Rubber Interaction*, University of Twente, (2009).
- [49] K. Yağan, *Elastomer Teknolojisi Eğitimi I. Kauçuk Derneği*, (2017).
- [50] Anonim, *Shell International Petroleum Company Training Notes*, (2020).
- [51] K. A. J. Dijkhuis, J. W. M. Noordermeer, ve W. K. Dierkes, The Relationship Between Crosslink System, Network Structure and Material Properties of Carbon Black Reinforced EPDM, *Eur. Polym. J.*, c. 45, sayı 11, ss. 3302–3312, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2009.06.029, (2009).
- [52] A. A. Wazzan, Influence Of Fillers And Curing Systems on The Physico-Mechanical Properties and Stability of EPDM Vulcanizates, *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, c. 54, sayı 8, ss. 783–794, doi: 10.1080/00914030490463214, (2005).

- [53] H. Ismail, S. Ishak, ve Z. A. A. Hamid, Comparison Effect Of Mica And Talc As Filler in EPDM Composites on Curing, Tensile And Thermal Properties, Prog. Rubber, Plast. Recycl. Technol., c.29, sayı 2, ss. 109–122, doi: 10.1177/147776061302900204, (2013).
- [54] W. Arayaprane & G. L. Rempel, Properties of NR/EPDM Blends with or without Methyl Methacrylate-Butadiene-Styrene (MBS) as a Compatibilizer, International Journal of Materials & Structural Reliability, 5(1), 1-12, (2007).
- [55] N. Mohamad, J. Yaakub, H. E. A. Maulod, A. R. Jeefferie, ve M. Y. Yuhazr, Vibrational Damping Behaviors of Graphene Nanoplatelets Reinforced NR/EPDM Nanocomposites, J. Mech. Eng. Sci., c. 11, sayı 4, ss. 3274–3287, : <https://doi.org/10.15282/jmes.11.4.2017.28.0294>, (2017).
- [56] H. J. Graf, U.S. Patent No. 6,800,691. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office (2004).
- [57] R. Fan, Y. Zhang, C. Huang, K. Sun, Effect of Crosslink Structures on Dynamic Mechanical Properties of Natural Rubber Vulcanizates Under Different Aging Conditions, Journal of Applied Polymer Science, 81(3), 710-718, (2001).
- [58] S. Chuayjuljit, A. Imvittaya, N. Na-ranong, & P. Potiyaraj, Effects of Particle Size and Amount of Carbon Black and Calcium Carbonate on Curing Characteristics and Dynamic Mechanical Properties of Natural Rubber, Journal of Metals, Materials and Minerals, 12(1), 51-57, (2002).
- [59] R. L. Fan, Y. Zhang, F. Li, Y. X. Zhang, K. Sun, & Fan, Y. Z. Effect of high-temperature curing on the crosslink structures and dynamic mechanical properties of gum and N330-filled natural rubber vulcanizates. Polymer Testing, 20(8), 925-936, (2001).
- [60] T. A. Bayram, “Dinamik Uygulamalarda EPDM’in NR Yerine Kullanılabilirliğinin Araştırılması”, Kocaeli Üniversitesi, (2016).
- [61] J. Beelen ve C. Goegelein, Morphology and Micromechanics of Nano-dispersed Rubber Blends, Arlanxeo Online Technical Marathon, (2020).
- [62] J. Beelen, N. Van Der Aar, M. Van Duin, P. Spanos, ve C. Gögelein, Natural Rubber Replacement by Ultra- High Molecular Weight EPDM In Dynamic Applications, DKT 2015, RFP 3/20216, Volume 11 sayı, (2016).

- [63] H. J. Graf & Y. Feng, U.S. Patent No. 6,693,145. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office, **(2004)**.
- [64] Anonim, Keltan 9565Q Technical Data Sheet, Lanxess Deutschland GmbH, ss. 1–2, **(2014)**.
- [65] B. Karaağaç, S. C. Cengiz, T. Bayram, ve M. Şen, Identification Of Temperature Scanning Stress Relaxation Behaviors Of New Grade Ethylene Propylene Diene Elastomers, *Adv. Polym. Technol.*, c. 37, sayı 8, ss. 3027–3037, , doi: 10.1002/adv.21973, **(2018)**.
- [66] Z. H. Li, J. Zhang, ve S. J. Chen, Effects of Carbon Blacks With Various Structures on Vulcanization and Reinforcement of Filled Ethylene-Propylene-Diene Rubber, *Express Polym. Lett.*, c.2,sayı 10, ss 695-704 doi: 10.3144/expresspolymlett.2008.83, **(2008)**.
- [67] A. K. Bhowmick, *Current Topics in Elastomer Research*, CRS Press, **(2008)**.
- [68] S. R. Khimi ve K. L. Pickering, A New Method To Predict Optimum Cure Time Of Rubber Compound Using Dynamic Mechanical Analysis, *J. Appl. Polym. Sci.*, c. 131, sayı 6, ss. 1–6, doi: 10.1002/app.40008, **(2014)**.
- [69] ASTM International, ASTM D 5289: Standard Test Method for Rubber Property–Vulcanization Using Rotorless Cure Meters, West Conshohocken, **(2012)**.
- [70] ASTM International, ASTM D412: Standard test methods for vulcanized rubber and thermoplastic elastomers–tension, **(2016)**.
- [71] International Organization of Standardization, ISO 37: Rubber, vulcanized or thermoplastic -Determination of tensile stress-strain Properties.
- [72] ASTM International, ASTM D2240-05: Standard Test Method For Rubber Property: Durometer Hardness’ West Conshohocken, **(2010)**.
- [73] International Organization of Standardization ISO 4662: 2009, Rubber, Vulcanized Or Thermoplastic. Determination Of Rebound Resilience, **(2010)**.
- [74] ASTM International, ASTM D395-98: Standard Test Methods for Rubber Property Compression Set, **(1998)**.
- [75] ASTM International, ASTM D5963: Standard Test Method for Rubber Property-Abrasion Resistance (Rotary Drum Abrader), **(2010)**.

- [76] Devotras Kalite Kontrol Test Cihazları, <https://devotrans.com/tr/urunler/asinma-surtunme-test-cihazlari/kaucuk-elastomer-asindirma-test-cihaz-dvt-da-6.html> (Erişim Tarihi 6 Ağustos 2022)
- [77] H. Pawlowski, A. Y. Coran S ve. Lee, Method for Estimating the Chemical Crosslink Densities of Cured Natural Rubber and Styrene-Butadiene Rubber, *Rubber Chemistry and Technology*, 67 (5): 854–864, 1994, doi: 10.5254/1.3538716, (1994).
- [78] M. Wu, M. Heinz, ve N. Vennemann, Investigation Of Un-Vulcanized Natural Rubber By Means Of Temperature Scanning Stress Relaxation Measurements, *Adv. Mater. Res.*, c. 718-720, ss. 117-123, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.718-720.117, (2013).
- [79] B. Kılıç, Çaprazbağ Yoğunluğu Hesabında Kullanılan Tekniklerin Doğal Kauçuk (NR) ve Etilen Propilen Dien Kauçuk (EPDM) İçin Karşılaştırmalı Olarak Değerlendirilmesi, Kocaeli Üniversitesi, (2018).
- [80] N. Vennemann ve K. Fremuth, TSSR : A versatile test method for elastomers and TPEs, sayı 1, ss. 14–17, 2021, [www.rubbernews.com](http://www.rubbernews.com) (Erişim Tarihi 7 Ağustos 2022).
- [81] V. Norbert, Characterization of Thermoplastic Elastomers by Means of Temperature Scanning Stress Relaxation Measurements, *Thermoplast. Elastomers*, doi: 10.5772/35976, (2012).
- [82] N. Vennemann, M. Wu, ve M. Heinz, Thermoelastic Properties And Relaxation Behavior Of S-SBR/Silica Vulcanizates, *Rubber World*, c. 246, sayı 6, ss. 18–23, (2012).
- [83] Anonim, Dynamic Characterization Process, MTS Cooperation Technical Sheet
- [84] D. Frankovich, The Basics of Vibration İsolation Using Elastomeric Materials. Society of Manufacturing Engineers, (2000).
- [85] E. I. Rivin, *Materials Design : Vibration İsolation and Damping , the Basics*, ss. 1–7, (2003).

- [86] A. M. Barakat, Vulcanization of Nitrile Rubber. Part I. Effect of Some Accelerators on the Physicomechanical Properties of Vulcanized Nitrile Rubber for Resistance to Fuel and General Use, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 31(5-6), 485-503, **(1992)**.
- [87] W. McKeen, Introduction to Creep, *Polymers, Plastics and Elastomer Elsevier Inc.*, **(2015)**.
- [88] L. Mullins, Effect of Stretching on the Properties of Rubber, *Rubber Chemistry and Technology*, c. 21, sayı 2. ss. 281–300, doi: 10.5254/1.3546914, **(1948)**.
- [89] V. A. Fernandes, Manifestations of the Mullins Effect in Filled Elastomers, *The University of Nottingham*, **(2016)**.
- [90] M. A. Semsarzadeh, Z. B. M. Ghasem & G. R. Bakhshandeh, Effect of carbon black on rate constant and activation energy of vulcanization in EPDM/BR and EPDM/NR blends, *Iranian Polymer Journal*, 14(6), 573-578, **(2005)**.
- [91] A. Hasan, R. Rochmadi, H. Sulisty, S. Honggokusumo, Vulcanization Kinetics of Natural Rubber Based on Free Sulfur Determination, *Indonesian Journal of Chemistry*, 13(1), 21-27 **(2013)**.

## **EK 1 - Tezden Türetilmiş Bildiriler**

Poster Sunumu:

Yasemin Durmuş, Davut Aksüt, Bağdagül Karaağaç, Murat ŞEN ‘Yüksek Molekül Ağırlıklı - Dar Molekül Ağırlığı Dağılımına Sahip Yeni Nesil EPDM Elastomerlerinin Mekanik Özelliklerinin Yardımcı Hızlandırıcılarla İyileştirilmesi’ Uluslararası Katılımlı VII. Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi, 9-12 Eylül 2018 Eskişehir, Türkiye.





