

**POLİ(EPIKLOOROHİDRİN-KO-(ETİLEN OKSİT)-KO-
(ALLİL GLİSİDİL ETER)) (GECO)'NUN YAPISAL
PARAMETRELERİNİN EPIKLOOROHİDRİN TEMELLİ
ELASTOMERLERİN MEKANİK VE DİNAMİK-
MEKANİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ**

**EFFECT OF STRUCTURAL PARAMETERS OF
POLY(EPICHLOROHYDRIN-CO-(ETHYLENE OXIDE)-
CO-(ALLYL GLYCIDYL ETHER)) (GECO) ON THE
MECHANICAL AND DYNAMIC-MECHANICAL
PROPERTIES OF EPICHLOROHYDRIN BASED
ELASTOMERS**

YALÇIN YALAKİ

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.

2025

Annem Leyla YALAKI ve merhum babam Ali YALAKI'ye ithaf edilmiştir.

ÖZET

POLİ(EPİKLOROHİDRİN-*KO*-(ETİLEN OKSİT)-*KO*-(ALLİL GLİSİDİL ETER)) (GECO)'NUN YAPISAL PARAMETRELERİNİN EPİKLOROHİDRİN TEMELLİ ELASTOMERLERİN MEKANİK VE DİNAMİK-MEKANİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Yalçın YALAKİ

Doktora, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Ana Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Murat ŞEN

Ocak 2025, 130 sayfa

Epiklorohidrin (ECH) içeren elastomerler doğal kauçuğun dinamik özelliklerine sahip olmanın yanı sıra daha iyi yakıt, yağ ve kimyasal dirence sahiptir. Bu elastomerler, oksijen içeren doymuş ana zincirlere bağlı klorometil grupları sayesinde yüksek ısı dayanımına ve düşük-sıcaklık esnekliğine sahiptirler. Polimer endüstrisinde, epiklorohidrin homopolimerlerinin yanı sıra etilen oksit (EO) ve allil glisidil eter (AGE) monomerleriyle oluşturulan ko- ve terpolimerler de endüstriyel olarak üretilmektedir. Kısaca GECO olarak adlandırılan poli(epiklorohidrin-*ko*-etilen oksit-*ko*-allil glisidil eter) ter-polimerinin gelişen üretim metotları sayesinde endüstriyel kullanımı giderek artmaktadır. GECO'nun monomer oranlarına göre titreşim sönümlenme ve mekanik dayanım gibi farklı fiziksel özellikleri öne çıkaran elastomerleri hazırlanabilmektedir. Bu tez çalışmasında GECO polimerlerinin farklı oranda ECH, EO ve AGE monomeri içeren türlerinin karışımları belirli reçetelere göre hazırlanmış ve bu karışımlardan hazırlanan elastomerlerin mekanik, termo-mekanik ve sönümlenme özellikleri incelenmiştir.

Çalışmanın amacı GECO'nun yapısal parametrelerinin mekanik ve termo-mekanik özelliklere etkisini araştırmaktır. Çalışmada GECO polimerlerinin ECH, EO ve AGE açısından farklı moleküler mimariye sahip türleri ve pişirici olarak 2,4,6-Trimerkapto-s-triazin (Tritiyosiyanürik asit) (TMT), dolgu olarak silika (Coupsil 6109), fenolik reçine ve diğer yardımcı kimyasallardan oluşan karışımları kullanılarak farklı elastomerleri hazırlanmıştır. Bu amaçla ticari olarak T3000LL, T3100, T3102, T3108 kodlarıyla Zeon firması tarafından üretilen GECO polimerleri kullanılmıştır. Hazırlanan hamurların 170, 180, 190 ve 200 °C sıcaklıklarda hareketli kalıp reometresi (MDR) kullanılarak pişme özellikleri incelenmiştir. Elde edilen MDR verileri GECO karışımlarının optimum pişme koşullarının belirlenmesinde ve pişme kinetiğinin analizinde kullanılmıştır. Optimum pişme koşulları belirlenen GECO karışımlarının daha sonra evrensel test cihazı ile mekanik özellikleri incelenmiştir. Germe-uzama eğrileri değerlendirilerek GECO elastomerlerinin yapısal özelliklerinin mekanik özelliklerine olan etkisi incelenmiştir. Dinamik-mekanik özelliklerinin incelenmesi amacıyla optimum koşullarda kürleştirilmiş disk şeklinde hazırlanan örneklerle döngülü sıkıştırma testleri yapılmış ve GECO elastomerlerinin enerji sönümlenme, gerilim gevşeme ve kalıcı deformasyon özelliklerinin değişimi araştırılmıştır. Sıcaklık Taramalı Gerilme Durulma (TSSR) cihazı ile 25-300 °C sıcaklık aralığında GECO elastomerlerinin sıcaklık taramalı durulma davranışları incelenmiştir. TSSR analizleri ile GECO elastomerlerinin uzun süreli mekanik performanslarının elastomerlerin yapısal parametrelerinden nasıl etkilendiği belirlenmiştir. Yapılan değerlendirmeler sonucunda ECH, EO ve AGE monomerlerinden özellikle EO monomerinin fiziksel özelliklere etkisinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. EO oranı en yüksek olan T3108 ile hazırlanan elastomerin enerji sönümlenme kapasitesi en yüksek iken, EO oranı en düşük olan T3100 ile hazırlanan elastomerin enerji sönümlenme kapasitesi en düşüktür. EO oranının yanı sıra poli dispersite oranı ve uzun zincir dallanmasının elastomerlerin mekanik özelliklerini etkileyen önemli faktörler olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmanın sonucunda GECO temelli elastomerlerin hazırlanması ve enerji sönümlenme özelliklerine yapısal mimarinin etkisinin aydınlatılması konusunda literatüre katkı sağlamıştır.

Anahtar Kelimeler: Poliepioklorohidrin, poli(epioklorohidrin-ko-etilen oksit-ko-allil glisidil eter), GECO, epioklorohidrin, dinamik mekanik özellikler, sönümlenme.

ABSTRACT

EFFECT OF STRUCTURAL PARAMETERS OF POLY(EPICHLOROHYDRIN-*CO*-(ETHYLENE OXIDE)-*CO*-(ALLYL GLYCIDYL ETHER)) (GECO) ON THE MECHANICAL AND DYNAMIC- MECHANICAL PROPERTIES OF EPICHLOROHYDRIN BASED ELASTOMERS

Yalçın YALAKİ

Doctor of Philosophy, Department of Polymer Science and Technology

Supervisor: Prof. Dr. Murat ŞEN

January 2025, 130 pages

Elastomers containing epichlorohydrin (ECH) not only possess the dynamic properties of natural rubber but also exhibit superior resistance to fuel, oil, and chemicals. These elastomers have high heat resistance and low-temperature flexibility due to the chloromethyl groups attached to oxygen-containing saturated main chains. In the polymer industry, in addition to homopolymers of epichlorohydrin, co- and terpolymers formed with ethylene oxide (EO) and allyl glycidyl ether (AGE) monomers are industrially produced. Thanks to advancements in production methods, the industrial use of the terpolymer poly(epichlorohydrin-*co*-ethylene oxide-*co*-allyl glycidyl ether), abbreviated as GECO, has been increasing. GECO elastomers can be prepared with different physical properties, such as vibration damping and mechanical strength, depending on the monomer ratios. In this thesis study, elastomer blends of GECO polymers with varying ECH, EO and AGE monomer ratios were prepared according to specific formulations, and the mechanical, thermo-mechanical, and damping properties of the obtained elastomers were examined. The aim of the study was to investigate the effects of GECO's structural parameters on mechanical and thermo-mechanical properties. In the study,

different types of GECO polymers, containing varying ECH, EO and AGE monomer ratios were used to prepare various elastomers with the curing agent 2,4,6-Trimer-capros-triazine (Trithiocyanuric acid) (TMT) and silica (Coupsil 6109) and phenolic resin as filler materials and other auxiliary chemicals. For this purpose commercially available GECO polymers with varying monomer ratios produced by the Zeon Company under the codes T3000LL, T3100, T3102, and T3108 were used. The curing properties of the prepared formulations were examined using a moving die rheometer (MDR) at temperatures of 170, 180, 190, and 200 °C. The MDR data obtained were used to determine the optimal curing conditions for GECO mixtures and to analyze curing kinetics. After determining the optimal curing conditions, the mechanical properties of the GECO mixtures were examined using a universal testing machine. The influence of the structural properties of GECO polymers on their mechanical properties was analyzed by evaluating stress-strain curves. To investigate the dynamic-mechanical properties of GECO elastomers, cyclic compression tests were performed on disk-shaped samples cured under optimal conditions and changes in the energy damping, stress relaxation, and permanent deformation characteristics were investigated. The temperature-scanning stress relaxation (TSSR) behavior of GECO elastomers was analyzed in the temperature range of 25-300 °C using a TSSR device. Through TSSR analyses, the effects of the structural parameters of GECO polymers on their long-term mechanical performance were determined. As a result of the evaluations, among the ECH, EO, and AGE monomers, the EO monomer was found to have the most significant impact on physical properties. The elastomer prepared with T3108, which had the highest EO content, exhibited the highest energy damping capacity, whereas the elastomer prepared with T3100, which had the lowest EO content, had the lowest energy damping capacity. Besides the EO content, it was determined that poly dispersity index and long chain branching were also important factors that influenced the mechanical properties of elastomers. The results of this study contribute to the literature on the preparation of GECO-based functional elastomers and on the determination of energy dissipation properties that have not been previously presented in this field.

Keywords: Polyepichlorohydrin, poly(epichlorohydrin-*co*-ethylene oxide-*co*-allyl glycidyl ether), GECO, epichlorohydrin, dynamic mechanical properties, damping.

TEŞEKKÜR

Aldığım dersler ve tez çalışmam süresince desteğini ve güvenini her zaman hissettiğim, bizlere ders vermenin ve tez çalışmalarımıza destek olmanın ötesinde projelere ve bilimsel etkinliklere katılmamıza öncülük ederek mesleki gelişimimize önemli katkılar sağlayan çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Murat ŞEN'e kalpten teşekkür ederim.

Tez izleme komitemde yer alan ve tezime çok kıymetli önerileriyle katkı veren değerli hocalarım Prof. Dr. Hatice KAPLAN CAN ve Prof. Dr. Bağdagül KARAAĞAÇ'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım süresince cihazları nasıl kullanacağımdan, malzemeleri nerede bulacağıma kadar her konuda desteklerini esirgemeyen Öğr. Gör. Dr. Davut AKSÜT ve Arş. Gör. Dr. Zühra ÇINAR ESİN'e teşekkürü bir borç bilirim.

Doktora çalışmam boyunca desteklerini her zaman arkamda hissettiğim sevgili eşim Zahide YALAKİ ve oğullarım Ege ve Arda YALAKİ'ye teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	6
2.1. GECO Polimeri	6
2.1.1. GECO Polimerinin Sentezlenmesi	7
2.2. GECO Temelli Elastomerlerin Hazırlanması	8
2.2.1. Kürleştirici Sistem.....	9
2.2.2. Silika Dolgular	9
2.2.3. Fenolik Reçine.....	12
2.2.4. Mineral Yağlar	13
2.2.5. Yaşlanma Önleyiciler	14
2.3. Elastomerlerin Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler	15
2.3.1. Hareketli Kalıp Reometresi.....	15
2.3.2. Dinamik Mekanik Analizler.....	16
2.3.3. Mullins Etkisi	19
2.3.4. RPA Analizleri	19
2.3.5 Sıcaklık Taramalı Gerilme Durulması (TSSR) Analizleri	22
2.4. Eneji Sönümlenme (Damping).....	23
2.5. Temas Açısı.....	25
2.6. Hidrin Polimerleri ile Yapılmış Literatür Çalışmaları	25
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	30
3.1. Yöntem.....	30
3.2. Elastomerlerin Hazırlanması	30

3.3. Elastomerlerin Kürleşme Özellikleri	34
3.3.1 Kürleşme kinetiği.....	34
3.4. RPA Analizleri.....	35
3.4.1 LAOS ile uzun zincir dallanmasının belirlenmesi.....	35
3.4.2 LPC yaklaşımıyla çapraz bağ yoğunluğunun belirlenmesi.....	35
3.5. Sıcaklık Taramalı Gerilme Durulması Davranışları	36
3.6. Elastomerlerin Mekanik Özellikleri.....	37
3.6.1. Sıkıştırma Testi	37
3.6.2. Gerilim-Gerinim Testi	38
3.6.3. Dinamik Mekanik Analizler	39
3.7. Geri Sekme Testleri	40
3.8. ShoreA Sertlik Ölçümleri	41
3.9. Kalıcı Deformasyon Testi.....	42
3.10. Elastomerlerin yüzey özelliklerinin belirlenmesi	42
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	44
4.1. GECO Polimerlerinin Yapısal Özelliklerinin Pişmeye Etkisi	44
4.1.1. T3108 Temelli Hamurların Pişme Karakteristikleri	44
4.1.2. T3102 Temelli Hamurların Pişme Karakteristikleri	47
4.1.3. T3100 Temelli Hamurların Pişme karakteristikleri	48
4.1.4. T3000LL Temelli Hamurların kürleşme karakteristikleri	50
4.2. GECO Yapısal Özelliklerinin Pişme Karakteristiğine Etkisi	52
4.3. Fenolik Reçinenin Kürleşme Karakteristiğine Etkisi	55
4.4. Pişme Kinetiği Analizleri.....	57
4.5. RPA Analizleri.....	66
4.5.1. RPA ile Uzun Zincir Dallanmasının belirlenmesi	66
4.5.2 RPA ile Çapraz Bağ Yoğunluklarının Belirlenmesi	69
4.6. GECO Elastomerlerinin Sıcaklık Taramalı Gerilme-Durulma davranışları.....	72
4.7. GECO Kauçuklarının Mekanik Özellikleri	78
4.7.1. GECO Kauçuklarının Sıkıştırma Davranışları	78
4.7.2. GECO Kauçuklarının Gerilim-Gerinim Davranışları.....	85
4.8. GECO Kauçuklarının Doğal Frekanstaki Dinamik Mekanik Özellikleri.....	87
4.9. GECO Kauçuklarının Dinamik Mekanik Özellikleri	90
4.10. GECO Kauçuklarının Geri Sekme Davranışları	94

4.11. GECO Kauçuklarının ShoreA Sertlikleri	96
4.12. GECO Kauçuklarının Kalıcı Deformasyon Davranışları	96
4.13. GECO elastomerlerinin yüzey özellikleri	98
5. TOPLU SONUÇLAR	100
6. KAYNAKLAR.....	103
EK 1 - Tezden Türetilmiş Yayınlar	109
EK 2 - Tezden Türetilmiş Bildiriler	110
EK 3 - Tez Çalışması Orjinallik Raporu	111
ÖZGEÇMİŞ	112

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Kauçukların sınıflandırılması	2
Şekil 1.2. ECH monomerinden PECH oluşumu	2
Şekil 1.3. Farklı kauçukların sönümlenme ve yağ direnci karşılaştırması	3
Şekil 1.4. CO, ECO, GECO polimerlerinin kimyasal yapıları.....	4
Şekil 1.5. ECH, EO, AGE monomerlerinin moleküler yapıları	4
Şekil 2.1. Vandenberg katalizörünün geçiş hali için önerilen yapı.....	7
Şekil 2.2. Vandenberg katalizörü ile polimerizasyon mekanizması	8
Şekil 2.3. GECO polimerinin oluşum şeması	8
Şekil 2.4. Zisnet F-PT sisteminin kürleşme tepkimesi.....	9
Şekil 2.5. Silika ve karbon siyahı kullanımında sıcaklığa göre tanδ değişimi [24]	10
Şekil 2.6. TESPT'in silika yüzeyine bağlanma mekanizması [24,25]	11
Şekil 2.7. Silika-TESPT'in polimer zincirine bağlanması [24,25].....	12
Şekil 2.8. Para-terciyerbütülfenol (PTBP) fenolik reçinenin yapısı.....	13
Şekil 2.9. Antioksidan olarak kullanılan bileşikler	15
Şekil 2.10. Döngüsel gerilim – gerinim eğrileri, vektörel gösterim ve faz açısı [35]	17
Şekil 2.11. Viskoelastik malzemelerin tipik histerezis döngü eğrisi.....	18
Şekil 2.12. Elastomerlerin döngüsel gerilim – gerinim eğrisi.....	19
Şekil 2.13. Doğrusal ve dallanmış bir polimer için Lissajous eğrileri [49].....	21
Şekil 2.14. TSSR verilerinden elde edilen sıcaklık-normalize kuvvet eğrisi	22
Şekil 2.15. Tipik iletilebilirlik – frekans oranı grafiği	24
Şekil 2.16. Su ile temas açılarının değerlendirilmesi.....	25
Şekil 2.17. ECO ve NR'nin sıcaklığa karşı tanΔ değerleri [65].....	27
Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan T3108, T3102, T3100, T3000LL GECO polimerleri.....	32
Şekil 3.2. Thermo-Haake Rheomix OS Lab Mixer cihazı	32
Şekil 3.3. Hazırlanan hamur karışımlarının genel görünüşleri	32
Şekil 3.4. Alpha Technologies MDR 2000-B Hareketli Kalıp Reometresi (MDR).....	34
Şekil 3.5. Kauçuk proses analizörü (Rubber Process Analyser, RPA) cihazı	36
Şekil 3.6. Sıcaklık Taramalı Gerilme Durulması (TSSR) cihazı	37
Şekil 3.7. Brabender Polystat200T hidrolik pres makinası.....	37
Şekil 3.8. Sıkıştırma ve germe testleri için hazırlanan disk ve plaka örnekleri ve kalıpları.....	38
Şekil 3.9. (a) Zwick Z010 evrensel test cihazı ve (b) ZC020 test parçaları kesme aleti	38
Şekil 3.10. Plaka örneklerinin kesilmesinde kullanılan ISO 37 Tip 2 standardı	39
Şekil 3.11. MTS firmasının Elastomer Test Sistemi.....	39
Şekil 3.12. Dinamik Mekanik Yorzley Osilografi (DMYO 5) cihazı	40
Şekil 3.13. Geri sekme (rebound) test cihazı, test diskleri ve disk kalıbı.....	41
Şekil 3.14. ShoreA sertlik ölçüm cihazı.....	41
Şekil 3.15. Kalıcı deformasyon testinde kullanılan metal kalıplar ve disk örnekleri.....	42
Şekil 3.16. Krüss DSA100 temas açısı ölçüm cihazı.....	43

Şekil 4.1. T3108 temelli elastomerlerin 170, 180, 190 ve 200 °C ‘deki MDR eğrileri.....	45
Şekil 4.2. T3102 kauçuklarının dört sıcaklıkta MDR pişme eğrileri.....	47
Şekil 4.3. T3100 kauçuklarının dört sıcaklıkta MDR pişme eğrileri.....	49
Şekil 4.4. T3000LL kauçuklarının dört sıcaklıkta MDR pişme eğrileri.....	51
Şekil 4.5. Dolgu olarak sadece silika içeren hamurların 190 °C deki MDR eğrileri.....	53
Şekil 4.6. Tüm GECO karışımlarının 190 °C’deki MDR eğrileri.....	55
Şekil 4.7. T3108-20S için 170, 180, 190, 200 °C sıcaklıklarda α – zaman eğrileri	57
Şekil 4.8. T3108-20S için 0,25 - 0,45 arası α değerlerini içeren $\ln \alpha$ – zaman eğrileri.....	58
Şekil 4.9. T3108-20S örneği için 1. derece kürleşme kinetiğine göre $\ln k - 1/T$ eğrisi	59
Şekil 4.10. T3108-20S için α – zaman doğrusal olmayan eğri uyumu modeli.....	60
Şekil 4.11. T3108-20S için n. derece kürleşme kinetiğine göre $\ln k - 1/T$ eğrisi	60
Şekil 4.12. GECO kauçuklarının 190 °C’de kürleşme hız sabitlerinin değişimi.....	62
Şekil 4.13. GECO kauçuklarının 190 °C’de kürleşme hızına fenolik reçinenin etkisi.....	63
Şekil 4.14. GECO kauçuklarının E_a değerlerinin değişimi	64
Şekil 4.15. GECO kauçuklarında fenolik reçinenin kürleşme E_a değerlerine etkisi.....	65
Şekil 4.16. GECO polimerlerinin I_3/I_1 – gerinim eğrileri.....	66
Şekil 4.17. GECO polimerlerinin Lissajous eğrileri	67
Şekil 4.18. GECO polimerlerinin LCBI değerleri.....	68
Şekil 4.19. Tüm örneklerin kürleşmemiş (U) ve kürleşmiş (C) G' – frekans eğrileri.....	69
Şekil 4.20. Tüm GECO kauçukların için depo modülü türev – frekans eğrileri	70
Şekil 4.21. Tüm GECO elastomerlerinin çapraz bağ yoğunluğundaki değişim.....	72
Şekil 4.22. GECO kauçuklarının izotermal gerilim ve normalize kuvvet eğrileri	72
Şekil 4.23. GECO kauçuklarının sıcaklık taramalı gerilim ve normalize kuvvet eğrileri	74
Şekil 4.24. Tüm GECO kauçuklarının gerilim – zaman eğrileri.....	75
Şekil 4.25. Tüm GECO kauçuklarının normalize kuvvet – zaman eğrileri.....	76
Şekil 4.26. Tüm GECO kauçuklarının gerilim – sıcaklık eğrileri.....	76
Şekil 4.27. Tüm GECO kauçuklarının normalize kuvvet – sıcaklık eğrileri.....	77
Şekil 4.28. T3108-20S, T3102-20S, T3100-20S, T3000LL-20S sıkıştırma eğrileri	79
Şekil 4.29. T3108-20S5P, T3102-20S5P, T3100-20S5P, T3000LL-20S5P sıkıştırma eğrileri	79
Şekil 4.30. T3108-20S10P, T3102-20S10P, T3100-20S10P, T3000LL-20S10P sıkıştırma eğrileri	80
Şekil 4.31. T3108-20S20P, T3102-20S20P, T3100-20S20P, T3000LL-20S20P sıkıştırma eğrileri	80
Şekil 4.32. GECO elastomerlerinin sıkıştırma döngülerindeki gerilim yumuşaması.....	81
Şekil 4.33. GECO elastomerlerinin 10 döngü absorblanan enerji eğrileri	83
Şekil 4.34. GECO elastomerlerinin 10 döngü bağlı histerezis ($\tan \delta$) eğrileri	84
Şekil 4.35. GECO kauçuklarının gerilim – gerinim eğrileri	86
Şekil 4.36. T3108-20 elastomerinin yer değiştirme ve yükleme – zaman eğrileri	87
Şekil 4.37. Silika içeren GECO kauçuklarının DMYO gerilim-gerinim eğrileri	88
Şekil 4.38. Silika + reçine içeren GECO kauçuklarının DMYO gerilim-gerinim eğrileri	88
Şekil 4.39. GECO kauçuklarının DMYO verilerinin değişimi	89
Şekil 4.40. GECO kauçuklarının dirençlik – frekans eğrileri.....	91

Şekil 4.41. GECO kauçuklarının $\tan\delta$ – frekans eğrileri.....	92
Şekil 4.42. GECO kauçuklarının iletilebilirlik – frekans eğrileri.....	93
Şekil 4.43. GECO elastomerlerinin temas açısı ölçümleri.....	98

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. CO, GCO, ECO ve GECO polimerlerinin bileşimleri [9].....	5
Çizelge 2.1. GECO polimerlerinin ticari adları ve fiziksel özellikleri [13].....	6
Çizelge 2.2. GECO polimerlerinin monomer bileşimleri ile M_w ve M_n değerleri [7,14,15].....	6
Çizelge 2.3. GECO terpolimerinin bazı özelliklerindeki değişimler.....	7
Çizelge 3.1. Dolgu maddesine göre GECO elastomerlerine verilen kodlar	30
Çizelge 3.2. Elastomerlerin hazırlanmasında kullanılan reçeteler	31
Çizelge 3.3. Reçete kimyasallarının moleküler yapıları.....	33
Çizelge 4.1. T3108 temelli hamurların MDR verileri	46
Çizelge 4.2. T3102 hamurlarının MDR verileri	48
Çizelge 4.3. T3100 hamurlarının MDR verileri	50
Çizelge 4.4. T3000LL hamurlarının MDR verileri	52
Çizelge 4.5. Dolgu olarak sadece silika içeren GECO hamurlarının 190 °C MDR verileri.....	54
Çizelge 4.6. Tüm GECO kauçuklarının 190 °C'deki MDR verileri	56
Çizelge 4.7. T3108-20S için $\ln \alpha$ – zaman eğrilerinin eğimleri (k değerleri).....	58
Çizelge 4.8. T3108-20Sil için n. derece kurlleşme kinetiğine göre hesaplanan k değerleri.....	59
Çizelge 4.9. GECO kauçuklarının 1. Derece ve n. derece kurlleşme hız sabitleri	61
Çizelge 4.10. GECO kauçuklarının 1. ve n. derece kurlleşme aktivasyon enerjileri.....	61
Çizelge 4.11. GECO polimerlerinin LCBI ve farklı depo modülü değerleri.....	68
Çizelge 4.12. GECO elastomerlerinin RPA ile hesaplanan çapraz bağ yoğunlukları	70
Çizelge 4.13. Tüm GECO kauçuklarının TSSR verileri	73
Çizelge 4.14. RPA ve TSSR yöntemleriyle hesaplanan XLD değerleri.....	78
Çizelge 4.15. Tüm GECO kauçuklarının sıkıştırma test verileri.....	81
Çizelge 4.16. GECO elastomerlerinin ilk ve son sıkıştırma döngülerindeki gerilim değeri	82
Çizelge 4.17. Tüm örnekler için hesaplanan absorblanan enerji değerleri.....	83
Çizelge 4.18. Tüm örnekler için hesaplanan $\tan \delta$ değerleri	85
Çizelge 4.19. Tüm örnekler için gerilim – gerinim test verileri.....	86
Çizelge 4.20. DMYO 5 doğal frekans, esneklik, kayıp faktörü ve histerezis verileri.....	89
Çizelge 4.21. GECO kauçuklarının doğal ve sönümleme frekansları.....	94
Çizelge 4.22. Tüm GECO kauçukları için geri sekme test sonuçları.....	95
Çizelge 4.23. Tüm GECO elastomerleri için ShoreA sertlik ölçüm sonuçları.....	96
Çizelge 4.24. Tüm GECO elastomerleri için kalıcı deformasyon ölçüm sonuçları	97
Çizelge 4.25. GECO elastomerlerinin su ile temas açısı.....	99

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

CRI	Pişme hız indeksi (dk^{-1})
E''	Kayıp modülü
E'	Depo modülü
E*	Kompleks modülü
G'	Kayma depo modülü
G''	Kayma kayıp modülü
Hz	Hertz
MH	Maksimum tork (dNm)
ML	Minimum tork (dNm)
Mn	Sayıca ortalama mol kütlesi (g/mol)
MU	Mooney viskozitesi birimi
Mw	Kütlece ortalama mol kütlesi (g/mol)
PDI	Polidispersite indeksi (M_w/M_n)
Phr	100g polimere eklenen kimyasalın gram miktarı
R	Evrensel gaz sabiti
Δ Tork	Maksimum ve minimum tork arasındaki fark (dNm)
T	Mutlak sıcaklık
T10	Başlangıçtaki kuvvetin %10 oranında azaldığı sıcaklık
T50	Başlangıçtaki kuvvetin %50 oranında azaldığı sıcaklık
T90	Başlangıçtaki kuvvetin %90 oranında azaldığı sıcaklık
t ₉₀	Pişme süresi (dakika)
T _g	Camsı geçiş sıcaklığı (°C)
ts ₂	Ön pişme süresi (dakika)
v	Çapraz bağ yoğunluğu

Kısaltmalar

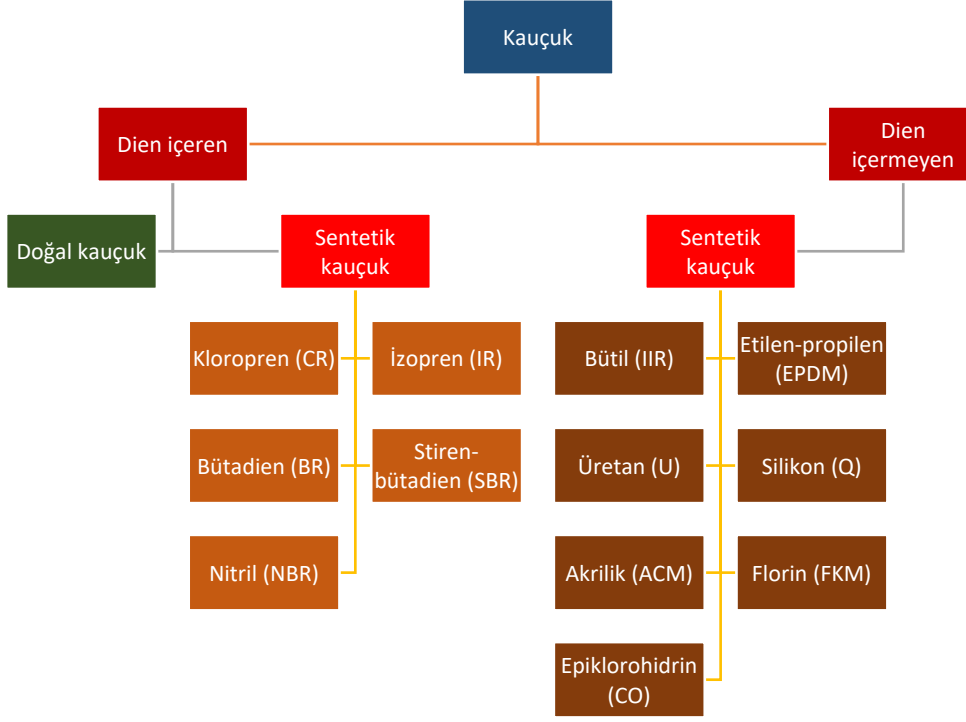
AGE	Allil glisidil eter
AROP	Anyonik halka açılma polimerizasyonu
ASTM	Amerikan Test ve Malzeme Kurumu
BR	Bütadien kauçuk

CO	Epiklorohidrin homopolimeri
CR	Kloropren kauçuk
DMA	Dinamik mekanik analiz
DPG	Difenil guanidin
ECH	Epiklorohidrin
ECO	Epiklorohidrin – etilen oksit kopolimeri
EO	Etilen oksit
EPDM	Etilen-propilen-dien kauçuk
ETU	Etilen tiyoüre
GCO	Epiklorohidrin – allil glisidil eter kopolimeri
GECO	Epiklorohidrin – etilen oksit – allil glisidil eter terpolimeri
HMTA	Hegzametilentetramin
LCB	Uzun zincir dallanması
LAOS	Büyük Genlikli Döngüsel Kayma
ISO	Uluslararası Standardizasyon Örgütü
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
MDR	Hareketli kalıp reometresi
NBO	Naftenik siyah yağ
NBR	Nitril Kauçuk
NR	Doğal kauçuk
PTBP	Para-tersiyerbütilfenol
PECH	Poliepiiklorohidrin
PIB	Poliizobütilen
RPA	Kauçuk proses analizörü
SBR	Stiren bütadien kauçuk
TDQ	Trimetil dihidrokinolinler
TESPT	Bis-(3-trietoksisililpropil) tetrasülfid
TMT	2,4,6-Trimerkapto-s-triazin
TSSR	Sıcaklık taramalı gerilme durulma
UTM	Evrensel test cihazı
XLD	Çapraz bağ yoğunluğu

1. GİRİŞ

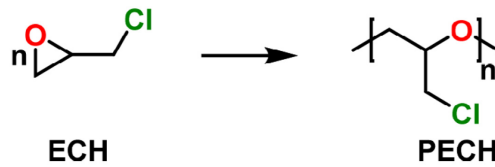
Elastomerler günümüzde yaşamın her alanında kullanılan önemli teknolojik ürünler arasında yer almaktadır. IUPAC, "elastomer" terimini "kauçuk benzeri elastikiyet gösteren polimer" olarak tanımlar [1]. Elastomer ve kauçuk kelimeleri birbiri yerine kullanılmaktadır ancak anlamları farklıdır. Elastomer kelimesi "elastik" sıfatından türemiştir ve düşük Young modulus ve yüksek uzama ve kopma dayanımına sahip viskoelastik (viskoz ve elastik özellikleri birlikte bulunduran) polimerler için kullanılan daha kapsayıcı bir terimdir. Kauçuklar ise doğal veya yapay olarak elde edilen özel elastomerlerdir. Kauçuklar genelde kürleşme işlemine tabi tutularak elastik özellikleri ve dayanımları geliştirilir [2,3]. Kauçuk malzemeler kürleşme sırasında uzun polimer zincirleri arasında oluşan çapraz bağlar nedeniyle termoset forma gelirler. Bunun etkisiyle kauçuklar üzerlerine belirli bir gerilme sınırına kadar uygulanan kuvvet kaldırıldığında deformasyona uğramadan eski formlarına dönebilen malzemelerdir. Kauçuk malzemelerin eski formlarına dönebilme özelliği kürleşme sonrası oluşmuş olan çapraz bağların yoğunluğu ve çapraz bağlanmada kullanılan kimyasal pişiricilerin karakteristiği ile alakalıdır.

İnsanlığın keşfettiği ve endüstriyel olarak kullandığı ilk kauçuk Hevea ağacından (Hevea brasiliensis) çıkarılan latex sıvısından elde edilen doğal kauçuktur [3]. On dokuzuncu yüzyılın ortalarından itibaren endüstriyel olarak kullanılmaya başlanan doğal kauçuğun yapısı yirminci yüzyılın ilk yarısında anlaşılabilmiştir. Polimer kavramının gelişmesiyle doğal kauçuğun yapısının cis-poliizopren olduğu Hermann Staudinger tarafından keşfedilmiştir. Sentetik olarak elde edilemeyen bu doğal polimerin birçok sentetik alternatifi zaman içinde üretilmiştir [4]. Bunlara örnek olarak stiren-bütadien (SBR), polibütadien (BR), bütül (IIR), nitril (NBR), etilen-propilen-bütadien monomer (EPDM), neopren (CR), silikon (Q), floroelastomer (FKM) ve epiklorohidrin (CO) kauçuklar sayılabilir. Endüstride kullanılan kauçuklar genel olarak ana zincirlerinde dien grupları içerenler ve içermeyenler olarak sınıflandırılmaktadır. Şekil 1.1'de bu sınıflandırma gösterilmektedir [5].



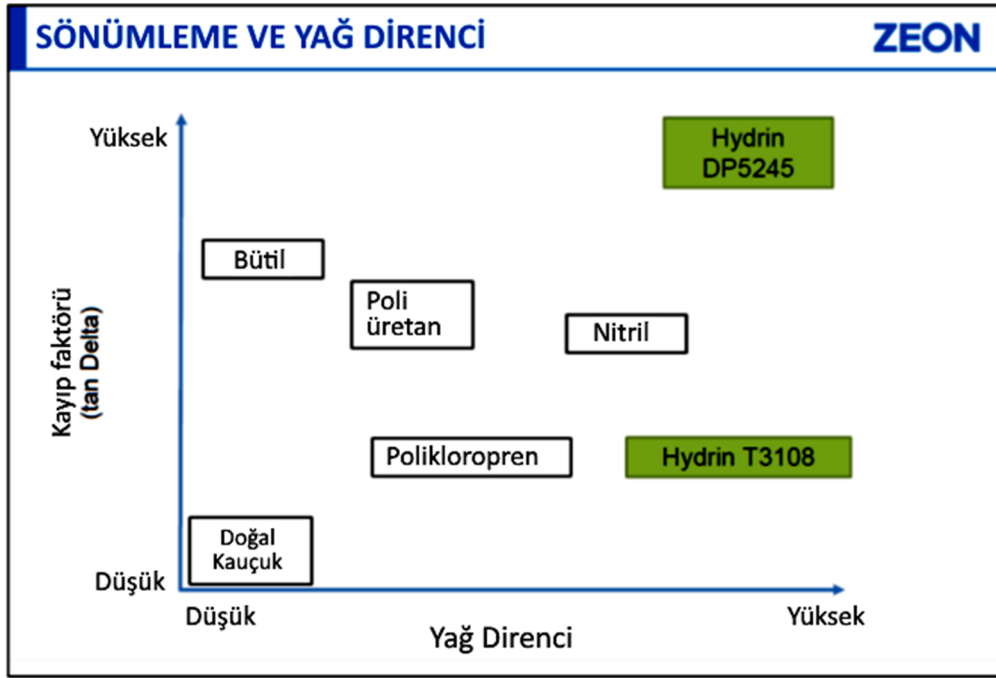
Şekil 1.1. Kauçukların sınıflandırılması

Bu tez çalışmasında Şekil 1.1’deki kauçuk türlerinden nispeten daha yeni olan ve 1950’li yıllarda geliştirilen epiklorohidrin (ECH) esaslı kauçuklar incelenmiştir. ECH içeren kauçuklar polieter olarak bilinen elastomer sınıfında yer almaktadır. Polieterler tamamen doymuş, oksijen içeren bir ana zincire sahiptir. Bu yapı ısı ve yağmıslı maddelere karşı polimerin direncini arttırmaktadır. ECH monomerinden poliepioklorohidrin (PECH) polimeri endüstriyel olarak çözelti polimerizasyonu işlemi ile sentezlenmektedir. Bu işlemde monomerler, katalizör ve başlatıcı reaktif olmayan bir çözücüye eklenir ve polimerizasyon bu ortamda gerçekleşir. Polimerleşme şeması şekil 1.2’de verilmiştir. Ana zincire bağlı klorometil grupları polimerin kürleşmesine imkân verir ve gaz geçirgenliğine ve yakıtlara karşı direnç sağlar [6-8].



Şekil 1.2. ECH monomerinden PECH oluşumu

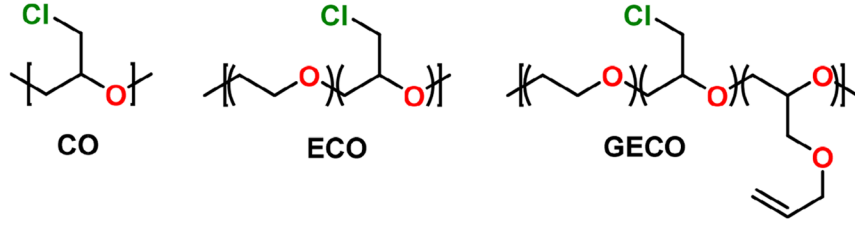
PECH kauçuk türleri ısı, yağ, yakıt ve ozon dayanımları, düşük sıcaklık esneklikleri ve elektriksel özellikleri nedeniyle otomotiv, havalandırma, klima, lazer yazıcı parçalarının üretiminde ve titreşim sönümlenme ürünleri yapımında kullanılmaktadır. Bu kauçuklar özellikle nitril ve kloropren kauçuklara alternatif teşkil etmektedir. Şekil 1.3'te çeşitli kauçuk türlerinin sönümlenme ve yağ dirençleri Zeon firması tarafında üretilen PECH esaslı kauçuk türleriyle kıyaslanmıştır. Şekilde görüldüğü gibi PECH temelli kauçuklar yüksek yağ direncine sahiptir. Bunun yanı sıra hem yüksek yağ direncine hemde yüksek sönümlenme özelliğine sahip türleri bulunmaktadır [9].



Şekil 1.3. Farklı kauçukların sönümlenme ve yağ direnci karşılaştırması

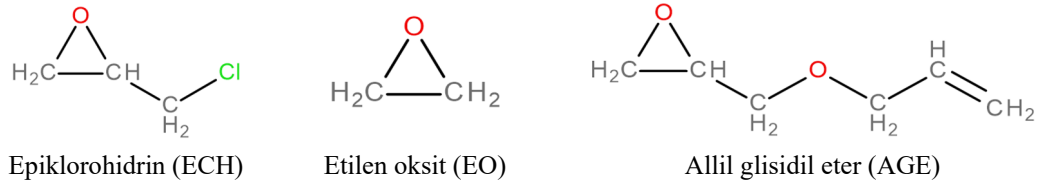
ECH içeren polimerler Hydrin® ticari ismi altında homopolimer, kopolimer ve terpolimerler yapıda sentezlenmektedir. Şekil 1.4'te en çok üretilen ECH içeren polimerlerin yapıları verilmiştir [9,10].

- Epiklorohidrin homopolimeri (CO)
- Epiklorohidrin – etilen oksit kopolimeri (ECO)
- Epiklorohidrin – allil glisidil eter kopolimeri (GCO)
- Epiklorohidrin – etilen oksit – allil glisidil eter terpolimeri (GECO)



Şekil 1.4. CO, ECO, GECO polimerlerinin kimyasal yapıları

Bu kauçuk türlerini oluşturan, epiklorohidrin (ECH), etilen oksit (EO) ve allil glisidil eter (AGE) monomerlerinin molekül yapıları Şekil 1.5’te verilmiş olup fiziksel ve kimyasal özellikleri aşağıda özetlenmiştir.



Şekil 1.5. ECH, EO, AGE monomerlerinin moleküler yapıları

- Epiklorohidrin (ECH) (C_3H_5ClO), uçucu, yanıcı, renksiz, şeffaf bir sıvıdır ve klorlanmış epoksi (halkalı eter) yapısındadır (MA= 92,52 g/mol). Güçlü asit, alkali hidroksit, alüminyum, alüminyum klorür, demir (III) klorür ve çinko varlığında ekzotermik polimerizasyona uğrar. Çoğunlukla epoksi reçine, gliserin ve elastomer üretiminde kullanılır [11].
- Etilen oksit (EO) (C_2H_4O), (epoksi etan), renksiz, kokusuz, yanıcı bir gazdır (MA= 44,05 g/mol). Etilen glikol (antifriz), polyester ve polimer üretiminde, ayrıca medikal ve yiyecek ürünlerinin sterilizasyonunda kullanılmaktadır. Asit; alüminyum, demir (III) ve kalay (IV) klorürleri; alkali hidroksit; amonyak; amin; metalik potasyum; alüminyum ve demir oksitleri varlığında patlama şeklinde polimerizasyona uğrar [12].
- Allil glisidil eter (AGE) ($C_6H_{10}O_2$), renksiz bir sıvıdır. Genelde diğer kimyasalların hazırlanmasında kullanılır (MA= 114,14 g/mol). Bifonksiyonel grup (çift bağ ve epoksi halkası) içerdiği için, bu gruplardan herhangi biriyle doğrusal polimerizasyon yapabilir. Diğer grup daha sonra çapraz bağ oluşumu gibi farklı tepkimeler için kullanılabilir [13].

Çizelge 1.1.'de Zeon grubu firmaları tarafından ticari olarak üretilen CO, ECO, GCO ve GECO polimerlerinin genel bileşimleri ve fiziksel özellikleri verilmiştir.

Çizelge 1.1. CO, GCO, ECO ve GECO polimerlerinin bileşimleri [9]

Polimer	ECH (% ağı.)	Cl (% ağı.)	EO (% ağı.)	AGE (% ağı.)	Özkütle (g/cm ³)	Mooney Viskozitesi (MU) 100 °C	Tg [°C]
CO	100	38	0	0	1,36	40-80	-22
GCO	92	35	0	7	1,24	60	-25
ECO	68	26	32	0	1,27	40-130	-40
GECO	65-76	24-29	12-31	3-11	1,27	50-100	-38

CO ve ECO polimerleri doymuş zincir yapısına sahipken AGE monomerini içeren GCO ve GECO polimerleri bu monomerden kaynaklı doymamış yan gruplar içermektedir. Bu polimerlerden GCO ve ECO kopolimerleri ve GECO terpolimerlerindeki monomer oranları değiştirilerek farklı özelliklerde kauçuklar üretilebilmektedir. Uygulamaya göre geçirgenlik direnci, elektrostatik dağılıma, düşük sıcaklık esnekliği gibi özellikler ön plana çıkarılabilmektedir. GECO polimerinin kullanım alanları arasında yakıt ve hava boruları ve hortumları, diyaframlar, elektrostatik dağılım gerektiren lazer yazıcı silindri, dinamik sönümlenme uygulamaları sayılabilir [14-18].

Bu tez çalışmasının amacı, PECH temelli polimerlerden GECO ile hazırlanan elastomerlerin kurlleşme kinetiği, mekanik, gevşeme, enerji dağılımı, stres-yumuşama ve sönümlenme özellikleri ve termo-mekanik davranışlara GECO'nun moleküler mimarisinin ve yapısal parametrelerinin etkisini belirlemektir. Bunun için belirli reçeteler ile GECO temelli elastomerler hazırlanmış ve kurlleşme, kinetik, mekanik ve dinamik mekanik testler uygulanmıştır. Tez çalışmasının araştırma soruları şu şekilde belirlenmiştir:

Farklı monomer oranlarına ve moleküler mimariye sahip GECO polimerleri ile hazırlanan kauçukların,

1. Kurlleşme karakteristikleri nasıl bir değişim göstermektedir?
2. Mekanik ve termo-mekanik özellikleri nasıl bir değişim göstermektedir?
3. Dinamik-mekanik ve sönümlenme özellikleri nasıl bir değişim göstermektedir?
4. Reçeteye eklenen fenolik reçinenin bu özellikler üzerindeki etkisi nedir?

Yürütülen tez çalışması sonucunda bu araştırma soruları için tüm cevaplar oluşturulmuştur.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. GECO Polimeri

Bu çalışmada poliepioklorohidrin (PECH) temelli polimerlerden GECO ile hazırlanan elastomerler incelenmiştir. Çalışmada kullanılan Zeon firmasının ürettiği farklı oranlarda ECH, EO ve AGE monomeri içeren GECO terpolimerlerinin ticari adları ve bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.1’de, monomer bileşimleri ve M_w (kütlece ortalama mol kütlesi) ve M_n (sayıca ortalama mol kütlesi) değerleri ise Çizelge 2.2’de verilmiştir [6,13,14]. Mol kütleleri polimer araştırma laboratuvarlarımızda daha önce yapılan çalışmalar sonucunda elde edilmiş değerlerdir.

Çizelge 2.1. GECO polimerlerinin ticari adları ve fiziksel özellikleri [13]

Ürün ismi ve kodu	Özkütle (g/cm ³)	Mooney Viskozitesi ML 1+4, 100 °C (MU)	Tg (°C)
Hydrin® T3108	1,23	40 – 54	-51
Hydrin® T3102	1,31	80 – 100	-38
Hydrin® T3100	1,31	63 – 77	-36
Hydrin® T3000LL	1,28	50 – 64	-43

Çizelge 2.2. GECO polimerlerinin monomer bileşimleri ile M_w ve M_n değerleri [7,14,15]

Ürün kodu	Cl (% ağı.)	ECH (% ağı.)	EO (% ağı.)	AGE (% ağı.)	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	M_w/M_n
T3108	19,1	49,7	43,1	7,2	652.835	610.890	1,07
T3102	29,1	75,8	20,5	3,7	2.154.850	1.340.130	1,39
T3100	28,5	74,2	14,8	11	2.043.920	1.469.890	1,39
T3000LL	24,7	64,3	30,7	5,0	763.050	494.050	1,55

GECO polimerleri kükürt veya peroksitlerle kürleşebilmektedir. T3108 kodlu polimer en yüksek EO oranına sahiptir ve statik dağılım özelliği yüksektir. T3108 polimerinin Mooney viskozitesinin diğerlerinden düşük olması, M_w ve M_n değerlerinin daha düşük olması ile paralellik göstermektedir. Poli dispersite indeksi (PDI) yani M_w/M_n oranı 1’e en yakın olan T3108 aynı zamanda Tg’si en düşük olduğu için düşük sıcaklık esnekliği en yüksektir. T3102 ve T3100 kodlu polimerler daha yüksek ECH ve AGE içerdikleri için daha yüksek geçirgenlik ve ozon direncine sahiptir. Bu polimerlerin mol kütleleri ve buna paralel olarak Mooney viskoziteleri yüksektir. T3000LL kodlu polimer diğer polimerlerle kolaylıkla karışabilmektedir ve yine mol kütlesi T3102 ve T3100’a göre

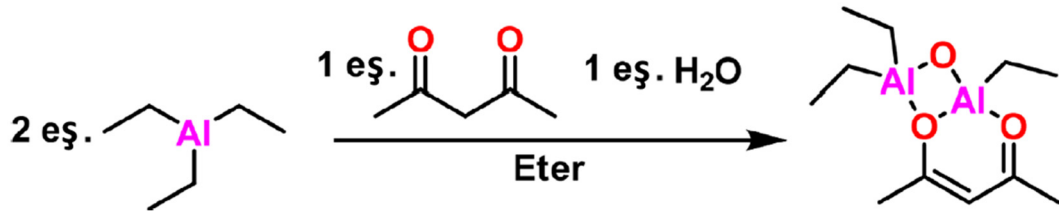
düşük olduğu için Mooney viskozitesi daha düşüktür [7]. Çizelge 2.3'te bu polimerlerin monomer bileşimleri ve mol kütlelerinin değişimi verilmiştir.

Çizelge 2.3. GECO terpolimerinin bazı özelliklerindeki değişimler

Özellik	Polimerlerdeki özellik değişim sıralaması
AGE içeriği	T3100 > T3108 > T3000LL > T3102
ECH içeriği	T3102 ≥ T3100 > T3000LL > T3108
EO içeriği	T3108 > T3000LL > T3102 > T3100
M_w / M_n	T3000LL > T3100 ≥ T3102 > T3108
M_w	T3102 > T3100 > T3000LL > T3108
Mooney viskozitesi (100°C)	T3102 > T3100 > T3000LL > T3108

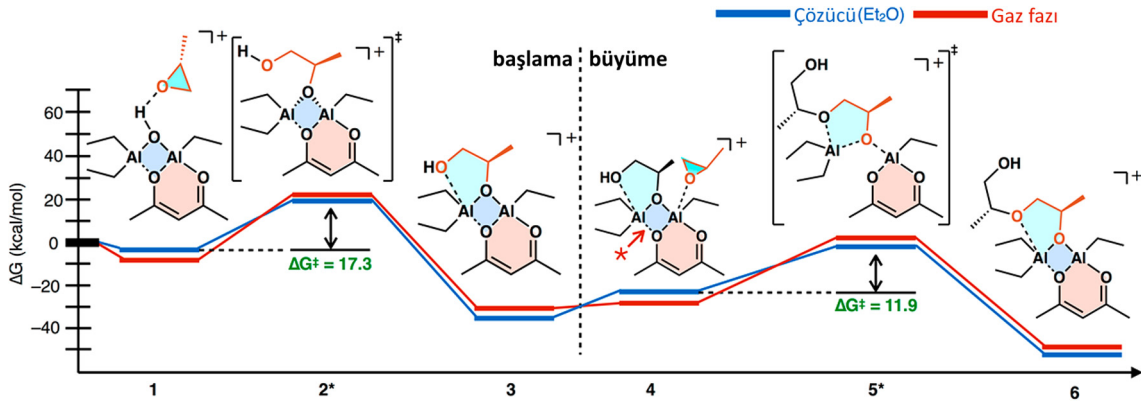
2.1.1. GECO Polimerinin Sentezlenmesi

ECH monomerinin kopolimerizasyonu yapısındaki klorometil grubununun reaktifliği nedeniyle nispeten zordur. Yaygın olarak kullanılan anyonik zincir açılma polimerizasyon (AROP) tepkimeleri, polimerizasyon sırasında oluşan zincir transfer tepkimeleri nedeniyle epoksi grubu içeren ECH ile çok uyumlu değildir. Epoksi grubu içeren monomerlerde AROP yöntemiyle genelde düşük molekül ağırlıklı ve amorf polimerler elde edilebilmektedir. Ancak 1950'li yıllarda Vandenberg tarafından geliştirilen yöntemler ECH'nin büyük kütleli elastomerik polimerlerinin sentezlenmesini mümkün kılmıştır. Vandenberg, $AlR_3 \cdot H_2O$ ve asetilaseton ile hazırladığı ve kendi ismiyle anılan katalizör ile çok yüksek moleküler ağırlığa sahip, baş-kuyruk yapısında ve çoğunlukla ataktik polimerler elde etmiştir [6,19]. Vandenberg katalizörü ile polimerizasyon mekanizmasının detayları tam bilinmemekle beraber, Vandenberg iki metalli koordinasyon yapıya sahip bir geçiş durumu önermiştir (Şekil 2.1.) [6,19,20].



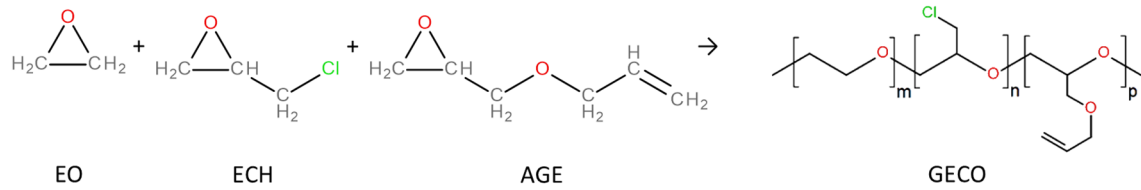
Şekil 2.1. Vandenberg katalizörünün geçiş hali için önerilen yapı

Şekil 2.2.'de Vandenberg katalizörü ile polimerizasyon için önerilen bir mekanizma gösterilmiştir. Bu mekanizmada altılı halkadan oluşan katyonik bir geçiş durumu tasavvur edilmiştir [20]. Mekanizmada başlamanın eser miktarda μ -hidroksit (koordinasyon yapı içerisindeki hidroksit) türleri ile gerçekleştiği düşünülmektedir.



Şekil 2.2. Vandenberg katalizörü ile polimerizasyon mekanizması

Günümüzde ECH kopolimerlerinin sentezinde M_n , PDI ve zincir uç gruplarının kontrol edilmesine imkân veren birçok yöntem geliştirilmiştir. Ancak Vandenberg katalizörü en yüksek molekül ağırlığına ulaşılan yöntem olmaya devam etmektedir. Bu yöntem ile ECH'nin EO ve AGE ile ko ve terpolimerleri endüstriyel olarak üretilmektedir [6]. Bu üç monomerin polimerleşmesi ile sentezlenen GECO polimerinin oluşum şeması Şekil 2.3.'te verilmiştir.



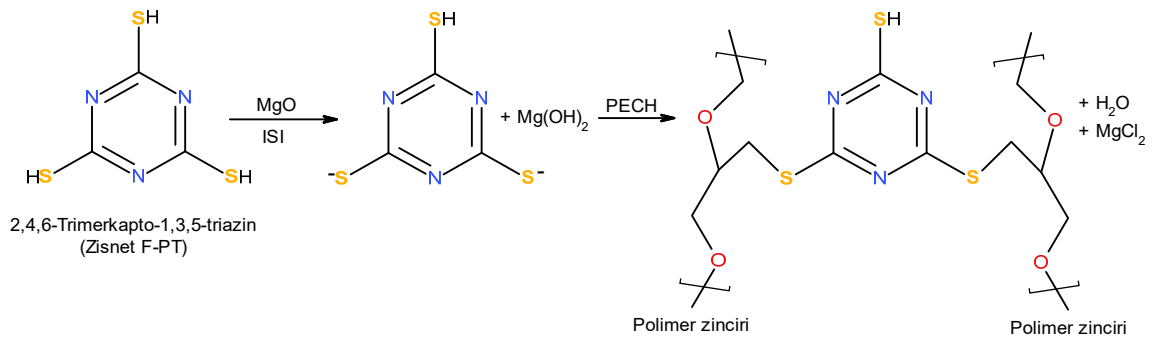
Şekil 2.3. GECO polimerinin oluşum şeması

2.2. GECO Temelli Elastomerlerin Hazırlanması

Bu bölümde GECO temelli elastomerlerin hazırlanmasında kullanılan kürleştirici sistem, dolgu malzemeleri, mineral yağ ve yaşlanma önleyici maddeler hakkında genel bilgiler verilmiştir.

2.2.1. Kürleştirici Sistem

ECH içeren polimerler arasında CO ve ECO polimerleri doymuş zincir yapılarından dolayı standart kükürt ve peroksitlerle kürleşemezken, tüm ECH polimerleri içerdikleri klorometil grubu üzerinden kürleşebilmektedir. GCO ve GECO yapılarında bulunan allilglisidil-eter monomerinin doymamış yan grup içeriği sayesinde ayrıca standart kükürt ve peroksitlerle kürleşebilmektedir [14,16-18,21]. CO ve ECO polimerleri için 1960'lı yıllarda etilen tiyöüre (ETU) ve kurşun oksitten oluşan bir kürleştirici sistem kullanılmıştır. Ancak değişen yasal düzenlemeler ve bu sistemin kaserojen yapısından dolayı kullanımı sona ermiştir. Kurşun içermeyen ve daha güvenli yapıların zamanla geliştirilmesi sonucunda günümüzde alternatif kürleştirme sistemleri kullanılmaktadır. Bunlar arasında triazin (Zisnet F-PT), tiadiazol (Echo MPS) ve bis-phenol (Dynamar 5157/5166) sistemleri sayılabilir. GECO polimerlerinin kürleşmesinde bu sistemlerden Zisnet F-PT sisteminin kauçuğun işlenmesi ve yaşlanması açısından en optimal özelliklere sahip olduğu literatürde bildirilmiştir [14]. Zisnet F-TP sisteminde magnezyum oksit (MgO) başlatıcı, difenilguanidin (DPG) hızlandırıcı olarak kullanılmaktadır. MgO'in etkinliğini arttırmak için stearik asit diğer bir kürleşme aktifleştirici olarak sisteme eklenmektedir. Bu sistemde kürleşme ECH monomerinin kloro metil grubu üzerinden gerçekleşmektedir. Kumar ve ark. kürleşme için Şekil 2.4'teki tepkimeyi önermişlerdir [18].



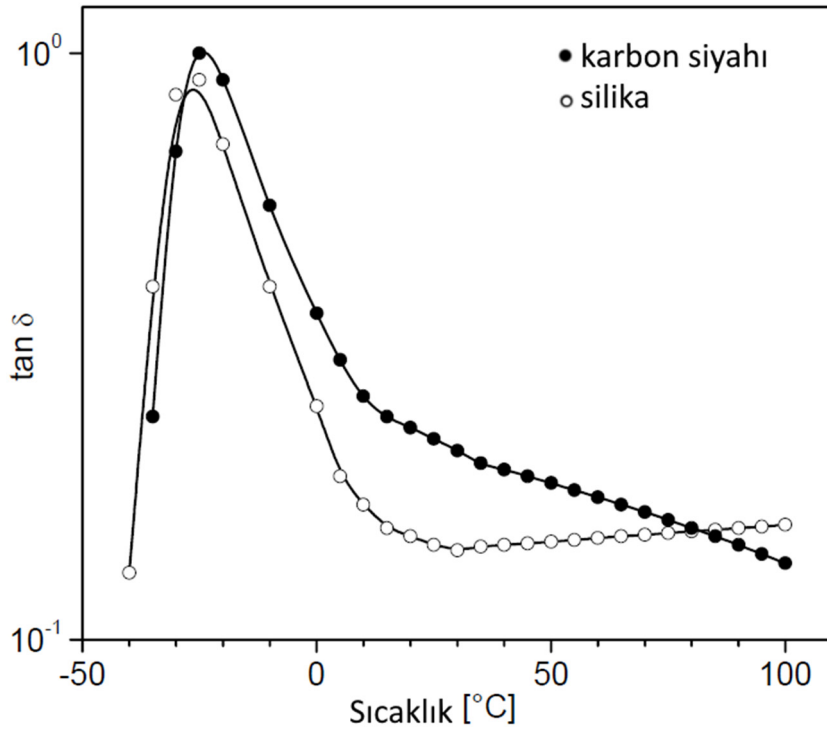
Şekil 2.4. Zisnet F-PT sisteminin kürleşme tepkimesi

2.2.2. Silika Dolgular

Elastomerlerde kullanılan dolgular karbon veya inorganik yapıdaki küçük sert taneciklerden oluşan maddelerdir. Genel amaçlı elastomerlerde kullanılan başlıca dolgu maddeleri karbon siyahı, silikalar, killer ve doğal karbonatlardır. Kauçuk endüstrisinin

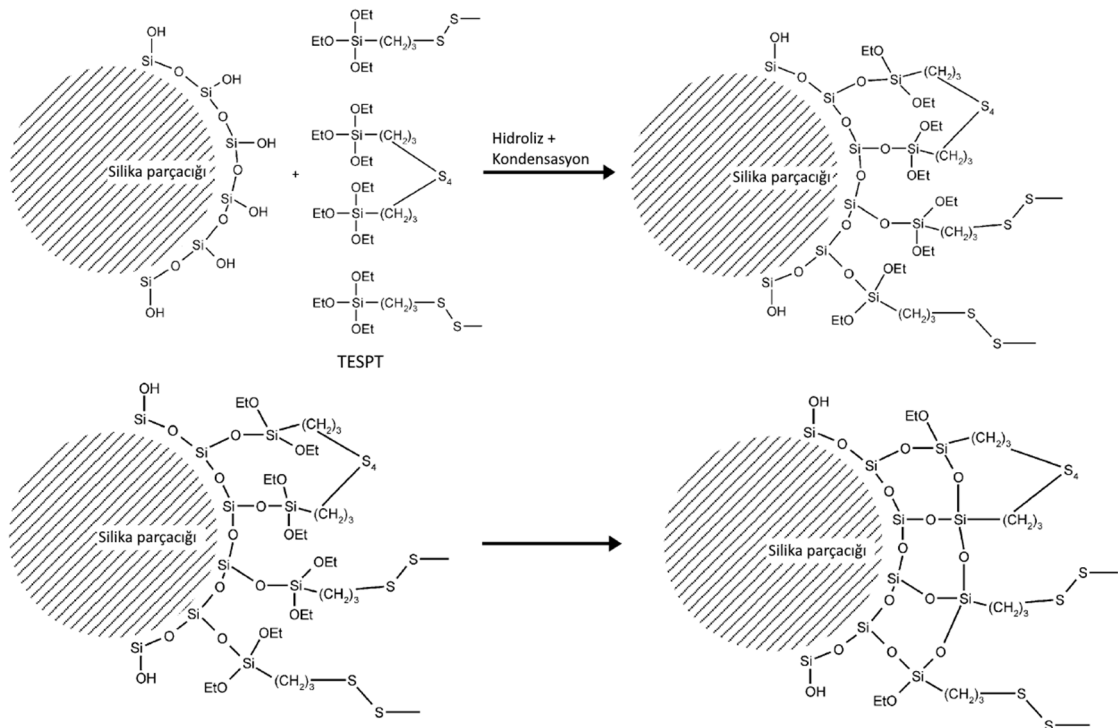
ilk döneminden beri kullanılan dolgu malzemeleri polimer sistemlerine eklendiklerinde dinamik özelliklerde önemli değişimlere yol açarlar. Dolgu malzemeleri elastomerlerin aşınma direncini, çekme ve yırtılma mukavemetlerini artırır. Parçacık boyutu ve parçacık-polimer etkileşimi elastomerin direncinin artmasında önemli faktörlerdir ve güçlü etkileşimlerde genelde parçacık boyutu küçüldükçe direnç artar. Güçlendirici etkisi yüksek dolgu malzemelerinin parçacık boyutu 100 nm'nin altındadır. Dolgu malzemelerinde parçacık boyutunun yanı sıra şekli, yapısı, dağılımı ve polimerle olan etkileşimi önemli özelliklerdir [22-24].

Bu çalışmada temel dolgu malzemesi olarak silika kullanılmıştır. Kauçuk endüstrisinde karbon siyahına alternatif olarak silika kullanımı giderek artmaktadır. Özellikle otomotiv lastiği endüstrisinde silikaların kullanımı yüksek sıcaklıklarda $\tan \delta$ değerini azaltarak yuvarlanma direncini (rolling resistance) düşürmekte ve yakıt tüketimini azaltmakta, ancak düşük sıcaklıklarda buzlu ve ıslak zeminde karbon siyahına göre benzer $\tan \delta$ ve tutunma sağlamaktadır. Şekil 2.5.'te silika ve karbon siyahının sıcaklığa karşı $\tan \delta$ değişimi karşılaştırılmıştır [24].

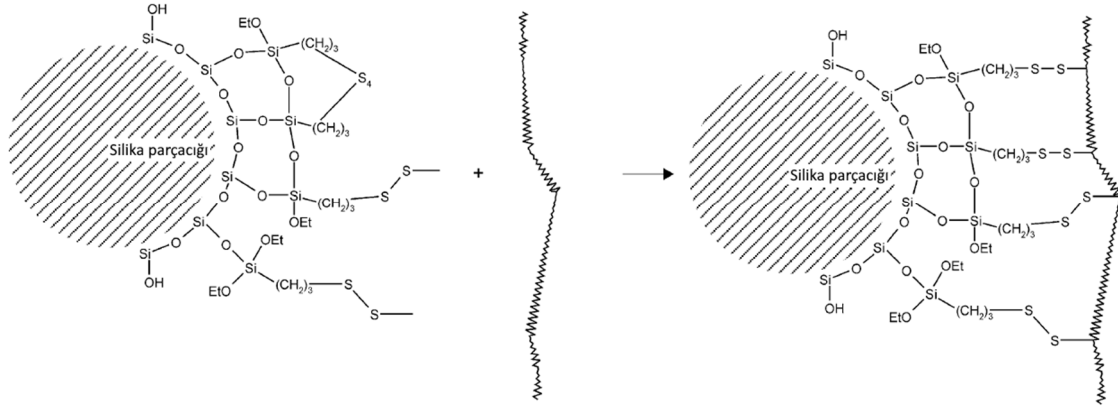


Şekil 2.5. Silika ve karbon siyahı kullanımında sıcaklığa göre $\tan \delta$ değişimi [24]

Sağladıkları avantajların yanı sıra silikalar silanol denilen hidroksit gruplarıyla kaplı polar ve asidik bir yüzeye sahiptir ve dolgu malzemesi olarak eklendikleri apolar yapıdaki polimerler içerisinde dağılımları sorun teşkil edebilmektedir. Polar yapıdaki yüzeyleri arasında oluşan hidrojen bağları nedeniyle temel silika tanecikleri bir araya gelerek agrega ve bunların birleşmesiyle aglomera denilen yapıları meydana getirirler. Bu yapıların oluşumu silikalarda dolgu-dolgu etkileşimlerinin dolgu-polimer etkileşimlerinden daha güçlü olmasına sebep olur. Ayrıca asidik özellikteki yüzey kürleşme sırasında kükürtle tepkimeye girerek çapraz bağ oluşumunu olumsuz etkilemektedir. Bu nedenle silikalar genelde polarlık farkını giderecek şekilde silan bağlayıcı ajan denilen maddelerle modifiye edilerek kauçuk yapımında kullanılmaktadır. Bu amaçla Si69 olarak bilinen bis-(trioksisililpropil) tetrasülfid (TESPT) sıklıkla kullanılan bir silan bağlayıcı ajandır. Bu ajan kürleşme sırasında silika ve polimer arasında kimyasal bağlar oluşmasını sağlar ve silika kullanımında ortaya çıkan problemlerin giderilmesine imkân verir [25]. Şekil 2.6.'da TESPT'in silika yüzeyine bağlanma mekanizması, Şekil 2.7'de ise silika-TESPT'in polimer zincirine bağlanması gösterilmiştir [22-26].



Şekil 2.6. TESPT'in silika yüzeyine bağlanma mekanizması [24,25]



Şekil 2.7. Silika-TESPT'in polimer zincirine bağlanması [24,25]

Bu çalışmada Evonik firması tarafından ticari olarak Coupsil® 6109 markası ile üretilen, yüzeyi TESPT ile modifiye edilmiş silika dolgu malzemesi olarak kullanılmıştır.

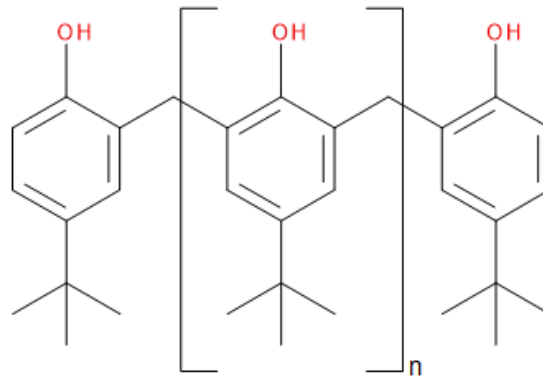
2.2.3. Fenolik Reçine

Bu çalışmada kullanılan diğer bir dolgu malzemesi fenolik reçinedir. Fenolik reçineler polimer endüstrisinin ilk ticari ürünleri arasında yer almaktadır ve günümüzde önemli bir ticari hacme sahiptir. Çoğunlukla ahşap malzemeler, yapıştırıcı, termal yalıtım malzemeleri ve kalıplama bileşikleri üretiminde kullanılmaktadırlar. Temelde fenollerin aldehitlerle olan tepkimesinden düşük molekül ağırlıklı polimerler olarak elde edilen fenolik reçineler novolak ve resol adı verilen iki türde üretilmektedir. Novolak reçineler hekzametilentetramin (HMTA) gibi maddelerle kürleşirken, resol reçineler termal olarak kendiliğinden kürleşebilmektedir. Kauçuk üretiminde fenolik reçineler plastikleştirme, yapışkan yüzey oluşturma, dolgu maddesi dağılımı sağlama ve işlenebilirliği geliştirme gibi amaçlarla 1990'lı yılların başından itibaren kullanılmaktadır. Fenolik reçinenin kauçuk üretimindeki kullanımı temelde üç başlık altında özetlenebilir [27, 28]:

1. Vulkanizasyon reçineleri: kauçukla özel olarak tepkimeye giren ve çapraz bağ oluşturmak için vulkanizasyon maddesi olarak kullanılan reçinelerdir.
2. Yapıştırıcı reçineler: üretim süreci boyunca kauçuk karışımlarına yapışkanlık özelliği kazandırarak işlemeyi kolaylaştıran ve kimyasal olarak değişmeden kalan reçinelerdir.
3. Takviye edici reçineler: kürleştirici maddeleriyle birlikte kullanıldığında yalnızca kendi kendine kürleşme geçiren ancak kauçukla tepkimeye girmeyen reçinelerdir.

Fenolik reçineler doğal ve birçok sentetik kauçukla kullanılabilir. Vulkanizasyon için resol türü, yapıştırıcı ve takviye edici özellikler için novolak türü reçineler kullanılmaktadır. Bunlar içinde kauçuk üretiminde kimyasal olarak değişmeden kalan ve kauçuğa yapışkan özellik kazandıran fenolik reçineler farklı kauçuk malzemelerin üretim sırasında birbirine tutunmasını sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Bu tür reçinelerin yapışkan özellik kazandırmasının yanı sıra kauçuk içerisindeki diğer malzemelerle uyumlu olması ve kauçuğun mekanik özelliklerini olumsuz etkilememesi gerekmektedir. Bu amaçla en çok kullanılan fenolik reçineler novolak özellikteki alkilfenol yapıya sahip sentetik reçinelerdir [27,28].

Alkilfenol yapıdaki novolak fenolik reçinelerin GECO temelli elastomerlerle uyumu ve bu elastomerlere eklenmesi durumunda mekanik özellikleri nasıl etkilediği konusunda literatürde sınırlı bilgiye ulaşılmıştır [29]. Bu nedenle bu reçinenin GECO elastomeri içerisindeki davranışının detaylı olarak incelenmesi ve bu konudaki bilginin genişletilmesi bu çalışmanın amaçları arasında yer almaktadır. Bu amaçla, SI Group tarafından SMD-31144 koduyla üretilen ve para-terciyerbütülfenol (PTBP) monomerinden oluşan (Şekil 2.8.) fenolik reçinenin GECO temelli elastomerlerin kürleşme, mekanik ve sönümleme özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir.



Şekil 2.8. Para-terciyerbütülfenol (PTBP) fenolik reçinenin yapısı

2.2.4. Mineral Yağlar

Ham petrolden elde edilen mineral yağlar kauçuk üretiminde, karıştırma, milden geçirme ve ekstrüzyon işlemlerini kolaylaştırmak, kauçuğun fiziksel özelliklerini modifiye etmek ve kauçuk üretim maliyetini azaltmak amacıyla kullanılmaktadır. Yağlar kauçuk karışımında kaydırıcı rol üstlenerek yüksek molekül ağırlığına sahip polimerlerin işlenmesini mümkün kılmaktadır. Kauçuk karışımında kullanılan yağların kürleşmeyi

etkilememesi tercih edilir. Yağlar parafinik ve naftenik olmak üzere iki çeşit olarak üretilmektedir. Parafinik yağların yapılarında yüksek oranda doymuş uzun zincirli parafin yapıda moleküller bulunur. Naftenik yağların yapısında ise yüksek oranda doymuş halkalı yapıda moleküller bulunur ve parafin oranı düşüktür. Kauçuk üretiminde kullanılan yağların polimerle uyumlu olması gerekir. Aksi takdirde yağın kauçuktan akması, yapışmanın engellenmesi, bileşenlerin dağılımında sorunlar ve fiziksel özelliklerin kötüleşmesi gibi durumlar ortaya çıkabilir. Yağın ve polimerin benzer moleküler birimlere sahip olması ve yağın viskozitesinin ve moleküler ağırlığının uygun seçilmesi iyi bir polimer uyumluluğu sağlamak için gereklidir [30]. Bu çalışmada GEKO polimeri ile uyumlu naftenik yağ kullanılmıştır.

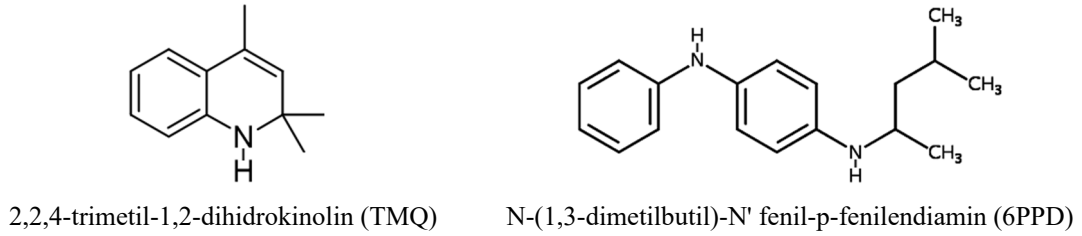
2.2.5. Yaşlanma Önleyiciler

Vulkanize edilmiş kauçuk ürünlerinin raf ömürlerini uzatmak için onları oksijen, ozon, ışık, ısı ve esneme yorgunluğundan korumak gerekir. Bu korumayı sağlamak için kauçukların yapısına antioksidan maddeler eklenir. Kauçukların özellikle atmosfere açık dış yüzeylerinin hem antioksidanlarla hem de antiozonantlarla etkili bir şekilde korunması gerekir. Antioksidanlar, vulkanize kauçuğun oksidasyonunu önlemek için oksijenle tepkimeye girmenin yanı sıra, oksidasyon sonucu oluşan ve vulkanize kauçuğu parçalayan serbest radikallerle de tepkimeye girerek kauçuğu korurlar.

Vulkanize kauçuğun antiozonant ile nasıl korunduğunu açıklamak için çeşitli mekanizmalar önerilmiştir. Bunlardan biri antiozonantın ozonla tepkimeye girmek için kauçukla rekabet ettiğini varsayan tuzaklayıcı kuramıdır (scavenger theory). Bu kurama göre antiozonant ozon ile polimere göre daha hızlı ve öncelikli olarak tepkimeye girer ve polimer yerine kendisi oksitlenerek polimeri korur. İkinci bir mekanizma ise ozonlanmış antiozonantın vulkanize kauçuğun yüzeyinde koruyucu bir film oluşturduğu fikrine dayanır [30].

Kauçuk karışımına parafin ve mikrokristal yapıdaki mumsu maddeler koruyucu olarak eklenir. Bu maddeler genelde kauçuk içerisinde düşük çözünürlüğe sahiptir ve kauçuğun yüzeyine göç ederek ozona karşı koruyucu bir film oluşturur. Bu film yapısı dinamik esneme sırasında çatlayarak kauçuğun ozona maruz kalmasına sebep olabilir. Bu nedenle mum yapıdaki koruyucular statik şartlarda kullanılır. Antiozonantlar kauçuk içinde daha iyi çözüldükleri için yüzeye göçleri çok daha yavaştır ve ilk aşamadaki koruyuculukları

düşüktür. Bir teoriye göre mumsu maddeler antiozonantların yüzeye göçünü hızlandırır ve bunların birlikte kullanımı kauçukları hem dinamik hem de statik şartlarda korur [32]. Ticari antioksidanlar üç kategoriye ayrılabilir: fenolik antioksidanlar, aromatik-amin antioksidanları ve hidroperoksit-bozucu antioksidanlar. Her antioksidan, polimerleri ve kauçuk bileşiklerini oksidasyondan korumak için belirli mekanizmalarla çalışır. Bir kauçuk türü için seçilecek antioksidanın kauçuk yapısına ve sistemine uygun olması gerekir. Aromatik-amin antioksidanlar genelde fenolik antioksidanlardan daha iyidir, ancak renk değişimine sebep oldukları için bazı alanlarda kullanımları sınırlıdır. En çok kullanılan aromatik-amin yapıdaki antioksidanlar polimerize dihidrokinolinler ve difenilaminlerdir. Bu çalışmada bu sınıftaki antioksidanlardan poli(2,2,4-trimetil-1,2-dihidrokinolin) (TMQ veya TDQ) ve difenilamin yapısında olan N-(1,3-dimetilbutil)-N' fenil-p-fenilendiamin (6PPD) kullanılmıştır (Şekil 2.9.) [32,33].



Şekil 2.9. Antioksidan olarak kullanılan bileşikler

2.3. Elastomerlerin Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler

Bu bölümde çalışma kapsamında hazırlanan GECO elastomerlerinin karakterizasyonu için kullanılan yöntemlerle ilgili teorik bilgiler verilmiştir.

2.3.1. Hareketli Kalıp Reometresi

Bu çalışma kapsamında hazırlanan GECO elastomerlerinin pişme özellikleri ve pişme koşulları hareketli kalıp reometresi (Moving Die Rheometer, MDR) cihazı ile incelenmiş ve elde edilmiştir. GECO elastomerlerinin pişme eğrileri ve Isayev-Deng yöntemi kullanılarak [31-33] kürleşme kinetiği incelenmiştir. Bu yöntemle göre ilk olarak kürleşme durumunu gösteren alfa (α) değerleri eşitlik 2.1 ile hesaplanmıştır [34].

$$\alpha = \frac{M_t - M_L}{M_H - M_L} \quad 2.1.$$

Burada M_t , t zamanındaki tork değeri, M_L minimum ve M_H maksimum tork değeridir. Isayev-Deng yöntemine göre, α ile kürleşme tepkime hız sabiti k arasındaki ilişki eşitlik 2.2'de verilmiştir [32].

$$\alpha = \frac{k(t-t_s)^n}{1+k(t-t_s)^n} \quad 2.2.$$

Burada t tepkime süresi, t_s ön pişme süresi ve n tepkime derecesidir. Tepkime hız sabiti k , eşitlik 2.3'te gösterildiği gibi Arrhenius denklemi ile de ifade edilebilir [32-34].

$$k = k_0 e^{\left(\frac{-E_0}{RT}\right)} \quad 2.3.$$

Burada k_0 ön-üssel sabit, E_0 aktivasyon enerjisi, R gaz sabiti ve T mutlak sıcaklıktır. Eşitlik 2.3, aşağıdaki gibi eşitlik 2.4'e yeniden düzenlenebilir.

$$\ln k = \ln k_0 - E_0/RT \quad 2.4.$$

Eşitlik 2.4 eğimin $-E_0/R$ 'ye eşit olduğu doğrusal bir eşitliktir. Bu çalışmada MDR ölçümlerinden elde edilen verilerle her GECO elastomeri için eşitlik 2.4'e göre $\ln k - 1/T$ grafikleri oluşturulmuş ve eğimden kürleşme aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

2.3.2. Dinamik Mekanik Analizler

Bu çalışmada hazırlanan GECO elastomerlerinin gerilim – gerinim, esneklik ve enerji sönümlenme gibi birçok özelliği dinamik mekanik analiz (DMA) çalışmaları ile incelenmiştir. DMA, polimerik malzemelerin viskoelastik davranışını incelemek için en faydalı ve en çok kullanılan tekniklerden biridir. Kauçukların viskoelastik davranışı çoğunlukla döngüsel dinamik mekanik test ile karakterize edilmektedir. Bu testte malzemeye küçük bir sinüzoidal gerilim (kuvvet) veya gerinim (deformasyon) uygulanır. Malzemenin verdiği yanıt aynı fazda (tamamen elastik malzeme) veya farklı fazda (viskoz malzeme) olabilir. Belli bir açısal frekansla (ω) uygulanan anlık gerinim (γ) eşitlik 2.5'teki gibi ifade edilebilir.

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin \omega t \quad 2.5.$$

Burada γ_0 gerinim eğrisinin tepe noktası, t zamandır. Buna karşılık viskoelastik bir malzemenin vereceği gerilim (σ) yanıtı gerinime göre faz farkı gösterir ve anlık gerilim eşitlik 2.6'daki gibi ifade edilir.

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin (\omega t + \delta) \quad 2.6.$$

Burada σ_0 gerilim eğrisinin tepe noktasıdır ve gerinim gerilimin δ faz açısı kadar gerisinde kalmaktadır. Gerinim ve gerilimin ωt 'ye bağlı vektör gösterimi Şekil 2.10.'da gösterilmiştir. Buna göre eşitlik 2.6, eşitlik 2.7 şeklinde yazılabilir.

$$\sigma(t) = (\sigma_0 \cos \delta) \sin \omega t + (\sigma_0 \sin \delta) \cos \omega t \quad 2.7.$$

Bu denklem, gerilimin iki bileşenden oluştuğunu göstermektedir. Biri gerinim ile aynı fazdadır ($\sigma_0 \cos \delta$); diğeri ise 90° faz dışındadır ($\sigma_0 \sin \delta$). Bu nedenle, gerilim ve gerinim arasındaki ilişki eşitlik 2.8'deki şekilde yazılarak yeniden tanımlanabilir.

$$\sigma(t) = \gamma_0 [E' \sin \omega t + E'' \cos \omega t] \quad 2.8.$$

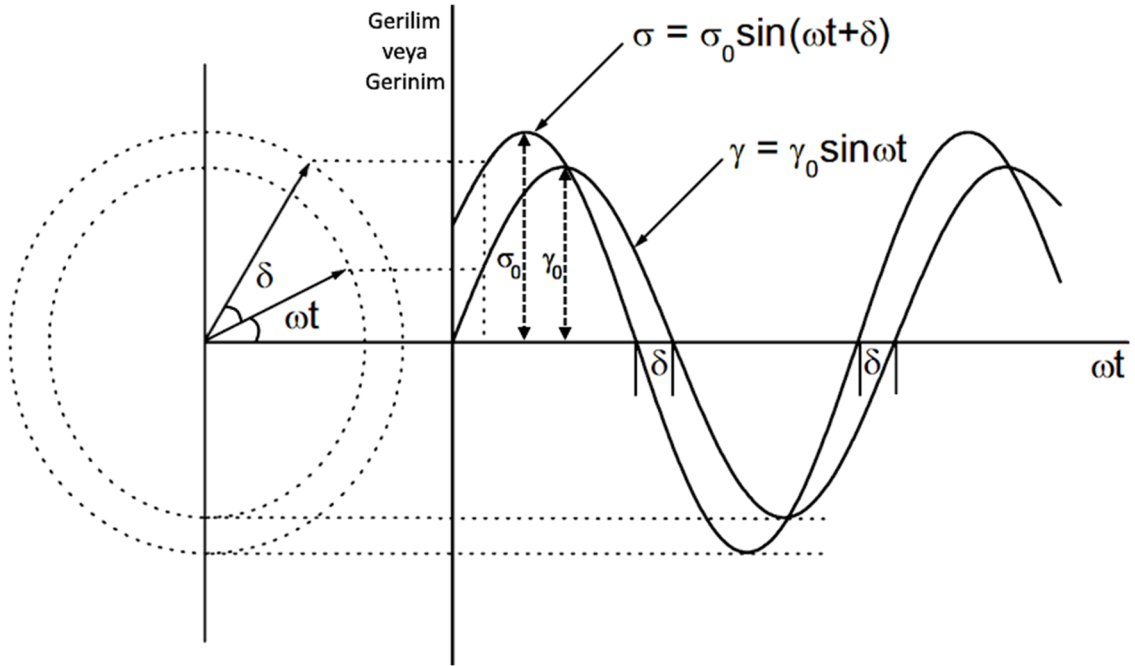
Burada,

$$E' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad 2.9.$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad 2.10.$$

Gerilimin E' bileşeni dögüsel gerinim ile aynı fazdadır ve depo modülü olarak adlandırılır. E'' ise dögüsel gerinim ile 90° faz farkına sahiptir ve kayıp modülü olarak adlandırılır. Faz açısının tanjantı $\tan \delta$ olarak adlandırılır ve eşitlik 2.11'deki gibi yazılır.

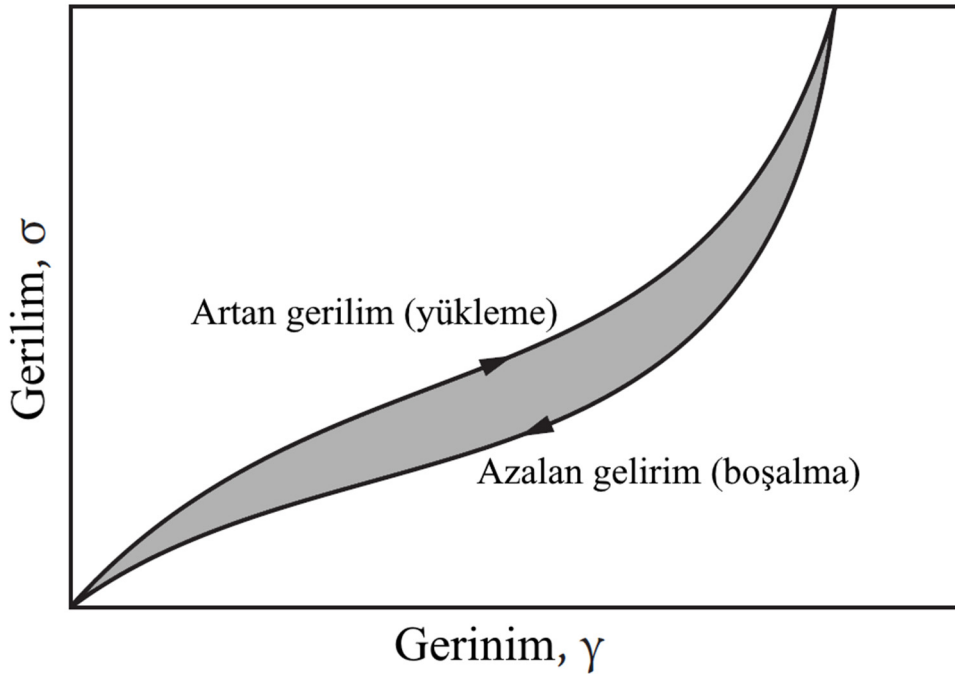
$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad 2.11.$$



Şekil 2.10. Dögüsel gerilim – gerinim eğrileri, vektörel gösterim ve faz açısı [35]

Polimerler sıcaklık veya frekansa bağı olarak farklı mekanik özellikler sergiler. $Tan\delta$ polimerlerin mekanik özelliklerini tanımlamak için önemli bir göstergedir ve matematiksel olarak bir sistemdeki enerji kaybının enerji depolanmasına oranını ifade eder. Yüksek $tan\delta$ malzemenin daha çok enerji kaybettiğini, yani daha viskoz davrandığını gösterir. Düşük $tan\delta$ ise malzemenin daha az enerji kaybettiğini, daha çok enerji depoladığını, yani elastik davranışın baskın olduğunu gösterir [35-40].

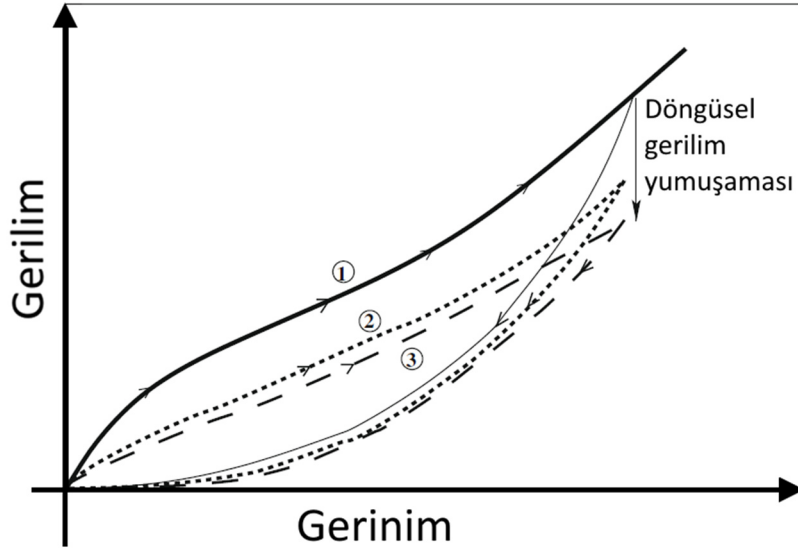
Kauçukların viskoelastik davranışı doğrusal değildir, bu nedenle özellikle yüksek değerlerde gerilim, gerinim ile doğru orantılı değildir. Bu durum çekme veya sıkıştırma testlerinde kayma testine göre daha belirgindir. Bunun sonucu olarak dinamik sertlik ve modülüslerin gerilmeye bağlı olması ve histerezis döngüsünün mükemmel bir elips olmaması gözlemlenir. Şekil 2.11.'de viskoelastik materyallerin tipik bir gerilim – gerinim eğrisi görülmektedir. Burada yukarı doğru olan eğri yükleme, aşağı doğru olan eğri boşalma veya dönüş eğrisidir. Birlikte histerezis döngüsünü oluşturan bu eğrilerde yükleme eğrisinin altında kalan alandan boşalma eğrisinin altında kalan alan çıkarılınca döngünün içinde kalan alan (taralı alan) elde edilir. Bu alan malzemenin histeresiz enerji kaybını gösterir ve sönümlenme özelliğinin bir göstergesidir. Histeresiz enerji kaybı DMA ile elde edilebilen diğer bir önemli parametredir [40].



Şekil 2.11. Viskoelastik malzemelerin tipik histerezis döngü eğrisi

2.3.3. Mullins Etkisi

Mullins etkisi dolgulu ve dolgunsuz kauçuklarda görülen bir mekanik yumuşama etkisidir, ancak bu tekrar eden büyük gerinimlerde oluşur ve kalıcı bir değişimdir. Mullins etkisi özellikle kauçuk gibi malzemelerde ilk birkaç büyük gerinimden sonra gözlenen kalıcı yumuşama olayıdır. Bu etki ilk kez 1948 yılında Mullins tarafından tanımlanmıştır [41]. Elastomer ilk kez büyük bir gerinime maruz kaldığında, çekme sonrası aynı gerinim düzeyine tekrar ulaşıldığında, gerilme (stres) önceki kadar yüksek olmaz. Yani ilk çekme sırasında malzeme daha fazla enerji emer, sonrasında aynı yükleme boşaltma çevriminde enerji kaybı (histerezis) olur. İlk büyük gerinim sonrası belirgin bir yumuşama olurken sonraki çevrimler arasındaki fark giderek azalır ve malzeme yeni bir “mekanik hafıza” durumuna geçer. Literatürde Mullins etkisinin olası sebepleri arasında kauçuk moleküler ağında kırılmalar, dolgu yapısındaki kırılmalar, birbirine takılmış molekül zincirlerinin çözülmesi, molekül kaymaları gibi fiziksel olaylar önerilmiştir. Ancak bunların hiçbiri Mullins etkisini tam olarak açıklayamamaktadır ve bu konudaki çalışmalar devam etmektedir [42]. Şekil 2.12’de bir elastomerin dögüsel gerilim – gerinim eğrisi gösterilmiştir. Mullins etkisi dögüsel gerilim yumuşaması şeklinde görülmektedir [43].



Şekil 2.12. Elastomerlerin dögüsel gerilim – gerinim eğrisi

2.3.4. RPA Analizleri

Kauçuk Proses Analizörü (Rubber Process Analyzer, RPA) pişmemiş kauçuk hamurlarının ve vulkanize olmuş elastomerlerinin reolojik (akış) özelliklerini, dinamik

mekanik özelliklerini ve vulkanizasyon davranışlarını ölçmek için kullanılan gelişmiş bir cihazdır. RPA ile GECO polimerlerinin uzun zincir dallanması (Long Chain Branching, LCB) ve hazırlanan kauçukların çapraz bağ yoğunluğu (Crosslink Density, XLD) özellikleri belirlenmiştir. LCB özelliklerini belirlemek için Büyük Genlikli Döngüsel Kayma (Large Amplitude Oscillatory Shear, LAOS) yöntemi, XLD özelliklerini belirlemek için ise Lee-Pawłowski-Coran (LPC) yaklaşımı kullanılmıştır. Bu yöntemler aşağıda açıklanmıştır.

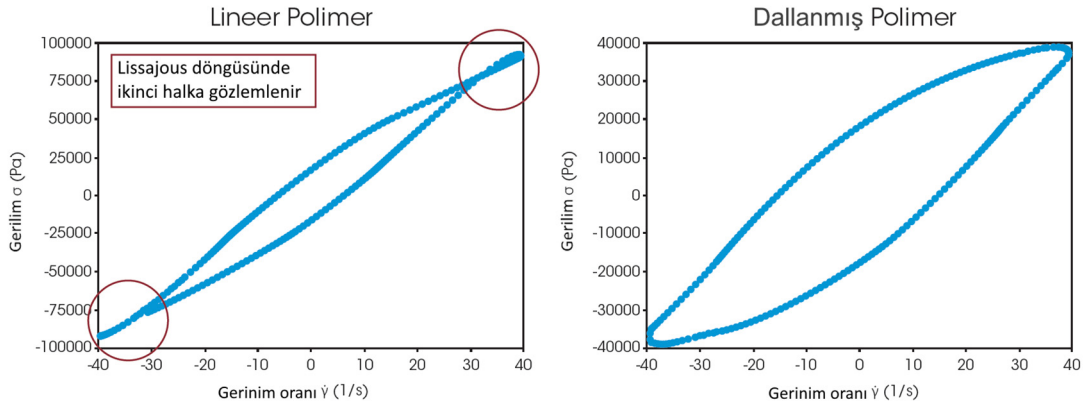
2.3.4.1 Uzun Zincir Dallanması

LAOS, polimerlerdeki LCB'yi değerlendirmek için hassas ve güvenilir bir yöntemdir. Bu yöntemde viskoelastik malzemelere yüksek gerilim genliği uygulanır ve bu doğrusal olmayan bir akışa neden olur. Doğrusal olmayan akış nedeniyle gerilim eğrisi sinüzoidal olmaktan çıkar, bunun yerine birden fazla sinüzoidal eğrinin birleşimi haline gelir. Fourier dönüşümü (FT) kullanılarak, zaman alanında elde edilen stres verileri frekans bağımlı bir spektruma dönüştürülebilir. FT, gözlenen stres eğrisini oluşturan temel harmonik eğrinin yanı sıra daha yüksek harmonik eğrilerinin belirlenmesine olanak tanır. Bu eğriler arasında, üçüncü harmoniğin (I_3) genliği temel eğrinin (I_1) genliğine bölündüğünde, üçüncü harmoniğin göreceli genliği (I_3/I_1) elde edilir. Bu, doğrusal olmayan davranışla ilgili önemli bir parametredir. Doğrusal alanda, I_3/I_1 önemsizdir çünkü strese bağlı şekil değişimi düşüktür. Ancak, doğrusal olmayan alanda, I_3/I_1 oranı, gerilim genliğiyle birlikte artan değeri nedeniyle önemli hale gelir. I_3/I_1 – gerilim grafiklerinde artan eğriler elde edilmesi belli oranda LCB'nin varlığını gösterirken, düz zincire sahip polimerler daha yassı eğriler verirler [44,45].

GECO polimerlerinin LCB özelliklerini karşılaştırmak için, RPA cihazı kullanılarak Şekil 2.13'tekine benzer gerilim – gerilim oranı eğrileri (Lissajous eğrileri) elde edilmiştir. Viskoelastik malzemelerde bu eğriler S şeklinde döngüler oluşturur. Doğrusal olmayan akışlarda, $-3 < G_1' / G_3' < 1$ ve $-2 < G_1' / G_5' < 3$ kriterleri karşılanır. Burada G_1' ana frekanstaki depolama modülüdür, G_3' ve G_5' ise daha yüksek harmonik sinyallerden gelen katkılardır [46-49]. Doğrusal polimerlerin Lissajous eğrileri çift halkalar gösterirken, LCB'li polimerler bu davranışı göstermez. GECO polimerlerindeki LCB oranını karşılaştırmak için, Uzun Zincir Dallanma İndeksi (LCBI) adı verilen bir parametre, eşitlik 2.12 kullanılarak hesaplanabilir.

$$LCB \text{ index} = \frac{G_1'}{G_5'} - \left[\frac{5}{4} + \frac{1}{4} \left(\frac{G_3'}{G_5'} \right)^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{G_3'}{G_5'} \right) \right] \quad 2.12.$$

Yüksek LCBI değerleri polimerde daha fazla dallanma olduğunu gösterirken, negatif LCBI değerleri çoğunlukla doğrusal molekülleri işaret eder [50,51].



Şekil 2.13. Doğrusal ve dallanmış bir polimer için Lissajous eğrileri [49]

2.3.4.2. Çapraz Bağ Yoğunluğu

Elastomerlerin çapraz bağ yoğunluğu (XLD), RPA cihazı ile Lee-Pawlowski-Coran (LPC) yaklaşımı kullanılarak belirlenebilir. Bu yöntemde, toplam çapraz bağ yoğunluğu (X_{top}), fiziksel (X_{fiz}) ve kimyasal (X_{kim}) çapraz bağ yoğunluklarının toplamı olarak hesaplanır. Bu değerleri hesaplamak için eşitlik 2.13, 2.14, 2.15 kullanılmıştır [52].

$$X_{fiz} = G_u' (20 \text{ Hz}) / g_n 2RT \quad 2.13.$$

$$X_{kim} = [G_c' (20 \text{ Hz}) - G_u' (20 \text{ Hz})] / g_e 2RT \quad 2.14.$$

$$X_{top} = X_{kim} + X_{fiz} \quad 2.15.$$

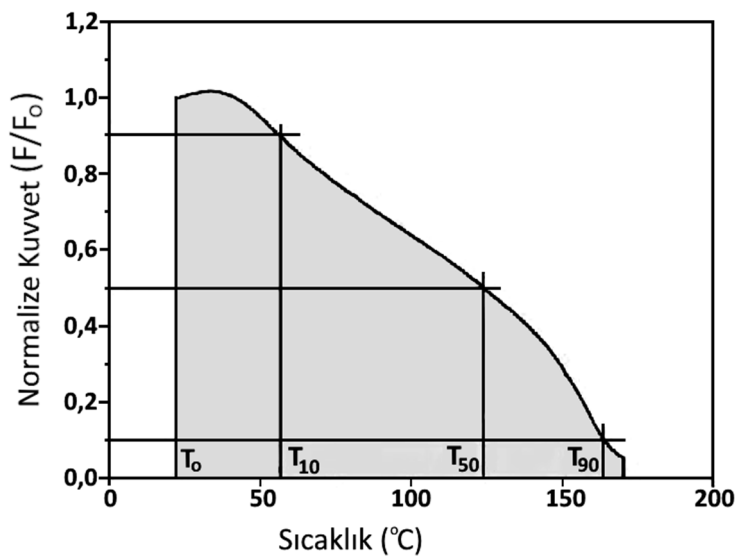
Burada, $G_u' (20 \text{ Hz})$ ve $G_c' (20 \text{ Hz})$, 20 Hz frekansında kürleşmemiş ve kürleşmiş elastomerlerin depolama modülü, T mutlak sıcaklık, R gaz sabitidir ve g_n ve g_e teoriye bağlı faktörlerdir ve değerleri bu çalışmanın kapsamında 1 olarak kabul edilmiştir (sınırlı bağlantı dalgalanmalarına sahip Affine bir ağ yapısı varsayılmıştır). Bu çalışma için frekans 20 Hz seçilmiştir çünkü bu orta seviye frekansta G' , kürleşmemiş kauçuk modülünün frekanstan bağımsız bölümüne (G_N^0) ve kürleşmiş kauçuğun denge modülüne (G_e) benzer değerlere sahiptir [52]. Bu çalışmada GECO elastomerlerinin XLD değerleri LPC yöntemiyle belirlenmiştir.

2.3.5 Sıcaklık Taramalı Gerilme Durulması (TSSR) Analizleri

Sıcaklık Taramalı Gerilme Durulması (Temperature Scanning Stress Relaxation – TSSR) testi, elastomerlerin termal ve mekanik özelliklerini değerlendirmek için geliştirilmiştir. Özellikle, malzemenin farklı sıcaklıklar altında gerilme gevşeme (stress relaxation) davranışını incelemeye kullanılır. Bu yöntem, kauçuğun çapraz bağ yoğunluğu, termal stabilitesi ve viskoelastik özellikleri hakkında bilgi sağlar. TSSR testi, bir kauçuk numunesinin gerilme altındayken sıcaklığın kontrollü bir şekilde artırılmasıyla gerilmenin nasıl gevşediğini ölçer. Bu test, malzemenin sıcaklık değişimlerine karşı mekanik özelliklerini nasıl koruduğunu anlamak için kullanılır. Testin izotermal kısmında bir kauçuk numunesi belli bir sıcaklıkta önceden tanımlanmış bir gerinime (uzamaya) kadar gerilir ve bu gerilmiş durumda tutulur. Daha sonra testin anizotermal kısmında sıcaklık, sabit bir hızla kademeli olarak artırılırken gerilme sürekli olarak izlenir. Sıcaklık arttıkça malzemedeki gerilmenin nasıl değiştiği kaydedilir, bu da malzemenin iç yapısının termal enerjiye nasıl tepki verdiğini yansıtır [53,54].

Anizotermal TSSR verileriyle elde edilen kuvvet-sıcaklık eğrisi kullanılarak gerilimin %10, %50 ve %90 azaldığı sıcaklıkları gösteren T10, T50 ve T90 değerleri ve TSSR endeksi (RI) hesaplanabilir. TSSR endeksi, malzemenin elastik davranışının bir ölçüsüdür ve Şekil 2.14’te verilen normalize edilmiş kuvvet – sıcaklık eğrisinin altındaki alana eşittir. Eşitlik 2.16 TSSR endeksinin hesaplanmasında kullanılır.

$$RI = \frac{\int_{T_0}^{T_{90}} F/F_0 dT}{T_{90} - T_0} \quad 2.16.$$



Şekil 2.14. TSSR verilerinden elde edilen sıcaklık-normalize kuvvet eğrisi

TSSR verileriyle elastomerlerin çapraz bağ yoğunluğu (ν), mekanik stres (σ) ve mutlak sıcaklık (T) arasındaki ilişkiden faydalanılarak eşitlik 2.17 ile hesaplanabilir.

$$\sigma = \nu RT \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad 2.17$$

Burada, R evrensel gaz sabiti, λ örnek uzunluğunun (l) başlangıç uzunluğuna (l_0) oranıdır. Stres ve sıcaklık arasındaki bu ilişki çapraz bağ yoğunluğunun hesaplanmasına imkân verir. Bu parametre, malzemedeki ağ yapısı ve çapraz bağ derecesi hakkında önemli bilgiler sağlar [53,54].

2.4. Eneji Sönümlenme (Damping)

Elastomerlerin sönümlenme özelliği birçok cihaz ve ekipmanın sağlıklı çalışması için hayati öneme sahiptir. Elektrik motorları, fanlar veya pompalar gibi motorlu ekipmanlar sağlam bir yapıya monte edildiklerinde, enerji ekipmandan yapıya titreşim şeklinde transfer edilebilir. Bu titreşim genellikle yapıdan duyulabilir gürültü olarak yayılır ve potansiyel olarak performansı düşürür veya ekipmana zarar verir. İzolasyon bağlantıları yapılar arasında dirençli bir bağ sağlayarak bir yapıdan diğerine enerji iletimini azaltırlar. Ancak, bir uygulama için uygun olmayan bir bağlantı seçmek sorunu daha da kötüleştirebilir. Yanlış bağlantı yüksek frekans titreşimlerini azaltabilir ancak rezonans koşulları daha düşük frekanslarda indüklenen titreşimi yükseltebilir. Bu durumda bağlantı geri teperek enerjinin bir kısmının yönünü değiştirir ve geri yansıtır. Bu enerji geri dönüşünün önlenmesi ürünün ömrünü uzatır ve performans sorunlarını önler. Sabit bir bağlantıya sönümlenme eklemek enerji geri dönüşünü büyük ölçüde engeller. Sönümlenme, enerjinin bir kısmını düşük seviyeli ısıya dönüştürerek rezonans titreşiminin genliğini azaltır. Sönümlenme ayrıca bir çarpma sırasındaki şok enerjisini dağıtır ve bu şoku absorbe etmek için gereken sapma (yansıtma) miktarını azaltır [55].

Bir sistemin titreşim sönümlenme özelliklerini incelemek için frekansa veya frekans oranına karşı karşı iletilebilirlik (Transmissibility, T) değerleri grafiğe geçirilir. İletilebilirlik sistemin içine giden enerji ile sistemden çıkan enerjinin oranı ile belirlenir. Bu ivme, kuvvet veya titreşim genliği ile ifade edilebilir. İletilebilirlik eşitlik 2.18 ile hesaplanır.

$$T = \left| \frac{A_{\text{çıkış}}}{A_{\text{giriş}}} \right| = \sqrt{\frac{1 + (2\zeta f_d/f_n)^2}{[1 - (f_d/f_n)^2]^2 + [2\zeta f_d/f_n]^2}} \quad 2.18$$

Burada,

T= İletilebilirlik

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

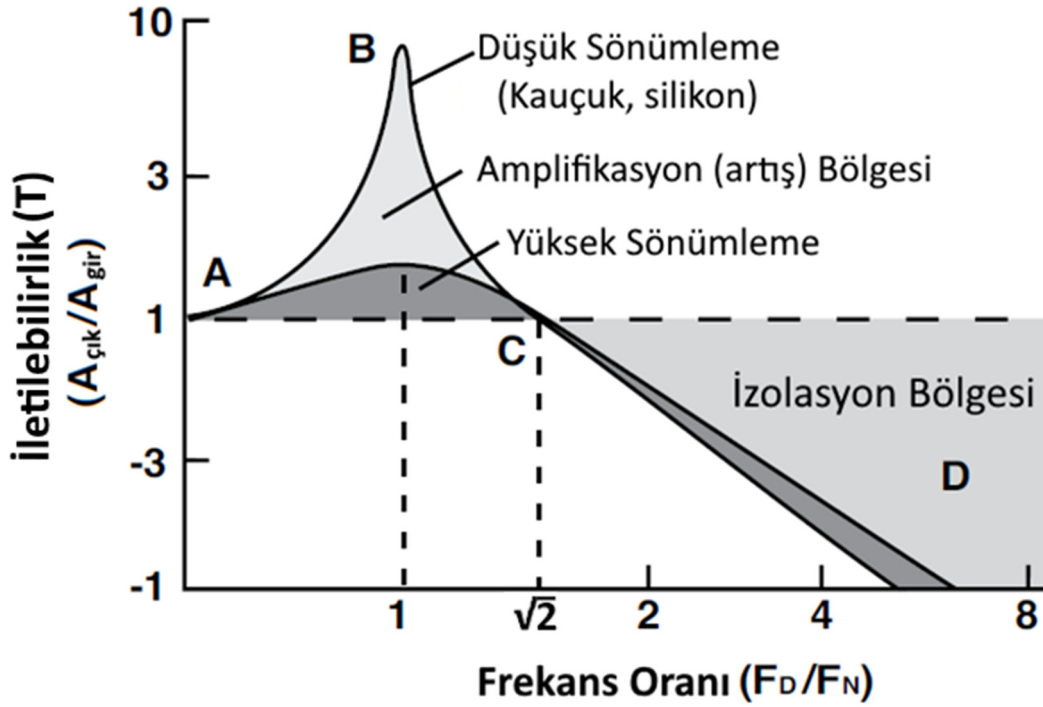
$A_{\text{giriş}}$ = Sisteme giren enerji

ζ = Sönümlenme oranı

f_d = Dinamik frekans

f_n = Doğal frekans

İletilebilirlik değerleri frekans veya frekans oranına (f_d/f_n) karşı grafiğe geçirildiğinde, Şekil 2.15'tekine benzer eğriler elde edilir.



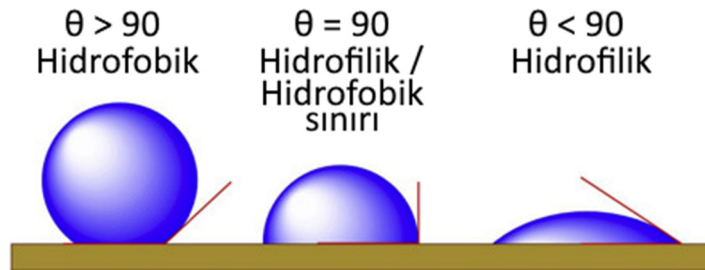
Şekil 2.15. Tipik iletilebilirlik – frekans oranı grafiği

Şekil 2.15 birisi yüksek sönümlenme materyali ($\zeta = 0,5$) diğeri çok daha düşük sönümlenmeye sahip bir materyale ($\zeta = 0,05$) ait olmak üzere iki tipik iletilebilirlik eğrisini göstermektedir. Grafikte eğrilerin tepe noktaları malzemelerin doğal frekanslarını vermektedir. Frekans oranı kök ikiye yaklaştığında ($f_d/f_n = \sqrt{2}$) iletilebilirlik tekrar 1'e düşer. Bu nokta frekans geçişi olarak adlandırılır ve bu frekansın altında kalan kısım amplifikasyon bölgesi olarak isimlendirilir. Bu frekansın üstünde iletilebilirliğin 1'den az

olduğu izolasyon bölgesi yer alır. Hedef olarak bir sistemi doğal çalışma frekansı izolasyon bölgesinde kalacak şekilde tasarlamak gerekir. Çok düşük frekanslarda ($f_d/f_n \ll 1$), giriş titreşimi çıkışa eşit olmakta (iletilebilirlik 1'e eşit) ve giriş yer değiştirmesi çıkışa eşit olmaktadır. Eğer dinamik frekans doğal frekansa eşit olursa ($f_d/f_n = 1$) sistem rezonansta çalışır [55]. GECO polimerlerinden elde edilen kauçukların sönümlenme özelliklerinin polimerin monomer bileşimine göre değişiminin belirlenmesi bu çalışmanın temel çıktıları arasında yer almaktadır.

2.5. Temas Açısı

Temas açısı, bir yüzeyin sıvı ile ıslanabilirliğinin bir ölçüsüdür. Su damlası kullanılarak yapılan ölçümlerde, temas açısı değerleri yüzeyin hidrofilik (su seven) veya hidrofobik (su itici) özellikleri hakkında bilgi verir. Temas açısını etkileyen faktörler yüzeyin pürüzlülüğü, yüzeyin kimyasal yapısı, sıvının türü ve sıcaklığıdır [56,57]. Bu çalışmada hazırlanan GECO kauçuklarının yüzey özelliklerini incelemek için su ile temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Şekil 2.16'da temas açılarının nasıl değerlendirildiği görülmektedir.



Şekil 2.16. Su ile temas açılarının değerlendirilmesi

2.6. Hidrin Polimerleri ile Yapılmış Literatür Çalışmaları

ECH temelli polimerler ile ilgili literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde bu polimerlerin elektriksel iletkenliği, elektrolit bileşenlerle etkileşimleri, farklı polimerlerle karışımlarının mekanik-dinamik özellikleri, farklı dolgu ve kürleştirici maddelerle hazırlanan kauçukların özellikleri, iyonlaştırıcı radyasyonla etkileşimi ile ilgili çalışmalara rastlanmıştır. Bu çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Matoba, Shoji ve Ikeda GECO polimerinin iletkenliğini incelemişler ve ECH, EO, AGE molar oranlarının 25:71:4 olduğu çapraz bağlanmış GECO polimerinin 10 – 1000V

arasında uygulanan voltajdan bağımsız olarak yüksek ve kararlı iletkenliğe sahip olduğunu rapor etmişlerdir. İletkenliğin özellikle EO miktarına ve EO kısımlarının kristallik oranına bağlı olduğunu, en iyi iletkenlik için optimum EO oranının mol olarak %71 olduğunu bildirmişlerdir [58].

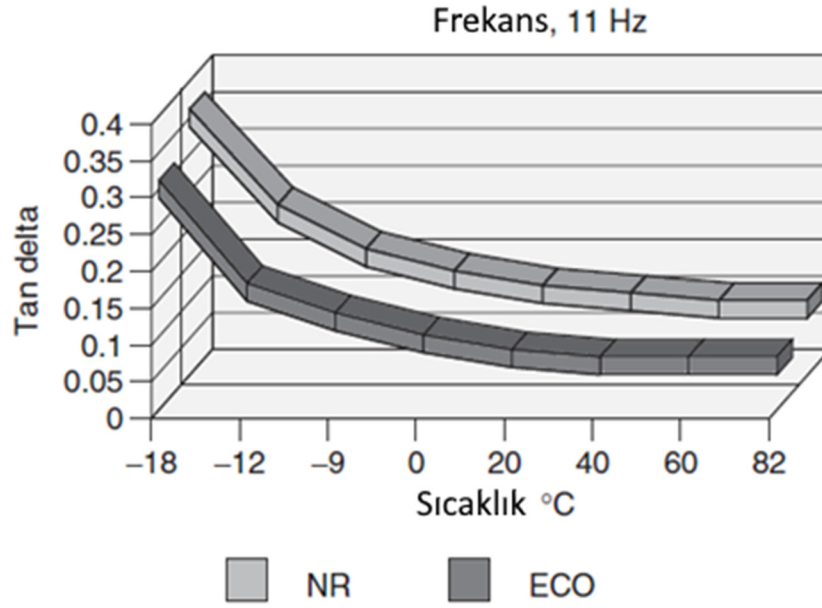
Diğer bir çalışmada Rodrigues ve arkadaşları GECO polimerinin katı hal lityum pillerinde kullanmak üzere lityum perklorat ve lityum bis(trifluorometansulfonil)imit ile hazırladıkları elektrolit bileşimlerin elektrokimyasal ve termal özelliklerini incelemişlerdir. Ana zincirde daha düşük oranda hidrojen bulunması nedeniyle esnek zincir yapısının düşük sıcaklıklarda daha iyi elektrolit performansı sunacağı düşüncesiyle GECO polimerini seçmişlerdir. Sonuç olarak hazırladıkları bileşimlerin iletkenlik ve elektrokimyasal kararlılık açısından iyi olduğu ancak kopolimerin farklı kısımlarının iyon transferine etkisi için spektroskopik incelemelerin yapılması gerektiğini bildirmişlerdir [59]. ECO polimerinin NaI, I₂, LiClO₄ gibi farklı elektrolit maddelerle hazırlanan bileşimlerinin incelendiği çalışmalarda bu polimerlerin elektrokimyasal hücre yapımı amacıyla kullanımı araştırılmıştır [60,61].

Soto-Oviedo & De Paoli ECO polimerinin polipropilen ile %70/30 karışımının mekanik, dinamik mekanik, morfolojik ve çözücü direncini incelemiştir. Elde ettikleri bulgulara göre hazırladıkları karışımların çapraz bağlı olmayanların, çapraz bağlı olanlara göre daha yüksek mekanik özelliklere ve yakıt direncine sahip olduklarını rapor etmişlerdir [62].

Mahaling ve arkadaşları GECO polimerine modifiye edilmiş Zn-iyon kaplı nano dolgu eklenerek oluşturulan kompozit malzemenin özelliklerini incelemişler ve bu dolgunun dayanıklılığı ZnO dolgusuna göre arttırdığı, ayrıca peroksitlere göre daha iyi kürleşme sağladığı sonucuna varmışlardır. Ancak peroksit ile kürleşen polimerin termal dayanıklılığının daha yüksek olduğunu rapor etmişlerdir [63]. Başka bir çalışmada Natarajan ve ark. (2017) hafif çapraz bağlı ECO polimerinin suda şişmesi sonucu oluşan yapıları düşük sıcaklıklarda mekanik dayanım açısından test etmişlerdir. Özellikle düşük sıcaklıklarda emilen suyun donmasıyla polimerin Young modülüsünün arttığını ancak oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda bunun tersinin gözlemlendiğini bildirmişlerdir [64].

Klingender hidrin polimerleri ile ilgili genel bilgiler verdiği Handbook of Specialty Elastomers kitap bölümünde [65], hidrin kopolimer ve terpolimerlerinin doğal kauçuğa (NR) yakın titreşim sönümlenme özelliği gösterdiklerini ancak bunu daha geniş bir sıcaklık

aralığında yapabildiklerini bildirmiştir. Şekil 2.17’de ECO ve NR’nin sıcaklığa karşı $\tan\Delta$ değerleri verilmiştir.



Şekil 2.17. ECO ve NR’nin sıcaklığa karşı $\tan\Delta$ değerleri [65]

Literatürde GECO temelli kauçukların mekanik özellikleri üzerinde kürlenme ajanlarının, dolgu maddelerinin ve iyonlaştırıcı radyasyonun etkisini inceleyen güncel çalışmalar mevcuttur. Örneğin, Şen ve arkadaşları [66] ECH temelli elastomerlerin enerji dağılımı ve sönümlenme özelliklerini inceledikleri çalışmada, kürlenme ajanları ETU ve TMT ile fenolik, aromatik ve naftenik reçinelerin mekanik, dinamik mekanik ve sönümlenme özellikleri üzerindeki etkilerini döngüsel sıkıştırma analizleri ile incelemiştir.

Babapour ve Şen [67], silika tipi, içeriği ve silanizasyonun GECO kauçuklarının kürlenme, mekanik ve enerji dağılım özellikleri üzerindeki etkisini incelemiştir. Modifiye edilmemiş ham silikalar ve silan bağlayıcı ajanlarla modifiye edilmiş silikaların GECO kauçuklarının kürlenme, mekanik ve enerji dağılım özellikleri üzerindeki etkisini değerlendirmiştir. Babapour ve Şen’in çalışmasında kullanılan modifiye edilmiş silikalar Coupsil 6109, Coupsil 8113 ve Coupsil VP6411 iken, modifiye edilmemiş silikalar Ultrasil VN2 ve VN3 olarak seçilmiştir. Modifiye edilmiş silikaların eklenmesi, optimum kürlenme süresini artırmış ve 20 phr silika içeriğine kadar kürlenme hız endeksini azaltmıştır. Ancak, 40 phr silika eklenmesiyle kürlenme hız endeksi artmıştır. Bileşiklerin mekanik testleri, silika eklenmesinin kauçuk matrisin güçlendirilmesi

üzerindeki etkisini vurgulamıştır. Silika eklenmesi, artan çekme mukavemeti, kopma uzaması ve elastik modül dahil olmak üzere gelişmiş mekanik özellikler ile sonuçlanmıştır. Vulkanize edilmiş bileşiklerin sıkıştırma davranışı da analiz edilmiştir. Sonuçlar, silan bağlayıcı ajanlarla modifiye edilmiş silikaların, modifiye edilmemiş silikalara göre daha düşük göreceli histerezis kaybı sergilediğini, enerji dağılımını azaltma ve mekanik verimliliği artırma potansiyelini göstermektedir. Ek olarak, modifiye edilmemiş silikaların (VN2 ve VN3) depolama modülü (G') değerleri, silanize edilmiş silikalarinkinden daha yüksektir.

Şen ve arkadaşları [68], iyonlaştırıcı radyasyonun epiklorohidrin temelli homo-, ko- ve terpolimerler üzerindeki etkisini incelemiştir. Bu çalışmada, polimerler, 0-150 kGy soğurulmuş doz aralığında hızlandırılmış elektronlarla oda sıcaklığında ışınlanmıştır. Işınlamanın polimerlerin zincir yapısı üzerindeki etkisi, sol-jel ve reolojik analizlerle incelenmiştir. ECH temelli homo- ve kopolimerler belirli bir doza kadar çapraz bağlanma gösterirken, kritik bir doz değerinin üzerinde zincir kesilmesinin daha baskın olduğu bulunmuştur. Öte yandan, ECH terpolimerinde, 0-80 kGy doz aralığında çapraz bağlanma eğilimi, zincir kesilmesinden daha baskın bulunmuştur. Ayrıca, ECO kopolimeri için radyasyon kararlılığının, yapısal parametrelerden biri olan başlangıç moleküler kütlelere bağlı olarak değiştiği bulunmuştur. Bu çalışmada, yapısal parametrelerden bir diğeri olan uzun zincir dallanma değerinin, ECH polimerlerinin radyasyon kararlılığını ve çapraz bağlanma ve zincir kesilme mekanizmasını etkileyen önemli bir faktör olduğu da gösterilmiştir.

Şen ve arkadaşlarının [69] bir diğer çalışmasında GECO terpolimerlerinin yapısal mimarilerine radyasyon kaynaklı etkileri incelemiştir. Bunun için polimerleri 0 – 100 kGy doz aralığında hızlandırılmış elektronlarla oda sıcaklığında ışına maruz bırakmışlardır. Tüm terpolimerlerin belirli bir doza kadar hızla çapraz bağlandığını gözlemlemiştir. Bu dozun ötesinde, doz arttıkça hafif bir zincir kesilmesi gözlemlemiştir; ancak 100 kGy'ye kadar jelleşme yüzdesi önemli bir değişiklik göstermemiştir.

Haliouche ve arkadaşları [70] ise GECO polimerine kendi kendini iyileştirme kapasitesi kazandırmak için alkoksiamin bazlı GECO-tetrametilpiperidin-1-oksil (-TEMPO) polimerleri sentezlemiştir. Alkoksiamin içindeki C–ON bağının termal olarak geri dönüşümlü tepkimesinin dinamik dengesi sayesinde işlevselleştirilmiş GECO malzemesinin çatlamış kısımlarının belirli bir sıcaklıkta tekrar tekrar yeniden

bağlanabildiğini ve bu sayede kendi kendini iyileştirme kapasitesi gösterdiğini rapor etmişlerdir. Elde ettikleri malzemeler birkaç kez iyileşme yeteneği göstermiştir.

Göktaş çalışmasında [71] GECO elastomerlerinin ısı yaşlanma özelliklerini incelenmiştir. Bunun için 2,2,4-Trimetil-1,2-Dihidrokinolin (TDQ) ve N-(1,3-Dimetilbütül)-N'fenil-P-Fenilendiamin (6PPD) antioksidanlarının GECO temelli elastomerlerin termal yaşlanma karakteristiğine etkisini araştırmıştır. Elastomerlerde 2 phr TDQ kullanımının termal yaşlanmaya bağlı mekanik dayanıklılığı arttırmak için etkili oran olduğunu, 6PPD kullanımında ise 1 phr antioksidan kullanımının elastomerlerin kopma dayanımını ve kopmadaki uzama değerlerini yaşlandırma süresi boyunca önemli ölçüde koruduğunu rapor etmiştir.

Literatürde, GECO elastomerlerin kürleşme kinetiği, mekanik özellikler, gevşeme, enerji dağılımı ve stres-yumuşatma davranışları üzerinde moleküler ve yapısal parametrelerin etkisini ele alan çalışmalar oldukça sınırlıdır. Bu nedenle, bu çalışmanın ana amacı, belirli reçetelerle GECO temelli elastomerlerin hazırlanması ve GECO polimerlerinin yapısal ve moleküler parametrelerinin bu elastomerlerin mekanik, fiziko-mekanik ve dinamik mekanik özellikleri üzerindeki etkilerini incelemektir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Yöntem

Bu çalışmada ilk olarak farklı GECO polimerlerinden belirli reçetelerle kauçuk hamurları hazırlanmıştır. Bunun için Thermo-Haake Rheomix OS Lab Mixer cihazı kullanılmıştır. Hazırlanan karışımların optimum pişme koşulları hareketli kalıp reometresi (MDR) ile, reolojik özellikleri ve kurluşma karakteristikleri kauçuk proses analizörü TA-Elite Model Rubber Process Analyzer (RPA) (TA-Instruments) cihazı ile ölçülmüştür. Belirlenen kurluşma karakteristiklerine göre farklı reçetelere göre hazırlanmış kauçuk hamurlarının sıcak preste kurluşması sağlanarak plaka ve silindirik diskler şeklinde elastomer örnekleri hazırlanmıştır. Bu örnekler kullanılarak mekanik ve dinamik-mekanik özellikler Evrensel Test Cihazı (UTM) ve Sıcaklık Taramalı Gerilim Durulması (TSSR) cihazı ve Elastomer Test sistemi (ETS) ile ölçülmüştür. Örneklerin Shore-A sertlik ve kalıcı deformasyon özellikleri tayin edilmiştir. Enerji sönmleme özellikleri DMA, RPA ve geri-sekme esneklik analizleri ile belirlenmiştir. Bu bölümde kullanılan yöntem ve testlerle ilgili detaylı bilgiler verilmiştir.

3.2. Elastomerlerin Hazırlanması

Çalışmada kullanılan GECO polimerlerinin (kauçuklarının) görünüşleri Şekil 3.1’de verilmiştir. T3108, T3102, T3100 ve T3000LL kodlarına sahip her GECO polimerleri ile 20 phr silika, 20 phr silika + 5 phr fenolik reçine, 20 phr silika + 10 phr fenolik reçine ve 20 phr silika + 20 phr fenolik reçine içeren dört hamur hazırlanmıştır. Çizelge 3.1’de bu çalışma kapsamında hazırlanan hamur karışımları için kullanılan kodlamalar gösterilmiştir.

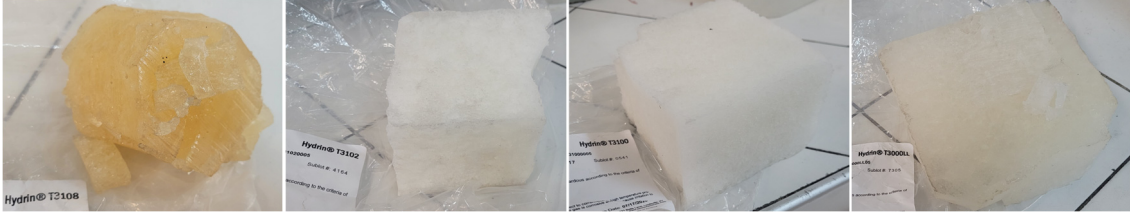
Çizelge 3.1. Dolgu maddesine göre GECO elastomerlerine verilen kodlar

GECO polimeri	Dolgu maddesine göre hazırlanan elastomerler için kullanılan kod			
	20 phr silika	20 phr silika + 5 phr fenolik reçine	20 phr silika + 10 phr fenolik reçine	20 phr silika + 20 phr fenolik reçine
T3108	T3108-20S	T3108-20S5P	T3108-20S10P	T3108-20S20P
T3102	T3102-20S	T3102-20S5P	T3102-20S10P	T3102-20S20P
T3100	T3100-20S	T3100-20S5P	T3100-20S10P	T3100-20S20P
T3000LL	T3000LL-20S	T3000LL-20S5P	T3000LL-20S10P	T3000LL-20S20P

Bazı durumlarda gösterimi basitleştirmek amacıyla T3108, T3102, T3100 ve T3000LL polimerleri T3XXX olarak tek bir kod altında verilmiş ve dolgu maddesine göre T3XXX-20S, T3XXX-20S5P, T3XXX-20S10P ve T3XXX-20S20P kodları kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan reçeteler ve hazırlanan GECO hamurları Çizelge 3.2’de gösterilmiştir. Bu hamurlar için reçetelerde kullanılan kimyasalların moleküler yapıları Çizelge 3.3’te verilmiştir [29]. Hamur karışımları Thermo-Haake Rheomix OS Lab Mixer cihazında (Şekil 3.2) Roller rotor kullanılarak 40 °C’de ve 40 rpm karıştırma hızıyla 20 dakika süreyle karıştırılarak hazırlanmıştır. Karışımlar hazırlanırken ilk olarak polimer, dolgu malzemesi, plastikleştirici ve yaşlanma önleyici maddeler karıştırıcıya ilk 10dk içerisinde yavaşça eklenmiş, daha sonra pişiriciler son 5-7dk içinde eklenmiştir. Karışımda heterojenlik görülmesi durumunda hamur ek olarak 5 dk daha karıştırılmıştır. Hazırlanan tüm karışımlar görünüm ve renk olarak birbirine benzer özelliktedir. Şekil 3.3’te hazırlanan hamur karışımlarından birkaçının görünümü örnek olarak verilmiştir.

Çizelge 3.2. Elastomerlerin hazırlanmasında kullanılan reçeteler

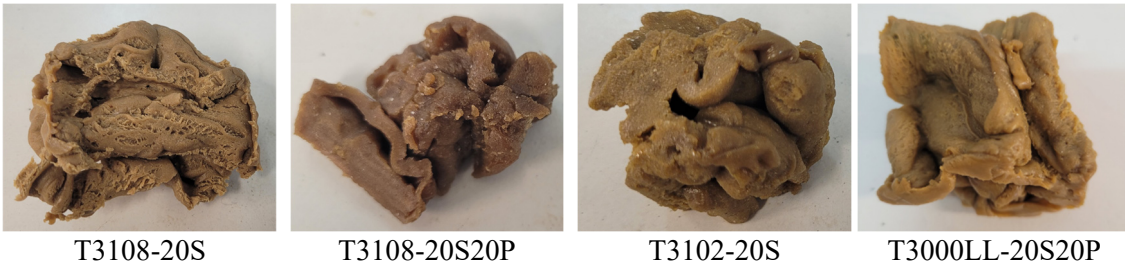
Reçete Kimyasalları	Kullanım amacı	Ticari Adı	Karışım Kodları ve miktarları (phr)			
			T3XXX-20S	T3XXX-20S5P	T3XXX-20S10P	T3XXX-20S20P
T3XXX (T3108, T3100, T3102 veya T3000LL)	Elastomer	GECO	100	100	100	100
Silika (TESPT-Silika, Bis-3-trietoksisilil propil tetrasülfür silan ile modifiye edilmiş silika)	Güçlendirici dolgu malzemesi	Coupsil 6109	20	20	20	20
Naftenik Yağ	Plastikleştirici	Nytex 4700	5	5	5	5
Fenolik Reçine	Reçine	SMD31144	0	5	10	20
TDQ (2,2,4-trimetil-1,2-dihidrokinolin)	Yaşlanma önleyici	Pilnox TDQ	1	1	1	1
6PPD (N-(1,3 Dimetilbütil)N’fenil-p-fenilendiamin))	Yaşlanma önleyici	Kumho 13	1	1	1	1
MgO (Magnezyum oksit)	Kürleşme aktifleştirici	Elkim MgO	3	3	3	3
StrAcid (Stearik Asit)	Kürleşme aktifleştirici	Radiacid 444	1	1	1	1
DPG (Difenil Guanidin)	Kürleşme hızlandırıcı	Premix DPG	0,5	0,5	0,5	0,5
Tritiyosiyaniirik asit, TMT (2,4,6-Trimerkapto-s-triazin)	Kürleştirici kimyasal	Zisnet F-PT	0,8	0,8	0,8	0,8



Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan T3108, T3102, T3100, T3000LL GECO polimerleri

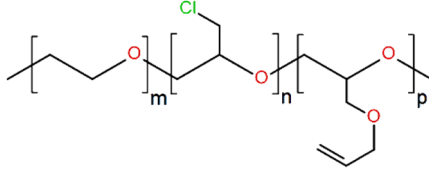
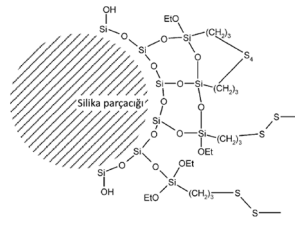
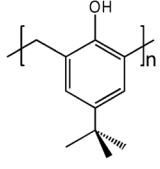
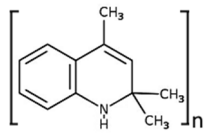
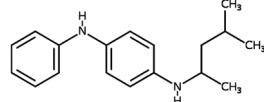
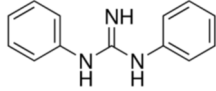
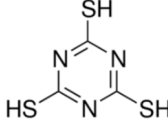


Şekil 3.2. Thermo-Haake Rheomix OS Lab Mixer cihazı



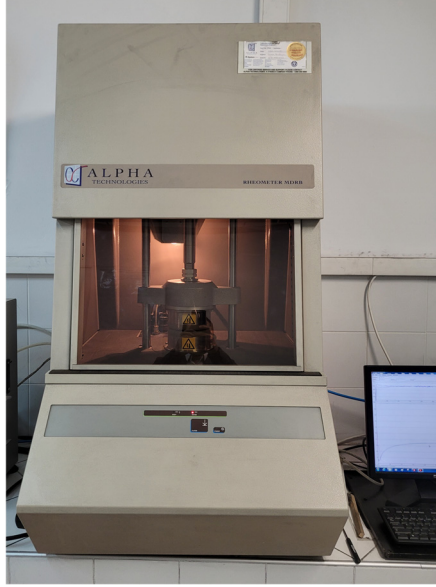
Şekil 3.3 Hazırlanan hamur karışımlarının genel görünümüleri

Çizelge 3.3. Reçete kimyasallarının moleküler yapıları

Kimyasal	Moleküler yapısı
GECO	
Coupsil 6109	
Naftenik yağ	Damıtılan petrolden elde edilen, naftenik moleküllerin (sikloalkan içeren moleküllerin) ağırlıkta olduğu ve kauçuk üretiminde kullanılan mineral yağ
Fenolik reçine	
TDQ	
Kumho 13	
Magnezyum oksit	MgO
Stearik asit	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{C}(=\text{O})\text{OH}$
DPG	
Zisnet	

3.3. Elastomerlerin Kürleşme Özellikleri

Hazırlanan hamurların 170, 180, 190 ve 200 °C sıcaklıklarda kürleşme karakteristiklerini belirlemek için Alpha Technologies MDR 2000-B Hareketli Kalıp Reometresi (MDR) (Şekil 3.4) kullanılmıştır. 190 ve 200 °C sıcaklıklarda 30 dk, 170 ve 180 °C sıcaklıklarda 45 dk süre ile kürleşme eğrileri elde edilmiştir. ASTM D5289 standardına göre reometre cihazının salınım frekansı dakikada 100 salınım (1,67 Hz) ve salınım genliği +/- 0,5° dir.



Şekil 3.4. Alpha Technologies MDR 2000-B Hareketli Kalıp Reometresi (MDR)

MDR ölçümlerinden hazırlanan hamurların optimum pişme sıcaklığı, ön pişme süresi (t_{s2}), maksimum ve minimum tork değerleri (M_H ve M_L), Δ Tork ($M_H - M_L$), t_{90} (%90 kürleşme için geçen zaman) ve kürleşme hızı indeksi (Cure Rate Index, CRI) verileri elde edilmiştir.

3.3.1 Kürleşme kinetiği

MDR verileri kullanılarak hamurların kürleşme tepkimelerinin birinci ve n. derece olarak varsayılması durumunda aktivasyon enerjileri (E_a) hesaplanmıştır. Bunun için kürleşme durumunu gösteren alfa (α) değerleri eşitlik 2.1'e göre hesaplanmıştır. Burada M_t pişme süresi boyunca ölçülen tork değerini göstermektedir. Hamur örneklerinin 170, 180, 190, 200 °C sıcaklıklarda $\alpha - zaman$ eğrileri oluşturulmuştur. Daha sonra bu eğrilerde doğrusal ilişkinin gözlemlendiği 0,25 - 0,45 aralığındaki α değerleri kullanılarak $\ln \alpha - zaman$ eğrileri elde edilmiştir. Bu eğrilerin eğimleri Arrhenius eşitliğindeki k değerini vermektedir ($k = Ae^{-E_a/RT}$). Arrhenius eşitliğinde her iki tarafın ln değerleri alınıp $\ln k = \ln A$

– E_a/RT formülü elde edilerek $\ln k - 1/T$ grafikleri oluşturulmuştur. Arrhenius eşitliğindeki eğim ($-E_a/R$) bu grafikteki eğrinin eğimine eşittir. $Eğim = -E_a/R$ eşitliğinden R 'nin değeri (8,314 J/molK) yerine konularak E_a (J/mol) olarak hesaplanmıştır. Burada hesaplanan değer kürleşme tepkimesinin birinci derece kinetiğe sahip olduğu varsayılarak elde edilen aktivasyon enerjisidir.

Kürleşme kinetiğinin n . dereceden olduğu varsayımına göre aktivasyon enerjilerini hesaplamak için Origin 8.5 yazılım programında her bir sıcaklık için $\alpha - zaman$ eğrilerinin her birine $y = (k*(x-ts)^n)/(1+(k*((x-ts)^n)))$ formülü ile “*Nonlinear Curve Fit*” özelliği uygulanarak yeni k değerleri hesaplanmıştır. Bunun için her bir sıcaklıkta ts_2 değerleri formülde yerine eklenmiş ve yeni hesaplanan k değerleri ile $\ln k - 1/T$ eğrisi oluşturulmuş ve n . derece kürleşme kinetiğine göre E_a değerleri hesaplanmıştır.

3.4. RPA Analizleri

RPA cihazı ile GECO polimerlerinin uzun zincir dallanması (LCB) LAOS yöntemiyle, GECO kauçuklarının çapraz bağ yoğunlukları ise Lee-Pawlowski-Coran (LPC) yaklaşımı ile incelenmiştir.

3.4.1 LAOS ile uzun zincir dallanmasının belirlenmesi

GECO polimerlerinin uzun zincir dallanmasını belirlemek amacıyla RPA cihazında (Şekil 3.5) yüksek gerilim genliği uygulanan GECO polimer örneklerinden elde edilen sinüs stres eğrileri Fourier Dönüşüme tabi tutulmuştur. Bu sayede birincil eğrinin (I_1) genliği, üçüncü harmoniğin (I_3) genliği ve bu iki değerden elde edilen, üçüncü harmoniğin görel genliği (I_3/I_1) verileri elde edilmiştir. $I_3/I_1 - gerinim$ eğrilerinin yanı sıra, Lissajous eğrileri olarak adlandırılan gerilim – gerinim oranı eğrileri elde edilmiştir. RPA cihazında ölçülen G_1' ana frekanstaki depolama modülü ve daha yüksek harmonik sinyallerden elde edilen depo modülleri (G_3' ve G_5') elde edilerek eşitlik 2.12 yardımıyla her polimer için uzun zincir dallanmasının bir göstergesi olan Uzun Zincir Dallanma İndeksi (LCBI) değerleri hesaplanmıştır.

3.4.2 LPC yaklaşımıyla çapraz bağ yoğunluğunun belirlenmesi

Lee-Pawlowski-Coran (LPC) yaklaşımına göre fiziksel, kimyasal ve toplam çapraz bağ yoğunluğu yine RPA cihazı kullanılarak hesaplanmıştır. RPA cihazında her bir kauçuk hamuru için frekansa karşı depo modülü grafikleri oluşturulmuş, depo modülünün hangi frekanstan sonra sabit kaldığını tespit edilmek amacıyla depo modülü değerlerinin frekans

değerlerine karşı türev alınmıştır ve türev grafiğinin sabit kaldığı frekans değeri belirlenmiştir. Ölçümler sonucunda türev eğrilerinin 20 Hz civarında sabitlendiği görülmüştür. Buna göre LPC eşitlikleri yardımıyla fiziksel, kimyasal ve toplam çapraz bağ yoğunluğu hesaplamaları yapılmıştır.



Şekil 3.5. Kauçuk proses analizörü (Rubber Process Analyser, RPA) cihazı

3.5. Sıcaklık Taramalı Gerilme Durulması Davranışları

Sıcaklık Taramalı Gerilme Durulması (TSSR) cihazıyla (Şekil 3.6) tüm kauçuk örneklerinin sırasıyla *gerilim* (σ) – *zaman* ve *gerilim* – *sıcaklık* grafikleri elde edilmiştir. Kuvvet değerlerinin normalizasyonu ile F/F_0 (*normalize kuvvet*) – *sıcaklık*, F/F_0 – *zaman* eğrileri de oluşturulmuştur. Test numunelerine önce %50 oranında ön gerinim uygulanmıştır. Oda sıcaklığında 2 saat %50 ön gerinimde bekletilmiş olan örneklerin gerilim değerleri zamana karşı kaydedilmiştir. Kısa dönem gevşeme davranışının önemli kısmı bu süreçte gerçekleşmiştir. İzotermal periyodun tamamlanmasının ardından, örneklerin izotermal olmayan (anizotermal) test periyodu başlatılmıştır. Bu aşamada örnekler 2 °C/dk hızla ısıtılmış ve örneklerin gerinim değerleri sıcaklığa karşı kaydedilmiştir.



Şekil 3.6. Sıcaklık Taramalı Gerilme Durulması (TSSR) cihazı

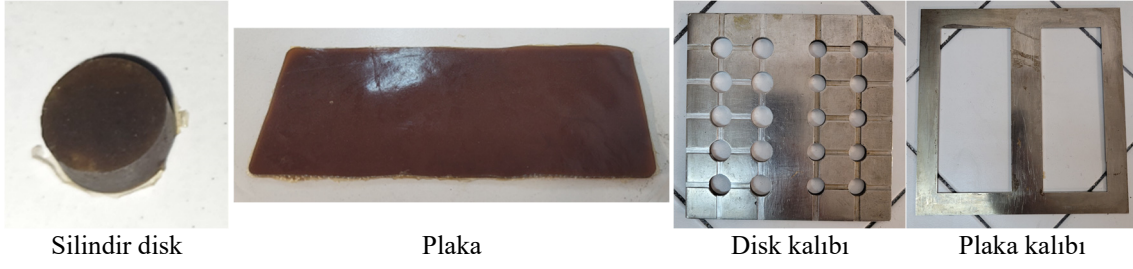
3.6. Elastomerlerin Mekanik Özellikleri

3.6.1. Sıkıştırma Testi

Sıkıştırma mekanik testleri için hazırlanan tüm hamur örneklerinden Brabender Polystat200T hidrolik pres cihazında (Şekil 3.7) metal kalıplar kullanılarak 190 °C’de 200 bar basınçta t95×1,2 sürede kürleştirilmiş ve 12 mm çap, 6 mm yükseklikte silindirik örnekler (Şekil 3.8) hazırlanmıştır. Hazırlanan elastomerlerin titreşim sönümlenme özelliklerini değerlendirmek için elastomerlerin enerji absorblama kapasiteleri Zwick Z010 evrensel test cihazı (Şekil 3.9a) kullanılarak incelenmiştir. Evrensel test cihazında 200 mm/dakika sıkıştırma hızıyla her hamurdan üçer test örneğine %50 oranlarında 10 tekrarlı sıkıştırma uygulanarak sıkıştırma testi yapılmıştır.



Şekil 3.7. Brabender Polystat200T hidrolik pres makinası



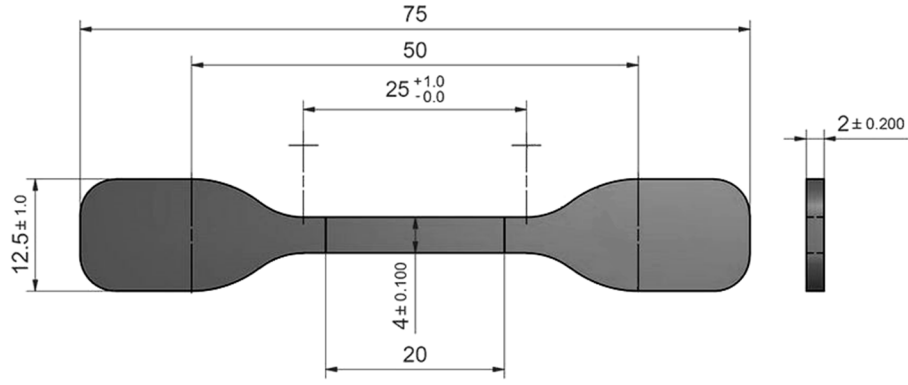
Şekil 3.8. Sıkıştırma ve germe testleri için hazırlanan disk ve plaka örnekleri ve kalıpları

3.6.2. Gerilim-Gerinim Testi

Gerilim – gerinim testleri için hazırlanan hamur örneklerinden yine sıcak pres cihazında metal kalıplar yardımıyla (Şekil 3.8) 190 °C’de 200 bar basınçta t95×1,2 sürede pişirilerek yaklaşık 165 mm uzunluk, 65 mm genişlik ve 2 mm kalınlıkta plakalar hazırlanmıştır (Şekil 3.5). Hazırlanan plakalardan ISO 37 Standardına göre Tip 2 (Şekil 3.10) ebatlarına sahip test parçaları ZC020 kesme aleti (Şekil 3.9b) ile kesilerek elde edilmiştir. Çekme testleri yine Zwick Z010 marka 10 N’luk evrensel test cihazı ile ASTM D412 standardına göre, mekanik ekstansometre kullanılarak % 0,5-2,5 uzama bölgesinde 100 mm/dk, testin geri kalanı ise 500 mm/dk hızla çekilerek gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.9. (a) Zwick Z010 evrensel test cihazı ve (b) ZC020 test parçaları kesme aleti



Şekil 3.10. Plaka örneklerinin kesilmesinde kullanılan ISO 37 Tip 2 standardı

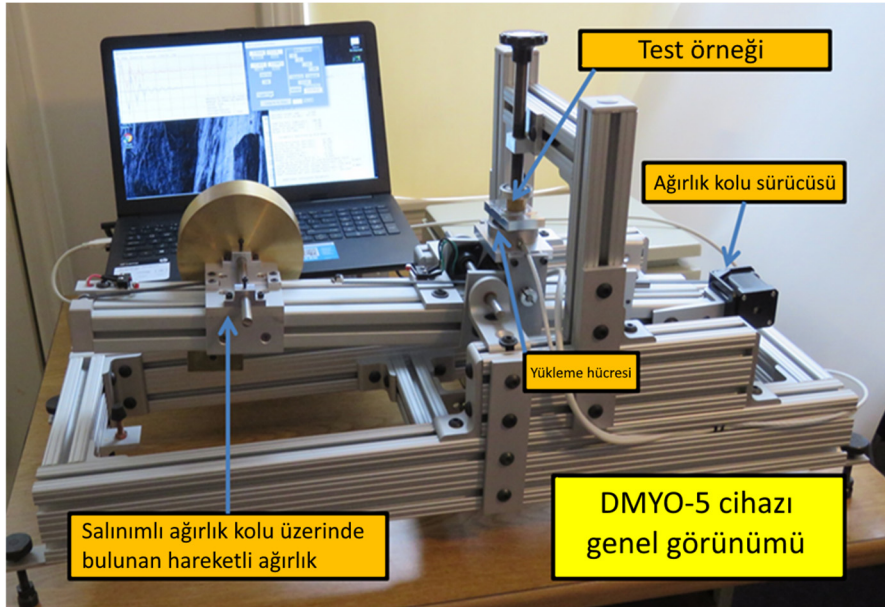
3.6.3. Dinamik Mekanik Analizler

Hazırlanan kauçuk karışımlarının sönümlenme davranışları bir Dinamik Mekanik Analiz (DMA) sistemi olan MTS firmasının Elastomer Test Sistemi (ETS) cihazı (Şekil 3.11) kullanılarak incelenmiştir. ETS ile malzemelerin elastik ve viskoelastik özellikleri frekans ve deformasyon büyüklüğüne bağlı olarak ölçülmüştür. Bu ölçümler elastomer örneklerinin sıkıştırma davranışları, doğal frekansları, enerji sönümlenme frekansları ve kapasiteleri ($\tan\delta$) ve dinamik tepkileri hakkında detaylı bilgiler vermiştir. Testler, oda sıcaklığında, dikey (aksiyel) yönde 250 N yük altında, 0-200 Hz aralığında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.11. MTS firmasının Elastomer Test Sistemi.

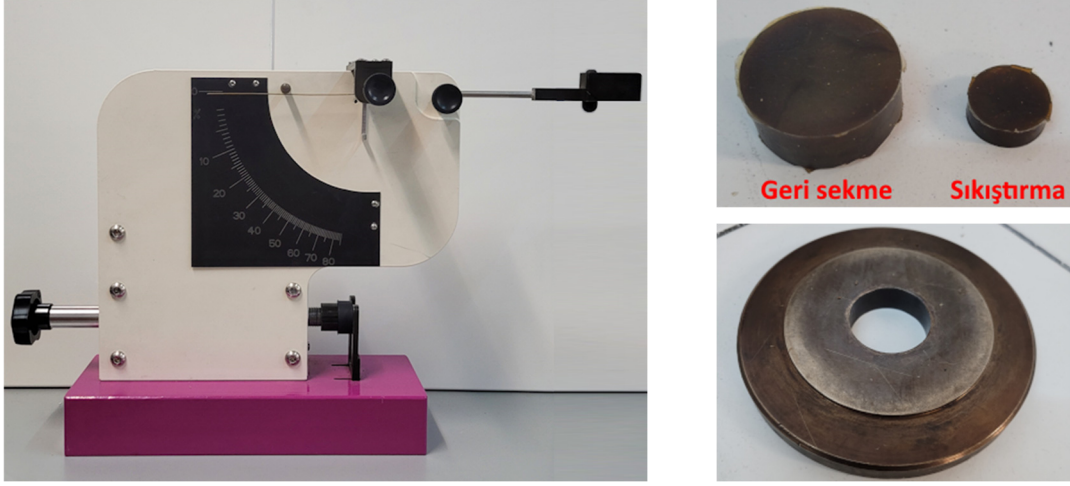
Hazırlanan kauçukların dinamik mekanik özellikleri üzerinde yapısal parametrelerin etkileri ayrıca Dinamik Mekanik Yertzley Osilografı (DMYO 5) (Şekil 3.12) yöntemi ile incelenmiştir. GECO elastomerlerinin doğal frekanstaki dinamik mekanik özelliklerindeki değişimler, ASTM standardı ASTM D 945-22'ye göre sıkıştırma modunda bir Tavdi DMYO-5 cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Tavdi firması tarafından geliştirilen bu cihaz, elastomer numunelerinden Yertzley esnekliği ve histerezisi, nokta modülü, dinamik modül, doğal frekans, emilen enerji, $\tan\Delta$, kayıp açısı, faz açısı, sıkıştırmada E' ve E'' , kaymada G' ve G'' , elastik bölge modülü, sönümlenme katsayısı ve güç yoğunluğu gibi çeşitli dinamik mekanik veriler üretebilmektedir [72].



Şekil 3.12. Dinamik Mekanik Yertzley Osilografı (DMYO 5) cihazı

3.7. Geri Sekme Testleri

Sönümlenme özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan bir diğer yöntem olan geri sekme (rebound) testi, Şen ve Keleş tarafından yüksek lisans tez çalışması kapsamında geliştirilen geri sekme test cihazı ile yapılmıştır [73] (Şekil 3.13). Ölçümler için 30 mm çapında ve 12 mm yüksekliğinde silindirik örnekler Brabender Polystat200T hidrolik pres cihazı kullanılarak 190 °C'de 200 bar basınçta $t_{95} \times 1,4$ sürelerde kürleştirilerek hazırlanmıştır. Örnekler test cihazına yerleştirilip 90° açıdan bırakılan ağırlığın örneğe çarptıktan sonraki geri sekme açısı ölçülmüştür.



Şekil 3.13. Geri sekme (rebound) test cihazı, test diskleri ve disk kalıbı.

3.8. ShoreA Sertlik Ölçümleri

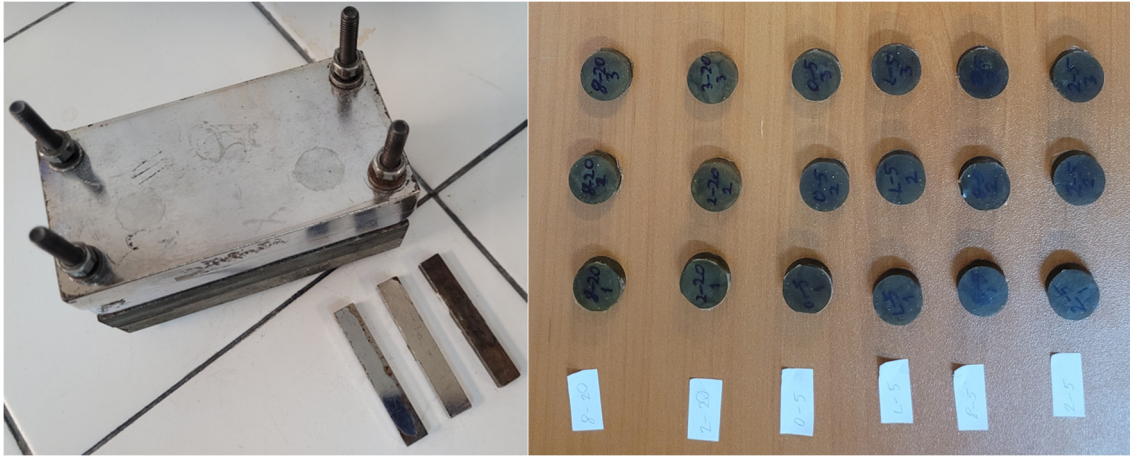
ASTM D2240 standardına uygun olarak sertlik ölçümleri için tüm hamur örneklerinden 12 mm çap ve 6 mm yüksekliğe sahip diskler Şekil 3.6'daki kalıp yardımıyla 190 °C'de 200 bar basınçta t95×1,2 sürede pişirilerek hazırlanmış ve ShoreA sertlik ölçüm cihazı (Şekil 3.14) ile sertlikleri ölçülmüştür. Her hamur örneği için üçer diskten ölçüm alınıp ortalama alınarak sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 3.14. ShoreA sertlik ölçüm cihazı

3.9. Kalıcı Deformasyon Testi

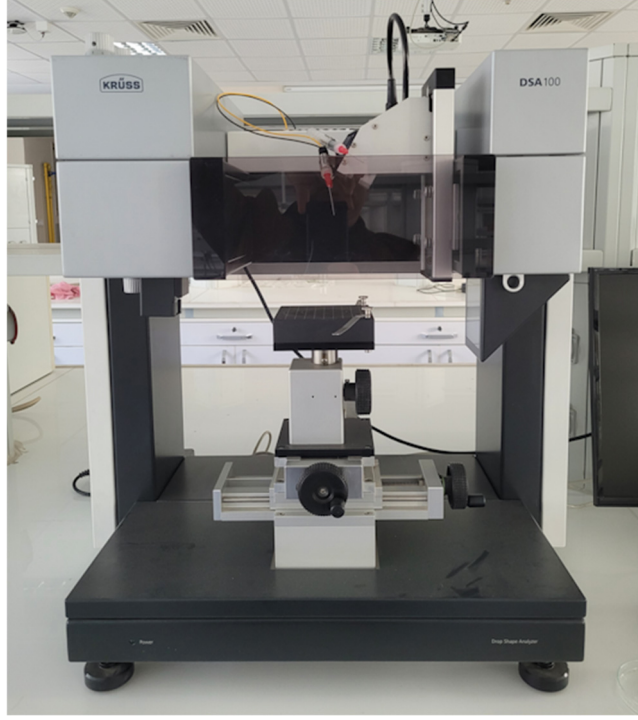
Kalıcı deformasyon ölçümleri için ASTM D395-03 standardına göre tüm hamur örneklerinden hazırlanan 12 mm çap ve 6 mm yüksekliğindeki diskler metal kalıplar arasında 22 saat boyunca %20 oranında sıkıştırılmıştır. Süre sonunda diskler ahşap bir yüzeyde 30 dk bekletilmiştir. Sıkıştırma öncesi ve sonrası disklerin kalınlıkları elektronik kumpas yardımıyla ölçülmüş ve kayıt edilmiştir. Her örnek için 3 diskten ölçümler alınmış ve ortalama değerler hesaplanmıştır (Şekil 3.15).



Şekil 3.15. Kalıcı deformasyon testinde kullanılan metal kalıplar ve disk örnekleri

3.10. Elastomerlerin yüzey özelliklerinin belirlenmesi

Malzemelerin yüzey özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan temel yöntemlerden birisi temas açısı ölçümüdür. Temas açısı bir yüzeyin bir sıvı ile ıslatılabilmesinin ölçüsüdür. Sıvı olarak su damlası kullanıldığında su damlasının sıvı yüzeyi ile yaptığı temas açısı, yüzeyin hidrofilik veya hidrofobik özellikte olması ile ilgili bilgi verir [56,57]. Bu çalışmada hazırlanan GEKO elastomerlerinin yüzey özelliklerini belirlemek için Krüss DSA100 (Şekil 3.16) temas açısı ölçüm cihazı ile temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Bunun için elastomer plakalarından alınan örnekler kullanılarak elastomerlerin yüzeyine bırakılan su damlalarının yüzey ile olan temas açısı ölçümleri yapılmıştır.



Şekil 3.16. Krüss DSA100 temas açısı ölçüm cihazı

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Tez çalışması kapsamında farklı moleküler mimariye sahip GECO polimerleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin MDR, RPA, TSSR, DMA, DMYO, ShoreA, kalıcı deformasyon, geri sekme, temas açısı yöntemleri ile yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen bulgular ve bu bulgulara göre moleküler mimarinin elastomerlerin mekanik ve dinamik mekanik özelliklerine etkisi bu bölümde açıklanmıştır.

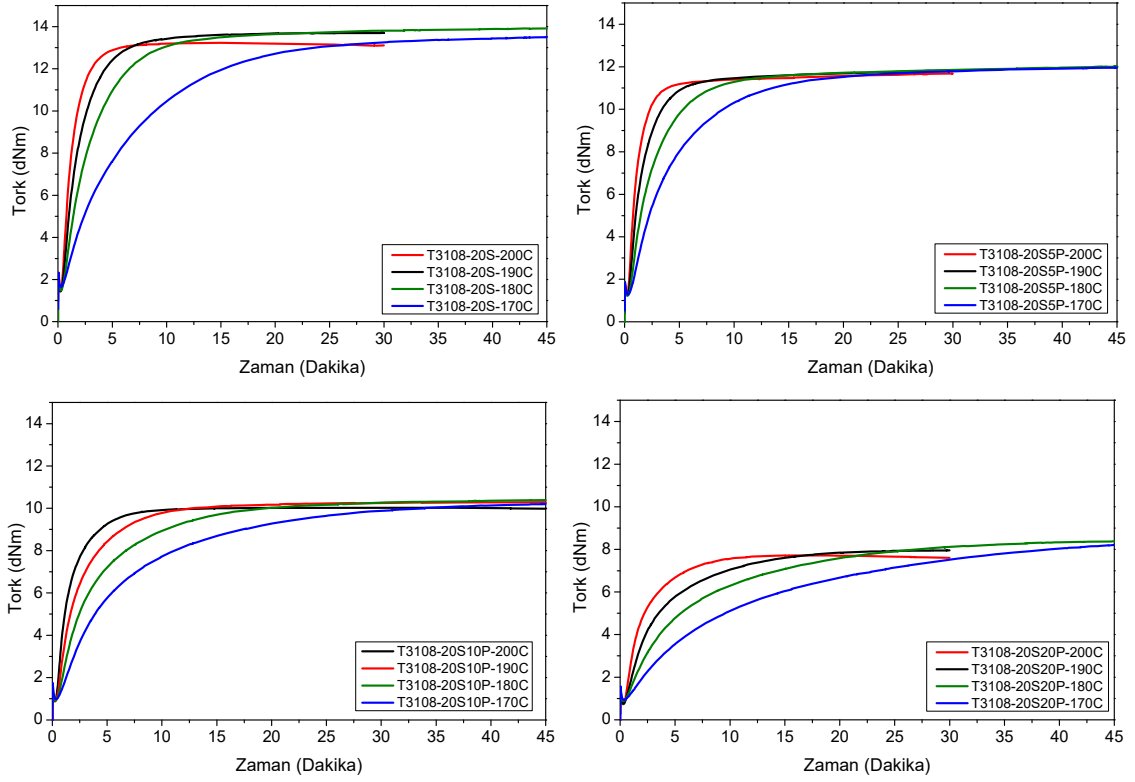
4.1. GECO Polimerlerinin Yapısal Özelliklerinin Pişmeye Etkisi

T3108, T3102, T3100, T3000LL polimerleri ile 20 phr silika ve sırasıyla 0, 5, 10, 20 phr fenolik reçine olacak şekilde kauçuk hamurları hazırlanmıştır. Bu karışımlara bu dolgunun ve fenolik reçinenin miktarını temsil edecek şekilde kodlar verilmiştir. Bölüm 3.2’de açıklandığı üzere, verilen kodlar T3XXX-20S, T3XXX-20S5P, T3XXX-20S10P, T3XXX-20S20P şeklindedir. Bu aşamadan sonra değerlendirmeler bu örnek isimleri üzerinden yapılacaktır.

4.1.1. T3108 Temelli Hamurların Pişme Karakteristikleri

T3108-20S, T3108-20S5P, T3108-20S10P, T3108-20S20P, hamurlarının 170, 180, 190 ve 200 °C sıcaklıklarda MDR ile elde edilen pişme eğrileri Şekil 4.1’de verilmiştir. MDR eğrilerinin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen kür parametreleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Şekil 4.1 incelendiğinde 200 °C sıcaklıklarda pişme eğrisinin maksimum tork değerine ulaştıktan sonra düşüş eğiliminde olması hamurlarda bozulma (reversiyon) olduğunu göstermektedir. Sıcaklık 170 °C olduğunda ise maksimum tork değerinin biraz daha düşük kaldığı yani çapraz bağ oluşumunun yeterince gerçekleşmediği görülmektedir. 180 ve 190 °C sıcaklıkların T3108 içeren hamurların kürleşmesi için ideal sıcaklıklar olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.1. T3108 temelli elastomerlerin 170, 180, 190 ve 200 °C ‘deki MDR eğrileri.

Şekil 4.1’deki eğriler daha ayrıntılı incelendiğinde fenolik reçinenin oranı arttıkça maksimum tork değerlerinin azaldığını görülmüştür. Bu durum fenolik reçinenin kauçukları yumuşattığı ve çapraz bağ oluşumunu negatif yönde etkilediği şeklinde yorumlanabilir. Bu çalışmada kullanılan novalak türündeki fenolik reçine kürleşmeye katılmayıp plastikleştirici etki oluşturan yapıdadır. Kauçuklara yapışkanlık özelliği kazandıran bu reçinelerin çapraz bağ oluşumunu fiziksel veya kimyasal olarak bloklaması söz konusu olabilir. Pierige ve ark. [74] çeşitli reçinelerin stiren-bütadien kauçuğunun (SBR) kürleşmesine olan etkisini inceledikleri çalışmada fenolik reçinenin maksimum ve minimum tork değerlerini en fazla düşüren reçine olduğunu gözlemlemiştir. Bu durumu fenolik reçinenin polar yapısından dolayı kürleşme aktifleştirici ve hızlandırıcı kimyasalların reçinenin yüzeyine adsorbe olması ve bu şekilde deaktif olmaları şeklinde yorumlamışlardır. Bu durumun özellikle polar ve asidik gruplar içeren reçinelerde görülebileceğini bildirmişlerdir. Benzer bir durum Aksüt’ün çalışmasında [75] ve bu çalışmada GEKO kauçuklarında da gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.1’de tüm hamur örnekleri için MDR’den elde edilen reolojik parametrelerle birlikte kürleşme hız indeksi (CRI) değerleri verilmiştir. CRI değerleri eşitlik 4.1 ile hesaplanan ve kürleşme hızı ile ilgili bilgi veren bir değerdir.

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

4.1.

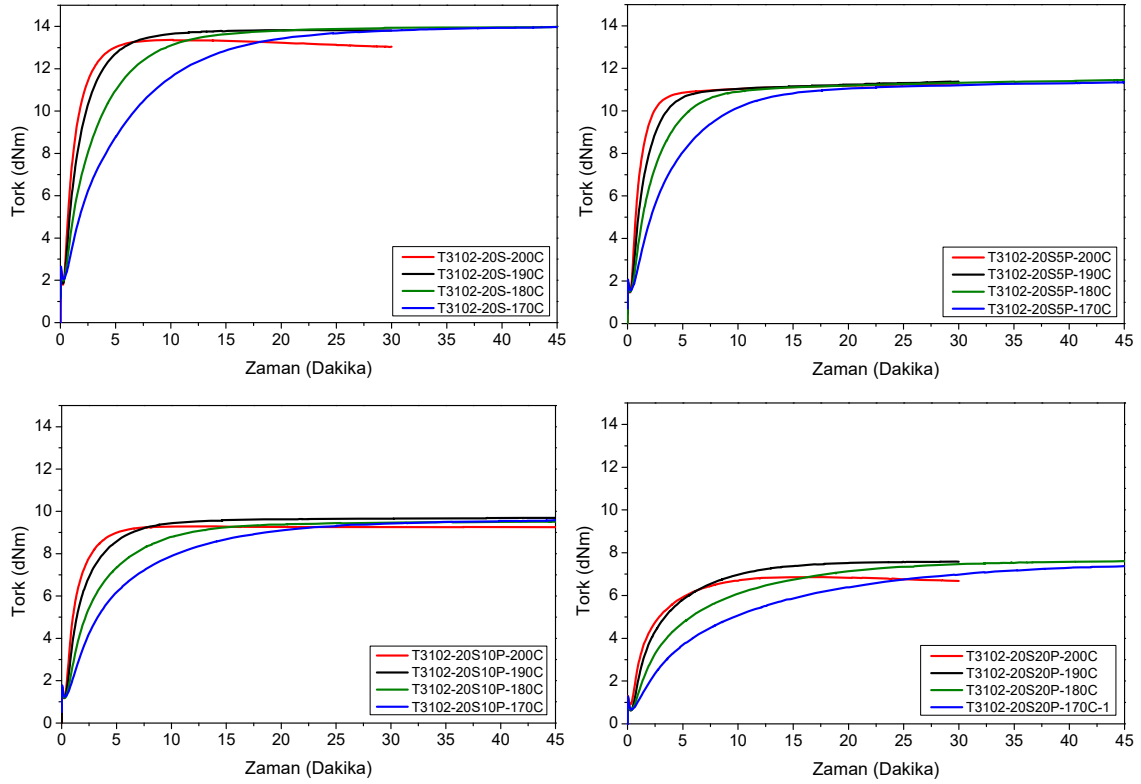
Burada t_{90} maksimum torkun %90'ına ulaşılması için geçen süre, t_{s2} ise minimum tork'un üzerine 2 birim çıkılması için geçen süredir. Çizelgelerdeki CRI değerlerine bakıldığında 190 °C sıcaklıktaki kürleşmenin 180 °C'ye göre daha iyi olduğu ve t_{90} sürelerinin daha kısa olduğu görülmektedir. Bu durum göz önüne alınarak T3108 polimerini içeren hamurların optimum pişme sıcaklığı 190 °C olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.1. T3108 temelli hamurların MDR verileri

	T3108-20S 200 °C	T3108-20S 190 °C	T3108-20S 180 °C	T3108-20S 170 °C	T3108-20SSP 200 °C	T3108-20SSP 190 °C	T3108-20SSP 180 °C	T3108-20SSP 170 °C	T3108-20S10P 200 °C	T3108-20S10P 190 °C	T3108-20S10P 180 °C	T3108-20S10P 170 °C	T3108-20S20P 200 °C	T3108-20S20P 190 °C	T3108-20S20P 180 °C	T3108-20S20P 170 °C
Test sıcaklığı	200	190	180	170	200	190	180	170	200	190	180	170	200	190	180	170
Test süresi	30	30	45	45	30	30	45	45	45	45	45	45	30	30	45	45
ML (dNm)	1,4	1,5	1,5	1,7	1,3	1,2	1,2	1,3	0,9	0,9	0,9	1,0	0,7	0,8	0,9	0,9
MH (dNm)	13,2	13,7	13,9	13,5	11,7	11,8	12,0	12,0	10,0	10,3	10,4	10,2	7,7	8,0	8,4	8,2
t_{s2} (dk)	0,6	0,7	1,0	1,5	0,6	0,7	0,9	1,4	0,7	0,9	1,3	2,0	1,0	1,5	2,2	3,7
t_5 (dk)	0,4	0,5	0,6	0,8	0,4	0,5	0,6	0,7	0,4	0,6	0,7	0,9	0,5	0,6	0,8	1,1
t_{30} (dk)	0,8	1,0	1,5	2,6	0,7	0,9	1,3	2,0	0,8	1,2	1,7	2,6	1,0	1,6	2,5	4,0
t_{60} (dk)	1,4	2,1	3,2	6,8	1,2	1,8	2,8	4,6	1,7	2,6	4,1	6,5	2,1	3,6	6,5	10,9
t_{90} (dk)	3,2	5,2	8,2	17,4	3,0	4,7	7,9	12,9	4,6	7,6	13,0	20,2	5,9	11,4	20,5	29,6
t_{95} (dk)	4,2	7,1	11,8	22,8	4,9	7,3	12,6	18,3	6,2	10,5	18,1	26,9	7,8	15,1	27,2	35,8
t_{ML} (dk)	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,3	0,4
t_{MH} (dk)	14,9	29,9	45,0	44,9	30,0	30,0	45,0	44,8	36,6	44,9	45,0	45,0	18,2	29,7	45,0	45,0
R_h (dk)	8,8	6,0	3,8	1,9	9,1	6,3	4,1	2,4	6,2	4,1	2,5	1,5	3,7	2,1	1,3	0,7
t_{Rh} (dk)	0,7	0,8	1,0	1,1	0,7	0,8	0,9	1,2	0,8	0,9	1,1	1,4	0,9	1,0	1,1	1,5
tanD ML (dk)	6,3	6,5	6,4	5,9	5,9	6,2	6,2	6,2	7,1	6,7	7,0	6,6	7,1	7,0	6,6	6,5
tanD MH (dk)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Δtork (dNm)	11,8	12,3	12,5	11,8	10,4	10,6	10,8	10,7	9,1	9,4	9,5	9,2	7,0	7,2	7,5	7,3
CRI (dak⁻¹)	38,9	22,4	13,8	6,3	40,5	24,9	14,3	8,7	25,5	15,1	8,6	5,5	20,2	10,1	5,5	3,9

4.1.2. T3102 Temelli Hamurların Pişme Karakteristikleri

T3102-20S, T3102-20S5P, T3102-20S10P, T3102-20S20P, hamurlarının 170, 180, 190 ve 200 °C sıcaklıklarda elde edilen MDR eğrileri Şekil 4.2’de verilmiştir. Bu eğrilerin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen kür parametreleri Çizelge 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2. T3102 kauçuklarının dört sıcaklıkta MDR pişme eğrileri

Şekil 4.2 incelendiğinde T3108 içeren hamurların davranışına benzer şekilde T3102 hamurlarında da 200 °C sıcaklıklarda bozulma (reversiyon) gözlemlenmiştir. Aynı şekilde 170 °C sıcaklığın yetersiz kaldığı, 180 ve 190 °C sıcaklıkların kürleşme için daha ideal olduğu görülmüştür. Çizelge 4.2’deki kürleşme hız indeksi (CRI) değerlerine bakıldığında T3102 polimerini içeren hamurların optimum kürleşme sıcaklığı 190 °C olarak belirlenmiştir.

M_w değeri T3108’e göre çok daha yüksek olan T3102 polimerinin aynı zamanda ECH oranı da en yüksektir. Ancak MDR verilerinde maksimum tork (M_H) değerleri T3108 ile yakındır. Bu durum molekül ağırlığının, zincir büyüklüğünün ve çapraz bağ oluşumunda rol oynayan ECH oranının etkileri birlikte değerlendirildiğinde kürleşme sırasındaki tork artışına etkisinin sınırlı olduğunu göstermektedir. Bu gözlem çapraz bağ oluşumunda da bu faktörlerin etkisinin sınırlı olduğu şeklinde yorumlanabilir.

Fenolik reçinenin T3102 polimerinin kürleşmesine etkisi T3108 polimeri ile benzerlik göstermektedir. Yine fenolik reçine oranı arttıkça M_H değerleri, dolayısıyla çapraz bağ oluşumu düşmüştür. Bu durum fenolik reçinenin kürleşme açısından her iki polimerde benzer etkisi olduğunu göstermiştir [74,75].

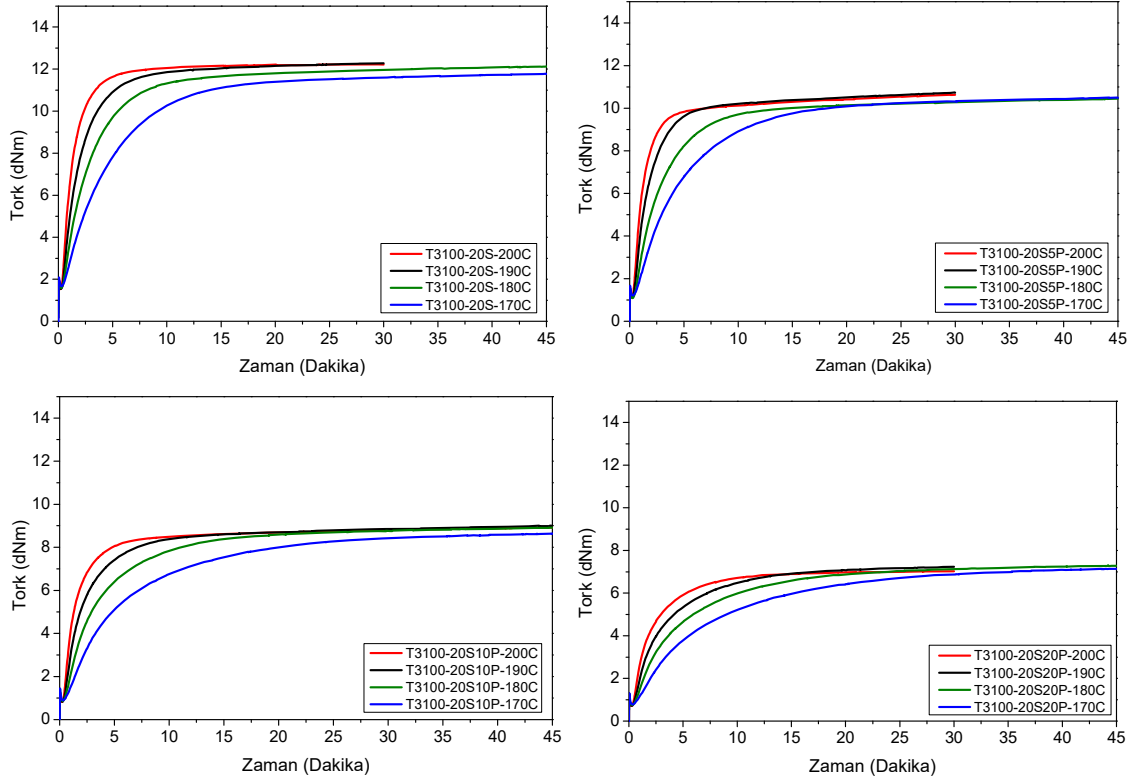
Çizelge 4.2. T3102 hamurlarının MDR verileri

	T3102-20S 200 °C	T3102-20S 190 °C	T3102-20S 180 °C	T3102-20S 170 °C	T3102-20S5P 200 °C	T3102-20S5P 190 °C	T3102-20S5P 180 °C	T3102-20S5P 170 °C	T3102-20S10P 200 °C	T3102-20S10P 190 °C	T3102-20S10P 180 °C	T3102-20S10P 170 °C	T3102-20S20P 200 °C	T3102-20S20P 190 °C	T3102-20S20P 180 °C	T3102-20S20P 170 °C
Test sıcaklığı	200	190	180	170	200	190	180	170	200	190	180	170	200	190	180	170
Test süresi	30	30	45	45	30	30	45	45	45	45	45	45	30	30	45	45
ML (dNm)	1,8	2,0	2,0	2,1	1,5	1,5	1,5	1,6	1,2	1,2	1,2	1,2	0,9	0,6	0,6	0,7
MH (dNm)	13,4	13,3	14,0	14,0	11,2	11,4	11,5	11,4	9,3	9,7	9,5	9,6	6,9	7,6	7,6	7,6
t_{s2} (dk)	0,5	0,7	0,9	1,3	0,6	0,7	0,9	1,4	0,7	0,8	1,2	1,7	1,0	1,2	1,9	2,8
t_s (dk)	0,4	0,5	0,5	0,7	0,4	0,4	0,5	0,7	0,4	0,5	0,6	0,7	0,5	0,6	0,7	0,9
t_{30} (dk)	0,7	0,9	1,3	2,1	0,7	0,9	1,2	1,8	0,7	1,0	1,4	2,1	0,9	1,3	1,9	3,0
t_{60} (dk)	1,3	1,9	3,3	5,5	1,2	1,7	2,6	4,2	1,4	2,0	3,3	5,1	2,2	3,1	5,3	8,3
t_{90} (dk)	3,3	4,7	8,6	14,5	2,8	4,2	6,9	11,0	3,4	5,8	9,5	15,6	6,4	9,4	17,0	24,5
t_{95} (dk)	4,3	6,2	11,8	19,3	4,7	6,6	11,0	15,5	4,5	8,0	13,0	21,3	8,4	12,7	22,8	31,3
t_{ML} (dk)	0,2	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
t_{MH} (dk)	10,2	16,6	45,0	45,0	30,0	30,0	44,9	45,0	14,0	45,0	44,6	44,9	17,6	29,8	45,0	45,0
R_h (dk)	9,1	6,3	4,1	2,5	8,8	6,1	3,9	2,3	6,5	4,5	2,8	1,7	3,3	2,7	1,6	1,0
t_{Rh} (dk)	0,7	0,8	0,8	1,0	0,7	0,8	0,9	1,2	0,7	0,8	1,0	1,1	0,8	0,9	1,2	1,5
tanD ML (dk)	5,1	4,6	5,0	4,8	5,1	5,2	5,0	4,9	5,3	5,6	5,3	5,3	5,6	8,2	8,0	8,0
tanD MH (dk)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2
Δ tork (dNm)	11,6	11,4	12,0	11,9	9,7	9,9	10,0	9,8	8,1	8,5	8,3	8,3	6,0	7,0	7,0	7,0
CRI (dak ⁻¹)	36,9	24,9	12,9	7,6	43,9	28,3	16,6	10,3	36,0	20,2	12,1	7,2	18,6	12,2	6,6	4,6

4.1.3. T3100 Temelli Hamurların Pişme karakteristikleri

T3100-20S, T3100-20S5P, T3100-20S10P, T3100-20S20P, hamurlarının 170, 180, 190 ve 200 °C sıcaklıklarda elde edilen MDR kürleşme eğrileri Şekil 4.3'te verilmiştir. MDR eğrilerinin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen veriler ise Çizelge 4.3'te verilmiştir. Şekil 4.3 incelendiğinde T3100 hamurlarında 200 °C sıcaklıkta daha az bozulma (reversiyon) gözlemlenmiştir. 170 ve 180 °C sıcaklıklarda maksimum tork ve Δ tork değerinin biraz daha düşük olduğu ve 190 °C sıcaklığın kürleşme için daha ideal olduğu

görülmüştür. Çizelge 4.3'teki kürleşme hız indeksi (CRI) değerlerine bakıldığında T3100 polimerini içeren hamurların optimum kürleşme sıcaklığı önceki kauçuklarda olduğu gibi 190 °C olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.3. T3100 kauçuklarının dört sıcaklıkta MDR pişme eğrileri

T3100 polimerinin M_w değeri incelenen polimerler içinde yaklaşık 2 milyon molekül kütlesi ile T3102 polimerinden sonra ikinci en yüksek değere sahip olan polimerdir. AGE oranı en yüksek olan T3100'ın ECH oranı T3102'ye çok yakındır. Bu değişkenler açısından T3102'ye en yakın polimerdir. Ancak Çizelge 4.3'teki MDR verileri incelendiğinde T3100 kauçuklarında ulaşılan M_H ve Δ tork değerlerinin T3108 ve T3102'ye göre daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum çapraz bağ oluşumunun T3100 elastomerlerinde daha düşük olduğu şeklinde yorumlanabilir. Bunun bir sebebi daha büyük yan gruba sahip olan AGE monomerinin oranının T3100'da en yüksek olması olabilir. Yukarıda verildiği gibi GECO polimerlerinin AGE oranı T3100 > T3108 > T3000LL > T3102 sıralamasına göre değişmektedir. Büyük yan grupların zincirlerin birbirine yaklaşmasını zorlaştırdığı ve bu nedenle çapraz bağ oluşumunu zorlaştırdığı düşünülebilir [76]. Ayrıca T3100 AGE oranı en yüksek olan terpolimer olmasına rağmen Δ tork değeri en yüksek olan elastomer olmaması allil gruplarının tamamının çapraz bağ

tepkimelerine etkin olarak katılmadığını göstermektedir. Yinede bu düşünce hazırlanan elastomerlerin çapraz bağ yoğunlukları hesaplandıktan sonra tekrar irdelenecektir.

Fenolik reçinenin T3100 polimerinin kürşelmesine etkisi T3108 ve T3102 polimerleri ile benzerlik göstermektedir. Burada da fenolik reçine oranı arttıkça M_H değerleri ve Δ tork değerleri, dolayısıyla çapraz bağ oluşumu düşmüştür.

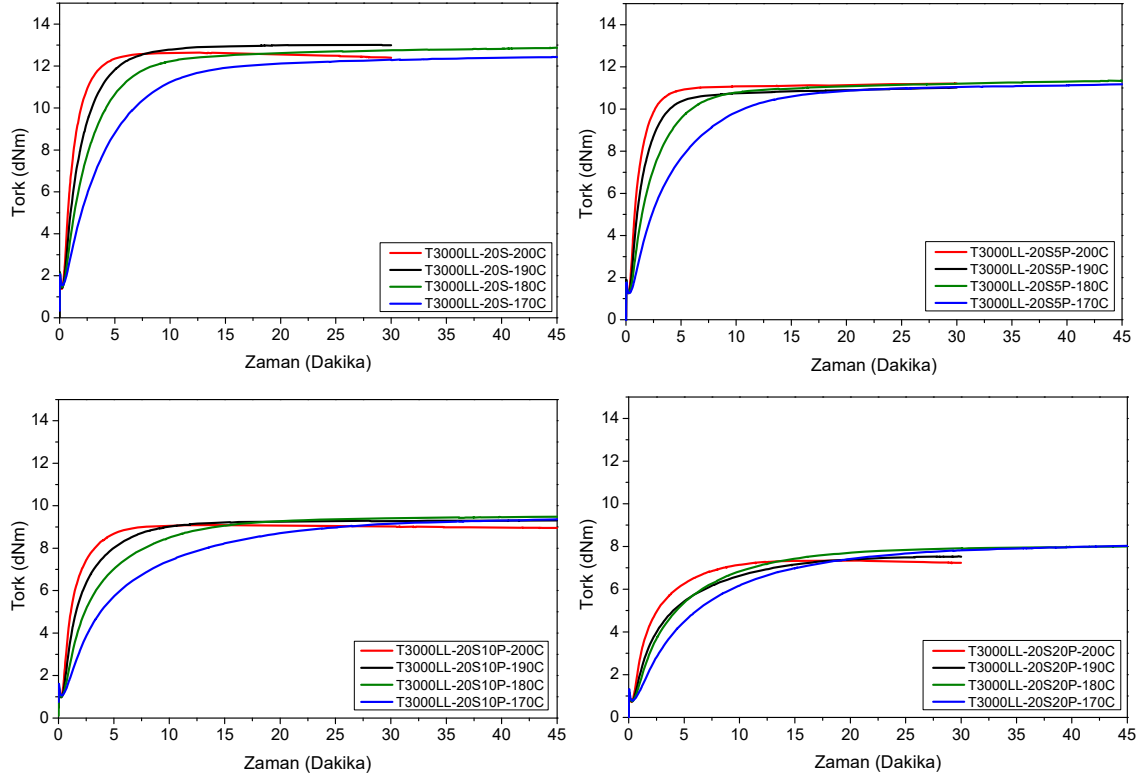
Çizelge 4.3. T3100 hamurlarının MDR verileri

	T3100-20S 200 °C	T3100-20S 190 °C	T3100-20S 180 °C	T3100-20S 170 °C	T3100-20S5P 200 °C	T3100-20S5P 190 °C	T3100-20S5P 180 °C	T3100-20S5P 170 °C	T3100-20S10P 200 °C	T3100-20S10P 190 °C	T3100-20S10P 180 °C	T3100-20S10P 170 °C	T3100-20S20P 200 °C	T3100-20S20P 190 °C	T3100-20S20P 180 °C	T3100-20S20P 170 °C
Test sıcaklığı	200	190	180	170	200	190	180	170	200	190	180	170	200	190	180	170
Test süresi	30	30	45	45	30	30	45	45	45	45	45	45	30	30	45	45
ML (dNm)	1,5	1,5	1,6	1,7	1,2	1,1	1,1	1,2	0,8	0,8	0,9	0,9	0,7	0,7	0,8	0,8
MH (dNm)	12,2	12,3	12,1	11,8	10,7	10,7	10,5	10,5	8,9	9,0	8,9	8,6	7,0	7,2	7,3	7,2
t_{s2} (dk)	0,6	0,8	1,0	1,5	0,6	0,8	1,1	1,7	0,7	1,0	1,4	2,1	1,0	1,4	2,0	3,0
t_5 (dk)	0,4	0,5	0,6	0,7	0,4	0,5	0,6	0,8	0,4	0,5	0,6	0,8	0,5	0,6	0,7	0,9
t_{30} (dk)	0,7	1,0	1,4	2,1	0,7	1,0	1,4	2,2	0,8	1,1	1,6	2,4	1,0	1,4	2,0	2,9
t_{60} (dk)	1,4	2,1	3,1	4,9	1,4	2,0	3,1	5,0	1,6	2,5	3,8	6,0	2,3	3,5	5,0	7,4
t_{90} (dk)	3,7	5,8	8,5	12,3	4,4	5,6	8,7	13,5	5,3	8,3	11,9	18,3	7,1	10,8	15,6	21,5
t_{95} (dk)	5,3	8,7	13,8	17,3	12,0	11,2	14,4	19,0	10,8	15,2	17,4	24,8	10,0	15,0	22,6	28,2
t_{ML} (dk)	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3	0,4	0,2	0,3	0,3	0,4
t_{MH} (dk)	29,5	30,0	45,0	45,0	30,0	30,0	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0	44,9	30,0	30,0	45,0	45,0
Rh (dk)	7,9	5,3	3,4	2,0	7,2	5,1	3,1	1,8	5,6	3,7	2,3	1,3	3,3	2,2	1,5	0,9
t_{Rh} (dk)	0,7	0,8	0,9	1,0	0,7	0,8	1,0	1,4	0,7	0,9	1,1	1,6	0,8	0,9	1,2	1,5
tanD ML (dk)	5,0	4,9	4,6	4,4	4,8	5,1	5,1	5,0	5,7	5,8	5,6	5,5	5,9	5,7	5,3	5,3
tanD MH (dk)	0,2	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Δ tork (dNm)	10,7	10,7	10,6	10,1	9,5	9,6	9,4	9,3	8,1	8,2	8,0	7,7	6,3	6,5	6,5	6,4
CRI (dak ⁻¹)	32,4	20,0	13,3	9,2	26,4	21,0	13,1	8,4	21,8	13,7	9,6	6,2	16,4	10,7	7,4	5,4

4.1.4. T3000LL Temelli Hamurların kürleşme karakteristikleri

T3000LL-20S, T3000LL-20S5P, T3000LL-20S10P ve T3000LL-20S20P hamurlarının 170, 180, 190 ve 200 °C sıcaklıklarda elde edilen MDR kürleşme eğrileri Şekil 4.4'te verilmiştir. MDR'den elde edilen reolojik parametreler ise Çizelge 4.4'te verilmiştir. Şekil 4.4 incelendiğinde T3000LL içeren hamurların çoğunda 200 °C sıcaklıkta yine bozulma (reversiyon) gözlenmiştir. Dolgu olarak sadece silika içeren hamurda 170 ve 180

°C sıcaklıklarda ulaşılan maksimum tork seviyesinin 190 °C den daha düşük olduğu gözlenmiştir. Fenolik reçine oranı arttıkça tüm sıcaklıklarda yine daha düşük tork seviyelerine ulaşıldığı görülmüştür. Çizelge 4.4'teki kürleşme hız indeksi (CRI) değerlerine göre, diğer polimerlerde olduğu gibi T3000LL içeren hamurların optimum kürleşme sıcaklığı 190 °C olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.4. T3000LL kauçuklarının dört sıcaklıkta MDR pişme eğrileri

Diğer GECO polimerlerine kolaylıkla karışma özelliğine sahip olan T3000LL polimerinin M_w değeri T3108'in biraz üstünde, monomer oranları ise diğer polimerlerin arasında değerlere sahiptir. T3000LL'nin maksimum tork değerleri T3108 ve T3102'nin altında, T3100'ün üstünde kalmıştır. Bu gözlemler çapraz bağ oluşumuna etki edebilecek faktörler olan M_w ve monomer oranlarının T3000LL için arada değerler olmasıyla uyumludur.

Fenolik reçinenin T3000LL polimerinin kürşelmesine etkisi diğer GECO polimerleri ile benzerlik göstermektedir. Bu polimerin kauçuklarında da fenolik reçine oranı arttıkça M_H ve Δ tork değerleri, dolayısıyla çapraz bağ oluşumu düşmüştür. Bu durum fenolik reçinenin kürleşme açısından polimerin yapısından bağımsız davrandığı şeklinde yorumlanabilir. Literatürde buna uyumlu sonuçlar rapor edilmiştir [74,75].

Çizelge 4.4. T3000LL hamurlarının MDR verileri

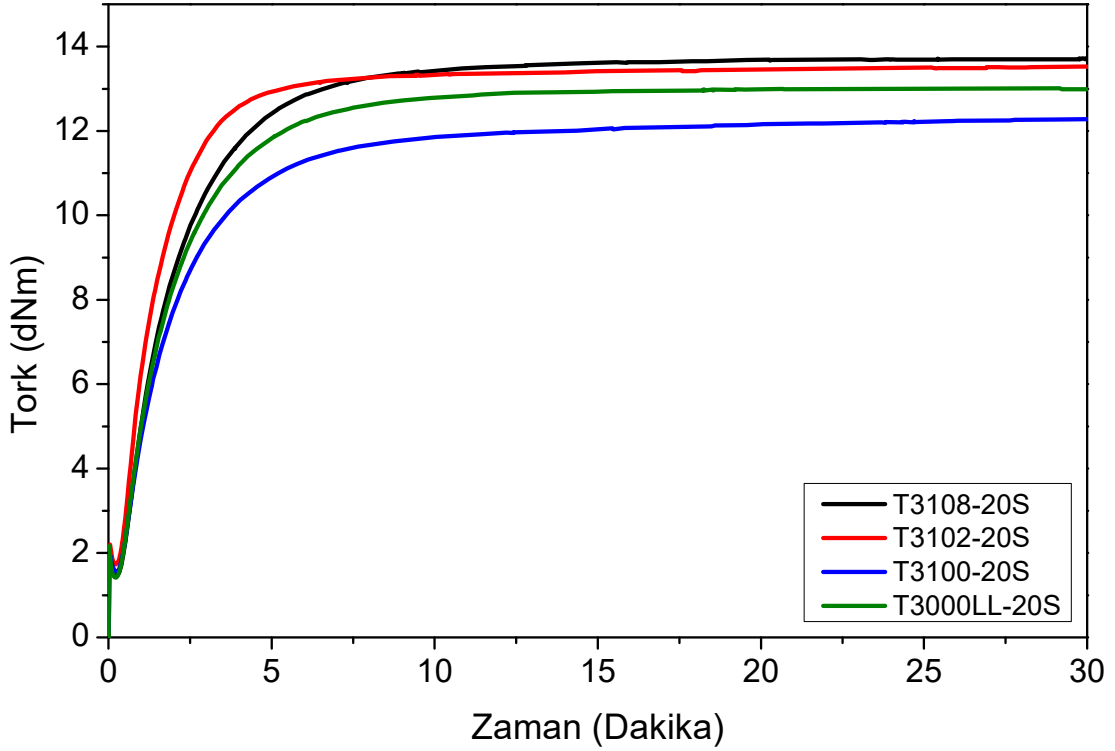
	T3000LL-20S 200 °C	T3000LL-20S 190 °C	T3000LL-20S 180 °C	T3000LL-20S 170 °C	T3000LL-20SSP 200 °C	T3000LL-20SSP 190 °C	T3000LL-20SSP 180 °C	T3000LL-20SSP 170 °C	T3000LL-20S10P 200 °C	T3000LL-20S10P 190 °C	T3000LL-20S10P 180 °C	T3000LL-20S10P 170 °C	T3000LL-20S20P 200 °C	T3000LL-20S20P 190 °C	T3000LL-20S20P 180 °C	T3000LL-20S20P 170 °C
Test sıcaklığı	200	190	180	170	200	190	180	170	200	190	180	170	200	190	180	170
Test süresi	30	30	45	45	30	30	45	45	45	45	45	45	30	30	45	45
ML (dNm)	1,4	1,4	1,5	1,5	1,3	1,3	1,3	1,3	1,0	1,0	1,0	1,1	0,7	0,8	0,8	0,8
MH (dNm)	12,6	13,0	12,9	12,4	11,2	11,0	11,4	11,2	9,1	9,3	9,5	9,4	7,3	7,5	8,0	8,0
t ₂ (dk)	0,6	0,7	0,9	1,3	0,6	0,7	0,9	1,4	0,7	0,9	1,2	1,9	1,0	1,4	1,7	2,5
t ₅ (dk)	0,4	0,5	0,5	0,7	0,4	0,4	0,5	0,7	0,4	0,5	0,6	0,8	0,5	0,6	0,7	0,9
t ₃₀ (dk)	0,7	1,0	1,3	1,9	0,7	0,9	1,2	1,9	0,8	1,0	1,5	2,2	1,0	1,4	1,8	2,7
t ₆₀ (dk)	1,3	2,0	2,8	4,2	1,2	1,6	2,6	4,4	1,4	2,2	3,5	5,7	2,2	3,7	4,5	6,5
t ₉₀ (dk)	3,1	5,1	7,3	10,5	2,9	4,1	7,0	11,5	3,8	6,5	10,9	17,9	6,6	11,9	13,3	18,4
t ₉₅ (dk)	4,0	6,9	10,7	14,8	4,0	6,1	11,1	16,1	5,0	8,8	15,0	24,3	8,6	15,7	18,5	24,9
t _{ML} (dk)	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4
t _{MH} (dk)	11,3	29,2	45,0	44,9	29,9	30,0	45,0	45,0	13,8	45,0	45,0	45,0	20,9	29,8	44,9	45,0
Rh (dk)	8,8	5,9	4,0	2,4	8,6	6,2	3,9	2,8	6,1	4,2	2,6	1,6	3,4	2,2	1,8	1,1
t _{Rh} (dk)	0,7	0,8	0,9	1,2	0,7	0,8	0,9	0,2	0,7	0,8	1,0	1,3	0,8	0,9	1,1	1,8
tanD ML (dk)	5,9	5,7	5,2	4,9	5,4	5,4	5,6	5,5	5,7	6,0	5,8	5,6	6,4	6,6	6,3	6,0
tanD MH (dk)	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1
Δtork (dNm)	11,2	11,6	11,4	10,9	10,0	9,8	10,1	9,9	8,1	8,3	8,5	8,3	6,6	6,8	7,3	7,3
CRI (dak ⁻¹)	40,2	23,0	15,7	10,8	42,7	29,5	16,4	9,9	32,1	17,9	10,4	6,2	18,0	9,6	8,6	6,3

Sonuç olarak bu çalışma kapsamında hazırlanan GECO kauçukları ile yapılan MDR ölçümlerinden, optimum kürleşme sıcaklığı 190 °C olarak belirlenmiştir. GECO polimerlerinin yapısal özellikleri ile kürleşmede ulaşılan tork değerleri karşılaştırıldığında ECH ve AGE gibi büyük yan gruplar içeren monomerlerin oranı arttıkça tork değerlerinin düştüğü gözlemlenmiştir. Yan grup içermeyen EO oranı ile tork değerleri ise paralellik göstermiştir. Yani EO oranı arttıkça tork değerleri, dolayısıyla çapraz bağ oluşumunun arttığı gözlemlenmiştir. M_w değerlerinin kürleşmeye etkisinin monomer oranları kadar belirgin olmadığı söylenebilir.

4.2. GECO Yapısal Özelliklerinin Pişme Karakteristiğine Etkisi

Farklı monomer oranlarına, M_w ve PDI değerlerine sahip GECO'ların yapısal özelliklerinin pişme karakteristiği üzerindeki etkisini incelemek amacıyla optimum pişme

sıcaklığı olan 190 °C de elde edilen ve bir önceki bölümde her bir sistem için ayrı ayrı verilen MDR eğrileri bu bölümde karşılaştırılmıştır. Dolgu olarak sadece silika içeren hamurların 190 °C sıcaklıkta, 30 dk pişme süresinde elde edilen MDR eğrileri Şekil 4.5'te verilmiştir. Ayrıca Çizelge 4.5'te bu sıcaklık için MDR den elde edilen reolojik sonuçlar özetlenmiştir.



Şekil 4.5. Dolgu olarak sadece silika içeren hamurların 190 °C deki MDR eğrileri

Şekil 4.5 incelendiğinde T308 polimerinde en yüksek tork değerlerine ulaşmakla beraber T3102'nin buna yakın değerlere sahip olduğu görülmektedir. Bu iki polimer M_w değerleri açısından ve çapraz bağ oluşumuna katılan ECH monomerinin oranı açısından zıt uçlarda değerlere sahiptir. T3102 en yüksek M_w değeri ve ECH oranına sahipken, T3108'in bu değerleri en düşüktür. Her iki polimerin kürleşmede benzer Δ tork seviyelerine ve bunun göstergesi olan çapraz bağlanmaya sahip olmaları M_w ve ECH oranı değerlerinin kürleşmeye etkisinin sınırlı olduğunu göstermektedir. Ancak burada T3102'nin kürleşme hızının T3108'den daha yüksek olduğu ve daha dik bir tork eğrisine sahip olduğu görülmektedir. Çizelge 4.5'te CRI değerinin en yüksek olması da T3102 nin kürleşme hızının en yüksek olması gözlemini desteklemektedir. Bunun sebebi daha yüksek ECH oranına sahip olmasına rağmen sonuçta çapraz bağlanmadan kaynaklı tork değerinin

T3108'in üstüne çıkmaması, çapraz bağ oluşumunda farklı faktörlerin daha etkili olduğu izlenimini doğurmaktadır.

M_w değeri ve ECH oranı T3102'ye en yakın olan T3100'in tork değerlerinin en düşük olması, çapraz bağlanmayı bu değerlerden daha fazla etkileyen faktörler olduğu izlenimi desteklemektedir. GECO polimerlerinin yapısal özellikleri açısından ulaşılan maksimum tork ve Δ tork değerlerinin EO monomer oranıyla büyük oranda paralellik gösterdiği görülmektedir. EO oranına göre T3108 > T3000LL > T3102 > T3100 şeklinde sıralanan polimerlerin, maksimum tork ve Δ tork değerlerinin, T3000LL ve T3102'nin birbirine çok yakın olmasıyla beraber, benzer şekilde sıralandığı Çizelge 4.5'te görülmektedir. Çapraz bağ oluşumuna katılmayan EO monomerinin oranı ile maksimum tork ve Δ tork değerlerinin paralel değişmesi, EO monomerinin yan grup içermemesi ve bu sayede sterik engel yaratmayarak polimer zincirlerinin birbirine daha fazla yaklaşmasına imkân verdiği ve böylece çapraz bağ oluşumunu desteklediği düşünülmüştür [76].

Çizelge 4.5. Dolgu olarak sadece silika içeren GECO hamurlarının 190 °C MDR verileri

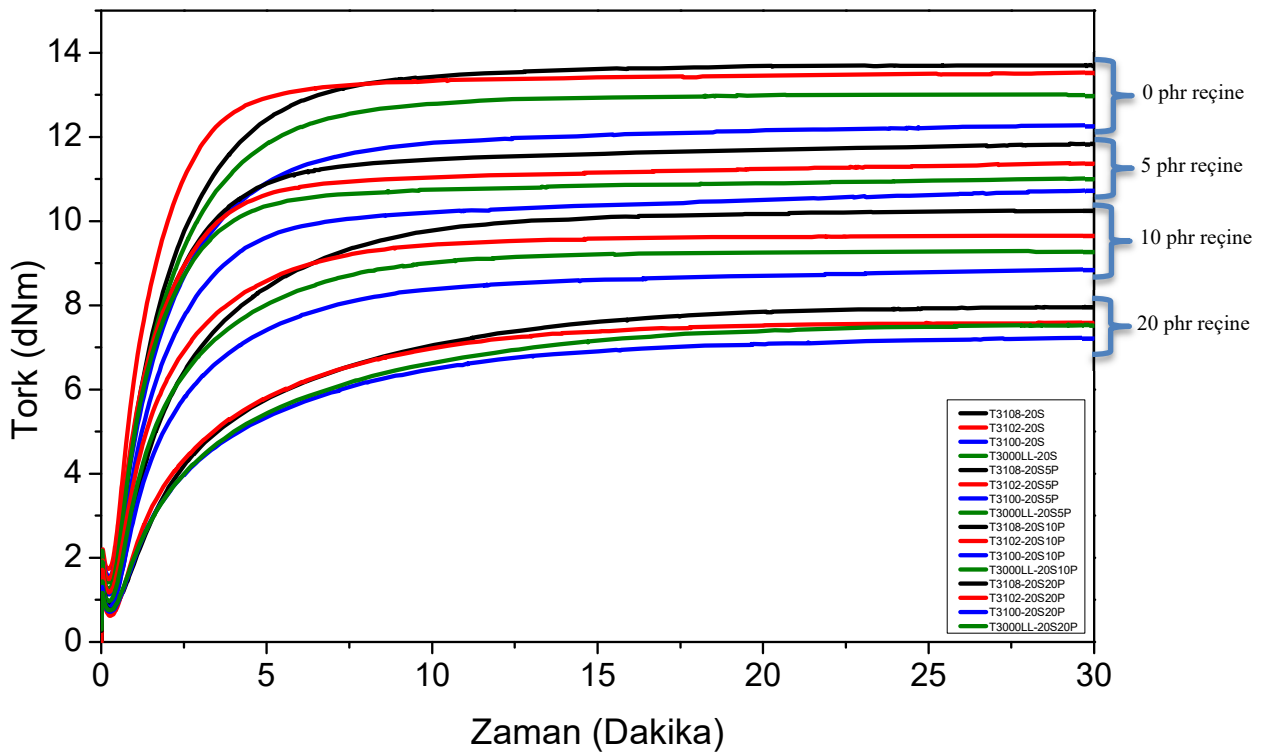
	T3108-20S	T3102-20S	T3100-20S	T3000LL-20S
Test sıcaklığı	190	190	190	190
Test süresi	30	30	30	30
ML (dNm)	1,45	1,95	1,54	1,42
MH (dNm)	13,72	13,3	12,28	13,01
ts2 (dk)	0,72	0,68	0,75	0,71
t5 (dk)	0,48	0,45	0,46	0,45
t30 (dk)	1,02	0,93	1,01	0,98
t60 (dk)	2,07	1,88	2,11	2,02
t90 (dk)	5,18	4,7	5,76	5,05
t95 (dk)	7,08	6,23	8,70	6,87
tML (dk)	0,24	0,25	0,24	0,24
tMH (dk)	29,85	16,63	29,99	29,16
Rh (dk)	6	6,32	5,31	5,88
tRh (dk)	0,83	0,75	0,76	0,79
tanD ML (dk)	6,48	4,62	4,87	5,7
tanD MH (dk)	0,21	0,1	0,12	0,15
Atork (dNm)	12,27	11,35	10,74	11,59
CRI (dak ⁻¹)	22,42	24,88	19,96	23,04

EO monomer oranının yanı sıra maksimum tork değerleri ile ilişkili olabilecek bir diğer değişken PDI (M_w/M_n) oranı olma olasılığı tartışılabilir. PDI molekül ağırlığının

dağılımının bir göstergesidir ve bu değerin 1'e yakın olması, polimer zincir uzunluklarının birbirine yakın olması anlamına gelir. PDI değeri büyüdükçe farklı molekül ağırlığına sahip polimer zincirlerin dağılımı genişler. Bu çalışmada kullanılan GECO polimerlerinde PDI değeri $T3000LL > T3100 \geq T3102 > T3108$ şeklinde değişmektedir. Burada PDI değerleri 1,55 ile 1,07 arasında değişmiştir ve T3108 en düşük PDI oranına sahiptir. Molekül büyüklüklerinin benzer olması moleküller arası etkileşimi olumlu etkileyebilecek bir faktör olarak düşünülürse, PDI değerinin azalmasının çapraz bağlanmayı destekleyeceği yorumu yapılabilir [76].

4.3. Fenolik Reçinenin Kürleşme Karakteristiğine Etkisi

Farklı fenolik reçine oranlarında hazırlanan tüm GECO kauçuklarının 190 °C'deki MDR eğrileri Şekil 4.6'da ve MDR'den elde edilen parametreler Çizelge 4.6'da verilmiştir. Fenolik reçinenin hamurdaki miktarı arttıkça MDR eğrilerindeki tork değerlerinin düştüğü, daha yumuşak elastomerlerin oluştuğu görülmektedir. Bu durum fenolik reçinenin plastikleştirici etki oluşturduğunu ve çapraz bağ oluşumuna negatif etkisi olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.6. Tüm GECO karışımlarının 190 °C'deki MDR eğrileri

Şekil 4.6'daki MDR eğrileri fenolik reçinenin yapıdan bağımsız olarak tüm GECO kauçuklarını aynı şekilde etkilediğini göstermektedir. Bu durum novolak türündeki fenolik reçinenin çapraz bağlanmaya katılmadığı ve küreleşme yardımcısı maddeleri adsorbe ederek çapraz bağ oluşumunu azalttığı yönünde literatürdeki bilgilerle uyumludur [74,75]. Buradaki kaydedeğer bir gözlem ise dört hamur setinde ulaşılan maksimum tork değerlerinin GECO polimer türüne göre aynı sıralamada oluşmasıdır. Maksimum tork değerlerinin T3108 > T3102 > T3000LL > T3100 şeklindeki sıralaması tüm karışımlar için aynı kalmıştır. Tüm karışımlarda T3108 polimerinin daha yüksek tork değerlerine ulaşması, çapraz bağ oluşumuna daha yatkın olduğunun bir göstergesi olarak değerlendirilebilir. Bir önceki bölümde açıklandığı gibi bu değişim GECO polimerlerinin EO oranı değişimi ile paralellik göstermektedir:

EO içeriği: T3108 > T3000LL > T3102 > T3100

Mak. Tork değerleri: T3108 > T3102 > T3000LL > T3100

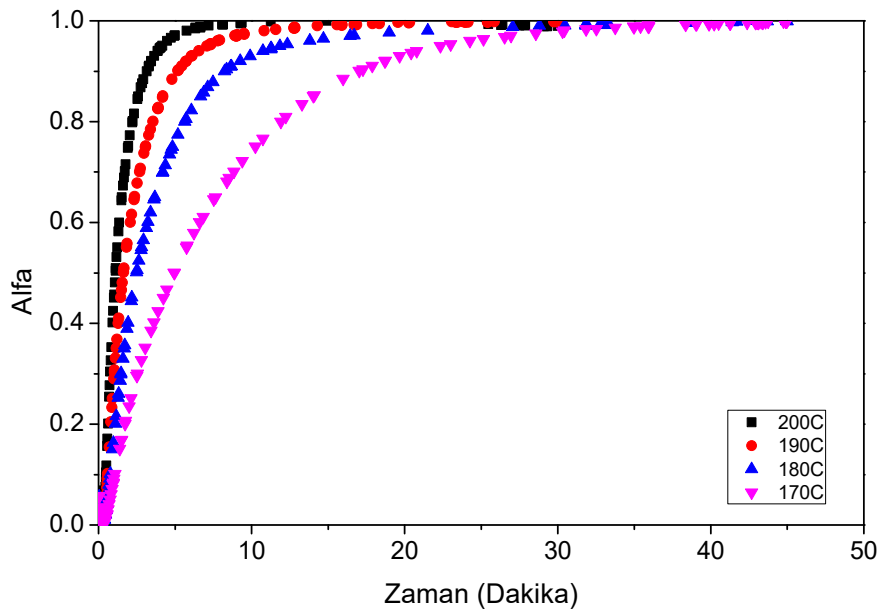
Çizelge 4.6. Tüm GECO kauçuklarının 190 °C'deki MDR verileri

	T3108-20S	T3102-20S	T3100-20S	T3000LL-20S	T3108-20S5P	T3102-20S5P	T3100-20S5P	T3000LL-20S5P	T3108-20S10P	T3102-20S10P	T3100-20S10P	T3000LL-20S10P	T3108-20S20P	T3102-20S20P	T3100-20S20P	T3000LL-20S20P
Test sıcaklığı	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190
Test süresi	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
ML (dNm)	1,5	2,0	1,5	1,4	1,2	1,5	1,1	1,3	0,9	1,2	0,8	1,0	0,8	0,6	0,7	0,8
MH (dNm)	13,7	13,3	12,3	13,0	11,8	11,4	10,7	11,0	10,3	9,7	9,0	9,3	8,0	7,6	7,2	7,5
t_{s2} (dk)	0,7	0,7	0,8	0,7	0,7	0,7	0,8	0,7	0,9	0,8	1,0	0,9	1,5	1,2	1,4	1,4
t ₅ (dk)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,5	0,4	0,6	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6	0,6	0,6
t ₃₀ (dk)	1,0	0,9	1,0	1,0	0,9	0,9	1,0	0,9	1,2	1,0	1,1	1,0	1,6	1,3	1,4	1,4
t₆₀ (dk)	2,1	1,9	2,1	2,0	1,8	1,7	2,0	1,6	2,6	2,0	2,5	2,2	3,6	3,1	3,5	3,7
t₉₀ (dk)	5,2	4,7	5,8	5,1	4,7	4,2	5,6	4,1	7,6	5,8	8,3	6,5	11,4	9,4	10,8	11,9
t ₉₅ (dk)	7,1	6,2	8,7	6,9	7,3	6,6	11,2	6,1	10,5	8,0	15,2	8,8	15,1	12,7	15,0	15,7
t _{ML} (dk)	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2	0,4	0,3	0,3	0,3
Rh (dk)	6,0	6,3	5,3	5,9	6,3	6,1	5,1	6,2	4,1	4,5	3,7	4,2	2,1	2,7	2,2	2,2
t _{Rh} (dk)	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,9	0,8	0,9	0,8	1,0	0,9	0,9	0,9
tanD ML (dk)	6,5	4,6	4,9	5,7	6,2	5,2	5,1	5,4	6,7	5,6	5,8	6,0	7,0	8,2	5,7	6,6
tanD MH (dk)	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2
Δtork (dNm)	12,3	11,4	10,7	11,6	10,6	9,9	9,6	9,8	9,4	8,5	8,2	8,3	7,2	7,0	6,5	6,8
CRI (dak⁻¹)	22,4	24,9	20,0	23,0	24,9	28,3	21,0	29,5	15,1	20,2	13,7	17,9	10,1	12,2	10,7	9,6

Burada T3000LL ile T3102 maksimum tork değerleri birbirine oldukça yakındır. Bu iki sıralamanın büyük oranda paralel olması yine yukarıda açıklandığı üzere EO monomerinin yapısıyla ilgili görünmektedir. EO monomerinin yan grubunun olmaması, bunun yanı sıra ECH ve AGE monomerlerinin oldukça büyük yan gruplara sahip olması, monomer oranlarındaki değişimlerin polimer zincir dinamiğini etkileme potansiyeli olduğu ihtimalini ortaya koymaktadır. EO monomerinin oranının T3108 polimerinde daha fazla olması zincirler arası sterik engellerin biraz daha az olmasına yol açabilir. Bu durum kurluşma sırasında zincirlerin birbirine daha fazla yaklaşabilmesine ve daha fazla çapraz bağ oluşmasına yol açmış olabilir. Nitekim T3108 elastomerlerinde en yüksek M_H ve Δ tork değerleri gözlemlenmiştir. Benzer şekilde EO oranının T3100 polimerinde en düşük olması, buna karşılık bu polimerin kauçuklarında en düşük M_H ve Δ tork değerlerinin gözlemlenmesi bu düşüncüyü desteklemektedir.

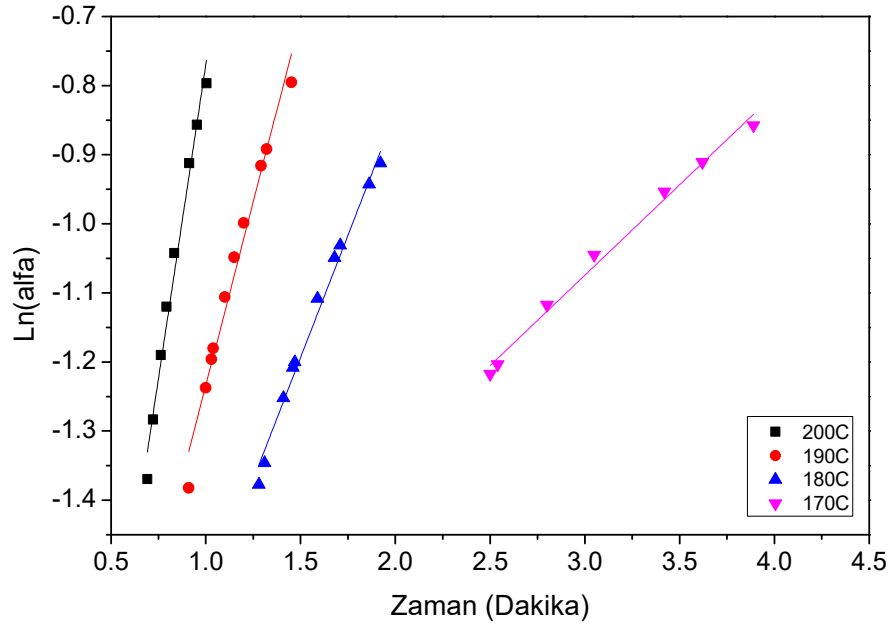
4.4. Pişme Kinetiği Analizleri

Çalışmada hazırlanan tüm kauçuk hamurlarının vulkanizasyon mekanizmalarının kinetik analizi MDR verileri ile Arrhenius eşitliği kullanılarak yapılmıştır. Bunun için dört farklı sıcaklıkta elde edilen MDR verileri kullanılarak küreleşme durumu (α), eşitlik 2.1 ile her örnek için hesaplanmıştır. Burada M_t anlık tork, M_L minimum tork, M_H ise maksimum tork değerlerini göstermektedir. Tüm kauçuklar için aynı şekilde yapılan analiz işlemleri T3108-20S örneği üzerinden şu şekilde açıklanabilir: Öncelikle 170, 180, 190, 200 °C sıcaklıklar için α – zaman eğrileri oluşturulmuş ve Şekil 4.7’de verilmiştir.



Şekil 4.7. T3108-20S için 170, 180, 190, 200 °C sıcaklıklarda α – zaman eğrileri

Şekil 4.7’deki eğrilerde doğrusal ilişkinin gözlemlendiği 0,25 - 0,45 aralığındaki α değerleri alınarak oluşturulan $\ln \alpha$ – zaman eğrileri Şekil 4.8’de verilmiştir. Bu eğrilerin her birinin eğimi Origin 8.5 yazılım programında hesaplanarak Çizelge 4.7’de verilmiştir.



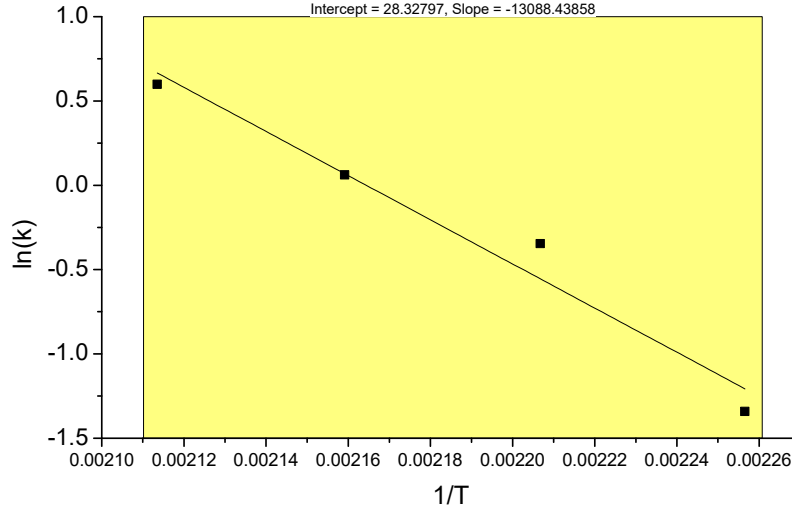
Şekil 4.8. T3108-20S için 0,25 - 0,45 arası α değerlerini içeren $\ln \alpha$ – zaman eğrileri

Çizelge 4.7. T3108-20S için $\ln \alpha$ – zaman eğrilerinin eğimleri (k değerleri)

Eşitlik	$y = a + b \cdot x$			
Karelerin Kalan Toplamı	0,00457	0,00638	0,00312	9,56E-04
Pearson'ın r değeri	0,9923	0,98899	0,9944	0,99606
Düzeltilmiş R-Kare	0,98209	0,97537	0,98759	0,99056
		Değer	Standart Hata	
$\ln(\alpha)$ 200	Kesişim	-2,5883	0,07793	
$\ln(\alpha)$	Eğim (k)	1,81854	0,09269	
$\ln(\alpha)$ 190	Kesişim	-2,29685	0,06524	
$\ln(\alpha)$	Eğim (k)	1,06279	0,05622	
$\ln(\alpha)$ 180	Kesişim	-2,25423	0,04051	
$\ln(\alpha)$	Eğim (k)	0,70718	0,02505	
$\ln(\alpha)$ 170	Kesişim	-1,85924	0,03289	
$\ln(\alpha)$	Eğim (k)	0,26164	0,01042	

Çizelge 4.7’deki eğim değerleri Arrhenius eşitliğindeki ($k = Ae^{-E_a/RT}$) k değerini vermektedir. Bu eşitlikte E_a aktivasyon enerjisi, R evrensel gaz sabiti (8,314 J/mol K), T ise Kelvin cinsinden sıcaklıktır. Arrhenius eşitliğinde iki tarafın \ln değerleri alınıp

yeniden düzenlendiğinde $\ln k = \ln A - E_a/RT$ eşitliği elde edilir. Buna göre Çizelge 4.7’de verilen k değerleri kullanılarak $\ln k - 1/T$ değerleri grafiğe geçirilmiştir ve Şekil 4.9’da verilmiştir.

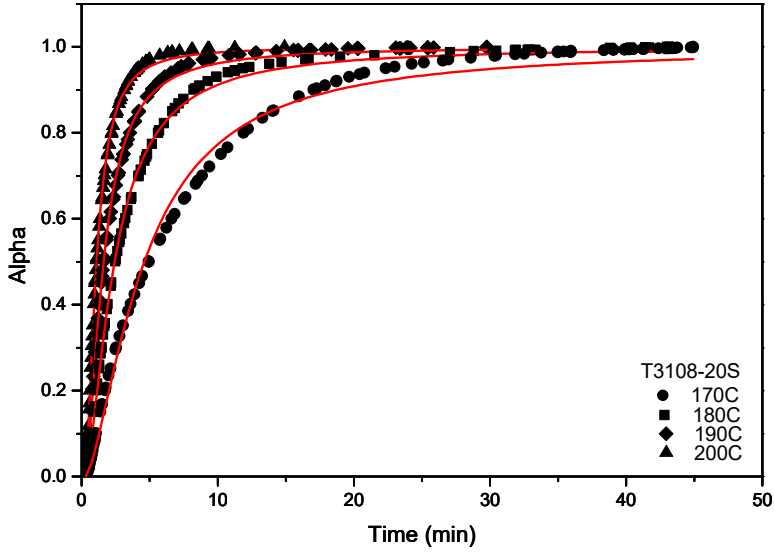


Şekil 4.9. T3108-20S örneği için 1. derece kürleşme kinetiğine göre $\ln k - 1/T$ eğrisi

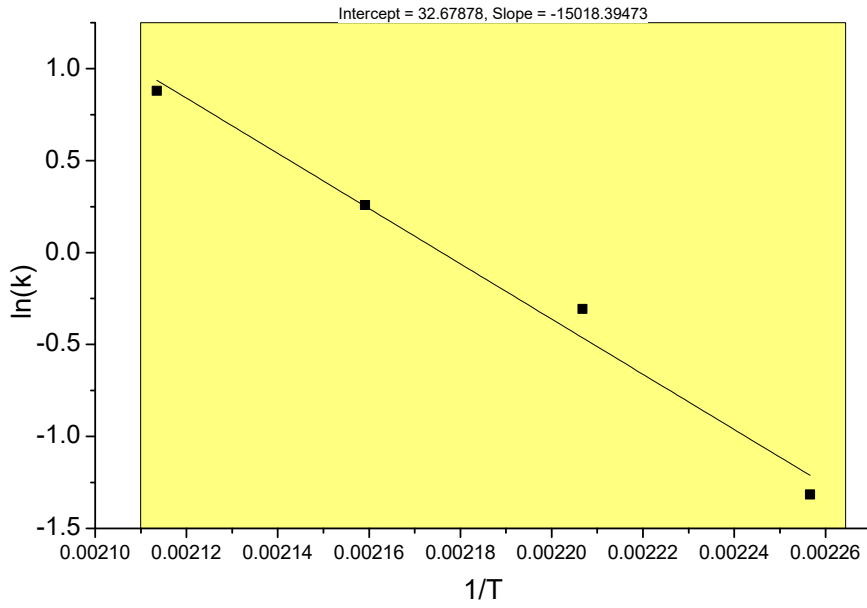
Arrhenius eşitliğindeki eğim ($-E_a/R$) Şekil 4.9’daki eğrinin eğimine eşittir. Buradan $Eğim = -E_a/R$ eşitliğinden R ’nin değeri (8,314 J/molK) yerine konularak $E_a = 108,8$ kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değer kürleşme tepkimesi birinci derece kinetiğe sahip olduğu varsayılarak elde edilen aktivasyon enerjisidir. Kürleşme kinetiğinin n . dereceden olduğu varsayılırsa Origin 8.5 yazılım programında her bir sıcaklık için Şekil 4.7’deki eğrilerin her birine $y = (k*(x-ts)^n)/(1+(k*((x-ts)^n)))$ formülü ile “Doğrusal Olmayan Eğri Uyumu (Nonlinear Curve Fit)” uygulanarak yeni k değerleri hesaplanmıştır. Bu şekilde oluşturulan eğriler Şekil 4.10’da gösterilmiştir. Bu eğrilerden elde edilen k değerleri Çizelge 4.8’de gösterilmiştir. Bu işlemde her bir sıcaklıktaki ts_2 değeri formülde yerine konmuş ve hesaplanan k değerleri ile $\ln k - 1/T$ eğrisi oluşturulmuştur (Şekil 4.11).

Çizelge 4.8. T3108-20Sil için n . derece kürleşme kinetiğine göre hesaplanan k değerleri

T	T(K)	1/T	k	ln(k)
200	473,15	0,002113	2,40897	0,879199
190	463,15	0,002159	1,29346	0,257321
180	453,15	0,002207	0,73631	-0,3061
170	443,15	0,002257	0,26833	-1,31554



Şekil 4.10. T3108-20S için α – zaman doğrusal olmayan eğri uyumu modeli



Şekil 4.11. T3108-20S için n. derece kürleşme kinetiğine göre $\ln k - 1/T$ eğrisi

Şekil 4.11'deki eğrinin eğimi hesaplanıp, $Eğim = -E_a/R$ eşitliğinde yerine yazıldığında kürleşme tepkimesi n. derece kinetiğe sahip olduğu varsayıldığında hesaplanan aktivasyon enerjisi $E_a = 138,6 \text{ kJ/mol}$ 'dür.

T3108-20S örneği için yapılan bu işlemler tüm GECO kauçukları için tekrar edilmiştir. Hem 1. derece, hem de n. derece için bulunan kürleşme hız sabitleri Çizelge 4.9'da aktivasyon enerjileri ise Çizelge 4.10'da verilmiştir.

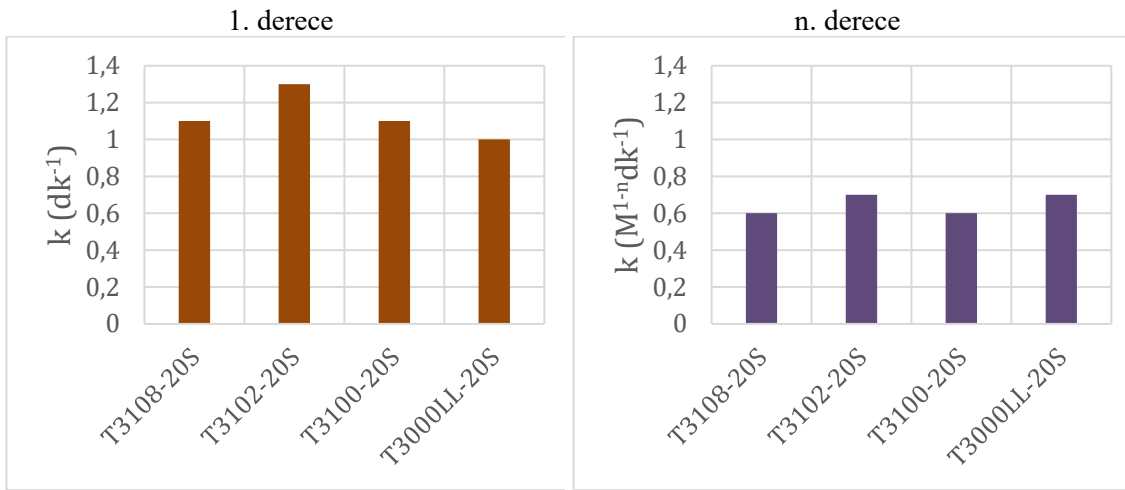
Çizelge 4.9. GECO kauçuklarının 1. Derece ve n. derece kürleşme hız sabitleri

Sıcaklık (°C)		Vulkanizasyon hız sabiti, k (dk ⁻¹)															
		T3108-20S	T3102-20S	T3100-20S	T3000LL-20S	T3108-20S5P	T3102-20S5P	T3100-20S5P	T3000LL-20S5P	T3108-20S10P	T3102-20S10P	T3100-20S10P	T3000LL-20S10P	T3108-20S20P	T3102-20S20P	T3100-20S20P	T3000LL-20S20P
1. derece	200	1,8	1,9	1,6	1,6	2,0	2,4	1,9	2,3	1,6	2,0	1,7	2,0	1,3	1,1	1,4	1,2
	190	1,1	1,3	1,1	1,0	1,4	1,5	1,3	1,6	1,0	1,2	1,0	1,1	0,7	0,8	0,8	0,7
	180	0,7	0,8	0,7	0,7	0,8	0,9	0,7	1,0	0,6	0,7	0,6	0,7	0,3	0,5	0,5	0,6
	170	0,3	0,4	0,5	0,5	0,6	0,6	0,5	0,6	0,4	0,5	0,4	0,4	0,2	0,3	0,4	0,4
n. derece	200	1,2	1,3	1,2	1,3	2,6	3,0	2,2	2,8	2,0	2,7	2,0	2,4	1,6	1,8	1,6	1,6
	190	0,6	0,7	0,6	0,7	1,7	1,8	1,5	1,9	1,1	1,6	1,3	1,4	0,9	1,2	1,1	1,0
	180	0,3	0,4	0,3	0,4	1,0	1,1	1,0	1,0	0,7	0,9	0,8	0,9	0,6	0,6	0,7	0,8
	170	0,1	0,2	0,2	0,2	0,5	0,6	0,5	0,6	0,4	0,6	0,6	0,5	0,3	0,4	0,5	0,5

Çizelge 4.10. GECO kauçuklarının 1. ve n. derece kürleşme aktivasyon enerjileri

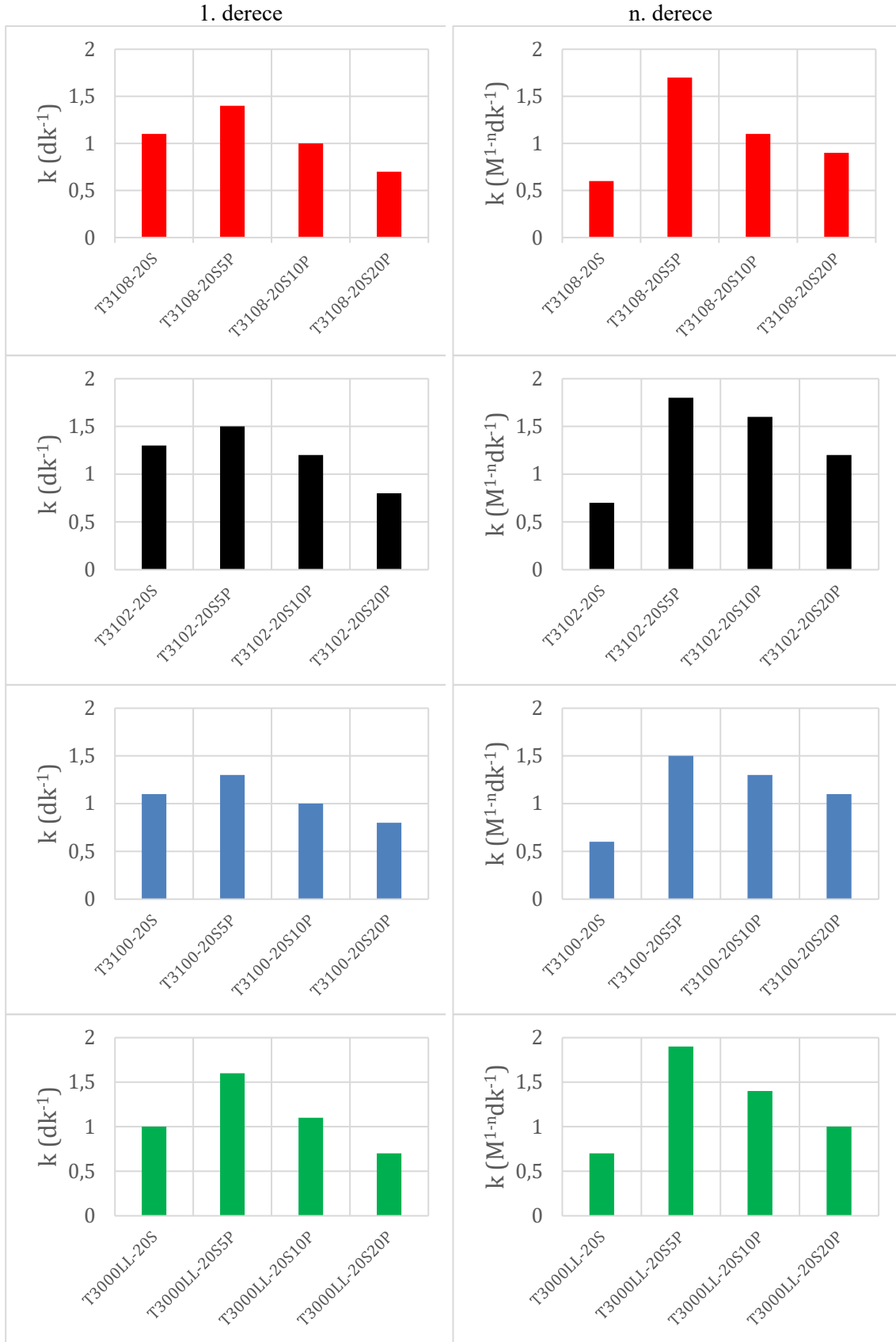
GECO kauçuk kodu	1. derece kürleşme E _a (kJ/mol)	n. derece kürleşme E _a (kJ/mol)
T3108-20S	108,8	138,6
T3102-20S	86,0	123,4
T3100-20S	70,1	113,9
T3000LL-20S	72,2	109,9
T3108-20S5P	77,6	93,3
T3102-20S5P	82,9	91,8
T3100-20S5P	81,4	83,4
T3000LL-20S5P	82,2	93,2
T3108-20S10P	80,3	93,3
T3102-20S10P	84,9	88,1
T3100-20S10P	79,2	73,7
T3000LL-20S10P	87,9	87,1
T3108-20S20P	106,1	92,2
T3102-20S20P	79,1	96,0
T3100-20S20P	80,6	69,9
T3000LL-20S20P	62,6	64,3

Vulkanizasyon tepkimeleri için hız sabitleri kürleşme sürecinin ne kadar hızlı, etkili ve kontrol edilebilir olduğu hakkında bilgi verebilir. Çizelge 9'daki değerler incelendiğinde hem 1. derece hem de n. derece hesaplamalarda k değerlerinin yani tepkime hızının sıcaklıkla arttığı görülmektedir. GECO polimerinin moleküler mimarisinin kürleşme hızına etkisini incelemek amacıyla optimum kürleşme sıcaklığı olarak belirlenen 190 °C'deki hız sabiti değerleri Çizelge 4.9'da verilmiştir. Bu sıcaklıkta hız sabitleri 1. derece için 1,0 - 1,3 dk⁻¹ ve n. derece için 0,6 - 0,7 M¹⁻ⁿ dk⁻¹ (n= tepkime derecesi) arasında değişmiştir. Şekil 4.12'de görüldüğü gibi en yüksek M_w ve ECH oranı değerine sahip olan T3102 polimerinin kürleşme hız sabiti ile M_w ve ECH oranı değeri en düşük olan T3108 arasında çok büyük bir fark yoktur. Birbirine yakın k değerleri kürleşme hızına M_w ve ECH oranının etkisinin sınırlı olduğunu göstermektedir.



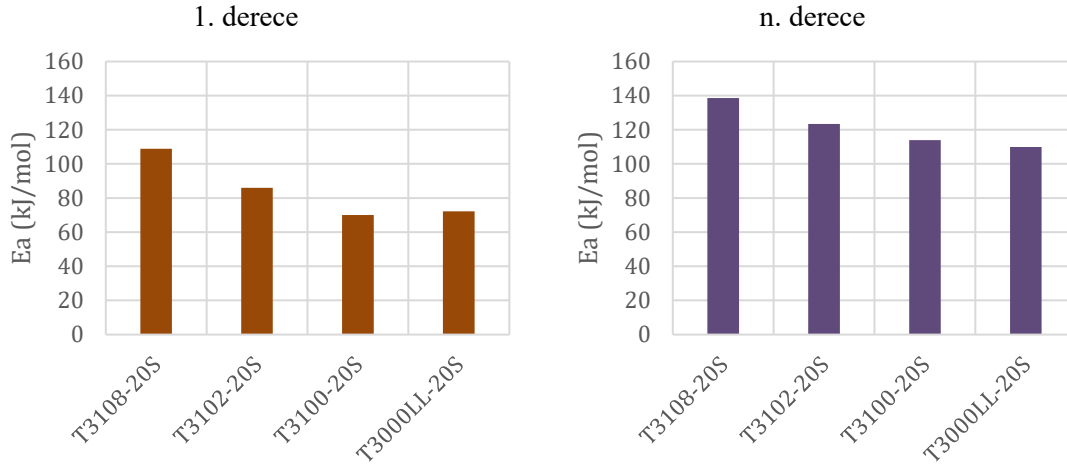
Şekil 4.12. GECO kauçuklarının 190 °C'de kürleşme hız sabitlerinin değişimi

Fenolik reçinenin kürleşme hızına etkisini görmek için farklı oranlarda fenolik reçine içeren tüm GECO kauçuklarının 190 °C'de 1. derece ve n. derece için hesaplanan vulkanizasyon hız sabiti değişimleri Şekil 4.13'te verilmiştir. Her iki durumda kürleşme hızının özellikle 5 phr reçine içeren örneklerde, reçine içermeyen kauçuklara göre arttığı, daha sonra reçine oranı arttıkça azaldığı görülmektedir. Burada düşük oranda reçinenin polimer zincirleri arasındaki boşluğu doldurarak zincirlerin birbirine yaklaşması ve böylece tepkime hızını arttırması söz konusu olabilir. Ancak reçine oranı arttıkça, bu sefer tepkimeye girecek gruplara engel oluşturmaya başlayıp tepkimeyi yavaşlattığı düşünülebilir. Fenolik reçinenin tepkime hızına olan etkisi MDR verilerinde gözlemlenen çapraz bağ oluşumuna olan olumsuz etkisiyle paralellik göstermemiştir.



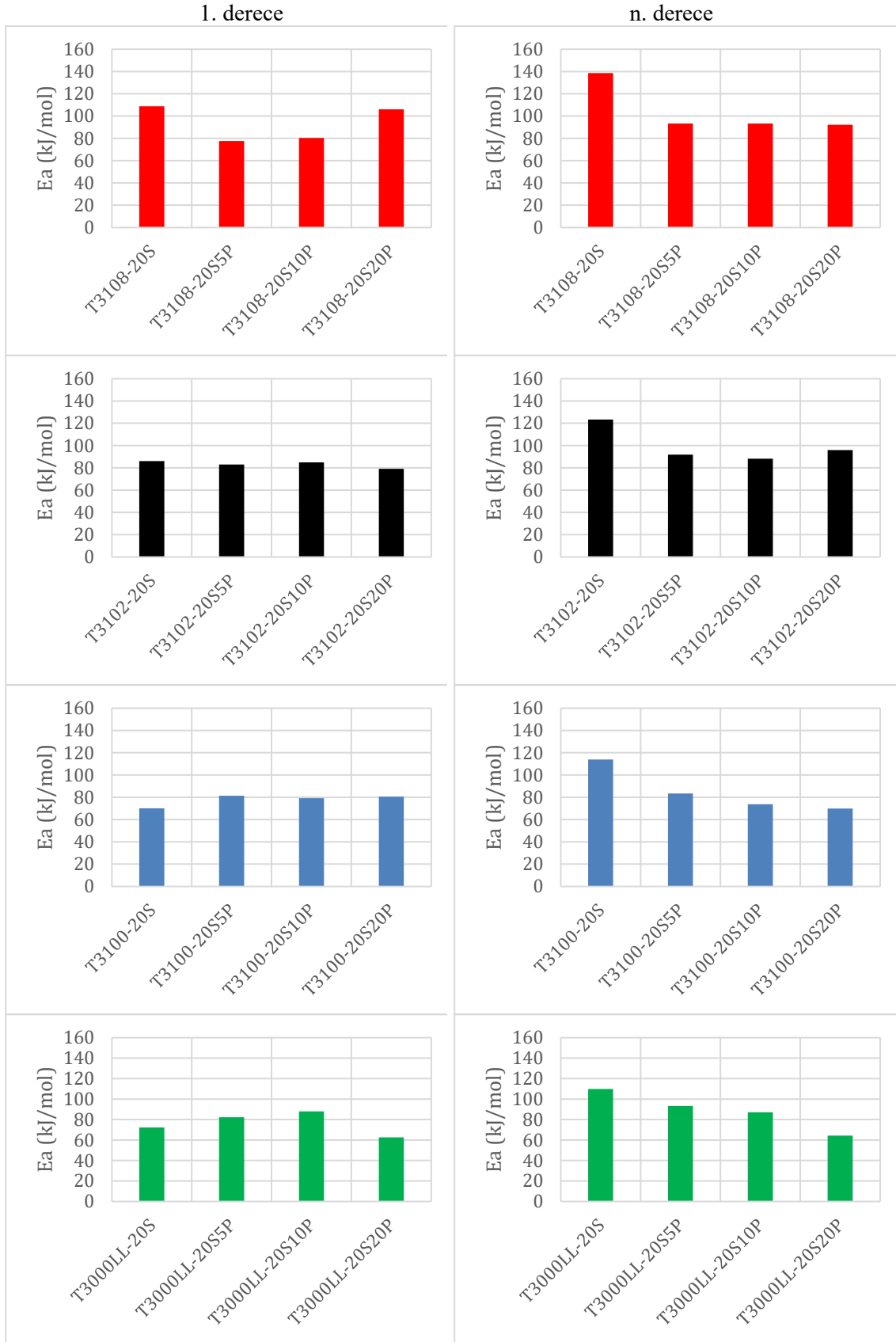
Şekil 4.13. GECO kauçuklarının 190 °C’de kürleşme hızına fenolik reçinenin etkisi

Aktivasyon enerjisi çapraz bağ oluşunun başlaması için gereken minimum enerjidir. Çizelge 4.10’da görülen E_a değerlerinin yüksekliği kürleşme tepkimesinin düşük sıcaklıklarda yavaş ilerlerken, sıcaklık yükseldikçe hızlanma eğiliminin arttığı şeklinde yorumlanabilir. Bu değişimleri daha iyi görebilmek için Şekil 4.14’te GECO yapısının hem 1. derece hem de n. derece tepkimeye göre aktivasyon enerjisine etkisi gösterilmiştir.



Şekil 4.14. GECO kauçuklarının E_a değerlerinin değişimi

Şekil 4.14’te görüldüğü gibi her iki durumda M_w ve ECH oranı en düşük olan T3108’in aktivasyon enerjisi daha yüksektir. Bu durum çapraz bağların oluşumaya başlaması için daha fazla enerji gerektiğini göstermektedir. Çapraz bağ oluşumunda rol alan ECH monomer oranının T3108’de daha düşük olması E_a ’nın daha yüksek olmasını açıklayabilir. Ancak ECH oranı en yüksek olan T3102’nin E_a değeri en düşük değildir. Bu zincir dallanması gibi farklı faktörlerin kürleşme tepkimesinin E_a değerlerine etkisinden kaynaklanıyor olabilir. Fenolik reçinenin kürleşme E_a değerlerine etkisi Şekil 4.15’te gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde 1. derece denkleme göre hesaplanan E_a değerlerine fenolik reçinenin etkisi önemli bir değişim göstermezken, n. derece tepkime varsayılarak hesaplanan E_a değerlerinde fenolik reçine oranı arttıkça hafif bir düşme gözlemlenmiştir. Bu fenolik reçine arttıkça tepkime hız sabiti değerlerinin artmasıyla paralel bir gözlemdir. Bu sonuçlara göre fenolik reçinenin tepkime E_a değerini düşüren, tepkime hızını arttıran ancak tepkimenin tamamlanma oranını da aynı zamanda azaltan bir etkisinin olduğu söylenebilir.



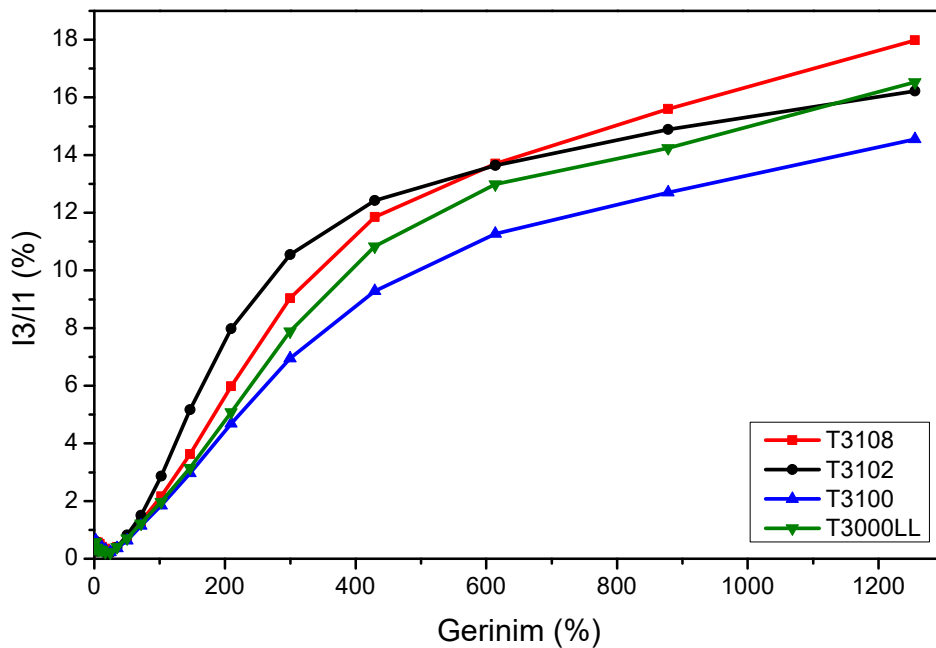
Şekil 4.15. GECO kauçuklarında fenolik reçinenin kurluşme E_a değerlerine etkisi

4.5. RPA Analizleri

RPA tekniği kullanılarak GECO polimerlerinin uzun zincir dallanması (LCB) ve GECO elastomerlerinin çapraz bağ yoğunlukları belirlenmiştir. Uzun zincir dallanmasının belirlenmesinde LAOS yöntemi, çapraz bağ yoğunluğunun belirlenmesinde Lee-Pawlowski-Coran (LPC) yaklaşımı kullanılmıştır. Bu bölümde bu kapsamda yapılan çalışmalar açıklanmıştır.

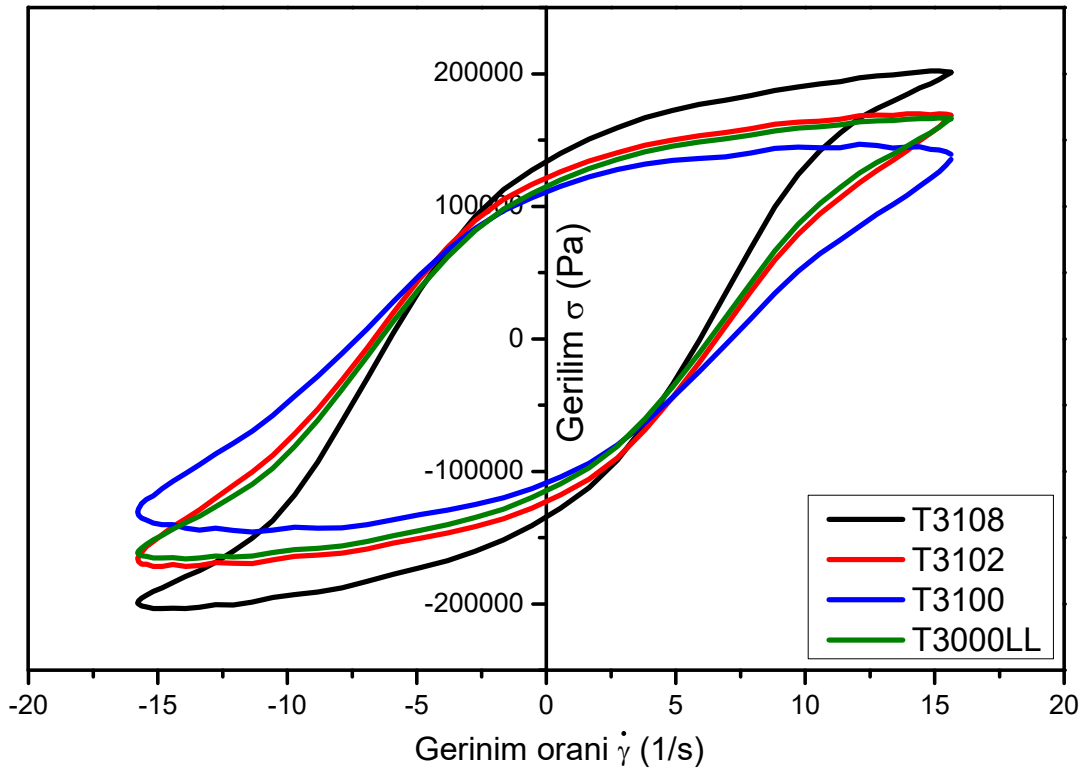
4.5.1. RPA ile Uzun Zincir Dallanmasının belirlenmesi

GECO polimerlerinin uzun zincir dallanması (LCB) zelliği, RPA cihazı kullanılarak araştırılmıştır. Bunun için kullanılan LAOS yönteminde, saf GECO polimerlerine yüksek gerilim genliği uygulanmış ve bu da doğrusal olmayan bir akışa neden olmuştur. Bunun sonucunda oluşan gerilim eğrileri Fourier dönüşümü (FT) kullanılarak frekansa bağlı bir spektruma dnştrlmştir. FT sonucu temel harmonik eğrinin yanı sıra daha yüksek harmonik eğrileri elde edilmiştir. Bu eğriler arasında, unc harmoniğin genliği (I_3) temel eğrinin genliğine (I_1) bölünerek unc harmoniğin grel genliği (I_3/I_1) elde edilmiştir. Doğrusal olmayan davranışta, I_3/I_1 oranının gerinimle artması LCB varlığını gösterirken, doğrusal polimerler daha düz eğriler vermektedirler. Şekil 4.16'da GECO polimerlerinin I_3/I_1 – gerinim eğrileri görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi I_3/I_1 oranının gerinimle artması polimerlerde belli oranda LCB olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.16. GECO polimerlerinin I_3/I_1 – gerinim eğrileri

GECO polimerlerinin LCB özelliklerini karşılaştırmak için, RPA cihazı kullanılarak Lissajous eğrileri elde edilmiştir (Şekil 4.17). Gerilim – gerinim oranının Lissajous eğrileri, viskoelastik malzemelerdeki LCB'nin görselleştirmeleridir. Doğrusal polimerlerin Lissajous eğrileri çift halkalar gösterirken, LCB'li polimerler bu davranışı göstermez. Şekil 4.17'de görülebileceği gibi, bu çalışmada test edilen GECO polimerleri çift halkalar göstermemiştir ve bu da LCB'nin varlığının bir diğer göstergesidir.



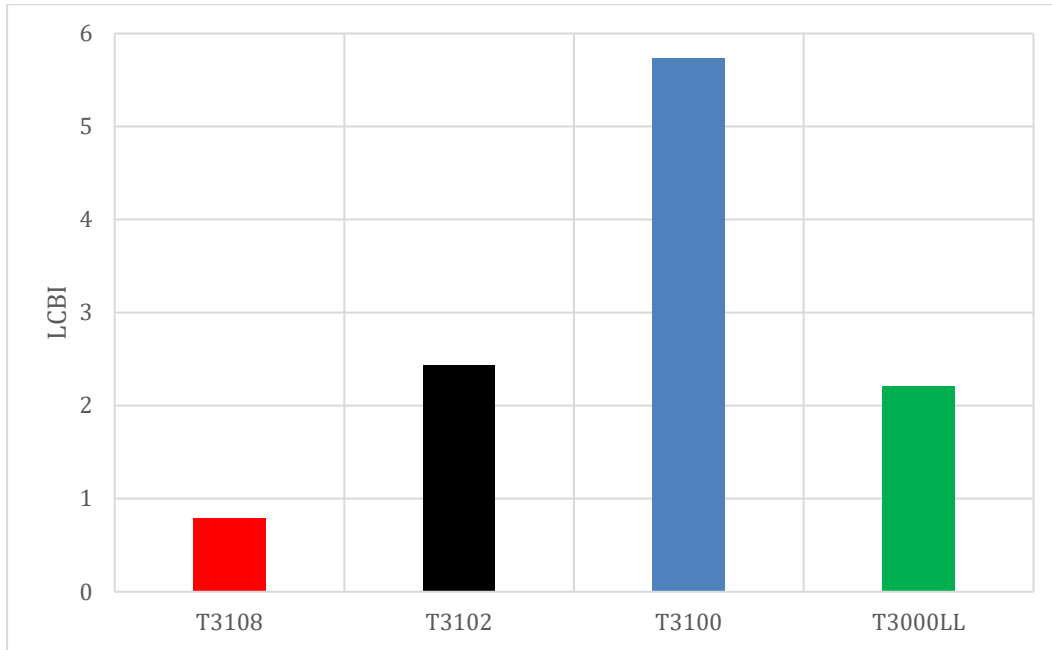
Şekil 4.17. GECO polimerlerinin Lissajous eğrileri

GECO polimerlerindeki uzun zincir dallanmasının nicel bir göstergesi olan Uzun Zincir Dallanma İndeksi (LCBI) değerleri RPA cihazında ölçülen G_1' ana frekanstaki depo modülü ve daha yüksek harmonik sinyallerden elde edilen depo modülleri (G_3' ve G_5') eşitlik 2.12 yardımıyla her polimer için otomatik olarak hesaplanmıştır. LCBI değerleri ve ölçülen cihaz verileri Çizelge 4.11'de verilmiştir.

Çizelge 4.11. GECO polimerlerinin LCBI ve farklı depo modülü değerleri

	T3108	T3102	T3100	T3000LL
G'(1) [kPa]	5,50	5,77	5,85	5,44
G' [kPa]	10,58	9,48	8,51	9,15
G''(1) [kPa]	18,17	14,80	11,93	14,66
G*(1) [kPa]	18,98	15,88	13,29	15,64
G*(3) [kPa]	3,41	2,58	1,93	2,58
G*(5) [kPa]	1,19	0,77	0,50	0,77
G*(7) [kPa]	0,47	0,37	0,22	0,35
LCB indeksi	0,79	2,44	5,73	2,21

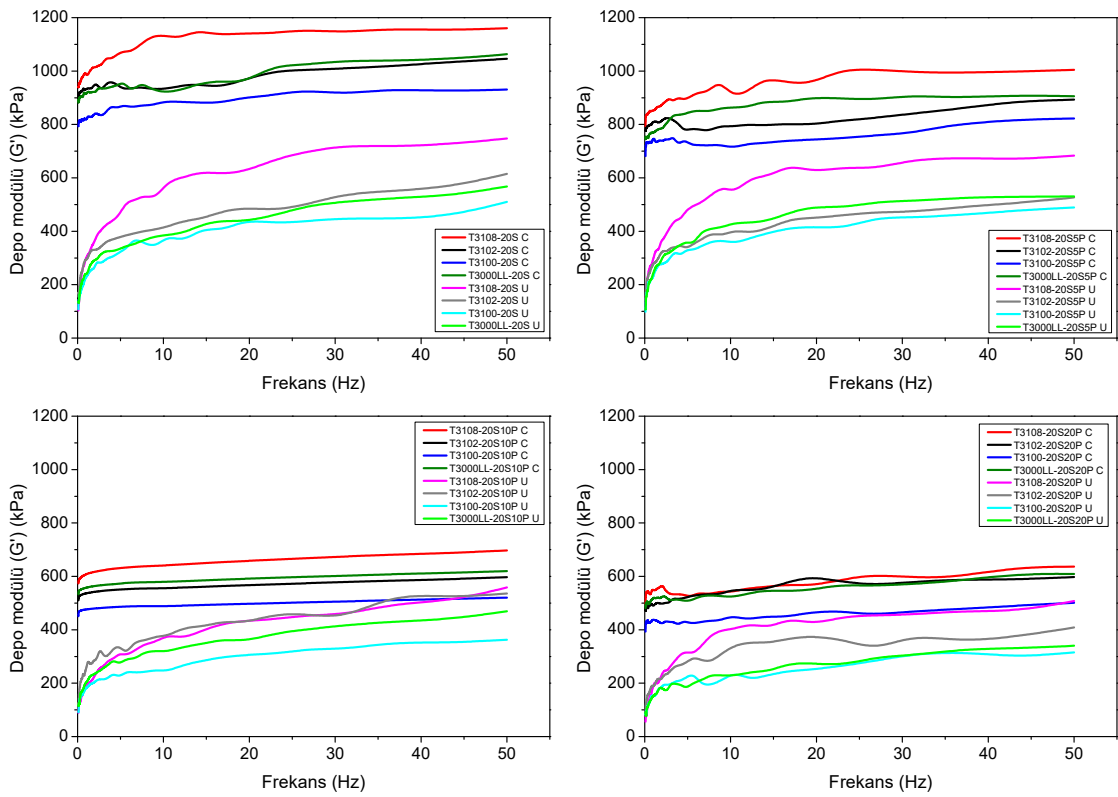
Çizelge 4.11'de görülebileceği gibi, tüm GECO polimerleri pozitif LCBI değerlerine sahiptir, bu da tüm GECO polimerlerinde LCB'nin varlığını göstermektedir. GECO polimerlerinden T3108 en düşük LCBI değerine sahipken, T3100 en yüksek LCBI değerine sahiptir (Şekil 4.18). T3102 ve T3000LL bu iki terpolimerin arasında LCBI değerlerine sahiptir.



Şekil 4.18. GECO polimerlerinin LCBI değerleri

4.5.2 RPA ile Çapraz Bağ Yoğunluklarının Belirlenmesi

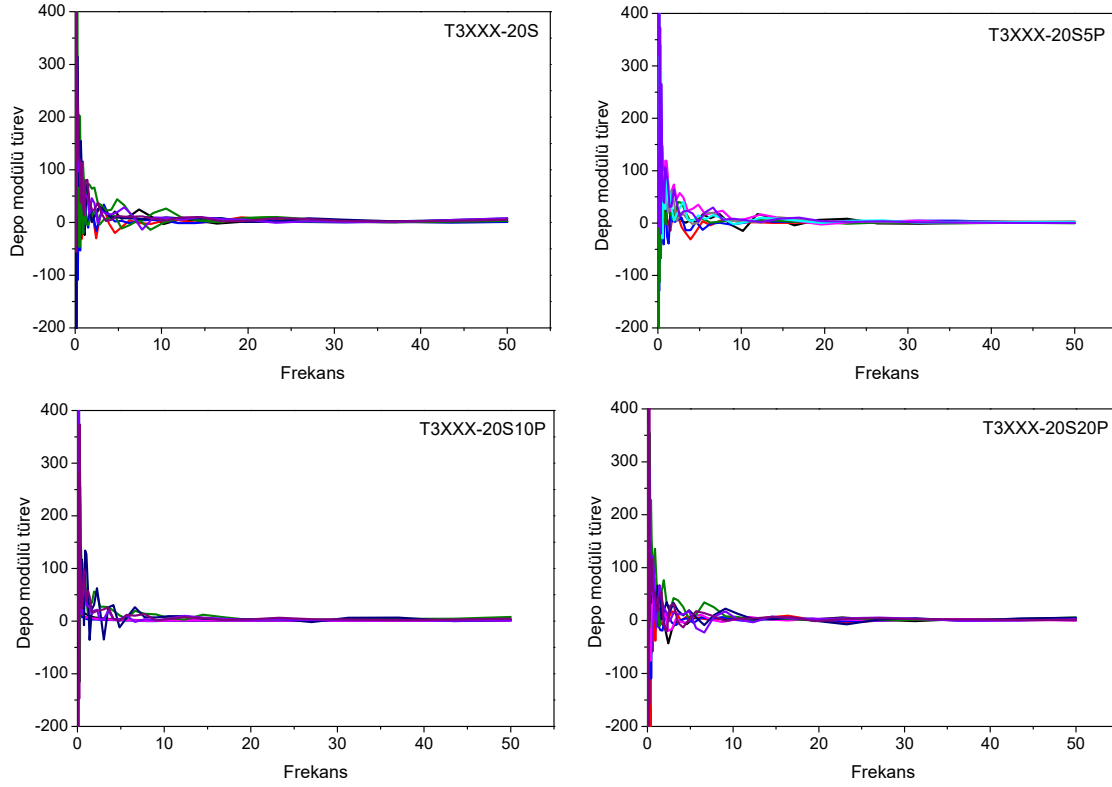
Lee-Pawlowski-Coran (LPC) yaklaşımı ile elastomerlerin fiziksel, kimyasal ve toplam çapraz bağ yoğunluğu RPA cihazı kullanılarak hesaplanmıştır. Bunun için önce pişmemiş daha sonra pişmiş hamurun frekansa karşı depo modülü (G') grafikleri oluşturulmuştur. Şekil 4.19'da tüm hazırlanan GECO kauçuklarının pişmemiş ve pişmiş G' – frekans eğrileri her fenolik reçine oranı için bir arada gösterilmiştir. Depo modülünün hangi frekanstan sonra sabit kaldığını tespit etmek amacıyla depo modülü değerlerinin frekans değerlerine karşı türevi alınmıştır (Şekil 4.20) ve türev grafiğinin sabit kaldığı frekans değeri belirlenmiştir.



Şekil 4.19. Tüm örneklerin kürleşmemiş (U) ve kürleşmiş (C) G' – frekans eğrileri

Şekil 4.19'daki grafiklerde GECO kauçuklarına eklenen fenolik reçinenin oranı arttıkça pişmiş kauçuklarda depo modülünde azalma görülmektedir. MDR verileriyle paralel olan bu gözlem fenolik reçinenin kauçukların elastik özelliğini azalttığı ve viskoz özelliklerini arttırdığını göstermektedir. Kürleşmiş ve kürleşmemiş tüm hamur örneklerinde her bir fenolik reçine oranı için G' – frekans eğrilerinin türevleri Şekil 4.20'de bir arada gösterilmiştir. Tüm kauçuk örneklerinde türev eğrilerinin 20 Hz civarından itibaren değişmediği görülmektedir. Buna göre daha önce bölüm 2.3.3'te X_{fiz} , X_{kim} , X_{top}

değerlerinin hesaplanması için verilen Eşitlik 2.13, 2.14, 2.15'te 20 Hz frekansa karşılık gelen G' değerleri kullanılmış ve çapraz bağ yoğunlukları hesaplanmıştır. Hesaplanan çapraz bağ yoğunlukları Çizelge 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.20. Tüm GECO kauçukların için depo modülü türev – frekans eğrileri

Çizelge 4.12. GECO elastomerlerinin RPA ile hesaplanan çapraz bağ yoğunlukları

Örnekler	X_{fzk} (mol/m ³)	X_{kim} (mol/m ³)	X_{top} (mol/m ³)
T3108-20S	106	88	194
T3102-20S	83	81	164
T3100-20S	76	78	153
T3000LL-20S	74	88	162
T3108-20S5P	106	56	162
T3102-20S5P	77	59	136
T3100-20S5P	71	55	126
T3000LL-20S5P	84	69	153
T3108-20S10P	61	51	112
T3102-20S10P	73	24	97
T3100-20S10P	52	33	85
T3000LL-20S10P	61	40	101
T3108-20S20P	72	25	96
T3102-20S20P	64	38	102
T3100-20S20P	43	36	79
T3000LL-20S20P	47	47	93

Bu sonuçlar, T3108-20S kauçuğunun GECO kauçukları arasında en yüksek XLD'ye sahip olduğunu ve XLD derecesindeki değişimin MDR ölçümlerinden elde edilen maksimum tork değerleriyle paralel olduğunu göstermektedir: T3108-20S > T3102-20S > T3000LL-20S > T3100-20S. Bu gözlem, ölçülen daha yüksek XLD'nin kürleşme sırasında daha yüksek tork değerleriyle ilişkili olduğunu göstermektedir; bu da daha fazla çapraz bağ oluştuğunun bir göstergesidir.

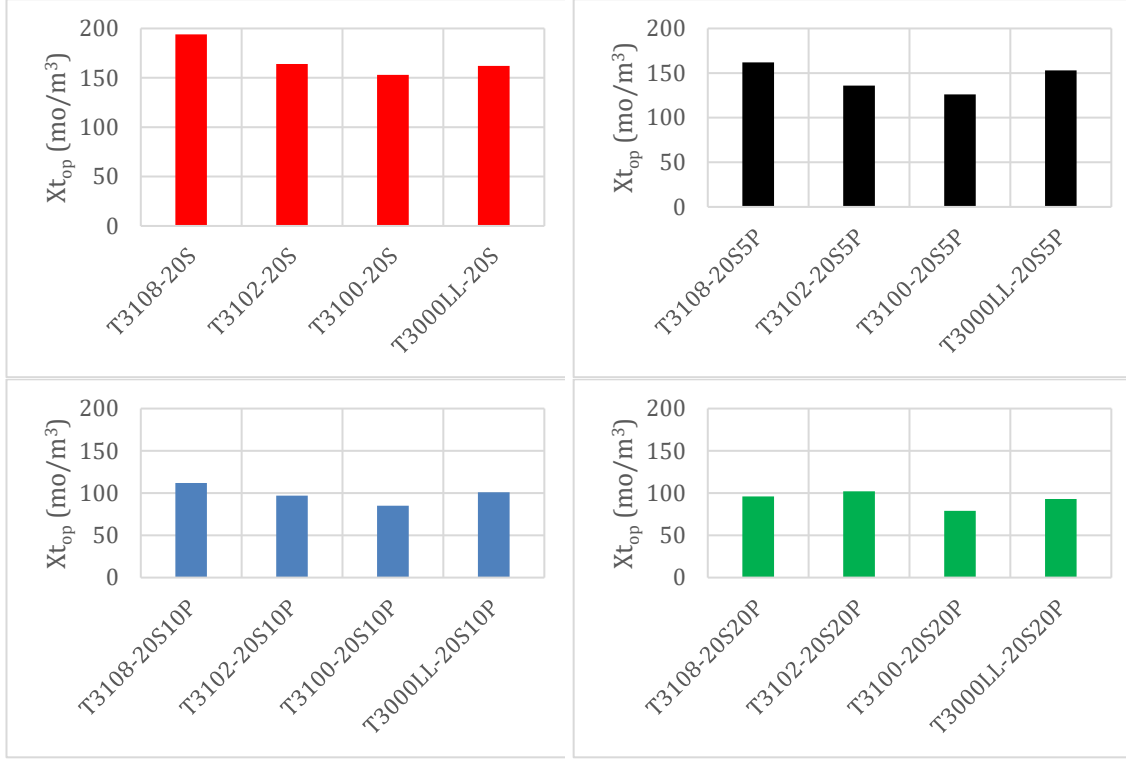
Diğer yandan, LCB ve XLD değerlerinin ters orantılı bir ilişkiye sahip olduğu görülmektedir. Çizelge 4.11 ve 4.12'deki değerler karşılaştırıldığında, GECO polimerlerinin LCBI değerleri ile dolgu olarak sadece silika içeren GECO kauçuk örneklerinin XLD değerlerindeki değişim azalan sırayla şu şekildedir:

LCBI: T3100-20S > T3102-20S > T3000LL20S > T3108-20S

XLD: T3108-20S > T3102-20S > T3000LL-20S > T3100-20S

T3102-20S ve T3000LL-20S'nin ölçülen değerleri birbirine yakın olup, parametrelerinin sırası ölçümden ölçüme sıklıkla değişse de genel eğilimin geçerli olduğu söylenebilir. Sonuç olarak uzun zincir dallanmasının, çapraz bağ oluşumunu olumsuz etkilediği gözlemlenmiştir.

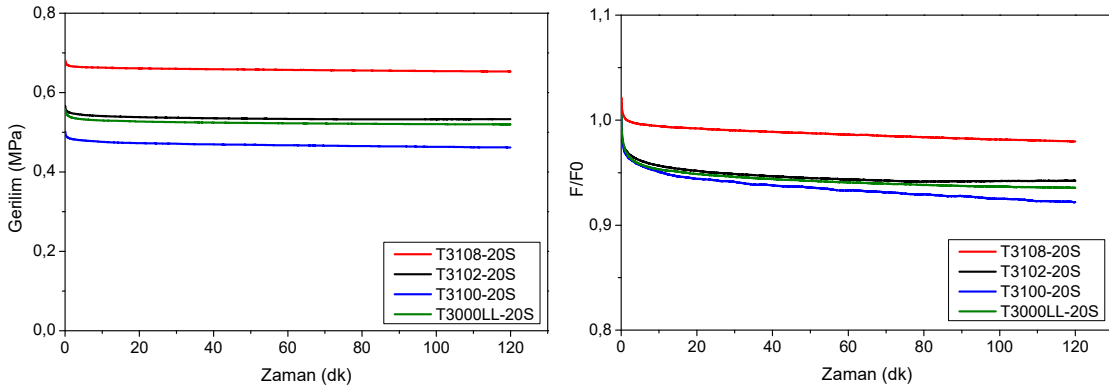
Fenolik reçinenin etkisine bakılacak olursa Çizelge 4.12'deki veriler fenolik reçine oranı arttıkça çapraz bağ yoğunluğunun genel olarak azaldığını göstermektedir. MDR kürleşme verilerine paralel olan bu gözlem fenolik reçinenin çapraz bağ oluşumunu olumsuz yönde etkilediği sonucunu desteklemektedir. Bu değişimler Şekil 4.21'de gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi farklı fenolik reçine oranları farklı GECO polimerlerinin çapraz bağlanmasını genelde benzer şekilde etkilemiştir. Çapraz bağ yoğunluğu sıralaması farklı fenolik reçine oranlarında genelde aynı kalmıştır.



Şekil 4.21. Tüm GECO elastomerlerinin çapraz bağ yoğunluğundaki değişim

4.6. GECO Elastomerlerinin Sıcaklık Taramalı Gerilme-Durulma davranışları

GECO polimerlerinin yapısal özelliklerinin GECO temelli kauçukların özelliklerine etkisi sıcaklık taramalı gerilme-durulma (TSSR) yöntemi ile de incelenmiştir. Bunun için TSSR cihazı ile gerilim – zaman, normalize kuvvet – zaman, gerilim – sıcaklık, normalize kuvvet – sıcaklık eğrileri ve diğer TSSR verileri elde edilmiştir. Tüm kauçukların TSSR verileri Çizelge 4.13'te verilmiştir. Şekil 4.22'de silika içeren kauçukların gerilim – zaman ve normalize kuvvet – zaman eğrileri verilmiştir.



Şekil 4.22. GECO kauçuklarının izotermal gerilim ve normalize kuvvet eğrileri

Çizelge 4.13. Tüm GECCO kauçuklarının TSSR verileri

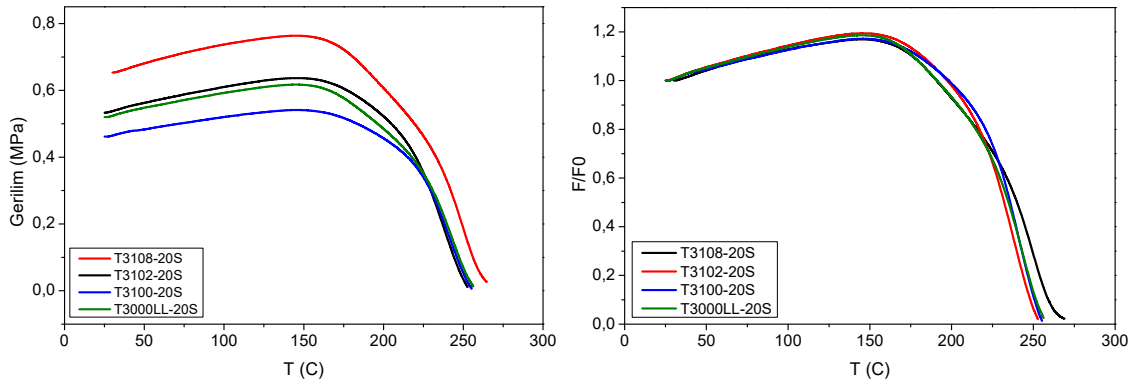
TSSR Verileri	T3108-20S	T3102-20S	T3100-20S	T3000LL-20S	T3108-20S5P	T3102-20S5P	T3100-20S5P	T3000LL-20S5P	T3108-20S10P	T3102-20S10P	T3100-20S10P	T3000LL-20S10P	T3108-20S20P	T3102-20S20P	T3100-20S20P	T3000LL-20S20P
σ_0 : [MPa]	0,65	0,53	0,46	0,52	0,44	0,45	0,41	0,45	0,45	0,42	0,4	0,44	0,33	0,29	0,29	0,31
T10: [°C]	203,7	208,8	211,6	204,1	196,8	211,8	219,9	205,4	195,3	210,4	220,1	205,1	200,9	204,5	215,6	202,5
T50: [°C]	240	232,2	235,9	234,8	238,4	237,8	242,4	238,2	237,5	236,6	242	237,2	235,8	233,3	237,9	235,1
T90: [°C]	259,2	248,2	250,7	251,7	256,7	251,8	255,2	253,6	256,3	251,2	255,8	253,9	253,5	249,2	251,5	252
TSSR indeks	0,98	1,01	1,0	0,99	0,96	1,01	1,02	0,99	0,96	1,0	1,02	0,98	0,98	0,99	1,01	0,98
v: [mol/m ³]	151,8	136,2	129,9	139,3	113,4	115,4	101,5	110,0	122,6	108,3	98,49	107,0	89,0	73,3	70,1	80,7

Çizelge 4.13 ve Şekil 4.22’de görüldüğü gibi T3108-20S 0,65 MPa ile en yüksek gerilim değerine sahiptir ve iki saatlik test süresi sonunda gerilim değeri %4 kadar azalmıştır. T3102-20S ve T3000LL-20S kauçuklarının başlangıç gerilim değerleri sırasıyla 0,53 ve 0,52 MPa’dır ve iki saatlik test süresi sonunda gerilim değeri sırasıyla %5 ve %7 azalmıştır. T3100-20S kauçuğu 0,46 MPa ile en düşük başlangıç gerilim değerine sahiptir ve test sonunda %8 ile en fazla düşüşü göstermiştir. Bu değerler MDR ve RPA ölçümlerinden elde edilen tork ve gerilim değerleriyle paralellik göstermektedir. Çapraz bağ yoğunluğu en yüksek olan T3108-20S en yüksek başlangıç gerilim değerini göstermiş ve iki saat sonunda gerilimi en düşük seviyede azalan kauçuk olmuştur. Buna karşılık çapraz bağ yoğunluğu en düşük olan T3100-20S’nin en düşük başlangıç gerilimine sahip olması ve bu gerilimin iki saat sonunda en fazla düşmesi önceki verilerle uyumludur. T3102-20S ve T3000LL-20S bu iki kauçuğun arasında yer almıştır.

Şekil 4.23’te aynı elastomerlerin izotermal olmayan gerilim – sıcaklık ve normalize kuvvet – sıcaklık eğrileri verilmiştir. Şekilde sıcaklık artışıyla birlikte gerilimde başlangıçta, yaklaşık 150 °C sıcaklığa kadar bir artış olduğu görülmektedir. Sabit başlangıç gerilimindeki kauçuk ısıtılırken gözlemlenen gerilim artışı, entropik geri tepmeden kaynaklanmaktadır. Sabit gerilimde kauçuğun polimer zincirlerinin sıcaklık arttıkça daha düzensiz (daha yüksek entropili) bir duruma dönme eğilimi entropik kuvvet olarak adlandırılmakta ve gerilimde artış şeklinde kendini göstermektedir. Sıcaklık belli

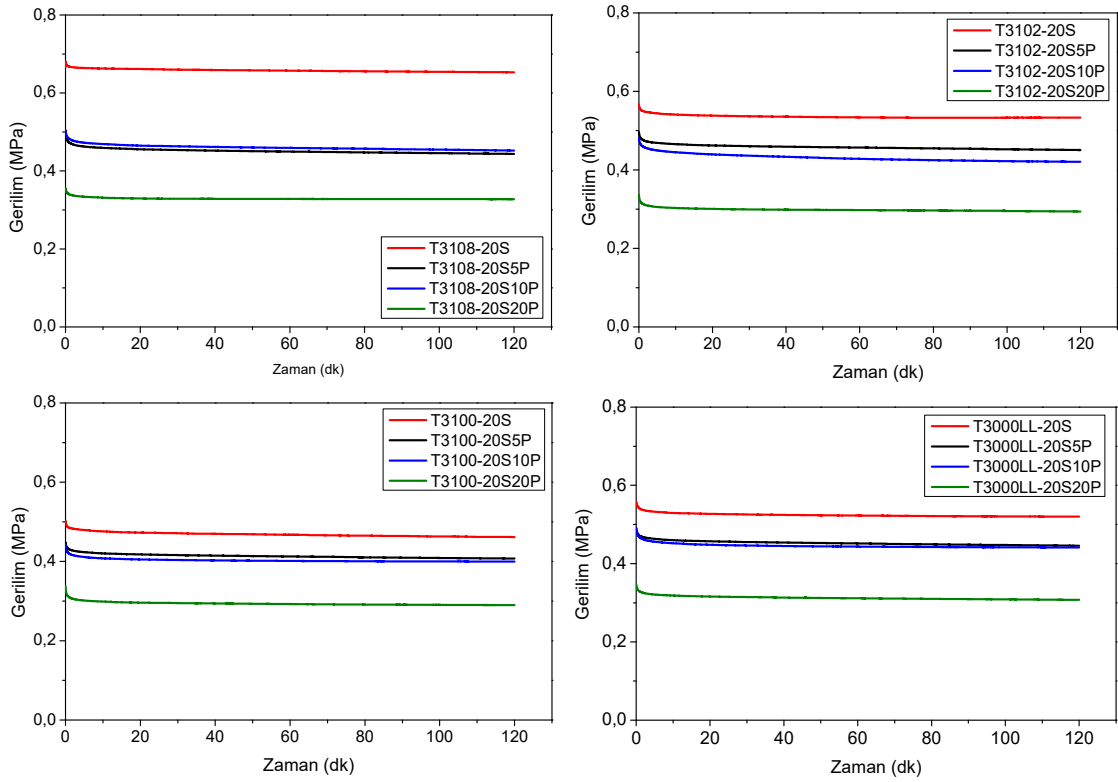
bir seviyeye yükseldikten sonra moleküllerin yeniden düzenlenmesiyle bu gerilim artışı gevşemeye dönüşmektedir [67].

Çizelge 4.13'te sıcaklığın artmasıyla başlangıç geriliminden %10, %50 ve %90 düşüşün gözlemlendiği T10, T50 ve T90 değerleri verilmiştir. Bu verilere göre dolgu olarak sadece silika içeren kauçuklardan T3108-20S'nin sıcaklık dayanımının daha iyi olduğu, T50 ve T90 değerlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. T3102-20S, T3100-20S ve T3000LL-20S kauçuklarının T50 ve T90 değerlerinin birbirine oldukça yakın olduğu, bu nedenle ısı dayanımlarında çok fark olmadığı söylenebilir. Normalize kuvvet – sıcaklık eğrilerinin altında kalan alan TSSR indeks olarak adlandırılmaktadır ve Eşitlik 2.16 ile hesaplanmaktadır. Bu değerler Çizelge 4.13'te görüldüğü üzere dört kauçuk için 1'e yakındır. Bu veri kauçukların birbirine benzer elastik özellikte olduklarını ve sıcaklıktan oransal olarak aynı şekilde etkilendiklerini göstermektedir.



Şekil 4.23. GECO kauçuklarının sıcaklık taramalı gerilim ve normalize kuvvet eğrileri

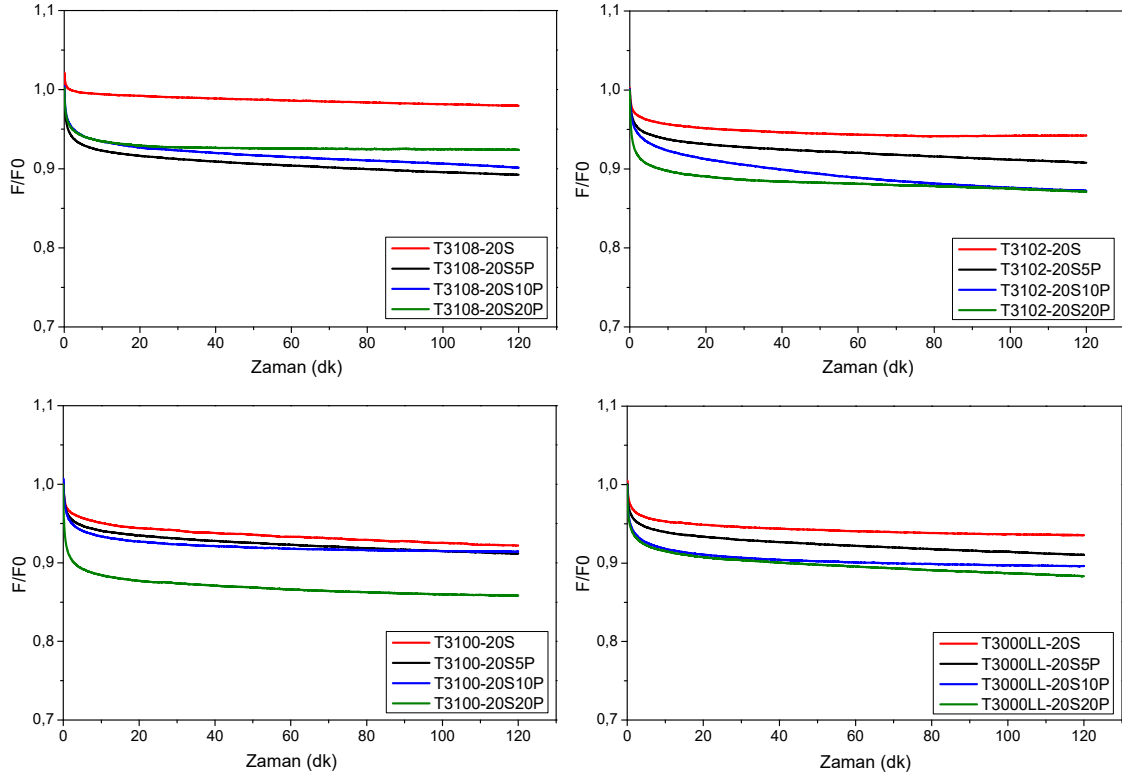
Fenolik reçinenin GECO kauçuklarının TSSR davranışlarına etkisini görmek için dört GECO polimeri için hazırlanan kauçuklarda artan fenolik reçine oranına göre gerilim – zaman (Şekil 4.24), normalize kuvvet – zaman (Şekil 4.25), gerilim – sıcaklık (Şekil 4.26), normalize kuvvet – sıcaklık (Şekil 4.27) eğrileri elde edilmiştir. Şekil 4.24'te ve Çizelge 4.13'te görüldüğü gibi tüm kauçuk örneklerinde fenolik reçine oranı arttıkça başlangıç gerilimi (σ_0) azalmıştır. Her grafikte dolgu olarak sadece silika içeren kauçukların başlangıç gerilimi en yüksek iken 20 phr reçine içeren kauçuğun başlangıç gerilimi en düşüktür. Diğer oranlarda (5 phr ve 10 phr) reçine içeren örnekler bu iki değer arasında başlangıç gerilim değerlerine sahiptir.



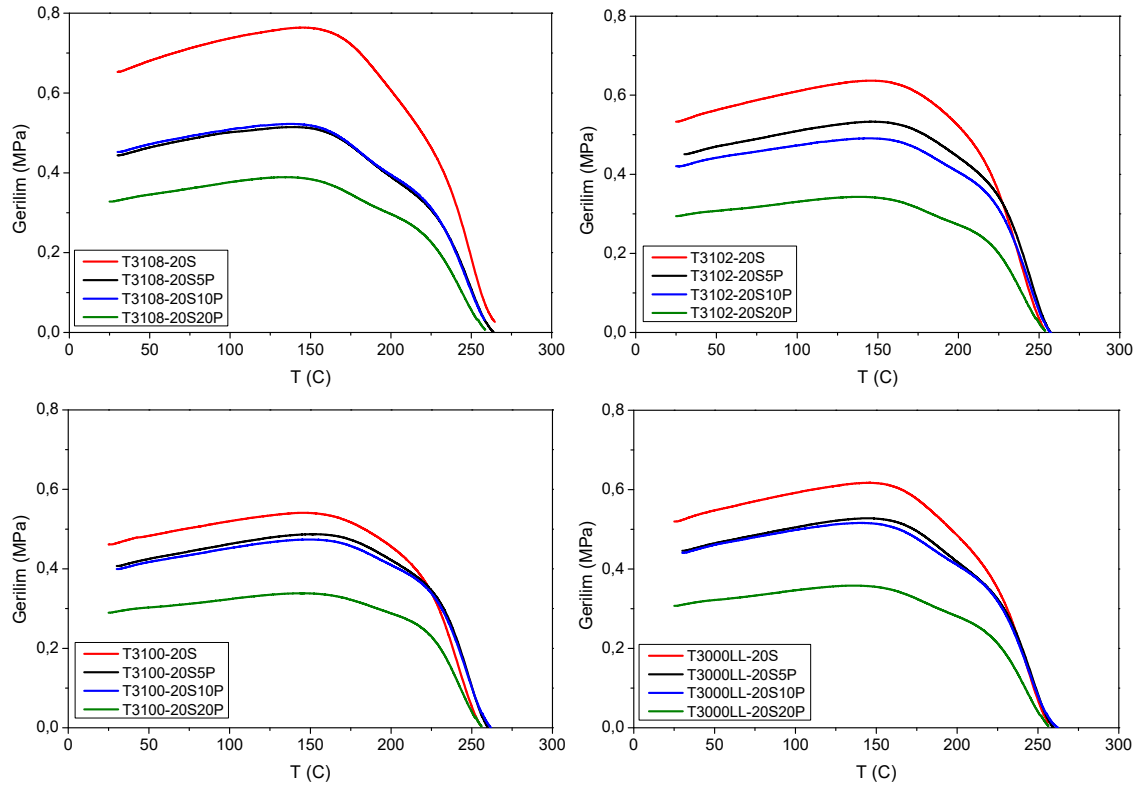
Şekil 4.24. Tüm GECO kauçuklarının gerilim – zaman eğrileri

Şekil 4.25'te normalize kuvvet – zaman eğrilerinden iki saatlik test süresinde kauçukların ne kadar gevşeme gösterdiği görülmektedir. Genel olarak dolgu olarak sadece silika içeren kauçuklar daha az gevşeme gösterirken fenolik reçine oranı arttıkça gevşeme oranı artma eğilimi göstermektedir. Fenolik reçine oranı 20 phr olduğunda gevşeme oranı çoğunlukla %10'un üstüne çıkmıştır, T3100-20S20P örneğinde %15'i bulmuştur.

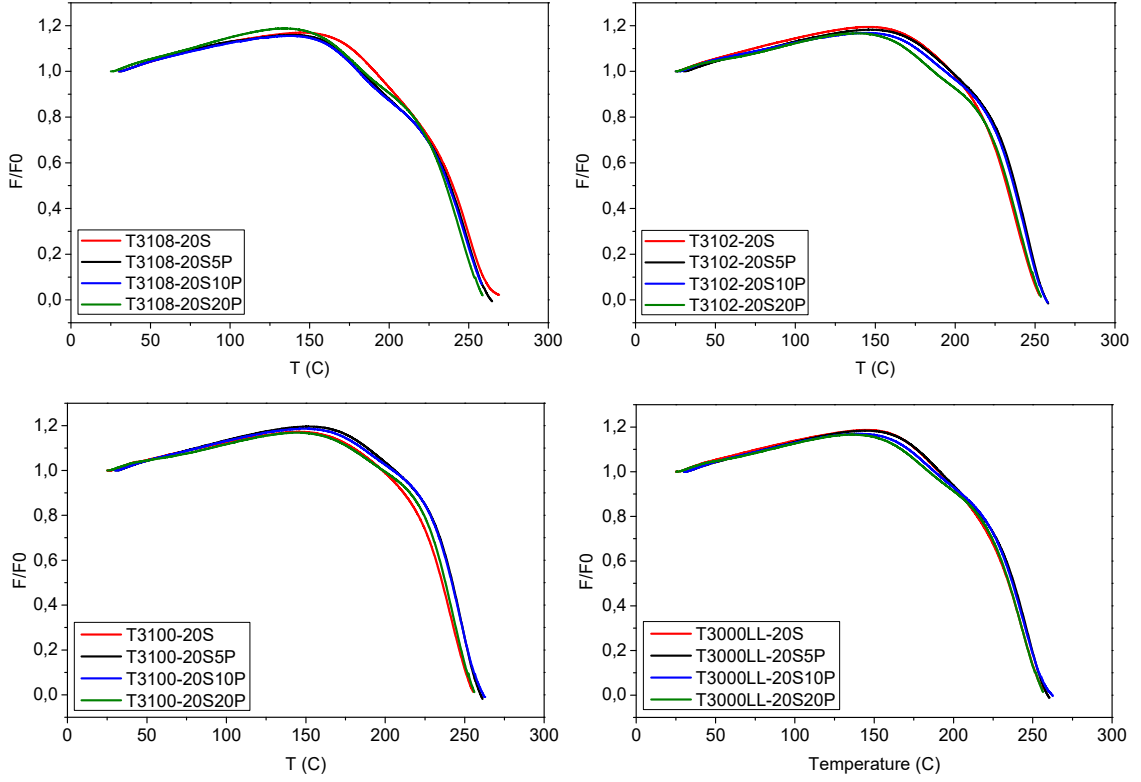
Şekil 4.26'da verilen izotermal olmayan gerilim – sıcaklık eğrilerinde tüm fenolik reçine oranlarında sıcaklık artışıyla birlikte gerilimde başlangıçta bir artış olduğu görülmektedir. Tüm örnekler için entropik etkiden kaynaklanan bu artış yaklaşık 150 °C sıcaklıktan sonra gevşemeye dönüşmüştür. Eğrilerdeki genel eğilime bakıldığında sıcaklığın gevşemeye etkisinin tüm örneklerde paralel olduğu görülmektedir. Çizelge 4.13'te görüldüğü gibi tüm kauçukların T50 ve T90 sıcaklıkları birbirine yakındır. Bu durum sıcaklığın gevşemeye olan etkisinin fenolik reçine oranından bağımsız olduğunu ve gevşemedeki düşüşün oransal olarak tüm kauçuklarda benzer olduğunu göstermektedir. Bu durum Şekil 4.27'de daha net bir şekilde görülmektedir. Tüm kauçukların normalize kuvvet – sıcaklık eğrileri büyük oranda çakışmıştır. Eğrinin altında kalan alandan hesaplanan TSSR indeks değerleri Çizelge 4.13'te görüldüğü gibi tüm kauçuklar için 1'e yakındır.



Şekil 4.25. Tüm GECO kauçuklarının normalize kuvvet – zaman eğrileri



Şekil 4.26. Tüm GECO kauçuklarının gerilim – sıcaklık eğrileri



Şekil 4.27. Tüm GECO kauçuklarının normalize kuvvet – sıcaklık eğrileri

Şekil 4.26'daki gerilim – sıcaklık eğrilerinden elde edilen bir diğer önemli veri kauçukların çapraz bağ yoğunluklarıdır (XLD). Bu eğrilerin gerilim artışının eğiminin, elastomerlerin XLD'si hakkında yararlı bilgiler sağladığı literatürde gösterilmiştir [54]. Kauçuk örneklerinin XLD'si (ν), gerilim (σ) ile sıcaklık arasındaki ilişkiden eşitlik 2.17 kullanılarak elde edilebilmektedir. Bu şekilde hesaplanan XLD değerleri Çizelge 4.13'te verilmiştir. Dolgu olarak sadece silika içeren kauçuklarda XLD değerlerinin RPA ölçümlerinden elde edilen değerlere benzer şekilde değiştiği görülmektedir. Her iki yöntemle en yüksek XLD değerlerini T3108-20S, en düşük XLD değerlerini T3100-20S kauçuğu vermiştir. Birbirine çok yakın XLD değerlerine sahip olan T3102-20S ve T3000LL-20S arada değerlere sahiptir.

Çizelge 4.14'te RPA ve TSSR yöntemleriyle elde edilen XLD değerleri karşılaştırılmıştır. Çizelgede görüldüğü gibi farklı yöntemlerle elde edilen değerler paralel eğilim göstermektedir. Genel olarak her iki yöntemde elde edilen XLD değerleri fenolik reçine oranı arttıkça azalmaktadır. İki yöntemle elde edilen veriler arasındaki fark %10 – 20 aralığında değişirken benzer eğilimlerin gözlemlenmesi sonuçların tutarlılığını göstermektedir.

Çizelge 4.14. RPA ve TSSR yöntemleriyle hesaplanan XLD değerleri

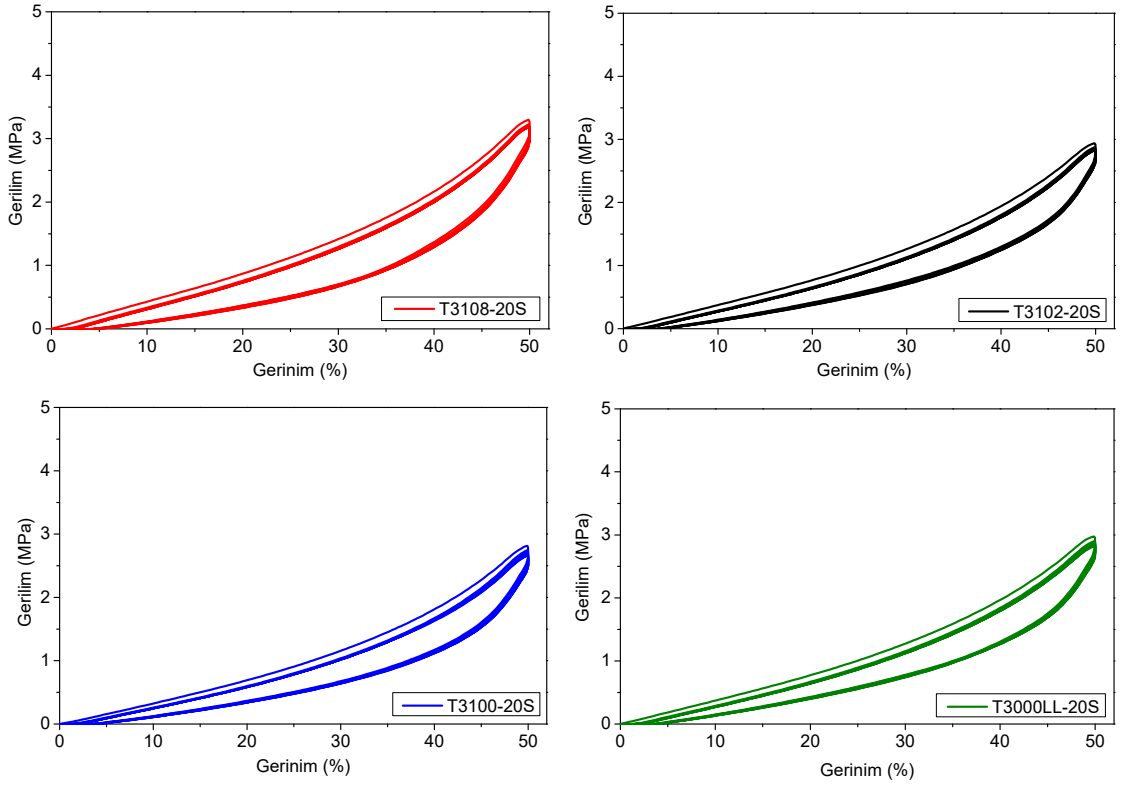
Örnekler	XLD _{RPA} (mol/m ³)	XLD _{TSSR} (mol/m ³)
T3108-20S	194	152
T3102-20S	164	136
T3100-20S	153	130
T3000LL-20S	162	139
T3108-20S5P	162	113
T3102-20S5P	136	115
T3100-20S5P	126	102
T3000LL-20S5P	153	110
T3108-20S10P	112	122
T3102-20S10P	97	108
T3100-20S10P	85	99
T3000LL-20S10P	101	107
T3108-20S20P	96	89
T3102-20S20P	102	73
T3100-20S20P	79	70
T3000LL-20S20P	93	81

4.7. GECO Kauçuklarının Mekanik Özellikleri

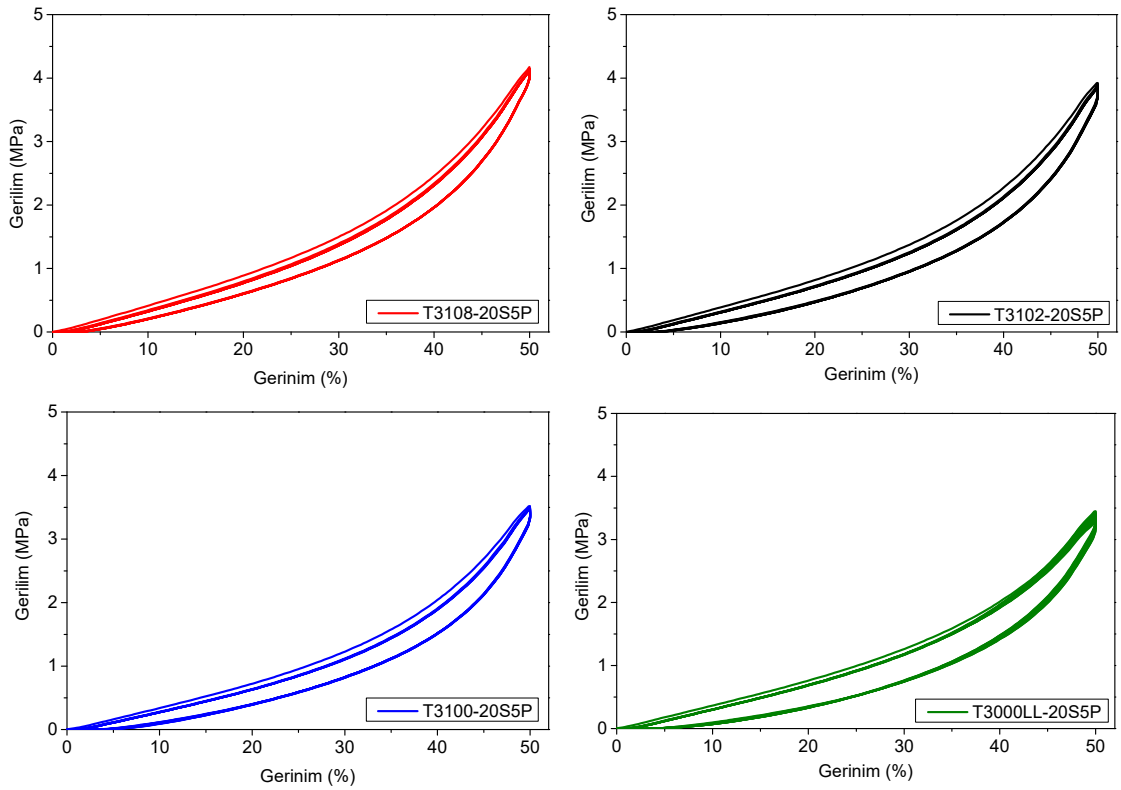
Bu bölümde GECO kauçuklarının sıkıştırma ve germe davranışlarını incelemek için evrentesl test cihazı ile yapılan çalışmalar, elde edilen veriler ve analizleri yer almaktadır.

4.7.1. GECO Kauçuklarının Sıkıştırma Davranışları

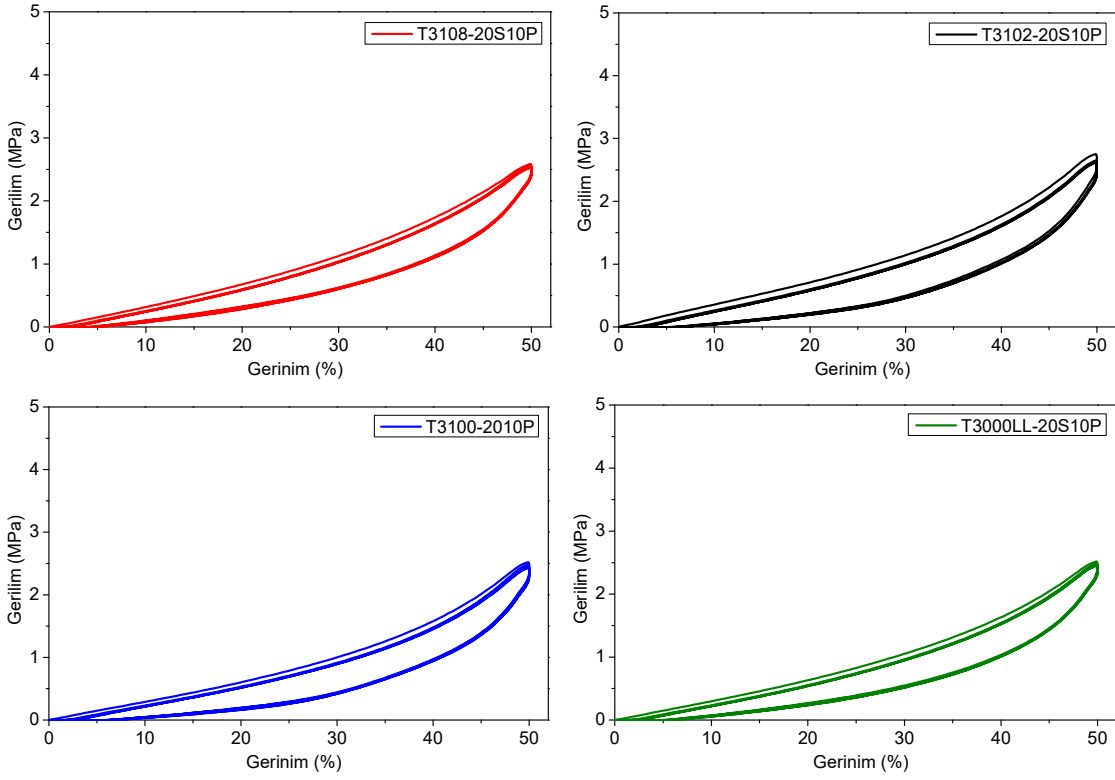
Sıkıştırma testleri için GECO hamurlarından Brabender Polystat200T hidrolik pres cihazı kullanılarak 190 °C’de 200 bar basınçta t95 x1,2 sürelerde pişirilerek 12 mm çapında ve 6 mm yüksekliğinde silindirik örnekler hazırlanmıştır. Zwick Z010 evrensel test cihazı kullanılarak 200 mm/dakika sıkıştırma hızıyla her hamurdan üçer test örneğine %50 oranlarında 10 tekrarlı sıkıştırma uygulanarak sıkıştırma testi yapılmıştır. Döngülü sıkıştırma testleri 3 tekrarlı olarak yapılmıştır. Testlerden ayrıca iş (W) ve maksimum sıkıştırma kuvveti (F_{max}) verileri elde edilmiştir. Şekil 4.28, 4.29, 4.30 ve 4.31’de farklı fenolik reçine içeren örneklerin döngülü sıkıştırma eğrileri verilmiştir. Bu eğrilerin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen sonuçlar Çizelge 4.15’te verilmiştir.



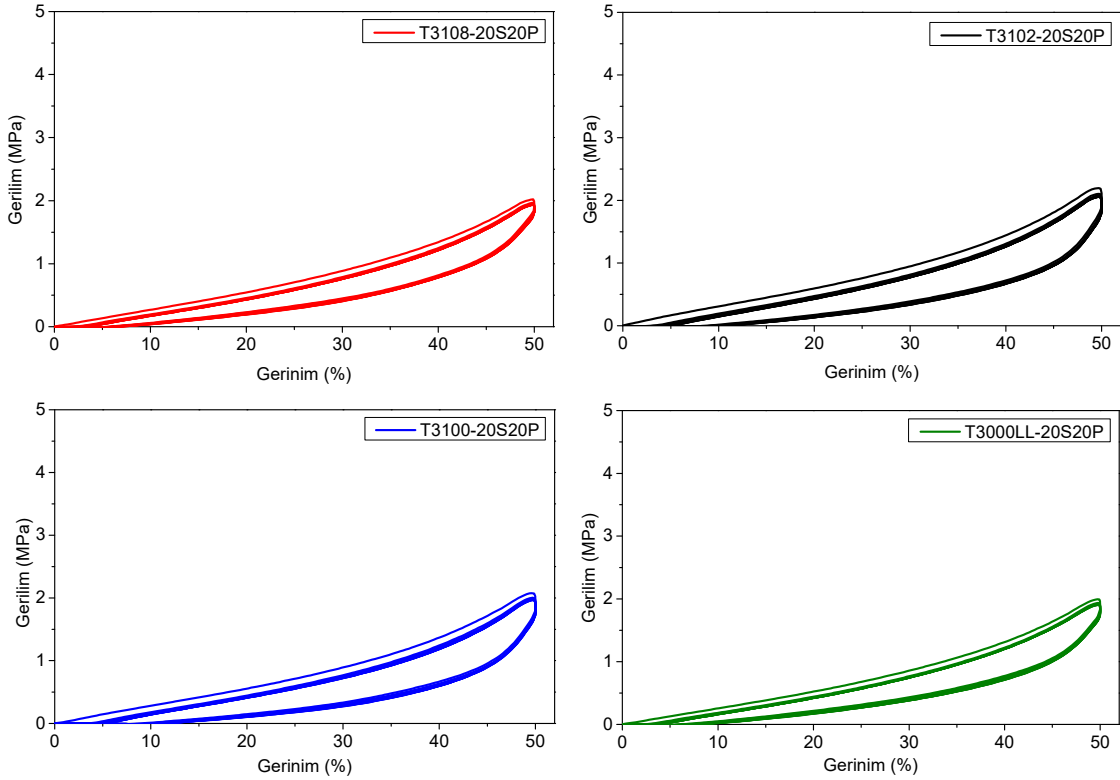
Şekil 4.28. T3108-20S, T3102-20S, T3100-20S, T3000LL-20S sıkıştırma eğrileri



Şekil 4.29. T3108-20S5P, T3102-20S5P, T3100-20S5P, T3000LL-20S5P sıkıştırma eğrileri



Şekil 4.30. T3108-20S10P, T3102-20S10P, T3100-20S10P, T3000LL-20S10P sıkıştırma eğrileri

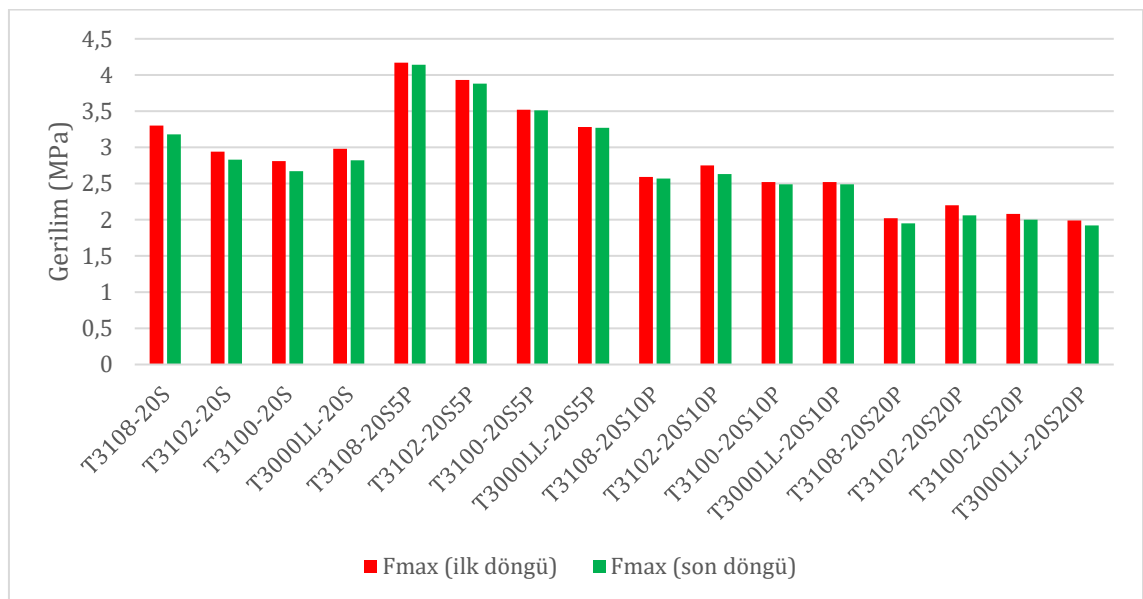


Şekil 4.31. T3108-20S20P, T3102-20S20P, T3100-20S20P, T3000LL-20S20P sıkıştırma eğrileri

Çizelge 4.15. Tüm GECO kauçuklarının sıkıştırma test verileri

	T3108-20S	T3102-20S	T3100-20S	T3000LL-20S	T3108-20S5P	T3102-20S5P	T3100-20S5P	T3000LL-20S5P	T3108-20S10P	T3102-20S10P	T3100-20S10P	T3000LL-20S10P	T3108-20S20P	T3102-20S20P	T3100-20S20P	T3000LL-20S20P
ΔW (Nmm)	160,7 ±7,9	115,3 ±6,5	109,6 ±4,9	111,7 ±6,4	72,6 ±3,5	89,2 ±2,6	96,7 ±7,8	122,4 ±7,8	114,5 ±9,6	139,4 ±4,8	121,8 ±9,1	116,6 ±10,2	97,3 ±3,0	126,4 ±4,0	128,2 ±4,4	104,6 ±1,2
F_{max} (N)	416,2 ±22,3	363,8 ±5,5	346,1 ±3,5	367,2 ±8,7	495,2 ±21,0	480,8 ±7,7	436,3 ±10,3	424,7 ±6,2	316,1 ±18,6	334,8 ±4,5	304,4 ±12,6	302,0 ±19,8	250,0 ±7,8	272,8 ±5,8	263,8 ±6,1	252,4 ±3,5
h_0 (mm)	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7
d_0 (mm)	12,5	12,6	12,6	12,6	12,4	12,5	12,5	12,5	12,4	12,4	12,4	12,4	12,5	12,6	12,6	12,6

Çizelge 4.15'teki veriler incelendiğinde sıkıştırma sırasında ulaşılan F_{max} kuvveti 5 phr reçine içeren örneklerde bir miktar artmış, ancak daha sonra reçine oranı arttıkça azalmıştır. Bu değerler Şekil 4.28, 4.29, 4.30 ve 4.31'de görülen sıkıştırma döngü eğrilerin ulaştığı en yüksek gerilim değerlerinden elde edilmiştir. Bu eğrilerde ayrıca Mullins etkisi görülmektedir. Tüm elastomerlerde ilk döngüden sonra bir yumuşama ve gerilim değerlerinde bir miktar azalma gözlemlenmiştir. Ancak azalma oranı oldukça düşük ve elastomerin tipinin değişmesiyle çok önemli bir değişim göstermemiştir. Şekil 4.32'de her elastomer için ilk sıkıştırma döngüsündeki maksimum gerilim ve son sıkıştırma döngüsündeki (10 döngü) maksimum gerilim değerleri grafikte gösterilmiştir. Ayrıca bu değerler Çizelge 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.32. GECO elastomerlerinin sıkıştırma döngülerindeki gerilim yumuşaması

Çizelge 4.16. GECO elastomerlerinin ilk ve son sıkıştırma döngülerindeki gerilim değeri

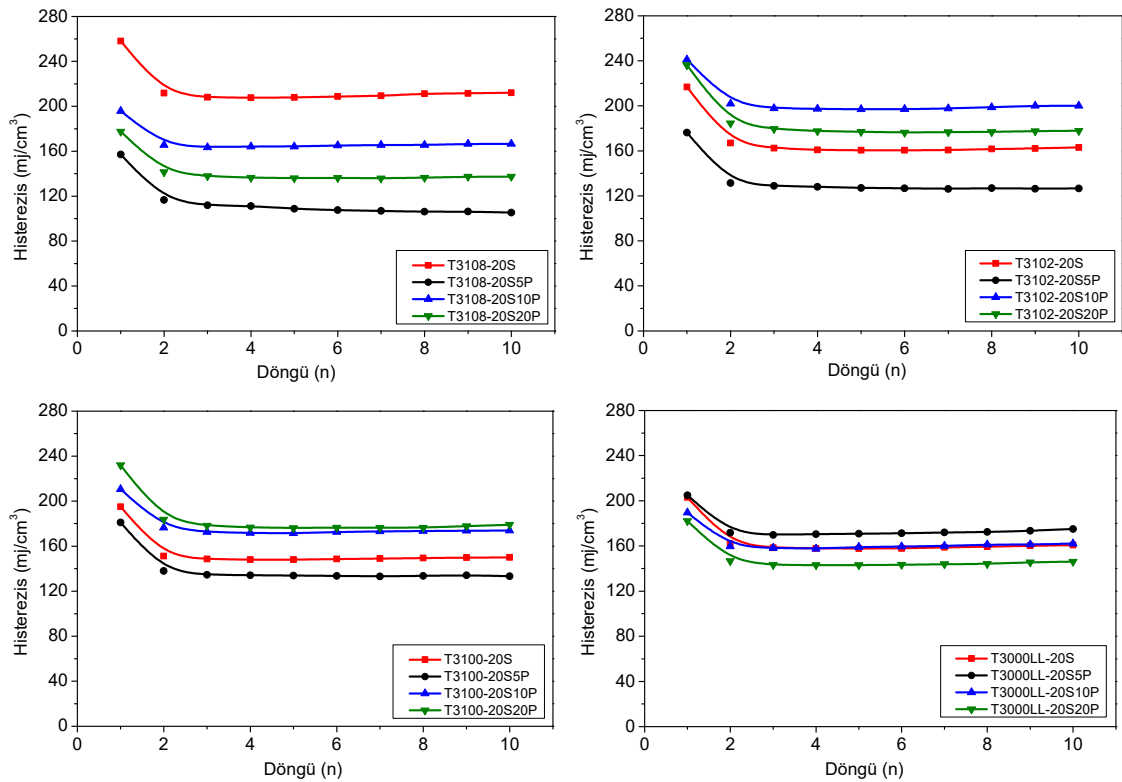
	F_{max} (Mpa)	F'_{max} (Mpa)	% Yumuşama
T3108-20S	3,3	3,18	3,6
T3102-20S	2,94	2,83	3,7
T3100-20S	2,81	2,67	5,0
T3000LL-20S	2,98	2,82	5,4
T3108-20S5P	4,17	4,14	0,7
T3102-20S5P	3,93	3,88	1,3
T3100-20S5P	3,52	3,51	0,3
T3000LL-20S5P	3,28	3,27	0,3
T3108-20S10P	2,59	2,57	0,8
T3102-20S10P	2,75	2,63	4,4
T3100-20S10P	2,52	2,49	1,2
T3000LL-20S10P	2,52	2,49	1,2
T3108-20S20P	2,02	1,95	3,5
T3102-20S20P	2,2	2,06	6,4
T3100-20S20P	2,08	2	3,8
T3000LL-20S20P	1,99	1,92	3,5

F_{max} değerlerinin 5 phr reçine içeren örneklerde bir miktar arttığı daha sonra reçine oranı arttıkça azaldığı Şekil 4.32’de ve Çizelge 4.15’te de görülmektedir. Ayrıca bu değerler Mullins etkisinin GECO moleküler mimarisinden ve fenolik reçine oranından bağımsız olarak tüm GECO elastomerlerde benzer şekilde ortaya çıktığını göstermektedir.

Şekil 4.28, 4.29, 4.30 ve 4.31’teki sıkıştırma döngü eğrileri, yükleme (yukarı doğru eğri) ve gevşeme (aşağı doğru eğri)’den oluşmaktadır. Yükleme eğrisinin altında kalan alan sisteme verilen enerji, gevşeme eğrisinin altında kalan alan ise sistemden alınan enerjiyi temsil etmektedir. Bu iki eğri arasında kalan alan döngü eğrisinin içinde kalan alan olup kauçuk tarafından absorblanan enerjiyi (histerezis) vermektedir. Çalışılan örneklerin 10’ar döngü sıkıştırma eğrileri kullanılarak her örnek için ortalama absorblanan enerji değerleri hesaplanmıştır ve Çizelge 4.17’de verilmiştir. Çizelge 4.17’deki verilerden tüm GECO kauçukları için fenolik reçine oranlarına göre elde edilen 10 döngü absorblanan enerji (histerezis) eğrileri Şekil 4.33’te verilmiştir.

Çizelge 4.17. Tüm örnekler için hesaplanan absorblanan enerji değerleri

Döngü	Absorblanan enerji (Histerzis) (mJ/cm ³)															
	T3108-20S	T3102-20S	T3100-20S	T3000LL-20S	T3108-20S5P	T3102-20S5P	T3100-20S5P	T3000LL-20S5P	T3108-20S10P	T3102-20S10P	T3100-20S10P	T3000LL-20S10P	T3108-20S20P	T3102-20S20P	T3100-20S20P	T3000LL-20S20P
1	258,1	216,8	195,1	203,0	157,1	176,3	181,0	204,9	195,8	241,1	210,6	189,5	177,6	236,3	231,9	182,1
2	211,9	166,9	151,3	162,1	116,6	131,4	138,0	171,7	165,5	201,9	176,5	159,7	141,4	184,4	183,6	146,7
3	208,1	162,4	148,6	158,5	111,8	128,9	134,6	169,8	163,5	197,8	172,7	158,2	137,8	179,5	178,2	143,2
4	207,7	160,9	148,1	157,8	111,3	128,1	134,2	170,4	164,2	197,4	171,8	157,6	136,5	177,7	176,7	143,0
5	207,9	160,6	148,1	157,7	108,8	127,1	133,9	170,8	164,3	196,9	171,4	159,1	136,0	177,0	176,1	143,0
6	208,8	160,5	148,6	157,9	107,6	126,7	133,6	171,3	165,1	197,1	172,6	159,4	136,3	176,2	176,6	143,4
7	209,4	160,7	149,1	158,7	106,8	126,1	133,2	171,9	165,5	197,7	173,2	160,1	135,9	176,8	176,4	143,9
8	211,3	161,8	149,5	159,2	106,1	126,9	133,5	172,5	165,6	198,7	173,5	161,1	136,6	176,8	176,5	144,0
9	211,6	162,2	150,0	160,1	106,2	126,3	134,1	173,5	166,5	200,1	173,8	161,3	137,3	177,5	177,9	145,6
10	212,1	163,0	150,1	160,7	105,5	126,6	133,2	175,0	166,6	200,0	173,9	162,0	137,3	177,9	179,0	146,0

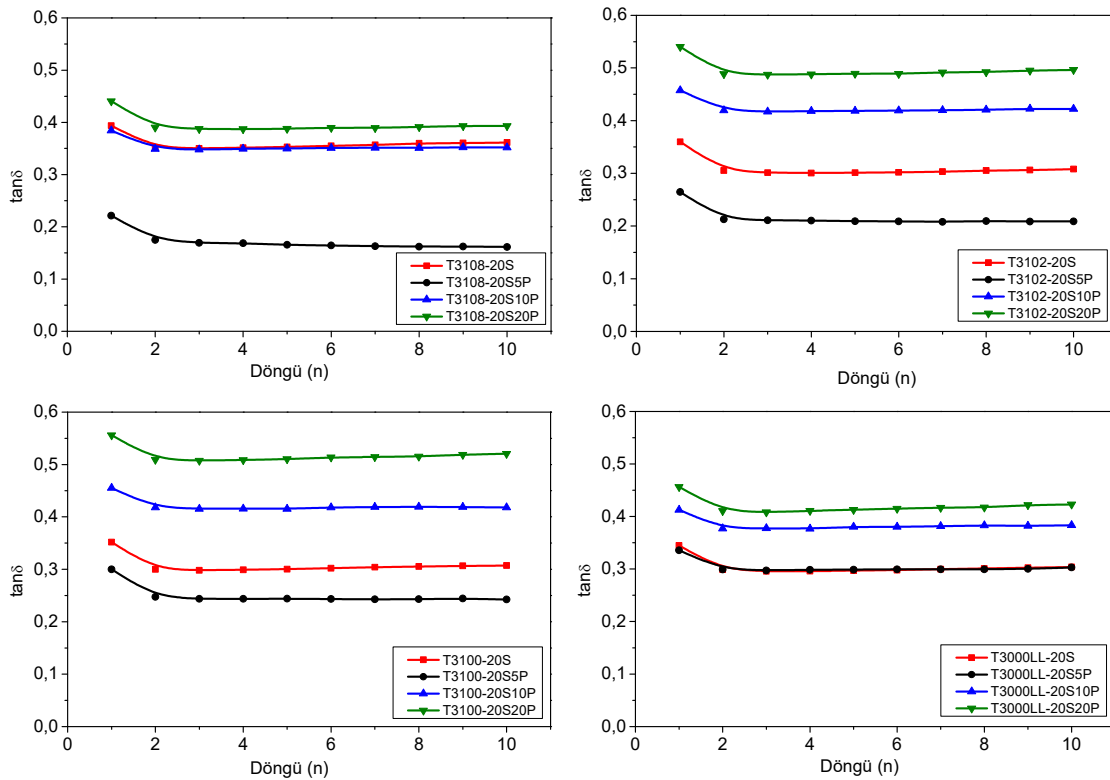


Şekil 4.33. GECO elastomerlerinin 10 döngü absorblanan enerji eğrileri

Absorblanan enerjinin yanı sıra elastomerlerin sönümlenme özelliklerini daha iyi bir göstergesi olan bağıl histerezis kaybı ($\tan\delta$) değerleri eşitlik 4.1'e göre hesaplanmıştır [77-78]. Bağıl histerezis kaybı sıkıştırma döngülerinde ileri ve geri yönlü eğrinin arasında kalan alan (absorblanan enerji) ile ileri yönlü eğrinin altında kalan alan (toplam sıkıştırma enerjisi) oranlanarak hesaplanabilir.

$$\tan\delta = \frac{E_i}{W_i} \quad 4.1$$

Burada E_i ileri ve geri yönlü eğrinin arasında kalan alanı (absorblanan enerjiyi), W_i ise ileri yönlü eğrinin altında kalan alanı (toplam sıkıştırma enerjisini) temsil etmektedir [79-81]. Her örnek için $\tan\delta$ eğrileri Şekil 4.34'te ve $\tan\delta$ değerleri Çizelge 4.18'de verilmiştir.



Şekil 4.34. GECCO elastomerlerinin 10 döngü bağıl histerezis ($\tan\delta$) eğrileri

Şekil 4.34 ve Çizelge 4.18 incelendiğinde $\tan\delta$ değerlerinin en yüksek 20 phr fenolik reçine içeren örneklerde görülmüştür. Ancak 5 phr fenolik reçine içeren örneklerde en düşük $\tan\delta$ değerleri olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar fenolik reçine oranı 10 phr ve 20 phr olan örneklerin sönümlenme özelliklerinin daha yüksek olduğunu ve 5 phr olduğunda daha düşük olduğunu göstermektedir. Yüksek oranlarda fenolik reçinenin yapısındaki aromatik grupların enerji dağıtımını üzerinde etkili olması muhtemeldir. Bu sonuçlar daha

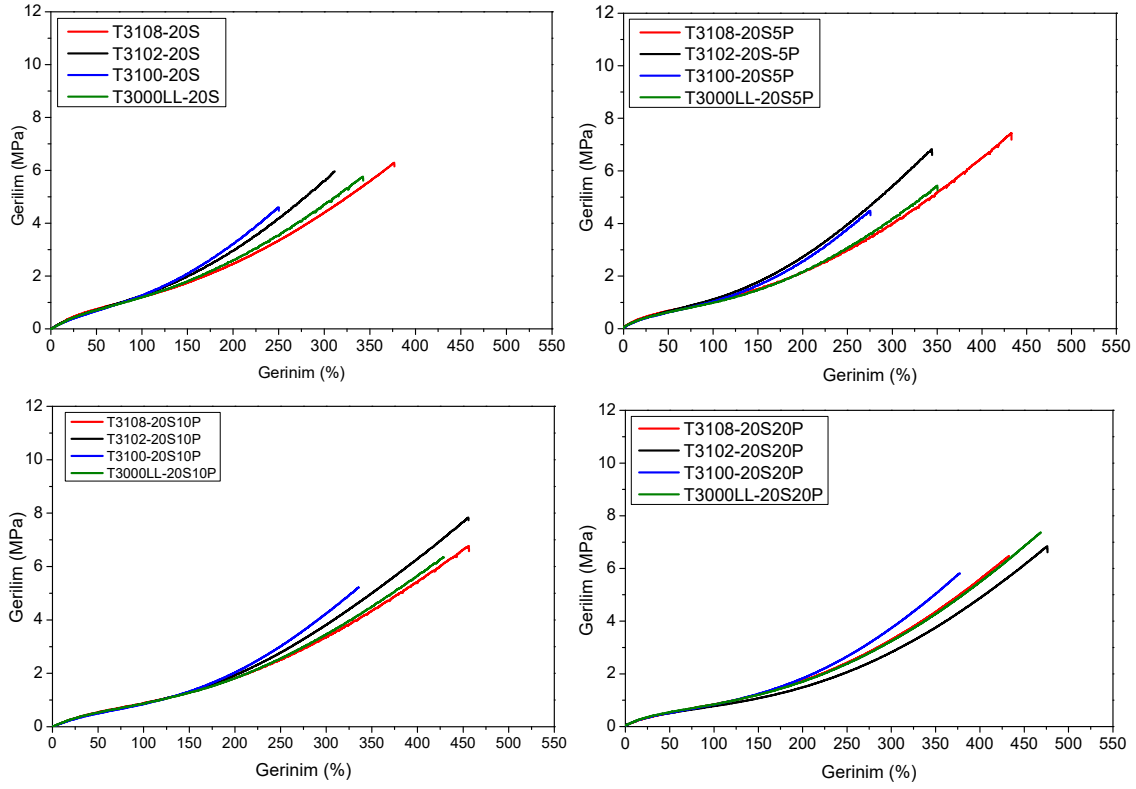
önce Şen, Soydaş ve Aksüt [66] tarafından bulunan sonuçları desteklemiştir. Ancak fenolik reçine oranı düşük kaldığında, bu etkinin oluşmadığı söylenebilir.

Çizelge 4.18. Tüm örnekler için hesaplanan tanδ değerleri

Döngü	Tanδ															
	T3108-20S	T3102-20S	T3100-20S	T3000LL-20S	T3108-20S5P	T3102-20S5P	T3100-20S5P	T3000LL-20S5P	T3108-20S10P	T3102-20S10P	T3100-20S10P	T3000LL-20S10P	T3108-20S20P	T3102-20S20P	T3100-20S20P	T3000LL-20S20P
1	0,39	0,36	0,35	0,34	0,22	0,26	0,30	0,34	0,38	0,46	0,46	0,41	0,44	0,54	0,56	0,46
2	0,35	0,31	0,30	0,30	0,17	0,21	0,25	0,30	0,35	0,42	0,42	0,38	0,39	0,49	0,51	0,41
3	0,35	0,30	0,30	0,30	0,17	0,21	0,24	0,30	0,35	0,42	0,42	0,38	0,39	0,49	0,51	0,41
4	0,35	0,30	0,30	0,30	0,17	0,21	0,24	0,30	0,35	0,42	0,42	0,38	0,39	0,49	0,51	0,41
5	0,35	0,30	0,30	0,30	0,17	0,21	0,24	0,30	0,35	0,42	0,42	0,38	0,39	0,49	0,51	0,41
6	0,36	0,30	0,30	0,30	0,16	0,21	0,24	0,30	0,35	0,42	0,42	0,38	0,39	0,49	0,51	0,41
7	0,36	0,30	0,30	0,30	0,16	0,21	0,24	0,30	0,35	0,42	0,42	0,38	0,39	0,49	0,51	0,42
8	0,36	0,31	0,31	0,30	0,16	0,21	0,24	0,30	0,35	0,42	0,42	0,38	0,39	0,49	0,52	0,42
9	0,36	0,31	0,31	0,30	0,16	0,21	0,24	0,30	0,35	0,42	0,42	0,38	0,39	0,49	0,52	0,42
10	0,36	0,31	0,31	0,30	0,16	0,21	0,24	0,30	0,35	0,42	0,42	0,38	0,39	0,50	0,52	0,42

4.7.2. GECO Kauçuklarının Gerilim-Gerinim Davranışları

GECO tipinin ve fenolik reçine oranının hidrin temelli terpolimerlerinin mekanik özellikleri üzerindeki etkisini incelemek amacıyla evrensel test cihazıyla gerilim – genim testleri yapılmıştır. Şekil 4.35’te tüm örneklerin gerilim – gerinim eğrileri verilmiştir. Çizelge 4.19’da gerilim – gerinim eğrilerine ait mekanik test verileri gösterilmiştir.



Şekil 4.35. GECO kauçuklarının gerilim – gerinim eğrileri

Çizelge 4.19. Tüm örnekler için gerilim – gerinim test verileri

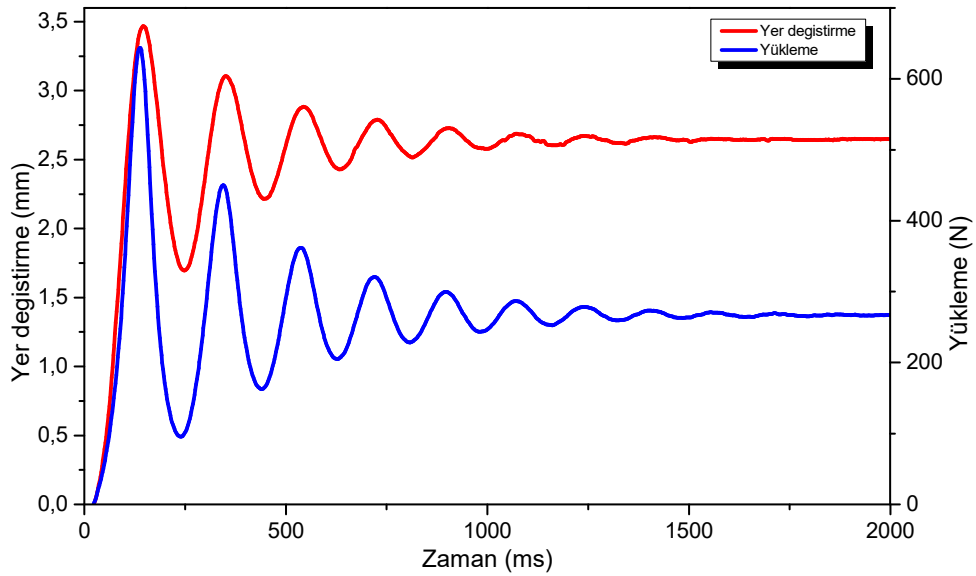
	T3108-20S	T3102-20S	T3100-20S	T3000LL-20S	T3108-20S5P	T3102-20S5P	T3100-20S5P	T3000LL-20S5P	T3108-20S10P	T3102-20S10P	T3100-20S10P	T3000LL-20S10P	T3108-20S20P	T3102-20S20P	T3100-20S20P	T3000LL-20S20P
E_{mod} (MPa)	1,73 ± 0,2	1,37 ± 0,2	1,14 ± 0,4	1,35 ± 0,3	2,06 ± 0,1	1,99 ± 0,3	1,77 ± 0,2	1,94 ± 0,0	1,01 ± 0,1	0,95 ± 0,1	0,83 ± 0,1	1,02 ± 0,2	1,31 ± 0,2	1,44 ± 0,2	1,24 ± 0,2	1,37 ± 0,2
Kopmadaki dayanım (MPa)	6,29 ± 0,4	5,94 ± 0,6	4,50 ± 0,5	5,67 ± 0,5	6,47 ± 1,6	6,01 ± 0,5	3,99 ± 0,2	5,54 ± 0,5	6,54 ± 1,1	8,80 ± 1,6	5,40 ± 1,3	5,78 ± 0,8	6,46 ± 0,4	6,82 ± 0,9	5,83 ± 0,4	7,29 ± 0,2
Kopmadaki uzama (%)	377,5 ± 22	311,5 ± 20	247,9 ± 13	339,2 ± 15	403,4 ± 60	345,9 ± 12	260,4 ± 10	369,8 ± 18	449,0 ± 47	503,2 ± 72	343,6 ± 46	418,7 ± 43	435,1 ± 17	474,6 ± 30	378,0 ± 10	460,3 ± 8

Şekil 4.35 ve Çizelge 4.19 incelendiğinde dolgu olarak sadece silika içeren örneklerde kopmadaki uzama ve kopmadaki dayanım açısından T3108-20S elastomeri en yüksek performansı gösterirken T3102-20S ve T3000LL-20S buna yakın değerler vermiştir. T3100-20S ise en düşük dayanıma sahip olan elastomerdır. Elastomerlerin yapısına fenolik reçine eklenmesi tüm elastomerlerde kopmadaki uzama değerlerini oldukça

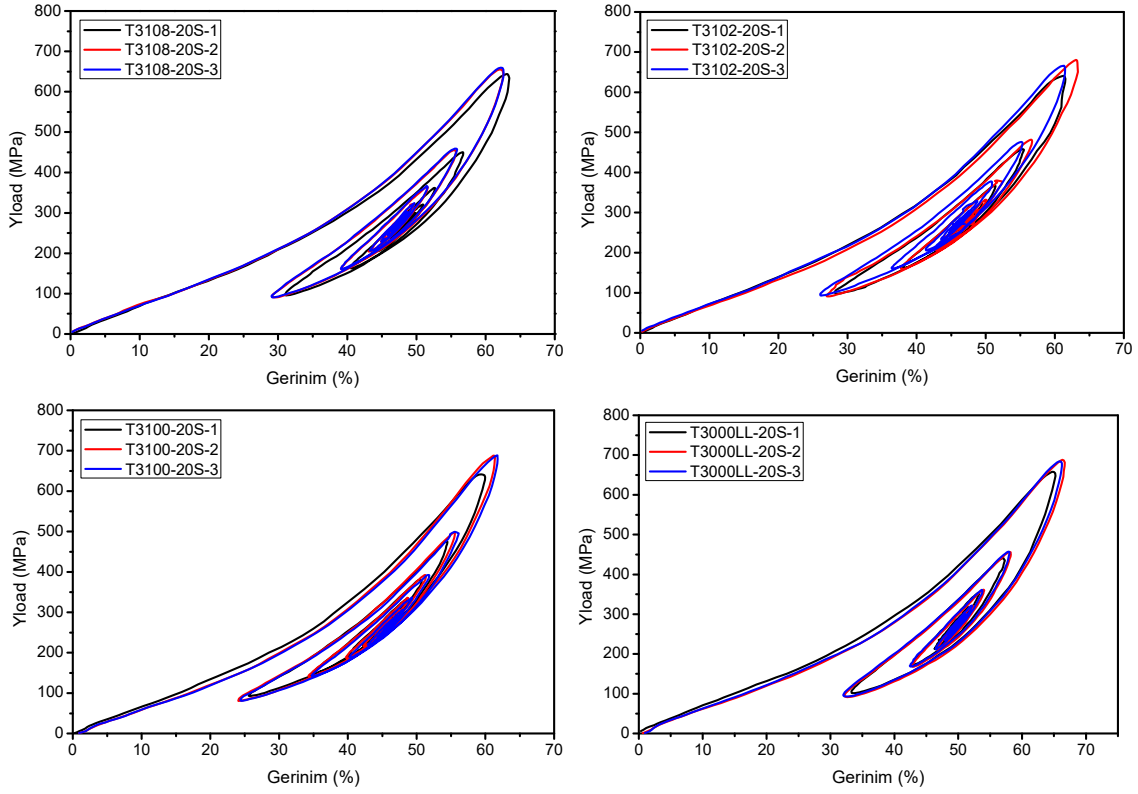
arttırmış, kopmadaki dayanım değerleri de genel olarak artmıştır. Bu gözlem fenolik reçinenin elastomerlerin viskoz özelliğini arttırdığı dolayısıyla uzama kapasitesini arttırdığı şeklinde yorumlanabilir. Buna karşılık kopmadaki dayanım değerlerinde fenolik reçine oranı arttıkça çok büyük değişim olmasa da bir miktar artış gözlemlenmiştir.

4.8. GECO Kauçuklarının Doğal Frekanstaki Dinamik Mekanik Özellikleri

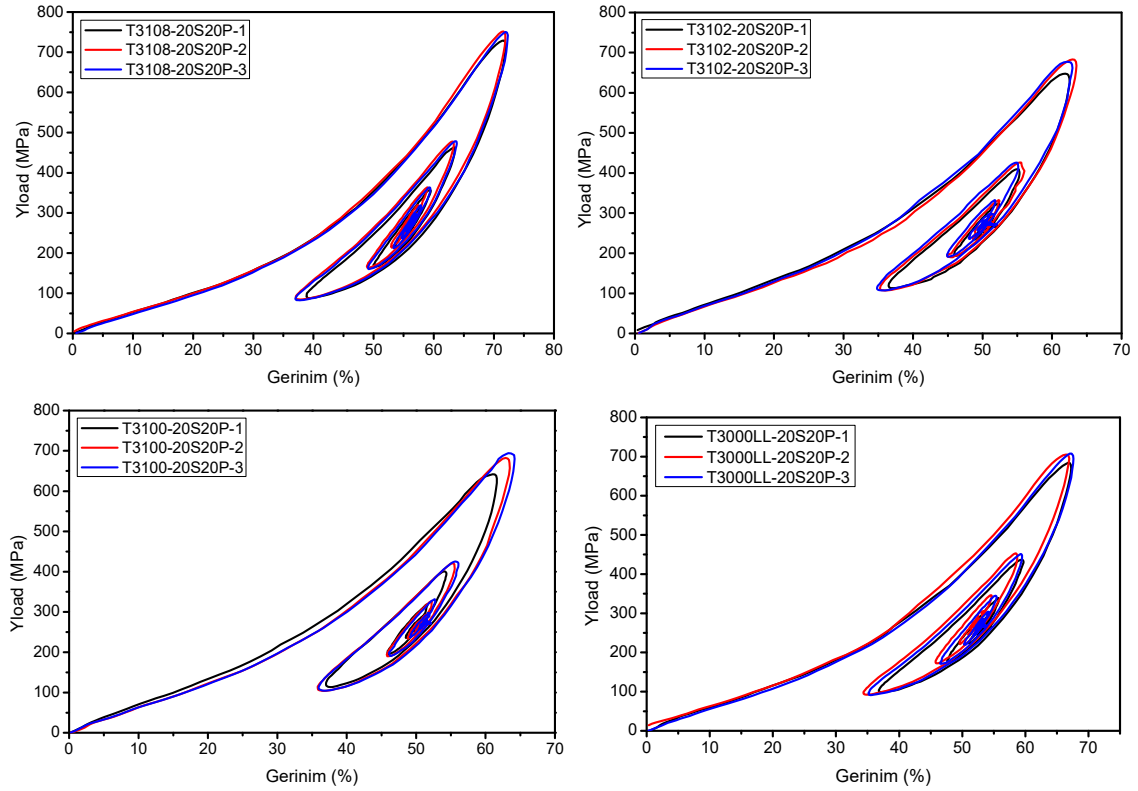
Bu çalışma kapsamında hazırlanan silika ve silika + 20 phr fenolik reçine içeren GECO elastomerlerinin doğal frekanstaki dinamik-mekanik özellikleri Dinamik Mekanik Yertzley Ossiloskopi cihazı ile incelenmiştir. Bu çalışmalarla örneklerin Yertzley esnekliği ve histerezisi, nokta modülü, dinamik modül, doğal frekans, direngenlik, emilen enerji, $\tan\Delta$, kayıp açısı, faz açısı, basınçta E' ve E'' , kaymada G' ve G'' , elastik bölge modülü, sönümlenme katsayısı ve güç yoğunluğu gibi birçok dinamik mekanik özellik bilgisi elde etmek mümkündür. Bunun için Tavdi firması tarafından geliştirilen DMYO-5 cihazı kullanılmıştır [72]. T3108-20S için gerilim-gerinim eğrilerinin zamanla değişimini gösteren ve Şekil 4.36'da verilen ve şiddeti zamanla azalan örnek sinüzoidal eğrilerdeki faz açısı malzemedeki sönümlenmenin viskoz bileşeninden kaynaklanan enerji kaybının bir ölçüsü olup $\tan\delta$ 'ya karşılık gelmektedir. Şekil 4.37 ve 4.38'de her bir elastomer için üç numuneden elde edilen DMYO-5 gerilim – gerinim grafikleri görülmektedir. DMYO-5'ten elde edilen veriler Şekil 4.39'da ve Çizelge 4.20'de verilmiştir.



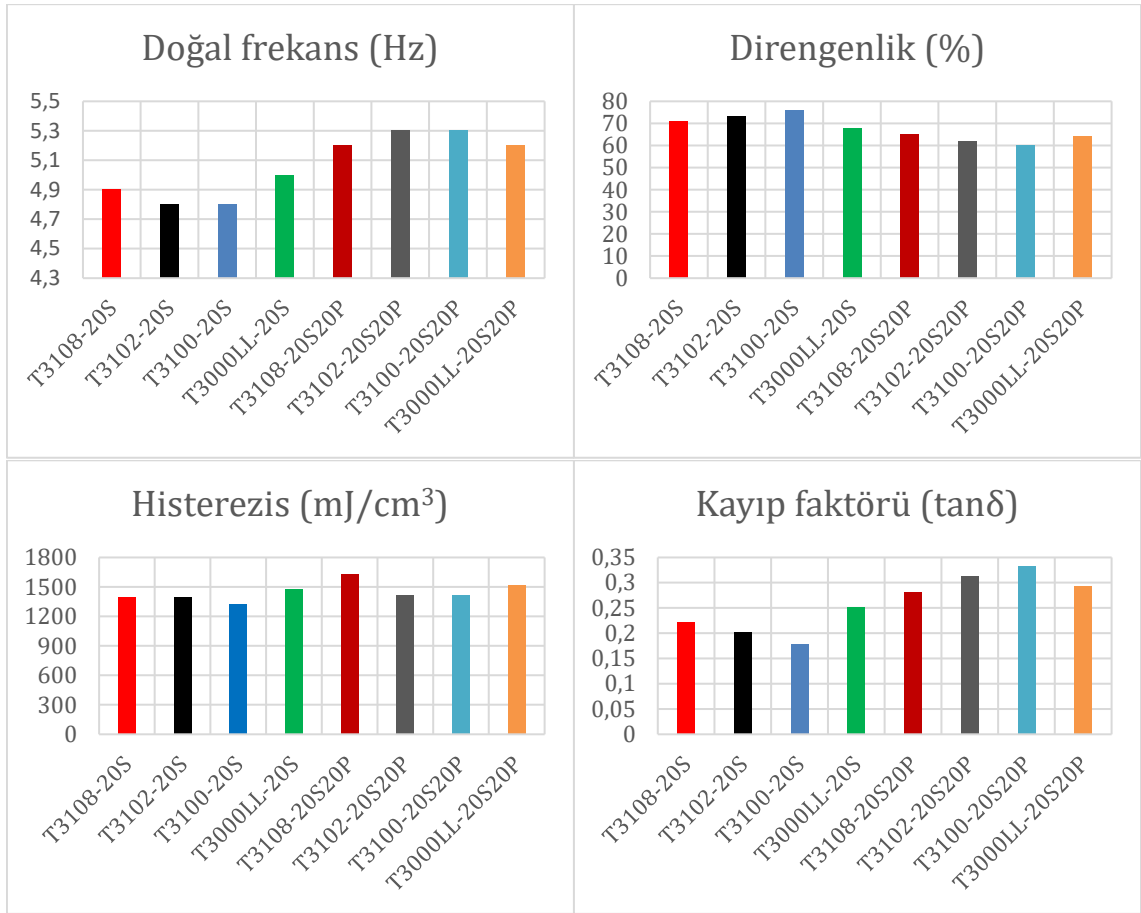
Şekil 4.36. T3108-20 elastomerinin yer değiştirme ve yükleme – zaman eğrileri



Şekil 4.37. Silika içeren GECO kauçuklarının DMYO gerilim-gerinim eğrileri



Şekil 4.38. Silika + reçine içeren GECO kauçuklarının DMYO gerilim-gerinim eğrileri



Şekil 4.39. GECO kauçuklarının DMYO verilerinin değişimi

Çizelge 4.20. DMYO 5 doğal frekans, esneklik, kayıp faktörü ve histerezis verileri

Elastomer	Doğal frekans (Hz)	Direngenlik (%)	Histerezis (mJ/cm ³)	Kayıp faktörü (tanδ)
T3108-20S	4,9	71,2	1390	0,221
T3102-20S	4,8	73,2	1397	0,203
T3100-20S	4,8	76,0	1323	0,179
T3000LL-20S	5,0	67,7	1480	0,252
T3108-20S20P	5,2	65,1	1627	0,281
T3102-20S20P	5,3	62,1	1413	0,314
T3100-20S20P	5,3	60,3	1413	0,333
T3000LL-20S20P	5,2	64,0	1513	0,293

Şekil 4.39 ve Çizelge 4.20’de görüldüğü gibi daha düşük M_w , ECH içeriği ve daha yüksek EO içeriğine sahip T3000LL-20S ve T3108-20S’nin, daha yüksek M_w , ECH içeriği ve daha düşük EO içeriğine sahip T3102-20S ve T3100-20S elastomerlere göre daha yüksek $\tan\delta$ değerlerine sahip olduğunu göstermektedir. Ancak, bu ilişki fenolik reçine dolgu maddesi içeren elastomerlerde tersine dönmüştür. Fenolik reçine dolgu maddesi içeren

elastomerler, genel olarak daha yüksek $\tan\delta$ değerlerine, dolayısıyla daha iyi sönümleme özelliklerine ve daha yüksek doğal frekansa sahiptir.

Esneklik verileri bu gözlemi desteklemektedir. Esneklik (resilience) bir kauçuk malzemenin deforme edildikten sonra hızla orijinal şekline geri dönme yeteneğini ifade etmektedir. Yüksek esneklik kauçuğun deforme edildiğinde emdiği enerjinin büyük kısmını geri verdiği, düşük esneklik ise enerjinin daha fazlasının ısı olarak kaybedildiği (histerezis) anlamına gelir. Şekil 4.39'da görüldüğü gibi $\tan\delta$ ve esneklik tam zıt değişim göstermektedir. Bu durum fenolik reçinenin kauçukların sönümleme özelliklerini arttırdığının bir diğer göstergesidir.

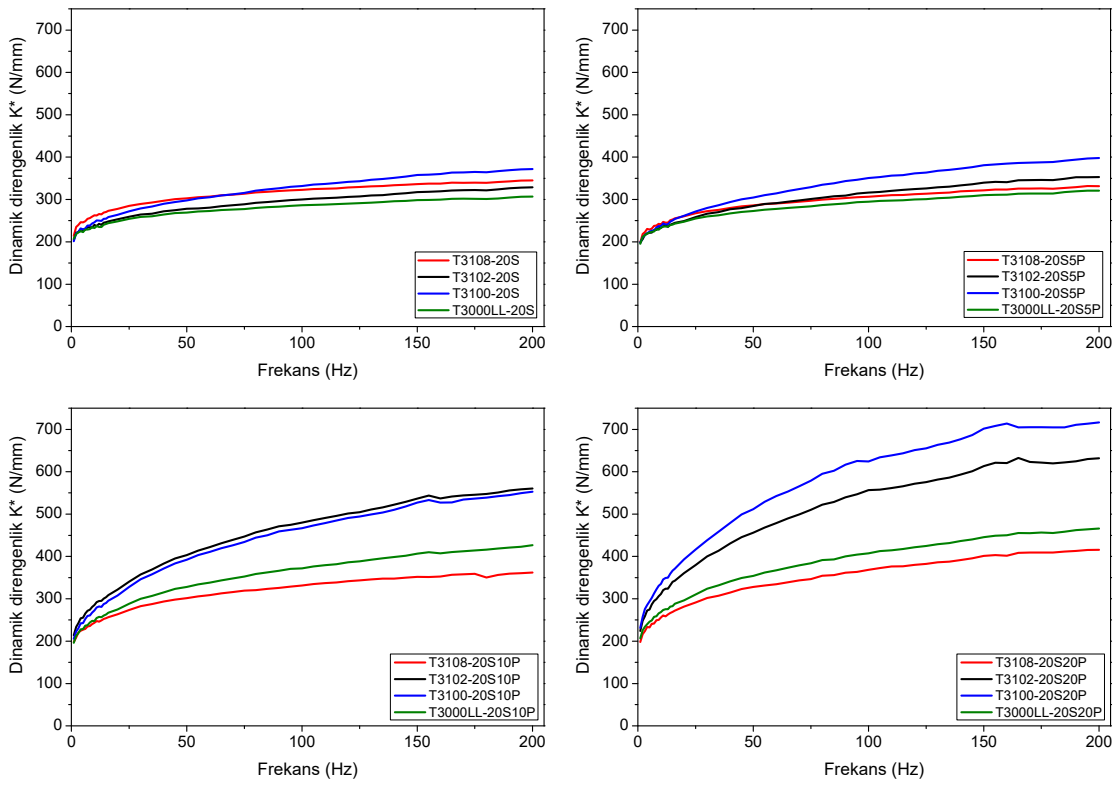
DMYO-5 verileri, iki farklı formülasyonda, yapı parametrelerinin özellikle EO ve ECH içeriği ve moleküler ağırlığın doğal frekansta titreşim ve sönümleme özelliklerini etkileyen önemli parametreler olduğunu göstermektedir. Yalnızca silika dolgu maddesi içeren kauçuklarda, daha yüksek EO içeriği ve daha düşük M_w değerleri, daha yüksek $\tan\delta$ değerleri üretmiştir. Bu yapı parametreleri, reçine dolgu maddesi ile farklı etkileşimlerde bulunarak EO içeriği, M_w ve $\tan\delta$ arasındaki ilişkiyi tersine çevirmiştir. Bu çalışmada kullanılan reçine daha uzun polimer zincirleri ve daha fazla ECH oranı ile etkileşime girebilecek büyük fenolik gruplar içermektedir ve bu durumun sönümleme özelliklerini artırmış olması muhtemeldir.

4.9. GECO Kauçuklarının Dinamik Mekanik Özellikleri

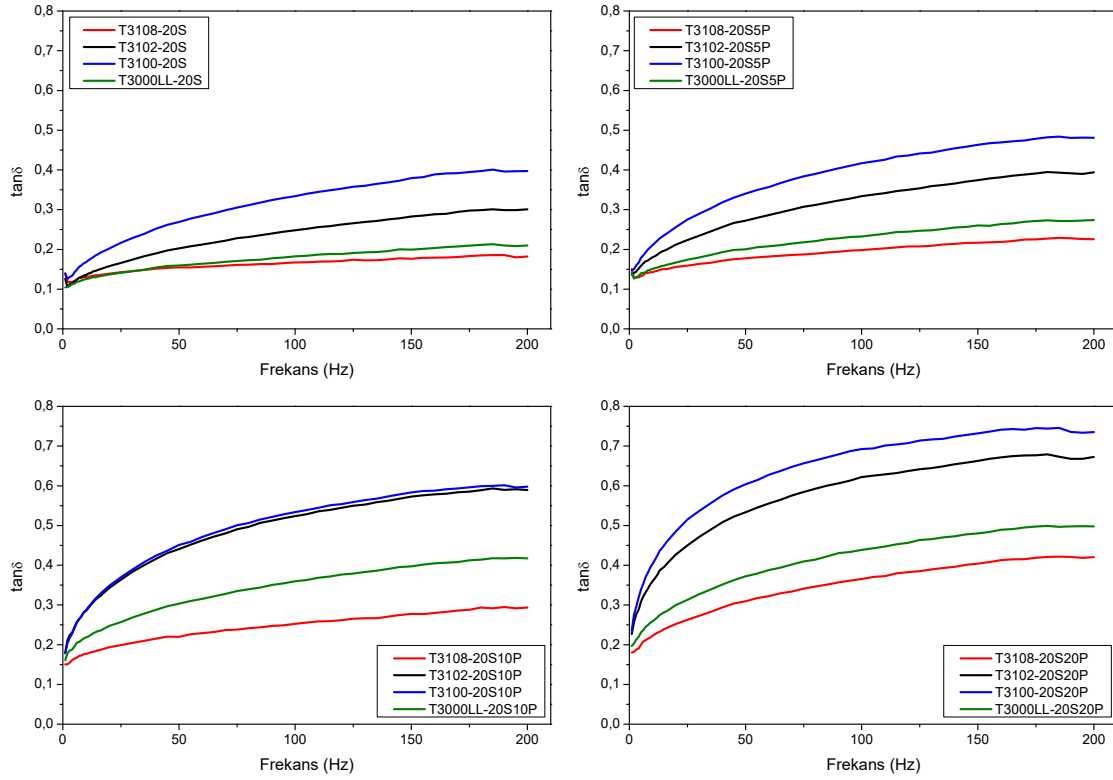
MTS firmasının dinamik mekanik test sistemi olan Elastomer Test Sistemi (ETS) ile yapılan ölçümlerde GECO türünün ve fenolik reçinenin dinamik-mekanik özelliklere olan etkisi araştırılmıştır. Frekansın değişmesiyle $\tan\delta$, dinamik direngenlik, iletilebilirlik ve doğal frekans gibi parametrelerin nasıl değiştiği belirlenmiştir. Testler 0 – 200 Hz frekans aralığında, 250 N yük altında dikey yönde ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Testlerde, 12 mm çapında ve 6 mm kalınlığında kauçuk disk örnekler kullanılmıştır. Şekil 4.40, 4.41 ve 4.42'de sırasıyla dinamik direngenlik – frekans, $\tan\delta$ – frekans ve iletilebilirlik (transmissibility) – frekans eğrileri tüm kauçuk örnekleri için verilmiştir.

Dinamik direngenlik (K^* , N/mm) malzemelerin döngülü kuvvet altında deformasyona ne kadar direnç gösterdiğini yansıtır. Dinamik yükleme sırasında kuvvet genliğinin yer değiştirme genliğine oranlanmasıyla hesaplanır. Düşük frekanslarda kauçukların deforme olmaya ve sonrasında eski hallerine dönmeye daha fazla fırsatı olur ve direngenlik genelde düşük kalır ve viskoz özellik ön plana çıkar. Frekans arttıkça kauçuklar hem

viskoz hem de elastik özellik gösterir. Yüksek frekanslarda genelde daha çok elastik davranışlar ön plana çıkar. Şekil 4.40 incelendiğinde kauçukların direngenliklerinin frekansla arttığı ancak bu artışların dolgu olarak sadece silika içeren kauçuklarda daha düşük seviyede kaldığı görülmektedir. Fenolik reçine oranı arttıkça direngenliklerin frekansla daha fazla yükseldiği, yani kauçukların frekans arttıkça daha fazla sertleştiği söylenebilir. Bunun sebebi yüksek frekanslarda kauçukların deformasyon sonrası eski hallerine dönme fırsatı bulamaması ve sonuç olarak sertleşme davranışı olarak açıklanabilir.



Şekil 4.40. GECO kauçuklarının direngenlik – frekans eğrileri

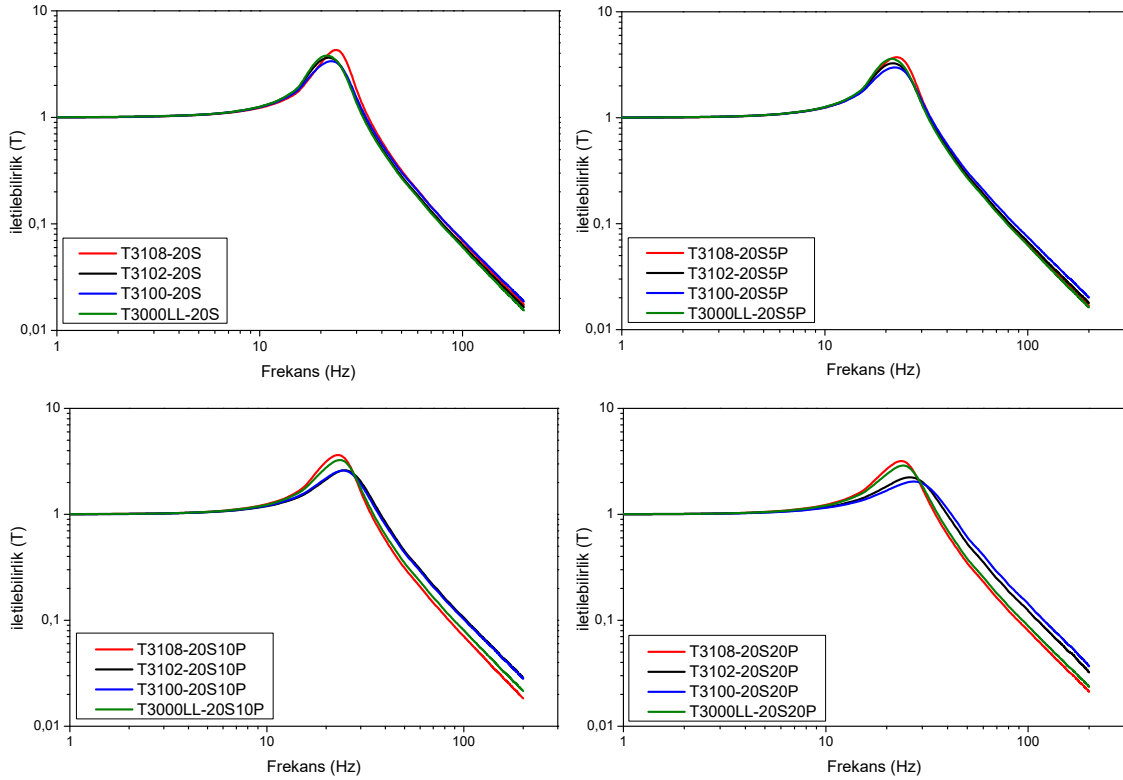


Şekil 4.41. GECO kauçuklarının $\tan\delta$ – frekans eğrileri

Şekil 4.41 incelendiğinde tüm kauçukların $\tan\delta$ değerlerinin frekansla arttığı görülmektedir. Fenolik reçine içeren kauçuklarda bu artışın daha fazla oranda olması, reçinenin kauçuklara daha fazla enerji kaybına yol açtığını işaret etmektedir. Kauçuklar içerisinde $\tan\delta$ değerleri en düşük olan T3108-20S en elastik yapıya sahiptir. Dolgu olarak sadece silika içeren kauçuklardan T3100-20S en yüksek $\tan\delta$ değerlerine, dolayısıyla en yüksek viskoz özelliğe sahipken T3102-20S ve T3000LL-20S'nin $\tan\delta$ değerleri bu ikisi arasında kalışmıştır. Fenolik reçine içeren örneklerin tamamının $\tan\delta$ değerleri tüm frekanslarda daha yüksek olmakla beraber viskoelastik özellikler açısından kauçuk türlerinin sıralaması değişmemiştir.

Normalde dinamik direngenlik ile $\tan\delta$ değerlerinin belirli bir seviyeye kadar birbirine ters orantılı olarak değişmesi beklenir. Direngenliğin artması kauçuğun sertleştiği, çapraz bağlanmaların arttığı ve daha elastik hale geldiği şeklinde düşünülebilir. Bu durumda normalde enerji kaybının dolayısıyla $\tan\delta$ 'nın azalması beklenir. Şekil 4.40 ve 4.41'de görüldüğü gibi her iki değer artması kauçukların hem elastik hem de viskoz bileşenlerinin aynı anda artması şeklinde yorumlanabilir. Bu durum artan frekansla

sistemdeki toplam enerji transferinin büyüdüğü, malzemenin daha canlı tepkiler verdiği ve aynı zamanda daha çok çalışıp daha çok ısındığı anlamına gelebilir.



Şekil 4.42. GEKO kauçuklarının iletilebilirlik – frekans eğrileri

İletilebilirlik (Transmissibility, T) belirli bir frekansta çıkış (tepki) genliğinin giriş (uyarılma) genliğine oranıdır (eşitlik 4.2). Giriş titreşiminin ne kadarının malzeme üzerinden iletildiğini gösterir.

$$T = \frac{A_o}{A_i} \quad 4.2$$

Şekil 4.42’de görülen eğrilerde pik noktaları kauçukların doğal frekansını göstermektedir. İletilebilirlik değerlerinin 1’in üstünde olduğu kısımlarda malzemeler titreşimleri azaltmak yerine artırır, 1’in altına düştüğü kısımlarda ise titreşimleri emer. İletilebilirliğin 1’in altına düştüğü frekansa sönümlenme frekansı ve 1’in altında olduğu bölgeye izolasyon bölgesi denir [82]. Çizelge 4.21’de GEKO kauçuklarının doğal ve sönümlenme frekansları verilmiştir.

Çizelge 4.21. GECO kauçuklarının doğal ve sönümlenme frekansları

Örnek	T_{Maksimum}	Doğal frekans (Hz)	Sönümlenme frekansı (Hz)
T3108-20S	5,5	25	35
T3102-20S	3,9	20	35
T3100-20S	3,6	25	35
T3000LL-20S	4,2	20	35
T3108-20S5P	4,1	25	35
T3102-20S5P	3,5	20	35
T3100-20S5P	3,1	25	35
T3000LL-20S5P	4,0	20	35
T3108-20S10P	4,1	25	35
T3102-20S10P	2,9	25	40
T3100-20S10P	2,9	25	40
T3000LL-20S10P	3,8	25	35
T3108-20S20P	3,7	25	35
T3102-20S20P	2,4	25	40
T3100-20S20P	2,1	30	45
T3000LL-20S20P	3,3	25	40

Şekil 4.42 ve Çizelge 4.21 incelendiğinde dolgu olarak sadece silika içeren kauçukların doğal ve sönümlenme frekanslarının birbirine yakın olduğu görülmektedir. Sönümlenme frekansları hepsinde 35 Hz iken doğal frekanslar 20-25 Hz aralığındadır. Fenolik reçine 5 phr oranında doğal frekansı etkilemezken 10 ve 20 phr oranlarda bazı kauçukların doğal frekansında hafif bir artma gözlemlenmiştir.

Doğal frekansta gözlemlenen maksimum iletilebilirlik (T_{Maksimum}) değerlerinin dolgu olarak sadece silika içeren kauçuklarda daha yüksek iken fenolik reçine oranı arttıkça azalması, fenolik reçinenin kauçukları yumuşattığının bir diğer göstergesidir. Ayrıca fenolik reçine içeren kauçukların eğrilerinin daha geniş olması sönümlenme özelliklerinin daha yüksek olduğunu göstermektedir [55]. Uygulamaya göre titreşim sönümlenme ürünlerinin yapımında kullanılacak kauçuklar doğal ve sönümlenme frekanslarına göre uygun elastomer sistemi tercih edilecektir.

4.10. GECO Kauçuklarının Geri Sekme Davranışları

Bir elastomer sistemi hazırlandıktan sonra elastomeri karakterize eden ve reçetede bileşenler açısından yapılan değişikliklerin elastomer üzerinde yarattığı etkileri gösteren en temel parametreler malzemenin sertliği, kalıcı deformasyon değeri ve geri sekme özelliğidir. Bu özellikler aşağıda ayrıntılarıyla açıklanmıştır.

Hazırlanan GECO kauçuklarının geri sekme özelliğini incelemek amacıyla esneklik test sistemi ile test edilmiştir. Geri sekme testi kauçuk ve elastomer malzemelerin elastikiyetini, yani deforme olduktan sonra ne kadar hızlı ve etkili şekilde eski şekline dönebildiğini değerlendirmek için kullanılan basit ama etkili bir testtir. Bu testte ucunda ağırlık olan bir sarkaç kolu başlangıç olarak 0° açıdan bırakılarak 90° açıya yerleştirilmiş olan kauçuk örneğine çarpıp geri sekmekte ve bu sekme açısı ölçülmektedir. Sekme açısının yüksek olması elastik özelliğin yüksek olduğu, düşük olması ise düşük elastikiyet ve yüksek enerji kaybı olarak yorumlanmaktadır. Ölçüm sonuçları Çizelge 4.22’de verilmiştir.

Çizelge 4.22. Tüm GECO kauçukları için geri sekme test sonuçları

Örnek	Geri sekme açısı				
	1. ölçüm	2. ölçüm	3. ölçüm	Ortalama	Std. sapma
T3108-20S	53	55	55	54	1,15
T3102-20S	45	45	45	45	0,00
T3100-20S	50	49	49	49	0,58
T3000LL-20S	49	50	51	50	1,00
T3108-20S5P	50	50	50	50	0,00
T3102-20S5P	32	33	33	33	0,58
T3100-20S5P	29	30	30	30	0,58
T3000LL-20S5P	41	43	43	42	1,15
T3108-20S10P	43	44	43	43	0,58
T3102-20S10P	23	23	22	23	0,58
T3100-20S10P	20	20	20	20	0,00
T3000LL-20S10P	31	31	32	31	0,58
T3108-20S20P	32	33	32	32	0,58
T3102-20S20P	12	12	12	12	0,00
T3100-20S20P	12	11	12	12	0,58
T3000LL-20S20P	21	21	22	21	0,58

Geri sekme testi verileri incelendiğinde dolgu olarak sadece silika içeren elastomerlerin geri sekme değerleri 45-54 aralığında iken, silika + 5 phr fenolik reçine eklenen elastomerlerde bu aralığın 30-50, 10 phr fenolik reçine eklenen elastomerlerde 20-43 ve 20 phr fenolik reçine eklenen elastomerlerde ise 12-32 arasına düştüğü görülmektedir. Fenolik reçine oranı arttıkça kauçukların geri sekme açıları azalmış, yani enerji sönmüleme özellikleri artmıştır. Bu verilen mekanik ve dinamik mekanik analizlerinden elde edilen verilerle bire bir uyumludur.

4.11. GECO Kauçuklarının ShoreA Sertlikleri

Hazırlanan GECO hamur örneklerinin ShoreA sertlik özelliklerini belirlemek için sertlik ölçüm cihazı ile ölçümler yapılmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.23'te verilmiştir.

Çizelge 4.23. Tüm GECO elastomerleri için ShoreA sertlik ölçüm sonuçları

Örnek	ShoreA Sertlik						Ortalama	Std. sapma
	1. ölçüm	2. ölçüm	3. ölçüm	4. ölçüm	5. ölçüm			
T3108-20S	50	51	51	51	51	51	0,45	
T3102-20S	50	51	50	51	51	51	0,55	
T3100-20S	48	49	49	49	49	49	0,45	
T3000LL-20S	51	51	51	51	52	51	0,45	
T3108-20S5P	48	49	50	50	48	49	1,00	
T3102-20S5P	46	46	47	48	47	47	0,84	
T3100-20S5P	47	47	47	47	47	47	0,00	
T3000LL-20S5P	48	48	48	49	48	48	0,45	
T3108-20S10P	46	44	44	44	46	45	1,10	
T3102-20S10P	46	45	46	47	46	46	0,71	
T3100-20S10P	43	43	43	44	43	43	0,45	
T3000LL-20S10P	45	43	43	43	44	44	0,89	
T3108-20S20P	40	41	40	40	40	40	0,45	
T3102-20S20P	42	41	41	42	40	41	0,84	
T3100-20S20P	40	40	40	40	40	40	0,00	
T3000LL-20S20P	40	40	40	40	40	40	0,00	

Çizelge 4.23 incelendiğinde elastomerlerdeki fenolik reçine oranı arttıkça sertliklerinin azaldığı görülmektedir. Fenolik reçinenin elastomerleri yumuşatıcı bir etkisi olduğu ve bu etkinin geri sekme verilerine paralellik gösterdiği söylenebilir.

4.12. GECO Kauçuklarının Kalıcı Deformasyon Davranışları

Hazırlanan GECO elastomerlerinin kalıcı deformasyon özelliklerini belirlemek için her örnekten 12 mm çap ve 6 mm yükseklikte silindirler 190 °C sıcaklık ve 200 bar basınç altında t95×1,2 sürelerde pişirilerek hazırlanmış ve üçer silindir örneğinin yükseklikleri elektronik kumpas yardımıyla ölçülmüş ve 22 saat boyunca %20 sıkıştırmaya maruz bırakılmıştır. Süre sonunda her örneğin yüksekliği tekrar ölçülmüştür. Elde edilen

verilerden kalıcı deformasyon oranı (CS) eşitlik 4.3'teki eşitliğe göre hesaplanmıştır [83].
Sonuçlar Çizelge 4.24'te verilmiştir.

$$CS = (t_0 - t_i) \div (t_0 - t_n) \times 100$$

4.3

Burada t_0 : ilk yükseklik (mm), t_i : test sonrası yükseklik (mm) ve t_n : sınırlayıcı kalınlık (spacer yüksekliği) (mm) anlamına gelmektedir.

Çizelge 4.24. Tüm GECO elastomerleri için kalıcı deformasyon ölçüm sonuçları

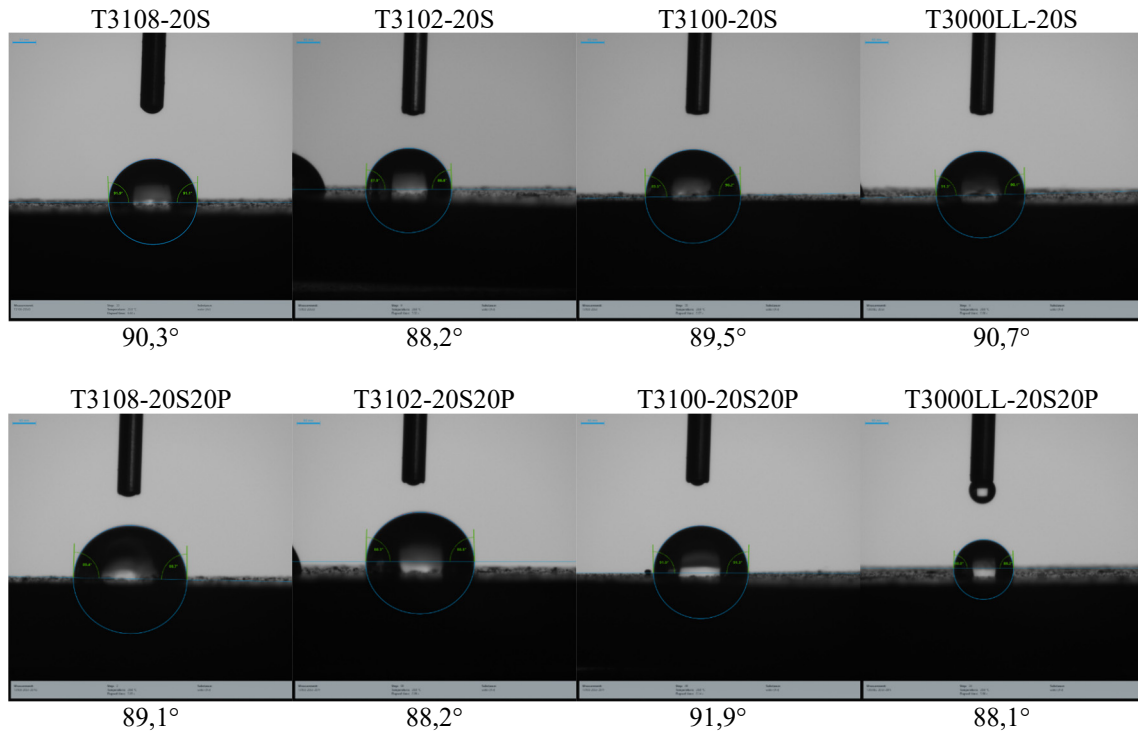
Örnek	Deformasyon Öncesi (mm yükseklik)					Deformasyon Sonrası (mm yükseklik)					Fark	CS
	1. ölçüm	2. ölçüm	3. ölçüm	Ort.	St.Sp.	1. ölçüm	2. ölçüm	3. ölçüm	Ort.	St.Sp.		
T3108-20S	5,72	5,73	5,73	5,73	0,01	5,60	5,60	5,60	5,60	0,00	0,13	10,33
T3102-20S	5,73	5,74	5,73	5,73	0,01	5,63	5,67	5,65	5,65	0,02	0,08	6,76
T3100-20S	5,72	5,72	5,72	5,72	0,00	5,68	5,67	5,65	5,67	0,02	0,05	4,37
T3000LL-20S	5,71	5,72	5,72	5,72	0,01	5,61	5,63	5,64	5,63	0,02	0,09	7,40
T3108-20S5P	5,73	5,72	5,73	5,73	0,01	5,7	5,7	5,68	5,69	0,01	0,03	2,72
T3102-20S5P	5,73	5,73	5,73	5,73	0,00	5,7	5,7	5,7	5,70	0,00	0,03	2,44
T3100-20S5P	5,71	5,72	5,73	5,72	0,01	5,68	5,69	5,69	5,69	0,01	0,03	2,73
T3000LL-20S5P	5,72	5,73	5,73	5,73	0,01	5,69	5,7	5,71	5,70	0,01	0,03	2,17
T3108-20S10P	5,72	5,72	5,72	5,72	0,00	5,66	5,66	5,67	5,66	0,01	0,06	4,64
T3102-20S10P	5,71	5,71	5,73	5,72	0,01	5,65	5,67	5,67	5,66	0,01	0,05	4,38
T3100-20S10P	5,73	5,73	5,71	5,72	0,01	5,66	5,68	5,65	5,66	0,02	0,06	4,90
T3000LL-20S10P	5,72	5,72	5,72	5,72	0,00	5,67	5,68	5,68	5,68	0,01	0,04	3,55
T3108-20S20P	5,72	5,72	5,73	5,72	0,01	5,56	5,57	5,58	5,57	0,01	0,15	12,53
T3102-20S20P	5,72	5,71	5,72	5,72	0,01	5,61	5,62	5,64	5,62	0,02	0,09	7,67
T3100-20S20P	5,73	5,73	5,73	5,73	0,00	5,61	5,61	5,62	5,61	0,01	0,12	9,49
T3000LL-20S20P	5,72	5,73	5,72	5,72	0,01	5,6	5,61	5,61	5,61	0,01	0,12	9,54

Ölçüm sonuçlarına göre en düşük kalıcı deformasyon 5 phr fenolik reçine içeren örneklerde görülmüştür. Bunun sebebi, bu oranda fenolik reçinenin kauçuk içerisindeki boşlukları doldurarak kalıcı deformasyona direnç kazandırması olabilir. Çizelge 4.24'te görüldüğü gibi fenolik reçine oranı arttıkça kalıcı deformasyon artmıştır. Oranı arttıkça kauçuk içindeki boşluklara sığmayan reçinenin kauçuğu yumuşatarak kalıcı deformasyonu arttırdığı düşünülebilir. Dolgu olarak sadece silika içeren kauçuklarda polimer zincirleri arasındaki boşluk reçine ile dolmadığı için kalıcı deformasyonun nispeten yüksek olduğu söylenebilir.

Dolgu olarak sadece silika içeren örneklerde M_w değeri daha düşük olan T3108-20S ve T3000LL-20S daha yüksek kalıcı deformasyon göstermiştir. M_w değerleri çok daha yüksek olan T3102-20S ve T3100-20S'nun kalıcı deformasyon değerleri ise daha düşüktür. Bu sonuçlar molekül büyüklüğünün kalıcı deformasyonda etkili olduğunu düşündürmektedir. Fenolik reçine eklenen örneklerde ise reçinenin plastikleştirici etkisinden dolayı bu ilişki gözlemlenmemiştir.

4.13. GECO elastomerlerinin yüzey özellikleri

Dolgu olarak sadece silika ve silika + 20 phr fenolik reçine içeren farklı GECO hamurlarından hazırlanan 2 mm plakalardan alınan örneklerle elastomerlerin yüzey karakteristiklerini belirlemek için temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Yapılan ölçümlerde örneklerin su damlaları ile temas açısı 90 dereceye yakın ölçülmüştür. Bu değerler hazırlanan elastomerlerin hidrofilik – hidrofobik sınırında olduğunu ve yüzey enerjilerinin orta düzeyde olduğunu göstermektedir. Şekil 4.43'te temas açısı ölçümlerinden örnekler ve Çizelge 2.25'te temas açısı ölçümleri gösterilmiştir. GECO polimerinin moleküler mimarisinin değişmesinin ve elastomer yapıda silika ve fenolik reçinenin kullanılmasının elastomerin hifrofilik/hidrofobikliği üzerinde çok büyük bir etkisinin olmadığını görmüştür.



Şekil 4.43. GECO elastomerlerinin temas açısı ölçümleri

Çizelge 4.25. GECO elastomerlerinin su ile temas açısı

GECO Elastomer	Temas açısı
T3108-20S	90,3° ± 4,1
T3102-20S	88,2° ± 4,3
T3100-20S	89,5° ± 3,9
T3000LL-20S	90,7° ± 3,9
T3108-20S20P	89,1° ± 4,3
T3102-20S20P	88,2° ± 3,7
T3100-20S20P	91,9° ± 4,9
T3000LL-20S20P	88,1° ± 4,0

5. TOPLU SONUÇLAR

Bu tez çalışmasının amacı, GECO temelli elastomerlerin pişme özellikleri, küreleşme kinetiği, mekanik, gevşeme, enerji dağılımı, stres-yumuşama ve sönümlenme özellikleri ve termo-mekanik davranışlarına GECO'nun moleküler mimarisinin etkisini belirlemektir. Bu amaçla tez çalışmalarında elde edilen tüm sonuçlar değerlendirildiğinde farklı yöntemlere elde edilen ve birbirini destekleyen bulgular elde edilmiştir.

İlk olarak MDR cihazı ile yapılan deneylerde tüm hamur örnekleri için ideal pişme sıcaklığı 190 °C olarak tespit edilmiştir. MDR ölçümlerinde fenolik reçinenin çapraz bağ oluşumunu azalttığı görülmüştür. Bu durum viskoz özelliği daha yüksek ve enerji absorblama özellikleri farklı olan kauçukların oluşmasını sağlamıştır.

GECO polimerlerinin yapısal özellikleri göz önüne alındığında, çapraz bağ oluşumunu etkileyen temel faktörler arasında polimerdeki EO monomerinin oranı, M_w değerleri ve uzun zincir dallanması (LCB) olduğu anlaşılmıştır. EO oranı en yüksek, M_w ve M_w/M_n oranı en düşük olan, aynı zamanda en düşük LCB değerine sahip olan T3108 MDR çalışmalarında tüm formülasyonlarda en yüksek tork değerlerine ulaşmıştır. Genel olarak EO oranının yüksekliği ile M_w değerinin düşüklüğü daha fazla çapraz bağ oluşumu ile ilişkilendirilmiştir.

Mekanik sıkıştırma verileri MDR verilerini destekleyecek şekilde fenolik reçine içeren örneklerin kayıp faktörü $\tan\delta$ değerlerinin daha yüksek olduğunu göstermiştir. Bu kauçuklarda çapraz bağların daha az olması enerji sönümlenme özelliklerini arttırmıştır. MDR verilerinde en düşük tork değerlerine ulaşan T3100 polimerini içeren kauçuklar genel olarak daha yüksek enerji absorblama ve sönümlenme değerleri vermiştir.

Yine mekanik çekme testlerinde çapraz bağ yoğunluğu en yüksek olan T3108-20S kauçuğu dolgu olarak sadece silika içeren örnekler arasında en yüksek uzama ve dayanım değerlerine ulaşırken, en düşük çapraz bağ yoğunluğu T3100-20S sisteminde elde edilmiştir. Fenolik reçine içeren örneklerde uzama ve dayanım değerleri genel olarak yükselmekle beraber sıralama değişmiştir. Fenolik reçinenin örneklerin viskoz özelliğini arttırdığı gerilim-gerinim çalışmaları ile de tespit edilmiştir.

RPA ve TSSR ile yapılan çapraz bağ yoğunluğu ölçümleri genel olarak paralel sonuçlar vermiştir. Bu sonuçlar MDR ve mekanik verilerini destekleyecek şekilde dolgu olarak sadece silika içeren örneklerde çapraz bağ yoğunluğu en yüksek olan kauçuğun T3108-

20S olduğunu ortaya koymuştur. Fenolik reçine eklenmesi kauçukların çapraz bağ yoğunluklarını azaltmıştır. Fenolik reçinenin farklı M_w değerleri, polimer uzunlukları ve monomer oranlarıyla etkileşimi kompleks olup zaman zaman dolgu olarak sadece silika içeren kauçuklardan elde edilen verilerden farklı sıralamalar göstermiştir.

MTS firmasının Elastomer Test Sistemi cihazı ile yapılan dinamik mekanik analiz sonuçları göz önüne alındığında $\tan\delta$ değerlerinin frekansla arttığı, fenolik reçine içeren kauçuklarda bu artışın daha fazla oranda olduğu görülmüştür. T3108-20S kauçuğunun $\tan\delta$ değerlerinin en düşük olması dolayısıyla en elastik yapıya sahip olması, bunun yanı sıra T3100-20S'nin en yüksek $\tan\delta$ değerine, dolayısıyla en yüksek viskoz özelliğe sahip olması, bu polimerlerle ilgili önceki bulguları desteklemektedir.

Sönümlenme özellikleri açısından bakıldığında hazırlanan kauçuk örneklerinin 20-30 Hz arasında doğal frekansa ve 35-45 Hz arasında sönümlenme frekanslarına sahip oldukları görülmüştür. Bu aralıklar farklı sistemler için kullanılabilir sönümlenme tasarımı imkanları sunmaktadır. Fenolik reçinenin özellikle yüksek ECH oranı ve M_w değerlerine sahip T3102 ve T3100 polimerleri ile yapılan kauçukların doğal ve sönümlenme frekanslarını arttırırken, ECH oranı ve M_w değerleri daha düşük olan T3108 ve T3000LL polimerleri ile yapılan kauçukların doğal ve sönümlenme frekanslarını değiştirmedikleri görülmüştür. Bu gözlem yukarıda ifade edildiği üzere fenolik reçinenin farklı M_w değerlerine sahip polimerlerle etkileşiminin farklı olduğunu göstermektedir. Ayrıca daha yüksek ECH monomer oranları fenolik reçine etkileşimi açısından önemli görünmektedir.

DMYO analizleri doğal frekans açısından MTS verileriyle benzer sonuçlar vermiştir. $\tan\delta$ değerleri açısından yine diğer sonuçları destekleyici şekilde fenolik reçinenin bu değerleri arttırdığı görülmüştür. DMYO verilerinin doğal frekans, $\tan\delta$, dirençlik ve histeresis değerlerinin sıralamasının fenolik reçine içeren örneklerde tersine döndüğünü göstermesi çarpıcı bir sonuçtur. Bu durum fenolik reçine – zincir etkileşimlerinin kompleks yapısının bir diğer göstergesidir.

Geri sekme verilerinin yukarıdaki tüm sonuçlarla uyumlu olduğu görülmüştür. Geri sekme açısının en yüksek T3108-20S kauçuğunda görülmesi bu kauçuğun en elastik yapıda olduğunu desteklemektedir. Geri sekme açısı ikinci sırada yer alan T3000LL-20S kauçuğunun en yüksek ikinci EO oranına sahip olması ve en düşük ikinci M_w değerine sahip olması bu özelliklerin elastik yapıyı ön plana çıkardığını desteklemektedir. EO oranı düştükçe ve M_w değeri arttıkça geri sekme açısı azalmıştır. Fenolik reçine varlığı

geri sekme açılarını özellikle T3102 ve T3100 polimeri içeren kauçuklarda olmak üzere dramatik bir şekilde azaltmıştır. Bu gözlem fenolik reçinenin enerji absorblama eğilimini arttırdığını gösteren bir diğer bulgudur. Benzer şekilde fenolik reçine kauçukların ShoreA sertlik değerlerini önemli oranda azaltmıştır.

Kalıcı deformasyon verilerinde T3108-20S ve T3000LL-20S daha fazla deforme olurken, T3102-20S ve T3100-20S daha az deforme olmuştur. Bu gözlemin polimer zincirlerinin uzunluğu ile ilişkili olduğu söylenebilir. Daha uzun polimer zincirine sahip olan T3102 ve T3100 kauçukları, zincirlerin yeniden düzenlenmesindeki zorluk nedeniyle daha az deforme olurken, daha kısa polimer zincirlerine sahip olan T3108 ve T3000LL daha fazla deforme olmuştur. Fenolik reçine viskoz özelliği arttırdığı için kalıcı deformasyon miktarlarını arttırmıştır ancak sıralama değişmemiştir.

Son olarak yapılan su damlası temas açısı ölçümleri çalışmada hazırlanan kauçukların genel olarak hidrofilik – hidrofobik sınırında olduğunu göstermiştir. Bu durum bu kauçuklar kullanılarak yapılacak conta ve hortum gibi parçaların su yalıtımı açısından değerlendirilmesi için önem arz etmektedir.

Bu tez çalışmasında elde edilen veriler GECO kauçularının titreşim sönümlenme amacıyla kullanılması konusunda değerli bilgiler ortaya çıkarmıştır. Bu bilgiler ışığında belirli sistem tasarımlarında doğal ve sönümlenme frekansları göz önüne alınarak ve istenen sönümlenme değerine göre uygun GECO kauçuğu seçilerek yeni nesil titreşim sönümleyici parçaların üretiminde GECO polimerlerinin potansiyel kauçuk sistemleri olduğu değerlendirilmiştir.

6. KAYNAKLAR

1. IUPAC Recommendations, Definitions of Terms Relating to the Structure and Processing of Sols, Gels, Networks, and Inorganic–Organic Hybrid Materials, *Pure and Applied Chemistry*, 79 (2007) 10. <https://doi.org/10.1351/pac200779101801>
2. J. White, S.K. De and K. Naskar, *Rubber Technologist's Handbook*, Volume 1. 1st Ed., Smithers Rapra Press, 1996
3. Y. Ikeda, A. Kato, S. Kohjiya and Y. Nakajima, *Rubber Science*. Springer, 2018.
4. J. A. Brydson, *Rubber Chemistry*. Applied Science Publishers, 1978.
5. K. Shimada, R. Ikeda, H. Kikura and H. Takahashi, Enhancement of Diversity in Production and Application Utilizing Electrolytically Polymerized Rubber Sensors with MCF: 1st Report on Consummate Fabrication Combining Varied Kinds of Constituents with Porous Permeant Stocking-like Rubber. *Sensors*, 20 (2020) 17. <https://doi.org/10.3390/s20174658>
6. G. Shukla and R.C. Ferrier Jr., The versatile, functional polyether, polyepichlorohydrin: History, synthesis, and applications. *Journal of Polymer Science* 59 (2021) 22. <https://doi.org/10.1002/pol.20210514>
7. Zeon. ECO Hydrin, www.zeon.eu/eco-hydrin.html. (Erişim tarihi: 3 Ağustos 2024).
8. Zeon. Hydrin ECO, www.zeonchemicals.com/products/hydrin-eco/. (Erişim tarihi: 3 Ağustos 2024).
9. Zeon. Product Guide, www.zeonchemicals.com/wp-content/uploads/Brochure_ZCLP-Product-Guide_R5_09FEB2022.pdf. (Erişim tarihi: 3 Ağustos 2024).
10. Polymer Properties Database, ECO - Epichlorohydrin Rubber, <http://www.polymerdatabase.com/Elastomers/ECO.html>. (Erişim tarihi: 3 Ağustos 2024).
11. PubChem, Epichlorohydrin, <http://www.pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Epichlorohydrin>. (Erişim tarihi: 3 Ağustos 2024).
12. PubChem, Ethylene Oxide, <http://www.pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ethylene-oxide>. (Erişim tarihi: 3 Ağustos 2024).
13. PubChem, Allyl Glycidyl Ether, <http://www.pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Allyl-glycidyl-ether>. (Erişim tarihi: 3 Ağustos 2024).
14. R.C. Klingender, Polyepichlorohydrin Elastomer, *Handbook of Specialty Elastomers*, CRC Press, 2008.
15. E. Demir, İyonlaştırıcı Radyasyonun Poli(epiklorohidrin-ko-etilen oksit-ko-allil glisidil eter) Polimerleri Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2024.
16. L.W. McKeen, *Permeability Properties of Plastics and Elastomers*. William Andrew Applied Science Publishers, 2016.
17. C. Cable, *Polyepichlorohydrin elastomers*. Louisville, KY: Zeon Chemicals L.P., 2005.

18. S. Kumar, S. Chattopadhyay, A. Sreejesh, S. Nair, G. Unnikrishnan and G.B. Nando, Analysis of air permeability and WVTR characteristics of highly impermeable novel rubber nanocomposite. *Materials Research Express*, 2 (2015) 2.
19. R.C. Ferrier Jr., S. Pakhira, S.E. Palmon, C.G. Rodriguez, D.J. Goldfeld, O.O. Iyiola, M. Chwatko, J.L. Mendoza-Cortes and N.A. Lynd, Demystifying the Mechanism of Regio- and Iselective Epoxide Polymerization Using the Vandenberg Catalyst. *Macromolecules* 51 (2018) 5. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol>
20. E.J. Vandenberg, *Catalysis: A Key to Advances in Applied Polymer Science*. ACS Symposium Series Vol. 496, 1992.
21. SP&C., Hydrin Elastomers as a Candidate for Replacing or Supplementing Polychloroprene Rubber, <https://www.spcaust.com.au/new-blog/2018/1/21/hydrin-elastomers-as-a-candidate-for-replacing-or-supplementing-polychloroprene-rubber> (Erişim tarihi: 3 Ağustos 2024).
22. M. J. Wang, Effect of polymer-filler and filler-filler interactions on dynamic properties of filled vulcanizates, *Rubber Chemistry and Technology*, 71 (1998) 3. <https://doi.org/10.5254/1.3538492>
23. R. Rothon, *Particulate fillers in elastomers, Fillers for Polymer Applications*, Springer-Verlag (2017).
24. J.W. ten Brinke, *Silica reinforced tyre rubbers: mechanistic aspects of the role of coupling agents*, Doktora Tezi, Twente University Press, the Netherlands, 2002.
25. J.W. ten Brinke, S.C. Debnath, L.A. Reuvekamp and J.W. Noordermeer, Mechanistic aspects of the role of coupling agents in silica–rubber composites. *Composites Science and Technology*, 63 (2003) 8. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00077-0](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00077-0)
26. J. Neethirajan, A.R. Parathodika, G.H. Hu and K. Naskar, Functional rubber composites based on silica-silane reinforcement for green tire application: the state of the art. *Functional Composite Materials*, 3 (2022). <https://doi.org/10.1186/s42252-022-00035-7>
27. L. Pilato, (Ed.), *Phenolic resins: a century of progress*, New York, NY, USA: Springer, 2010.
28. A. Gardziella, L.A. Pilato and A. Knop, *Phenolic resins: chemistry, applications, standardization, safety and ecology*. Springer Science & Business Media, 2000.
29. O. Soydaş, Yüksek Sönümlene Özelliğine Sahip Epiklorohidrin Esaslı Elastomerlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2021.
30. B. Rodgers, *Rubber Compounding Chemistry and Applications*. Boca Raton: CRC Press, 2016.
31. A.I. Isayev, J.S. Deng, Nonisothermal vulcanization of rubber compounds. *Rubber Chemistry and Technology* 61 (1988) 2. <https://doi.org/10.5254/1.3536192>
32. T.H. Khang, Z.M. Ariff, Vulcanization kinetics study of natural rubber compounds having different formulation variables. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 109 (2012) 3. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1937-3>

33. A.J. Marzocca, M.A. Mansilla, Vulcanization kinetic of styrene–butadiene rubber by sulfur/TBBS. *Journal of applied polymer science*, 101 (2006) 1. <https://doi.org/10.1002/app.23173>
34. D. Aksüt, E. Kaymazlar and M. Şen, Effect of co-agent type on curing kinetics of vinyl-methyl siloxane and phenyl-vinyl-methyl siloxane elastomers. *Adiyaman University Journal of Science*, 14 (2024)1.
35. J.E. Mark, B. Erman, C.M. Roland, *The Science and Technology of Rubber*, 4th Edition ed. Waltham: Elsevier, 2013.
36. R. Khimi, *Development of Elastomeric Composites from Iron Sand and Natural Rubber for Vibration Damping*, Doktora Tezi, University of Waikato, Hamilton, Yeni Zelanda, 2015.
37. K.P. Menard and N. Menard, *Dynamic mechanical analysis*. CRC Press, 2020.
38. R.T. Vanderbilt, *The Vanderbilt rubber handbook*. RT Vanderbilt Company, 2010.
39. J.S. Dick, *Basic rubber testing: selecting methods for a rubber test program*. ASTM International, 2003.
40. R. Brown, *Physical testing of rubber*. Springer Science & Business Media, 2006.
41. L. Mullins, Softening of rubber by deformation. *Rubber chemistry and technology*, 42 (1969) 1. <https://doi.org/10.5254/1.3539210>
42. J. Diani, B. Fayolle, and P. Gilormini, A review on the Mullins effect, *European Polymer Journal*, 45 (2009) 3. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.11.017>
43. S. Cantournet, R. Desmorat, & J. Besson, Mullins effect and cyclic stress softening of filled elastomers by internal sliding and friction thermodynamics model. *International Journal of Solids and Structures*, 46 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2008.12.025>
44. H.G. Burhin, FT-rheology, a tool to quantify long chain branching in natural rubber and its effect on mastication, mixing behaviour and final properties, *Kautsch. Gummi Kunstst.* 2005. https://www.kgk-rubberpoint.de/wpcontent/uploads/migrated/paid_content/artikel/474.pdf
45. K. Hyun, M. Wilhelm, C.O. Klein, K.S. Cho, J.G. Nam, K.H. Ahn, S.J. Lee, R.H. Ewoldt and G.H. McKinley, A review of nonlinear oscillatory shear tests: Analysis and application of large amplitude oscillatory shear (LAOS). *Prog. Polym. Sci.*, 36 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.02.002>
46. J.L. Leblanc, Fourier transform rheometry on gum elastomers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 89 (2003). <https://doi.org/10.1002/app.12284>
47. T. Neidhöfer, M. Wilhelm and H.W. Spiess, Fourier-transform-rheology on linear polystyrene melts. *Appl. Rheol.*, 11 (2001). <https://doi.org/10.1515/arh-2001-0007>
48. K. Hyun, K.H. Ahn, S.J. Lee, M. Sugimoto, K. Koyama, Degree of branching of polypropylene measured from Fourier-transform rheology. *Rheol. Acta.*, 46 (2006). <https://doi.org/10.1007/s00397-006-0098-y>.
49. T.T. Chen, *Using the Large Amplitude Oscillatory Shear (LAOS) Method to Characterize Polymer Long Chain Branching*, TA Instruments (2019). <https://www.tainstruments.com/pdf/literature/RT006.pdf>

50. S.S. Pole, A.I. Isayev, Correlations in rheological behaviour between large amplitude oscillatory shear and steady shear flow of silica-filled star-shaped styrene-butadiene rubber compounds: Experiment and simulation, *J. Appl. Polym. Sci.*, 138 (2021). <https://doi.org/10.1002/app.50660>
51. F. Bruno, M. Herblot, V. Florian Deme, F. France, Behavior of masticated natural Rubber highlighted by LAOS Rheology, *International Technical Journal for Polymer Materials KGK*, 10 (2016). https://www.kgk-rubberpoint.de/wp-content/uploads/2016/10/KGK_10_2016_44-50.pdf
52. S. Lee, H. Pawlowski, A.Y. Coran, Method for estimating the chemical crosslink densities of cured natural-rubber and styrene-butadiene rubber. *Rubber Chem. Technol.* 67 (1994). <https://doi.org/10.5254/1.3538716>
53. N. Vennemann, Characterization of thermoplastic elastomers by means of temperature scanning stress relaxation measurements. *Thermoplastic Elastomers. Intech* (2012). <https://doi.org/10.5772/2038>
54. N. Vennemann, K. Fremuth, TSSR: A Versatile Test Method for Elastomers and TPEs, *Rubber & Plastics News*, 2021. <https://www.rubbernews.com/this-week-issue/archives?year=2021>
55. D. Frankovich, *The Basics of Vibration Isolation Using Elastomeric Materials*. Society of Manufacturing Engineers, 2000. <https://www.aearotechnologies.com/wp-content/uploads/2022/11/basicsvibrationisolationelastomericmaterials.pdf>
56. R.S. Hebbar, A.M. Isloor and A.F. Ismail, *Contact Angle Measurements, Membrane Characterization*, Elsevier, 2017.
57. D.Y. Kwok and A.W. Neumann, Contact Angle Measurement and Contact Angle Interpretation, *Advances in Colloid and Interface Science*, 81 (1999) 3. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(98\)00087-6](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00087-6)
58. Y. Matoba, S. Shoji and Y. Ikeda, Conductivity of Crosslinked Poly (Epichlorohydrin-Co-(Ethylene Oxide)-Co-(Allyl Glycidyl Ether)) Compositions Under Ambient Circumstances for Its Application to an Electrophotographic System, *Journal of Applied Polymer Science*, 98 (2005) 2. <https://doi.org/10.1002/app.22129>
59. L.C. Rodrigues, P.C. Barbosa, M.M. Silva and M.J. Smith, Electrochemical and Thermal Properties of Polymer Electrolytes Based on Poly (Epichlorohydrin-Co-Ethylene Oxide-Co-Allyl Glycidyl Ether), *Electrochimica Acta*, 53 (2007) 4. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.03.030>
60. W.A. Gazotti, M.A.S. Spinacé, E.M. Giroto and M. A. De Paoli, Polymer Electrolytes Based on Ethylene Oxide–Epichlorohydrin Copolymers, *Solid State Ionics*, 130 (2000) 3-4. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00550-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00550-6)
61. B. Jinisha and S. Jayalekshmi, Development of Solid Polymer Electrolytes for Applications in All Solid State Energy Storage Devices with High Energy Density and Improved Safety, *Doktora Tezi*, Cochin University of Science and Technology, Kocci, Hindistan, 2019.

62. M.A. Soto-Oviedo and M.A. De Paoli, Dynamic Vulcanization of Thermoplastic Elastomers Based on Poly (Epichlorohydrin-Co-Ethylene Oxide) and Polypropylene, *Polymer Bulletin*, 56 (2006) 1. <https://doi.org/10.1007/s00289-005-0459-1>
63. R.N. Mahaling, G.K. Jana and C.K. Das, Modified Nanofiller Epichlorohydrin Elastomer Composite, *Composite Interfaces*, 11 (2005) 8-9. <https://doi.org/10.1163/1568554053148771>
64. T.S. Natarajan, et al. Temperature-Dependent Reinforcement of Hydrophilic Rubber Using Ice Crystals, *ACS Omega*, 2 (2017) 2. <https://doi.org/10.1021/acsomega.6b00443>
65. R.C. Klingender, Polyepichlorohydrin Elastomer. *Handbook of Specialty Elastomers*, CRC Press, 2008.
66. M. Şen, O. Soydaş and D. Aksüt, Preparation and Characterization of High Damping Poly (Epichlorohydrin) and Poly (Epichlorohydrin-co-Ethylene Oxide-co-Allyl Glycidyl Ether) Elastomers: I. Effect of Curing System and Blending on the Damping Properties, *Reactive and Functional Polymers*, 184 (2023). <https://doi.org/doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2023.105520>
67. A. Babapour and M. Şen, Effect of Silica Type, Content, and Silanization on the Curing, Mechanical and Energy Dissipation Properties of Poly (Epichlorohydrin-co-Ethylene Oxide-co-Allyl Glycidyl Ether) Elastomers, *European Polymer Journal*, (2024). <https://doi.org/doi:10.1016/j.eurpolymj.2024.112774>
68. M. Şen, Z. Çınar Esin and D. Aksüt, Identification of the Effect of Ionizing Radiation on Epichlorohydrin-Based Homo-, Co-, and Ter-Polymers, *Radiation Physics and Chemistry*, 206 (2023). <https://doi.org/doi:10.1016/j.radphyschem.2023.110809>
69. M. Şen, E. Demir, A. Haliouche, and Z.Ç. Esin, Variation of Radiation-Induced Effects in Poly(epichlorohydrin-co-ethylene oxide-co-allyl glycidyl ether) (GECO) Terpolymers as a Function of Molecular and Structural Architecture, *Radiation Physics and Chemistry* (submitted).
70. A. Haliouche, Z.Ç. Esin, D. Aksüt, Ş. Çolak, N. Benbellat, and M. Şen, Synthesis and characterization of a self-healing Epichlorohydrin-co-Ethylene Oxide-co-Allyl Glycidyl ether-based polymer by modification using the stable Nitroxide Radical 2, 2, 6, 6-Tetramethylpiperidine 1-oxyl, *Journal of Molecular Structure*, 1327, (2025). <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.141162>
71. C. Göktaş, Poli (Epiklorohidrin-Ko-Etilen Oksit-Ko-Allil Glisidil Eter) Elastomerlerinin Isıl Yaşlanma Özelliklerine Antioksidanların Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2024.
72. M. Şen and D. Aksüt, Dynamical Mechanical Properties of Radiation Modified Phenyl-Vinyl-Methyl-Polysiloxane Elastomers at The Natural Frequency by Dynamic Mechanical Yertzley Oscillograph. *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 4 (2022).
73. S.F. Keleş, Geri Sekme Esnekliği Ölçüm Cihazı Tasarımı ve Elastomer Testlerinde Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2020.

74. M. Pierigé, et al. Exploring the Effect of Resins of Different Origin on the Structure, Dynamics and Curing Characteristics of SBR Compounds. *Polymers*, 16 (2024) 6. <https://doi.org/10.3390/polym16060834>.
75. D. Aksüt, Investigation of Effect of Resin Content on the Stress Relaxation of poly (epichlorohydrin-co-ethylene oxide) based Elastomer. *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry*, 52 (2024) 3. <https://doi.org/10.15671/hjbc.1430520>
76. P.J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, 1953.
77. F. Liu, K. Liao and Z. Wang, Mechanical Properties, Morphology, Mullins Effect and Its Reversibility of Thermoplastic Vulcanizates Based on Ethylene-Acrylic Acid Copolymer/Chloroprene Rubber Blends, *Soft Materials*, 17 (2019) 4. <https://doi.org/10.1080/1539445X.2019.1611603>
78. A.-M.M.R. Persson and E. Andreassen, Cyclic Compression Testing of Three Elastomer Types—a Thermoplastic Vulcanizate Elastomer, a Liquid Silicone Rubber and Two Ethylene-Propylene-Diene Rubbers, *Polymers*, 14 (2022) 7. <https://doi.org/10.3390/polym14071316>
79. P. Sae-Oui, C. Sirisinha, U. Thepsuwan and K. Hatthapanit, Dependence of Mechanical and Aging Properties of Chloroprene Rubber on Silica and Ethylene Thiourea Loadings, *European Polymer Journal*, 43 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2006.10.015>
80. Z. Wang, H. Zhao, J. Zhao and X. Wang, Dynamically Vulcanized Styrene-Butadiene Rubber/Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer/High Impact Polystyrene Blends Compatibilized by Styrene-Butadiene-Styrene Block Copolymer, *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 50 (2011) 1. <https://doi.org/10.1080/00222341003609468>.
81. K. Zhang, J. Zhao, J.K. Zhang and Z.B. Wang, Compression Mullins Effect and Its Reversibility of HDPM/EPDM Thermoplastic Vulcanizate, *Special Purpose Rubber Products*, 36 (2015) 2.
82. Rogers Corporation, Materials Design: Vibration Isolation and Damping, the Basics, <http://www.vibrationdata.com/tutorials2/VibrationIsolationBasics.pdf> (Erişim tarihi: 12 Aralık 2024).
83. R. Yıldız, E. Solmaz, A. Kutlu and S. Kayacı, Motor Termostat Contasında Meydana Gelen Kalıcı Şekil Değişikliğinin Deneysel Olarak İncelenmesi, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 24 (2019) 1. <https://doi.org/10.17482/uumfd.413957>

EK 1 - Tezden Türetilmiş Yayınlar

1. Y. Yalaki and M. Şen, Effect of molecular and structural architecture of poly (epichlorohydrin-co-ethylene oxide-co-allyl glycidyl ether) on the properties of its elastomers, *Polymers for Advanced Technologies*, 35 (2024) (9).
<https://doi.org/10.1002/pat.6592>

EK 2 - Tezden Türetilmiş Bildiriler

1. Z.Ç. Esin, Y. Yalaki, M. Şen, İ. Saltuk, N. Akgerman, Effect of Structural Parameters on the Dynamic Mechanical Properties of Epichlorohydrin (ECH)-Based Elastomers at Their Natural Frequency, DKT Symposium, Almanya, **2024**.
2. Y. Yalaki and M. Şen, Effect of phenolic resin on the mechanical properties of poly(epichlorohydrin-co-ethylene oxide-co-allyl glycidyl ether) (GECO) based elastomers, International Rubber Conference (IRC), İstanbul, **2024**.
3. Y. Yalaki and M. Şen, Impact of Molecular Structure of Poly(epichlorohydrin-co-ethylene oxide-co-allyl glycidyl ether) (GECO) on Mechanical Properties of GECO-Based Elastomers, IX: Polymer Science and Technology Congress, METU, Ankara, 2024.