

**YÜKSEK SÖNÜMLEME ÖZELLİĞİNE SAHİP  
EPIKLOOROHİDRİN ESASLI ELASTOMERLERİN  
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

**PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF HIGH  
DAMPING EPICHLOROHYDRIN BASED ELASTOMERS**

**ORHAN SOYDAŞ**

**PROF. DR MURAT ŞEN**

**Tez Danışmanı**

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı için Öngördüğü

Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır.

**2021**

# ÖZET

## YÜKSEK SÖNÜMLEME ÖZELLİĞİNE SAHİP EPİKLORHİDRİN ESASLI ELASTOMERLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

**Orhan SOYDAŞ**

**Yüksek Lisans, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Ana Bilim Dalı**

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

**Aralık 2021, 190 sayfa**

Yüksek sönümlenme kapasitesine sahip, farklı polimerik malzemeler titreşimi azaltmak amacıyla endüstride farklı uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu malzemelerin çoğunun, sönümlenme kapasitesi açısından birçok alanda yetersiz kalmasının yanında yağ, ısı ve kimyasal dayanımlarının düşük olduğu bilinmektedir. Epiklorohidrin (ECH) esaslı ticari olarak Hidrin adı ile bilinen polimerlerin yapısının içerisinde bulunan doymuş uç gruplar ısı, kimyasal ve ozon dayanımının geliştirilmesini ve etilen oksit yapısındaki oksijen polaritesi sayesinde de çok iyi yağ ve yakıt dayanımını sağlar. Bununla birlikte yüksek sönümlenme özellikleri sunmaktadır. Bu tez kapsamında yüksek sönümlenme özelliğine sahip poli(epiklorohidrin) (ECH yada CO) homopolimeri ve poli(epiklorohidrin-ko-etilen oksit-ko-allil glisidil eter) (GECO) terpolimeri karışımları hazırlanmıştır. Pişirici kimyasal türü, reçine tipi, dolgu miktarı ve homopolimer ve terpolimerlerinin harmanlarının sönümlenme davranışı ve fiziksel özelliklere olan etkisi incelenmiştir.

Pişirici sistemlerin sönümlenme davranışına olan etkisinin araştırılması amacıyla, etilen tiyoüre (ETU) ve Zisnet F-PT marka tritiyosiyaniirik asit (TTCA) pişirici kimyasallar olarak kullanılmıştır. Reçine tipinin etkisinin araştırılması amacıyla, C8/C9 aromatik hidrokarbon reçine, C9/C10 aromatik hidrokarbon reçine, fenolik reçine ve sıvı bütadien polimer kullanılmıştır. Dolgu miktarındaki etkiyi incelemek için silan bağlayıcı ajan ile modifiye edilmiş silika 20 phr ve 40 phr oranlarında kullanılmıştır. Harman etkisinin incelenmesi amacıyla epiklorohidrin homopolimer ile epiklorohidrin terpolimerin eşit oranda karıştırılmasıyla sönümlenme davranışı araştırılmıştır.

Sönümlenme davranışlarının incelenmesi amacıyla; sıcaklığa bağlı kayıp faktörü ( $\tan\delta$ ) değeri dinamik mekanik analiz cihazı (DMA) ile ölçülmüş olup, geri sekme test cihazı kullanılarak geri sekme testi ve evrensel mekanik test cihazı kullanılarak basma deneyi yapılmış ve enerji sönümlenme miktarları değerlendirilmiştir.

Hazırlanan elastomerlerin özelliklerinin değerlendirilmesi amacıyla; MDR cihazı ile pişme ve reolojik özellikler, mekanik test cihazı ile çekme testi yapılarak mekanik özellikler, kauçuk proses analizörü (RPA) ile çapraz bağ yoğunluğu ve işlenebilirlik özellikleri ve sertlik test cihazı ile sertlikleri değerlendirilmiştir.

TTCA kullanımı ile sönümlenme davranışı değişmeden, mekanik özelliklerde büyük ölçüde artış görülmüştür. Fenolik reçine kullanımının, poliepiiklorohidrin homopolimeri ve terpolimeri için aktif sönümlenme sıcaklık aralığını ( $\tan\delta > 0,3$ ) arttırdığı görülmüştür. Dolgu miktarındaki artış ile aktif sönümlenme aralığı büyük ölçüde değişmemiş olup, mekanik özellikler iyileşerek, işlenebilirliğin zorlaştığı görülmüştür. Poliepiiklorohidrin homopolimeri ve terpolimerinin harmanlanması ile sönümlenme sıcaklık aralığlarının istenilen sıcaklığa uygun sönümlenme seviyesi elde edilecek şekilde ayarlanabileceği kanıtlanmıştır.

Yapılan bu çalışma sonucunda, pişirici kimyasal türünün, reçine tipinin, dolgu miktarının ve epiklorohidrin polimer harmanlarının kullanımı ile sönümlenme davranışının ECH polimerleri için nasıl kontrol edildiği aydınlatılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Epiklorohidrin, hidrin polimer, kayıp faktörü, sönümlenme davranışı, dinamik mekanik analiz, kauçuk proses analizi, reçine, silika.

## **ABSTRACT**

### **PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF HIGH DAMPING EPICHLOROHYDRIN BASED ELASTOMERS**

**Orhan SOYDAŞ**

**Master of Science, Department of Polymer Science and Technology**

**Supervisor: Prof. Dr. Murat ŞEN**

**December 2021, 190 pages**

There are several polymeric materials with high damping capability is used to reduce vibration in industry for different applications. It is known that, most of these materials have not enough damping capability and also their oil, temperature and chemical resistance are quiet low. Saturated end groups in the structure of the epichlorohydrin (ECH) based polymers, known commercially as hydrin polymers, provide the improvement of heat, chemical and ozone resistance, and very good oil and fuel resistance thanks to the oxygen polarity. Moreover, they offer high damping properties. In this thesis, mixtures of poly(epichlorohydrin) (ECH or CO) homopolymer and poly(epichlorohydrin-*co*-ethylene oxide-*co*-allyl glycidyl ether) (GECO) terpolymer with high damping properties were prepared. The effects of crosslinking chemical type, resin type, filler amount and blends of homopolymer and terpolymer on damping behavior and physical properties were investigated.

In order to investigate the effect of the crosslinking systems on the damping behavior, ethylene thiourea (ETU) and Zinset F-PT brand trithiocyanuric acid (TTCA) were used

as crosslinking chemicals. In order to investigate the effect of resin type; C8/C9 aromatic hydrocarbon resin, C9/C10 aromatic hydrocarbon resin, phenolic resin and liquid butadiene polymer were used. Silica modified with silane coupling agent was used at 20 phr and 40 phr ratios to investigate the effect of the filler ratio. In order to examine the blending effect, the damping behavior was investigated by mixing the epichlorohydrin homopolymer and the epichlorohydrin terpolymer at equal proportions.

In order to examine the damping behaviors; temperature-dependent loss factor ( $\tan\delta$ ) value was measured with a dynamic mechanical analyzer (DMA), rebound value was measured with rebound tester and the energy dissipation amounts were evaluated with compression test by using universal mechanical test device.

In order to evaluate the properties of prepared elastomers; Curing and rheological properties were evaluated with MDR device, mechanical properties were evaluated with tensile test by mechanical test device, crosslinking density and processability properties were evaluated with rubber process analyzer (RPA) and hardness measured by hardness tester.

Significant increase in mechanical properties was observed with the use of TTCA without changing the damping behavior. It was observed that, use of phenolic resin increased the active damping temperature range ( $\tan\delta > 0,3$ ) for polyepichlorohydrin homopolymer and terpolymer. With the increase in the amount of filler, the active damping range did not change to a large extent, and it was observed that the mechanical properties improved and the processability deteriorated. It was observed that by blending the polyepichlorohydrin homopolymer and terpolymer, the damping temperature ranges can be adjusted to obtain the appropriate damping level at the desired temperature.

As a result of this study, it has been clarified how the crosslinking chemical type, resin type, filler amount and the use of epichlorohydrin polymer blends are controlled damping behavior.

**Keywords:** Epichlorohydrin, hydrin polymer, loss factor, damping behavior, dynamic mechanical analysis, rubber process analysis, resin, silica.

## TEŞEKKÜR

Pandemi sürecinde, çeşitli zorluklara rağmen ilgili tez çalışmasının planlanması, yürütülmesi, analizleri ve raporlamaları konusunda, değerli bilgi ve önerileri ile çalışmalarına yol gösteren sayın hocam Prof. Dr. Murat ŞEN'e teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Tez sürecinde, laboratuvar ekipmanlarının kullanımları, geç saatlere kadar tez çalışması ile ilgili testlerin yürütülmesi ve raporlama gibi birçok konuda bana destek olan, eğitim ve yönlendirmeleriyle hep yanımda olan sayın hocam Dr. Davut AKSÜT'e teşekkür ederim.

Akademik bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, tüm süreçlerde yanımda olarak, bana her konuda destek olan değerli arkadaşım Gülnur Şehnaz KORKMAZ'a teşekkür ederim.

Tez kapsamındaki bazı testlerin tamamlanması konusunda, Sumitomo Rubber Ako ailesinden değerli yöneticim Ryoji KOJIMA ve değerli arkadaşım Yiğit NERİN'e desteklerinden ötürü teşekkür ederim.

Tez sürecinde gösterdikleri manevi desteklerinden ötürü sevgili arkadaşlarım Barış GÖKSU, Aydoğan ASLAN ve Alper DİKMEN'e teşekkür ederim.

Son olarak, her zorlukta ve her zaman yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman benden esirgemeyen, canım annem, babam ve kardeşime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Orhan SOYDAŞ

Aralık 2021, Ankara

# İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	iii
TEŞEKKÜR .....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xix
1. GİRİŞ .....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1. Sönümleme Özelliğine Sahip Elastomerler.....	5
2.1.1. Doğal Kauçuk (NR) .....	9
2.1.2. Kloropren Kauçuklar (CR).....	10
2.1.3. Epiklorohidrin Kauçuklar (CO, ECO, GECO).....	11
2.1.4. Poliüretan Kauçuklar (PU) .....	13
2.1.5. Nitril Kauçuklar (NBR).....	14
2.1.6. Bütil Kauçuklar (IIR) .....	15
2.1.7. Silikon Kauçuklar (VMQ, PMQ, PVMQ) .....	16
2.2. Kauçuk Hamuru Bileşenleri.....	17
2.2.1. Dolgular.....	17
2.2.2. Yağlar .....	20
2.2.3. Reçineler.....	22
2.2.4. Yaşlanma Önleyiciler .....	24
2.2.5. Pişiriciler .....	26
2.3. Analiz Teknikleri.....	27
2.3.1. Dinamik Mekanik Analizler.....	27
2.3.2. Payne Etkisi.....	30

2.3.3. RPA ile Çapraz Bağ Yoğunluğunun Ölçülmesi .....	32
2.3.4. Mullin Etkisi .....	34
2.4. Sönümlenme Özelliğine Sahip Malzeme Çalışmaları .....	36
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	45
3.1. Kimyasal Malzemeler .....	45
3.2. Kauçuk Hamurlarının Hazırlanması ve Karakterizasyonunda Kullanılan Teknikler .....	48
3.2.1. CO ve GECO Kauçuk Hamurlarının Hazırlanması .....	48
3.2.2. Karışımlarının Pişme Özelliklerinin İncelemesi.....	53
3.2.3. Kauçuk Hamurlarında Karışımların Test Plakalarının Hazırlanması .....	54
3.2.4. Mekanik Analizler .....	56
3.2.5. Sertlik Ölçümleri.....	57
3.2.6. Geri Sekme (Rebound) Testi .....	58
3.2.7. Kauçuk Proses Analizörü (RPA) Testi .....	58
3.2.8. CO ve GECO Elastomerlerinin Dinamik Mekanik Özellik Analizleri.....	59
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....	61
4.1. Poli(epiklorohidrin) (CO) ve Poli(epiklorohidrin- <i>ko</i> -etilen oksit- <i>ko</i> -allil glisidil eter) (GECO) Polimerlerinin FTIR İle Karakterizasyonu.....	61
4.2. Pişirici Sistemin Poli(epiklorohidrin) (CO) Esaslı Elastomerler Üzerinde Etkisi .....	63
4.2.1. Pişirici Sistemin CO Esaslı Kauçuk Hamurunun Pişme Karakteristiğine Etkisi.....	63
4.2.2. Pişirici Sistemin CO Elastomerinin Mekanik Özelliklerine Etkisi.....	65
4.2.3. Pişirici Sistemin CO Elastomerinin Çapraz Bağ Yoğunluğu Üzerindeki Etkisi.....	66
4.2.4. Pişirici Sistemin CO Elastomerinin Dinamik-Mekanik Özellikleri Üzerindeki Etkisi .....	70
4.2.5. Pişirici Sistemin CO Elastomerinin Enerji Sönümlenme Kapasitesi Üzerindeki Etkisi.....	72
4.3. Pişirici Sistemin Poli(epiklorohidrin- <i>ko</i> -etilen oksit- <i>ko</i> -allil glisidil eter) (GECO) Esaslı Elastomerler Üzerindeki Etkisi.....	74
4.3.1. Pişirici Sistemin GECO Esaslı Kauçuk Hamurunun Pişme Karakteristiğine Etkisi.....	74



4.3.2. Pişirici Sistemin GECO Elastomerinin Mekanik Özelliklerine Etkisi.....	76
4.3.3. Pişirici Sistemin GECO Elastomerinin Çapraz Bağ Yoğunluğu Üzerindeki Etkisi .....	77
4.3.4. Pişirici Sistemin GECO Elastomerinin Dinamik-Mekanik Özellikleri Üzerindeki Etkisi.....	81
4.3.5. Pişirici Sistemin GECO Elastomerinin Enerji Sönümlenme Kapasitesi Üzerindeki Etkisi.....	82
4.4. Reçine Tipinin Poli(epiklorohidrin) (CO) Kauçuğu Üzerinde Etkisi .....	84
4.4.1. Reçine Tipinin CO Kauçuğu'nun Pişme Karakteristiğine Etkisi.....	84
4.4.2. Reçine Tipinin CO Elastomerinin Mekanik Özelliklerine Etkisi.....	86
4.4.3. Reçine Tipinin CO Elastomerinin Çapraz Bağ Yoğunluğu Üzerindeki Etkisi .....	89
4.4.4. Reçine Tipinin CO Elastomerinin Dinamik-Mekanik Özellikleri Üzerindeki Etkisi .....	94
4.4.5. Reçine Tipinin CO Elastomerinin Enerji Sönümlenme Kapasitesi Üzerindeki Etkisi .....	96
4.5. Reçine Tipinin Poli(epiklorohidrin- <i>ko</i> -etilen oksit- <i>ko</i> -allil glisidil eter) (GECO) Kauçuğu Üzerindeki Etkisi.....	99
4.5.1. Reçine Tipinin GECO Kauçuğunun Pişme Karakteristiğine Etkisi.....	99
4.5.2. Reçine Tipinin GECO Elastomerinin Mekanik Özelliklerine Etkisi .....	101
4.5.3. Reçine Tipinin GECO Elastomerinin Çapraz Bağ Yoğunluğu Üzerindeki Etkisi .....	104
4.5.4. Reçine Tipinin GECO Elastomerinin Dinamik-Mekanik Özellikleri Üzerindeki Etkisi.....	109
4.5.5. Reçine Tipinin GECO Elastomerinin Enerji Sönümlenme Kapasitesi Üzerindeki Etkisi.....	111
4.6. Dolgu Miktarının CO ve GECO Esaslı Elastomerler Üzerinde Etkisi.....	113
4.6.1. Dolgu Miktarının CO ve GECO Esaslı Kauçuk Hamurlarının Pişme Karakteristiğine Etkisi.....	113
4.6.2. Dolgu Miktarının CO ve GECO Esaslı Elastomerlerin Mekanik Özelliklerine Etkisi .....	115
4.6.3. Dolgu Miktarının CO ve GECO Esaslı Elastomerlerinin Çapraz Bağ Yoğunluğu Üzerindeki Etkisi.....	118

4.6.4. Dolgu Miktarının CO ve GECO Elastomerinin Dinamik-Mekanik Özellikleri Üzerindeki Etkisi .....	122
4.6.5. Dolgu Miktarının CO ve GECO Elastomerlerinin Enerji Sönümleme Kapasitesi Üzerindeki Etkisi .....	124
4.7. CO ve GECO Esaslı Harmanların Hazırlanması .....	127
4.7.1. CO ve GECO Esaslı Harmanın Pişme Karakteristiği .....	127
4.7.2. CO ve GECO Harmanından Hazırlanan Elastomerin Mekanik Özellikleri .....	128
4.7.3. CO ve GECO Harmanından Hazırlanan Elastomerin Çapraz Bağ Yoğunluğu.....	131
4.7.4. CO ve GECO Harmanından Hazırlanan Elastomerin Dinamik-Mekanik Özellikleri .....	134
4.7.5. CO ve GECO Harmanından Hazırlanan Elastomerin Enerji Sönümleme Kapasitesi.....	136
5. TOPLU SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....	139
6. KAYNAKLAR .....	145
EKLER.....	152
EK 1 – Tez Çalışması Orjinallik Raporu .....	152
ÖZGEÇMİŞ .....	154

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. 1.	Bazı yaygın kullanılan malzemelerin sertliğe karşı $\tan\delta$ haritası [8].	3
Şekil 2. 1.	Sıcaklık ile viskoelastik özelliklerin değişimi.	6
Şekil 2. 2.	Viskoelastik polimerlerin sönümlenme özellikleri ve yağa dayanımları arasındaki ilişki [2].	8
Şekil 2. 3.	Doğal kauçuğun kimyasal yapısı cis-1,4-poliizopren [22].	9
Şekil 2. 4.	Kauçuk ağacına diş açma işlemi.	9
Şekil 2. 5.	Lateks sıvısından doğal kauçuğun eldesi [23].	10
Şekil 2. 6.	Kloropren polimerizasyonu [22].	11
Şekil 2. 7.	Epiklorohidrin polimer yapıları [26].	12
Şekil 2. 8.	Poliüretan elastomerin moleküler yapısı [28].	14
Şekil 2. 9.	Geleneksel NBR polimerleri [26].	15
Şekil 2. 10.	Bütül kauçuğun kimyasal yapısı [25].	15
Şekil 2. 11.	Polisiloksanları oluşturan grupların yapısı [25].	16
Şekil 2. 12.	Polisiloksanlar (organosiloksan elastomertler) genel yapısı [25].	17
Şekil 2. 13.	Farklı karbon siyahı yüklemelerinde sıcaklığa bağlı $G'$ değerinin değişimi. Dolgu miktarı ile plato modülünün sistematik olarak artması, dolgu kaynaklı güçlendirici etkiyi gösterir [32].	18
Şekil 2. 14.	Silanizasyon reaksiyon mekanizması [34].	19
Şekil 2. 15.	Kauçuk proses yağlarının viskoziteleri [37].	21
Şekil 2. 16.	Sektörde kullanılan çeşitli yağların $C_{Aromatik}$ , $C_{Parafinik}$ ve $C_{Naftenik}$ oranları [37].	22
Şekil 2. 17.	Elastomerler, Yağlar ve Reçinelerin $M_w$ ve $T_g$ aralıkları [35].	23
Şekil 2. 18.	Reçine uyumluluğunun dinamik mekanik özelliklere etkisi [37].	24
Şekil 2. 19.	Dihidrokinolin ve difenilamin kimyasal yapıları [40].	25
Şekil 2. 20.	PPD'lerin kimyasal yapısı [40].	25
Şekil 2. 21.	CR elastomerler için ETU ile hızlandırılmış reaksiyon mekanizması [40].	26
Şekil 2. 22.	CO'nun Zisnet F-PT ile çapraz bağlanmasının uygun mekanizması [42].	27

Şekil 2. 23. Gerilim ve gerinim genliğine karşı viskoelastik bir malzemenin zamana bağlı sinüzoidal tepkisi. ....	28
Şekil 2. 24. Kompleks modülün vektör diyagramı. ....	29
Şekil 2. 25. Kauçuk malzemenin histerezis döngüsü [8]. ....	30
Şekil 2. 26. Gerinime bağlı dolgu bağlarının bozulması (Payne etkisi) [35]. ....	31
Şekil 2. 27. Payne'e göre dolgulu bileşiklerin modüle etkileri [35]. ....	32
Şekil 2. 28. 50 phr karbon siyahı dolgulu bir SBR kauçuğunun artan gerinimlerde basit tek eksenli çekme ve 5 döngülü tek eksenli çekme gerilim-gerinim davranışları. .	34
Şekil 2. 29. CIIR, NBR ve harmanları için $\tan\delta$ 'nın 10 Hz'de sıcaklığa bağlı değişimi [64].	38
Şekil 2. 30. CIIR/NBR/CR üçlü harmanları için $\tan\delta$ 'nın 10 Hz'de sıcaklığa bağlı değişimi [64]. ....	39
Şekil 2. 31. CIIR/NBR/CR (80:20:30) harmanında naftenik yağ miktarındaki değişim için $\tan\delta$ 'nın 10 Hz'de sıcaklığa bağlı değişimi [64]. ....	39
Şekil 2. 32. Farklı IIBC içeriğine sahip NR/IIR karışımlarının sönümlenme özelliklerinin karşılaştırılması ve analizi (a) kayıp faktörü- dinamik gerinim eğrileri, (b) kayıp faktör-dinamik frekans eğrileri, (c) farklı IIBC içeriğine sahip NR/IIR karışımlarının kayıp faktörü-sıcaklık eğrileri, (d) yüksek sönümlenme modelinin tasarım konsepti [65]. ....	40
Şekil 2. 33. (a) Basınç altında kayma test makinesi GX-325, (b) NR ve yeni NR/IIR taşıyan rulman numuneleri, (c) makinede kayma testine tabi tutulan rulman numunesi, (d) NR ve yeni NR/IIR rulman numunelerinin histerezis eğrileri, (e) NR ve yeni NR/IIR rulman numunelerinin histerezis döngü alanları (bir döngü için) [65].	41
Şekil 2. 34. NBR/BIIR ve BIIR/NBR/EVA harmanları için sıcaklığa bağlı kayıp faktörü [66]. ....	42
Şekil 2. 35. Nanokompozitlerin viskoelastik özellikleri (a) $\tan\delta$ , (b) Payne etkisi [68].	43
Şekil 2. 36. Farklı karbon türleri için sıcaklığa bağlı $\tan\delta$ grafiği [69]. ....	43
Şekil 2. 37. Çeşitli PEO/Novolak karışım harmanlarının sıcaklığa bağlı kayıp faktörü [70].	44
Şekil 3. 1. HAAKE Rheomix OS Lab Mikser. ....	52
Şekil 3. 2. Karıştırma esnasında kullanılan Banbury tipi rotorlar. ....	53

Şekil 3. 3.	Karıştırma prosedürü.....	53
Şekil 3. 4.	MDR 2000-B Hareketli Kalıp Reometresi.....	54
Şekil 3. 5.	Brabender Polystat200T hidrolik pres. ....	54
Şekil 3. 6.	Mekanik basma deneyi plaka boyutları. ....	55
Şekil 3. 7.	Geri sekme (Rebound) test plakaları.....	55
Şekil 3. 8.	Çekme ve Dinamik Mekanik Özellik testleri için dikdörtgen plaka.....	56
Şekil 3. 9.	Zwick ZC020 kesme presisi ve ISO 37 Tip 2 numune kesme bıçağı.....	56
Şekil 3. 10.	ISO 37 Tip 2 standardına göre köpek kemiği ölçüleri. ....	56
Şekil 3. 11.	Zwick Z010 Evrensel Test Cihazı.....	57
Şekil 3. 12.	Zwick Z010 Evrensel Test Cihazı ve basma test aparatı. ....	57
Şekil 3. 13.	Shore A sertlik ölçüm cihazı.....	58
Şekil 3. 14.	Geri Sekme Esnekliği test cihazı. ....	58
Şekil 3. 15.	Montech marka D-RPA 300 Kauçuk Proses Analizörü test cihazı. ....	59
Şekil 3. 16.	Netzsch marka DMA GABO Explexor 500 modeli test cihazı. ....	60
Şekil 4. 1.	DP5245 kod'lu Epiklorohidrin homopolimerinin (CO) FTIR spektrumu.	62
Şekil 4. 2.	T3108 kod'lu Poli(epiklorohidrin-ko-etilen oksit-ko-allil glisidil eter) terpolimerinin (GECO) FTIR spektrumu. ....	62
Şekil 4. 3.	CO-10 ve CO-5 kauçuk hamurlarının 200°C'deki MDR kür eğrileri. ....	64
Şekil 4. 4.	CO-10 ve CO-5 elastomerlerinin gerilim-gerinim eğrileri. ....	65
Şekil 4. 5.	CO-10 ve CO-5 pişmemiş kauçuk hamurlarının 60°C'de kompleks kayma modülünün gerinim ile değişimi. ....	67
Şekil 4. 6.	CO-10 ve CO-5 pişmemiş kauçuk hamurlarının 100°C'de depo modülünün frekans ile değişimi. ....	68
Şekil 4. 7.	CO-10 ve CO-5 reçetesine göre hazırlanan elastomerlerin 100°C'de depo modülünün frekans ile değişimi. ....	69
Şekil 4. 8.	CO-10 ve CO-5 elastomerlerinin $\tan\delta$ değerinin sıcaklık ile değişimi. ....	71
Şekil 4. 9.	CO-10 ve CO-5 elastomerlerinin 10 döngülü % sıkışma-gerilim eğrileri.	73
Şekil 4. 10.	CO-10 ve CO-5 elastomerlerinin %50 sıkışma sırasında absorbladığı enerjinin döngü sayısı ile değişimi.....	73
Şekil 4. 11.	CO-10 ve CO-5 elastomerlerinin %50 sıkıştırılması için gerekli gerilim değerinin döngü sayısı ile değişimi.....	74
Şekil 4. 12.	GECO-5 ve GECO-6 kauçuk hamurlarının 200°C'deki MDR kür eğrileri.	

Şekil 4. 13. GECO-5 ve GECO-6 elastomerlerinin gerilim-gerinim eğrileri. ....	76
Şekil 4. 14. GECO-5 ve GECO-6 pişmemiş kauçuk hamurlarının 60°C’de kompleks kayma modülünün gerinim ile değişimi. ....	78
Şekil 4. 15. GECO-5 ve GECO-6 pişmemiş kauçuk hamurlarının 100°C’de depo modülünün frekans ile değişimi.....	79
Şekil 4. 16. GECO-5 ve GECO-6 reçetesine göre hazırlanan elastomerlerin 100°C’de depo modülünün frekans ile değişimi.....	79
Şekil 4. 17. GECO-5 ve GECO-6 elastomerlerinin sıcaklığa bağlı $\tan\delta$ eğrisi. ....	81
Şekil 4. 18. GECO-5 ve GECO-6 elastomerlerinin 10 döngülü sıkışma-gerilim eğrileri.	83
Şekil 4. 19. GECO-5 ve GECO-6 elastomerlerinin %50 sıkışma sırasında absorbladığı enerjinin döngü sayısı ile değişimi. ....	83
Şekil 4. 20. GECO-5 ve GECO-6 elastomerlerinin %50 sıkıştırılması için gerekli gerilim değerinin döngü sayısı ile değişimi.....	84
Şekil 4. 21. CO-REF, CO-5, CO-6, CO-7 ve CO-8 kauçuk hamurlarının 200°C’deki MDR kür eğrileri. ....	85
Şekil 4. 22. CO-REF, CO-5, CO-6, CO-7 ve CO-8 elastomerlerinin gerilim-gerinim eğrileri. 87	
Şekil 4. 23. CO-REF, CO-5, CO-6, CO-7 ve CO-8 pişmemiş kauçuk hamurlarının 60°C’de kompleks kayma modülünün gerinim ile değişimi. ....	90
Şekil 4. 24. CO-REF, CO-5, CO-6, CO-7 ve CO-8 pişmemiş kauçuk hamurlarının 100°C’de depo modülünün frekans ile değişimi.....	92
Şekil 4. 25. CO-REF, CO-5, CO-6, CO-7 ve CO-8 reçetesine göre hazırlanan elastomerlerin 100°C’de depo modülünün frekans ile değişimi.....	92
Şekil 4. 26. CO-REF, CO-5, CO-6, CO-7 ve CO-8 elastomerlerinin sıcaklığa bağlı $\tan\delta$ eğrisi.....	95
Şekil 4. 27. CO-REF, CO-5, CO-6, CO-7 ve CO-8 elastomerlerinin 10 döngülü sıkışma-gerilim eğrileri.....	98
Şekil 4. 28. CO-REF, CO-5, CO-6, CO-7 ve CO-8 elastomerlerinin %50 sıkışma sırasında absorbladığı enerjinin döngü sayısı ile değişimi. ....	98
Şekil 4. 29. CO-REF, CO-5, CO-6, CO-7 ve CO-8 elastomerlerinin %50 sıkıştırılması için gerekli gerilim değerinin döngü sayısı ile değişimi.....	99

Şekil 4. 30. GECO-REF, GECO-6, GECO-7, GECO-8 ve GECO-9 kauçuk hamurlarının 200°C'deki MDR kür eğrileri.....	100
Şekil 4. 31. GECO-REF, GECO-6, GECO-7, GECO-8 ve GECO-9 elastomerlerinin gerilim-gerinim eğrileri. ....	102
Şekil 4. 32. GECO-REF, GECO-6, GECO-7, GECO-8 ve GECO-9 pişmemiş kauçuk hamurlarının 60°C'de kompleks kayma modülünün gerinim ile değişimi. ....	105
Şekil 4. 33. GECO-REF, GECO-6, GECO-7, GECO-8 ve GECO-9 pişmemiş kauçuk hamurlarının 100°C'de depo modülünün frekans ile değişimi. ....	107
Şekil 4. 34. GECO-REF, GECO-6, GECO-7, GECO-8 ve GECO-9 reçetesine göre hazırlanan elastomerlerin 100°C'de depo modülünün frekans ile değişimi. ....	107
Şekil 4. 35. GECO-REF, GECO-6, GECO-7, GECO-8 ve GECO-9 elastomerlerinin sıcaklığa bağlı tan $\delta$ eğrisi. ....	110
Şekil 4. 36. GECO-REF, GECO-6, GECO-7, GECO-8 ve GECO-9 elastomerlerinin 10 döngülü sıkışma-gerilim eğrileri. ....	112
Şekil 4. 37. GECO-REF, GECO-6, GECO-7, GECO-8 ve GECO-9 elastomerlerinin %50 sıkışma sırasında absorbladığı enerjinin döngü sayısı ile değişimi. ....	112
Şekil 4. 38. GECO-REF, GECO-6, GECO-7, GECO-8 ve GECO-9 elastomerlerinin %50 sıkıştırılması için gerekli gerilim değerinin döngü sayısı ile değişimi. ....	113
Şekil 4. 39. CO-REF, CO-9, GECO-REF ve GECO-10 kauçuk hamurlarının 200°C'deki MDR kür eğrileri. ....	114
Şekil 4. 40. CO-REF, CO-9, GECO-REF ve GECO-10 elastomerlerinin gerilim-gerinim eğrileri.....	116
Şekil 4. 41. CO-REF, CO-9, GECO-REF ve GECO-10 pişmemiş kauçuk hamurlarının 60°C'de kompleks kayma modülünün gerinim ile değişimi. ....	119
Şekil 4. 42. CO-REF, CO-9, GECO-REF ve GECO-10 pişmemiş kauçuk hamurlarının 100°C'de depo modülünün frekans ile değişimi. ....	120
Şekil 4. 43. CO-REF, CO-9, GECO-REF ve GECO-10 reçetesine göre hazırlanan elastomerlerin 100°C'de depo modülünün frekans ile değişimi. ....	121
Şekil 4. 44. CO-REF, CO-9, GECO-REF ve GECO-10 elastomerlerinin sıcaklığa bağlı tan $\delta$ eğrisi. ....	123
Şekil 4. 45. CO-REF, CO-9, GECO-REF ve GECO-10 elastomerlerinin 10 döngülü sıkışma-gerilim eğrileri. ....	125

Şekil 4. 46. CO-REF, CO-9, GECO-REF ve GECO-10 elastomerlerinin %50 sıkıştırma sırasında absorbladığı enerjinin döngü sayısı ile değişimi. ....	126
Şekil 4. 47. CO-REF, CO-9, GECO-REF ve GECO-10 elastomerlerinin %50 sıkıştırılması için gerekli gerilim değerinin döngü sayısı ile değişimi. ....	126
Şekil 4. 48. GECO-REF, CO-REF ve HARMAN kauçuk hamurlarının 200°C'deki MDR kür eğrileri. ....	127
Şekil 4. 49. CO-REF, GECO-REF ve HARMAN elastomerlerinin gerilim-gerinim eğrileri. ....	129
Şekil 4. 50. CO-REF, GECO-REF ve HARMAN pişmemiş kauçuk hamurlarının 60°C'de kompleks kayma modülünün gerinim ile değişimi. ....	131
Şekil 4. 51. CO-REF, GECO-REF ve HARMAN pişmemiş kauçuk hamurlarının 100°C'de depo modülünün frekans ile değişimi.....	132
Şekil 4. 52. CO-REF, GECO-REF ve HARMAN reçetesine göre hazırlanan elastomerlerin 100°C'de depo modülünün frekans ile değişimi.....	133
Şekil 4. 53. CO-REF, GECO-REF ve HARMAN elastomerlerinin sıcaklığa bağlı $\tan\delta$ eğrisi. ....	135
Şekil 4. 54. CO-REF, GECO-REF ve HARMAN elastomerlerinin 10 döngülü sıkıştırma-gerilim eğrileri. ....	137
Şekil 4. 55. CO-REF, GECO-REF ve HARMAN elastomerlerinin %50 sıkıştırma sırasında absorbladığı enerjinin döngü sayısı ile değişimi. ....	138
Şekil 4. 56. GECO-REF, CO-REF ve HARMAN elastomerlerinin %50 sıkıştırılması için gerekli gerilim değerinin döngü sayısı ile değişimi. ....	138



## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2. 1. Sektörde Sönümleme Malzemesi Olarak Kullanılan Polimerler ve Ticari Olarak Üretilen Hidrin Polimerlerinin Özellikleri [2].....	7
Çizelge 2. 2. ASTM D1418 simgeleri. ....	12
Çizelge 2. 3. Polieter elastomerlerin özellikleri.....	13
Çizelge 2. 4. Mullin etkisinin fiziksel açıklamaları [55]. ....	35
Çizelge 3. 1. Çalışma kapsamında kullanılan hammaddelerin kimyasal adı, kullanım amacı, kısa adı ve moleküler yapısı. ....	45
Çizelge 3. 2. Pişirici kimyasal türünün CO elastomerlerinin özelliklerine etkisinin incelenmesi amacı ile hazırlanan karışımlar. ....	48
Çizelge 3. 3. Pişirici kimyasal türünün GECO elastomerlerinin özelliklerine etkisinin incelenmesi amacı ile hazırlanan karışımlar. ....	49
Çizelge 3. 4. CO kauçuk hamurlarına reçine etkisinin incelenmesi amacı ile hazırlanan karışımlar. 49	
Çizelge 3. 5. GECO kauçuk hamurlarına reçine etkisinin incelenmesi amacı ile hazırlanan karışımlar. ....	50
Çizelge 3. 6. GECO ve CO kauçuk hamurları için dolgu miktarı etkisinin incelenmesi amacı ile hazırlanan karışımlar. ....	50
Çizelge 3. 7. GECO ve CO kauçuk hamurlarının harmanlarının etkisinin incelenmesi amacı ile hazırlanan karışımlar. ....	51
Çizelge 4. 1. GECO-5 ve GECO-6 kauçuk hamurlarının reometre eğrilerinden elde edilen kür parametreleri. ....	64
Çizelge 4. 2. CO-10 ve CO-5 elastomerlerinin mekanik özellikleri. ....	66
Çizelge 4. 3. CO-10 ve CO-5 kauçuk hamurları için Payne etkisi sonuçları. ....	68
Çizelge 4. 4. CO-10 ve CO-5 kauçuk hamurları için RPA ile çapraz bağ yoğunluğu analiz sonuçları.....	70
Çizelge 4. 5. CO-10 ve CO-5 elastomerlerinin dinamik mekanik analiz sonuçlarından elde edilen veriler. ....	72
Çizelge 4. 6. GECO-5 ve GECO-6 kauçuk hamurlarının reometre eğrilerinden elde edilen kür parametreleri. ....	75

Çizelge 4. 7. GECO-5 ve GECO-6 elastomerlerinin mekanik özellikleri. ....	77
Çizelge 4. 8. GECO-5 ve GECO-6 kauçuk hamurları için Payne etkisi sonuçları. ....	78
Çizelge 4. 9. GECO-5 ve GECO-6 kauçuk hamurları için RPA ile çapraz bağ yoğunluğu analiz sonuçları. ....	80
Çizelge 4. 10. GECO-5 ve GECO-6 elastomerlerinin dinamik mekanik analiz sonuçlarından elde edilen veriler. ....	82
Çizelge 4. 11. CO-REF, -5, -6, -7 ve -8 kauçuk hamurlarının reometre eğrilerinden elde edilen kür parametreleri. ....	86
Çizelge 4. 12. CO-REF, CO-5, CO-6, CO-7 ve CO-8 elastomerlerinin mekanik özellikleri. ....	89
Çizelge 4. 13. CO-REF, CO-5, CO-6, CO-7 ve CO-8 kauçuk hamurları için Payne etkisi sonuçları. ....	91
Çizelge 4. 14. CO-REF, CO-5, CO-6, CO-7 ve CO-8 kauçuk hamurları için RPA ile çapraz bağ yoğunluğu analiz sonuçları. ....	94
Çizelge 4. 15. CO-REF, CO-5, CO-6, CO-7 ve CO-8 elastomerlerinin dinamik mekanik analiz sonuçlarından elde edilen veriler. ....	96
Çizelge 4. 16. GECO-REF, GECO-6, GECO-7, GECO-8 ve GECO-9 kauçuk hamurlarının reometre eğrilerinden elde edilen kür parametreleri. ....	101
Çizelge 4. 17. GECO-REF, GECO-6, GECO-7, GECO-8 ve GECO-9 elastomerlerinin mekanik özellikleri. ....	104
Çizelge 4. 18. GECO-REF, GECO-6, GECO-7, GECO-8 ve GECO-9 kauçuk hamurları için Payne etkisi sonuçları. ....	106
Çizelge 4. 19. GECO-REF, GECO-6, GECO-7, GECO-8 ve GECO-9 kauçuk hamurları için RPA ile çapraz bağ yoğunluğu analiz sonuçları. ....	109
Çizelge 4. 20. GECO-REF, GECO-6, GECO-7, GECO-8 ve GECO-9 elastomerlerinin dinamik mekanik analiz sonuçlarından elde edilen parametreler. ....	111
Çizelge 4. 21. CO-REF, CO-9, GECO-REF ve GECO-10 kauçuk hamurlarının reometre eğrilerinden elde edilen kür parametreleri. ....	115
Çizelge 4. 22. CO-REF, CO-9, GECO-REF ve GECO-10 elastomerlerinin mekanik özellikleri. ....	118
Çizelge 4. 23. CO-REF, CO-9, GECO-REF ve GECO-10 kauçuk hamurları için Payne etkisi sonuçları. ....	120

Çizelge 4. 24. GECO-REF, GECO-10, CO-REF ve CO-9 kauçuk hamurları için RPA ile çapraz bağ yoğunluğu analiz sonuçları. ....	122
Çizelge 4. 25. CO-REF, CO-9, GECO-REF ve GECO-10 elastomerlerinin dinamik mekanik analiz sonuçlarından elde edilen veriler. ....	124
Çizelge 4. 26. CO-REF, GECO-REF ve HARMAN kauçuk hamurlarının reometre eğrilerinden elde edilen kür parametreleri. ....	128
Çizelge 4. 27. GECO-REF, CO-REF ve HARMAN elastomerlerinin mekanik özellikleri. ....	130
Çizelge 4. 28. CO-REF, GECO-REF ve HARMAN kauçuk hamurları için Payne etkisi sonuçları. ....	132
Çizelge 4. 29. CO-REF, GECO-REF ve HARMAN kauçuk hamurları için RPA ile çapraz bağ yoğunluğu analiz sonuçları. ....	134
Çizelge 4. 30. CO-REF, GECO-REF ve HARMAN kauçuk hamurlarının dinamik mekanik analiz sonuçlarından elde edilen veriler. ....	136
Çizelge 5. 1. Poli(epiklorohidrin) (CO) polimerinin fiziksel özelliklerinin reçetede kullanılan kimyasal türüne göre değişimi. ....	141
Çizelge 5. 2. Poli(epiklorohidrin-ko-etilen oksit-ko-allil glisidil eter) (GECO) polimerinin fiziksel özelliklerinin reçetede kullanılan kimyasal türüne göre değişimi. ....	144

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

$E'$	Depo Modülü (kPa)
$E''$	Kayıp Modülü (kPa)
$E^*$	Kompleks Modül (kPa)
$G'$	Kayma Depo Modülü (kPa)
$G''$	Kayma Kayıp Modülü (kPa)
$G^*$	Kompleks Kayma Modülü (kPa)
$\Delta G^*$	Düşük ve Yüksek Gerinimdeki Kompleks Kayma Modül Farkı (kPa)
$\tan \delta$	Kayıp Modülü
$T_g$	Camsı Geçiş Sıcaklığı (°C)
°C	Santigrad
$M_w$	Moleküler Ağırlık (g/mol)
$\sigma$	Sinüzoidal Salınım Gerilimi
$\omega$	Açısal Frekans
$\varepsilon$	Döngüsel Gerinim
$\delta$	Faz Açısı
$\sigma_{mak}$	Maksimum Gerilim
$\varepsilon_{mak}$	Maksimum Gerinim
$\eta$	Viskozite
$Q^{-1}$	Ters Amplifikasyon Faktörü
$\xi$	Sönümlenme Oranı
$X_{kimyasal}$	Kimyasal Çapraz Bağ Yoğunluğu (mol/m <sup>3</sup> )

$X_{fiziksel}$	Fiziksel Çapraz Bağ Yoğunluğu (mol/m <sup>3</sup> )
$X_{toplam}$	Toplam Çapraz Bağ Yoğunluğu (mol/m <sup>3</sup> )
$G_N^0$	Plato Modülü
$g_N$	Ön Faktör
R	İdeal Gaz Sabiti
T	Mutlak Sıcaklık
$\nu_{fiziksel}$	Birim Hacimdeki Elastik Zincir Molü
$M_c$	Çapraz Bağlar Arası Molekül Ağırlığı (g/mol)
Hz	Hertz
$M_L$	Minimum Tork (dNm)
$M_H$	Maksimum Tork (dNm)
$\Delta Tork$	Maksimum ve Minimum Tork Arasındaki Fark (dNm)
ts <sub>2</sub>	Ön Pişme Süresi (dakika)
ts <sub>90</sub>	Pişme Süresi (dakika)
CRI	Pişme Hız İndeksi (dk <sup>-1</sup> )

### **Kısaltmalar**

NR	Doğal Kauçuk
CR	Kloropren Kauçuk
PU	Poliüretan Kauçuk
NBR	Nitril Kauçuk
CO	Epiklorohidrin Homopolimer
ECO	Epiklorohidrin-Etilen Oksit Kopolimer
GECO	Epiklorohidrin-Etilen Oksit-Allil Glisidil Eter Terpolimer
ECH	Epiklorohidrin

AGE	Allil Glisidil Eter
EO	Etilen Oksit
VMQ	Vinil Metil Polisiloksan Kauçuk
PMQ	Fenil Metil Polisiloksan Kauçuk
PVMQ	Fenil Vinil Metil Polisiloksan Kauçuk
IIR	Bütül Kauçuk
CIIR	Kloro Bütül Kauçuk
BR	Bütadien Kauçuk
SBR	Stiren Bütadien Kauçuk
EVA	Etilen Vinil Asetat
TESPT	Bis-Trieksisililpropil Tetrasülfid
TDAE	Arıtılmış Damıtılmış Aromatik Ekstrakt Yağ
NBO	Naftenik Siyah Yağ
DAE	Damıtılmış Aromatik Ekstrakt Yağ
RAE	Artık Aromatik Ekstrakt Yağ
MES	Hafif Ekstrakte Solvent Yağ
PPD	Para Fenildiamin
TR	Terpen Reçine
DMA	Dinamik Mekanik Analiz
PEO	Polietilenoksit
NOVOLAK	Termoplastik Fenolik Reçine
LBR	Sıvı Bütadien Kauçuk
TDQ	Trimetil Dihidrokinolinler
DPG	Difenil Guanidin
ETU	Etilen Tiyoüre
TMT	2,4,6-Trimerkapto-s-triazin

TTCA	Tritiyosiyaniiruk asit
PHR	Yüz Birim Kauçuk İçin Ağırlıkça Oran
MDR	Hareketli Kalıp Reometresi
ISO	Uluslararası Standardizasyon Örgütü
ASTM	Amerikan Test ve Malzeme Kurumu
RPA	Kauçuk Proses Analizörü
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
REACH	Kimyasalların Kaydı, Değerlendirilmesi, İzni ve Kısıtlanması

# 1. GİRİŞ

Mekanik titreşim veya dalga yayılımı sırasında bir malzemenin elastik gerilme enerjisini yok etme ölçüsü sönümlenme kapasitesi olarak adlandırılır. Sönümlenme kapasitelerine bağlı olarak, malzemeleri yüksek ve düşük sönümlenenler olarak kategorize etmek mümkündür. Düşük sönümlenme kapasitesine sahip malzemeler müzik aletlerinde kullanılmaktadır [1]. Yüksek sönümlenme özelliğine sahip malzemeler ise titreşim ve ses kontrolünde, aşınma ve darbe dayanımının önemli olduğu malzemelerin yapımında kullanılmaktadır. Yüksek titreşim soğurma ve sönümlenme özelliğine sahip malzemelerin endüstriyel makinelerde, laboratuvar cihazlarında, hatta evde kullandığımız çamaşır makinesi gibi farklı cihazlarda oldukça fazla kullanımı vardır. Bahsedildiği gibi, yüksek hızla üretim yapan makinelerde güçlü titreşimler ekipmanın çalışmasını etkileyebilir ya da cihaza zarar vererek kırılmasına veya üretim hızının düşmesine neden olabilir. Bu titreşimlerin etkilerini azaltarak, üretim kalitesinin artırılması mümkündür [2]. Diğer bir açıdan bakıldığında, bu malzemeler yardımıyla ses kirliliği önlenerek, çalışanların korunmasına veya özellikle otomotiv sektöründe konforu arttırmak için daha sessiz elektrikli arabaların geliştirilmesine imkan sağlamaktır [3].

Son on yılda yapılar ve mühendislik uygulamaları için yüksek sönümlenme malzemelerinde gelişme olmuştur. Yapısal amaçlar için mükemmel mekanik özellikleri ve iyi sönümlenmeyi birleştiren malzeme geliştirmek önemli bir hedef olmuştur (a). Mühendislik uygulamaları için, sönümlenme kapasitesine sahip malzemeler 5 grupta incelenmiştir: 1) Metaller ve alaşımları, 2) Polimerler, elastomerler, ahşap ürünleri, kompozitler, sentetik ve doğal metal olmayan malzemeler, 3) Refraktörler, cam, taş, mineraller, kaya, tuzlar, doğal kristaller ve oksitleri 4) Partikül malzemeler, çöktiller, toprak ve kum, 5) Akışkanlardır [4].

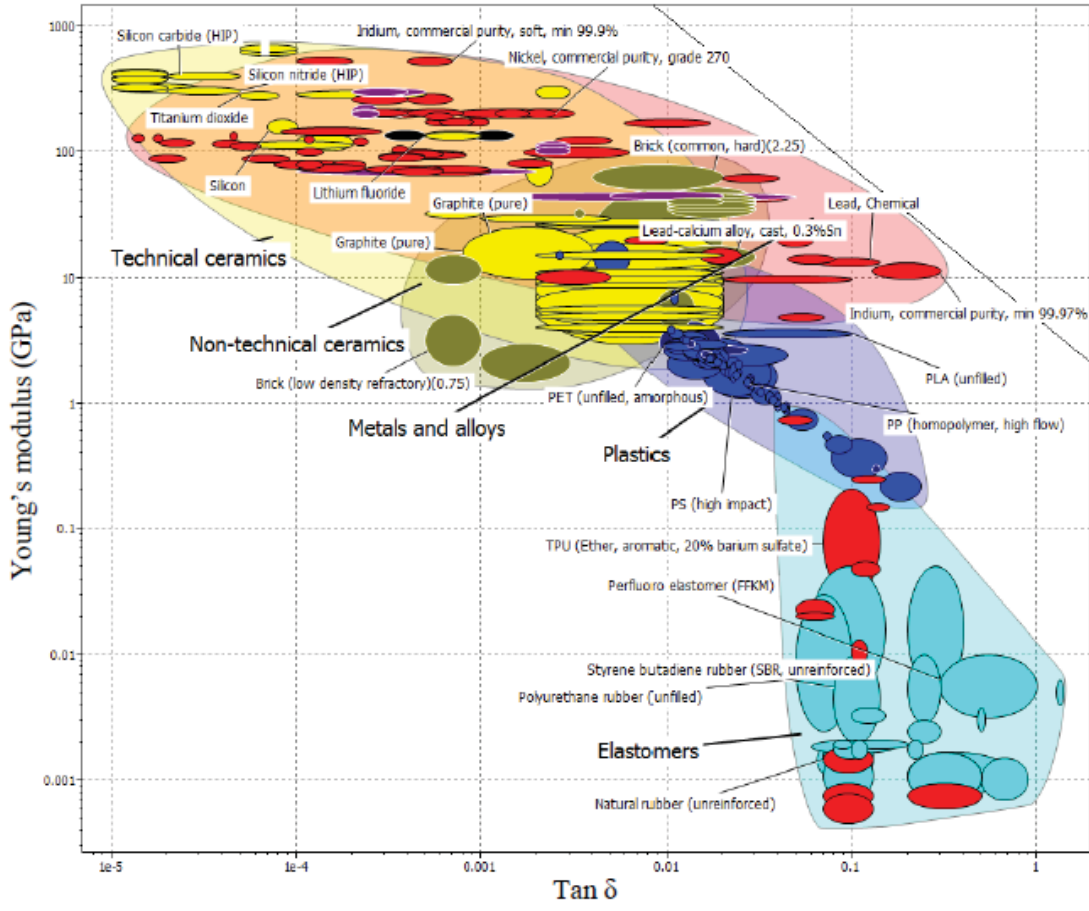
Sönümlenme amacıyla en çok kullanılan malzeme çeşitlerinden birisi polimerlerdir. Özellikle viskoelastik polimerlerin kullanılması son yıllarda ilgi çekmektedir. Polimerlerin viskoelastik özellikleri sönümlenme mekanizmasını açıklamak için oldukça sık kullanılmaktadır. Teorik olarak, viskoelastik gevşeme zamanı titreşimle ilişkilendirilirse, titreşim enerjisinin büyük çoğunluğu ısı olarak polimer tarafından



dağıtılacaktır. Titreşim enerjisinin dağıtımının ölçüsü kayıp  $\tan \delta$  değeri yani kayıp modülünün ( $E''$ ) depo modülüne ( $E'$ ) oranına eşittir [5].

Sektör içerisinde farklı özelliklere sahip doğal kauçuk (NR), Kloropren (CR), Poliüretan (PU), Nitril kauçuk (NBR), Hidrin Homopolimer (CO) ve Bütil Kauçuk (IIR) gibi farklı yapıda çeşitli viskoelastik özellik gösteren elastomerler kullanılmaktadır.

Elastomer terimi önemli ölçüde deformasyondan sonra gerilimin serbest bırakılması ile yaklaşık olarak başlangıç boyutlarına hızla geri dönen makromoleküler malzemeyi ifade eder [6]. Kauçuk diğer yüksek sönümleyici malzemelerden daha ucuzdur ve ilgili işleme teknikleri karmaşık değildir. Elastomerlerin ve diğer birçok polimerin sahip olduğu viskoelastisite terimi viskoz ve elastik davranışın birleşimi anlamına gelmektedir. Kauçuklar çeşitli şekillerde işlenebilir ve metal parçalara veya montaj plakalarına yapışabilir. Farklı katkı maddeleri ile birleştirilebilir ve çok çeşitli özellikler üretebilir. Ayrıca kauçuk paslanmaz ve normalde yağlama gerektirmez. Bu kauçuğun titreşim izolatörleri gibi uygulamalarda etkili ve nispeten bakım gerektirmemesini sağlar [6, 7]. Bununla birlikte kauçuk genellikle buna uygun yüksek mekanik özellikler göstermez. Şekil 1.1.'de sık kullanılan malzemelerin  $\tan \delta$  'ya karşılık sertliği gösterilmektedir [8].



Şekil 1. 1. Bazı yaygın kullanılan malzemelerin sertliğe karşı tan  $\delta$  haritası [8].

Sağ alt köşede yüksek sönümlenme fakat düşük sertlik özelliklerine sahip olan kauçuk malzemeleri görünür. Yüksek sönümlenme ve yüksek sertliği birleştiren malzemeler yaygın değildir ve Şekil 1.1.'de sağ üst köşede belirgin bir boşluk vardır. Kauçuk içerisine çeşitli katkıları eklenmesi yüksek sönümlenme performansından ödün vermeden malzemenin mekanik özelliklerini geliştirme potansiyeli sağlar [9, 10].

Endüstriyel anlamda sönümlenme yeteneği olan malzemelerin geliştirilmesi son yıllarda oldukça önem kazanan bir konudur ve mevcut durumda titreşim yalıtımı ya da sönümlenme amacıyla doğal kauçuk, nitril kauçuk, bütül kauçuk ve kloropren kauçuk gibi farklı birçok kauçuktan mamül elastomerik malzeme kullanılmaktadır, fakat bu malzemelerin her birinin avantajlı ve dezavantajlı yönleri bulunmaktadır. Örneğin; ısıya bağlı kırılma, yağ içerisinde şişme, dış ortamlarda ozona maruz kaldığında çatlak oluşumu, ya da basitçe sönümlenme özelliğini yerine getirememesi sayılabilir. Bu gibi dezavantajlardan kurtulmak için son yıllarda yeni nesil epiklorohidrin esaslı

poli(epiklorohidrin) homopolimeri (CO), epiklorohidrin-etilen oksit kopolimerinin (ECO) ve epiklorohidrin-etilenoksit-allilglisidileter terpolimeri (GECO) esaslı yeni nesil elastomerik malzemelerin üretilmesi konusunda yoğun bir ilgi vardır [2].

Tez çalışmasında, viskoelastik özelliğe sahip, yeni nesil Epiklorohidrin homopolimer ve terpolimerleri kullanılmaktadır. Malzemelerin gelişmiş sönümlene kapasitesinin olmasının yanı sıra yağ, ozon, ısı ve kimyasal dayanımları da oldukça yüksektir. Sönümlene kapasitelerin daha da arttırılması için çeşitli malzeme katkılarıyla reçeteler tasarlanarak, endüstriyel kullanıma yönelik yüksek sönümlene özelliklerine sahip malzemelerin elde edilmesi bu çalışmanın temel hedeflerinden biridir. Literatürde farklı dolgu maddeleri veya reçinelerle geliştirilen düşük kaliteli nitril ve bütül kauçukları veya yüksek maliyetli poliüretanlar kullanılmaktadır. Bu kauçukların kullanımı oldukça yaygın olmasına rağmen sönümlene dışındaki performansları oldukça düşüktür. Geliştirilen Poliepioklorohidrin malzemesi yüksek sönümlene özelliğine sahip olmasının yanı sıra diğer polimerlerin düşük performans gösterdiği ısı, kimyasal ve ozon dayanımı konusunda oldukça yüksek performansa sahiptir. Bu çalışmada, reçine malzemesiyle birlikte performansı daha da arttırılarak, yüksek sönümlene kapasitesine sahip ve performansı yüksek malzeme geliştirilmesi ve karakterize edilmesi hedeflenmiştir.

Bu tez çalışmasında izlenen yöntem, yeni nesil hidrin polimerleri ile yapılacak reçetelerin geliştirilmesi ve çeşitli karakterizasyon yöntemleriyle analizlerinin yapılmasıdır. Buna ek olarak, sönümlene kapasitelerin arttırılması amacıyla geliştirilen reçetelere göre hazırlanan elastomerlerin karakterizasyonu yapılarak, karşılaştırmalı olarak incelenmelerini kapsamaktadır. Farklı yöntemlerle malzemelerin mekanik ve fiziko-mekanik karakterizasyonu yapılarak, hidrin homopolimer ve terpolimerlerinin sönümlene davranışına etki eden faktörleri belirleyerek literatüre katkı sağlanması hedeflenmiştir. Alınan veriler ışığında, yeni nesil hidrin polimerlerin yüksek sönümlene ve yüksek kararlılık gösteren en uygun reçeteleri belirlenmiştir.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Sönümlenme Özelliğine Sahip Elastomerler

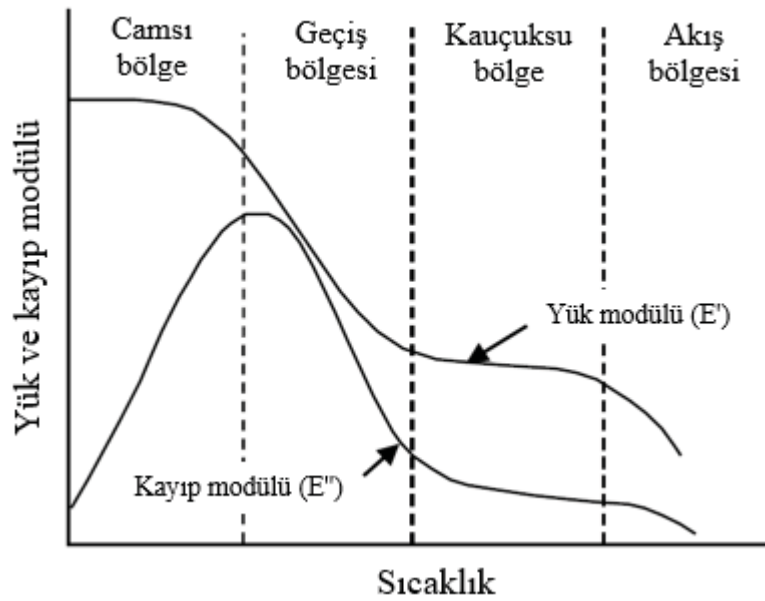
Yapıların sönümlenmesi pasif veya aktif yöntemlerle sağlanabilir. Pasif sönümlenme kontrolü, bir yapının yapısal tasarımının, malzeme özelliklerinin veya sistemin titreşen ortamına daha az yanıt vermesini sağlamak ve enerjiyi dağıtmak için bir cihazın dahil edilmesinin bir sonucu olarak titreşim enerjisini emme yeteneğini ifade eder [11]. Aktif sönümlenme, titreşim miktarını algılayan ve hareketi azaltmak için bazı iyileştirici eylemleri tetikleyen elemanların eklenmesini içerir. Bu tipteki en yaygın sistem titreşimleri algılamak için sensörler yerleştirilerek ve sensör sinyallerine yanıt olarak titreşime karşı koyacak şekilde genişleyen ve geri çekilen çalıştırma cihazları yerleştirilerek elde edilebilir. Genellikle sensörler ve aktüatörler normalde piezoelektrik cihazlardır [12].

Polimerler viskoelastik davranışlarından dolayı akustik ve titreşim sönümlenmenin yanı sıra ses izolasyonu elde etmek içinde yaygın olarak kullanılmıştır [13, 14].

Kauçuk özellikle aşırı viskoelastik davranışı nedeniyle diğer polimerik malzemelerle karşılaştırıldığında sönümlenme kabiliyetiyle tanınır. Viskoz bileşeni, çözölen uzun zincirli moleküllerin iç sürtünmesi ile kinetik enerjinin ısıya dönüştürülmesini sağlar ve elastik bileşenler ürünü hızlı bir şekilde orijinal durumuna ve bir sonraki deformasyon döngüsüne hazır hale getirirler [6]. Kauçuğun hareket enerjisini ısıya dönüştürme yeteneği, titreşim enerjisini absorbe etmesine izin verir. Bununla birlikte büyük bir sıcaklık ve frekans değişimi altında güçlü sönümlenme sağlanamaz. Bu nedenle geniş bir sıcaklık ve frekans aralığında kauçuğun sönümlenmesini artırmak için dolgu takviyesi, harmanlama, kopolimerizasyon ve içe içe geçmiş ağlar kullanılabilir [14, 15].

Kauçuk hem viskoz hem de elastik davranış sergileyen viskoelastik bir malzemedir. Döngüsel deformasyon altında, elastik bileşeni kauçuğun hızlı bir şekilde orijinal şekline dönmesine izin verir ve sönümlenmeye katkıda bulunmaz, deformasyon sırasında kauçuğun molekül zincirlerinin viskoz akışı, çözölen uzun zincirli moleküllerin iç sürtünmesi ile kinetik enerjiyi ısıya dönüştürür ve sönümlenmeyi sağlar [16, 17]. Viskoz sönümlenme esas olarak sıcaklık ve frekanstan etkilenir [16]. Sıcaklığın etkisi Şekil 2.1.'de gösterilmektedir ve dört farklı bölge vurgulanmıştır. Camsı bölgede, zincirler sert bir şekilde sıralanmıştır ve cam benzeri davranışları ile doğaları gereği kristal

yapıdadırlar, depo modülü maksimum değerinde iken kayıp modülü minimumdur. Geçiş bölgesinde sıcaklık arttıkça depo modülü azalırken kayıp modülü bir tepe değerine yükselir ve sonra düşmeye başlar. Bu bölgede, uzun moleküler zincirler yarı sert ve yarı akan haldedir ve bitişik zincirlere sürtünebilir. Bu sürtünme etkileri malzemede viskoz sönümlenmeye neden olur. Kauçuksu bölgede depo modülü ve kayıp modülü sıcaklıktaki değişikliklerle çok fazla değişmez. Kauçuksu bölgede her zaman titreşim sönümlenme ve ses izolasyonu için kauçuk malzemeler kullanılır. Akış bölgesinde sıcaklık yükseldikçe depo modülü ve kayıp modülü azalmaya başlar [18, 19].



Şekil 2. 1. Sıcaklık ile viskoelastik özelliklerin değişimi.

Frekans değişikliği malzeme sönümlenmesi üzerinde sıcaklık değişikliği ile aynı etkiye sahip olabilir. Düşük frekansta uygulanan bir gerilim uzun zincirlerin dönmesine ve bükülmesi gibi bir deformasyon oluşturur. Bu düşük frekansın zincirlerin denge durumuna geri dönmesi için zaman verir ve düşük enerji kaybıyla sonuçlanır. Frekans arttıkça zincirler sarmal hale geçme ve açılma hareketine maruz kalır ve çapraz bağları koparır. Bu bölgede deformasyon sırasında moleküler zincirler arasındaki iç sürtünme ile yüksek sönümlenme meydana gelir. Yüksek frekanslarda moleküler zincirlerin gevşemesine izin verilmez ve enerji ısı olarak dağılır, gerilim ve gerinim faz dışındadır [20].

Sönümleme malzemesi olarak viskoelastik polimerlerin kullanılması son yıllarda özellikle ilgi çekmektedir. Kauçuk sektörü içerisinde, farklı özelliklere sahip çeşitli polimerler kullanılmaktadır. Bunlara örnek olarak, doğal kauçuk (NR), Kloropren (CR), Poliüretan (PU), Nitril kauçuk (NBR), Hidrin Homopolimer (CO) ve Bütil Kauçuk (IIR) gibi polimerler verilebilir.

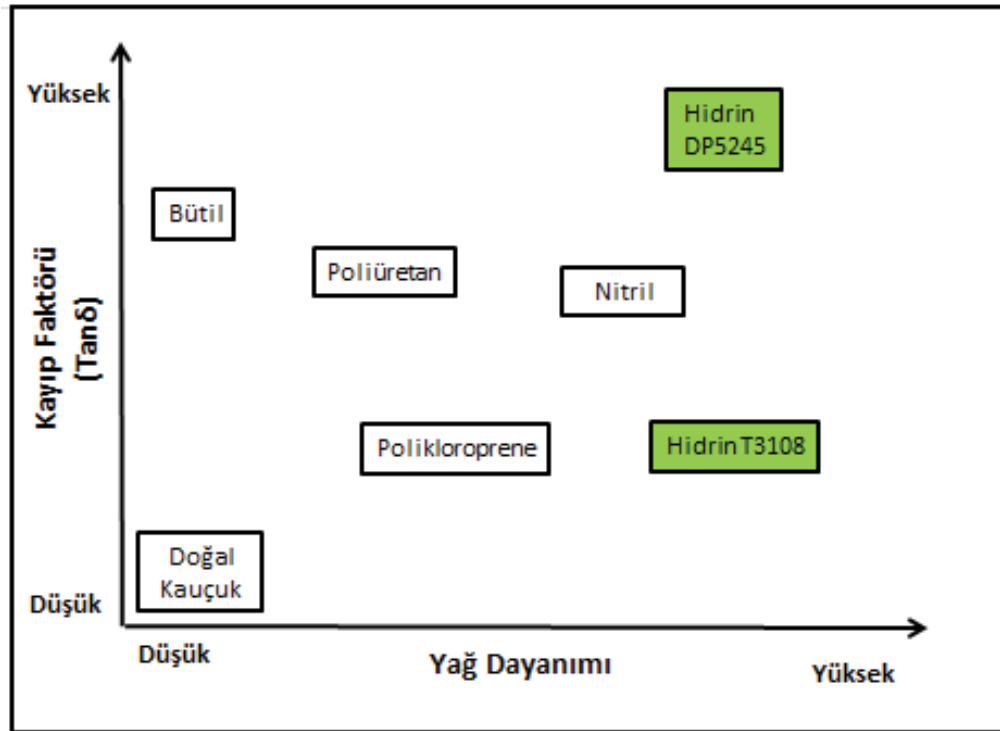
Çizelge 2.1’de geliştirilen hidrin polimerleri ve sektörde yaygın olarak kullanılan diğer polimerlerin avantaj, dezavantaj ve performans karşılaştırmaları görülmektedir. Kullanılmak istenen amaç ve uygulamaya bağlı olarak polimer seçimi yapılması önemlidir.

Çizelge 2. 1. Sektörde Sönümleme Malzemesi Olarak Kullanılan Polimerler ve Ticari Olarak Üretilen Hidrin Polimerlerinin Özellikleri [2].

Malzeme	Avantajları	Dezavantajları	%Geri Sekme
Doğal Kauçuk (NR)	Düşük maliyet, yüksek dayanım, pasif izolasyon için iyi	Düşük ısı, yağ ve kimyasal dayanımı, düşük sönümleme	55
Kloropren Kauçuk (CR)	Orta maliyet, alev dayanımı	Orta sönümleme, düşük ısı ve yağ dayanımı	35
<b>Hidrin T3108</b>	<b>Mükemmel ısı, ozon, yağ ve kimyasal dayanımı</b>	<b>Orta sönümleme</b>	<b>35</b>
Poliüretan Kauçuk (PU)	Çok yönlü ve ayarlanabilir sönümleme	Yüksek maliyet, düşük dayanım	30-60
Nitril Kauçuk (NBR)	Yağ ve kimyasal dayanımı	Düşük ısı ve ozon dayanımı	20
Hidrin Homopolimer (CO)	Isı, alev, ozon, yağ ve kimyasal dayanımı	Orta sönümleme, düşük ısı dayanımı	26
Bütil Kauçuk (IIR)	Pasif izolasyon için mükemmel	Yağ ve kimyasal dayanımı çok düşük	12
<b>Hidrin DP5245</b>	<b>Oldukça yüksek sönümleme, ısı, alev, ozon, yağ ve kimyasal dayanım</b>	<b>Çevre ve üretim sahası koşullarına bağlı sınırlı sıcaklık aralığı</b>	<b>5</b>

Yüksek Performans

Şekil 2.2.'de çeşitli kauçukların kayıp faktörüne karşı yağ dayanımları gösterilmektedir. Doğal kauçukların herhangi bir yağ ya da ozon dayanımı bulunmamakla birlikte kayıp faktörleri de çok düşüktür. Bütil polimerinin, darbeleri verimli bir biçimde absorbe edebilme özelliği vardır, fakat yağ ya da yakıt dayanımı düşüktür. Nitril polimerinin yağ dayanımı iyidir, fakat ozon dayanımı düşüktür ve hızlıca çatlak oluşturur ve atmosfere maruz kaldığında kolayca kırılır ve aynı zamanda yetersiz bir sönümleme özelliğine sahiptir. Sönümleme özelliğine sahip materyalleri ısı/yağ dayanımı ve kayıp faktörü (sönümlemenin ölçüm parametresi) açısından karşılaştırdığımızda, Zeon firması tarafından üretilen ve Epiklorohidrin-Etilen Oksit-Allil Glisidil Eter Terpolimer olan Hidrin T3108'in yüksek yağ dayanımı ve orta sönümleme özelliği açısından avantajlı olup yine Zeon firması ürünü olan modifiye edilmiş poli(epiklorohidrin) homopolimeri DP5245'in ise yüksek yağ dayanımının yanında aşırı yüksek sönümleme özelliği ile de ön plana çıkmaktadır. Mevcut durumda bu boşlukları dolduracak herhangi bir materyal bulunmamaktadır.



Şekil 2.2. Viskoelastik polimerlerin sönümleme özellikleri ve yağ dayanımları arasındaki ilişki [2].

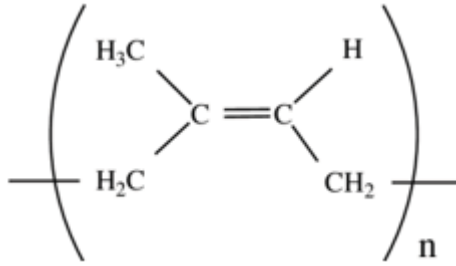
Hidrin polimerleri özellikleri dengelemek amacıyla yıllardır otomotiv endüstrisinde çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır. Hidrin poliepioklorohidrinin kısaltması olarak kullanılan bir kauçuktur ve yapısında etilen oksit içerdiği için bir polieterdir. Malzeme

içerisinde bulunan doymuş uç gruplar ısı, kimyasal ve ozon dayanımının geliştirilmesini ve oksijen polaritesi sayesinde de çok iyi yağ ve yakıt dayanımını sağlar. Geliştirilen bu yapı, titreşim kontrolü için dinamik özelliklerin ayarlanabilmesi gibi elastomerde var olan farklı özelliklerin açığa çıkmasını sağlar [2].

Hidrin, polikloropren (CR) polimerine alternatif malzeme olarak geliştirilmiştir. Geliştirilen bu malzemenin, titreşim sönümlenme uygulamalarında geniş sıcaklık aralığında polikloropren (CR)'den daha iyi performans gösterdiği yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır [21].

### 2.1.1. Doğal Kauçuk (NR)

Ticari olarak doğal kauçuk *Havea Brasiliensis* ağacından üretilmektedir. Doğal kauçuk içeriğinde su ve cis-1,4-poliizopren bulunan lateksden elde edilir [22]. Şekil 2.3.'de doğal kauçuğun kimyasal yapısı görülmektedir.



Şekil 2. 3. Doğal kauçuğun kimyasal yapısı cis-1,4-poliizopren [22].

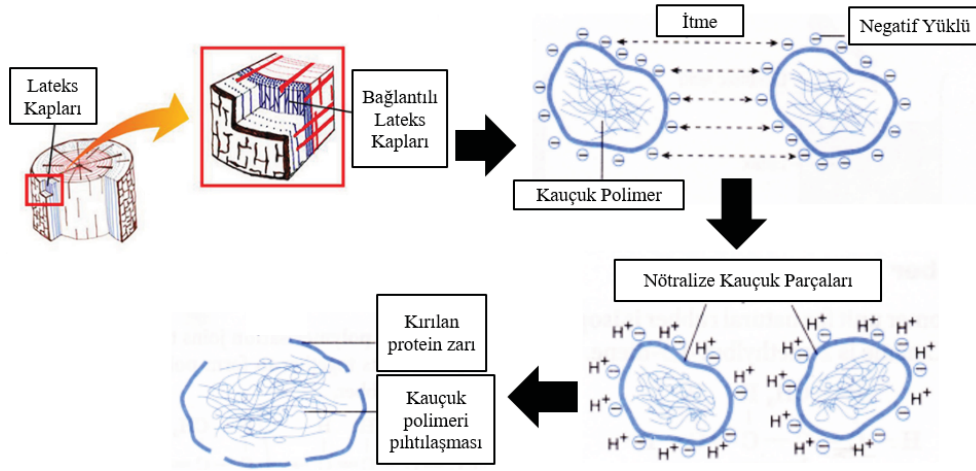


Şekil 2. 4. Kauçuk ağacına diş açma işlemi.

Doğal kauçuk üretiminde ilk olarak ağaca diş açma işlemi ile süt gibi olan latex kauçuk ağaçlardan toplanır. Şekil 2.4.'de doğal kauçuk ağacına diş açma işlemi gösterilmektedir. Kauçuğun çevresinde protein membran bulunmaktadır ve etrafı



negatif yüklüdür. Bu negatif yükler kauçuk partiküllerinin bir araya gelerek birleşmesini ve koagülasyonu engeller. Formik asit gibi asitler eklenerek lateks pıhtılaştırılır. Asitteki hidrojen iyonları negatif yükleri nötr hale getirir ve protein membran parçalanarak kauçuk serbest kalır. Bu sayede polimerler pıhtılaşarak birleşirler. Lateks asit eklenmeden de havadaki bakterilerin saldırısı sonucunda membran laktik asit üreterek pıhtılaşabilirler. Şekil 2.5.'de doğal kauçuk oluşum süreçleri görülmektedir [23].



Şekil 2. 5. Lateks sıvısından doğal kauçuğun eldesi [23].

Doğal kauçuğun genellikle üretildiği ülkeler Tayland, Endonezya, Malezya ve Hindistan'dır [22].

Ticari olarak kullanılan Hevea doğal kauçuğunun ortalama molekül ağırlığı ( $M_w$ )  $1 \times 10^6$ 'nın üzerindedir fakat bu kauçuklar çalışabilir hale gelebilmeleri için mastikasyon işlemiyle kısmi olarak depolimerizasyon işlemine tabi tutulurlar. Moleküler ağırlık dağılımları ise MWD 5,2 seviyelerindedir [24].

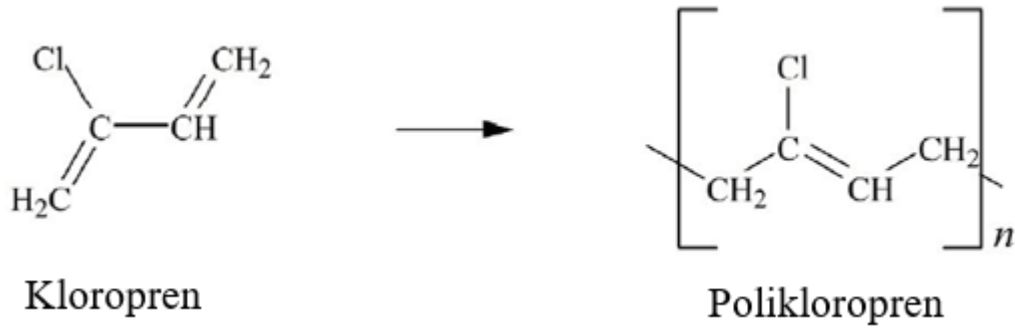
Uygun çalışma koşulları  $-55 \text{ }^\circ\text{C}$  ile  $+70 \text{ }^\circ\text{C}$  arasındadır. Doğal kauçuğun avantajları; İyi işlenebilirlik, mükemmel elastikiyet, iyi çekme dayanımı ve yüksek uzamadır. Doğal kauçuğun dezavantajları; İklim, ozon, yüksek ısıya karşı, yağ ve yakıt dayanımları düşüktür. Çoğunlukla lastik üretiminde kullanılmaktadır. Diğer kullanım alanları konveyör kemerleri, kaplamalar ve ayakkabılardır [22].

### 2.1.2. Kloropren Kauçuklar (CR)

Kloropren kauçuklar veya polikloropren; içerisinde reaktif klorin bulunan elastomerik izobütilen-izopren kopolimerinin bir türüdür. Polikloropren 1930 yılında Dupont

tarafından geliştirilmiştir ve kloropren adıyla bilinmektedir. Şekil 2.6.'da kloropren polimerinin yapısı görülmektedir [25].

Kloropren potasyum persülfat radikal başlatıcısı kullanılarak emülsiyon polimerizasyonu ile polimerleştirilir. Ana bileşeni trans-1,4-ünitesidir. Genellikle CR, çinko oksit ve magnezyum oksit karışımları ile vulkanize edilir [22].



Şekil 2. 6. Kloropren polimerizasyonu [22].

Kloropren kauçukları polimerizasyon esnasında moleküler ağırlık kontrol mekanizmasını sağlamak için G ve W türleri olarak ikiye ayrılabilir. G tiplerinde, kükürt kloropren ile kopolimerleşir ve pişirme esnasında herhangi bir hızlandırıcıya ihtiyaç duymazlar. G türleri biraz düşük yaşlanma dayanımı vardır fakat elastikiyeti ve yapışkanlıkları W türlerinden iyidir. W tip kloropren kauçukların hızlandırıcıya ihtiyaçları vardır. Vulkanizasyon kükürt ile sağlanmaz. Uygun hızlandırıcılar metal oksitlerdir. W tip kauçuklar G tip kauçuklara göre daha iyi yaşlanma özellikleri ve termal dayanım göstermektedir [22].

Kloropren kauçuğunun avantajları; İyi aşınma, ozon, yırtılma, yağ ve solvent dayanımıdır. Dezavantajları ise; yağlar, sıcak su, asitler ve organik solventlere karşı yüksek oranda şişerler. Genellikle konveyör kemerleri, borular, kablolar, vibrasyon sönümleyiciler gibi birçok alanda kullanılmaktadır [22].

### 2.1.3. Epiklorohidrin Kauçuklar (CO, ECO, GECO)

ASTM'e göre ECO, CO ve GECO olarak da bilinen poliepioklorohidrin içeren kauçuklar belirli özellikleri birleştiren mükemmel bir özellik dengesi sunar. Belli miktar doğal kauçuk (NR) ile karıştırıldığında istenilen dinamik özellikler, nitril (NBR), poliakrilat (ACM) ve kloropren (CR) kauçukları gibi yakıt, yağ ve kimyasal dayanımları sunmaktadır [26].

E.J. Vanderberg tarafından 1957'de keşfedilmiştir. Epoksi bileşikleri organometalik katalizörler ile yüksek moleküler ağırlıklı polimerler vermiştir [27]. Bu çalışmanın bir sonucu olarak ticari açıdan önemli CO, ECO ve GECO polimerleri geliştirilmiştir. GCO daha sonraki bir tarihte B.F. Goodrich'te geliştirilmiştir [26].

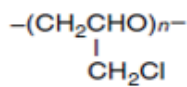
Doymuş ana zincir ve klor grupları gibi temel özelliklerinin birleşimi, düşük geçirgenlik ile birleşmiştir bu sayede yağ, yakıt, düşük ısı esnekliği ve ozon dayanımı sunmaktadır. Bu özellikler poliepioklorohidrin otomotiv endüstrisi için çok kullanışlı bir elastomer yapmaktadır. Özel uygulama alanları içerisinde yakıt hortumları, emisyon boru sistemleri, hava kanalları, keçeler ve diyaframları bulunmaktadır.

Poliepioklorohidrinler 3 gruba ayrılırlar Çizelge 2.2.'de görüldüğü gibi bunlar homopolimer CO ve kopolimer GCO ve ECO ve terpolimer GECO'dur. Yapıları Şekil 2.7.'de gösterilmiştir. Bu elastomerlerin her bir gruba özgü karakteristikleri Çizelge 2.3.'de gösterilmiştir.

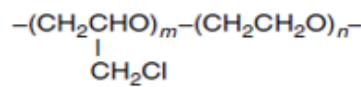
Çizelge 2. 2. ASTM D1418 simgeleri.

Epiklorohidrin homopolimer (ECH)	CO
Epiklorohidrin kopolimer/allil glisidil eter (ECH/AGE)	GCO
Epiklorohidrin kopolimer/etilenoksit (ECH/EO)	ECO
Epiklorohidrin terpolimer/etilenoksit/allil glisidil eter (ECH/EO/AGE)	GECO

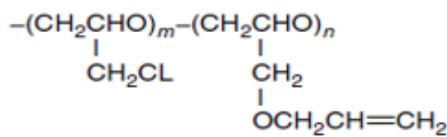
ECH – homopolimer = CO



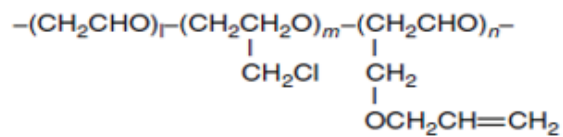
ECH – EO kopolimer = ECO



ECH-AGE homopolimer = GCO



ECH-EO-AGE terpolimer = GECO



Şekil 2. 7. Epiklorohidrin polimer yapıları [26].

Homopolimer alışılmadık derecede iyi yakıt ve gaz geçirgenlik direncine ve çok iyi yakıt direncine sahiptir, bu da onu klima hortumu ve contalarının yanı sıra petrol sahası ve rafineri uygulamaları için çok uygun kılar. İyileştirilmiş ısı direnci ve kütleme

sistemlerinde daha fazla çok yönlülük sağlamak için yan grup olarak az miktarda AGE içeren bir poliepioklorohidrin türü mevcuttur. Bu elastomerler ayrıca kopolimer veya terpolimerden daha iyi sönümleme özellikleri sağlar.

Çizelge 2. 3. Polieter elastomerlerin özellikleri.

Polimerler	ECH, ağırlıkça %	Klorin, ağırlıkça %	Etilenoksit, ağırlıkça%	Allil Glisidil Eter, ağırlıkça %	Özgül Ağırlık	ML 100°C'de Mooney	Tg, °C
ECH	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	13-31	3-11	1,27	50-100	-38

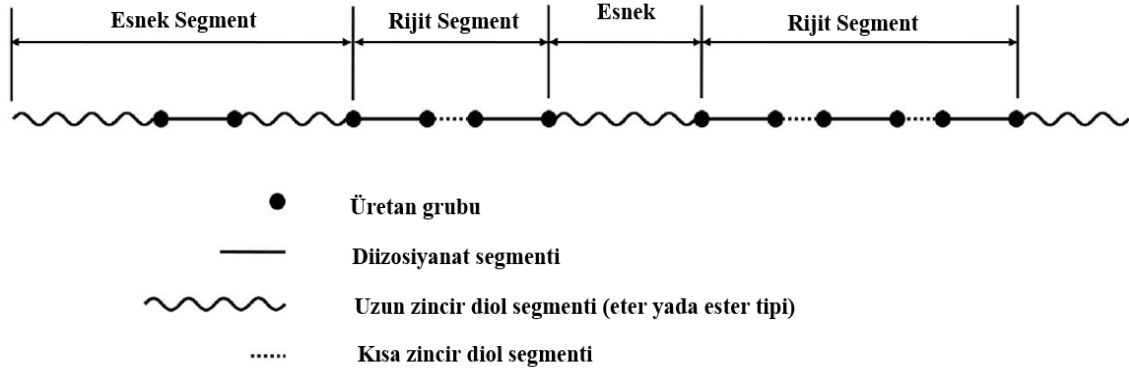
Kopolimer (ECO), polimerin ana zinciri üzerinde etilen okside sahiptir ve yan gruptaki daha az hacimli klor ile birleştiğinde iyi hareketlilik ve dolayısıyla mükemmel düşük sıcaklık özellikleri ve iyi yakıt, hava koşulları ve yaşlanmaya karşı direnç sağlar. Bu sayede çoğu otomotiv uygulamasında tercih edilen polimer haline getirir.

Terpolimer (GECO) mükemmel düşük sıcaklığa ve çok iyi yakıt, ozon ve hava koşullarına karşı dirence sahiptir ve ayrıca daha iyi bir bozunma direncine sahiptir. Terpolimer daha geniş bir vulkanizasyon sistemi yelpazesine izin veren alil yan grubu bulunan AGE içerir. Ek olarak, poliepioklorohidrin terpolimer elastomer elektrostatik olarak dağılır bu da onu elektro yardımcı baskı ve fotokopi makinesi rulo uygulamaları için çok uygun hale getirir [26].

#### 2.1.4. Poliüretan Kauçuklar (PU)

Üretanlar diizosiyanat ile uzun ve kısa zincirli polieter, polyester veya kaprolakton likollerin reaksiyon ürünüdür [28]. Polioller ve kısa zincirli dioller, doğrusal poliüretan molekülleri oluşturmak için diizosiyanatlarla reaksiyona girer. Bu diizosiyanat ve kısa zincirli diol kombinasyonu rijit veya sert segmenti oluşturur. Polioller, son molekülün esnek veya yumuşak bölümünü oluşturur. Şekil 2.8.'de poliüretan elastomerlerin yapısı

şematik olarak gösterilmektedir [25]. Termoplastik poliüretan elastomerin (TPU) üç ana kimyasal sınıfı vardır: polyester, polieter ve polikaprolakton olarak bilinen daha küçük bir sınıftır [29].



Şekil 2. 8. Poliüretan elastomerin moleküler yapısı [28].

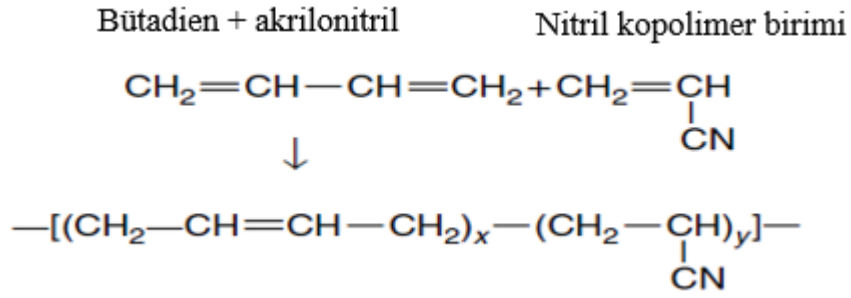
Poliüretan kauçukların özellikleri zincirlerinin yapısına bağlıdır. Polyester esaslı poliüretan kauçuklar, genellikle polieter bazlı poliüretan kauçuklara göre daha iyi mekanik özelliklere ve kimyasal dirence sahiptir. Polieter esaslı poliüretan kauçuklar düşük sıcaklıklarda daha iyi özelliklere ve daha iyi hidroliz direncine sahiptir.

Poliüretan kauçukların avantajları; İyi aşınma, yırtılma ve çekme dayanımı, sertlik, iyi oksijen ve ozon dayanımı, alifatik hidrokarbonlar ve yağlara karşı dirençli ve düşük sürtünme katsayılarına sahiptirler. Genellikle tekerleklerin ve silindirlerin aşınma yüzeyleri, güç aktarım elemanları, keçeler ve ayakkabı tabanlarında kullanılmaktadırlar [22].

### 2.1.5. Nitril Kauçuklar (NBR)

Nitril kauçuk veya NBR olarak da bilinen akrilonitril bütadien kauçuğu ilk olarak Konrad, Tschunkur ve Kleiner tarafından I.G. Farbenindustrie, Ludwigshafen'de geliştirilmiştir daha sonra Oppau ve Hoechst 1930'da birleşik bir geliştirme yapmıştır ve 1934 yılında ticarileşmiştir.

Nitril kauçuğunun yağ, yakıt ve ısı direnci bu elastomeri lastik dışı otomotiv ve endüstriyel kauçuk ticaretinde çok önemli hale getirmiştir. NBR, dünyadaki başlıca yağ, yakıt ve ısıya dayanıklı elastomer olarak kabul edilir. Standart NBR yapısı Şekil 2.9.'de verilmiştir [26].



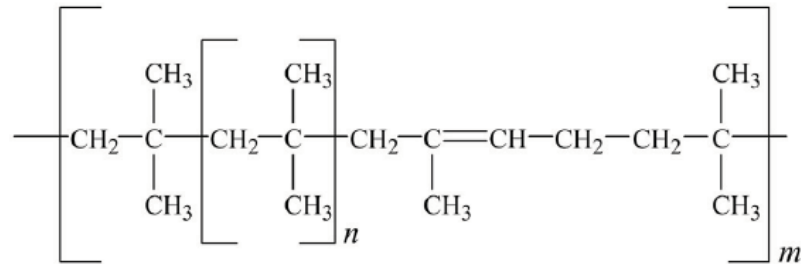
Şekil 2. 9. Geleneksel NBR polimerleri [26].

Akrilonitril içeriğinin artırılması yağ direncini, sertliği, aşınma direncini ve ısı direncini geliştirir ancak camı geçiş sıcaklığını yükseltir. Nitril kauçuklar iyi mekanik özellikler, yağ ve yakıt direnci gerektiren uygulamalarda kullanılır. NBR diğer kauçuklarla karıştırılarak kullanılabilir. Örneğin, IIR'nin NBR'ye katılmasıyla hava koşullarına dayanımı ve termal stabilitesi iyileşir ve gaz geçirgenliğini düşürür.

Akrilonitril bütadien kauçuklarının özellikleri; yüksek yağ ve ısı dayanımı, düşük ozon dayanımı, bazı solventlerde (ketonlar ve esterler) ve yağlarda yüksek şişme, alifatik ve aromatik hidrokarbonlar ve gıda yağlarına karşı iyi dayanım, iyi aşınma ve su dayanımına sahiptirler. Genellikle keçeler, borular, ek yerleri, rulo kaplamaları ve konveyör kemerlerinde kullanılmaktadırlar [22].

### 2.1.6. Bütil Kauçuklar (IIR)

Bütil az miktarda izopren içeren (1-2.5 mol%) elastomerik bir izobütülen kopolimeridir. Şekil 2.10.'da yapısı gösterilmiştir [25].



Şekil 2. 10. Bütil kauçuğun kimyasal yapısı [25].

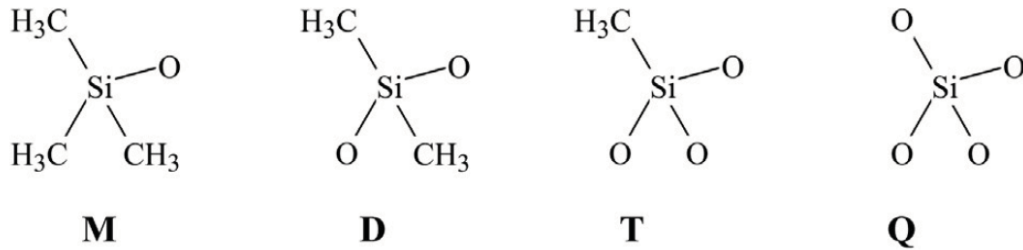
Bütil kauçukların özellikleri molekül zincirlerin uzunluğuna ve doymunluk derecesine bağlıdır. Çift bağ miktarı az olduğundan kauçuğun oksijen ve ozon direnci iyidir. Daha fazla miktarda çift bağ vulkanizasyon sürecini hızlandırır ve çapraz bağlantı miktarını artırır.

Bütıl kauçukların özellikleri ağırlıkça 1-2 % halojen ekleyerek geliştirilebilir, bunlar klorobütıl (CIIR) ve bromobütıl (BIIR) kauçukları olarak adlandırılır. Halojenler çoğunlukla çift bağı karbona izopren biriminde metil grubu olmadan birleştirilir. Halojenlerin eklenmesi zincir esnekliğini arttırır ve diğır dien kauçukları ile karışımlarda pişme uyumluluğunu geliştirir.

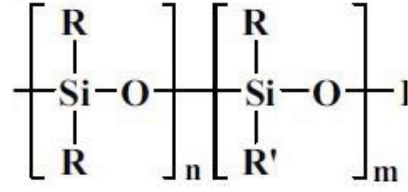
Bütıl kauçuğunun avantajları; Uzun süreli kullanımlarda ve yüksek sıcaklıklarda stabildir, düşük gaz geçirgenlik özelliğı vardır, iyi ozon ve hava şartlarına karşı dayanımlıdır ve bununla birlikte -70 °C ile 100 °C arasında elastikliğini korurlar. Bütıl kauçuğun dezavantajları; düşük aşınma dayanımı, hidrokarbon çözücü ve yağlara karşı dayanımsızdır, diğır kauçuklara göre düşük elastikliğe sahiptirler. Genellikle lastik iç katmanları, buhar hortumları, kumaş ve kablo kaplamaları ve vibrasyon sönümleyici olarak kullanılmaktadır [22].

#### 2.1.7. Silikon Kauçuklar (VMQ, PMQ, PVMQ)

Silikon kauçuk yarı organik sentetik bir kauçuktur. Ana zincirinde diğır kauçuk türlerinde olduğı gibi karbon hidrojen atomlarından ziyade silikon ve oksijen atomlarından oluşur. Silikon kauçuğun moleküler yapısından dolayı çok esnek fakat zayıf bağ yapısına sahiptir. Silikonlar düşük ve yüksek sıcaklıklarda çok istikrarlıdır. Dolgu maddeleri özellikleri bir şekilde iyileştirebilse de yırtılma ve gerilme mukavemetleri nispeten düşük kalmaktadır. Şekil 2.11.'de tipik bir polisiloksan oluşturan birincil gruplar verilmiştir [25].



Şekil 2. 11. Polisiloksanları oluşturan grupların yapısı [25].



1) R ve R' - metil; 2) R-metil ve R' - vinil; 3) R-metil, R' fenil

Şekil 2. 12. Polisiloksanlar (organosiloksan elastomertler) genel yapısı [25].

Doğrusal molekül zincirlerine sahip polisiloksanlar (organosiloksan elastomerler) genel formülü Şekil 2.12.'de gösterilmiştir [30].

Basitçe göstermek gerekirse, harflerle tanımlanır; “M” Me<sub>3</sub>SiO anlamına gelir (Me bir CH<sub>3</sub> grubudur), “D” Me<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub> için, “T” MeSiO<sub>3</sub> için, “Q” SiO<sub>4</sub> için, “P” bazı Me grupları fenil yan grupları ile değiştiğinde, “V” Met grubu vinil yan grupları ile değiştiğinde ve “F” Me grupları florin ile değiştiğinde kullanılır. Silikon kauçuklar için bazı yaygın kısaltmalar MQ, VMQ, PMQ ve PVMQ'dur [25].

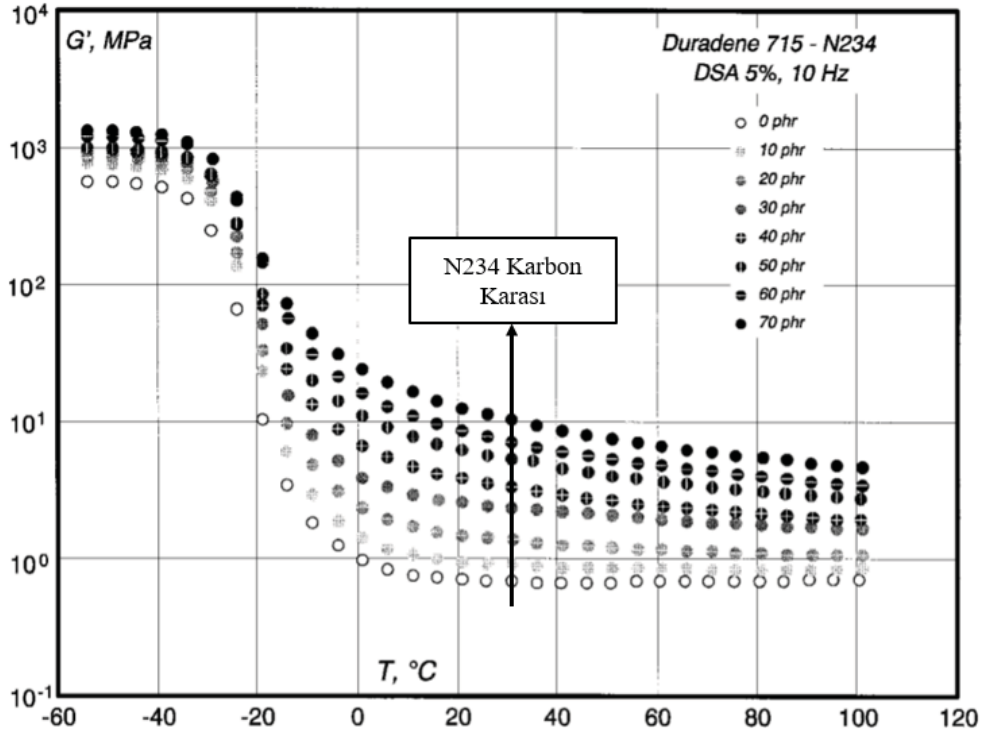
Silikon kauçukların avantajları; Yüksek sıcaklık dayanımı, geniş bir sıcaklık aralığında kullanılabilirlik (-100°C ile +300°C), UV ışığa, oksijene ve ozona karşı dayanıklılık, elastikiyet ve iyi ayrılma özelliğidir. Silikon kauçukların dezavantajları; Düşük yağ dayanımı (alifatik yağlar hariçtir), buhar, asitler ve alkalilere karşı düşük dayanım, kalıplanmış ürünlerde boyutsal karalılık. Genellikle elektriksel ekipmanlar ve yüksek sıcaklıklarda çalışan teknik ürünler, tıbbi cihazlar, rulo kaplamaları ve kablo kaplamalarında kullanılır [22].

## 2.2. Kauçuk Hamuru Bileşenleri

### 2.2.1. Dolgular

Elastomerlerin karbon siyahı veya silika gibi dolgu maddeleriyle takviye edilmesi yüksek performanslı kauçuk malzemelerin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesinde önemli bir rol oynar. Dinamik mekanik analizde, güçlendirme özelliği T<sub>g</sub> üzerindeki sıcaklıklarda viskoelastik plato noktasındaki yük modülü (*G'*) ile belirlenir [31]. Dolgu maddelerinin güçlendirici etkisi sistematik olarak Şekil 2.13.'deki gibi incelenmiştir [32].



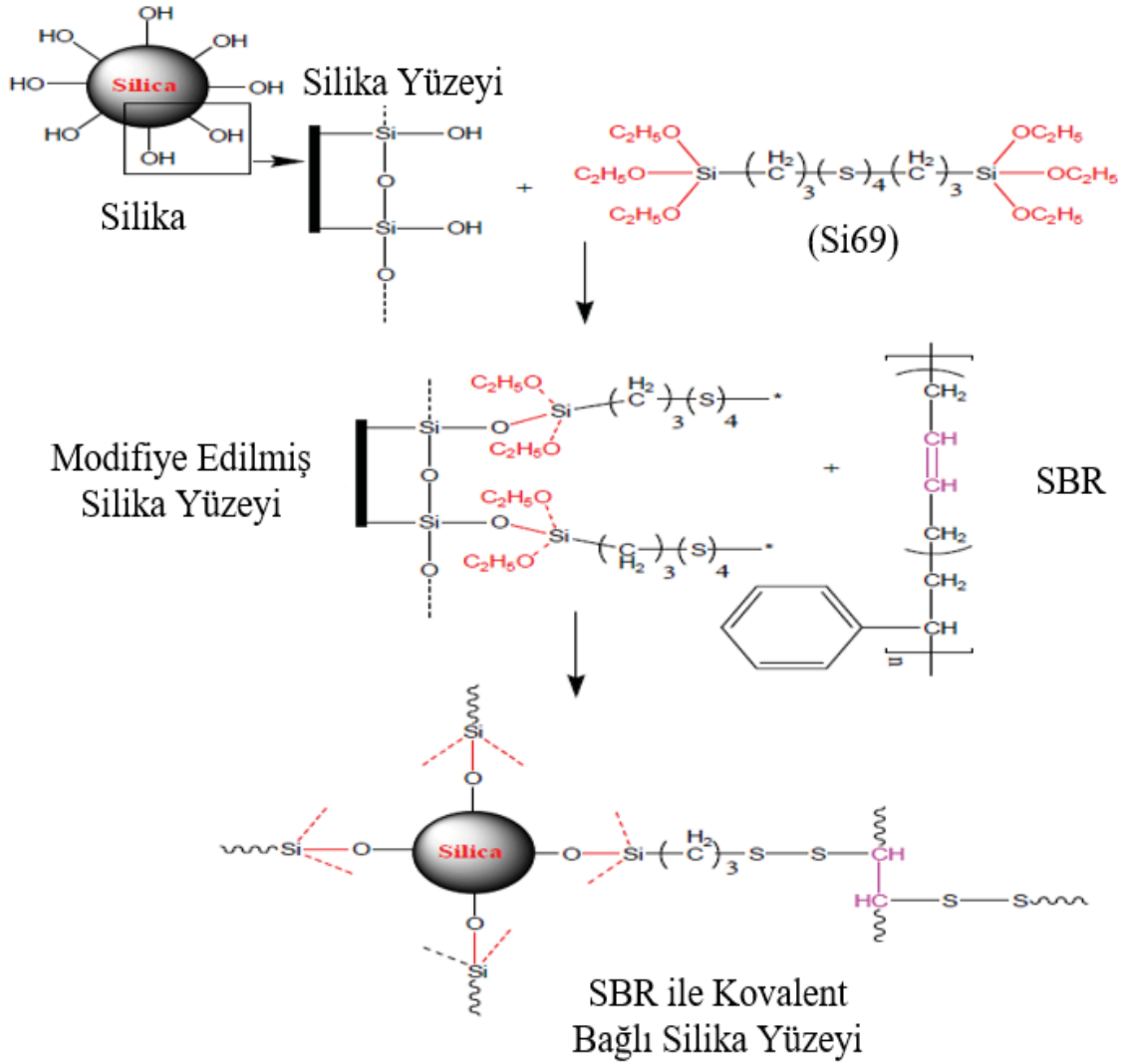


Şekil 2. 13. Farklı karbon siyahı yüklemelerinde sıcaklığa bağlı  $G'$  değerinin değişimi. Dolgu miktarı ile plato modülünün sistematik olarak artması, dolgu kaynaklı güçlendirici etkiyi gösterir [32].

Karbon siyahı, polimerlerde takviye dolgu maddesi olarak sıklıkla kullanılır. Karbon siyahının plastiklere dâhil edilmesi mekanik mukavemet, aşınma direnci ve yorulma direnci gibi özelliklerde artışa neden olur [31]. Karbon siyahı yüzey enerjisinden ötürü yüksek dağılım özellikleri vardır, bu durum yüzey alanına bağlı olup yapısı ile ilişkili değildir [33].

Bu nedenle karbon siyahı partikülleri yüksek dolgu kauçuk etkileşimine ve düşük dolgu dolgu etkileşimine sahiptir buda daha zayıf dolgu ağlarına sebep olur.

Karbon siyahının tersine, çöktürülmüş silikanın yüzey özellikleri hidrokarbon elastomerlerde takviye maddesi olarak kullanımında çeşitli sorunlara yol açar. Silikanın yüzeyinde bulunan yüksek orandaki hidroksil gruplarından dolayı kauçuk içerisinde hızlı bağlanma ve dağılımında zorluklar yaşanmaktadır. Bu nedenle, temel küresel partiküller genellikle agregalar oluşturur ve güçlü hidrojen bağı nedeniyle farklı agregalar aglomeralar oluşturur. Silika yüksek spesifik yüzey enerjisi bileşeni nedeniyle karbon siyahına kıyasla aglomerat oluşturma eğilimindedir [31]. Bu nedenle silikada dolgu dolgu etkileşimleri dolgu polimer etkileşiminden daha güçlüdür [33].



Şekil 2. 14. Silanizasyon reaksiyon mekanizması [34].

Silika yüzeyinin polar olmayan hidrokarbon elastomer grupları ile yüzey etkileşimi, silikanın yüzey silanol grupları arasındaki hidrojen bağı etkileşimlerine kıyasla zayıftır. Bu nedenle silika dolgu maddesi SBR ve NR gibi polar olmayan polimerlere kıyasla NBR gibi polar elastomerlerde nispeten daha fazla takviye sağlar. Silika dolgulu kompozitlerde yukarıda bahsedilen eksiklikler silan bağlayıcı ajan kullanılarak telafi edilmektedir. Bağlama maddesinin kullanılmasıyla silika dolgulu kauçukların mekanik özelliklerinde dikkate değer gelişmeler elde edilir. En yaygın kullanılan birleştirme ajanı ticari olarak Si69 olarak bilinen bis-(triethoxysilylpropyl) tetrasülfid (TESPT). Bir bağlama maddesi için önemli bir koşul molekülün çift işlevli olmasıdır. Birleştirme ajanı vulkanizasyon işlemi sırasında hem silika hem de polimer ile kimyasal olarak

reaksiyona girme ve dolaylı olarak dolgu ve polimer arasındaki kovalent bir bağ oluşturma kabiliyetine sahiptir [31].

Silanizasyon işlemi ile güçlendirme mekanizması iki süreçten oluşur; birincisi dolgu maddesini bağlama maddesi ile birleştirmek için silanlaşma reaksiyonu bunu takiben ikincisi modifiye edilmiş silika yüzeyi ile polimer arasında kimyasal bağın oluşumudur. Şekil 2.14.'de silanizasyon işlemi ile güçlendirme mekanizması görülmektedir [34].

Polimerin dolgu yüzeylerine kimyasal olarak bağlanması dispersiyonu iyileştirir ve büyük ölçekli aglomeratların oluşumunu önler. Bu etkilerin sonucu olarak düşük gerinim sertliği düşer ve büyük aglomeratların parçalanmasıyla ilişkili enerji kaybı süreçlerini en aza indirerek dinamik özellikleri iyileştirmek olduğu belirtilmiştir. Yüksek derecede dolgu dispersiyonu ve daha iyi yüzey ıslatma daha yüksek çekme mukavemetine yol açar [31].

### **2.2.2. Yağlar**

Kauçuk karışımlarına 150 yıldan uzun bir süredir mineral yağlar eklenmiştir. Mineral yağlar, hayvansal veya bitkisel yağlardan ziyade ham petrolden yapılır [35].

Mineral yağlar üç ana işleve sahiptir;

1. Karıştırma, milden geçirme ve ekstrüzyonda işlenebilirliğini iyileştirmek.
2. Kauçuğun fiziksel özelliklerini modifiye etmek.
3. Kauçuk karışımının maliyetini azaltmak.

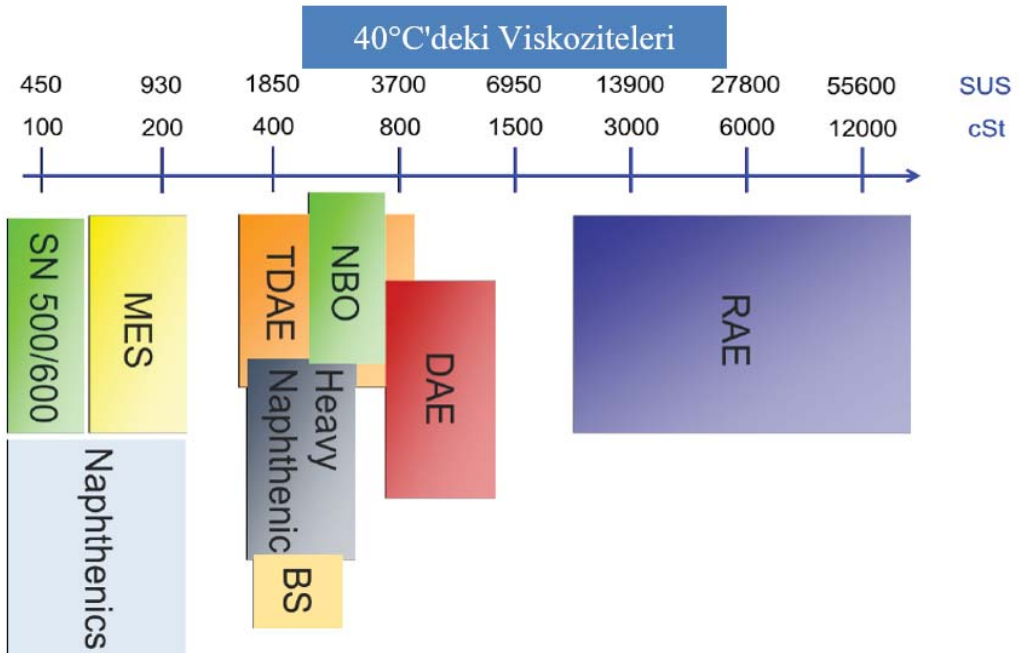
Mineral yağlar, polimer üretiminde şekillendirme yağları veya kauçuk karışımının işlenmesine yardımcı olarak kullanılabilir. Kauçuk karışımında bağlı olarak bu amaçlar için benzer yada farklı yağlar kullanılabilir. Karışımın işlenmesine yardımcı yağ, kauçuk karışımında bir iç yağlayıcı olarak hizmet eder ve yüksek moleküler ağırlıklı polimerlerde hayal edilen özelliklere ulaşmada ve kauçuk karışımının kabul edilebilir yoğurma, milden geçirme ve ekstrüzyon yapılabilmesine olanak sağlar [35].

Proses yağı ayrıca kürlenmiş kauçuğun sertliğini düşürür ve pigment dağılımını iyileştirir. Kauçuk karışımlarının maliyeti proses yağlarından daha ucuz olduğu için azalır. Proses yağının mümkün olduğunda pişme reaksiyonuna katılmaması olması arzu edilir böylece kauçuğun sertliğine etkisi az olur.

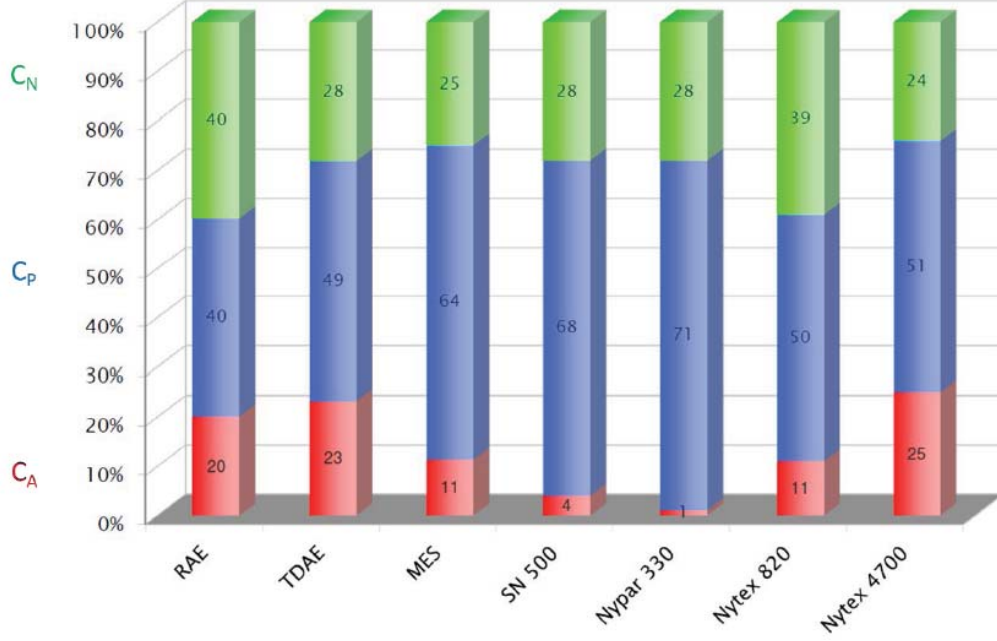
Proses yağları genelde iki farklı tip ham petrolden üretilir, bunlar parafinik ve naftenik ham petrolerdir. Bunlar benzer türde molekül içeren karmaşık karışımlardır. Parafinik ham petrol daha yüksek seviyede parafinik veya doymuş uzun zincirli moleküllere sahiptir. Naftenik ham petrol daha yüksek seviyelerde doymuş halkasal bileşenlere sahiptir ve parafin içeriği düşük olma eğilimindedir.

Bir kauçuk karışımı için seçilen proses yağının polimer ile uyumlu olması önemlidir. Yetersiz polimer uyumluluğu yağın akmasına, yapışma eksikliğine, kötü pigment dağılımına ve zayıf fiziksel özelliklere neden olabilir. İyi polimer uyumluluğu daha verimli karıştırma, daha iyi kürlenmenin gelişimi ve gelişmiş fiziksel özellikler iyi sonuçlanır. İyi bir polimer uyumluluğuna sahip olmak için yağ ve polimerin benzer moleküler birimlere ve ayrıca optimize edilmiş viskozite ve moleküler ağırlık seviyelerine sahip olması gerekir. Artan polarite sırasına göre yağ moleküler birimleri; parafinler, naftenler, aromatiklerdir [35].

Yağ viskozitesi ve içeriğindeki aromatik, parafinik ve naftenik yapılar dinamik mekanik özellikleri etkilemektedir [36]. Şekil 2.15. ve Şekil 2.16'da kauçuk için kullanılan proses yağlarının viskoziteleri ve içeriğinde bulunan aromatik, parafinik ve naftenik bileşenleri gösterilmiştir [37].



Şekil 2. 15. Kauçuk proses yağlarının viskoziteleri [37].



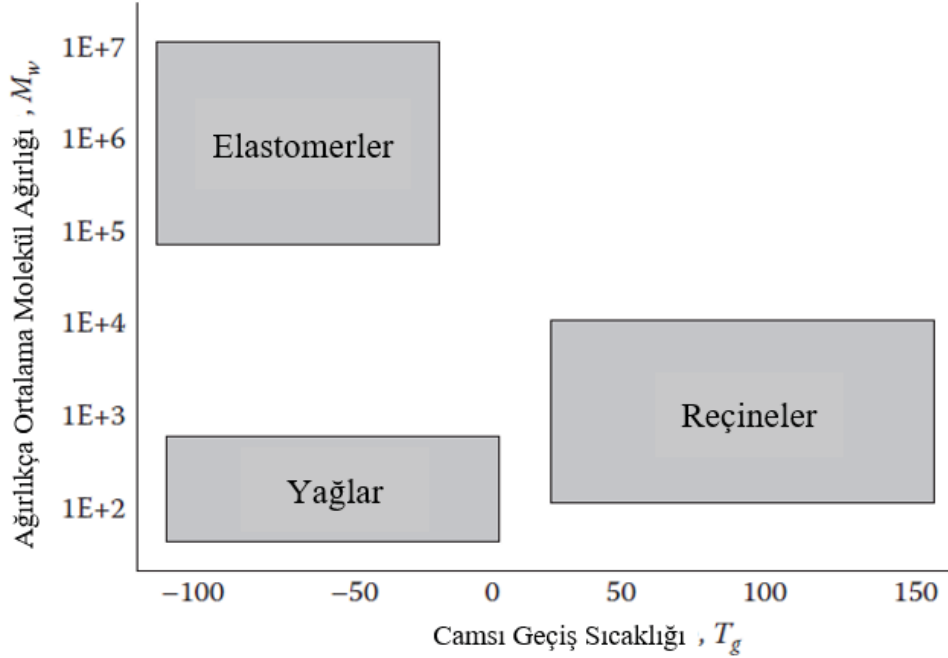
Şekil 2. 16. Sektörde kullanılan çeşitli yağların  $C_{Aromatik}$ ,  $C_{Parafinik}$  ve  $C_{Naftenik}$  oranları [37].

### 2.2.3. Reçineler

Reçineler yaklaşık 400-800 g/mol aralığında ağırlıkça ortalama moleküler ağırlıklara ( $M_w$ ) sahip polimerik malzemeler olarak kabul edilir. Sıvı (düşük yumuşama noktaları) veya katılar (yüksek yumuşama noktaları) olabilen amorf termoplastik malzemelerdir. Şekil 2.17.'de  $M_w$  ve  $T_g$  aralığı verilmiştir. Kauçuk karışımlarında birçok amaca hizmet ederler. Kürlenmemiş kauçuklarda proses yardımcıları, yumuşatıcılar, yapışkanlaştırıcılar, pigment dağıtma yardımcıları ve homojenleştirici maddeler olarak işlev görürler. Kürlenmiş kauçuklarda plastikleştirici, genişletici ve takviye maddesi olarak işlev görürler.

Çalışma sıcaklıklarında yumuşatıcılar ve plastikleştiriciler aynı işleve sahiptir, viskoziteyi düşürür ve işlenebilirliği iyileştirir. Her iki tür malzemede kauçukla uyumludur. Pişmiş kauçukta plastikleştiriciler, kauçuğun camsı geçiş sıcaklığını düşüren ve düşük sıcaklık performansını iyileştiren malzemelerdir örneğin, yağlar veya fosfat esterler. Yumuşatıcılar genellikle formüle edilmiş kauçuğun camsı geçiş sıcaklığını artıran ancak kürlenmiş karışımın modülünü azaltan yüksek yumuşama noktalı malzemelerdir. Normal çalışma sıcaklıklarında yumuşatıcılar genellikle kürlenmiş kauçuğun fiziksel özellikleri üzerinde çok az etkiye sahiptir ancak dinamik mekanik performansını etkileyebilir. Son zamanlarda viskoelastik özellikler üzerindeki

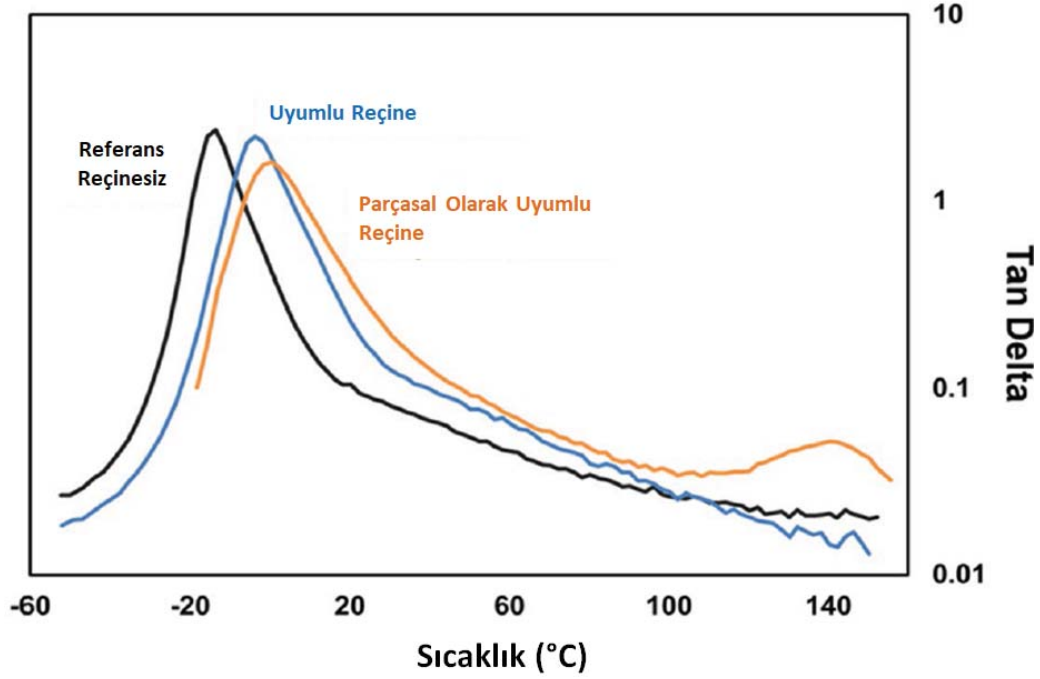
bu etki lastik kauçuğu bileşiklerindeki bazı aromatik yağların regülyasyonlardan ötürü yasaklanmasından dolayı ıslak yol tutuş performansını iyileştirmeye yönelik artan talep nedeniyle ilgi kazanmıştır [35].



Şekil 2. 17. Elastomerler, Yağlar ve Reçinelerin Mw ve Tg aralıkları [35].

Reçinelerin performansını anlamaya yönelik daha temel bir yaklaşım karışımın termodinamiğine dayanan uyumluluk veya karışabilirliktir [38]. Şekil 2.18.'de reçine uyumluluğunun dinamik mekanik özelliklere etkisi gösterilmektedir [39].

Yumuşama noktasının üzerinde reçineler viskoz sıvılar haline gelir ve sıcaklık yumuşama noktasının üzerine çıktıkça viskozite hızla düşer. Proses sürecinde veya kürleşme sıcaklıklarında reçineler düşük viskoziteli akışkanlardır. Formülasyonun viskozitesini düşürerek, dolgu dispersiyonunu geliştirerek ve karıştırma sırasında yoğurmayı geliştirerek işlem yardımcıları olarak da işlem görürler. Daha yüksek sıcaklıklarda reçinelerin polimerle artan uyumluluğu iki uyumsuz polimerin farklılıkları köprüleyerek karışımın homojenliğini geliştirebilir. Kauçuk formülasyonundaki reçinenin oda sıcaklığındaki performansı reçinenin formülasyon içeriğindeki kauçuklar ve diğer karışım bileşenleri iyi uyumluluğuna bağlıdır. Uyumsuz bir reçinede faz ayrımı oluşturacak ve sert, kırılğan, camı bir hale dönecektir. Sert reçinenin varlığı karışımın sertliğini, modülünü ve pişme öncesi mukavemetini artırır. Uyumlu bir reçine kauçuğun camı geçiş sıcaklığını artıracak, viskoziteyi düşürerek karışımı yumuşatacak ve kauçuğumsu faz aralığını genişletici bir işlev görecektir [35].



Şekil 2. 18. Reçine uyumluluğunun dinamik mekanik özelliklere etkisi [37].

Günümüzde üç tür sentetik hidrokarbon reçine mevcuttur: 1) politerpen reçineler, 2) kumaron inden reçineler, 3) ağır petrolden elde edilen hidrokarbon reçinelerdir. İkinci bir grup sentetik reçineler ise fenolik reçinelerdir.

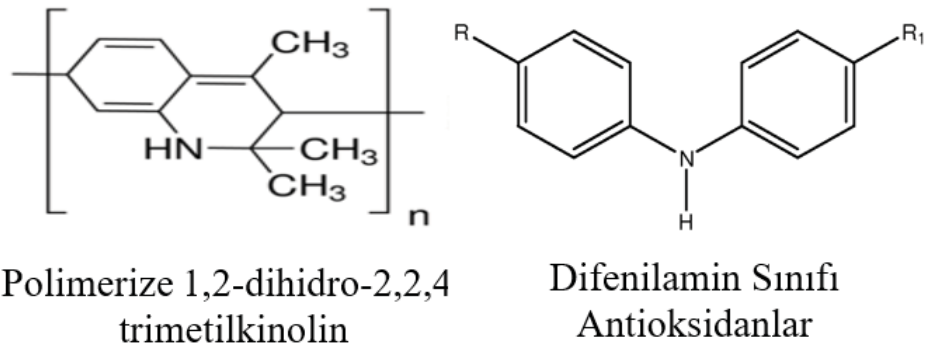
Reçineler diğer birçok kauçuk karışım bileşenlerinin aksine kesin bir tanıma sahip değildir. Reçine olarak bilinen malzeme sınıfı doğal ürünler, petrol bazlı ürünler ve belirli işlevleri yerine getirmek için üretilen çeşitli diğer sentetik malzemeler gibi birçok düşük moleküler ağırlıklı malzemeyi kapsar. Reçineler işleme özellikler, karışım kurluşması, karışımın son mekanik özellikleri ve ürün dayanıklılığı üzerinde büyük bir etkiye sahip olmaları nedeniyle kauçuk bileşiminde kritik bir rol oynarlar bu nedenler kauçuk ürünü karışım formüllerinde büyük önem taşımaya devam edecek ve gelecekte birçok fırsat sunacaktır [35].

#### 2.2.4. Yaşlanma Önleyiciler

Vulkanize kauçuk ürünleri hizmet ömrünü uzatmak için onları oksijen, ozon ışık, ısı ve esneme yorgunluğundan korumak çok önemlidir. Örneğin; doymamış ana zinciri olan NR, SBR, BR ve NBR içeren çoğu doğal ve sentetik kauçuk oksijen ve ozona karşı korunmalıdır. Genellikle atmosfere maruz kalmayan iç bileşen olarak kullanılan elastomerler için yalnızca antioksidan kullanımı yeterlidir. Antioksidanlar vulkanize

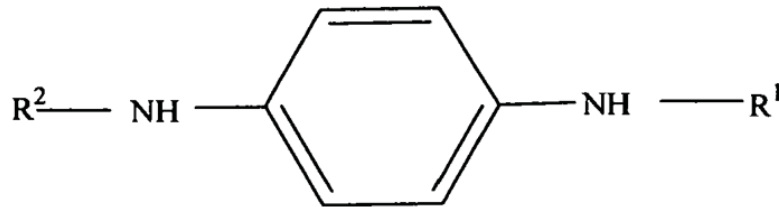
kauçuğun oksidasyonunu önlemek için oksijenle reaksiyona girer bu sayede vulkanize kauçuğun bozunmasını engeller [35].

İki sınıf antioksidan renk değişimine karşı yaygın olarak kullanılır bunlar dihidrokinolin ve difenilamindir. Şekil 2.19.'da kimyasal yapıları görülmektedir. Dihidrokinolinler polimerizasyon derecesi açısından farklılık gösterir bu nedenle uzun vadeli dayanıklılık özelliklerini etkiler. İyi genel antioksidanlardandır ve nikel, bakır iyonları gibi ağır metal oksidantlara karşı etkilidirler. Dihidrokinolinlerin polimerik doğası bir vulkanizatta düşük uçuculuk ve uzaklaşma özellikleri ile sonuçlanır. Böylece ekstraksiyon veya difüzyon yoluyla minimum koruyucu kaybı olur, dayanıklılık geliştirilir ve yüksek sıcaklık kararlılığı iyileştirilir [40].



Şekil 2. 19. Dihidrokinolin ve difenilamin kimyasal yapıları [40].

Para fenilendiaminler (PPD'ler) önemli ölçülerde kullanılan tek antiozonant sınıfıdır. Şekil 2.20.'de kimyasal yapısı görülmektedir. Sadece kauçuk ürünlerini ozona karşı korumaya değil aynı zamanda yorulma, oksijen, ısı ve metal iyonlarına karşıda direncini geliştirir [40].



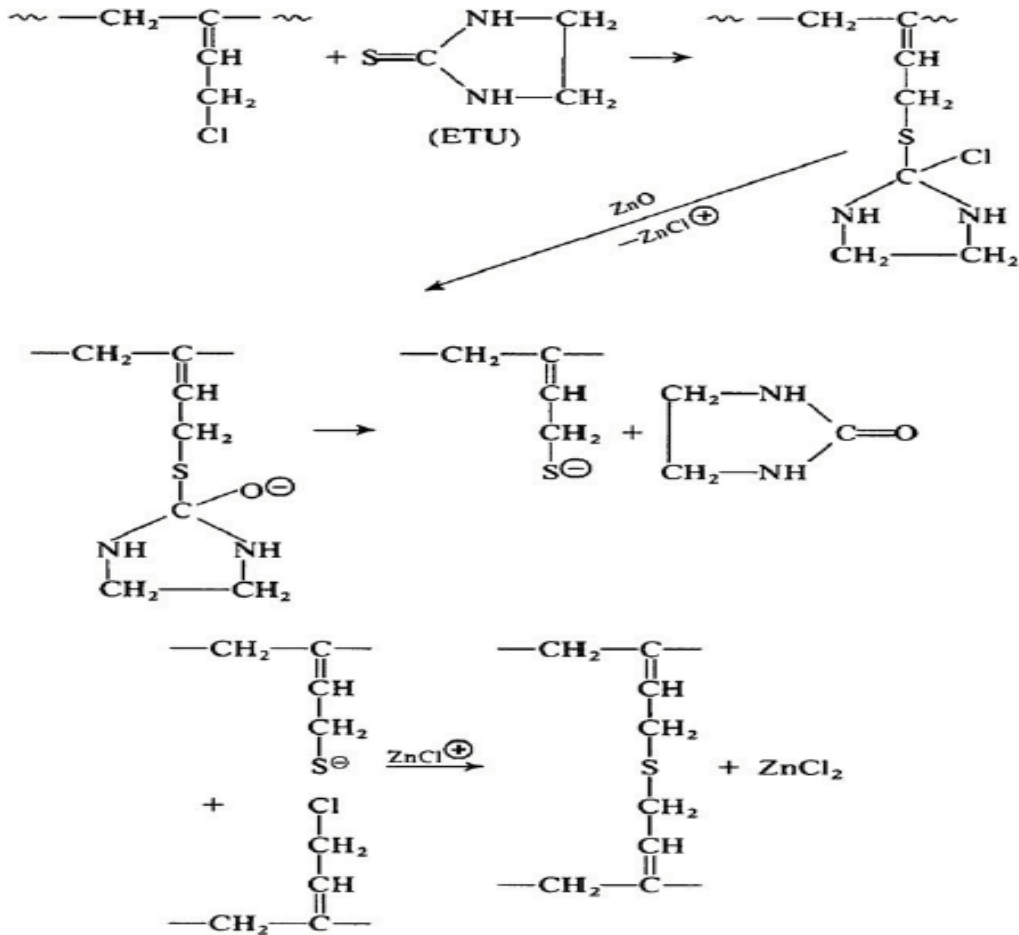
Şekil 2. 20. PPD'lerin kimyasal yapısı [40].



## 2.2.5. Pişiriciler

Geçmiş yıllarda poliepioklorohidrin elastomerleri için en yaygın kullanılan kürleme sistemi kurşun oksit ( $Pb_3O_4$ ) ile aktive edilen etilen tiyoüre (ETU)'dur. Bu sistem endüstriye iyi hizmet ederken kurşunlu malzemelerin tehlikeli atık statüsüne alan yasal değişimler kurşun ETU sistemi kullanan imalatçılara ek yükler getirdi. Buna ek olarak kurşunun bilinen toksik etkisi ve ETU'nun karserojenliği raporlanmıştır. Bu sorunlar poliepioklorohidrin elastomerler için kurşunsuz pişirme sistemlerinin kullanımına yol açmıştır [41].

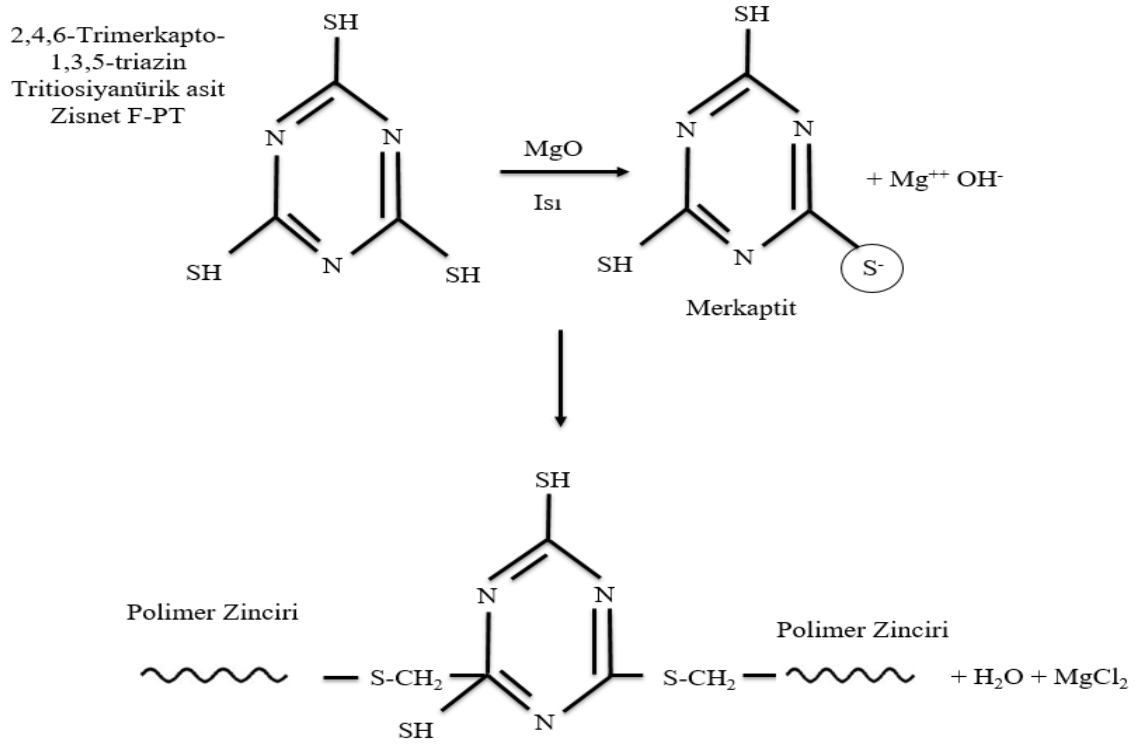
CR elastomerler için ETU ile hızlandırılmış reaksiyon mekanizması Şekil 2.21.'de verilmiştir [40].



Şekil 2. 21. CR elastomerler için ETU ile hızlandırılmış reaksiyon mekanizması [40].

Zisnet F-PT ticari ismi ile kullanıma sunulan 2,4,6-Trimerkapto-s-triazin (TMT) kürleştirici birçok otomotiv uygulamaları ve diğer uygulamalar için gereken spesifikasyonları karşılamada kullanılan reçeteler için geliştirildi. Sunulan kürleme

sisteminin kullanımı ile ECO elastomer karışımlarında toksik olan kurşun sistemlerine alternatif olduğu kanıtlanmıştır. Zisnet F-PT ve CO arasındaki çapraz bağlanma mekanizması Şekil 2.22.'de gösterilmiştir [42].



Şekil 2. 22. CO'nun Zisnet F-PT ile çapraz bağlanmasının uygun mekanizması [42].

## 2.3. Analiz Teknikleri

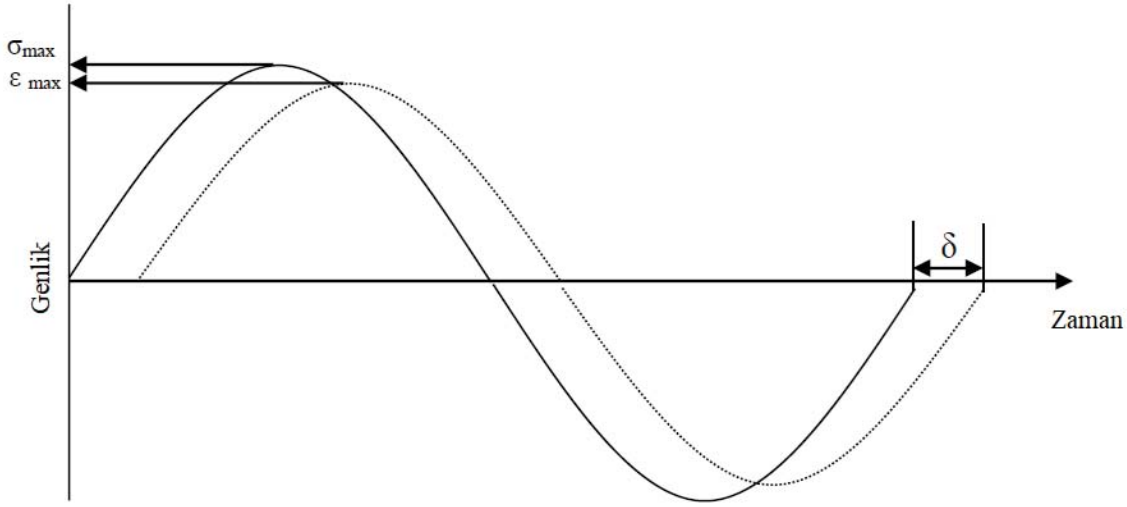
### 2.3.1. Dinamik Mekanik Analizler

Bir malzemenin sönümlenmesini değerlendirme yöntemleri, serbest titreşim metodu ve yük altından titreşim metodu olarak sınıflandırılabilir. Serbest titreşim yöntemleri için malzemenin doğal frekansında titreşimine izin verilir sonrasında genlik oranı ve bozuma frekansı ölçülür. Yük altında olan yöntemleri için farklı frekanslarda ve gerinim genliğinde sinüzoidal kuvvetler uygulanır ve malzemedeki yer değiştirme ölçülür [8].

Sinüzoidal tepkinim yük altında ölçüldüğü yöntem açık ara en yaygın kullanılan tekniktir çünkü bu tür bir uyarma kullanılan cihaz için daha kolay olanıdır ve testin gerçekleştirildiği frekans ve genlik beklenen ürünün koşullarını simüle etmek için seçilebilir [8].

Viskoelastik malzemeler için sinüzoidal bir salınım gerilimi ( $\sigma$ ) belli bir açısal frekans ( $\omega$ ) ile uygulandığında döngüsel gerinim ( $\epsilon$ ) her zaman uygulanan gerilimin Şekil

2.23.'de gösterildiği gibi belli bir faz açısı  $\delta$  ile arakasında kalır. Malzeme bir döngüde deforme olur ve orijinal formuna geri döner [8].



Şekil 2. 23. Gerilim ve gerinim genliğine karşı viskoelastik bir malzemenin zamana bağlı sinüzoidal tepkisi.

Sinüzoidal formdaki gerilim ve gerinim genliği şu şekilde ifade edilebilir:

$$\sigma = \sigma_{\text{mak}} e^{i(\omega t + \delta)} \quad (\text{Eşitlik 2.1.})$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{mak}} e^{i\omega t} \quad (\text{Eşitlik 2.2.})$$

burada  $\sigma_{\text{mak}}$  gerilimin maksimum genliğidir,  $\varepsilon_{\text{mak}}$  gerinimin maksimum genliğidir,  $\omega$  açısal frekanstır,  $t$  zamandır,  $\delta$  faz açısıdır (gerilim ve gerinim arasındaki faz gecikmesi). Kompleks modül ( $E^*$ ) aşağıdaki gibi gerilim ile gerinimi birbirine bölerek türetilir:

$$E^* = \frac{\sigma_{\text{mak}}}{\varepsilon_{\text{mak}}} e^{i\delta} \quad (\text{Eşitlik 2.3.})$$

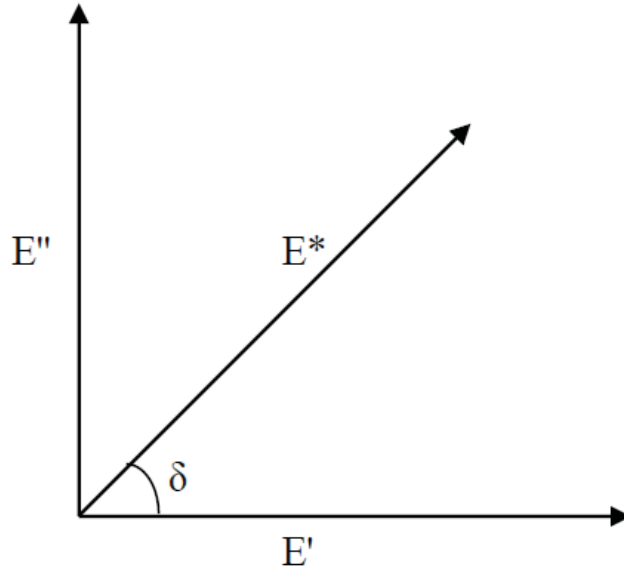
Denklem 3 ayrıca şu şekilde ifade edilebilir:

$$E^* = \frac{\sigma_{\text{mak}}}{\varepsilon_{\text{mak}}} (\cos \delta + i \sin \delta) \quad (\text{Eşitlik 2.4.})$$

$$E^* = E' \cos \delta + iE'' \sin \delta \quad (\text{Eşitlik 2.5.})$$

Burada  $E'$  karmaşık modülün gerçek bir parçası ve  $E''$  karmaşık modülün hayali bir parçasıdır.  $E'$  (yük modülü olarak bilinir) viskoelastik malzemenin deformasyon enerjisini depolama yeteneğini temsil eder.  $E''$  (kayıp modülü olarak bilinir) malzemenin deformasyon enerjisini dağıtma yeteneğini temsil eder. Eşitlik 2.5. ve Şekil

2.24.'de gösterildiği gibi bir trigonometri vektör diyagramı kullanarak grafik olarak gösterilebilir [8].



Şekil 2. 24. Kompleks modülün vektör diyagramı.

Vektör diyagramında görülebileceği gibi faz açısının  $\delta$  tanjantı ( $\tan\delta$ ) şu şekilde hesaplanabilir:

$$\tan\delta = \frac{E''}{E'} \quad (\text{Eşitlik 2.6.})$$

Bir malzemeye kayma yükü altında test edildiğinde Eşitlik 2.6. aşağıdaki gibi değiştirilmiş bir formda görünür:

$$\tan\delta = \frac{G''}{G'} \quad (\text{Eşitlik 2.7.})$$

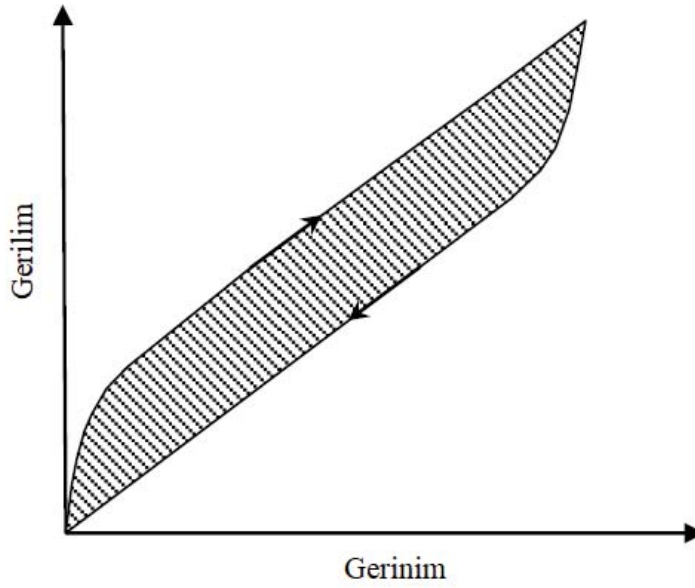
Burada  $G'$  kayma depo modülü ve  $G''$  kayma kayıp modülüdür. Düşük  $\tan\delta$  ( $\tan\delta < 1$ ) değerleri dikkate alındığında, diğer yaygın sönümleme ölçümleri ile aşağıdaki  $\tan\delta$  yaklaşımı varsayılabilir [43]:

$$\tan\delta \approx \eta \approx Q^{-1} \approx \frac{\xi}{\pi} \quad (\text{Eşitlik 2.8.})$$

Burada  $\eta$  sönümleme döngüsünün her bir radyanı için spesifik sönümleme kapasitesi olarak tanımlanan kayıp faktörüdür,  $Q^{-1}$  Güç-Bant Genişliği yöntemi kullanılarak frekans grafiğine karşı genliğin rezonans tepki tepe noktasından ölçülebilen ters amplifikasyon faktörüdür ve  $\xi$  log azalmasıdır; malzemeye ilk uyarıcı kuvvet ortadan kalktıktan sonra serbest bir biçimde vibrasyon oluşur bu durumdaki malzemenin vibrasyon oranının genliğindeki bozulmasının zamana bağlı ölçüsüdür.

Başka bir sönümlenme hesabı histerezis enerji kaybı miktarı ile değerlendirilmektedir. Histerezis enerji kaybı, numuneler tamamen gerildiğinde ve daha sonra aynı hızda girilmemiş duruma geri çekilmesine izin verildiğinde döngüsel deformasyon sırasında harcanan enerji miktarı olarak tanımlanır. Şekil 2.25.'de bir kauçuk malzemesinin tipik bir gerilim-gerinim eğrisi görülmektedir. Histerezis kaybı şu şekilde hesaplanabilir:

Histerezis kaybı= Yük eğrisinin altındaki alan – Dönüş eğrisinin altındaki alan (Eşitlik 2.9.) yani gölgeli olarak gösterilen alandır [8].



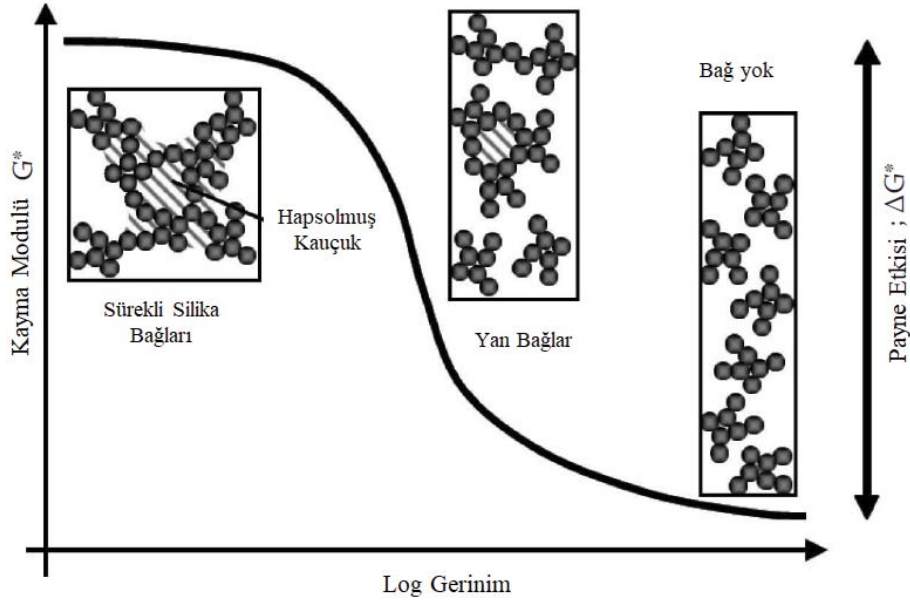
Şekil 2. 25. Kauçuk malzemenin histerezis döngüsü [8].

### 2.3.2. Payne Etkisi

Polimer matrisi ile fiziksel veya kimyasal bir biçimde dolgu maddelerinin etkileşimi mekanik özelliklerin gelişmesine yol açar. Dolgu maddesi ve polimer arasındaki etkileşimler karbon siyahındaki gibi fiziksel veya silika silan bağlayıcı sistemindeki gibi kimyasal olabilir. Güçlü bir takviye için en önemli gereksinim dolgu maddesi ile polimer arasındaki ara yüzeyde güçlü bir etkileşimdir. Bununla birlikte yukarıdaki etkileşimler zayıf ise polimer zincirleri dolgu parçacıkları üzerinde kolayca kayar ve takviye edici özellikler sınırlanır. Dolgu maddelerinin bir polimer matris içinde eşit bir biçimde dağılması polimeri güçlendirmede önemli bir rol oynar [44].

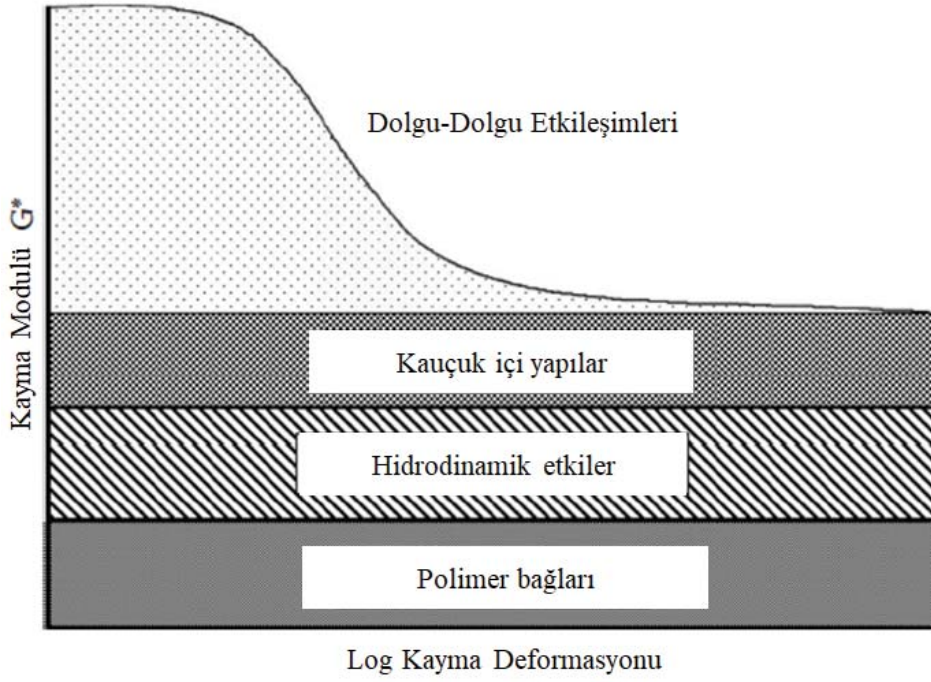
Payne'e göre dolgu katkılı kauçuk numunelerinin modülü gerinime bağlı ve gerinimden bağımsız olarak ayrılabilir. Kauçuk matrisinin çapraz bağlanmasıyla, rijit bir dolgu maddesi eklenmesi ile hidrodinamik etkiler ile ve kauçuk içerisindeki yapı ile modülün

artması gerinimden bağımsızdır. Bu etkileşimlere ek olarak, aktif bir dolgu maddesinin eklenmesi modülü arttıran dolgu bağlarının oluşumu ile sonuçlanır. Dolgu bağının bu katkısı gerinime bağlıdır, çünkü artan gerinim yüksek deformasyonda dolgu bağları içindeki yan bağları parçalar ve bağ yapısı yüksek gerinimlerde tamamen yok olarak minimum seviyelere gelir (Şekil 2.26.) [35].



Şekil 2. 26. Gerinime bağlı dolgu bağlarının bozulması (Payne etkisi) [35].

Dolgu bağlarının bozulmasıyla ağda sıkışan kauçuk serbest kalır ve deformasyonda rol alır [45]. Dolgu eklenmiş kauçukta gerinime bağlı yumuşaması bilindiği üzere Payne etkisidir bu etki yüksek ve düşük gerinimlerdeki kayma modülünün farklı  $\Delta G^*$  ile ölçülür [46]. Modülü etkileyen etkenler Şekil 2.27.'de gösterilmiştir.



Şekil 2. 27. Payne'e göre dolgulu bileşiklerin modüle etkileri [35].

### 2.3.3. RPA ile Çapraz Bağ Yoğunluğunun Ölçülmesi

Kauçuk Proses Analizörü (RPA 2000) kürlenmiş ve kürlenmemiş kauçukta kayma depo modülü  $G'$  ve kayma kayıp modülü  $G''$  gibi dinamik özellikleri ölçmek için özel olarak tasarlanmış reometredir [47].

Çapraz bağ yoğunluğu bir vulkanizatın fiziksel özelliklerini belirlemede son derece önemli bir faktördür. Çapraz bağ yoğunluğunun önemi göz önüne alındığında ortada olan toplam fiziksel çapraz bağ yoğunluğu konsantrasyonu ( $X_{toplamlam}$ ) ve vulkanizasyon sonucu ayrı olarak ortaya çıkan kimyasal çapraz bağ yoğunluğu ( $X_{kimyasal}$ ) konsantrasyonunu birbirinden ayırmak önemlidir [47]. Fiziksel etkiler ve kimyasal etkilerin sadece etken olduğunu Langley öne sürdü yani  $X_{toplamlam} = X_{kimyasal} + X_{fiziksel(takılma)}$ , burada  $X_{fiziksel(takılma)}$  ile anlatılmak istenen çapraz bağ yoğunluğu polimer zincirleri arasındaki takılmalardan yada kimyasal olmayan diğer etkilerden kaynaklıdır [48]. Çapraz bağ yoğunluğunu belirlemede kullanılan yöntemlerin çoğu şimdiye kadar fiziksel olanlardır bu nedenle  $X_{toplamlam}$  değerini verirler [47]. Öngörülmesi olarak,  $X_{fiziksel(takılma)}$  kürlenmemiş doğrusal polimer için çapraz bağ yoğunluğu olduğu öngörülebilir. Bu tarz bir sistem için topolojik yada kısıtlı katılımlar kauçuk ağının yüksek molekül ağırlıklı belirteci  $G_N^0$  plato modülü ile ilişkilendirilmiştir.

$$G_N^0 = g_N \cdot v_{fiziksel(takılma)} \cdot RT \quad (\text{Eşitlik 2.10.})$$

$G_N^0$  kürlenmemiş kauçukta frekanstan bağımsız kısmındaki (plato bölgesi)  $G'(\omega)$  değerinin karşılığıdır,  $g_N$  bir ön faktördür ve değeri teoriye bağlıdır, R ideal gaz sabitidir, T mutlak sıcaklık ve ,  $v_{fiziksel(takılma)}$  birim hacimdeki elastik zincirlerin mol sayısıdır. Zincir uçlarının etkisi göz ardı edilebilirse ve dört fonksiyonlu takılma noktaları olduğu varsayılırsa,  $v_{fiziksel(takılma)}$  ile  $X_{fiziksel(takılma)}$  ilişkilidir;

$$v_{fiziksel(takılma)} = 2X_{fiziksel(takılma)} \quad (\text{Eşitlik 2.11.})$$

ve

$$G_N^0 = g_N \cdot 2X_{fiziksel(takılma)} \cdot RT \quad (\text{Eşitlik 2.12.})$$

Yüksek moleküler ağırlıklı bir polimer için, plato modülü genellikle bir ara frekans bölgesinde bulunabilir.

Vulkanizasyon sonrası göz önünde tutulursa;

- 1)  $X_{toplam} = X_{kimyasal} + X_{fiziksel(takılma)}$
- 2) Vulkanizasyon sonrası  $X_{fiziksel(takılma)}$ , vulkanizasyon öncesi  $X_{fiziksel(takılma)}$  ile aynıdır,

daha sonra  $X_{kimyasal}$  vulkanizasyondan önce ve sonra bir numunede ölçülen çapraz bağ yoğunlukları arasındaki farktır.

Ayrıca kauçuk elastikiyet teorisi çapraz bağlanma veya vulkanizasyondan sonra;

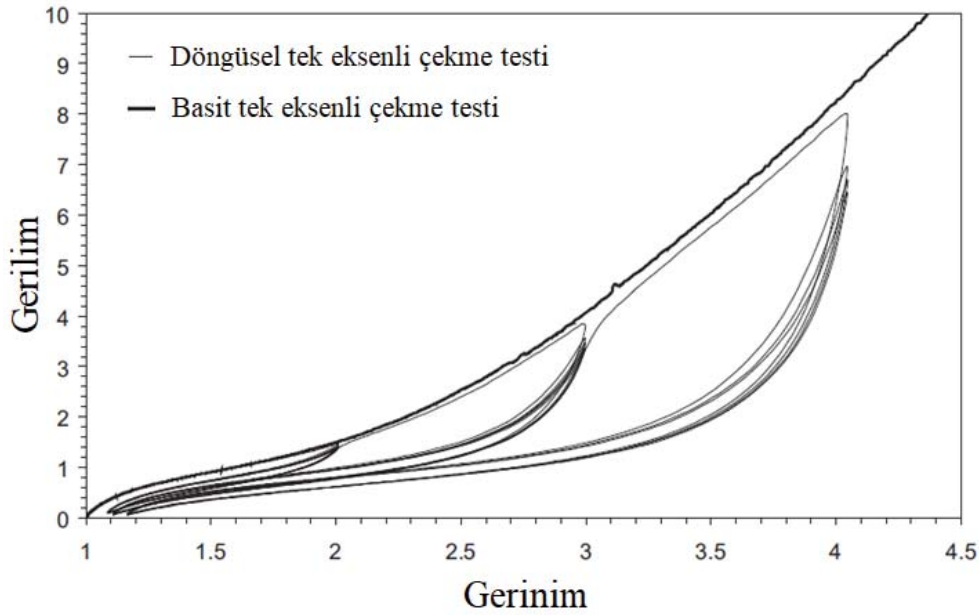
$$G_e = g_e \cdot 2X_{toplam} \cdot RT \quad (\text{Eşitlik 2.13.})$$

$G_e$  çapraz bağlı ağın denge modülüdür ve  $G'(\omega)$  düşük frekans sınırlayıcı değeridir. Çalışmalarda genellikle  $g_N$  'nin  $g_e$  'ye eşit olduğu varsayılmıştır.  $g_e$  'nin değeri, serbestçe dalgalanan bağlantılara sahip Fantom ağ modeline göre 0.5'tir ve bağlantı dalgalanmasının tamamen bastırıldığı affine bir ağ modeli için 1.0'dır. Bunları takiben  $G_e = G_x + G_N^0$ , burada  $G_x$  kayma modülünün kimyasal çapraz bağ yoğunluğuna etkisidir [49-53].



### 2.3.4. Mullin Etkisi

Bir kauçuk test örneğine üzerinde yük olmadığı halinden basit çekme ile yük eklendiğinde, yük geri çekildiğinde ve sonra tekrar yük yüklendiğinde gereken gerilim ilk yüklemde elde edilen maksimum uzamadaki ilk yük geriliminden daha azdır. Bu gerilim yumuşaması davranışı Mullin etkisi olarak adlandırılmaktadır [54].



Şekil 2. 28. 50 phr karbon siyahı dolgulı bir SBR kauçuğunun artan gerinimlerde basit tek eksenli çekme ve 5 döngülü tek eksenli çekme gerilim-gerinim davranışları.

Şekil 2.28.'de Mullin etkisini gösteren malzemelere özgü bir yumuşama görülmektedir. Uygulanan aynı gerinim için ortaya çıkan daha düşük gerilim ile karakterize edilen yumuşamanın çoğu ilk yüklemde sonra ortaya çıkar. Birkaç döngüden sonra (malzemenin doğasına bağlı olarak literatürde 10'a kadar değerler rapor edilir), malzeme tepkileri birbirini izleyen döngülerde çakışır. Yumuşama o ana kadar uygulanan maksimum gerilmeye eşit veya daha düşük olan esnemeler için görünür. Uzatma önceden uygulanan maksimum uzatmayı aştığında malzeme gerilim-gerinim tepkisi bir geçişten sonra gerinim miktarı ile artan monoton tek eksenli çekme testi gerilim-gerinim davranışı ile aynı yolda geri döner. Yumuşama uzatmanın artmasıyla giderek artar [55].

Kauçuklardaki ön gerinim yumuşamasını anlamak için birkaç fiziksel yorum önerilmiştir. Ana fiziksel yorumlar ve şematik gösterimleri Çizelge 2.4.'de

özetlenmiştir. Mikro yapısal kırılmaları ve ayrıca mikro yapısal değişiklikleri içerir, ancak temelde dolgu bulunan kauçuklar üzerinden atıf yapılmaktadır. Mullin etkisi için önerilen çeşitli açıklamalar bu etkinin mikroskobik veya mezoskopik ölçekte kökeni konusunda hala genel bir anlaşma olmadığını göstermektedir [55].

Çizelge 2. 4. Mullin etkisinin fiziksel açıklamaları [55].

Fiziksel Kaynağı	Şematik Gösterimi	
Bağ Kopması [56, 57]		
Moleküllerin Kayması [58]		
Dolgu Kopması [59]		
Takılmaların Çözülmesi [60]		
Çift Katman Modeli [61]		

## 2.4. Sönümlenme Özelliğine Sahip Malzeme Çalışmaları

Sönümlenme özelliğine sahip malzemeler tasarlanırken, belirli bir titreşimi maksimum düzeyde absorbe etmek için titreşim süresi polimerin gevşeme süresi ile aynı sırada olmalıdır. Gevşeme süresi, polimerik sistemin kendisini harici bir eylemin neden olduğu etki durumundan termodinamik dengeye geri döndüğü süredir. Makromoleküllerin gevşeme süresine kıyasla titreşim süresi yüksek olduğunda (titreşim frekansı düşük), titreşim enerjisi polimerin tüm hacmine hızla dağılacaktır. Bu durumda mekanik kayıplar büyük değildir ve polimer hızla orijinal durumuna geri döner. Titreşim frekansı arttığında makromoleküllerin bir kısmının enerjisi komşularına iletmek için zamanı olmayacak ve segmentlerin büyük bir kısmı sert olacaktır. Titreşim süresi gevşeme süresi ile orantılı hale geldiğinde  $\tan \delta$  değeri maksimumdan geçecektir. Frekanstaki daha fazla artışla mekanik kayıplar azalır çünkü segmentlerin enerjilerini komşulara iletmek için çok az zamanı vardır. Böylece sönümlenme (kayıp faktörü) artan frekansla artar, maksimuma ulaşır ve daha sonra azalır. Camı polimerlerde (servis sıcaklığının çok üzerinde  $T_g$ 'ye sahip olanlar) segmentler donmuş durumda kalır ve sönümlenme çok düşüktür.  $T_g$  servis sıcaklığının çok altındaysa sönümlenme düşüktür çünkü moleküler segmentler hareket etmekte serbesttir ve sonuç olarak akışa karşı çok az direnç vardır. Bununla birlikte camı geçiş bölgesinde moleküler zincir segmentlerinin mikro Brownian hareketlerinin başlaması ve bunların gerilim gevşemesi nedeniyle sönümlenme yüksektir. Segmentler hareket etmeye başladığında diğer segmentler aynı oranda direnir ve enerji iç sürtünme nedeniyle dağıtılır.

Bir titreşim sönümlenme uygulaması için polimer sistemi tasarlanırken temel ilke  $T_g$ 'nin servis sıcaklığına yakın olmasıdır. Servis sıcaklığına yakın  $T_g$ 'ye ve ayrıca yeterli mekanik özelliklere sahip uygun bir polimer elde etmek zordur. Ayrıca bir homopolimerler genellikle keskin bir camı geçiş tepe noktası gösterir ve bu nedenle yalnızca dar bir titreşim frekansı bandında sönümlenme özelliği gösterir. Homopolimerler titreşim sönümlenme özellikleri açısından dar bir sıcaklık arasında sönümlenme özelliği gösterirler. Bu nedenle titreşim sönümlenme uygulaması için bir polimer sistemi tasarlamaya ihtiyaç vardır. Dar bir camı geçiş sıcaklığına sahip bir polimer daha dar bir frekans aralığında sönümlenme özelliği gösterir. Daha geniş bir camı geçiş sıcaklığına sahip bir polimer ise daha geniş bir frekans aralığında enerji sönümlenme özelliği gösterir. Bu nedenle titreşim sönümlenme uygulaması için bir

polimer sisteminin tasarımında camsı geçiş bölgesinin ve viskoelastik özelliklerin (dinamik modül ve kayıp faktörü) ayarlanması gereklidir. Titreşim sönümleme uygulamaları için kullanılan polimer sistemleri camsı geçiş bölgesinin çeşitli manipülasyon ve genişletme stratejilerini incelenmelidir [62].

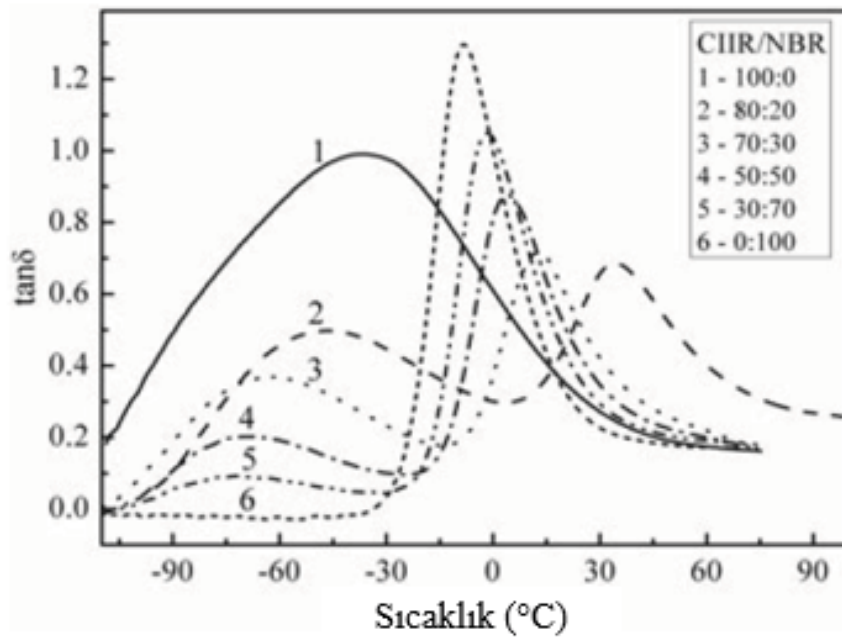
Polimerleri harmanlama geçiş bölgesini genişletmek için kullanılabilir. Malzemenin daha geniş bir sıcaklık ve frekans bölgesinde uygulanması için camsı geçişinin genişletilmesi gerekmektedir. Dış mekan veya makine uygulamalarının geniş bir frekans aralığında yüksek kayıp faktörüne (0,3 ve üzeri) sahip bir sönümleme malzemesi gereklidir [62, 63].

Yüksek performanslı sönümleme malzemeleri en az 60-80°C'lik geniş bir sıcaklık aralığında yüksek bir kayıp faktörüne ( $\tan \delta > 0.3$ ) sahip olmalıdır. Bununla birlikte homopolimerler yalnızca 20-30°C'lik dar bir sıcaklık aralığı ile oda sıcaklığının altında etkili sönümleme performansına sahiptirler. Bir diğer önemli faktör olan titreşim frekansı da sönümleme malzemelerinin uygulanmasında dikkate alınmalıdır. Deprem, rüzgar kuvveti ve demiryolu gibi düşük frekanslı titreşimler (<10Hz) inşaatlarda ve insanlarda ciddi hasara neden olabilir. Bir diğer yandan bazı ekipmanlar farklı çalışma ortamlarına ve değişen titreşim frekanslarına sahiptirler. Bu nedenle sönümleme malzemelerinin pratik uygulamaları için geniş bir frekans aralığına sahip olmaları gerekir. Harmanlama sönümleyici kauçuk malzemeleri hazırlamak için bir yöntemdir ancak sönümleme sıcaklık aralığını genişletmek üzerine çok az etkisi vardır. Kauçukların uyumluluğundan ötürü genel olarak iki tür kauçuk karışımı için iki farklı sonuç ortaya çıkacaktır. Bunlardan birisi  $\tan \delta$ 'ya karşı sıcaklık eğrisinde tek bir kayıp zirvesi olması bu tür karışımlar iyi termodinamik uyumluluğa sahiptir diğer ise iki bağımsız pik noktası oluşacaktır bu iki bileşenin zayıf uyumluluğunu gösterir [64].

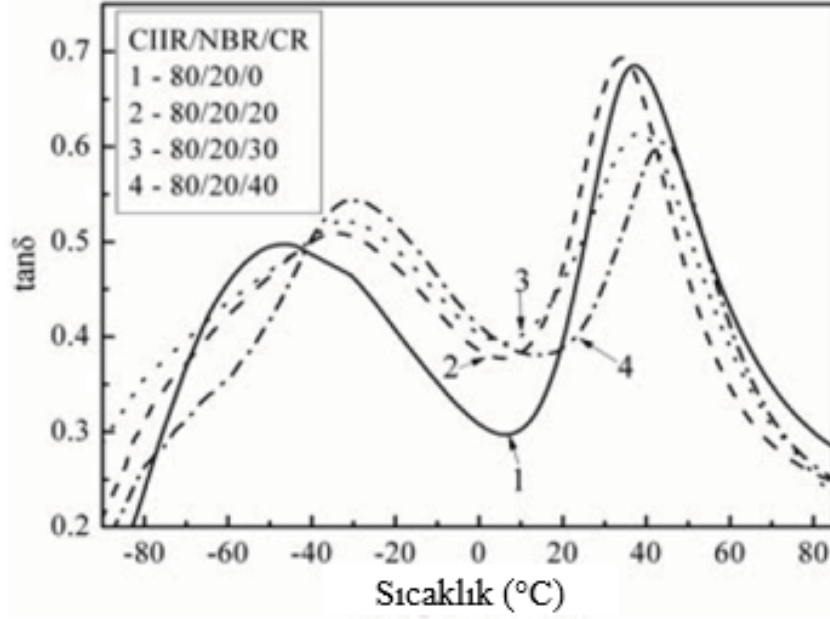
Klorlu bütül kauçuğu (CIIR), nitril kauçuk (NBR) ve kloropren kauçuk (CR) karışımları harmanlanarak geniş sıcaklık ve frekans aralıklarına sahip yüksek sönümleme özelliğine sahip elastomerler hazırlanmıştır. CIIR/NBR harmanının birbiriyle uyumsuz olması ve çapraz bağ yoğunluklarındaki büyük farklılıklardan yararlanılmıştır. Dinamik mekanik analiz ikili karışımın karışmaz olduğu ve sıcaklığa karşı kayıp faktörü ( $\tan \delta$ ) eğrisi incelendiğinde polimerlerin harman yapılmadığı durumlara göre iki ayrı ( $\tan \delta$ ) piki göstermiştir (Şekil 2.29.). Oda sıcaklığında sönümleme özelliklerini iyileştirmek için CIIR ve NBR arasındaki polariteye sahip üçüncü bileşen CR ikili harmana

karıştırılmıştır. Ortaya çıkan CIIR/NBR/CR üçlü harmanı -86,4 ile 74,6 °C sıcaklık aralığında ve  $10^{-2}$  ile  $10^9$  frekans aralığında etkili sönümlenme özellikleri ( $\tan \delta > 0.3$ ) göstermiştir (Şekil 2.30.) [64].

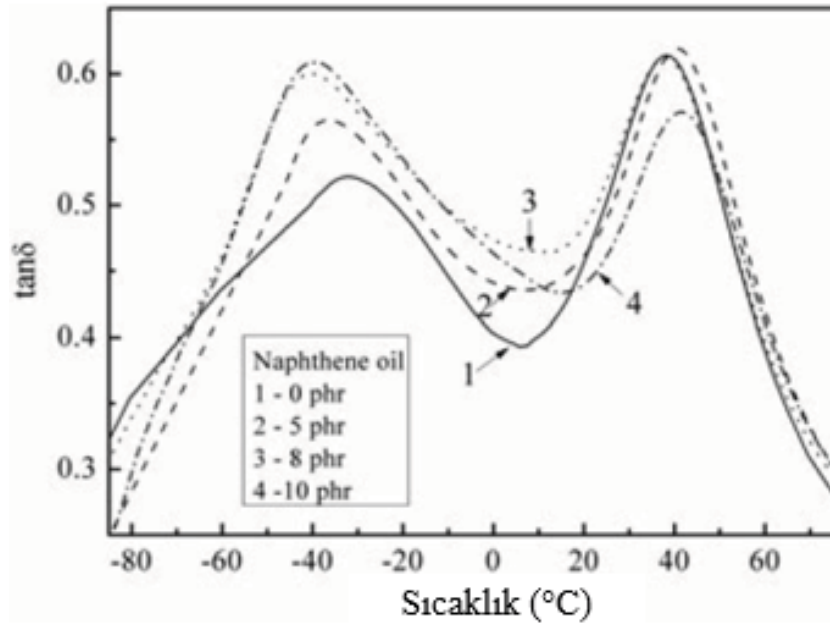
Karışımların etkili sönümlenme sıcaklığını ve frekans aralıklarını daha da genişletmek için naftenik yağ plastikleştirici olarak eklenmiştir. Şekil 2.31.'de CIIR/NBR/CR (80:20:30) harmanında naftenik yağ miktarındaki değişim için  $\tan \delta$ 'nın 10 Hz'de sıcaklığa bağlı değişimi gösterilmektedir. Şekilde gösterildiği gibi harmanların tümü iki  $\tan \delta$  pik noktasına sahiptir ve geniş bir sıcaklığı kapsar. Aralarındaki en büyük fark naftenik yağın içeriğinin artmasıyla  $\tan \delta$  pik noktalarında artışlar gözlemlenmiştir [64].



Şekil 2.29. CIIR, NBR ve harmanları için  $\tan \delta$ 'nın 10 Hz'de sıcaklığa bağlı değişimi [64].



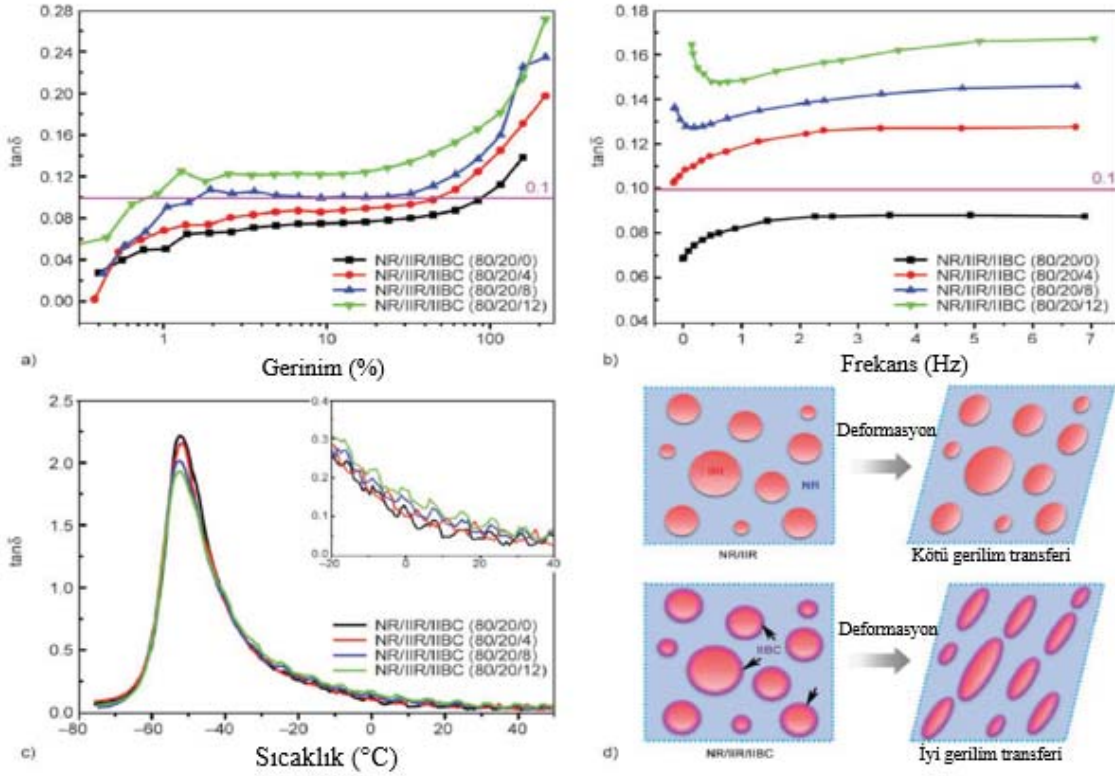
Şekil 2. 30. CIIR/NBR/CR üçlü harmanları için  $\tan \delta$ 'nın 10 Hz'de sıcaklığa bağlı değişimi [64].



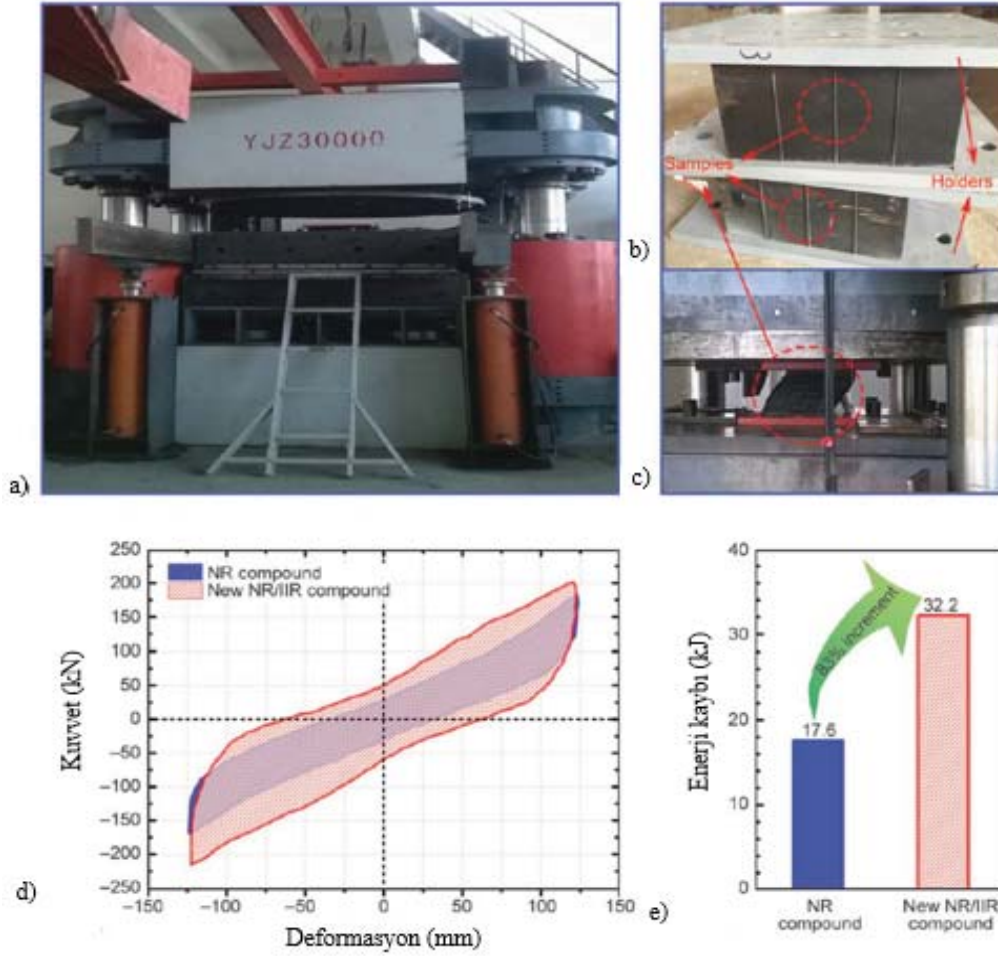
Şekil 2. 31. CIIR/NBR/CR (80:20:30) harmanında naftenik yağ miktarındaki değişim için  $\tan \delta$ 'nın 10 Hz'de sıcaklığa bağlı değişimi [64].

Literatür incelendiğinde, yüksek sönümlenme elde etmek amacıyla viskoelastik polimerlerin çok fazla kullanıldığı görülmektedir. Yüksek sönümlenme özelliğine sahip malzemelerin en çok ihtiyaç duyulduğu alanlardan birisi olan, izolasyon amacıyla kullanılan rulmanlar için geliştirilmiş olan pek çok çalışma vardır. 2019 yılında yapılan bir çalışmada, izolasyonda kullanılan rulmanların sönümlenme özelliğinin artırılması

için, doğal kauçuk ve bütül kauçuk kompoziti olarak izobütilen-izopren blok kopolimeri ile sentezlenerek, güçlendirilmiştir. Sentezlenen bu karışım çeşitli karakterizasyon metotları ile incelenmiş, yapılan işleme malzemenin sönümlenme kapasitesinin arttırıldığı ve izolasyon amaçlı kullanılan kauçuk rulmanlarda yüksek sönümlenme potansiyeli olduğu görülmüştür. Yapılan test sonuçları Şekil 2.32. ve Şekil 2.33.'de gösterilmiştir [65].



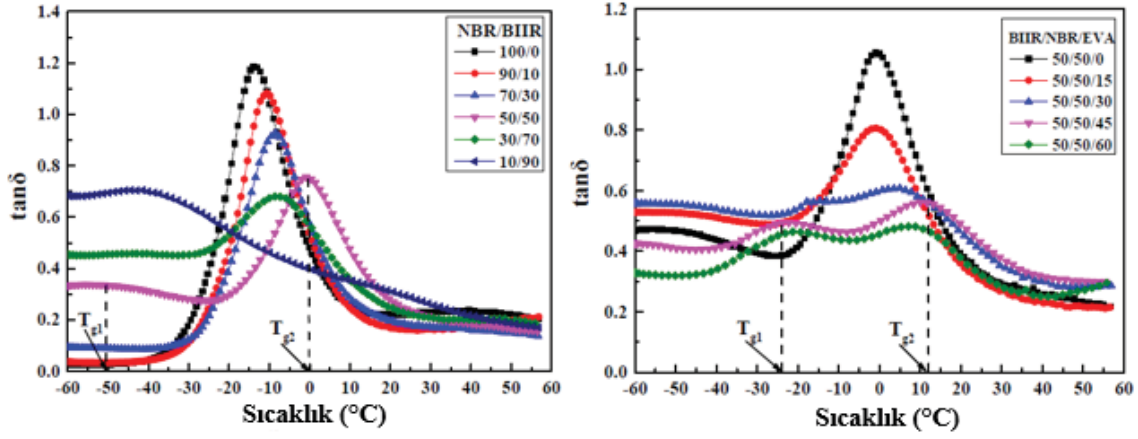
Şekil 2. 32. Farklı IIBC içeriğine sahip NR/IIR karışımlarının sönümlenme özelliklerinin karşılaştırılması ve analizi (a) kayıp faktörü- dinamik gerinim eğrileri, (b) kayıp faktör-dinamik frekans eğrileri, (c) farklı IIBC içeriğine sahip NR/IIR karışımlarının kayıp faktörü-sıcaklık eğrileri, (d) yüksek sönümlenme modelinin tasarım konsepti [65].



Şekil 2. 33. (a) Basınç altında kayma test makinesi GX-325, (b) NR ve yeni NR/IIR taşıyan rulman numuneleri, (c) makinede kayma testine tabi tutulan rulman numunesi, (d) NR ve yeni NR/IIR rulman numunelerinin histerezis eğrileri, (e) NR ve yeni NR/IIR rulman numunelerinin histerezis döngü alanları (bir döngü için) [65].

Yapılan bir diğer çalışmada da izolasyon rulmanlarında kullanılması için yüksek sönümlenme kapasitesine sahip malzeme elde etmek amacıyla, Nitril Kauçuk/Bromlu Butil kauçuk (NBR/BIIR) ve Nitril Kauçuk/Bromlu Butil Kauçuk/Etilen-Vinil Asetat kopolimeri (NBR/BIIR/EVA) olmak üzere 2 tür polimer karışımı geliştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre NBR/BIIR harmanlanması sönümlenme sıcaklık aralığını en az 87°C genişletmiştir ancak sönümlenme sıcaklık aralığı dar olduğu görülmüştür. EVA polimerinin NBR/BIIR harmanlarına eklenmesi  $\tan \delta$  -sıcaklık eğrisindeki etkili sönümlenme aralığını ( $\tan \delta > 0,3$ ) yüksek sıcaklıklara doğru arttırdığı görülmüştür. Yapılan test sonuçları Şekil 2.34.'de gösterilmiştir [66].

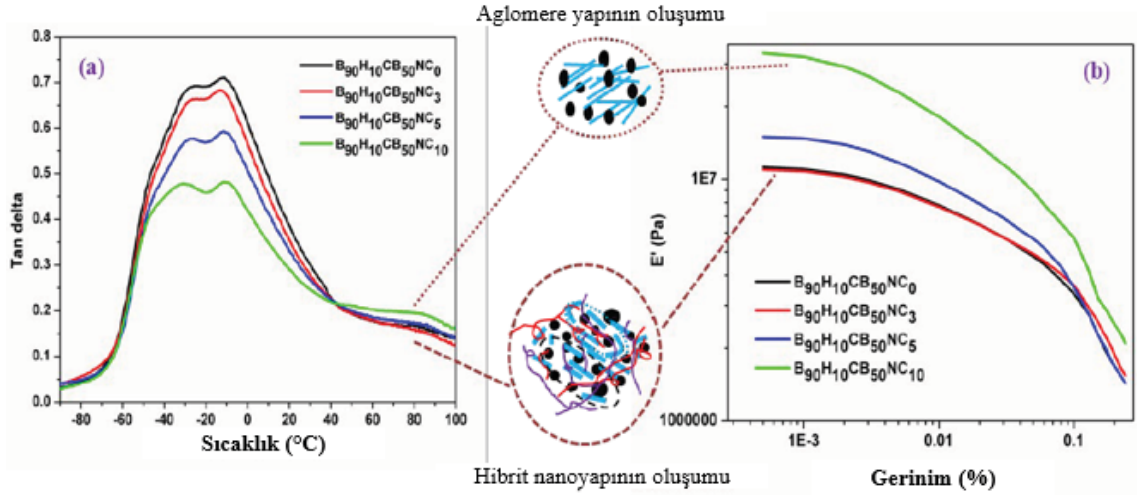




Şekil 2. 34. NBR/BIIR ve BIIR/NBR/EVA harmanları için sıcaklığa bağlı kayıp faktörü [66].

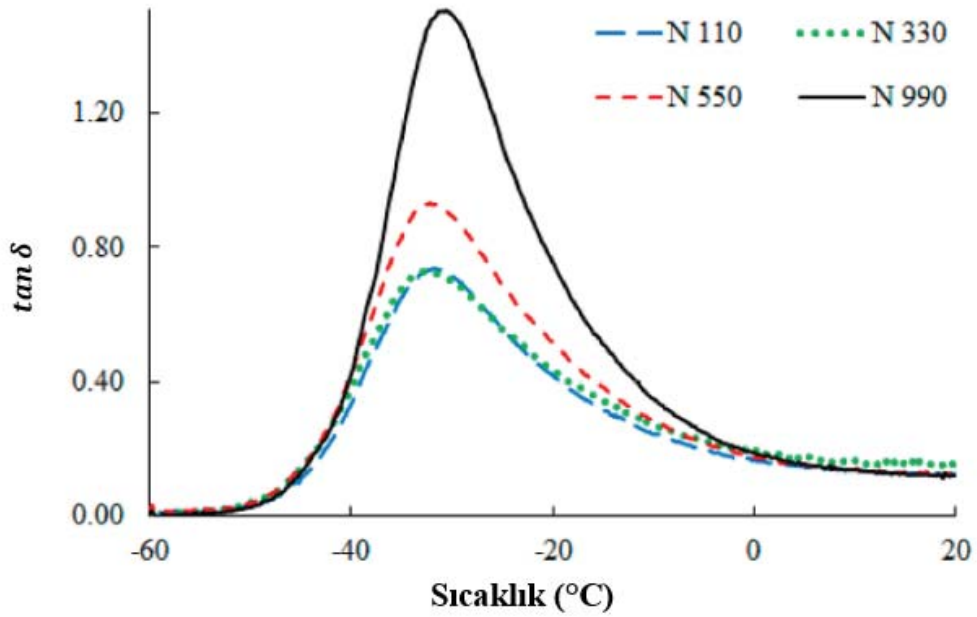
Sönümlenme malzemesi olarak oldukça fazla kullanılan bütül malzemesi için yapılan bir çalışmada, klorobütül polimerine (CIIR) karbon ve reçine eklenerek sönümlenme kapasitesi ve etkili olduğu sıcaklık aralığı arttırılmaya çalışılmıştır. Güçlendirici olarak eklenen karbon malzemesinin polimer ile uyumunu arttırma amacıyla çeşitli oranlarda terpen reçine (TR) eklenmiş ve sönümlenme kapasitesi ile çalışılabilecek maksimum sıcaklığı aralığı araştırılmıştır. Yapılan çalışma sonunda, belirli oranda reçine ile birlikte sönümlenme kapasitesinin oldukça arttığı ve buna bağlı olarak, ses azaltma performansının da oldukça arttığı gözlenmiştir [67].

Hibrit nano dolguların bromobütül kauçuk (BIIR)/poliepioklorohidrin kauçuk (CO) karışımlarına dayalı nanokompozitlerdeki yapı özellikleri incelenmiştir. Nanokompozitlerin viskoelastik davranışı dinamik mekanik analiz yöntemi kullanılarak analiz edilmiştir. Kauçuk karışımı nanokompozitlerin  $\tan \delta$  ve payne etkisi ölçülmüştür. Nanokil ilavesi  $\tan \delta$  'yı düşürür ve  $T_g$  değerini değiştirmeden  $\tan \delta$  eğrisini genişletmiştir (Şekil 2.35.) [68].



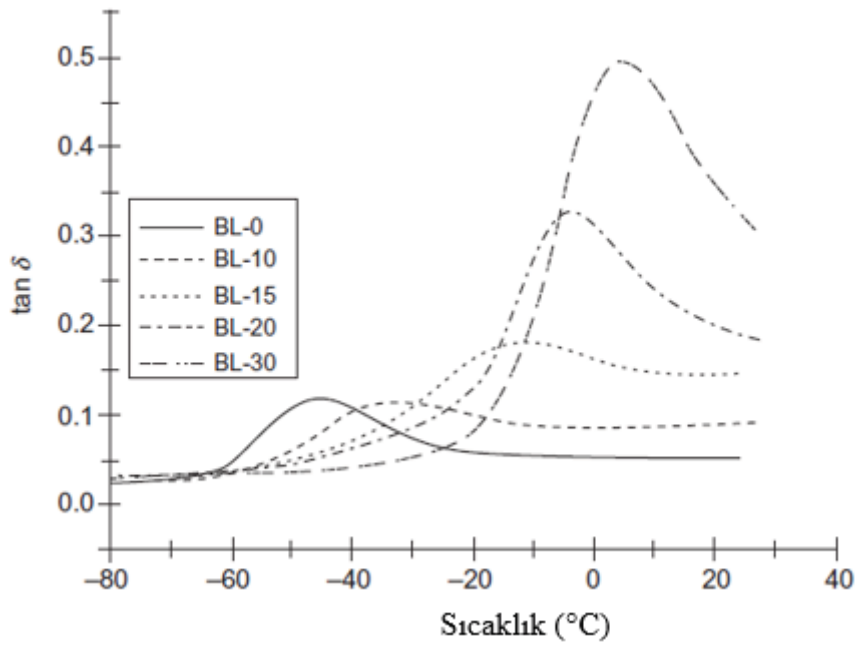
Şekil 2. 35. Nanokompozitlerin viskoelastik özellikleri (a)  $\tan \delta$ , (b) Payne etkisi [68].

Stiren bütadien kauçuk karışımları için dört tür karbon siyahı içeren karışım incelenmiştir. Sönümleme yeteneği ve mekanik özellikler dinamik mekanik analiz (DMA) ile birlikte araştırılmıştır. En büyük yüzey alanına ve en küçük parçacık çapına sahip olan karbon siyahı türleri N110 ve N330'un iyi bir sertleştirme etkisi sağladığı bulunmuştur. Öte yandan N990 tipi karbon siyahı daha düşük güçlendirici etki ve daha yüksek vibrasyon sönümleme özelliği göstermiştir (Şekil 2.36.) [69].



Şekil 2. 36. Farklı karbon türleri için sıcaklığa bağlı  $\tan \delta$  grafiği [69].

PEO (polietilenoksit) ve novolak (termoplastik fenolik reçine) karışımları titreşim sönümlenme uygulaması için potansiyel malzemeler olarak önerilmiştir. PEO/novolac harmanını ve saf PEO örnekleri viskoelastik özelliklerin incelenmesi için dinamik mekanik analiz yöntemi ile araştırılmıştır. Farklı bileşime sahip PEO/novolac karışımlarının sıcaklığa karşı  $\tan \delta$  grafikleri Şekil 2.37.'de gösterilmiştir. Tüm harmanlar açıkça tek bir  $\tan \delta$  piki ( $T_g$ 'nin göstergesi) göstermektedir ve artan novolak içeriği ile  $T_g$ 'de artış gözlenmektedir. Bu davranış uyumlu harmanların tipik bir karakteristiğidir. Karışımların karışabilirliği novolak'ın  $-OH$  grupları ile PEO'nun eter zincirinin oksijen atomları arasında bulunan H bağlanması yoluyla moleküller arası ilişkinin varlığına atfedilir [70].



Şekil 2. 37. Çeşitli PEO/Novolak karışım harmanlarının sıcaklığa bağlı kayıp faktörü [70].

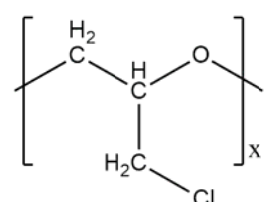
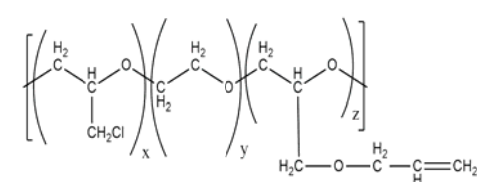
Türkiye'de daha önce yapılmış olan bir çalışmada ise takım tezgahlarının gövde imalatında kullanılan polimer betonun sönümlenme kapasitesi incelenmiştir. Sönümlenme özelliğinin karışım içeriğiyle olan ilişkisini araştırmak amacıyla çeşitli oranlarda poliester reçine ve dolgu malzemesi kuvars olan reçeteler belirlenmiştir. Takım tezgahlarında kullanılan bir diğer malzeme olan dökme demir ile geliştirilen polimer beton sönüm değerleri hesaplanmış ve geliştirilmiş olan polimer malzemenin kritik sönümlenme değerinin yaklaşık 4-7 kat daha fazla olduğu gözlenmiştir [71].

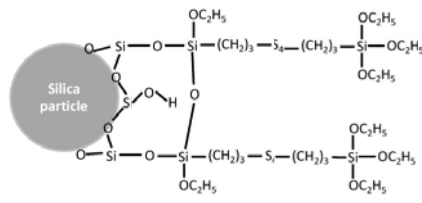
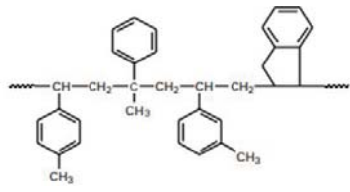
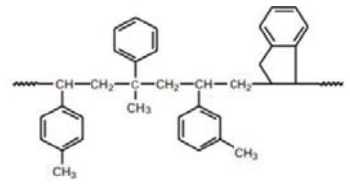
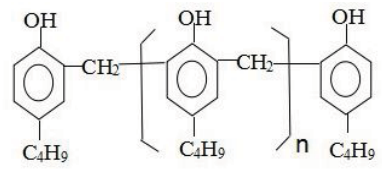
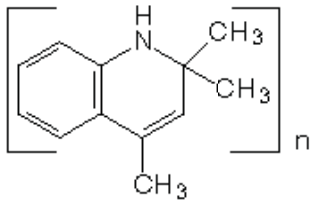
### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

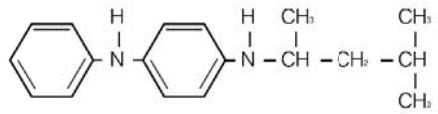
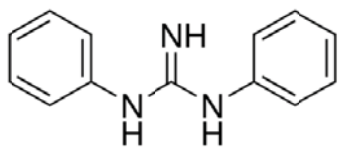
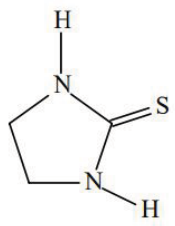
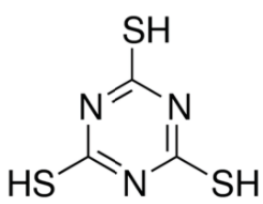
#### 3.1. Kimyasal Malzemeler

Çalışma kapsamında T3108 kodlu Poli(epiklorohidrin-*ko*-etilen oksit-*ko*-allil glisidil eter) terpolimer P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) (bundan sonra GECO olarak anılacaktır), DP5245 kodlu poli(epiklorohidrin) PECH homopolimeri (bundan sonra CO olarak anılacaktır) Zeon Chemicals (USA) firmasından temin edilmiştir. Çalışma kapsamında kullanılan hammaddelerin adı, kullanım amacı ve kimyasal yapılarını Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3. 1. Çalışma kapsamında kullanılan hammaddelerin kimyasal adı, kullanım amacı, kısa adı ve moleküler yapısı.

Kimyasal Adı	Kullanım Amacı	Ticari Adı	Moleküler Yapısı
Poli(epiklorohidrin)	Elastomer	Hydrin DP5245 (CO)	
Poli(epiklorohidrin- <i>ko</i> -etilen oksit- <i>ko</i> -allil glisidil eter)	Elastomer	Hydrin T3108 (GECO)	 <b>x:52,8%, y:40,2%, z:7,0%</b>

Bis-3- trietoksisilil propil tetrasülfür silan ile modifiye edilmiş silika (TESPT-Silika)	Güçlendirici Dolgu Malzemesi	Coupsil 6109	
Naftenik Yağ (NBO)	Plastikleştirici	Nytex 4700	-
C9/C10 Aromatik Hidrokarbon Reçine (ARResC9/10)	Reçine	Novares TL100	
C8/C9 Hidrokarbon Reçine (ARResC8/9)	Reçine	Kristalex F85	
Fenolik Reçine (PhenRes)	Reçine	SMD 31144	
Sıvı Bütadien Kauçuk (LBR)	Sıvı Reçine	LBR-305	$\left[ \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right]_n$
2, 2, 4-trimetil-1, 2- dihidrokinolin (TDQ)	Yaşlanma Önleyici	Pilnox TDQ	

N-(1,3-Dimetilbütül)-N'fenil-p-fenilendiamin (6PPD)	Yaşlanma Önleyici	Kumho 13	
Magnezyum Oksit (MgO)	Yaşlanma Önleyici	Elkim MgO	MgO
Stearik Asit (StrAcid)	Piştirme Aktifleştirici	Radiacid 444	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$
Difenil Guanidin (DPG)	Piştirme Yardımcı Kimyasal	Premix DPG	
Etilen Tiyoüre (ETU)	Piştirici Kimyasal	Elkim ETU	
2,4,6-Trimerkapto-s-triazin (Tritiyosiyanyük asit) (TTCA)	Piştirici Kimyasal	Zisnet F-PT	

### 3.2. Kauçuk Hamurlarının Hazırlanması ve Karakterizasyonunda Kullanılan Teknikler

#### 3.2.1. CO ve GECO Kauçuk Hamurlarının Hazırlanması

Epiklorohidrin Homopolimeri (ECH yada CO) ve ter polimeri poli(epiklorohidrin-*ko*-etilen oksit-*ko*-allil glisidil eter) (GECO) içeren kauçuk karışımları Çizelge 3.2., Çizelge 3.3., Çizelge 3.4. Çizelge 3.5., Çizelge 3.6. ve Çizelge 3.7.'de verilen phr oranlarında (per hundreded rubber- yüz birim kauçuk) hazırlanmıştır.

Çizelge 3.2. Pişirici kimyasal türünün CO elastomerlerinin özelliklerine etkisinin incelenmesi amacı ile hazırlanan karışımlar.

Reçete Kimyasalları	Karışım Kodları	
	CO-10	CO-5
CO	100	100
TESPT-Silika	20	20
NBO	5	5
ARResC9/10	20	20
TDQ	1	1
6PPD	1	1
MgO	3	3
StrAcd	1	1
DPG	0,5	0,5
ETU	<b>0,8</b>	-
TTCA	-	<b>0,8</b>
<b>Spesifik Gravite (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1,26	1,26

Çizelge 3. 3. Pişirici kimyasal türünün GECO elastomerlerinin özelliklerine etkisinin incelenmesi amacı ile hazırlanan karışımlar.

Reçete Kimyasalları	Karışım Kodları	
	GECO-5	GECO-6
GECO	100	100
TESPT-Silika	20	20
NBO	5	5
ARResC9/10	20	20
TDQ	1	1
6PPD	1	1
MgO	3	3
StrAcid	1	1
DPG	0,5	0,5
ETU	<b>0,8</b>	-
TTCA	-	<b>0,8</b>
<b>Spesifik Gravite (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1,26	1,26

Çizelge 3. 4. CO kauçuk hamurlarına reçine etkisinin incelenmesi amacı ile hazırlanan karışımlar.

Reçete Kimyasalları	Karışım Kodları				
	CO-Ref	CO-5	CO-6	CO-7	CO-8
CO	100	100	100	100	100
TESPT-Silika	20	20	20	20	20
NBO	5	5	5	5	5
ARResC9/10	-	<b>20</b>	-	-	-
PhenRes	-	-	<b>20</b>	-	-
ARResC8/9	-	-	-	<b>20</b>	-
LBR	-	-	-	-	<b>20</b>
TDQ	1	1	1	1	1
6PPD	1	1	1	1	1
MgO	3	3	3	3	3
StrAcid	1	1	1	1	1
DPG	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
TTCA	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
<b>Spesifik Gravite (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1,4	1,35	1,35	1,34	1,31



Çizelge 3. 5. GECO kauçuk hamurlarına reçine etkisinin incelenmesi amacı ile hazırlanan karışımlar.

Reçete Kimyasalları	Karışım Kodları				
	GECO-Ref	GECO-6	GECO-7	GECO-8	GECO-9
GECO	100	100	100	100	100
TESPT-Silika	20	20	20	20	20
NBO	5	5	5	5	5
ARResC9/10	-	<b>20</b>	-	-	-
PhenRes	-	-	<b>20</b>	-	-
ARResC8/9	-	-	-	<b>20</b>	-
LBR	-	-	-	-	<b>20</b>
TDQ	1	1	1	1	1
6PPD	1	1	1	1	1
MgO	3	3	3	3	3
StrAcid	1	1	1	1	1
DPG	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
TTCA	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
<b>Spesifik Gravite (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1,29	1,26	1,26	1,26	1,22

Çizelge 3. 6. GECO ve CO kauçuk hamurları için dolgu miktarı etkisinin incelenmesi amacı ile hazırlanan karışımlar.

Reçete Kimyasalları	Karışım Kodları			
	GECO-Ref	GECO-10	CO-Ref	CO-9
GECO	100	100	-	-
CO	-	-	100	100
TESPT-Silika	20	<b>40</b>	20	<b>40</b>
NBO	5	5	5	5
TDQ	1	1	1	1
6PPD	1	1	1	1
MgO	3	3	3	3
StrAcid	1	1	1	1
DPG	0,5	0,5	0,5	0,5
TTCA	0,8	0,8	0,8	0,8
<b>Spesifik Gravite (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1,29	1,35	1,4	1,45

Çizelge 3. 7. GECO ve CO kauçuk hamurlarının harmanlarının etkisinin incelenmesi amacı ile hazırlanan karışımlar.

Reçete Kimyasalları	Karışım Kodları		
	GECO-Ref	CO-Ref	HARMAN
GECO	100	-	<b>50</b>
CO	-	100	<b>50</b>
TESPT-Silika	20	20	20
NBO	5	5	5
TDQ	1	1	1
6PPD	1	1	1
MgO	3	3	3
StrAcid	1	1	1
DPG	0,5	0,5	0,5
TTCA	0,8	0,8	0,8
<b>Spesifik Gravite (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1,29	1,4	1,35

Tüm karışımlar Şekil 3.1.'de verilen HAAKE Rheomix OS Lab Mikserde karıştırılmıştır. Karıştırma esnasında Şekil 3.2.'de belirtilen Banbury türü karıştırıcı kullanılmıştır. Karıştırma esnasında karıştırıcı doluluk oranı %80 olacak şekilde hesaplanmıştır. Karışım prosedürü Şekil 3.3.'de belirtildiği gibi kullanılmıştır.

Karıştırıcının rotor hızı sabit 40 rpm (revolution per minute, dakikadaki devir) olarak ve rotor sıcaklığı sabit 40°C olarak ayarlanmıştır. Toplam karışım süresi 20 dakika olacak şekilde 15 adımda karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Karıştırma işleminde kullanılan adımlar aşağıda detaylı olarak açıklanmıştır.

- 1. Adım: Baskı kolu yukarıdayken 30 saniye içerisinde polimer(ler) belirlenen ağırlıklarda karıştırıcıya eklenmiştir.
- 2. Adım: Baskı kolu aşağıya indirilip 120 saniye boyunca polimerlere mastikasyon işlemi yapılmıştır.
- 3. Adım: Baskı kolu yukarıya kaldırılıp 60 saniye içerisinde kullanılacak dolgunun yarısı, yağ, reçine, ozon ve yaşlanma dayanımı sağlayan kimyasallar karıştırıcıya eklenmiştir.
- 4. Adım: Baskı kolu aşağıya indirilip 180 saniye karıştırma işlemi yapılmıştır.

- 5. Adım: Baskı kolu yukarıya kaldırılıp 60 saniye içerisinde kullanılacak dolgunun kalan yarısı karıştırıcıya eklenmiştir.
- 6. Adım: Baskı kolu aşağıya indirilip 180 saniye karıştırma işlemi yapılmıştır.
- 7. Adım: Karıştırma verimini arttırmak amacıyla baskı kolu yukarıya kaldırılıp 15 saniye beklenmiştir.
- 8. Adım: Baskı kolu aşağıya indirilerek 60 saniye karıştırma işlemine devam edilmiştir.
- 9. Adım: Baskı kolu yukarıya kaldırılıp 15 saniye beklenmiştir.
- 10. Adım: Baskı kolu aşağıya indirilerek 180 saniye karıştırma yapılmıştır.
- 11. Adım: Baskı kolu yukarıya kaldırılmıştır ve pişme sisteminde kullanılacak olan MgO, StrAcid, DPG, ETU ve TTCA gibi kimyasallar 30 saniye içerisinde karıştırıcıya yüklenmiştir.
- 12. Adım: Baskı kolu aşağıya indirilerek 120 saniye karıştırma yapılmıştır.
- 13. Adım: Baskı kolu yukarıya kaldırılarak 15 saniye beklenmiştir.
- 14. Adım: Baskı kolu aşağıya indirilerek 135 saniye karıştırma yapılmıştır.
- 15. Adım: Karıştırma işlemi tamamlanmıştır. Baskı kolu kaldırılarak karışım karıştırıcıdan alınmıştır.



Şekil 3. 1. HAAKE Rheomix OS Lab Mikser.



Şekil 3. 2. Karıştırma esnasında kullanılan Banbury tipi rotolar.

Basamak	1.Adım	2.Adım	3.Adım	4.Adım	5.Adım	6.Adım	7.Adım	8.Adım	9.Adım	10.Adım	11.Adım	12.Adım	13.Adım	14.Adım	15.Adım
Rotor Hızı (rpm)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Rotor Sıcaklığı (°C)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Süre (saniye)	30	120	60	180	60	180	15	60	15	180	30	120	15	135	Bitiş

Baskı rulosu Yukarıda

Reçeteye göre polimer eklenir.

Reçeteye göre; 1/2 TESPT-Silika, NBO, ARResC9/10, PhenRes, ARResC8/9, LBR, TDQ ve 6PPD eklenir.

Reçeteye göre 1/2 TESPT-Silika eklenir.

Reçeteye göre; MgO, StrAcid, DPG, ETU ve TTCA eklenir.

Baskı Rulosu Aşağıda

Şekil 3. 3. Karıştırma prosedürü.

### 3.2.2. Karışımlarının Pişme Özelliklerinin İncelemesi

Tüm epiklorohidrin karışımlarının pişme ve reolojik özellikleri Şekil 3.4.'de gösterilen Alpha Technologies MDR 2000-B Hareketli Kalıp Reometresi kullanılarak ASTM D5289 standardına göre gerçekleştirildi. MDR 2000-B Hareketli Kalıp Reometresi sabit 0,5° gerinme açısı ve 1,667 Hz frekans ile izotermal olarak karışımların reolojik özelliklerini inceleyebilmektedir. Karışımların pişme özellikleri 200°C'de 15 dakika boyunca incelenmiştir.

Pişme hız indeksi ( $CRI \text{ dk}^{-1}$ ) vulkanizasyon hızının bir ölçütü olup  $ts_2$  ve  $ts_{90}$  değerlerinin farklı kullanılarak Eşitlik 3.1.'deki gibi hesaplanmıştır ( $ts_2$ : Pişmeye başlama sıcaklığı,  $ts_{90}$ : Maksimum tork değerinin %90'ına ulaştığı zaman).

$$CRI = \frac{100}{(ts_{90} - ts_2)} \quad (\text{Eşitlik 3.1})$$



Şekil 3. 4. MDR 2000-B Hareketli Kalıp Reometresi.

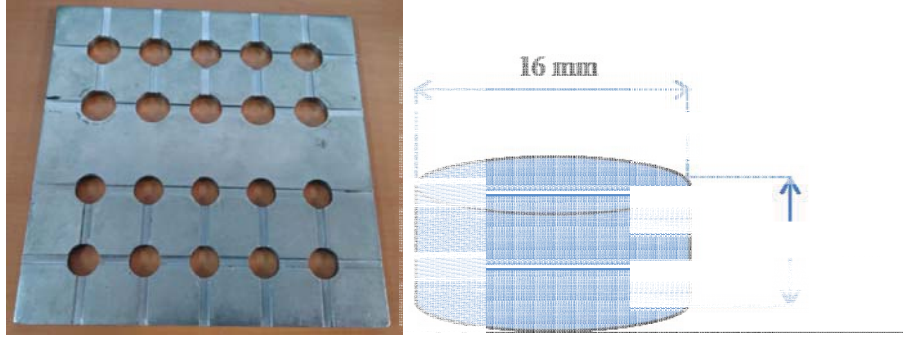
### 3.2.3. Kauçuk Hamurlarında Karışımların Test Plakalarının Hazırlanması

Tüm epiklorohidrin karışımlarının test plakaları Şekil 3.5.'de belirtilen Brabender Polystat 200T hidrolik pres ile hazırlanmıştır.



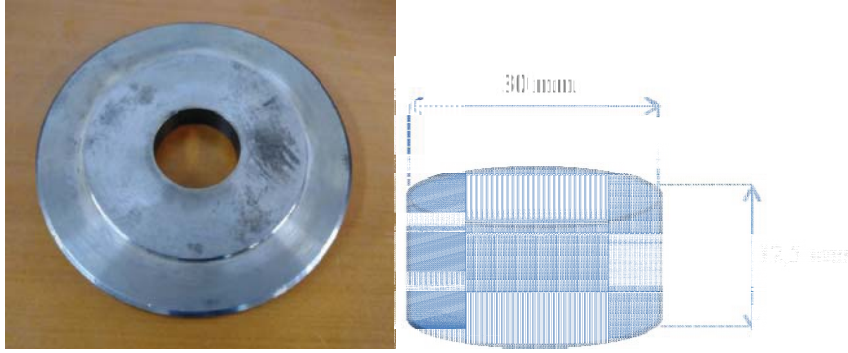
Şekil 3. 5. Brabender Polystat200T hidrolik pres.

Mekanik basma deneyinde kullanılmak üzere Şekil 3.6.'da gösterildiği gibi silindirik plakalar  $200^{\circ}\text{C}$ 'de 9 dakika pişirilmiştir.



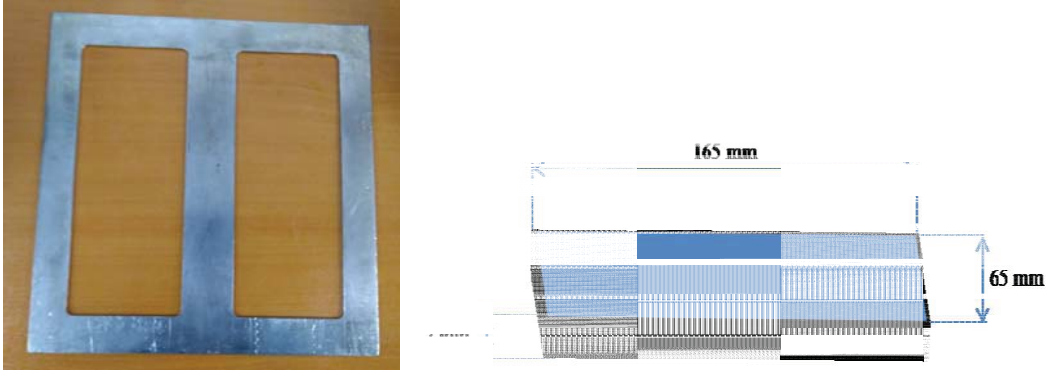
Şekil 3. 6. Mekanik basma deneyi plaka boyutları.

Geri sekme (Rebound) deneyinde kullanılmak üzere Şekil 3.7.'de gösterildiği gibi silindirik plakalar 200°C'de 10 dakika pişirilmiştir.



Şekil 3. 7. Geri sekme (Rebound) test plakaları.

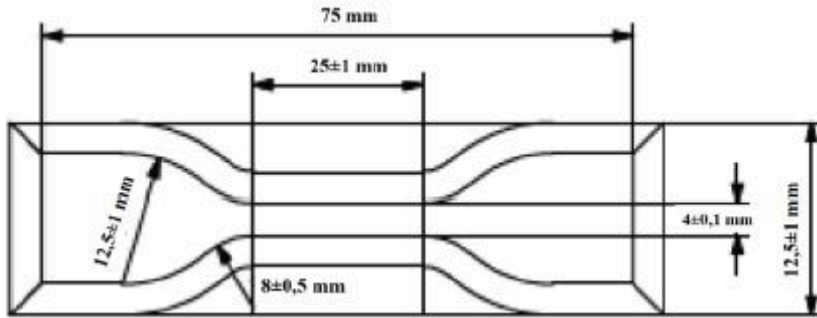
Çekme deneyi ve dinamik mekanik özelliklerin incelenmesi için Şekil 3.8.'de gösterildiği gibi 2 mm kalınlığındaki plakalar 200°C'de 7 dakika pişirilmiştir. Test kapsamında çekme deneyi numunelerinin çıkarılması için Zwick ZC020 kesme presi kullanılmıştır. ISO37 standardı Tip 2 kesme kaşığının görüntüsü Şekil 3.9.'da ve test numunesinin ölçüleri Şekil 3.10.'da verilmiştir.



Şekil 3. 8. Çekme ve Dinamik Mekanik Özellik testleri için dikdörtgen plaka.



Şekil 3. 9. Zwick ZC020 kesme presini ve ISO 37 Tip 2 numune kesme bıçağı.



Şekil 3. 10. ISO 37 Tip 2 standardına göre köpek kemiği ölçüleri.

### 3.2.4. Mekanik Analizler

Tez kapsamında test numunelerinin gerinim-gerilim eğrileri Şekil 3.11.'de verilmiş olan Zwick Z010 evrensel test cihazı kullanılarak ekstansiyometreli ve 500 mm/saniye çekme hızıyla gerçekleştirildi.



Şekil 3. 11. Zwick Z010 Evrensel Test Cihazı.

Elastomerlerin enerji sönümlenme kapasiteleri Şekil 3.12’de gösterilmiş olan test plakaları ve Zwick Z010 evrensel test cihazı kullanılarak 50 mm/dakika sıkıştırma hızıyla test örnekleri %10, %30 ve %50 oranlarında 10 tekrarlı sıkıştırma uygulanarak incelenmiştir.



Şekil 3. 12. Zwick Z010 Evrensel Test Cihazı ve basma test aparatı.

### 3.2.5. Sertlik Ölçümleri

Tez kapsamında hazırlanan tüm elastomerlerin sertlikleri ASTM D 2240 standardına göre Shore A sertlikleri ölçülmüştür. Sertlik ölçümlerinde kullanılmış olan Devontrans marka sertlik ölçüm cihazı Şekil 3.13.’de verilmiştir.

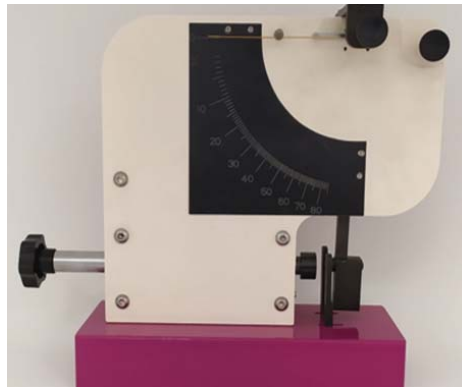




Şekil 3. 13. Shore A sertlik ölçüm cihazı.

### 3.2.6. Geri Sekme (Rebound) Testi

Pişmiş karışımların oda sıcaklığında geri sekme (Rebound) davranışlarını incelemek için Şekil 3.14.'deki Hacettepe Üniversitesi Polimer Bilimi ve Teknolojisi Ana Bilim Dalında yürütülen Yüksek Lisans çalışması ile üretilmiş olan geri sekme esnekliği cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3. 14. Geri Sekme Esnekliği test cihazı.

### 3.2.7. Kauçuk Proses Analizörü (RPA) Testi

Tez kapsamında karışımların dağılım özelliklerini ve viskoelastik davranışlarını incelemek için Montech marka D-RPA 3000 modeli kauçuk proses analizör cihazı kullanılmıştır. İlgili cihazın resmi Şekil 3.15.'de görülmektedir.

Pişmemiş numuneler ilk olarak 60°C sıcaklıkta ve 1 Hz frekansta gerinim taraması işlemine tabi tutulmuştur. Gerinim taraması %1 ile %240 arasında karışım dağılım özelliklerini anlamak için Payne Etkisi testine tabi tutulmuştur.

İkinci aşamada 100°C sıcaklıkta, %0,2 gerinimde, 0,1 Hz ile 100 Hz aralığında frekans taramasına tabi tutulmuştur.

Üçüncü aşamada 200°C sıcaklıkta, %7 gerinimde, 1,67 Hz frekansta 15 dakika pişirilmiştir.

Dördüncü aşamada 100°C sıcaklıkta, %0,2 gerinimde, 0,1 Hz ile 100 Hz aralığında frekans taramasına tabi tutulmuştur.

Son aşamada 30°C'de 10 döngülü olarak sırasıyla %10, %30 ve %50 gerinimde, 1,34 Hz, 4,03 Hz ve 6,72 Hz frekansta teste tabi tutulmuştur.



Şekil 3. 15. Montech marka D-RPA 300 Kauçuk Proses Analizörü test cihazı.

### 3.2.8. CO ve GECO Elastomerlerinin Dinamik Mekanik Özellik Analizleri

Tez kapsamında hazırlanan karışımların dinamik mekanik özelliklerini incelemek için Şekil 3.16.'da gösterildiği üzere Netzsch marka GABO Explexor 500 modeli Dinamik Mekanik Analiz (DMA) cihazı kullanılmıştır.

PiŖmiŖ numuneler 10 Hz sabit frekansta ve %1 sabit gerinimde -70°C ile 70°C arasında sıcaklık taraması yapılarak viskoelastik özellikler incelenmiŖtir.



Ŗekil 3. 16. Netzsch marka DMA GABO Explexor 500 modeli test cihazı.

## 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Sunulan tez çalışması dört temel konuya açıklık getirmeye çalışmıştır. Bu konular şu başlıklar altında özetlenebilir; i) pişirici kimyasal türünün CO ve GECO elastomerlerinin özelliklerine etkisinin incelenmesi; ii) reçine tipinin CO ve GECO elastomerlerinin özelliklerine etkisinin incelenmesi; iii) dolgu miktarının CO ve GECO elastomerlerinin özelliklerine etkisinin incelenmesi, iv) CO ve GECO'dan hazırlanan harman elastomerlerin performans özelliklerinin incelenmesidir.

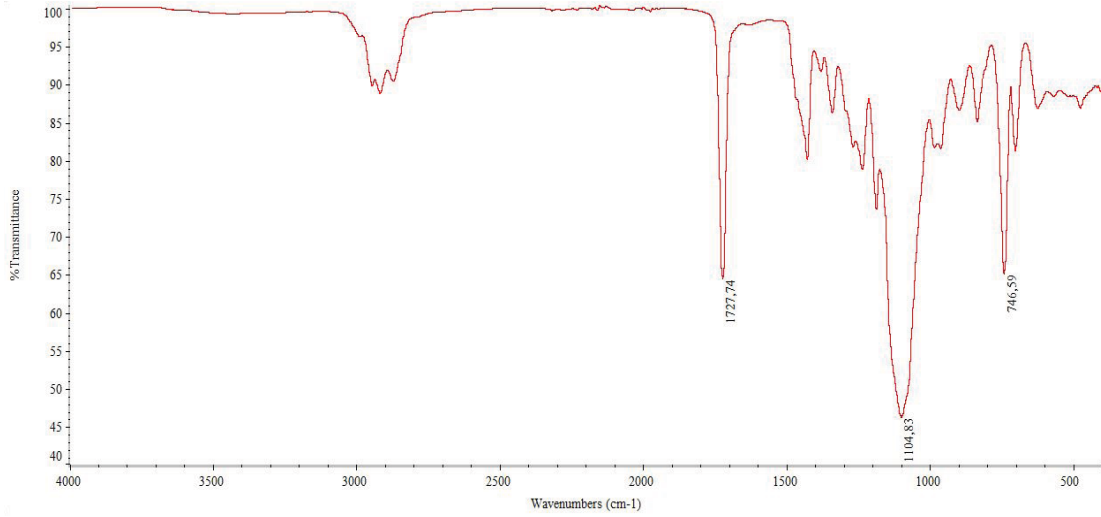
Bu çalışmalara geçmeden önce tezde kullanılan iki temel epiklorohidrin (ECH) polimerinin FTIR yöntemiyle kimyasal karakterizasyonu yapılmıştır.

### 4.1. Poli(epiklorohidrin) (CO) ve Poli(epiklorohidrin-*ko*-etilen oksit-*ko*-allil glisidil eter) (GECO) Polimerlerinin FTIR İle Karakterizasyonu

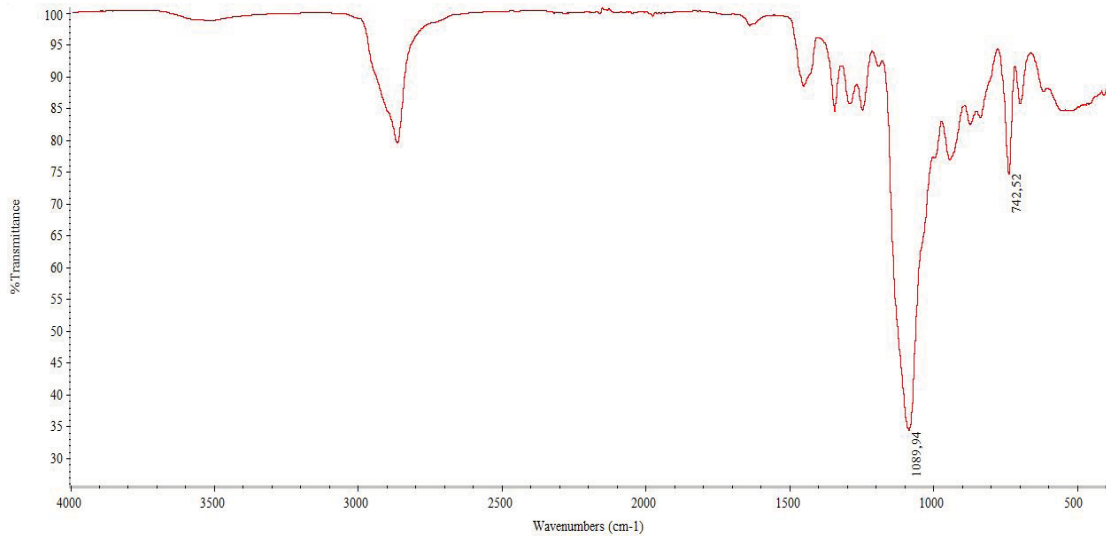
Çalışmada kullanılan polimerlerin kimyasal yapısı ve saflığı için önce FTIR spektrumları alınmıştır. Şekil 4.1.'de epiklorohidrin homopolimerinin (CO) FTIR spektrumu verilmiştir. OMNIC programı kullanılarak yapılan kütüphane araştırmasından spektrum poliepioklorohidrin polimeri ile benzerlik göstermiştir. Bu çalışmada CO polimeri olarak Zeon firmasının DP5245 kod'lu polimeri kullanılmıştır. Üretici firma bu polimerin bugüne kadar üretilen ECH homopolimerinden farklı olduğunu modifiye edilmiş bir ECH yada CO homopolimeri olduğunu beyan etmiş ancak modifikasyon hakkında bu güne kadar açık literatüre bir bilgi vermemiştir. Örneğin FTIR spektrumu incelendiğinde yeni nesil yüksek sönümlenme özelliği gösteren DP5245 poliepioklorohidrin homopolimerinin yapısında konvansiyonel olarak kullanılan poliepioklorohidrin homopolimerinden farklı olarak  $1727\text{ cm}^{-1}$ 'de karbonil grubu (C=O) bağ yapısı görülmüştür. Bu grup yüzeyin doğrudan karboksilik asit, aldehit, keton grupları ile veya akrilik bir monomer ile modifiye edilmiş olabileceğini işaret etmektedir. Zeon firması tarafından bu modifikasyon ticari sır olarak korunduğu için bu yapının aydınlatılması konusunda patent haklarını ihlal etmemek adına daha fazla çalışma yapılmamıştır.  $1104\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen bant etilen oksit yapısında bulunan eter (C-O-C) yapısından geldiği düşünülmüştür.  $746\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen bant yapıdaki C-Cl bağının titreşimidir.

T3108 kod'lu poli(epiklorohidrin-*ko*-etilen oksit-*ko*-allil glisidil eter) terpolimerinin (GECO) FTIR spektrumu Şekil 4.2.'de verilmiştir. OMNIC programı kullanılarak

yapılan kütüphane araştırmasından bu polimerin büyük oranda poliepioklorohidrin etilen oksit (ECO) yapısı ile benzerlik göstermiştir. 1646  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen çok düşük şiddetdeki pik alkenil grubunun (C=C) bağının titreşim bandıdır. Bu nedenle yapıdaki bu alkenil grubunun allil glisid eter yapısındaki vinil yapısından geldiği düşünülmüştür. 1089  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen bant etilen oksit yapısında bulunan eter C-O-C'in titreşim bandıdır. 742  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen bant yapıdaki C-Cl bağının titreşimidir.



Şekil 4. 1. DP5245 kod'lu Epiklorohidrin homopolimerinin (CO) FTIR spektrumu.

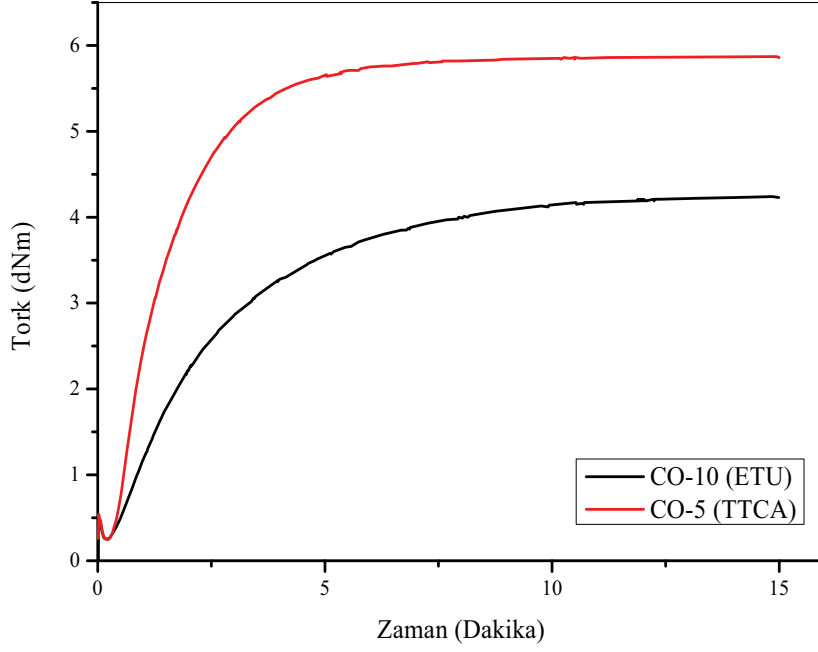


Şekil 4. 2. T3108 kod'lu Poli(epiklorohidrin-ko-etilen oksit-ko-allil glisidil eter) terpolimerinin (GECO) FTIR spektrumu.

## **4.2. Pişirici Sistemin Poli(epiklorohidrin) (CO) Esaslı Elastomerler Üzerinde Etkisi**

### **4.2.1. Pişirici Sistemin CO Esaslı Kauçuk Hamurunun Pişme Karakteristiğine Etkisi**

Pişirici kimyasal tipinin CO kauçuğunun pişme kinetiğine, ağ yapısına, mekanik ve dinamik-mekanik özelliklerine kimyasal türünün etkisini incelemek amaçlı Çizelge 3.2.'de verilen reçetelere göre CO-5 ve CO-10 karışımları hazırlanmıştır. CO-5 ile CO-10 arasındaki temel fark pişirici kimyasaldır. CO-5 de pişirici olarak TTCA, CO-10 da ise ETU kullanılmıştır. Kauçuk sanayiinde kullanılan bazı kimyasallara REACH tüzüğü kapsamında yasaklar getirilmiştir. Etilen tiyoüre (ETU)'da bu kapsamda olan pişirici sistemlerden birisidir. Ancak yine de ETU'nun kullanımı sınırlı olsa da devam etmektedir. Kauçuk sektöründe ETU kimyasalının bilinen kanserojen etkisi nedeniyle kullanıldığı kauçuk reçetelerinde alternatif pişirici sistemlerinin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. ETU bugüne kadar ECH esaslı elastomerlerin hazırlanmasında çokça kullanılan pişirici sistemidir. Bu çalışmada ETU'ya alternatif olarak geliştirilmiş olan Zisnet F-PT marka Tritiyosiyanürik asit (TTCA) veya diğer adıyla 2,4,6-Trimerkapto-s-triazin (TMT) pişirici kimyasal olarak kullanılmıştır. TTCA'nın CO'nun pişme karakteristiğine ve özelliklerine etkisini karşılaştırmak amacıyla CO elastomeri ETU kullanılarak da hazırlanmıştır. ETU kullanılarak hazırlanan CO-10 ve TTCA kullanılarak hazırlanan CO-5 karışımlarından elde edilen hamurların pişme eğrileri Şekil 4.3.'de verilmiştir.



Şekil 4. 3. CO-10 ve CO-5 kauçuk hamurlarının 200°C’deki MDR kür eğrileri.

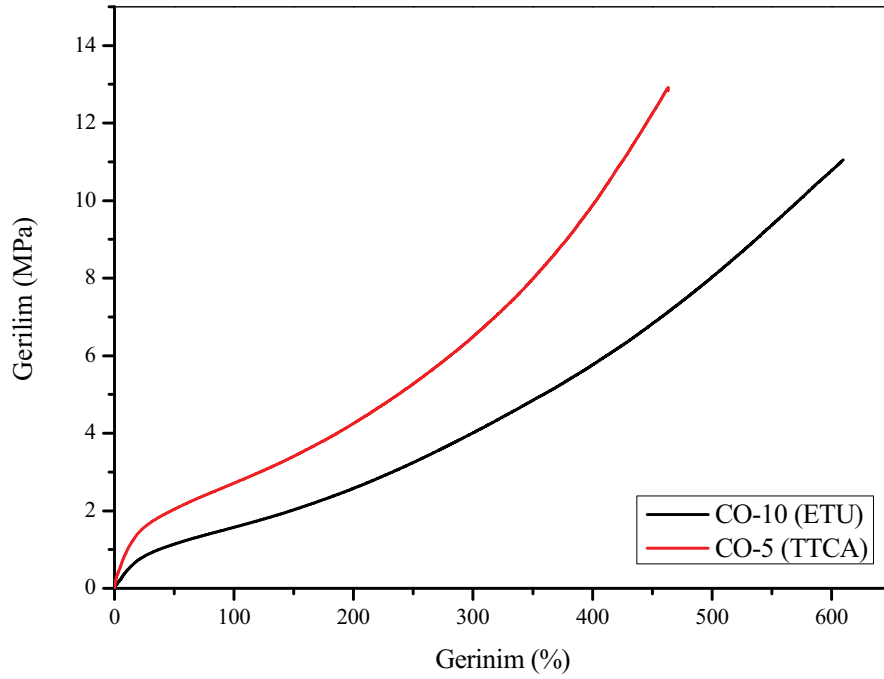
Pişme sırasında tork değerinin zamana bağlı değişim eğrisi üzerinden de görüleceği üzere CO-10’da TTCA kullanımı ile pişme hızı artmış,  $t_{s2}$  ve  $t_{90}$  değeri azalmış maksimum tork değerinde de bir artış görülmüştür. Bu eğrilerin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen kür parametreleri ise Çizelge 4.1.’de verilmiştir. Çizelgeden görüleceği gibi TTCA kullanımı poliepioklorohidrin homo polimerinde  $M_H$  değerini %40 arttırmıştır. Buna ek olarak pişme hız indeksinde %75 artış gözlemlenmiştir. Tork değerindeki bu artış elastomerin çapraz bağ yoğunluğundaki artışın bir sonucu olabilir. Bu artışın sebebini kanıtlamak için ileride daha ayrıntılı çalışmalar yapılacaktır.

Çizelge 4. 1. GECO-5 ve GECO-6 kauçuk hamurlarının reometre eğrilerinden elde edilen kür parametreleri.

Kür Parametresi	CO-10	CO-5
$M_L$ (dNm)	0,25	0,3
$M_H$ (dNm)	4,21	5,9
$t_{s2}$ (dak.)	2,08	0,9
$t_{90}$ (dak.)	6,64	3,5
$\Delta Tork (M_H - M_L)$	3,96	5,6

#### 4.2.2. Pişirici Sistemin CO Elastomerinin Mekanik Özelliklerine Etkisi

Pişirici ETU ve TTCA'nın CO elastomerin mekanik özelliklerine etkisini incelemek için CO-10 ve CO-5 reçetelerine göre hazırlanan (CO-10 karışımında 0,8 phr ETU, CO-5 karışımında 0,8 phr TTCA kullanılmıştır, diğer bileşenler aynıdır) hamurların 200°C'de t90 süresinde 2 mm kalınlıkta pişirilmiş test plakalarından önce evrensel test cihazı ile mekanik özellikleri incelenmiş, kopma dayanımı, kopmadaki uzama, elastik modül değeri belirlenmiştir. Aynı hamurlardan hazırlanan diskler kullanılarak geri sekme testi ve sertlik testleri de yapılmıştır. CO-10 ve CO-5 hamurlarının mekanik çekme testi eğrileri Şekil 4.4.'de verilmiştir.



Şekil 4. 4. CO-10 ve CO-5 elastomerlerinin gerilim-gerinim eğrileri.

Gerilim-gerinim eğrilerinin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen parametreler ve elastomerlerin geri sekme ve sertlik değerleri Çizelge 4.2.'de verilmiştir. TTCA kullanımı ile elastik modülde 2,5 kat artış görülmüştür. Buna karşın kopma uzama değerlerinde %31 düşüş görülmüştür.



Malzemenin elastik modülündeki artışa paralel olarak geri sekme sonuçlarında da %37 artış görülmüştür. TTCA pişiricisi ile hazırlanan CO-10 elastomerinin sertliğinde CO-5'e göre 1,3 katlık artış reometre sonucundaki  $M_H$  değerindeki artış ile paralel olarak ilerlemiştir. TTCA kullanımı ile mekanik özelliklerin ve geri sekme ile sertlik değerindeki artışın çapraz bağ yoğunluğunun artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu nedenle hazırlanan elastomerlerin öncelikle çapraz bağ yoğunlukları tayin edilmiştir.

Çizelge 4. 2. CO-10 ve CO-5 elastomerlerinin mekanik özellikleri.

Test Sonuçları	CO-10	CO-5
Kopma Dayanımı (MPa)	10,8 ± 0,4	10,9 ± 1,9
Kopmadaki Uzama (%)	607 ± 12	419 ± 40
Elastik Modül (MPa)	4,9 ± 0,3	12,3 ± 1,7
%50 Gerilmedeki Modül (MPa)	1,1 ± 0,1	2,0 ± 0,2
%100 Gerilmedeki Modül (MPa)	1,5 ± 0,1	2,7 ± 0,2
Geri Sekme	4,9 ± 0,3	6,8 ± 0,5
Sertlik (Shore A)	40,0 ± 1,0	52,0 ± 1,0

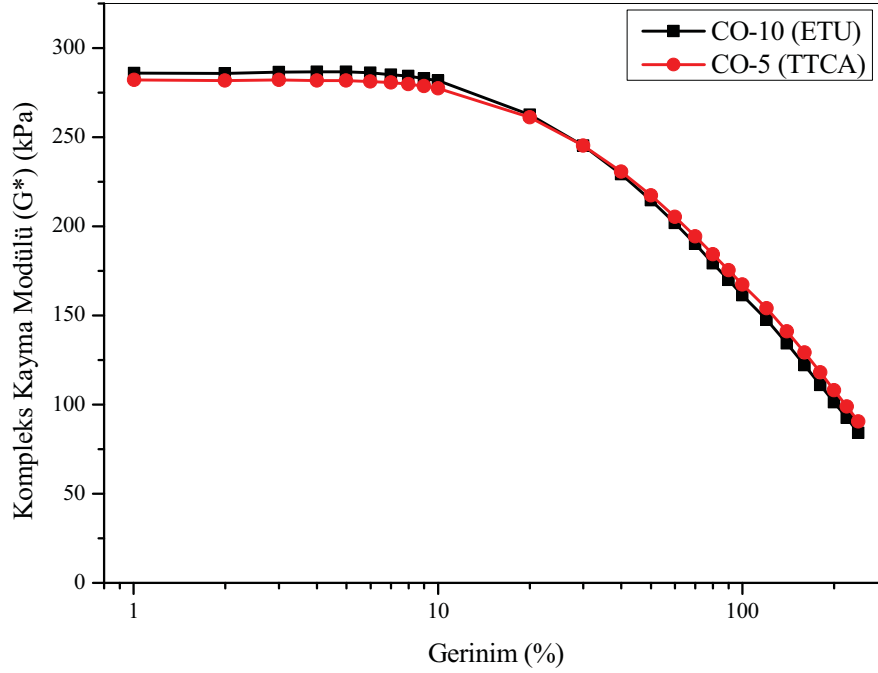
#### 4.2.3. Pişirici Sistemin CO Elastomerinin Çapraz Bağ Yoğunluğu Üzerindeki Etkisi

Hazırlanan elastomerlerin çapraz bağ yoğunluğunun incelenmesi amacıyla önce Kauçuk Proses Analizörü (RPA) cihazında pişmemiş hamurun gerilim taraması yapılmış lineer viskoelastik bölgenin belirlenmesine ve karışımdaki dolgu-dolgu ve dolgu-kauçuk etkileşimlerin incelenmesine çalışılmıştır.

Dolgu eklenmiş kauçukta gerinime bağlı yumuşaması bilindiği üzere Payne etkisidir bu etki yüksek ve düşük gerinimlerdeki kayma modülünün farklı  $\Delta G^*$  ile ölçülür [46]. Payne etkisi ile ilgili detaylı açıklamalar bölüm 2.3.2.'de detaylı olarak verilmiştir. Düşük gerinimlerde kauçuktaki dolgu-dolgu etkileşimleri ve yüksek gerinimlerde dolgu-kauçuk etkileşimleri Şekil 2.26.'da gösterilmiştir. Gerinim taraması 60°C'de 1 Hz'de yapılmıştır. %1 gerinimdeki kompleks kayma modülü üzerinden dolgu-dolgu

etkileşimleri ve %240 gerinimdeki kompleks kayma modülü üzerinde dolgu-kauçuk etkileşimleri incelenmeye çalışılmıştır. %1 gerinimdeki kompleks kayma modülü ile %240 gerinimdeki kompleks kayma modülü farkı yani  $\Delta G^*$  değeri ile payne etkisi incelenmiştir.  $\Delta G^*$  değerinin düşük olması karışımdaki dolgunun homojen dağılımı ve işlenebilirliğin kolaylığı hakkında bilgi vermiştir.

Gerinim taraması sonucu elde edilen eğriler Şekil 4.5.'de verilmiştir.



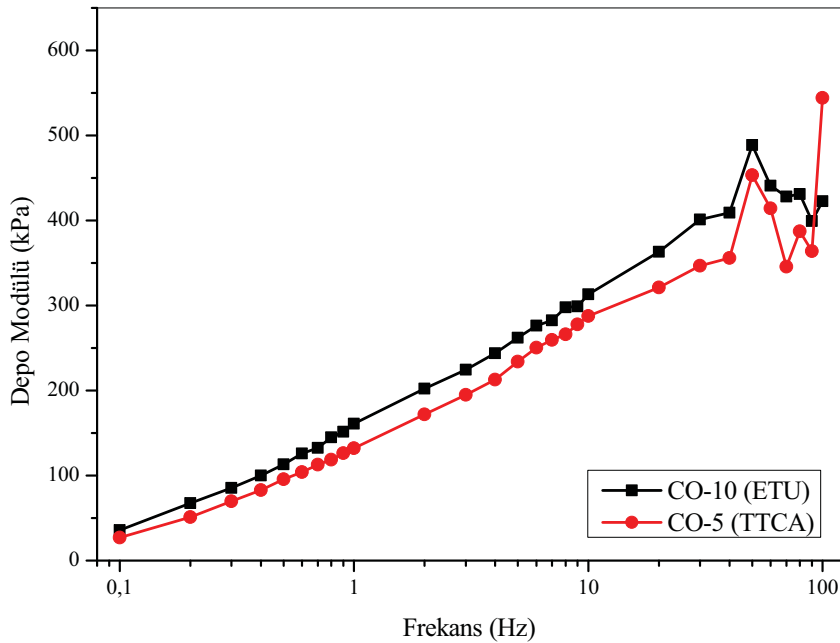
Şekil 4. 5. CO-10 ve CO-5 pişmemiş kauçuk hamurlarının 60°C'de kompleks kayma modülünün gerinim ile değişimi.

Gerinim taraması sonucunda elde edilen eğrilerin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen parametreler Çizelge 4.3.'de özetlenmiştir. CO-5 kauçuk hamurunda  $\Delta G^*$  değeri CO-10 kauçuk hamuruna göre 201,7 kPa'dan 191,6 kPa değerine düşmüştür. TTCA kullanılan CO-5 kauçuk hamurunda  $\Delta G^*$  değerinde %5'lik bir azalma gözlenmiştir. Eğriler arasında büyük bir farklılık gözlemlenmediğinden CO elastomerinin hazırlanmasında ETU veya TTCA kullanılmasının dolgu dağılımı veya işlenebilirlik yani  $\Delta G^*$  değeri üzerinde büyük bir etkisinin olmadığı düşünülmüştür.

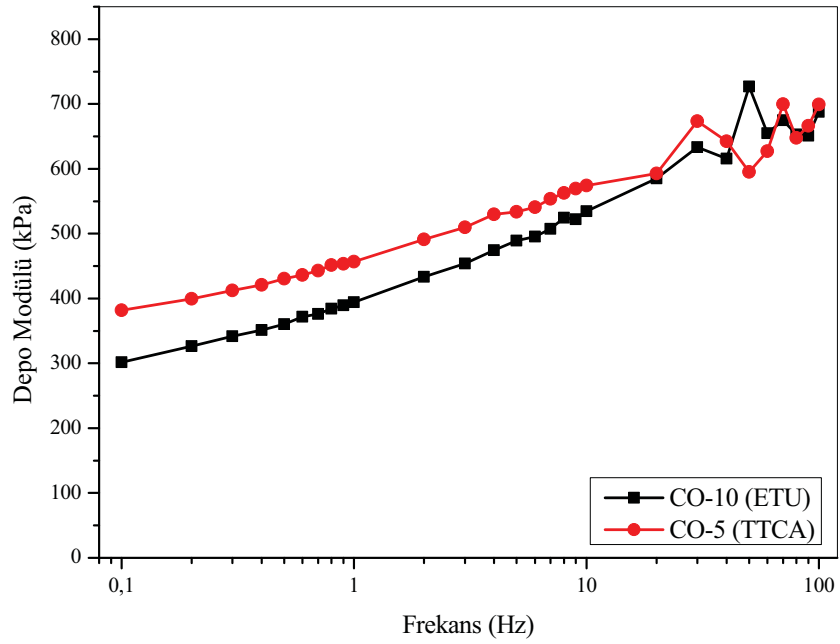
Çizelge 4. 3. CO-10 ve CO-5 kauçuk hamurları için Payne etkisi sonuçları.

RPA Sonuçları	CO-10	CO-5
60°C - %1 Gerinim $G^*$ pişmemiş (kPa)	285,9	282,1
60°C - %240 Gerinim $G^*$ pişmemiş (kPa)	84,2	90,5
$\Delta G^*$ (kPa)	201,7	191,6

Çapraz bağ yoğunluğunun bulunması amacıyla cihazın inebileceği en düşük gerinim değeri olan % 0,2’de frekans taraması yapılmıştır. CO-10 ve CO-5 kauçuk hamurlarının pişmemiş halinin ve pişmiş halinin 100°C’de % 0,2 gerinim de frekans taraması sonucunda elde edilen RPA eğrileri Şekil 4.6. ve Şekil 4.7.’da verilmiştir.



Şekil 4. 6. CO-10 ve CO-5 pişmemiş kauçuk hamurlarının 100°C’de depo modülünün frekans ile değişimi.



Şekil 4. 7. CO-10 ve CO-5 reçetesine göre hazırlanan elastomerlerin 100°C’de depo modülünün frekans ile değişimi.

Şekil 4.6. ve 4.7.’da verilen frekans taraması eğrilerinden elde edilen bilgiler Lee-Pawłowski-Coran yaklaşımına göre bölüm 2.3.3.’de verilmiş olan eşitlikler kullanılarak değerlendirilmiş ve elastomerlerin fiziksel ve kimyasal çapraz bağ yoğunlukları hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4.’de verilmiştir.

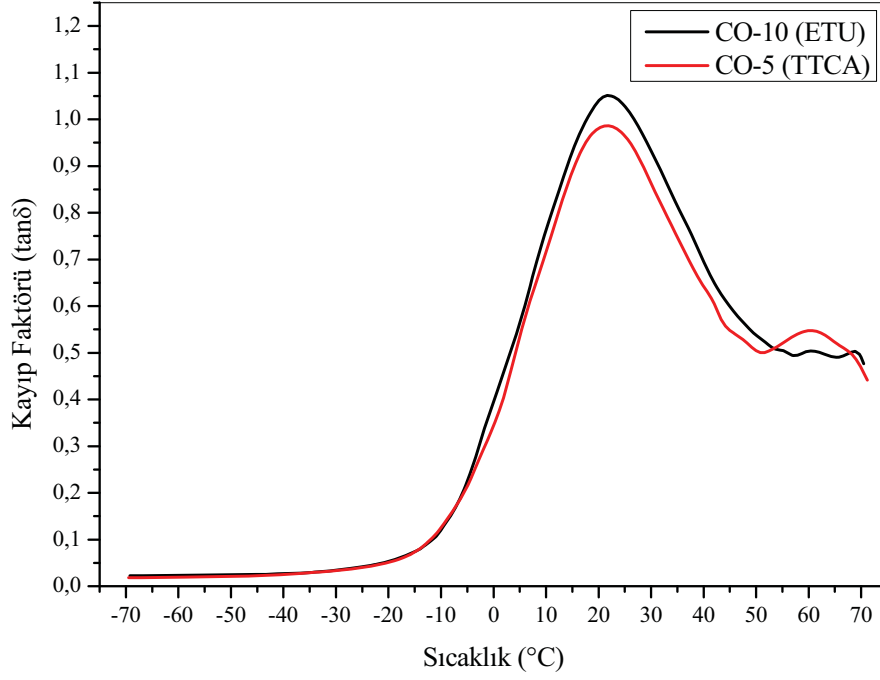
TTCA kullanılan CO-5 kauçuk hamurunda fiziksel çapraz bağlanmaların ( $X_{fiziksel}$ ) ETU kullanılan CO-10 kauçuk hamuruna göre %12 düşük olduğu görülmüştür. Bununla birlikte pişirici sistem olarak TTCA kullanılmasıyla CO elastomerinin kimyasal çapraz bağ yoğunluğunun ( $X_{kimyasal}$ ) 36 mol/m<sup>3</sup>’den 44 mol/m<sup>3</sup>’e %22 oranında arttığı görülmüştür. Çapraz bağ yoğunluğu ile orantılı olan çapraz bağlar arasındaki ortalama molekül ağırlığı CO-5 elastomeri için 14110 g/mol iken bu değer CO-10 elastomerinde 14285 g/mol olduğu bulunmuştur.

Çizelge 4. 4. CO-10 ve CO-5 kauçuk hamurları için RPA ile çapraz bağ yoğunluğu analiz sonuçları.

RPA Sonuçları	CO-10	CO-5
100°C -20 Hz $G'_{pişmemiş}$ (kPa)	363,1	321,2
100°C-20 Hz $G'_{pişmiş}$ (kPa)	585,3	592,8
$X_{kimyasal}$ (mol/m <sup>3</sup> )	36	44
$X_{fiziksel}$ (mol/m <sup>3</sup> )	59	52
$X_{toplam}$ (mol/m <sup>3</sup> )	94	96
$M_c$ (g/mol)	14285	14110

#### 4.2.4. Pişirici Sistemin CO Elastomerinin Dinamik-Mekanik Özellikleri Üzerindeki Etkisi

CO-10 ve CO-5 elastomerlerinde kullanılan farklı tip pişirici kimyasalın sönümleme (Damping) davranışına etkisini incelemek için dinamik mekanik analiz metodu ile kayıp faktörünün ( $\tan \delta$ ) sıcaklığa bağlı değişimi incelenmiştir. Dinamik mekanik analiz çalışmasından elde edilen eğriler Şekil 4.8.'de verilmiştir.



Şekil 4. 8. CO-10 ve CO-5 elastomerlerinin  $\tan \delta$  değerinin sıcaklık ile değişimi.

Dinamik mekanik analiz ile sıcaklığa karşı kayıp faktörü ( $\tan \delta$ ) eğrilerinden elde edilen parametreler Çizelge 4.5.'de verilmiştir. TTCA kullanılan CO-5 ve ETU kullanılan CO-10 elastomerlerinin Tg pik sıcaklıklarının birbirine yakın olduğu görülmüştür. TTCA kullanılan sistemde Tg noktası 21,3°C olup ETU kullanılan sistemde ise 21,8°C olduğu tespit edilmiştir. TTCA kullanımı ile Tg pik noktasındaki kayıp faktörü ( $\tan \delta$ ) değerinde %5 oranında azalma gözlemlenmiştir. TTCA kullanılan elastomerin etkin sönümlenme sıcaklık aralığı ile ETU kullanılan elastomerin etkin sönümlenme sıcaklık aralıkları ( $\tan \delta > 0,3$ ) benzerlik göstermiştir. Bu nedenle CO elastomerinin hazırlanmasında ETU veya TTCA kullanılmasının kayıp faktörünün yani  $\tan \delta$  değeri ve Tg değeri üzerinde büyük bir etkisinin olmadığı anlaşılmıştır.

Çizelge 4. 5. CO-10 ve CO-5 elastomerlerinin dinamik mekanik analiz sonuçlarından elde edilen veriler.

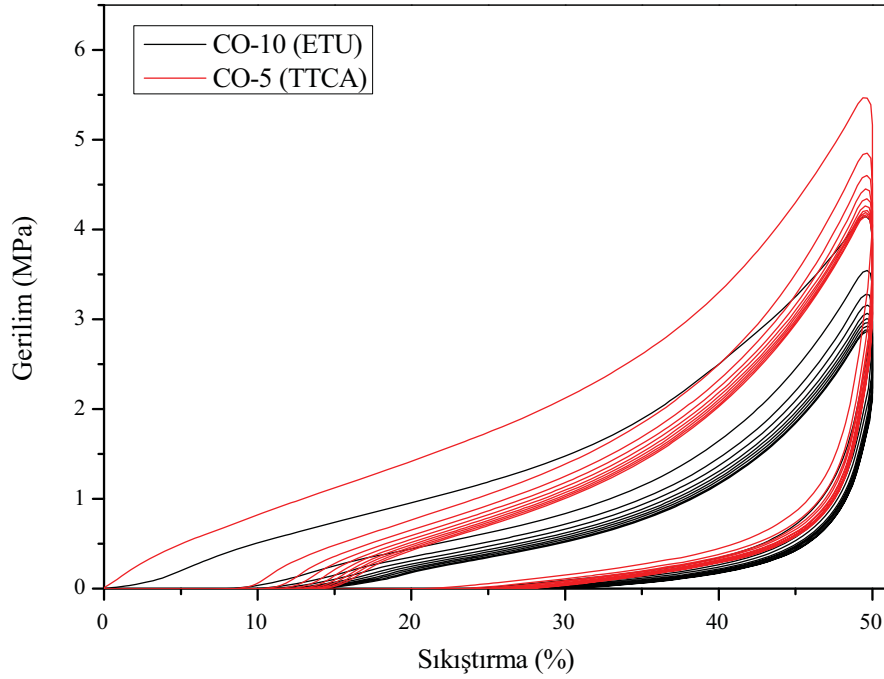
Sonuçlar	CO-10	CO-5
Tg (°C)	21,8	21,3
Tg Pik Noktasındaki $\tan \delta$	1,05	0,99
Etkin Sönümleme Aralığı (°C)	-2,8 ile	-1,7 ile
( $\tan \delta > 0,3$ )	+70 arası.	+70 arası.

#### 4.2.5. Pişirici Sistemin CO Elastomerinin Enerji Sönümleme Kapasitesi Üzerindeki Etkisi

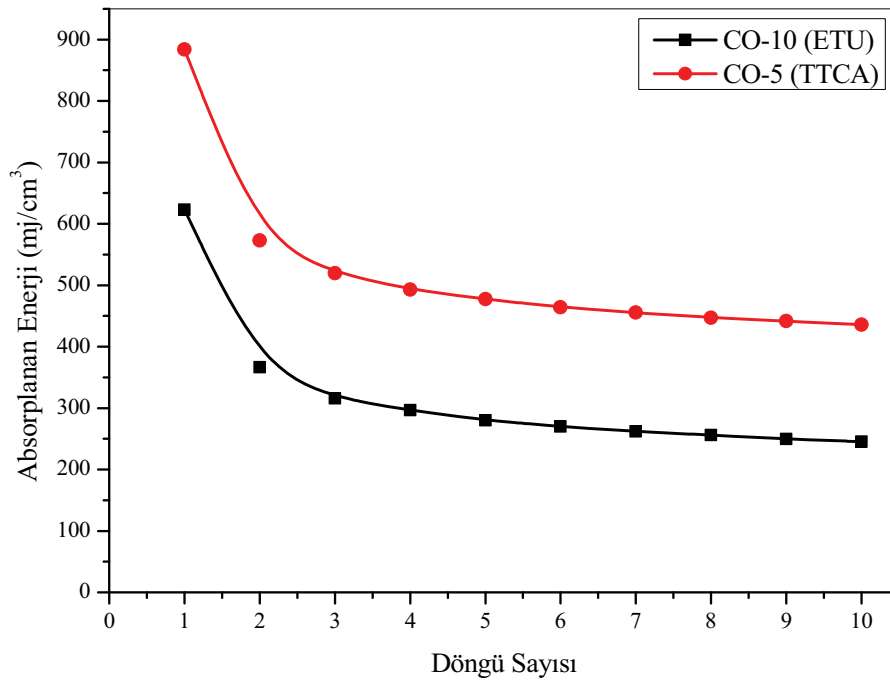
Döngülü sıkıştırma testleri elastomerik malzemelerin enerji sönümleme özelliklerini incelemek üzere sıklıkla kullanılan yöntemlerden birisidir. Tez kapsamında hazırlanan tüm elastomerlerin 50 mm/dakika sıkıştırma ve geri gelme hızında (6,72 Hz'de) 10 döngü olacak şekilde sıkıştırma testi uygulanmıştır. CO-10 ve CO-5 elastomerlerinin %50 sıkıştırılmasına ait sıkışma-kuvvet eğrileri Şekil 4.9.'da verilmiştir. Bu grafiklerde sıkıştırma ve geri gelme eğrisinin arasında kalan alan (histerisis) kullanılarak hesaplanan, birim hacim başına absorplanan enerji miktarlarının döngü sayısına bağlı değişimleri Şekil 4.10.'da verilmiştir.

TTCA kullanımı ile absorplanan enerji miktarında ortalama %64 artış göstermiştir ve maksimum absorplanan enerji TTCA kullanılmış sistemde 1. döngüde 884,1 mJ/cm<sup>3</sup>, ETU kullanılmış sistemde 622,9 mJ/cm<sup>3</sup> olarak hesaplanmıştır. CO elastomerini %50 oranında sıkıştırmak için gerekli kuvvet değerinin TTCA veya ETU kullanımına bağlı olarak da değiştiği görülmüştür. Sertlik ve çapraz bağ yoğunluğundaki artıştan dolayı TTCA kullanılarak hazırlanan elastomerler için %50 sıkıştırma gerilimi daha fazladır. %50 sıkıştırmak için gerekli gerilimin döngü sayısı ile değişimi Şekil 4.11.'de verilmiştir. Bir kauçuk test örneğine üzerinde yük olmadığı halinden basit hızda basma ile yük eklendiğinde, yük geri çekildiğinde ve sonra tekrar yük uygulandığında gereken gerilim ilk yüklemdeki geriliminden daha azdır. Bu gerilim yumuşaması davranışı Mullin etkisi olarak adlandırılmaktadır [54]. Sıkıştırma döngüsünün artmasıyla

maksimum gerilim değerinin düşmesi Mullin etkisi olarak da bilinen viskoz akma sonucunda gözlenen gerilim gevşemesinde kaynakladığı düşünölmektedir.

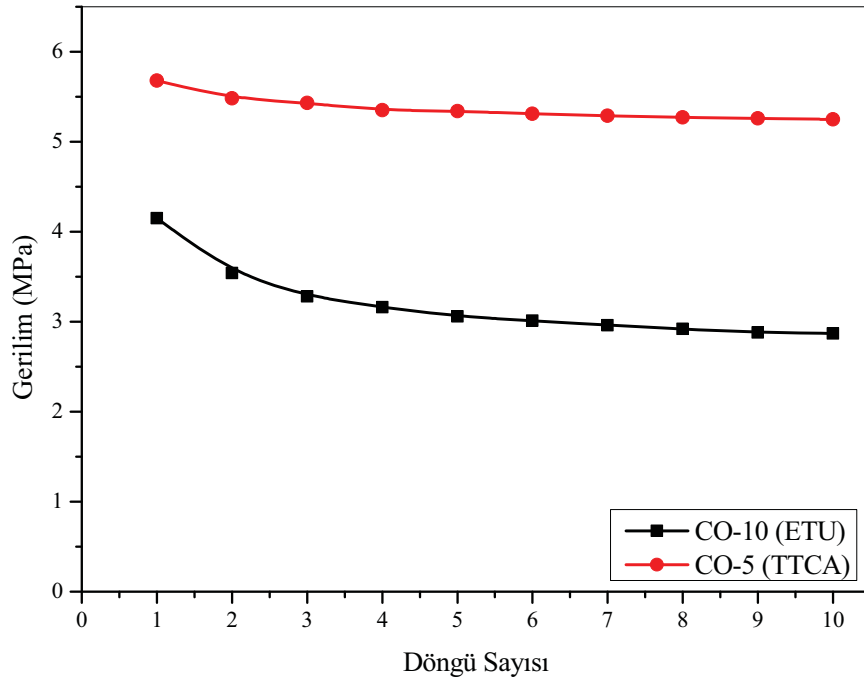


Şekil 4. 9. CO-10 ve CO-5 elastomerlerinin 10 döngölü % sıkıştırma-gerilim eğrileri.



Şekil 4. 10. CO-10 ve CO-5 elastomerlerinin %50 sıkıştırma sırasında absorbladığı enerjinin döngü sayısı ile değişimi.





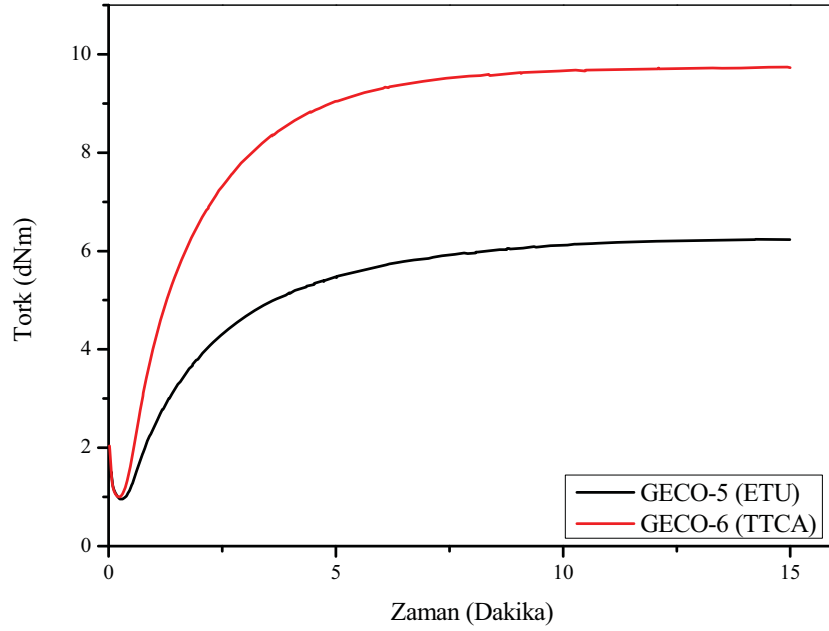
Şekil 4. 11. CO-10 ve CO-5 elastomerlerinin %50 sıkıştırılması için gerekli gerilim değerinin döngü sayısı ile değişimi.

### 4.3. Pişirici Sistemin Poli(epiklorohidrin-ko-etilen oksit-ko-allil glisidil eter) (GECO) Esaslı Elastomerler Üzerindeki Etkisi

#### 4.3.1. Pişirici Sistemin GECO Esaslı Kauçuk Hamurunun Pişme Karakteristiğine Etkisi

Pişirici kimyasal tipinin GECO kauçuğunun pişme kinetiğine, ağ yapısına, mekanik ve dinamik-mekanik özelliklerine kimyasal türünün etkisini incelemek amaçlı Çizelge 3.3.'de verilen reçetelere göre GECO-5 ve GECO-6 karışımları hazırlanmıştır.

ETU kullanılarak hazırlanan GECO-5 ve TTCA kullanılarak hazırlanan GECO-6 karışımlarından elde edilen hamurların pişme eğrileri Şekil 4.12.'de verilmiştir.



Şekil 4. 12. GECO-5 ve GECO-6 kauçuk hamurlarının 200°C’deki MDR kür eğrileri.

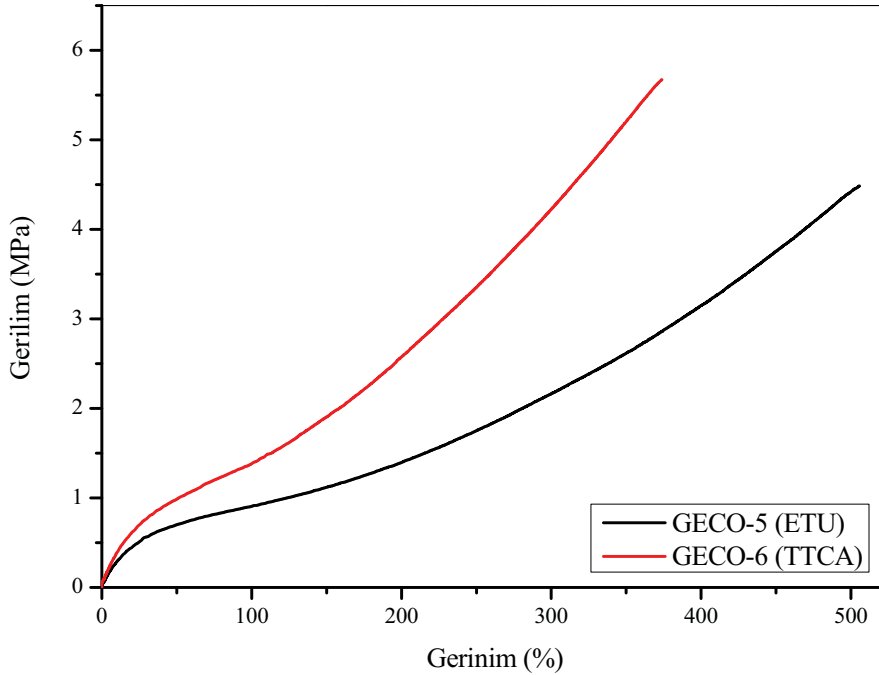
Pişme sırasında tork değerinin zamana bağlı değişim eğrisi üzerinden de görüleceği üzere GECO-6’da CO-5’e benzer şekilde TTCA kullanımı ile pişme eğrisinin hızı artmış,  $t_{s2}$  ve  $t_{90}$  değeri azalmış maksimum tork değerinde de bir artış görülmüştür. Bu eğrilerin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen kür parametreleri ise Çizelge 4.6.’da verilmiştir. Çizelgeden görüleceği gibi TTCA kullanımı poliepiklorohidrin ter polimerinde  $M_H$  değerini % 56 arttırmıştır. Buna ek olarak pişme hız indeksinde % 26 artış gözlemlenmiştir.

Çizelge 4. 6. GECO-5 ve GECO-6 kauçuk hamurlarının reometre eğrilerinden elde edilen kür parametreleri.

Kür Parametresi	GECO-5	GECO-6
$M_L$ (dNm)	0,96	1
$M_H$ (dNm)	6,24	9,74
$t_{s2}$ (dak.)	1,31	0,75
$t_{s90}$ (dak.)	6,1	4,55
$\Delta$ Tork ( $M_H - M_L$ )	5,28	8,74

#### 4.3.2. Pişirici Sistemin GECO Elastomerinin Mekanik Özelliklerine Etkisi

Pişirici ETU ve TTCA'nın GECO elastomerin mekanik özelliklerine etkisini incelemek için GECO-5 ve GECO-6 reçetelerine göre hazırlanan hamurların 200°C'de t90 süresinde 2 mm kalınlıkta pişirilmiş test plakalarından önce evrensel test cihazı ile mekanik özellikleri incelenmiş, kopma dayanımı, kopmadaki uzama, elastik modül değeri belirlenmiştir. Aynı hamurlardan hazırlanan diskler kullanılarak geri sekme testi ve sertlik testleri de yapılmıştır. GECO-5 ve GECO-6 hamurlarının mekanik çekme testi eğrileri Şekil 4.13.'de verilmiştir.



Şekil 4. 13. GECO-5 ve GECO-6 elastomerlerinin gerilim-gerinim eğrileri.

Gerilim-gerinim eğrilerinin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen parametreler ve elastomerlerin geri sekme ve sertlik değerleri Çizelge 4.7.'de verilmiştir. TTCA kullanımı ile elastik modülde % 19 artış görülmüştür. Buna karşın kopma uzama değerlerinde % 26 düşüş görülmüştür.

Malzemenin elastik modülündeki artışa paralel olarak geri sekme sonuçlarında da artış görülmüştür. TTCA pişiricisi ile hazırlanan GECO-6 elastomerinin sertliğinde GECO-

5'e göre %10'luk artış reometre sonucundaki  $M_H$  değerindeki artış ile paralel olarak ilerlemiştir. TTCA kullanımı ile mekanik özelliklerin ve geri sekme ile sertlik değerindeki artışın çapraz bağ yoğunluğunun artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu nedenle hazırlanan elastomerlerin öncelikle çapraz bağ yoğunlukları tayin edilmiştir.

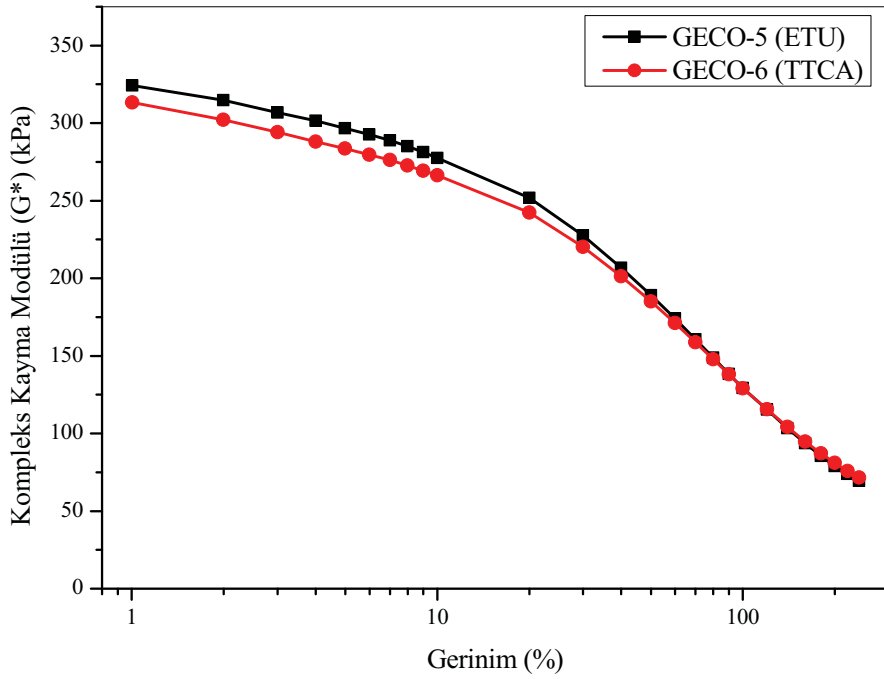
Çizelge 4. 7. GECO-5 ve GECO-6 elastomerlerinin mekanik özellikleri.

Test Sonuçları	GECO-5	GECO-6
Kopma Dayanımı (MPa)	4,5±0,6	5,3±0,7
Kopmadaki Uzama (%)	507±35	354±31
Elastik Modül (MPa)	2,8 ± 0,3	3,9 ± 0,3
%50 Gerilmedeki Modül (MPa)	0,71 ± 0,01	1,00 ± 0,04
%100 Gerilmedeki Modül (MPa)	0,92 ± 0,07	1,38 ± 0,04
Geri Sekme	51,7 ± 0,58	57,0 ± 1,0
Sertlik (Shore A)	49,0 ± 1,0	54,0 ± 1,0

#### 4.3.3. Pişirici Sistemin GECO Elastomerinin Çapraz Bağ Yoğunluğu Üzerindeki Etkisi

Hazırlanan elastomerlerin çapraz bağ yoğunluğunun incelenmesi amacıyla daha önce incelenen sistemde olduğu gibi önce RPA cihazında pişmemiş hamurun gerilim taraması yapılmış lineer viskoelastik bölgenin belirlenmiş ve karışımdaki dolgu-dolgu ve dolgu-kauçuk etkileşimlerin incelenmesine çalışılmıştır.

Gerinim taraması 60°C'de 1 Hz'de yapılmıştır. %1 gerinimdeki kompleks kayma modülü üzerinden dolgu-dolgu etkileşimleri ve %240 gerinimdeki kompleks kayma modülü üzerinde dolgu-kauçuk etkileşimleri incelenmeye çalışılmıştır. %1 gerinimdeki kompleks kayma modülü ile %240 gerinimdeki kompleks kayma modülü farkı yani  $\Delta G^*$  değeri ile payne etkisi incelenmiştir. Gerinim taraması sonucu elde edilen eğriler Şekil 4.14.'de verilmiştir.



Şekil 4. 14. GECO-5 ve GECO-6 pişmemiş kauçuk hamurlarının 60°C’de kompleks kayma modülünün gerinim ile değişimi.

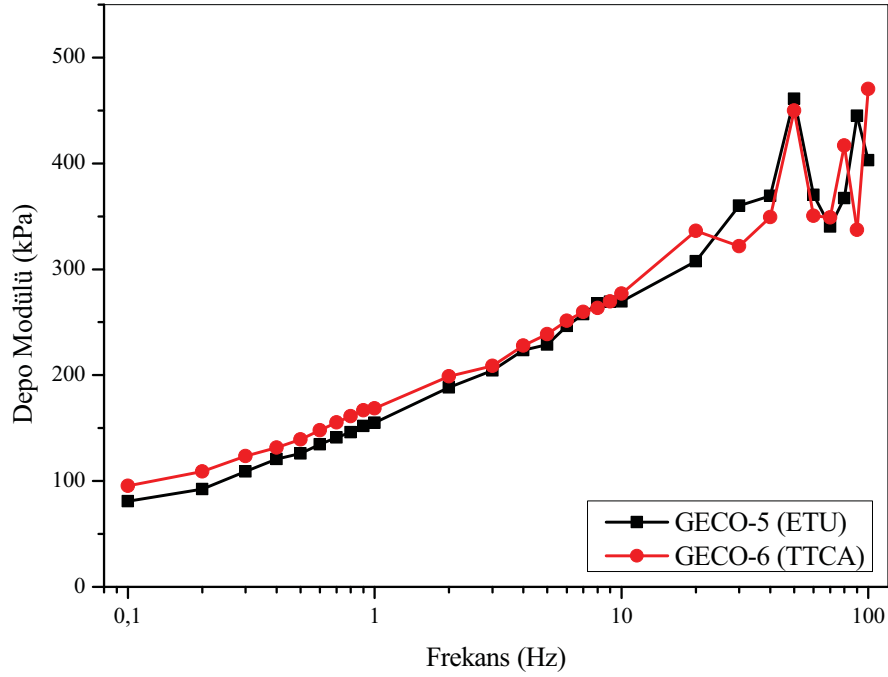
Gerinim taraması sonucunda elde edilen eğrilerin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen parametreler Çizelge 4.8.’de özetlenmiştir. GECO-6 kauçuk hamurunda  $\Delta G^*$  değeri GECO-5 kauçuk hamuruna göre 254,7 kPa’dan 241,7 kPa değerine düşmüştür. GECO-6 kauçuk hamurunda  $\Delta G^*$  değerinde % 5’lik bir azalma gözlenmiştir. GECO elastomerinin hazırlanmasında ETU veya TTCA kullanılmasının dolgu dağılımı veya işlenebilirlik yani  $\Delta G^*$  değeri üzerinde büyük bir etkisinin olmadığı görülmüştür.

Çizelge 4. 8. GECO-5 ve GECO-6 kauçuk hamurları için Payne etkisi sonuçları.

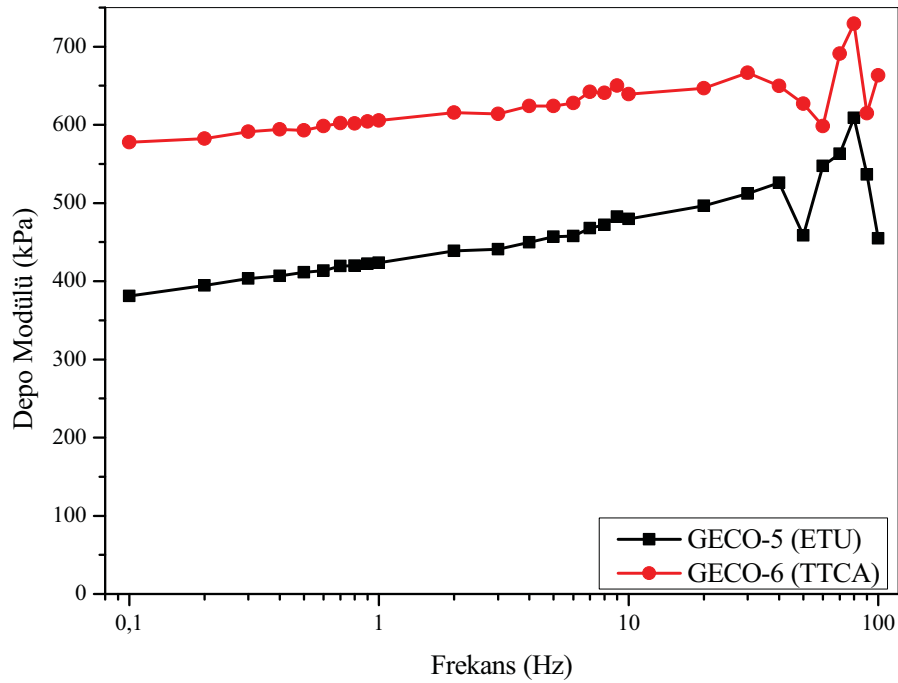
RPA Sonuçları	GECO-5	GECO-6
60°C - %1 Gerinim		
$G^*$ pişmemiş (kPa)	324,2	313,3
60°C - %240 Gerinim		
$G^*$ pişmemiş (kPa)	69,5	71,6
$\Delta G^*$ (kPa)	254,7	241,7

Çapraz bağ yoğunluğunun bulunması amacıyla cihazın inebileceği en düşük gerinim değeri olan % 0,2’de frekans taraması yapılmıştır. GECO-5 ve GECO-6 kauçuk

hamurlarının pişmemiş halinin ve pişmiş halinin 100°C’de % 0,2 gerinim de frekans taraması sonucunda elde edilen RPA eğrileri Şekil 4.15. ve Şekil 4.16.’da verilmiştir.



Şekil 4. 15. GECO-5 ve GECO-6 pişmemiş kauçuk hamurlarının 100°C’de depo modülünün frekans ile değişimi.



Şekil 4. 16. GECO-5 ve GECO-6 reçetesine göre hazırlanan elastomerlerin 100°C’de depo modülünün frekans ile değişimi.

Şekil 4.15. ve 4.16.'da verilen frekans taraması eğrilerinden elde edilen bilgiler Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımına göre bölüm 2.3.3.'de verilmiş olan eşitlikler kullanılarak değerlendirilmiş ve elastomerlerin fiziksel ve kimyasal çapraz bağ yoğunlukları hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.9.'da verilmiştir.

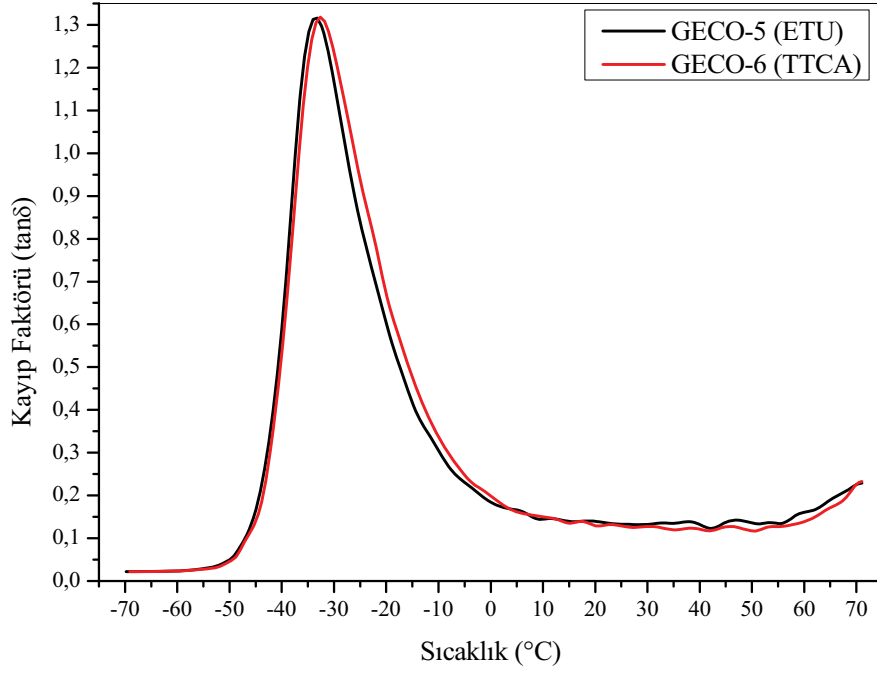
GECO-5 ve GECO-6 kauçuk hamurlarındaki fiziksel çapraz bağlanmaların ( $X_{fiziksel}$ ) yaklaşık aynı düzeyde olduğu 0,8 phr oranında kullanılan pişirici tipinin beklendiği gibi fiziksel çapraz bağ yoğunluğu üzerinde bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Ancak pişirici sistem olarak TTCA kullanılmasıyla GECO elastomerinin kimyasal çapraz bağ yoğunluğunun ( $X_{kimyasal}$ ) 33 mol/m<sup>3</sup>'den 59 mol/m<sup>3</sup>'e %78 oranında artırılacağı görülmüştür. Çapraz bağ yoğunluğu ile orantılı olan çapraz bağlar arasındaki ortalama molekül ağırlığı GECO-5 elastomeri için 16130 g/mol iken bu değer GECO-6 elastomerinde 11900 g/mol olduğu bulunmuştur.

Çizelge 4. 9. GECO-5 ve GECO-6 kauçuk hamurları için RPA ile çapraz bağ yoğunluğu analiz sonuçları.

RPA Sonuçları	GECO-5	GECO-6
100°C -20 Hz $G'_{pişmemiş}$ (kPa)	283,2	288,8
100°C-20 Hz $G'_{pişmiş}$ (kPa)	485,1	657,5
$X_{kimyasal}$ (mol/m <sup>3</sup> )	33	59
$X_{fiziksel}$ (mol/m <sup>3</sup> )	46	47
$X_{toplam}$ (mol/m <sup>3</sup> )	78	106
$M_c$ (g/mol)	16130	11900

#### 4.3.4. Pişirici Sistemin GECO Elastomerinin Dinamik-Mekanik Özellikleri Üzerindeki Etkisi

GECO-5 ve GECO-6 elastomerlerinde kullanılan farklı tip pişirici kimyasalın sönümlenme (Damping) davranışına etkisini incelemek için dinamik mekanik analiz metodu ile kayıp faktörünün ( $\tan \delta$ ) sıcaklığa bağlı değişimi incelenmiştir. Dinamik mekanik analiz testinden elde edilen eğriler Şekil 4.17.'de verilmiştir.



Şekil 4. 17. GECO-5 ve GECO-6 elastomerlerinin sıcaklığa bağlı  $\tan \delta$  eğrisi.

Sıcaklığa karşı kayıp faktörü ( $\tan \delta$ ) değişim eğrilerinden elde edilen parametreler Çizelge 4.10.'da verilmiştir. GECO-5 elastomeri için kayıp faktörünün pik noktası aynı zamanda Tg noktası  $-33,3^{\circ}\text{C}$  olup pik değeri 1,31'dir. GECO-6 elastomeri için kayıp faktörünün pik noktası  $-32^{\circ}\text{C}$  olup pik değeri 1,31'dir. CO'da olduğu gibi GECO elastomerinin hazırlanmasında da ETU veya TTCA kullanılmasının kayıp faktörünün yani  $\tan \delta$  değeri ve Tg değeri üzerinde bir etkisinin olmadığı görülmüştür. TTCA kullanılması ile çapraz bağ yoğunluğunun artmasına rağmen sönümlenme özelliklerinin neredeyse hiç değişmemiş olması oldukça ilginçtir. Her iki sistem için etkin sönümlenme sıcaklık aralığının ( $\tan \delta > 0,3$ ) birbirine çok yakın olduğu görülmüştür. ETU'lu GECO-5 elastomeri için etkin sönümlenme sıcaklık aralığı  $-42,8$  ile  $-9,7^{\circ}\text{C}$  arasındadır. TTCA'lı GECO-6 elastomerinde bu aralığın  $-41,6$  ile  $-8,3^{\circ}\text{C}$  arasında olduğu gözlemlenmiştir.



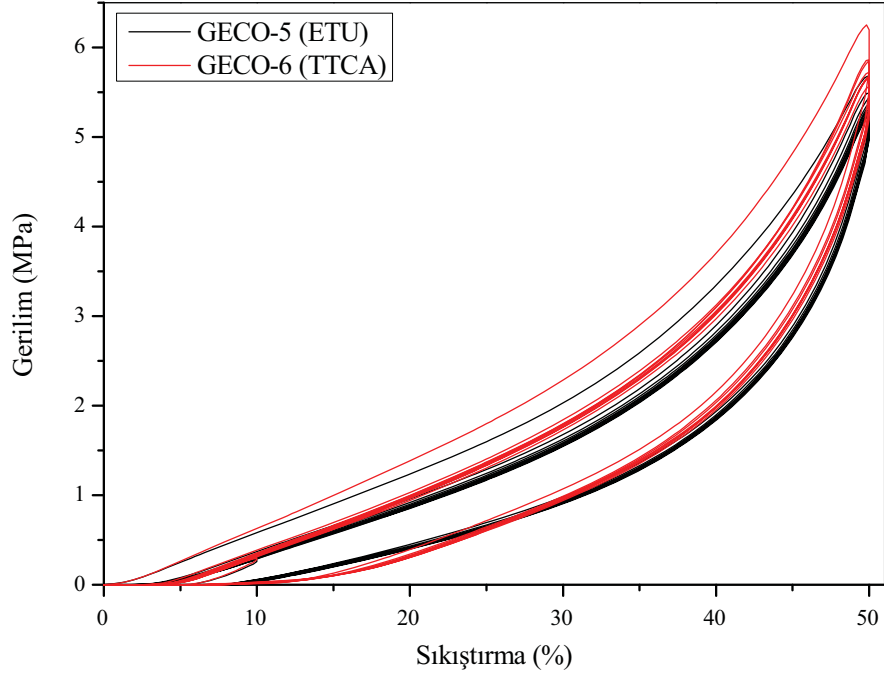
Çizelge 4. 10. GECO-5 ve GECO-6 elastomerlerinin dinamik mekanik analiz sonuçlarından elde edilen veriler.

Sonuçlar	GECO-5	GECO-6
T <sub>g</sub> (°C)	-33,3	-32
T <sub>g</sub> Pik Noktasındaki tan $\delta$	1,31	1,31
Etkin Sönümlenme Aralığı (°C)	-42,8 ile	-41,6 ile
(tan $\delta > 0,3$ )	-9,7 arası.	-8,3 arası.

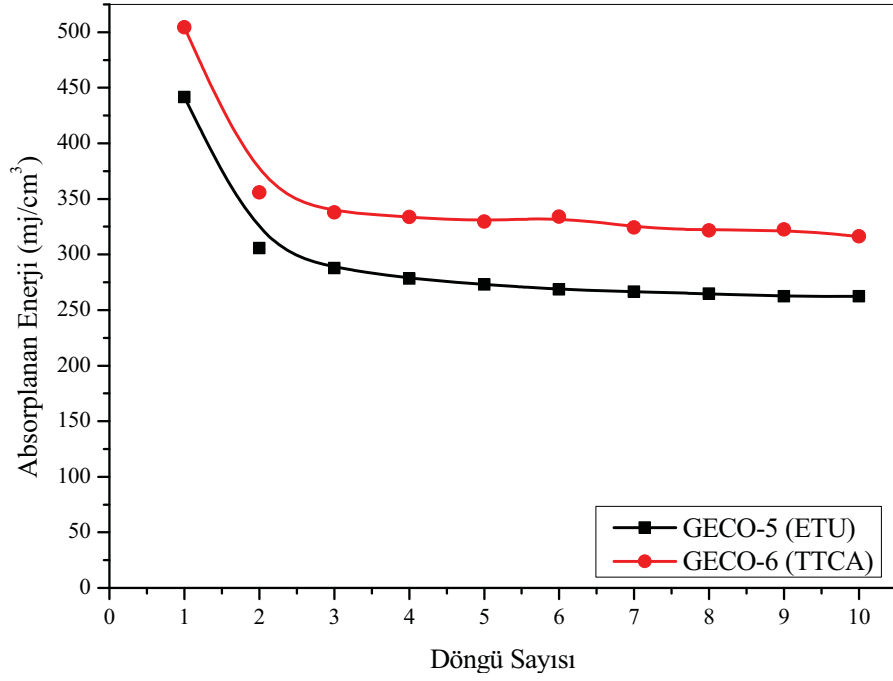
#### 4.3.5. Pişirici Sistemin GECO Elastomerinin Enerji Sönümlenme Kapasitesi Üzerindeki Etkisi

GECO-5 ve GECO-6 elastomerlerinin %50 sıkıştırılmasına ait sıkıştırma-kuvvet eğrileri Şekil 4.18.'de verilmiştir. Bu grafiklerde sıkıştırma ve geri gelme eğrisinin arasında kalan alan (histerisis) kullanılarak hesaplanan, birim hacim başına absorplanan enerji miktarlarının döngü sayısına bağlı değişimleri Şekil 4.19.'da verilmiştir.

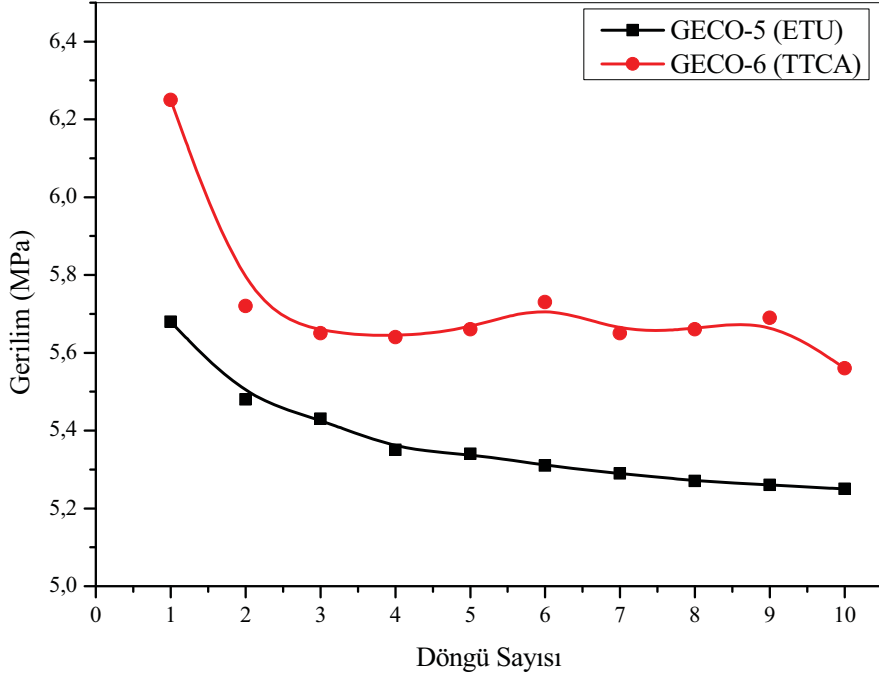
TTCA kullanımı ile absorplanan enerji miktarında ortalama %19 artış göstermiştir ve maksimum absorplanan enerji TTCA kullanılmış sistemde 1. döngüde 504,0 mJ/cm<sup>3</sup>, ETU kullanılmış sistemde 441,7 mJ/cm<sup>3</sup> olarak hesaplanmıştır. GECO elastomerini %50 oranında sıkıştırılmak için gerekli kuvvet değerinin TTCA veya ETU kullanımına bağlı olarak da değiştiği görülmüştür. Sertlik ve çapraz bağ yoğunluğundaki artıştan dolayı TTCA kullanılarak hazırlanan elastomerler için %50 sıkıştırma gerilimi daha fazladır. %50 sıkıştırmak için gerekli gerilimin döngü sayısı ile değişimi Şekil 4.20.'de verilmiştir. Sıkıştırma döngüsünün artmasıyla maksimum gerilim değerinin düşmesi Mullin etkisi olarak da bilinen viskoz akma sonucunda gözlenen gerilim gevşemesinde kaynakladığı düşünülmektedir.



Şekil 4.18. GECO-5 ve GECO-6 elastomerlerinin 10 döngülü sıkıştırma-gerilim eğrileri.



Şekil 4.19. GECO-5 ve GECO-6 elastomerlerinin %50 sıkıştırma sırasında absorbladığı enerjinin döngü sayısı ile değişimi.



Şekil 4. 20. GECO-5 ve GECO-6 elastomerlerinin %50 sıkıştırılması için gerekli gerilim değerinin döngü sayısı ile değişimi.

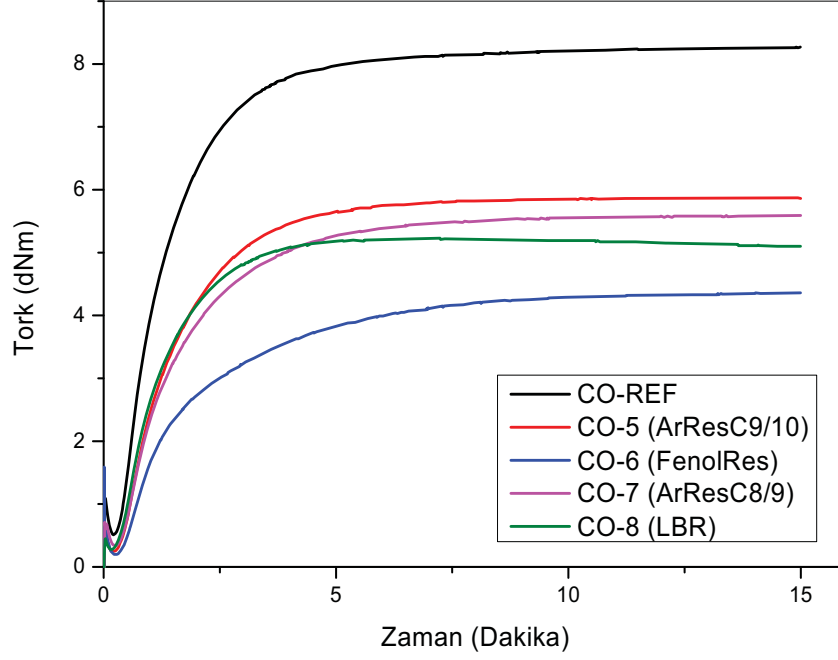
CO ve GECO sistemleri karşılaştırıldığında 1. döngüden 2. döngüye geçişlerde enerji absorblama miktarındaki düşüşlerde farklılıklar gözlemlenmiştir. CO elastomeri için ortalama düşüş %38 seviyesindeyken, GECO elastomeri için bu düşüşün %30 seviyelerinde olduğu hesaplanmıştır. Bunun sebebinin CO elastomerinin GECO elastomerine göre damping özelliğinin daha fazla olması, dolayısıyla Mullin etkisinin daha çok olduğu düşünülmektedir. TTCA kullanılan GECO-6 elastomerini %50 sıkıştırmak için gerekli kuvvetler, TTCA kullanılan CO-5 elastomerlerini sıkıştırmak için gerekli kuvvetlerden %28 daha fazladır bunun sebebinin CO-5 elastomerinde  $X_{toplam}$  96 mol/m<sup>3</sup> iken GECO-6'da 106 mol/m<sup>3</sup> olmasından kaynakladığı, yani çapraz bağlanmaların artmasından dolayı %50 sıkıştırmak için gerekli kuvvetin arttığı düşünülmüştür.

#### 4.4. Reçine Tipinin Poli(epiklorohidrin) (CO) Kauçuğu Üzerinde Etkisi

##### 4.4.1. Reçine Tipinin CO Kauçuğu'nun Pişme Karakteristiğine Etkisi

Reçinelerin CO kauçuğunun pişme kinetiğine, ağ yapısına, mekanik ve dinamik-mekanik özelliklerine etkisini incelemek amaçlı Çizelge 3.4.'de verilen reçetelere göre CO-REF, CO-5, CO-6, CO-7 ve CO-8 karışımları hazırlanmıştır. Burada CO-REF olarak tanımlanan sistem reçine kullanılmadan hazırlanan karışımdır. CO-5'de C9/10 karbonlu aromatik reçine, CO-6'da fenolik reçine, CO-7'de C8/9 karbonlu aromatik

reçine ve CO-8'de sıvı polimer (LBR) kullanılmıştır. Hazırlanan karışımlardan elde edilen hamurların pişme eğrileri Şekil 4.21.'de verilmiştir.



Şekil 4. 21. CO-REF, CO-5, CO-6, CO-7 ve CO-8 kauçuk hamurlarının 200°C'deki MDR kür eğrileri.

MDR ile pişme sırasında tork değerinin zamana bağlı değişimi incelenmiştir. CO-REF karışımına göre reçine ilavesi ile  $M_L$  ve  $M_H$  değerlerinde düşüş görülmüştür. Bu düşüşün reçinenin plastikleştirici gibi davranmasından ve çapraz bağlanma reaksiyonlarını düşürmesinden dolayı gerçekleştiği düşünülmüştür. Sıvı polimer kullanılan CO-8 karışımında GECO-9 karışımında olduğu gibi maksimum torka ulaştıktan sonra tekrar düşüş gözlemlenmiştir. Bunun sebebinin sıvı polimerin yüksek sıcaklıklarda zamanla bozunmasından kaynaklanabileceği düşünülmüştür. MDR eğrilerinin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen kür parametreleri Çizelge 4.11.'de verilmiştir.

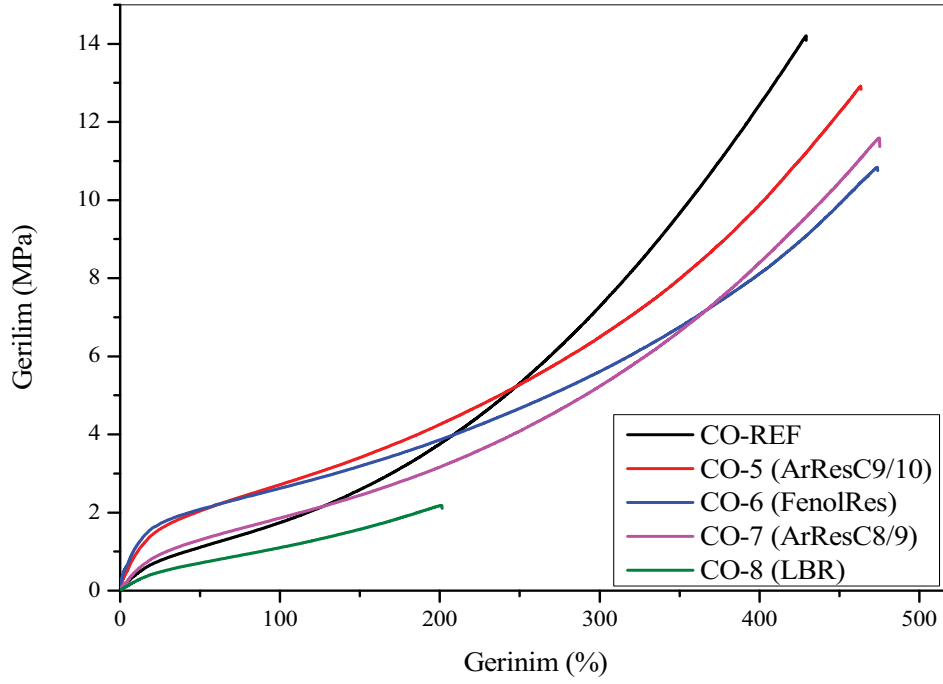
Çizelge 4. 11.CO-REF, -5, -6, -7 ve -8 kauçuk hamurlarının reometre eğrilerinden elde edilen kür parametreleri.

<b>Kür Parametresi</b>	<b>CO-REF</b>	<b>CO-5</b>	<b>CO-6</b>	<b>CO-7</b>	<b>CO-8</b>
$M_L$ (dNm)	0,51	0,3	0,2	0,34	0,28
$M_H$ (dNm)	8,27	5,9	4,36	5,59	5,23
$ts_2$ (dak.)	0,68	0,9	1,38	1	0,87
$ts_{90}$ (dak.)	3,24	3,5	5,68	4,1	2,83
$\Delta Tork$ ( $M_H - M_L$ )	7,76	5,6	4,16	5,25	4,95
Pişme Hız İndeksi (CRI dk <sup>-1</sup> )	39,06	38,46	23,26	32,26	51,02

Şekil 4.21. ve Çizelge 4.11.'den verilen CO + reçine içeren karışımlarda reolojik özellikler bir sonraki bölümde verilecek olan GECO + reçine içeren sistemlerdeki davranışlarla aynıdır. En yüksek  $\Delta Tork$  reçine içermeyen sistemde gözlenirken bunu CO-5'de C9/10 karbonlu aromatik reçine, sonra GECO-7'de C8/9 karbonlu aromatik reçine ve en son CO-6'da fenolik reçine takip etmiştir (CO-REF > CO-5 > GECO-7 > GECO-6). Sıvı polimer içeren sistemin  $\Delta Tork$  değerinin sıvı polimer içermeyen CO-REF 'den düşük olduğu görülmüştür.

#### **4.4.2. Reçine Tipinin CO Elastomerinin Mekanik Özelliklerine Etkisi**

Reçinelerin CO elastomerin mekanik özelliklerine etkisini incelemek için CO-REF, CO-5, GECO-6, GECO-7 ve GECO-8 reçetelerine göre hazırlanan hamurların 200°C'de  $t_{90}$  süresinde 2 mm kalınlıkta pişirilmiş test plakalarından önce Evrensel Test cihazı ile mekanik özellikleri incelenmiş, kopma dayanımı, kopmadaki uzama, elastik modül değeri belirlenmiştir. Aynı hamurlardan hazırlanan diskler kullanılarak geri sekme testi ve sertlik testleri de yapılmıştır. CO-REF, CO-5, CO-6, CO-7 ve CO-8 hamurlarının mekanik çekme testi eğrileri Şekil 4.22.'de verilmiştir.



Şekil 4.22. CO-REF, CO-5, CO-6, CO-7 ve CO-8 elastomerlerinin gerilim-gerinim eğrileri.

Gerilim-gerinim eğrilerinin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen parametreler ve elastomerlerin geri sekme ve sertlik değerleri Çizelge 4.12.'de verilmiştir. CO-REF karışımına göre reçine kullanılan elastomerlerin kopma dayanımında düşüş gözlemlenmiştir. CO-REF elastomerinin 13,7 MPa olan kopma dayanımına karşı C9/C10 aromatik hidrokarbon reçine kullanılan CO-5 elastomerinin kopma dayanımı 10,93 MPa, fenolik reçine kullanılan CO-6 elastomerinin kopma dayanımı 10,9 MPa, C8/C9 aromatik hidrokarbon reçine kullanılan CO-7 elastomerinin kopma dayanımı 10,68 ve sıvı polimer kullanılan CO-8 elastomerinin kopma dayanımı 2,34 olarak görülmüştür.

CO-REF elastomerine göre fenolik reçine kullanılan CO-6 elastomerinin elastik modül değeri 4,35 MPa'dan 15,48 MPa'a artmıştır ve elastik modül değerinde 3,5 kat artış gözlemlenmiştir. C9/C10 aromatik hidrokarbon reçine kullanılan CO-5 elastomerinde ise GECO-REF elastomerine göre elastik modül değeri 4,35 MPa'dan 12,27 MPa'a artmıştır ve elastik modül değerinde 2,8 kat artış gözlemlenmiştir. C8/C9 aromatik hidrokarbon reçine kullanılan CO-7 elastomerinde ise GECO-REF elastomerine göre elastik modül değeri 4,35 MPa'dan 5,49 MPa'a artmıştır ve elastik modül değerinde %26 artış gözlemlenmiştir. Bu veriler ışığında fenolik ve aromatik reçine kullanımının CO polimerinde elastik modülü üzerinde iyileştirici bir etkisinin olduğu görülmüştür.

Fenolik reçine kullanılan CO-6 elastomerinin kopmadaki uzama değeri CO-REF elastomerine göre % 424'den %471'e artmıştır ve kopmadaki uzama değerinde %11 artış hesaplanmıştır.

Sıvı polimer kullanılan CO-8 elastomerinde ise CO-REF elastomerine göre mekanik özelliklerin tamamında kötüleşme görülmüştür. Bunun sebebinin sıvı polimerin CO polimeri ile uyumluluğunun düşük olmasından ve pişme sırasında reversiyona giden polimerin gerilme sırasında kolaylıkla kopmaya yol açacak hata noktaları oluşturmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Reçine kullanılan CO-5, CO-6, CO-7 ve sıvı polimer kullanılan CO-8 elastomerlerinin sönümleme özelliğinin incelenmesi için geri sekme testi sonuçları CO-REF elastomeri ile karşılaştırılmıştır. C9/C10 aromatik hidrokarbon reçine kullanılan CO-5, fenolik reçine kullanılan CO-6 ve sıvı polimer kullanılan CO-8 elastomerleri geri sekme testi sonuçları yönünden CO-REF ile benzer sonuçlar göstermiştir. C8/C9 aromatik hidrokarbon reçine kullanılan CO-7 elastomerin geri sekme testi sonuçları CO-REF'a göre 6,5'den 10'a artış görülmüştür. Geri sekme değerleri literatürdeki birçok elastomerden ve daha sonra verilecek olan GECO elastomerlerinden oldukça düşüktür. Geri sekmenin yaklaşık % 6 seviyesine düşmesi modifiye edilmiş epiklorohidrin polimeri ile elastomerin damping özelliğinin GECO'dan yapılmış elastomerlere göre yaklaşık 8 kat arttırılabileceğini işaret etmektedir.

Reçine kullanımının CO elastomerlerinin sertlik değerine etkisi incelenmiştir. Fenolik reçine kullanılan CO-6 elastomerinin sertlik sonuçları CO-REF elastomerine göre 53'den 62'ye artış göstermiştir ve sertlik değerinde yaklaşık %15 artış olmuştur. C8/C9 aromatik hidrokarbon reçine kullanılan CO-7 elastomerinde CO-REF elastomerine göre sertlik sonuçları 53'den 58'e artış göstermiştir ve sertlik değerinde yaklaşık %8'lik artış hesaplanmıştır. C9/C10 aromatik hidrokarbon kullanılan sistemde beklenen sertlik artışı gözlenmemiştir. Sıvı polimer kullanılmış sistemde sertliğin hızla düşmesi hem reolojik hem de mekanik özelliklerde gözlenen davranışla uyumludur.

Reçine kullanılan elastomerin CO-REF karışımına göre göstermiş olduğu mekanik özellikler, geri sekme ve sertlik sonuçlarındaki değişimler bu çalışmaların sonucunda ortaya konulmuştur. Bu bilgiler ışığında CO polimerinde reçine kullanımı ile nihai ECH

elastomerinin istenilen mekanik özelliklerin kontrollü olarak değiştirilebileceği anlaşılmıştır.

Çizelge 4. 12.CO-REF, CO-5, CO-6, CO-7 ve CO-8 elastomerlerinin mekanik özellikleri.

<b>Mekanik Test Sonuçları</b>	<b>CO-REF</b>	<b>CO-5</b>	<b>CO-6</b>	<b>CO-7</b>	<b>CO-8</b>
Kopma Dayanımı (MPa)	13,7 ±1,54	10,93 ±1,91	10,9 ±1,21	10,68 ±1,77	2,34 ±0,95
Kopmadaki Uzama (%)	424 ±21	419 ±40	471 ±19	459 ±35	204 ±58
Elastik Modül (MPa)	4,35 ±0,25	12,27 ±1,73	15,48 ±0,43	5,49 ±0,27	2,64 ±0,1
%50 Gerilmedeki Modül (MPa)	1,08 ±0,04	2,03 ±0,21	2,06 ±0,05	1,24 ±0,07	0,72 ±0,01
%100 Gerilmedeki Modül (MPa)	1,7 ±0,1	2,7 ±0,2	2,6 ±0,1	1,8 ±0,1	1,1 ±0,02
Geri Sekme	6,5±0,6	6,8±0,5	6,75±0,9	10,0±1,4	6,75±0,5
Sertlik (Shore A)	53,0 ±1,0	52,0 ±1,0	62,0±1,0	58,0±1,0	35,0 ±1,0

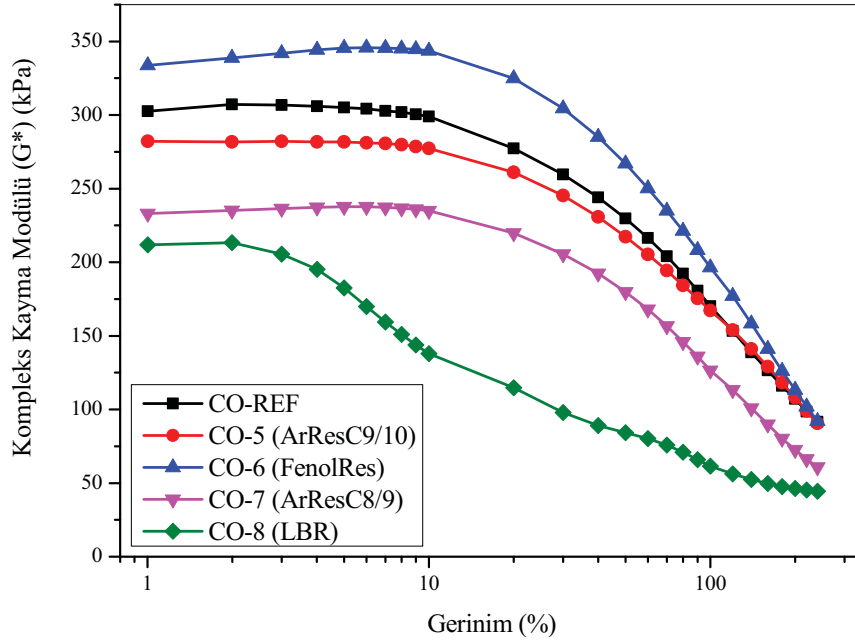
#### 4.4.3. Reçine Tipinin CO Elastomerinin Çapraz Bağ Yoğunluğu Üzerindeki Etkisi

Hazırlanan elastomerlerin çapraz bağ yoğunluğunun incelenmesi amacıyla daha önce incelenen tüm sistemlerde olduğu gibi önce RPA cihazında pişmemiş hamurun gerilim taraması yapılmış lineer viskoelastik bölgenin belirlenmiş ve karışımdaki dolgu-dolgu ve dolgu-kauçuk etkileşimlerin incelenmesine çalışılmıştır.

CO karışımları içinde gerinim taraması 60°C'de 1 Hz'de yapılmıştır. %1 gerinimdeki kompleks kayma modülü üzerinden dolgu-dolgu etkileşimleri ve %240 gerinimdeki kompleks kayma modülü üzerinde dolgu-kauçuk etkileşimleri incelenmeye çalışılmıştır. %1 gerinimdeki kompleks kayma modülü ile %240 gerinimdeki kompleks kayma modülü farkı yani  $\Delta G^*$  değeri ile payne etkisi incelenmiştir.  $\Delta G^*$  değerinin düşük olması



karışımdaki dolgunun homojen dağılımı ve işlenebilirliğin kolaylığı hakkında bilgi vermiştir. Gerinim taraması sonucu elde edilen eğriler Şekil 4.23.'de verilmiştir.



Şekil 4. 23. CO-REF, CO-5, CO-6, CO-7 ve CO-8 pişmemiş kauçuk hamurlarının 60°C'de kompleks kayma modülünün gerinim ile değişimi.

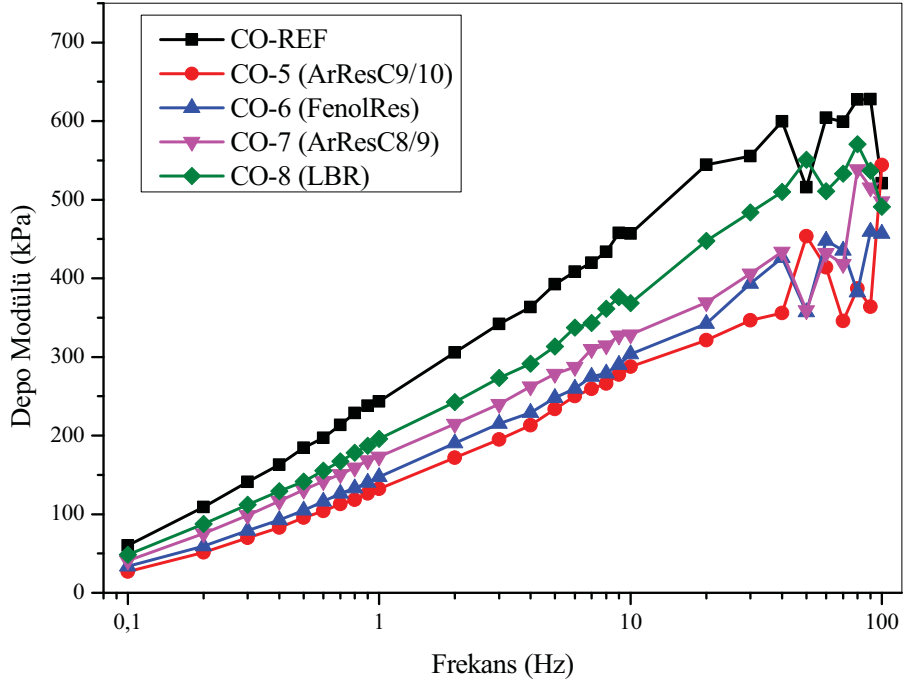
Gerinim taraması sonucunda elde edilen eğrilerin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen parametreler Çizelge 4.13.'de özetlenmiştir. Sıvı polimer kullanılan CO-8 kauçuk hamurunda en düşük  $\Delta G^*$  değeri gözlemlenmiştir. CO-REF kauçuk hamuruna 211 kPa olan  $\Delta G^*$  değerinin CO-8 kauçuk hamurunda 167,3 kPa'a düştüğü görülmüştür,  $\Delta G^*$  değerindeki azalma %21 oranındadır. C8/C9 aromatik hidrokarbon reçine kullanılan CO-7 kauçuk hamurunda ise  $\Delta G^*$  değeri 172,2 kPa dır, yine CO-REF ile karşılaştırıldığında  $\Delta G^*$  değerinde %19 oranında azalma görülmüştür. C9/C10 aromatik hidrokarbon reçine kullanılan CO-5 elastomerinde de yine  $\Delta G^*$  değerinin 211 kPa'dan 191,6 kPa azalarak %9,2 oranında düştüğü görülmüştür. Bu sonuçlar ışığında sıvı polimer ve aromatik hidrokarbon reçine kullanımının işlenebilirlik açısından poliepioklorohidrin esaslı polimerlerde iyileştirici yönde etki yaptığı gözlenmiştir. Fenolik reçine kullanılan CO-6 kauçuk hamurunda ise CO-REF kauçuk hamuruna göre düşük gerinimlerde yüksek dolgu-dolgu etkileşimi göstermiş olup 60°C %1 gerinimdeki  $G^*$  pişmemiş değeri CO-REF'a göre 302,6 kPa'dan 333,8 kPa'a arttığı (%10 artış) görülmüştür. Bunun etkisiyle CO-6 kauçuk hamurunda  $\Delta G^*$  değerinde de CO-REF

kauçuk hamuruna göre 211 kPa'dan 241,7 kPa'a artış görülmüştür. Bunun anlamı %14 oranında işlenebilirlikte zorlanma anlamına gelmektedir.

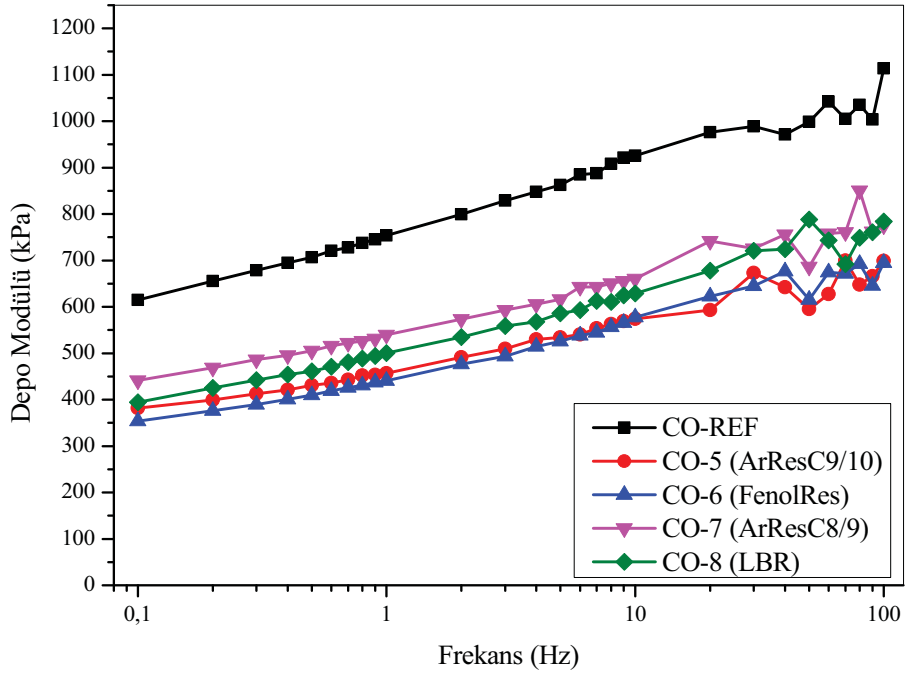
Çizelge 4. 13.CO-REF, CO-5, CO-6, CO-7 ve CO-8 kauçuk hamurları için Payne etkisi sonuçları.

<b>RPA Sonuçları</b>	<b>CO-REF</b>	<b>CO-5</b>	<b>CO-6</b>	<b>CO-7</b>	<b>CO-8</b>
60°C - %1 Gerinim $G^*$ pişmemiş (kPa)	302,6	282,1	333,8	233	211,8
60°C - %240 Gerinim $G^*$ pişmemiş (kPa)	91,6	90,5	92	60,8	44,5
$\Delta G^*$ (kPa)	211	191,6	241,7	172,2	167,3

Çapraz bağ yoğunluğunun bulunması amacıyla cihazın inebileceği en düşük gerinim değeri olan % 0,2'de frekans taraması yapılmıştır. CO-REF, CO-5, CO-6, CO-7 ve CO-8 kauçuk hamurlarının pişmemiş halinin ve pişmiş halinin 100°C'de % 0,2 gerinim de frekans taraması sonucunda elde edilen RPA eğrileri Şekil 4.24. ve Şekil 4.25.'de verilmiştir.



Şekil 4. 24. CO-REF, CO-5, CO-6, CO-7 ve CO-8 pişmemiş kauçuk hamurlarının 100°C’de depo modülünün frekans ile değişimi.



Şekil 4. 25. CO-REF, CO-5, CO-6, CO-7 ve CO-8 reçetesine göre hazırlanan elastomerlerin 100°C’de depo modülünün frekans ile değişimi.

Şekil 4.24. ve 4.25.'da verilen frekans taraması eğrilerinden elde edilen bilgiler Lee-Pawlawski-Coran yaklaşımına göre bölüm 2.3.3.'de verilmiş olan eşitlikler kullanılarak değerlendirilmiş ve elastomerlerin fiziksel ve kimyasal çapraz bağ yoğunlukları hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.14.'de verilmiştir.

CO-REF karışımına göre reçine kullanımı ile fiziksel çapraz bağ ( $X_{fiziksel}$ ) ve kimyasal çapraz bağ ( $X_{kimyasal}$ ) yoğunluklarında düşüş görülmüştür. CO-8 kauçuk hamurunda her ne kadar sıvı olmasına rağmen bir polimer kullanılması nedeniyle fiziksel takılmaların artması sonucunda her frekansta daha yüksek G' değerleri ve fiziksel çapraz bağ yoğunluğu görülmüştür. Ancak sıvı polimer içeren sistemlerin kimyasal çapraz bağlanma oranı hem reçine kullanılmış hem de reçine içermeyen sistemler daha düşüktür. Bu durum mekanik özelliklerdeki hızlı düşüşü açıklamaktadır.

CO-REF kauçuk hamurunun fiziksel çapraz bağ yoğunluğunun  $88 \text{ mol/m}^3$  kimyasal çapraz bağ yoğunluğu ise  $70 \text{ mol/m}^3$  olduğu görülmüştür. CO-REF kauçuk hamuru ile reçine kullanılan kauçuk hamurlarının fiziksel çapraz bağ yoğunluklarının ortalaması karşılaştırıldığında reçine kullanımı ile fiziksel çapraz bağ yoğunluklarında %32,4 düşüş görülmüştür. CO-REF elastomeri ile reçine kullanılan elastomerlerinin kimyasal çapraz bağ yoğunluklarının ortalaması karşılaştırıldığında reçine kullanımı ile kimyasal çapraz bağ yoğunluklarında da %33,6 düşüş görülmüştür. CO-REF kauçuk hamuruna göre reçine kullanımında meydana gelen fiziksel çapraz bağ yoğunluğunun %32,4 düşüş göstermesi reçinenin kauçuk hamurundaki plastikleştirici etkisinden kaynaklandığı düşünülmüştür. CO-REF elastomerine göre reçine kullanımında meydana gelen kimyasal çapraz bağ yoğunluğunun %33,6 düşüş göstermesi ise reçinenin çapraz bağlanma reaksiyonuna engellemesinden kaynaklandığı düşünülmüştür.

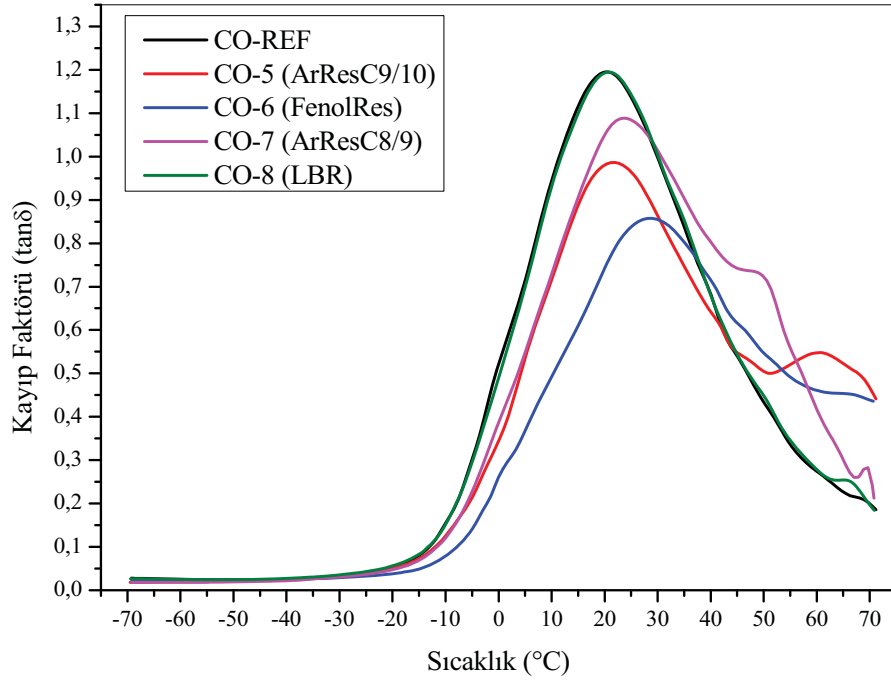
Çapraz bağ yoğunluğu ile orantılı olan çapraz bağlar arasındaki ortalama molekül ağırlığı CO-REF için  $8900 \text{ g/mol}$  olarak bulunmuştur. Reçine kullanılan karışımların çapraz bağlar arasındaki ortalama molekül ağırlıklarının  $11200-14100$  aralığında değiştiği görülmüştür, ortalaması  $12683 \text{ g/mol}$  olarak bulunmuştur. CO-REF elastomerinin çapraz bağlar arasındaki ortalama molekül ağırlığında reçine kullanılan elastomere göre %29,8 düşüş görülmüştür.

Çizelge 4. 14.CO-REF, CO-5, CO-6, CO-7 ve CO-8 kauçuk hamurları için RPA ile çapraz bağ yoğunluğu analiz sonuçları.

RPA Sonuçları	CO-REF	CO-5	CO-6	CO-7	CO-8
100°C -20 Hz					
$G'_{pişmemiş}$ (kPa)	544,6	321,2	342,2	369,1	447,8
100°C-20 Hz					
$G'_{pişmiş}$ (kPa)	976,3	592,8	622,4	741,6	678,1
$X_{kimyasal}$ (mol/m <sup>3</sup> )	70	44	45	60	37
$X_{fiziksel}$ (mol/m <sup>3</sup> )	88	52	55	59	72
$X_{toplam}$ (mol/m <sup>3</sup> )	157	96	100	120	109
$M_c$ (g/mol)	8900	14110	13437	11243	11943

#### 4.4.4. Reçine Tipinin CO Elastomerinin Dinamik-Mekanik Özellikleri Üzerindeki Etkisi

CO-5, CO-6, CO-7 ve CO-8 elastomerlerinde kullanılan farklı tip reçinelerin sönümlenme (Damping) davranışına etkisini incelemek için dinamik mekanik analiz metodu ile kayıp faktörünün ( $\tan \delta$ ) sıcaklığa bağlı değişimi incelenmiştir. Alınan veriler reçine kullanılmayan CO-REF elastomeri ile kıyaslanarak reçinenin dinamik mekanik özelliklere etkisi ve CO polimeri ile uyumluluğu anlaşılmaya çalışılmıştır. Dinamik mekanik testinden elde edilen eğriler Şekil 4.26.'da verilmiştir.



Şekil 4. 26. CO-REF, CO-5, CO-6, CO-7 ve CO-8 elastomerlerinin sıcaklığa bağlı  $\tan \delta$  eğrisi.

Dinamik mekanik analiz ile sıcaklığa karşı kayıp faktörü ( $\tan \delta$ ) eğrilerinden elde edilen parametreler Çizelge 4.15.'de verilmiştir. Sıvı reçine kullanılan CO-8 elastomeri dışındaki elastomerlerin CO-REF elastomerine göre reçine kullanımı ile Tg sıcaklıklarında artışlar görülmektedir. Sıvı polimer kullanılmış sistem için sıvı polimer kullanılmamış elastomer ile bire bir aynı tip  $\tan \delta$  - sıcaklık profili elde edilmiştir. Fenolik reçine kullanılan CO-6 elastomerinde CO-REF elastomerine göre Tg sıcaklığı 20,3 °C'den 28,8 °C'ye artış göstermiştir, Tg sıcaklığında 8,5 °C artış gözlenmiştir. Fenolik reçine kullanılan CO-6 elastomerinde Tg pik noktasındaki kayıp faktörü ( $\tan \delta$ ) değeri 1,19'dan 0,85'e düşüş göstermiştir ve etkin sönümlenme alanı 62,9°C'den en az 72 °C'ye artış göstermiştir. Fenolik reçinenin kullanımı ile Tg noktasındaki artış, Tg pik noktasındaki düşme ve eğrinin daha geniş bir alana yayılması sönümlenme davranışı açısından oldukça önemlidir. Fenolik reçinenin poliepioklorohidrin esaslı polimerler ile uyumluluğunun yüksek olduğu ve sönümlenme davranışlarına önemli ölçüde katkı sağladığı ortaya konulmuştur.

C9/C10 aromatik hidrokarbon reçine kullanılan CO-5 ve C8/C9 aromatik hidrokarbon reçine kullanılan CO-7 elastomerlerinde ise sırasıyla CO-REF'a göre Tg noktası 20,3 °C'den 21,3 °C'ye ve 23,3 °C'ye artış gözlemlenmiştir. Aromatik hidrokarbon reçine kullanılan CO-5 ve CO-7 elastomerleri için sıcaklığa bağlı kayıp faktörü ( $\tan \delta$ ) eğrileri

incelendiğinde ikincil pikler görülmüştür. Bu nedenle aromatik hidrokarbon reçinelerin poliepiklorohidrin elastomerler ile kısmen uyumluluk gösterdikleri düşünülmektedir. Ancak yüksek sıcaklıklarda örneğin 50 °C de bu ikinci pik ile  $\tan \delta$  değerinin 0,3 seviyesinden 0,8 seviyesine artışı yüksek sıcaklıklardaki yüksek sönümlenme istemlerine sahip olan CO elastomerlerinin hazırlanmasında Aromatik hidrokarbon kullanılmasının bir çözüm oluşturacağını göstermiştir.

Sıvı polimer kullanılan CO-8 elastomerinin dinamik mekanik özelliklerinde herhangi bir değişime rastlanmamıştır. Yapılan mekanik analizlerde ortaya çıkan mekanik davranışlardaki kötüleşmenin ve dinamik mekanik özelliklerin sonuçları ışığında CO polimeri ile sıvı polimerin tamamıyla uyumsuz olduğu düşünülmüştür.

Çizelge 4. 15.CO-REF, CO-5, CO-6, CO-7 ve CO-8 elastomerlerinin dinamik mekanik analiz sonuçlarından elde edilen veriler.

Sonuçlar	CO-REF	CO-5	CO-6	CO-7	CO-8
Tg (°C)	20,3	21,3	28,8	23,3	20,3
Tg Pik Noktasındaki $\tan \delta$	1,19	0,99	0,85	1,09	1,19
Etkin Sönümlenme Aralığı (°C) ( $\tan \delta > 0,3$ )	-5 ile +57,9 arası.	-1,7 ile +70 arası.	2 ile +70 arası.	-2,8 ile +65,4 arası.	-5 ile +57,9 arası.

#### 4.4.5. Reçine Tipinin CO Elastomerinin Enerji Sönümlenme Kapasitesi Üzerindeki Etkisi

Poli(epiklorohidrin) elastomerinin sönümlenme (damping) özelliği genel olarak epiklorohidrin terpolimerlerinden daha düşüktür. Ancak bu çalışmada kullanılan DP5245 CO kauçuğu üretici firma tarafından modifiye edilerek ultra high damping bir kauçuk haline dönüştürülmüş bir kauçuktur. Dinamik mekanik analiz çalışmaları sonucunda daha geniş bir sıcaklık aralığında GECO'dan daha yüksek  $\tan \delta$  değerlerinin elde edilmesi bunu kanıtlamıştır. Yüksek sönümlenme özelliğine sahip CO elastomerinin döngülü sönümlenme özelliklerine karışmada kullanılan reçinenin ve sıvı polimerin

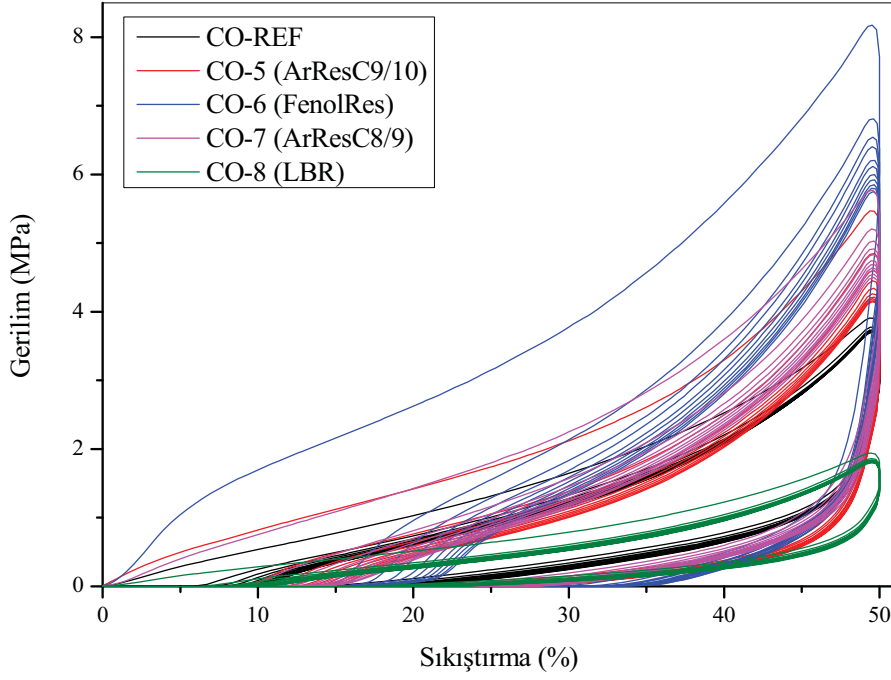
etkisini incelemek amacıyla evrensel test cihazında tek yönlü sıkıştırma testi uygulanmıştır. CO-REF, CO-5, CO-6, CO-7 ve CO-8 elastomerlerinin %50 sıkıştırılmasına ait sıkışma-kuvvet eğrileri Şekil 4.27.'de verilmiştir. Bu verilerden elde edilerek hesaplanan absorplanan enerji miktarlarının döngü sayısına bağlı değişimleri Şekil 4.28.'de verilmiştir.

Döngülü sıkışma ve geri gelme eğrilerinden görüldüğü gibi ileri ve geri yöndeki alanlar arasındaki fark (histerisis) aşağıda açıklanacağı gibi GECO elastomerlerinden ve daha önce grubumuzda yüksek enerji sönmüne amacıyla hazırlanan silikon elastomerlerden oldukça fazladır [30,72,73]. Bunun anlamı CO elastomerinin GECO dan daha yüksek enerji sönmüne özelliğine sahip olduğudur.

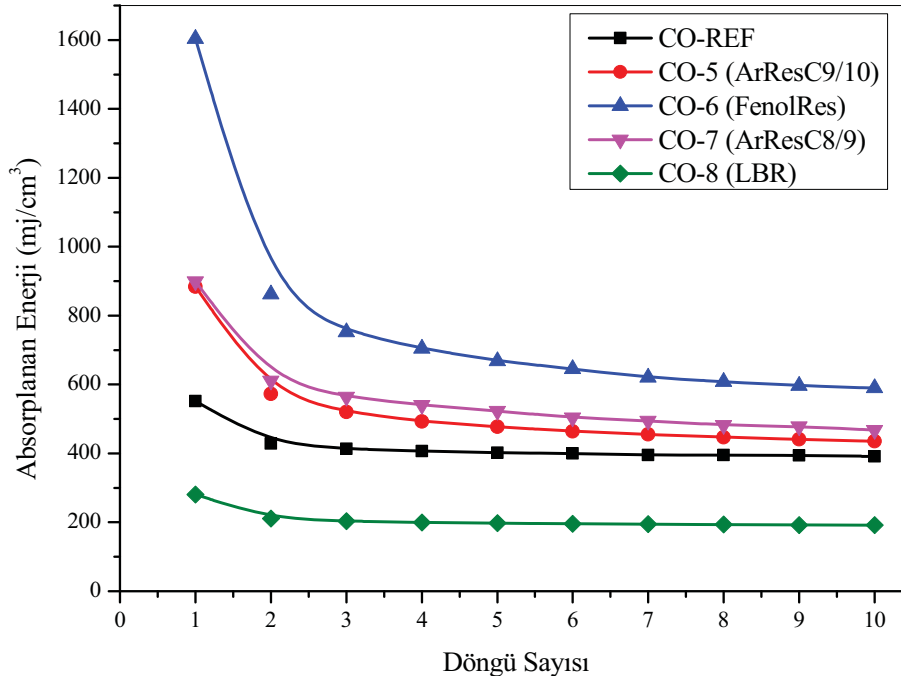
Şekillerden görüldüğü gibi CO-6 elastomeri için fenolik reçine kullanımı ile absorplanan enerji miktarı CO-REF elastomerine göre büyük ölçüde artış gözlemlenmiştir ve kullanılan farklı reçine tiplerine göre CO elastomeri için en yüksek absorplanan enerji miktarına ulaşılmıştır. CO-6 elastomerinde CO-REF elastomerine göre absorplanan enerji miktarı 1. döngüde  $551,3 \text{ mJ/cm}^3$ 'den  $1603,55 \text{ mJ/cm}^3$ 'e artış gösterdiği görülmüştür enerji absorplama kapasitesi 2,9 kat artış hesaplanmıştır. Farklı zincir uzunluğunda aromatik hidrokarbon reçine kullanılan CO-5 ve CO-7 elastomerleri birbirine yakın sönmüne davranışları göstermiştir ve CO-REF elastomerine göre absorplanan enerji miktarı 1. döngüde  $551,3 \text{ mJ/cm}^3$ 'den ortalama  $891,5 \text{ mJ/cm}^3$ 'e artış göstermiştir ve artış oranı %61,7 civarındadır.

Sıvı polimer kullanılan CO-8 elastomerinin CO-REF elastomerine göre absorplanan enerji miktarında azalma gözlemlenmiştir. CO-8 elastomeri CO-REF elastomerine göre absorplanan enerji miktarı 1. döngüde  $551,3 \text{ mJ/cm}^3$ 'den  $280,2 \text{ mJ/cm}^3$ 'e düşmüştür ve enerji sönmüne özelliği % 49,2 azalmıştır. Sertliğin düşmesi, mekanik özelliklerinin azalması sıkışma geriliminin düşmesi sıvı polimer içeren sistemlerde daha düşük enerji absorpsiyonu gözlenmesinin ana sebepleridir. %50 sıkıştırmak için gerekli gerilimin döngü sayısı ile değişimi Şekil 4.29'da verilmiştir.

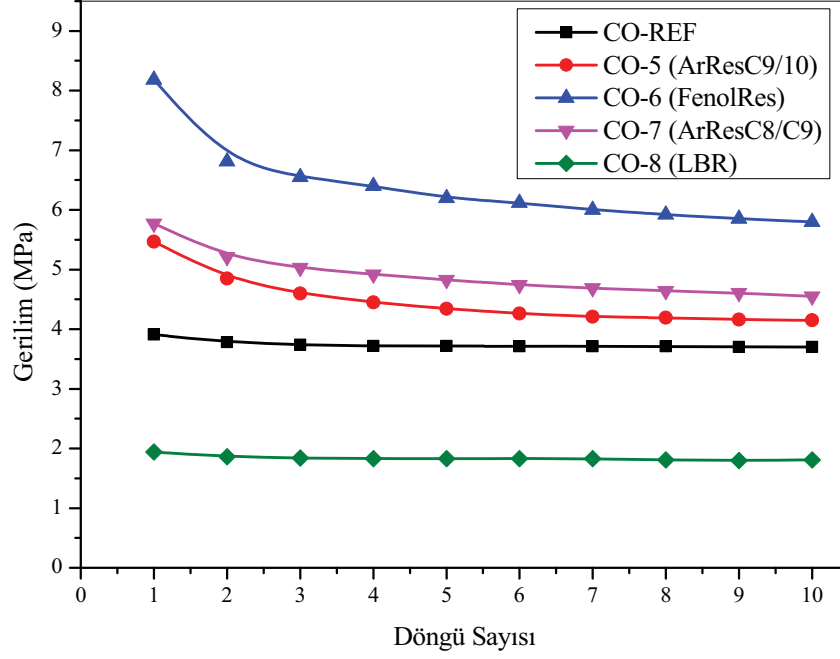




Şekil 4. 27. CO-REF, CO-5, CO-6, CO-7 ve CO-8 elastomerlerinin 10 döngülü sıkıştırma-gerilim eğrileri.



Şekil 4. 28. CO-REF, CO-5, CO-6, CO-7 ve CO-8 elastomerlerinin %50 sıkıştırma sırasında absorbladığı enerjinin döngü sayısı ile değişimi.

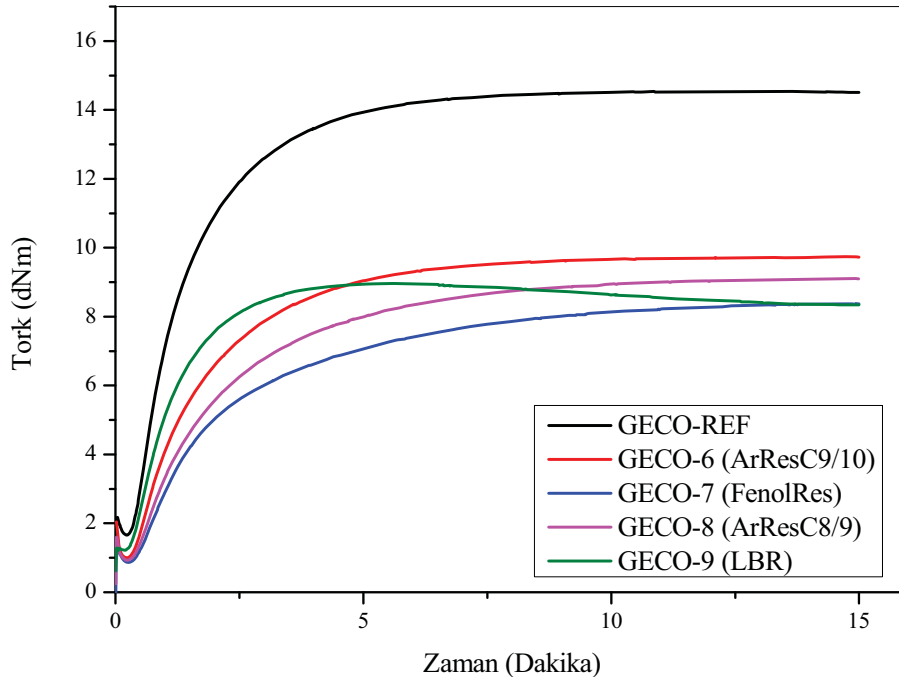


Şekil 4. 29. CO-REF, CO-5, CO-6, CO-7 ve CO-8 elastomerlerinin %50 sıkıştırılması için gerekli gerilim değerinin döngü sayısı ile değişimi.

#### 4.5. Reçine Tipinin Poli(epiklorohidrin-*ko*-etilen oksit-*ko*-allil glisidil eter) (GECO) Kauçuğu Üzerindeki Etkisi

##### 4.5.1. Reçine Tipinin GECO Kauçuğunun Pişme Karakteristiğine Etkisi

Reçinelerin GECO kauçuğunun pişme kinetiğine, ağ yapısına, mekanik ve dinamik–mekanik özelliklerine etkisini incelemek amaçlı Çizelge 3.5.’de verilen reçetelere göre GECO-REF, GECO-6, GECO-7, GECO-8 ve GECO-9 karışımları hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımlardan elde edilen hamurların pişme eğrileri Şekil 4.30.’da verilmiştir. Burada GECO-REF olarak tanımlanan sistem reçine kullanılmadan hazırlanan karışımdır. GECO-6 da C9/10 karbonlu aromatik reçine GECO-7’de fenolik reçine, GECO-8 de C8/9 karbonlu aromatik reçine ve GECO-9’da sıvı polimer (LBR) kullanılmıştır.



Şekil 4. 30. GECO-REF, GECO-6, GECO-7, GECO-8 ve GECO-9 kauçuk hamurlarının 200°C’deki MDR kür eğrileri.

MDR ile pişme sırasında tork değerinin zamana bağlı değişimi incelenmiştir. MDR eğrilerinin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen kür parametleri Çizelge 4.16.’da verilmiştir. GECO-REF karışımına göre reçine ilavesi ile  $M_L$  ve  $M_H$  değerlerinde yukarıda verilen CO ve farklı reçine içeren sistemlerde olduğu gibi düşüş görülmüştür. Bu düşüşün reçinenin plastikleştirici gibi davranmasından dolayı olduğu düşünülmüştür. Sıvı polimer kullanılan GECO-9 karışımında maksimum tork değerine ulaşıktan sonra tekrar düşüş gözlenmiştir, bunun sebebi sıvı polimerin yüksek ısıda bozunması sonucu zincir kesilmesi reaksiyonlarını hızlandırmasından kaynaklanabileceği düşünülmüştür. Reçine/plastikleştirici kullanılmış sistemlerde en hızlı kürleşme sıvı polimer kullanılmış olan GECO-9 sisteminde gözlenmiştir. Ancak tork değerinin  $M_H$  değerinden sonra yukarıda belirtildiği gibi hızla reversiyona gitmesinden dolayı daha fazla artış gözlenememiştir. GECO + reçine içeren karışımların reolojik özellikler CO + reçine içeren sistemlerdeki davranışı izlemiştir. Reçine kullanılmış sistemler için delta tork değeri GECO-6 > GECO-8 > GECO-7 sırasına göre azalmıştır. Fenolik reçinenin molekül büyüklüğü hakkında net bir bilgi olmamakla birlikte aromatik reçinedeki karbon sayısının artmasıyla delta tork değerinin arttığı görülmüştür. ARResC9/10 kullanılmış GECO-6’nın delta tork değeri ARResC8/9 kullanılmış GECO-8’den daha fazladır. En düşük delta tork değeri fenolik reçine (PhenRes) kullanılmış sistemde

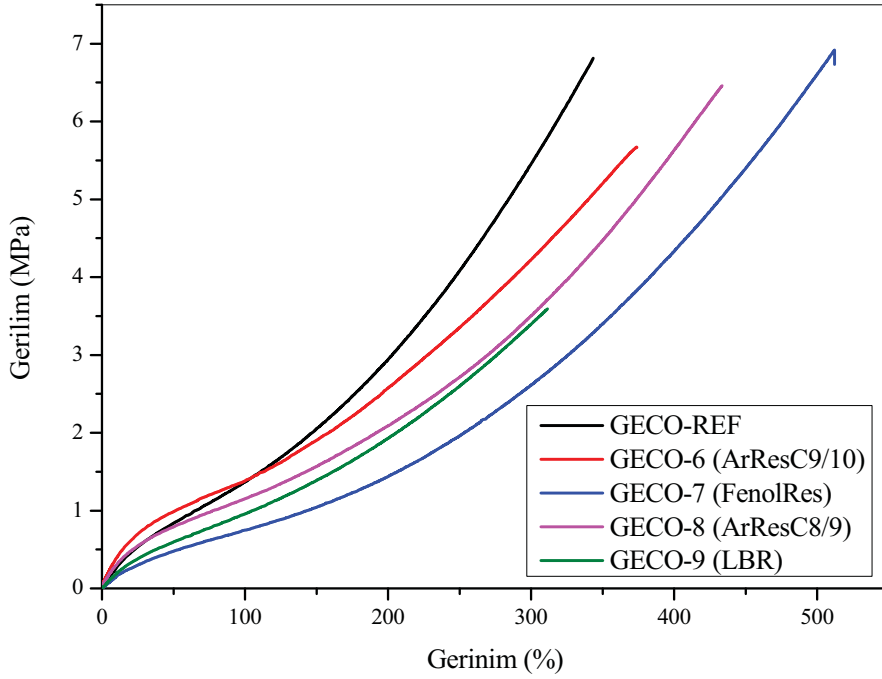
gözlenmiştir. Plastikleştirici kullanılmış sistemlerde gözlenen pişme genliğindeki bu azalmanın sadece plastikleştiricinin molekül büyüklüğünden mi yoksa elastomerin çapraz bağ yoğunluğu düşürmesinden mi kaynaklandığını belirlemek için elastomerlerin RPA ile çapraz bağ yoğunlukları belirlenecektir.

Çizelge 4. 16. GECO-REF, GECO-6, GECO-7, GECO-8 ve GECO-9 kauçuk hamurlarının reometre eğrilerinden elde edilen kür parametreleri.

<b>Kür Parametresi</b>	<b>GECO-REF</b>	<b>GECO-6</b>	<b>GECO-7</b>	<b>GECO-8</b>	<b>GECO-9</b>
$M_L$ (dNm)	1,66	1	0,87	0,93	1,22
$M_H$ (dNm)	14,54	9,74	8,38	9,11	8,96
$ts_2$ (dak.)	0,57	0,75	0,99	0,89	0,63
$ts_{90}$ (dak.)	3,7	4,55	6,83	5,84	2,58
$\Delta$ Tork ( $M_H - M_L$ )	12,88	8,74	7,51	8,18	7,74
Pişme Hız İndeksi (CRI dk <sup>-1</sup> )	31,95	26,32	17,12	20,20	51,28

#### 4.5.2. Reçine Tipinin GECO Elastomerinin Mekanik Özelliklerine Etkisi

Reçinelerin GECO elastomerin mekanik özelliklerine etkisini incelemek için GECO-REF, GECO-6, GECO-7, GECO-8 ve GECO-9 reçetelerine göre hazırlanan hamurların 200°C’de t90 süresinde 2 mm kalınlıkta pişirilmiş test plakalarından önce evrensel test cihazı ile mekanik özellikleri incelenmiş, kopma dayanımı, kopmadaki uzama, elastik modül değeri belirlenmiştir. Aynı hamurlardan hazırlanan diskler kullanılarak geri sekme testi ve sertlik testleri de yapılmıştır. GECO-REF, GECO-6, GECO-7, GECO-8 ve GECO-9 hamurlarının mekanik çekme testi eğrileri Şekil 4.31.’de verilmiştir.



Şekil 4. 31. GECO-REF, GECO-6, GECO-7, GECO-8 ve GECO-9 elastomerlerinin gerilim-gerinim eğrileri.

Gerilim-gerinim eğrilerinin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen parametreler ve elastomerlerin geri sekme ve sertlik değerleri Çizelge 4.17.'de verilmiştir. GECO-REF elastomerine göre uzun zincirli aromatik reçine kullanılan GECO-6 elastomerinin elastik modül değeri 2,59 MPa'dan 3,94 MPa'a artmıştır ve elastik modül değerinde %52 artış görülmüştür.. GECO-6 elastomerinde kullanılan aromatik hidrokarbon reçineye göre daha kısa zincirli aromatik hidrokarbon reçine bulunan GECO-8 elastomerinde ise GECO-REF karışımına göre elastik modül değeri 2,59 MPa'dan 2,92 MPa'a artmıştır ve elastik modül değerindeki artış %12,7 oranındadır. Bu veriler ışığında aromatik reçine kullanımının GECO polimerinde elastik modülü değeri üzerinde iyileştirici etkisini olduğu sonucuna varılmıştır. Fenolik reçine kullanılan GECO-7 elastomerinde GECO-REF elastomerine göre en belirgin olarak kopmadaki uzama yüzdesinde iyileşme gözlenmiştir. Kopmadaki uzama fenolik reçine kullanılan GECO-7 elastomerinde GECO-REF elastomerine göre %356'dan %488'e artmıştır, kopmadaki uzama %37 oranında artış göstermiştir. Sıvı polimer kullanılan GECO-9 elastomerinde GECO-REF elastomerine göre mekanik özelliklerin tamamında kötüleşme görülmüştür. Bunun sebebinin sıvı polimerin GECO polimeri ile uyumluluğunun düşük olmasından ve/veya GECO-9 'un 10 dk pişirilme süresinde reversiyon ile bozunmaya uğramasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Genel

olarak değerlendirildiğinde reçine içermeyen ve içeren sistemlerin kopmadaki uzama değerleri delta tork değerlerinde olduğu gibi GECO-REF > GECO-6 > GECO-8 > GECO-7 sırasına göre azalma göstermiştir.

Reçine kullanılan GECO-6, GECO-7, GECO-8 ve GECO-9 elastomerlerinin sönümlenme özelliğinin incelenmesi için geri sekme testi sonuçları GECO-REF elastomeri ile karşılaştırılmıştır. GECO-REF elastomerine göre fenolik reçine kullanılan GECO-7 elastomeri için geri sekme değeri 52,5'den 36,5'e düşmüştür. GECO-7 elastomeri için ölçülen 36,5 değeri reçine kullanılan sistemler içinde en düşük geri sekme değeridir. Bir elastomerin düşük geri sekme değerine sahip olması elastik özelliğinin düşük enerji sönümlenme özelliğinin yüksek olduğunu gösteren bir işarettir. GECO-6 sistemi için geri sekme değeri GECO-REF'in geri sekme değerinden yaklaşık 4 birim daha yüksek olmasına rağmen sırasıyla C8/9 karbonlu aromatik reçine ve sıvı polimer (LBR) kullanılmış GECO-8 ve GECO-9 sistemleri geri sekme değeri için reçine kullanılmamış GECO-REF sistemine oldukça yakındır. Bu sonuçlar geri sekme açısından fenolik reçinenin GECO polimeri ile uyumluluğunun sönümlenme özelliklerini iyileştirici etki oluşturduğu düşünülmektedir. Daha önce Aksüt ve Şen tarafından fenil grubu içeren silikon elastomerleri ile yapılan çalışmaların sonucunda fenil gruplarının absorplanan enerjiyi dağıtma ve enerji sönümlenme açısından bir avantaj yarattığı bu nedenle fenil vinilmetil silikon (PVMQ) elastomerlerinin vinil metil silikon(VMQ) elastomerlerine göre daha yüksek enerji sönümlenme (damping) özelliğine sahip olduğu kanıtlanmıştır [30,72,73].

Reçine kullanımının GECO elastomerlerinin sertlik değerine olan etkisi de incelenmiştir. GECO-REF karışımına göre uzun zincirli aromatik hidrokarbon reçine kullanılan GECO-6 elastomerinde sertlik değeri 52'den 54'e artmıştır sertlik değerindeki artış %3,8 dir. Fenolik reçine kullanılan GECO-7 elastomerinde ise GECO-REF elastomerine göre sertlik değeri 52'den 41'ye düşmüştür, sertlik değerinde %22 oranında düşüş görülmüştür. GECO-6 ve GECO-8 sistemleri için GECO-REF'e yakın bir sertlik gözlenirken GECO-9 sistemi için sertlik değerinin 42 değerine düşmesi karışımda kullanılan sıvı polimerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Reçine kullanılarak hazırlanan elastomerin reçine kullanılmadan hazırlanan GECO elastomerine göre göstermiş olduğu farklı mekanik, geri sekme ve sertlik özellikleri

GECO kauçuğu için CO kauçuğunda olduğu gibi reçine kullanımı ile istenilen fiziko-mekanik özelliklerin kontrollü olarak ayarlanabileceğini göstermiştir.

Çizelge 4. 17. GECO-REF, GECO-6, GECO-7, GECO-8 ve GECO-9 elastomerlerinin mekanik özellikleri.

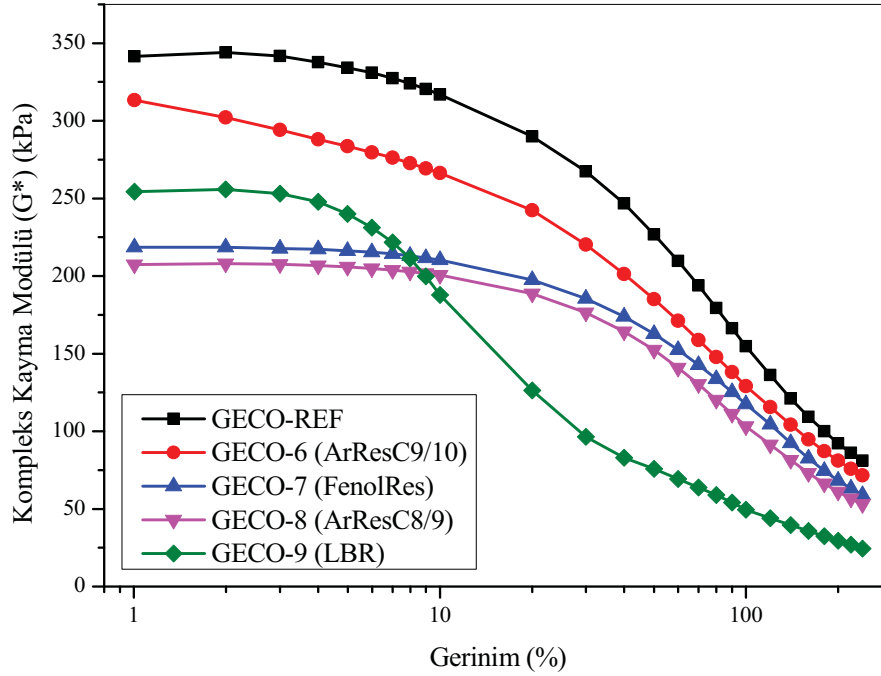
<b>Mekanik Test Sonuçları</b>	<b>GECO-REF</b>	<b>GECO-6</b>	<b>GECO-7</b>	<b>GECO-8</b>	<b>GECO-9</b>
Kopma Dayanımı (MPa)	6,55 ±0,34	5,27 ±0,73	6,45 ±1,01	6,48 ±0,27	3,12 ±0,63
Kopmadaki Uzama (%)	356 ±7	354 ±31	488 ±53	439 ±6	286 ±38
Elastik Modül (MPa)	2,59 ±0,15	3,94 ±0,33	1,31 ±0,08	2,92 ±0,02	1,68 ±0,03
%50 Gerilmedeki Modül (MPa)	0,85 ±0,02	1,0 ±0,04	0,47 ±0,01	0,78 ±0,02	0,6 ±0,01
%100 Gerilmedeki Modül (MPa)	1,39 ±0,04	1,38 ±0,04	0,74 ±0,01	1,14 ±0,01	0,96 ±0,01
Geri Sekme	52,5 ± 0,6	57,0 ± 1,0	36,5 ± 0,6	51,0 ± 1,0	53,0 ± 1,0
Sertlik (Shore A)	52,0 ± 1,0	54,0 ± 1,0	41,0 ± 1,0	52,0 ± 1,0	42,0 ± 1,0

#### **4.5.3. Reçine Tipinin GECO Elastomerinin Çapraz Bağ Yoğunluğu Üzerindeki Etkisi**

Reçine tipinin GECO elastomerlerinin çapraz bağ yoğunluğu üzerindeki etkisini incelemek amacıyla önce RPA cihazında pişmemiş hamurun gerilim taraması yapılmış lineer viskoelastik bölgenin belirlenmesine ve karışımındaki dolgu-dolgu ve dolgu-kauçuk etkileşimlerin incelenmesine çalışılmıştır.

Düşük gerinimlerde kauçuktaki dolgu-dolgu etkileşimleri ve yüksek gerinimlerde dolgu-kauçuk etkileşimleri Şekil 2.26.'da gösterilmiştir. Gerinim taraması 60°C'de 1 Hz'de yapılmıştır. %1 gerinimdeki kompleks kayma modülü üzerinden dolgu-dolgu etkileşimleri ve %240 gerinimdeki kompleks kayma modülü üzerinde dolgu-kauçuk etkileşimleri incelenmeye çalışılmıştır. %1 gerinimdeki kompleks kayma modülü ile

%240 gerinimdeki kompleks kayma modülü farkı yani  $\Delta G^*$  değeri ile payne etkisi incelenmiştir.  $\Delta G^*$  değerinin düşük olması karışımdaki dolgunun homojen dağılımı ve işlenebilirliğin kolaylığı hakkında bilgi vermiştir. Gerinim taraması sonucu elde edilen eğriler Şekil 4.32.'de verilmiştir.



Şekil 4. 32. GECO-REF, GECO-6, GECO-7, GECO-8 ve GECO-9 pişmemiş kauçuk hamurlarının 60°C'de kompleks kayma modülünün gerinim ile değişimi.

Gerinim taraması sonucunda elde edilen eğrilerin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen parametreler Çizelge 4.18.'de özetlenmiştir. Reçineli sistemlerde, fenolik reçine kullanılan GECO-7 kauçuk hamuru ve C8/C9 aromatik hidrokarbon reçine kullanılan GECO-8 kauçuk hamurunda reçine kullanılmamış sisteme göre oldukça düşük  $\Delta G^*$  değeri görülmüştür. GECO-7 kauçuk hamurunun  $\Delta G^*$  değeri GECO-REF'a göre 260,3 kPa'dan 159,7 kPa'a, %38,6 oranında düşmüştür GECO-8 kauçuk hamurunda ise  $\Delta G^*$  değerindeki bu düşüş %40,7 oranındadır (260,3 kPa'dan 154,3 kPa'a düşmüştür) GECO-7 ve GECO-8 kauçuk hamurlarında %1 gerinimdeki  $G^*$  değerleri incelendiğinde GECO-REF karışımına göre 341,4 kPa'dan sırasıyla 218,6 ve 207,3 kPa'a düşerek daha düşük dolgu-dolgu etkileşimi gösterdiği görülmüştür.  $G^*$  değerlerinin GECO-REF > GECO-6 > GECO-7  $\approx$  GECO-8 sırasına göre azalması GECO hamurlarında reçine kullanılması ile işlenebilirliği kolaylaştığı ve daha homojen bir dolgu dağılımının elde edilmesini sağladığı görülmüştür. Sıvı polimer kullanılan GECO-9 kauçuk hamurundaki davranış reçine kullanılan sistemlerden oldukça farklıdır. Düşük frekanslarda GECO-7



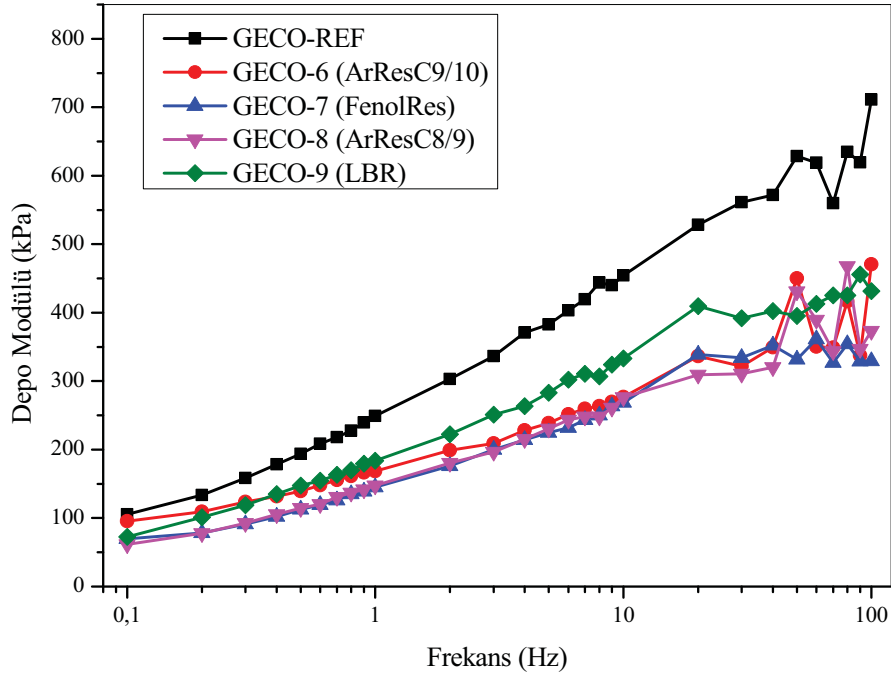
ve GECO-8 sisteminden daha yüksek bir  $G^*$  değeri gözlenirken frekansın atmasıyla  $G^*$  değeri hızla düşüş göstermiş ve sistem en yüksek  $\Delta G^*$  değerine sahip olmuştur. Bunun sebebinin sıvı polimerin yüksek frekanslarda artan akma eğiliminden kaynaklandığı düşünülmektedir. GECO-9 kauçuk hamuru ile GECO-REF için %240 gerinimdeki  $G^*$  değerleri incelendiğinde dolgu kauçuk etkileşiminde 81,1 kPa'dan 24,4 kPa'a yani % 70 oranında düşüş görülmüştür.

Çizelge 4. 18. GECO-REF, GECO-6, GECO-7, GECO-8 ve GECO-9 kauçuk hamurları için Payne etkisi sonuçları.

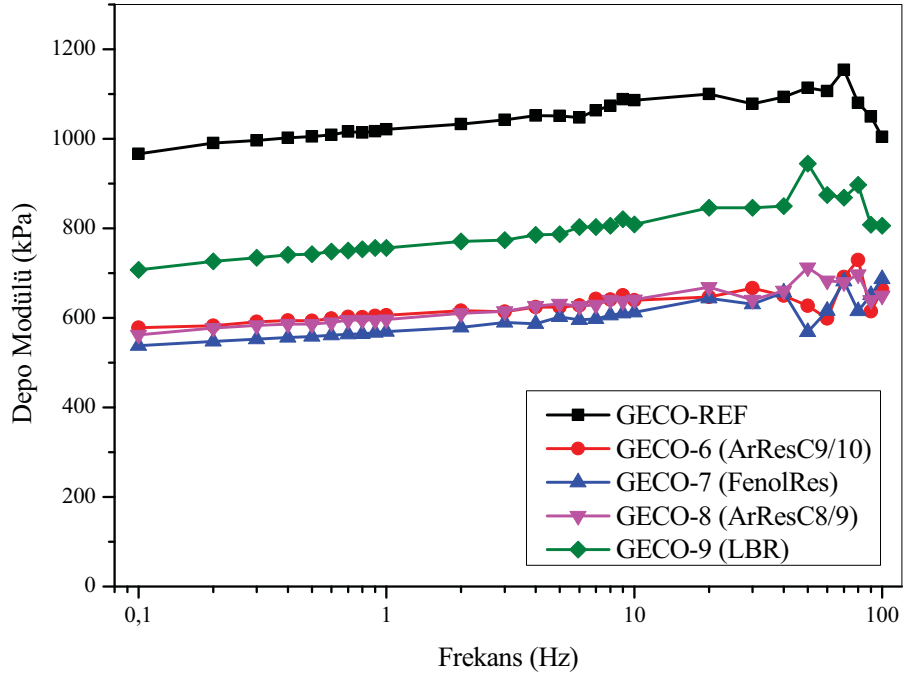
RPA Sonuçları	GECO-REF	GECO-6	GECO-7	GECO-8	GECO-9
60°C - %1 Gerinim $G^*$ pişmemiş (kPa)	341,4	313,3	218,6	207,3	254,3
60°C - %240 Gerinim $G^*$ pişmemiş (kPa)	81,1	71,6	58,9	53	24,4
$\Delta G^*$ (kPa)	260,3	241,7	159,7	154,3	229,9

Yukarıda verilen mekanik, geri sekme, sertlik ve reolojik veriler reçine kullanılarak hazırlanan GECO elastomerlerinin özelliklerinin sıvı polimer kullanılarak hazırlanan reçetelerle bir arada değerlendirilmesinin çok doğru olmadığına reçine içermeyen ve reçine içeren sistemlerin kendi içinde ve reçine/plastikleştirici içermeyen sistem ile sıvı polimer içeren sistemi kendi içinde karşılaştırmanın daha doğru olacağına sonucuna varılmıştır. Bu nedenle bundan sonraki aşamalarda ve grafiklerde yukarıda olduğu gibi tüm GECO-REF, GECO-6, GECO-7, GECO-8 ve GECO-9 karışımlarının/elastomerleri bir arada verilmiş ancak karşılaştırmalar bu sistematığe göre yapılmıştır.

Hazırlanan elastomerlerin çapraz bağ yoğunluğunun bulunması amacıyla cihazın inebileceği en düşük gerinim değeri olan % 0,2'de frekans taraması yapılmıştır. GECO-REF, GECO-6, GECO-7, GECO-8 ve GECO-9 kauçuk hamurlarının pişmemiş halinin ve pişmiş halinin 100°C'de % 0,2 gerinim de frekans taraması sonucunda elde edilen RPA eğrileri Şekil 4.33. ve Şekil 4.34.'de verilmiştir.



Şekil 4. 33. GECO-REF, GECO-6, GECO-7, GECO-8 ve GECO-9 pişmemiş kauçuk hamurlarının 100°C’de depo modülünün frekans ile değişimi.



Şekil 4. 34. GECO-REF, GECO-6, GECO-7, GECO-8 ve GECO-9 reçetesine göre hazırlanan elastomerlerin 100°C’de depo modülünün frekans ile değişimi.

Şekil 4.33. ve 4.34.’de verilen frekans taraması eğrilerinden elde edilen bilgiler Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımına göre bölüm 2.3.3.’de verilmiş olan eşitlikler kullanılarak değerlendirilmiş ve elastomerlerin fiziksel ve kimyasal çapraz bağ yoğunlukları hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.19.’da verilmiştir.

GECO-REF karışımına göre reçine kullanımı ile fiziksel çapraz bağ ( $X_{fiziksel}$ ) ve kimyasal çapraz bağ ( $X_{kimyasal}$ ) yoğunluklarında düşüş görülmüştür. GECO-6, GECO-7, GECO-8 kauçuk hamurlarının fiziksel çapraz bağ yoğunluklarının 47-55 mol/m<sup>3</sup> aralığında değişmiştir, ortalaması 54,5 mol/m<sup>3</sup> olarak hesaplanmıştır.. GECO-REF kauçuk hamurunun fiziksel çapraz bağ yoğunluğunun 85 mol/m<sup>3</sup> tür. GECO-REF kauçuk hamuru ile reçine kullanılan kauçuk hamurlarının fiziksel çapraz bağ yoğunluklarının ortalaması karşılaştırıldığında reçine kullanımı ile fiziksel çapraz bağ yoğunluklarında %36 düşüş görülmüştür. Bu düşüş reçine varlığında zincir takılmalarının azalmasının bir sonucu olduğu düşünülmektedir. Reçinesiz GECO-REF elastomerinin kimyasal çapraz bağ yoğunluğunun 92 mol/m<sup>3</sup> olduğu bulunmuştur. Reçine kullanılan elastomerlerinin kimyasal çapraz bağ yoğunluğunun GECO-6 > GECO-8 >GECO-7 sırasına göre azaldığı görülmüştür. Reolojik analizler sonunda elde delta tork değerinin ve mekanik özellikleri değişim sırası paralellik göstermiştir. Yüksek karbon sayılı reçinede en yüksek çapraz bağ yoğunluğu elde edilirken en düşük çapraz bağ yoğunluğu aromatik reçine kullanılan sistemde gözlenmiştir.

GECO-REF kauçuk hamuruna göre reçine kullanımında meydana gelen kimyasal çapraz bağ yoğunluğunun düşüş göstermesi CO sisteminde olduğu gibi reçinenin kauçuk hamurundaki plastikleştirici etkisinden kaynaklandığı düşünülmüştür.

Çapraz bağ yoğunluğu ile orantılı olan çapraz bağlar arasındaki ortalama molekül külesinin ( $M_c$ ) kullanılan reçine tipine bağlı olarak değişimi Çizelge 4.10'da verilmiştir. GECO-REF için  $M_c$  değeri 7300 g/mol olarak bulunmuştur. Reçine eklenmesiyle  $M_c$  değeri yaklaşık yarı yarıya düşüş göstermiştir. Reçineli sistemler kendi içinde karşılaştırıldığında değişimler çok az olmakla birlikte bir çok özellikle gözlemlendiği gibi  $M_c$  değeri de GECO-6 < GECO-8 < GECO-7 yani C9/C10 hidrokarbon reçine < C8/C9 < fenolik reçine sırasına göre değişim göstermiştir.  $M_c$  değerinin değişiminin daha az olmasının en önemli sebebi kauçukların yoğunluklarının birbirinden farklı olmasıdır.

Plastikleştirici olarak sıvı polimer kullanılarak hazırlanan GECO-9 elastomerinin çapraz bağ yoğunluğu plastikleştirici içermeyen GECO-REF sistemi ile karşılaştırıldığında karışıma sıvı polimerin eklenmesiyle beklenildiği gibi hem fiziksel hem de kimyasal çapraz bağ yoğunluğu azalmıştır bunun sonucunda da  $M_c$  değerinden bir artış gözlenmiştir. Sıvı polimer içeren sistemin her frekansta  $G'$  değerinin reçine içeren sistemlerden daha yüksek olması sıvı polimerin zincir takılmalarını arttırmasının bir

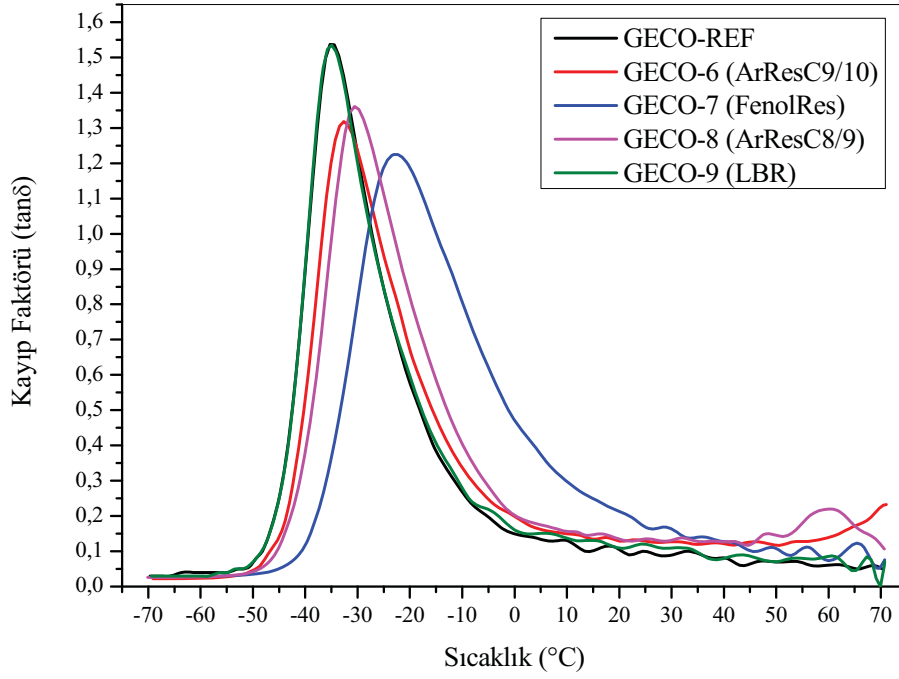
sonucudur. Bu nedenle GECO-9 hamuru için GECO-6, GECO-7 ve GECO-8 den daha yüksek fiziksel çarpaz bağ yoğunluğu gözlenmiştir. GECO-9 hamuru için kimyasal çarpaz bağlanmaların reçine içeren sistemden daha yüksek olmasının sebebi ise sıvı bütadien kauçuğunun (LBR) kauçuğunun çarpaz bağlanma reaksiyonlarına etkin olarak katılmasından bir sonucu olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 4. 19. GECO-REF, GECO-6, GECO-7, GECO-8 ve GECO-9 kauçuk hamurları için RPA ile çarpaz bağ yoğunluğu analiz sonuçları.

RPA Sonuçları	GECO-REF	GECO-6	GECO-7	GECO-8	GECO-9
100°C -20 Hz					
$G'_{pişmemiş}$ (kPa)	528,4	288,8	338,6	309,5	409,4
100°C-20 Hz					
$G'_{pişmiş}$ (kPa)	1099,9	657,5	634,6	668,8	845,9
$X_{kimyasal}$ (mol/m <sup>3</sup> )	92	59	49	58	70
$X_{fiziksel}$ (mol/m <sup>3</sup> )	85	47	55	50	66
$X_{toplam}$ (mol/m <sup>3</sup> )	177	106	104	108	136
$M_c$ (g/mol)	7300	11900	12159	11700	8976

#### 4.5.4. Reçine Tipinin GECO Elastomerinin Dinamik-Mekanik Özellikleri Üzerindeki Etkisi

GECO-6, GECO-7, GECO-8 ve GECO-9 elastomerlerinde kullanılan farklı tip reçinelerin sönümleme (Damping) davranışına etkisini incelemek için dinamik mekanik analiz metodu ile kayıp faktörünün ( $\tan \delta$ ) sıcaklığa bağlı değişimi incelenmiştir. Alınan veriler reçine kullanılmayan GECO-REF elastomeri ile kıyaslanarak reçinenin dinamik mekanik özelliklere etkisi ve GECO polimeri ile uyumluluğu anlaşılmaya çalışılmıştır. Dinamik mekanik testinden elde edilen eğriler Şekil 4.35.'de verilmiştir.



Şekil 4. 35. GECO-REF, GECO-6, GECO-7, GECO-8 ve GECO-9 elastomerlerinin sıcaklığa bağlı tan  $\delta$  eğrisi.

Dinamik mekanik analiz ile sıcaklığa karşı kayıp faktörü (tan  $\delta$ ) eğrilerinden elde edilen parametreler Çizelge 4.20.'de verilmiştir. GECO-REF karışımında camsı geçiş sıcaklığı (T<sub>g</sub>) -34,8°C olup etkin sönümlenme aralığı -44,5 °C ile -11,4°C olarak gözlemlenmiştir. GECO-6 ve GECO-8 karışımlarında kullanılan farklı tip aromatik hidrokarbon reçine kullanımı ile pik maksimum sıcaklığı olan T<sub>g</sub> sıcaklığında sırasıyla 2,8 °C ve 5 °C'lik bir artış görülse de 50°C üzerinde viskoelastik özelliklerde ikincil pik noktaları görülmüştür. Bu durum aromatik hidrokarbon reçinenin GECO polimeri ile kısmi olarak uyumluluk sağladığından dolayı gerçekleştiği düşünülmüştür. Aromatik hidrokarbon reçinelerde T<sub>g</sub> değerinde artış olmasına karşın aktif sönümlenme genliğinde büyük bir değişim gözlemlenmemiştir. GECO-7 elastomerinde kullanılan fenolik reçinenin etkisiyle GECO-REF elastomerine göre T<sub>g</sub> değeri -34,8°C'den -21,8°C'ye kayarak 13°C'lik bir artış görülmüştür buna ek olarak tan  $\delta$  eğrisi genişleşmiş ve aktif sönümlenme sıcaklık aralığında artış gözlemlenmiştir. GECO-7 elastomeri ile yapılan geri sekme testinde alınan sönümlenme sonuçları dinamik mekanik analiz sonuçları ile paralel davranış göstermiştir. Yapılan dinamik mekanik analizlerde fenolik reçinenin GECO polimeri ile uyumlu olduğu ve sönümlenme davranışında büyük iyileştirmeler sağladığı ortaya konulmuştur. Sıvı polimer kullanılan GECO-9 karışımının dinamik mekanik özelliklerinde aşağıda verilen döngülü sıkıştırma deneylerinde olduğu gibi herhangi bir değişime rastlanmamıştır. tan  $\delta$  - sıcaklık eğrisi sıvı polimer içermeyen

sistem ile birebir aynı davranıştır. LBR içeren sistemin hem çapraz bağ yoğunluğunun, hem kompleks viskozitesinin hem de geri sekme ve sertlik gibi bir çok özelliğinin LBR kullanılmamış GECO-REF sisteminden farklı olmasına rağmen Tg ve sönümlenme aralığının değişmiş olması LBR içeren sistemlerin sönümlenme davranışlarının açıklanabilmesi için farklı molekül büyüklüğüne veya farklı tip sıvı polimerlerle ek çalışmaların yapılması gerekmektedir.

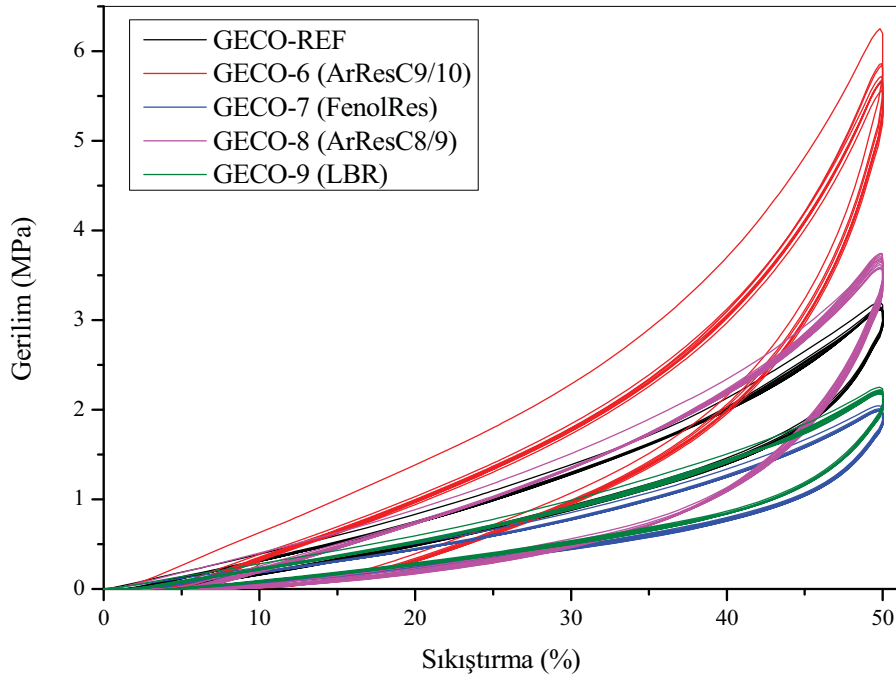
Çizelge 4. 20. GECO-REF, GECO-6, GECO-7, GECO-8 ve GECO-9 elastomerlerinin dinamik mekanik analiz sonuçlarından elde edilen parametreler.

Sonuçlar	GECO-REF	GECO-6	GECO-7	GECO-8	GECO-9
Tg (°C)	-34,8	-32	-21,8	-29,8	-34,8
Tg Pik Noktasındaki tan $\delta$	1,51	1,31	1,22	1,34	1,51
Etkin Sönümlenme Aralığı (°C) (tan $\delta > 0,3$ )	-44,5 ile -11,4 arası.	-41,6 ile -8,3 arası.	-36,1 ile 10,5 arası.	-41,1 ile -5,8 arası.	-44,5 ile -11,4 arası.

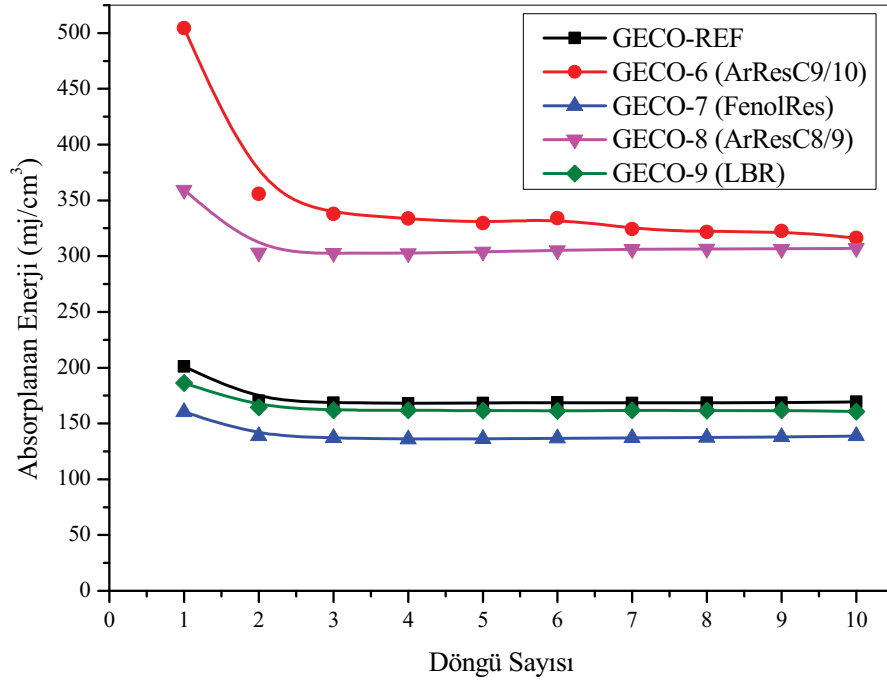
#### 4.5.5. Reçine Tipinin GECO Elastomerinin Enerji Sönümlenme Kapasitesi Üzerindeki Etkisi

Reçine tipinin ve LBR'nin GECO elastomerlerinin sönümlenme özelliklerini incelemek amacıyla karışımlara döngülü sıkıştırma testi uygulanmıştır. GECO-REF, GECO-6, GECO-7, GECO-8 ve GECO-9 elastomerlerinin %50 sıkıştırılmasına ait sıkışma-kuvvet eğrileri Şekil 4.36.'da verilmiştir. Bu verilerden elde edilerek hesaplanan absorplanan enerji miktarlarının döngü sayısına bağlı değişimleri Şekil 4.37.'de verilmiştir.

GECO-REF elastomerinde absorplanan enerji miktarı 1. döngüde 201 mJ/cm<sup>3</sup> iken C9/C10 aromatik hidrokarbon reçine kullanılan GECO-6 elastomerinde bu değer 504,4 mJ/cm<sup>3</sup>'tür. Absorplanan enerji miktarında 2,5 kat artış gözlemlenmiştir. C8/C9 aromatik hidrokarbon reçine kullanılan GECO-8 elastomerinde enerji miktarı 1. döngüde 201 mJ/cm<sup>3</sup>'den 359,4 mJ/cm<sup>3</sup>'e artış göstermiştir. absorplanan enerji miktarındaki artış %78'dir. Sıvı kauçuk kullanılan GECO-7 için enerji sönümlenme özellikleri sıvı kauçuk kullanılmamış GECO-REF sisteminden daha düşüktür.



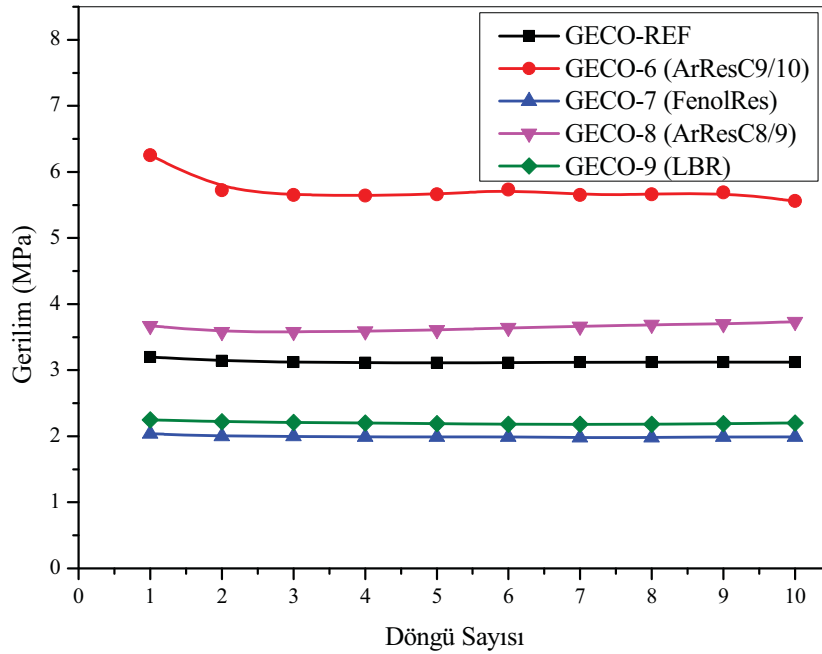
Şekil 4. 36. GECO-REF, GECO-6, GECO-7, GECO-8 ve GECO-9 elastomerlerinin 10 döngülü sıkıştırma-gerilim eğrileri.



Şekil 4. 37. GECO-REF, GECO-6, GECO-7, GECO-8 ve GECO-9 elastomerlerinin %50 sıkıştırma sırasında absorbladığı enerjinin döngü sayısı ile değişimi.

GECO elastomerini %50 oranında sıkıştırılmak için gerekli kuvvet değerinin CO sistemlerinde olduğu gibi reçine kullanımına bağlı olarak da değiştiği görülmüştür. %50 sıkıştırmak için gerekli gerilimin döngü sayısı ile değişimi Şekil 4.38’de verilmiştir.

Şekilden görüldüğü gibi 1. döngü ile 2. döngü arasındaki absorblanan enerji farkı (Mullin etkisi) en fazla C9/C10 hidrokarbonlu reçinede gözlenmiştir bunu C8/C9 karbonlu reçine izlemiştir. Reçinesiz ve fenolik reçine içeren sistemlerde değişim yaklaşık aynı orandadır. Sıvı polimer kullanılmış GECO-9 sistemde enerji sönümlene özelliğinin sıvı polimer kullanılmamış sisteme oldukça yakın olması oldukça ilginçtir. Enerji sönümlene özelliğinin neden değişim göstermediğinin nedeni henüz anlaşılamamıştır. Bu konu üzerinde yeni ve ek çalışmaların yapılması gerekmektedir.



Şekil 4. 38. GECO-REF, GECO-6, GECO-7, GECO-8 ve GECO-9 elastomerlerinin %50 sıkıştırılması için gerekli gerilim değerinin döngü sayısı ile değişimi.

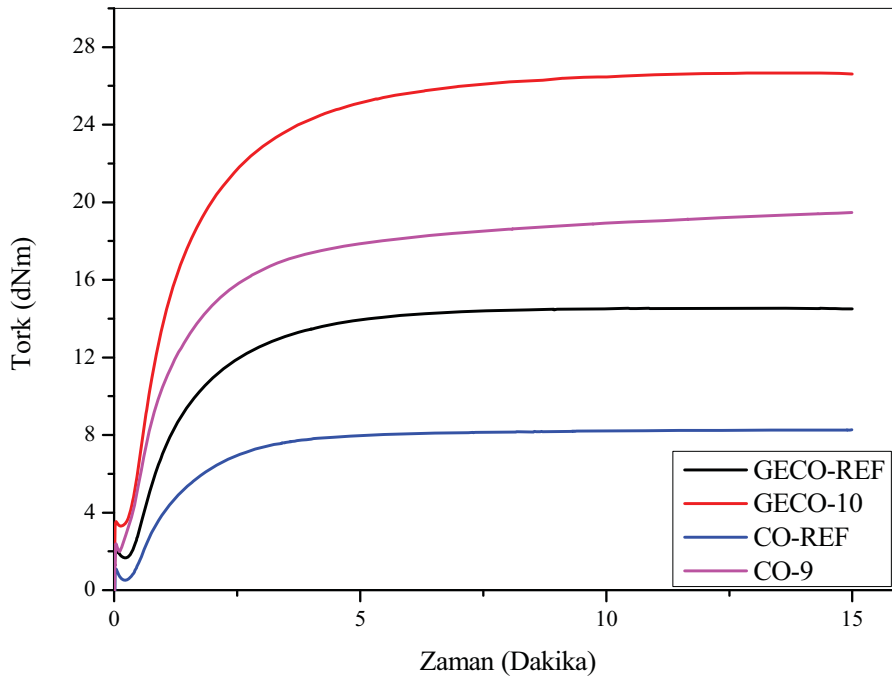
#### 4.6. Dolgu Miktarının CO ve GECO Esaslı Elastomerler Üzerinde Etkisi

##### 4.6.1. Dolgu Miktarının CO ve GECO Esaslı Kauçuk Hamurlarının Pişme Karakteristiğine Etkisi

Dolgular kauçuk malzemelerin mekanik özelliklerinin arttırılmasında kullanılan en önemli girdilerden birisidir. Bu çalışmada dolgu olarak silika kullanılmıştır. Dolgular ile ilgili detaylı bilgiler bölüm 2.2.1.’de verilmiştir. Silika hammadde üreticisi tarafından silan bağlama ajanı (TESPT) ile reaksiyona sokulmuştur, reaksiyon mekanizması Şekil



2.4.'de verilmiştir. Silan bağlama ajanı silikanın polimerler ile kimyasal bağ yapmasına olanak sağladığı bilinmektedir [34]. Bu nedenle aktif silika dolgusundaki artışı etkileri incelenmiştir. Dolgu miktarının CO ve GECO kauçuğunun pişme kinetiğine, ağ yapısına, mekanik ve dinamik-mekanik özelliklerine etkisini incelemek amacıyla Çizelge 3.6.'da verilen reçetelere göre CO-REF, CO-9, GECO-REF ve GECO-10 karışımları hazırlanmıştır. CO-REF ve GECO-REF, 20 phr oranında silika içeren, CO-9 ve GECO-10 ise 40 phr silika içeren karışımlardır. Hazırlanan karışımlardan elde edilen hamurların pişme eğrileri Şekil 4.39.'da verilmiştir.



Şekil 4. 39. CO-REF, CO-9, GECO-REF ve GECO-10 kauçuk hamurlarının 200°C'deki MDR kür eğrileri.

Pişme sırasında tork değerinin zamana bağlı değişim eğrisi üzerinden de görüleceği üzere dolgu miktarı 40 phr olan CO-9 elastomerinde dolgu miktarı 20 phr olan CO-REF' den ve dolgu miktarı 40 phr olan GECO-10 elastomerinde dolgu miktarı 20 phr olan GECO-REF'den daha yüksek  $M_L$  ve  $M_H$  değerleri görülmüştür. Bununla birlikte dolgu miktarının artması ile pişme eğrisinin hızı artmıştır. Pişme eğrilerinin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen kür parametreleri ise Çizelge 4.21.'de verilmiştir.

Dolgu miktarı arttırılan CO-9 kauçuk hamurunun CO-REF kauçuk hamuruna göre  $M_L$  değeri 0,51 dNm'den 1,98'a arttığı görülmüştür,  $M_L$  değeri 3,9 kat artmıştır.  $M_H$  değerinde ise 8,27'den 19,48'e artış görülmüştür, artış oranı 2,4'dür.. Pişme hız endeksi

CO-9 kauçuk hamurunda CO-REF kauçuk hamuruna göre 39,06'dan 23,31'e düşmüştür ve pişme hızında dolgu miktarının artışıyla %67 hızlandığı hesaplanmıştır.

Dolgu miktarı arttırılan GECO-10 kauçuk hamurunun GECO-REF kauçuk hamuruna göre  $M_L$  değeri 1,66 dNm'den 3,3'e arttığı görülmüştür.  $M_H$  değerinde ise 14,54'den 26,67'ye artış görülmüştür artış %83 oranındadır. Pişme hız endeksi GECO-10 kauçuk hamurunda GECO-REF kauçuk hamuruna göre 31,95'den 27,62'ye düşmüştür bu düşüş pişme hızının dolgu miktarının artışıyla %15,7 oranında arttığını göstermektedir. Silikanın silanlama reaksiyonu sonucunda yapısında bulunan kükürtün pişmeye katkı sağladığı bunun etkisiyle pişme hızında artış olduğu düşünülmüştür [31]. Delta tork değerinin artmasının doğrudan silikanın sertleştirici etkisinden dolayı kaynaklandığını yoksa gerçekten çapraz çapraz bağlanma reaksiyonlarına olumlu bir etki yaptığını anlamak amacıyla daha sonra hazırlanan sistemlerin RPA ile çapraz bağ yoğunlukları hesaplanacaktır.

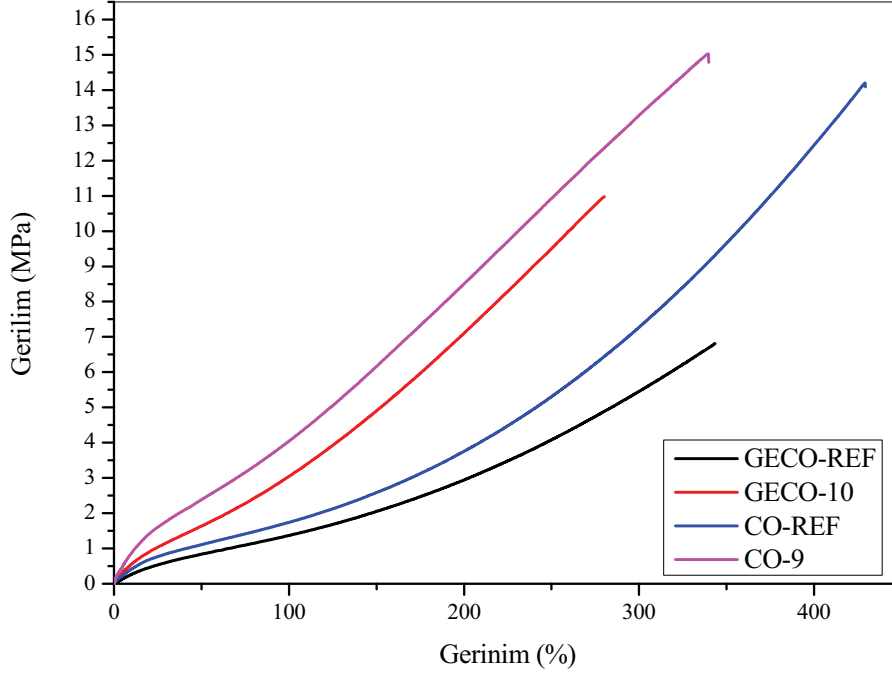
Çizelge 4. 21. CO-REF, CO-9, GECO-REF ve GECO-10 kauçuk hamurlarının reometre eğrilerinden elde edilen kür parametreleri.

<b>Kür Parametresi</b>	<b>CO-REF</b>	<b>CO-9</b>	<b>GECO-REF</b>	<b>GECO-10</b>
$M_L$ (dNm)	0,51	1,98	1,66	3,3
$M_H$ (dNm)	8,27	19,48	14,54	26,67
$ts_2$ (dak.)	0,68	0,38	0,57	0,43
$ts_{90}$ (dak.)	3,24	4,67	3,7	4,05
$\Delta Tork$ ( $M_H - M_L$ )	7,76	17,5	12,88	23,37
Pişme Hız İndeksi (CRI dk <sup>-1</sup> )	39,06	23,31	31,95	27,62

#### **4.6.2. Dolgu Miktarının CO ve GECO Esaslı Elastomerlerin Mekanik Özelliklerine Etkisi**

Dolgu miktarının CO ve GECO elastomerin mekanik özelliklerine etkisini incelemek için CO-REF, CO-9, GECO-REF ve GECO-10 reçetelerine göre hazırlanan hamurların

200°C’de t90 süresinde 2 mm kalınlıkta pişirilmiş test plakalarından önce evrensel test cihazı ile mekanik özellikleri incelenmiş, kopma dayanımı, kopmadaki uzama, elastik modül değeri belirlenmiştir. Aynı hamurlardan hazırlanan diskler kullanılarak geri sekme testi ve sertlik testleri de yapılmıştır. CO-REF, CO-9, GECO-REF ve GECO-10 hamurlarının mekanik çekme testi eğrileri Şekil 4.40.’da verilmiştir.



Şekil 4. 40. CO-REF, CO-9, GECO-REF ve GECO-10 elastomerlerinin gerilim-gerinim eğrileri.

Gerilim-gerinim eğrilerinin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen parametreler ve elastomerlerin geri sekme ve sertlik değerleri Çizelge 4.22.’de verilmiştir. Dolgu miktarındaki artışa paralel olarak kopma dayanımı, elastik modül, %50 gerilmedeki modül, %100 gerilmedeki modül ve sertlik değerlerinde artış görülmüştür. Kopmadaki uzama değerinde ise dolgu miktarının artışı ile uzama yüzdesinde düşüş gözlemlenmiştir.

Dolgu miktarı arttırılmış CO-9 elastomerinde kopma dayanımı CO-REF elastomerine göre 13,7 MPa’dan 14,1 MPa’a artmıştır Elastik modül değeri ise 4,35 MPa’dan 11,03 MPa’a yükselmiştir artış 2,53 kat oranındadır. Kopmadaki uzama yüzdesi CO-9 elastomeri için CO-REF elastomerine göre %21,8 oranında azalmış ve %424’den %331’e düşmüştür.

Dolgu miktarı arttırılmış GECO-10 elastomerinde kopma dayanımı GECO-REF elastomeri ile karşılaştırıldığında 2,59 MPa'dan 6,46 MPa'a arttığı görülmüştür. Elastik modül değeri ise 4,35 MPa'dan 11,03 MPa'a artmıştır artış oranı 2,49 kattır. Görüldüğü gibi hem CC hem de GECO için dolgu miktarının 20 phr dan 40 phr 'a artmasıyla modül değeri yaklaşık 2,5 kat artmıştır. Kopmadaki uzama yüzdesi GECO-10 elastomeri GECO-REF elastomerine göre %356'dan %275'e düşmüştür yine GECO gibi uzamadaki azalma oranı yaklaşık aynı düzeydedir (%22,7).

Dolgu miktarının CO ve GECO elastomerlerinin sönümlene özelliğinin incelenmesi için geri sekme testi sonuçları CO ve GECO referans elastomeri ile karşılaştırılmıştır. Dolgu miktarı arttırılan CO-9 elastomerinin geri sekme değeri CO-REF elastomerine göre 6,5'den 6'ya düşmüştür ve %7,7 oranında sönümlene davranışında iyileşme görülmüştür. Dolgu miktarı arttırılan GECO-10 elastomerinin geri sekme değeri, GECO-REF elastomerine göre 52,5'den 46'ya düşmüştür ve %12,4 oranında sönümlene davranışında iyileşme görülmüştür.

Dolgu miktarının CO ve GECO elastomerlerinin sertlik değerine olan etkisi de incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar CO ve GECO referans karışımlar ile karşılaştırılmıştır. Dolgu miktarı arttırılan CO-9 elastomerinin sertlik değeri 53'den 73,7'ye artmıştır ve GECO-10 elastomerinin sertlik değeri 52'den 61,3'e artmıştır. CO-9 için %38 oranında GECO-10 için %17,9 sertlikteki artış reometre sonucundaki  $M_H$  değerindeki artışı sağlayan etkenlerden birisidir. Çapraz bağlanmaların artışının etkisinin olup olmadığı ayrıca belirlenecektir.

Aktif dolgu miktarının CO ve GECO elastomerlerinde göstermiş olduğu mekanik özellikler, geri sekme ve sertlik sonuçlarındaki değişimler yapılan bu çalışmalar ile ortaya konulmuştur. Bu bilgiler ışığında CO ve GECO polimeri için dolgu miktarı değiştirilerek istenilen mekanik özelliklere sahip elastomerlerin kontrolü olarak hazırlanabileceği görülmüştür.

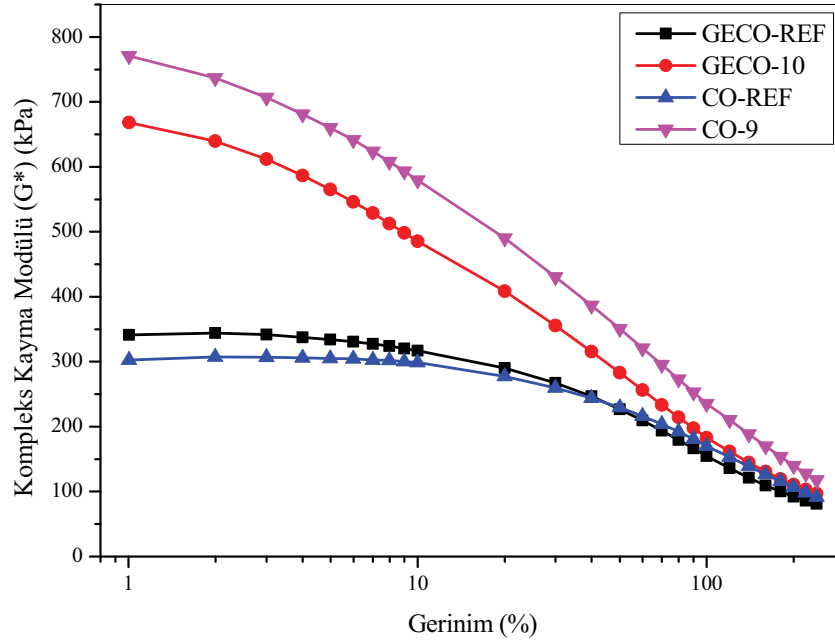
Çizelge 4. 22.CO-REF, CO-9, GECO-REF ve GECO-10 elastomerlerinin mekanik özellikleri.

Mekanik Test Sonuçları	CO-REF	CO-9	GECO-REF	GECO-10
Kopma Dayanımı (MPa)	13,7 ±1,54	14,1 ±0,83	6,55 ±0,34	10,73 ±0,21
Kopmadaki Uzama (%)	424 ±21	331 ±13	356 ±7	275 ±7
Elastik Modül (MPa)	4,35 ±0,25	11,03 ±0,31	2,59 ±0,15	6,46 ±0,1
%50 Gerilmedeki Modül (MPa)	1,08 ±0,04	2,36 ±0,06	0,85 ±0,02	1,61 ±0,04
%100 Gerilmedeki Modül (MPa)	1,7 ±0,06	4,01 ±0,1	1,39 ±0,04	3,0 ±0,06
Geri Sekme	6,5 ± 0,6	6,0 ± 1,1	52,5 ± 0,6	46,0 ± 1,0
Sertlik (Shore A)	53,0 ± 0,6	73,7 ± 0,6	52,0 ± 1,0	61,3 ± 0,6

#### 4.6.3. Dolgu Miktarının CO ve GECO Esaslı Elastomerlerinin Çapraz Bağ Yoğunluğu Üzerindeki Etkisi

Hazırlanan elastomerlerin çapraz bağ yoğunluğunun incelenmesi amacıyla yine RPA cihazında önce pişmemiş hamurun gerilim taraması yapılmış lineer viskoelastik bölge belirlenmiş ve karışımdaki dolgu-dolgu ve dolgu-kauçuk etkileşimleri incelenmiştir.

Bu hamurlar içinde gerinim taraması 60°C’de 1 Hz’de yapılmıştır. %1 gerinimdeki kompleks kayma modülü üzerinden dolgu-dolgu etkileşimleri ve %240 gerinimdeki kompleks kayma modülü üzerinde dolgu-kauçuk etkileşimleri incelenmeye çalışılmıştır. %1 gerinimdeki kompleks kayma modülü ile %240 gerinimdeki kompleks kayma modülü farkı yani  $\Delta G^*$  değeri ile payne etkisi incelenmiştir. Daha öncede belirtildiği gibi  $\Delta G^*$  değerinin düşük olması karışımdaki dolgunun homojen dağılımı ve işlenebilirliğin kolaylığı hakkında bilgi vermektedir. Gerinim taraması sonucu elde edilen eğriler Şekil 4.41.’de verilmiştir.



Şekil 4. 41. CO-REF, CO-9, GECO-REF ve GECO-10 pişmemiş kauçuk hamurlarının 60°C’de kompleks kayma modülünün gerinim ile değişimi.

Gerinim taraması sonucunda elde edilen eğrilerin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen parametreler Çizelge 4.23.’de özetlenmiştir. Dolgu miktarındaki artışa paralel olarak dolgu-dolgu ve dolgu-polimer etkileşimlerinde artış görülmüştür.

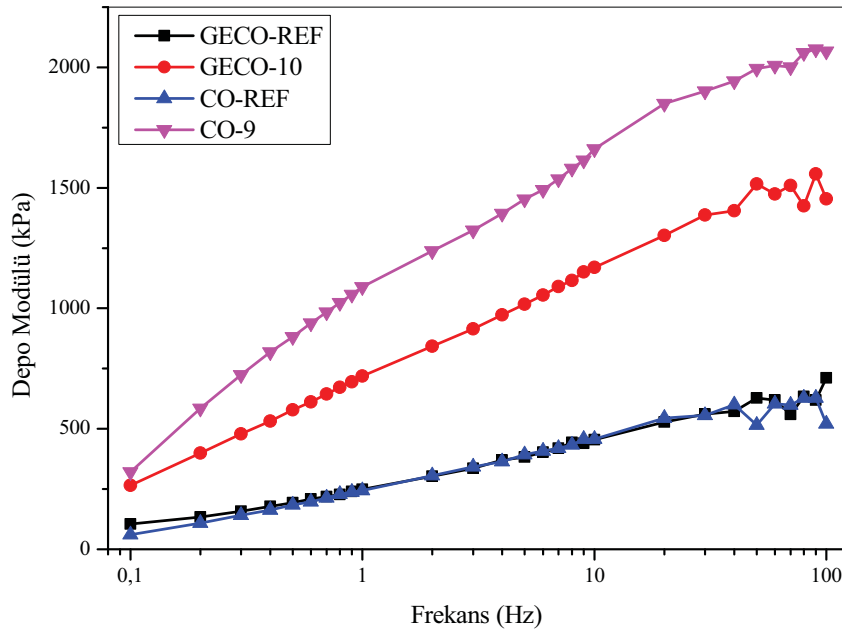
Dolgu miktarı arttırılan CO-9 kauçuk hamurunun 60°C %1 gerinimdeki  $G^*$  pişmemiş değeri CO-REF’a göre 302,6’dan 770,7’ye artmıştır ve 2,55 kat dolgu-dolgu etkileşimlerinde artışı gözlemlenmiştir.  $\Delta G^*$  değerinde ise CO-9 kauçuk hamurunda CO-REF hamuruna göre 211 kPa’dan 652,7 kPa’a artış görülmüştür ve 3,1 kat işlenebilirlikte zorlanma olacağı gözlenmiştir.

Dolgu miktarı arttırılan GECO-10 kauçuk hamurunun 60°C %1 gerinimdeki  $G^*$  pişmemiş değeri GECO-REF’a göre 341,4’dan 668’e artmıştır %95,6 oranında dolgu-dolgu etkileşimlerinde artış gözlemlenmiştir.  $\Delta G^*$  değerinde ise GECO-10 kauçuk hamurunda GECO-REF hamuruna göre 260,3 kPa’dan 571,1 kPa’a artış görülmüştür bu sistem içinde CO da olduğu gibi işlenebilirlikte zorlanma (2,2 kat) olacağı gözlenmiştir.

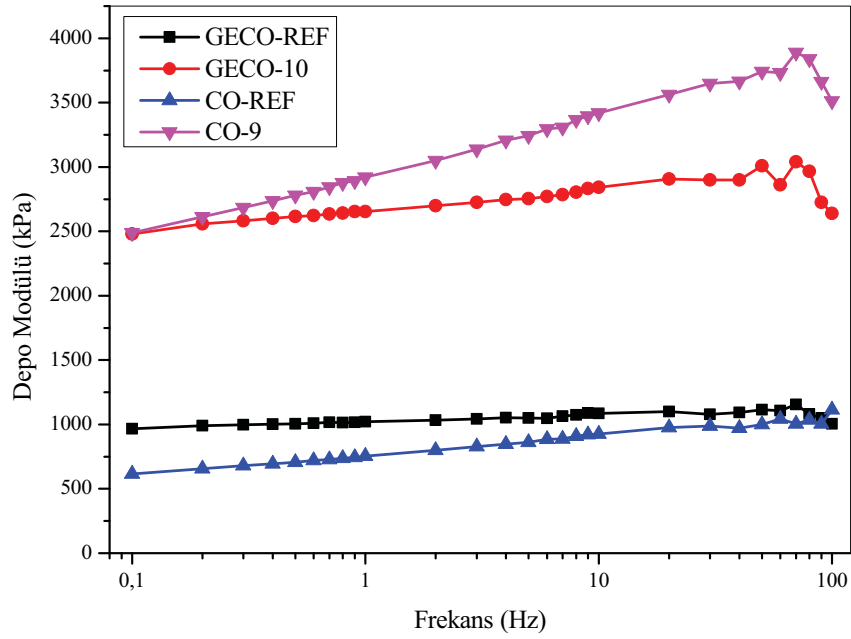
Çizelge 4. 23.CO-REF, CO-9, GECO-REF ve GECO-10 kauçuk hamurları için Payne etkisi sonuçları.

RPA Sonuçları	CO-REF	CO-9	GECO-REF	GECO-10
60°C - %1 Gerinim $G^*$ pişmemiş (kPa)	302,6	770,7	341,4	668
60°C - %240 Gerinim $G^*$ pişmemiş (kPa)	91,6	118	81,1	96,9
$\Delta G^*$ (kPa)	211	652,7	260,3	571,1

Çapraz bağ yoğunluğunun bulunması amacıyla en düşük gerinim değeri olan % 0,2’de frekans taraması yapılmıştır. CO-REF, CO-9, GECO-REF ve GECO-10 kauçuk hamurlarının pişmemiş halinin ve pişmiş halinin 100°C’de %0,2 gerinim de frekans taraması sonucunda elde edilen RPA eğrileri Şekil 4.42. ve Şekil 4.43.’de verilmiştir.



Şekil 4. 42. CO-REF, CO-9, GECO-REF ve GECO-10 pişmemiş kauçuk hamurlarının 100°C’de depo modülünün frekans ile değişimi.



Şekil 4. 43. CO-REF, CO-9, GECO-REF ve GECO-10 reçetesine göre hazırlanan elastomerlerin 100°C’de depo modülünün frekans ile değişimi.

Şekil 4.42. ve 4.43.’de verilen frekans taraması eğrilerinden elde edilen bilgiler Lee-Pawlawski-Coran yaklaşımına göre bölüm 2.3.3.’de verilmiş olan eşitlikler kullanılarak değerlendirilmiş ve elastomerlerin fiziksel ve kimyasal çapraz bağ yoğunlukları hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.24.’de verilmiştir.

Dolgu miktarındaki artışa paralel olarak hem fiziksel çapraz bağ ( $X_{fiziksel}$ ) hem de kimyasal çapraz bağ ( $X_{kimyasal}$ ) yoğunluklarında artış görülmüştür.

Dolgu miktarı arttırılmış olan CO-9 kauçuk hamurunun fiziksel çapraz bağ yoğunluğu CO-REF kauçuk hamuruna göre 88 mol/m<sup>3</sup>’den 298 mol/m<sup>3</sup>’e artmıştır ve 3,4 kat artış hesaplanmıştır. CO-9 elastomerinin kimyasal çapraz bağ yoğunluğunda ise CO-REF elastomerine göre 70 mol/m<sup>3</sup>’den 276 mol/m<sup>3</sup>’e artmıştır ve 3,94 kat artış hesaplanmıştır. Bu artışlara paralel olarak çapraz bağlar arasındaki ortalama molekül ağırlığı CO-9 elastomerinde CO-REF’a göre 8900 g/mol’den 2520 g/mol’e düşüş göstermiştir.

Dolgu miktarı arttırılmış olan GECO-10 kauçuk hamurunun fiziksel çapraz bağ yoğunluğu GECO-REF kauçuk hamuruna göre 85 mol/m<sup>3</sup>’den 210 mol/m<sup>3</sup>’e artmıştır ve 2,47 kat artış hesaplanmıştır. GECO-10 elastomerinin kimyasal çapraz bağ yoğunluğunda ise GECO-REF elastomerine göre 92 mol/m<sup>3</sup>’den 258 mol/m<sup>3</sup>’e artmıştır ve 2,8 kat artış hesaplanmıştır. Bu artışlara paralel olarak çapraz bağlar arasındaki



ortalama molekül ağırlığı CO-9 elastomerinde CO-REF'a göre 7300 g/mol'den 2877 g/mol'e düşüş göstermiştir.

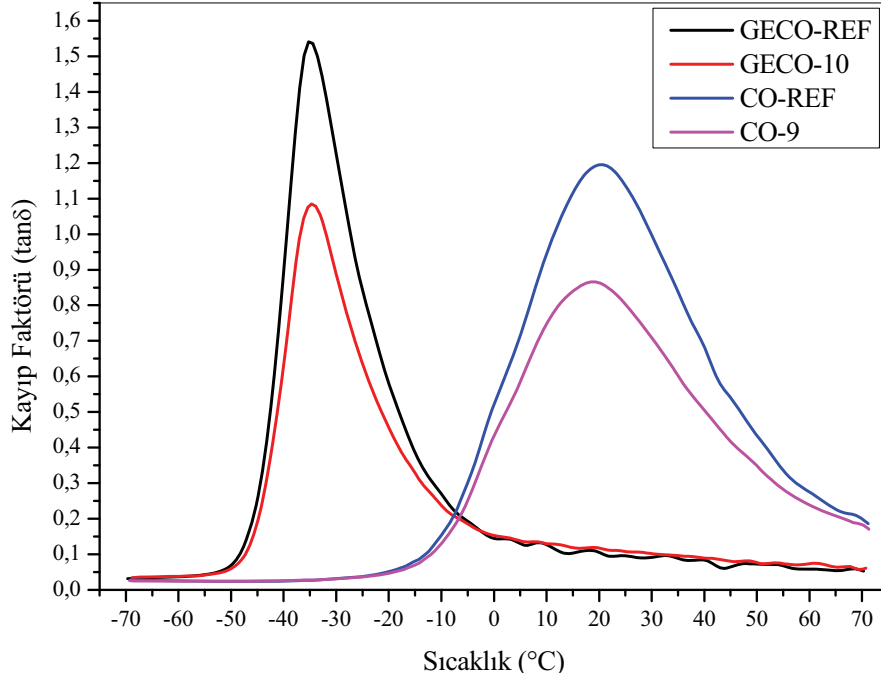
Kullanılan aktif dolgu içerisindeki kükürt'ün kimyasal çapraz bağ yoğunluğundaki ( $X_{kimyasal}$ ) artışa ve çapraz bağlar arasındaki molekül ağırlığındaki azalmaya etki ettiği düşünülmüştür. RPA'da kür eğrilerinde gözlenen artışa çapraz bağ yoğunluğunun artışının da etki ettiği kanıtlanmıştır.

Çizelge 4. 24. GECO-REF, GECO-10, CO-REF ve CO-9 kauçuk hamurları için RPA ile çapraz bağ yoğunluğu analiz sonuçları.

RPA Sonuçları	CO-REF	CO-9	GECO-REF	GECO-10
100°C -20 Hz $G'_{pişmemiş}$ (kPa)	544,6	1850	528,4	1302,3
100°C-20 Hz $G'_{pişmiş}$ (kPa)	976,3	3562,3	1099,9	2905,8
$X_{kimyasal}$ (mol/m <sup>3</sup> )	70	276	92	258
$X_{fiziksel}$ (mol/m <sup>3</sup> )	88	298	85	210
$X_{toplam}$ (mol/m <sup>3</sup> )	157	574	177	468
$M_c$ (g/mol)	8900	2520	7300	2877

#### 4.6.4. Dolgu Miktarının CO ve GECO Elastomerinin Dinamik-Mekanik Özellikleri Üzerindeki Etkisi

CO-REF, CO-9, GECO-REF ve GECO-10 elastomerlerinde kullanılan farklı tip reçinelerin sönümlenme (Damping) davranışına etkisini incelemek için dinamik mekanik analiz metodu ile kayıp faktörünün ( $\tan \delta$ ) sıcaklığa bağlı değişimi incelenmiştir. Dinamik mekanik testinden elde edilen eğriler Şekil 4.44.'de verilmiştir.



Şekil 4. 44. CO-REF, CO-9, GECO-REF ve GECO-10 elastomerlerinin sıcaklığa bağlı  $\tan \delta$  eğrisi.

Sıcaklığa karşı kayıp faktörü ( $\tan \delta$ ) eğrilerinden elde edilen parametreler Çizelge 4.25.'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi 40 phr silika dolgu içeren CO-9 ve GECO-9 elastomerleri ile 20 phr silika dolgu içeren CO-REF ve GECO-REF elastomerleri karşılaştırıldığında dolgu miktarı ile camı geçiş sıcaklığında büyük bir değişim gözlenmemiştir.

Dolgu miktarının 20 phr dan 40 phr 'a artırılmasıyla CO-9 elastomeri için Tg pik noktasındaki kayıp faktörü ( $\tan \delta$ ) değeri 1,19'dan 0,87'ye düşüş göstermiştir Bununla birlikte CO-REF elastomeri için -3,7°C ile 53,5°C aralığından olan aktif sönümlenme sıcaklık CO-9 elastomerinin için 5°C ile 57,9°C aralığına daralarak 4,3°C daralma göstermiştir.

GECO elastomeri içinde dolgu miktarı 20 phr'dan 40 phr'a artırıldığında Tg pik noktasındaki kayıp faktörü ( $\tan \delta$ ) değeri 1,51'den 1,09'a düşüş göstermiştir. GECO içinde silikanım artmasıyla aktif sönümlenme sıcaklık aralığı -44,5°C ile -11,4°C aralığından -43,5°C ile -13,6°C arasına daralarak 3,2 °C daralma göstermiştir.

Bu sonuçlar sönümlenme davranışlarında büyük bir kayıp olmadan daha yüksek mekanik özelliklere sahip aynı zamanda yüksek oranda sönümlenme yapabilen CO ve GECO

elastomerlerinin sadece 20 yerine 40 phr beyaz dolgu silika kullanılarak kontrollü olarak değiştirilebileceği kanıtlanmıştır.

Çizelge 4. 25.CO-REF, CO-9, GECO-REF ve GECO-10 elastomerlerinin dinamik mekanik analiz sonuçlarından elde edilen veriler.

<b>Sonuçlar</b>	<b>CO-REF</b>	<b>CO-9</b>	<b>GECO-REF</b>	<b>GECO-10</b>
Tg (°C)	20,3	19,3	-34,8	-34,5
Tg Pik Noktasındaki tan $\delta$	1,19	0,87	1,51	1,09
Etkin Sönümleme Aralığı (°C) (tan $\delta > 0,3$ )	-5 ile +57,9 arası.	-3,7 ile +53,5 arası.	-44,5 ile -11,4 arası.	-43,5 ile -13,6 arası.

#### **4.6.5. Dolgu Miktarının CO ve GECO Elastomerlerinin Enerji Sönümleme Kapasitesi Üzerindeki Etkisi**

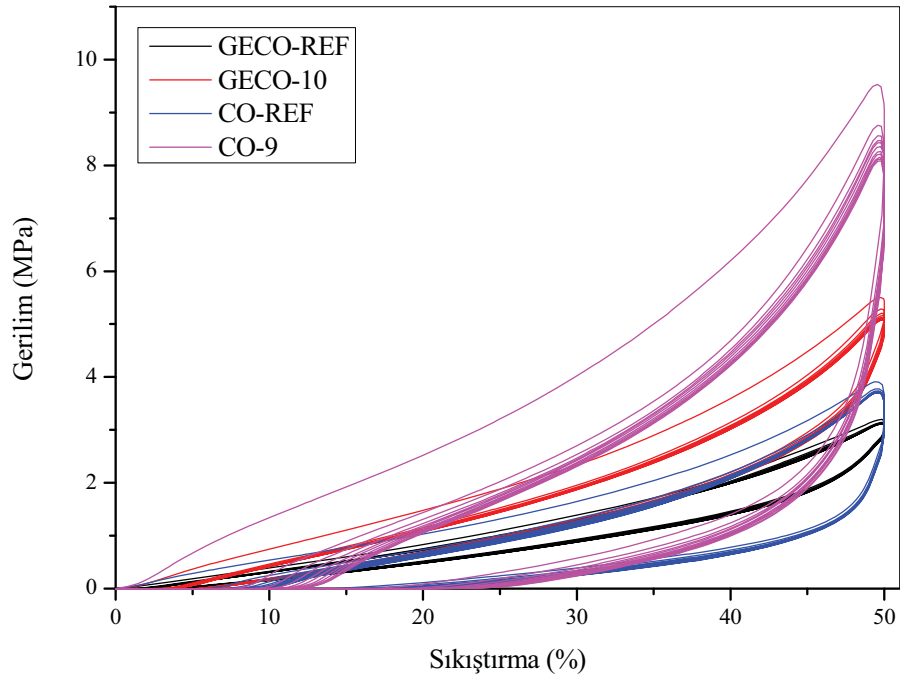
Farklı oranlarda silika dolgu içeren CO ve GECO elastomerlerinin enerji sönümleme özelliklerini incelemek amacıyla karışımlara döngülü sıkıştırma testi uygulanmıştır. CO-REF, CO-9, GECO-REF ve GECO-10 elastomerlerinin %50 sıkıştırılmasına ait sıkışma-kuvvet eğrileri Şekil 4.45’de verilmiştir. Bu verilerden elde edilerek hesaplanan absorplanan enerji miktarlarının döngü sayısına bağlı değişimleri Şekil 4.46’da verilmiştir.

Dolgu miktarı 20 phr daha yüksek olan CO-9 elastomerinin CO-REF elastomerine göre absorplanan enerji miktarı 1. döngüde 551,3 mJ/cm<sup>3</sup>’den 1452,8 mJ/cm<sup>3</sup>’e artış göstermiştir, absorplanan enerji miktarı 2,6 kat artmıştır.

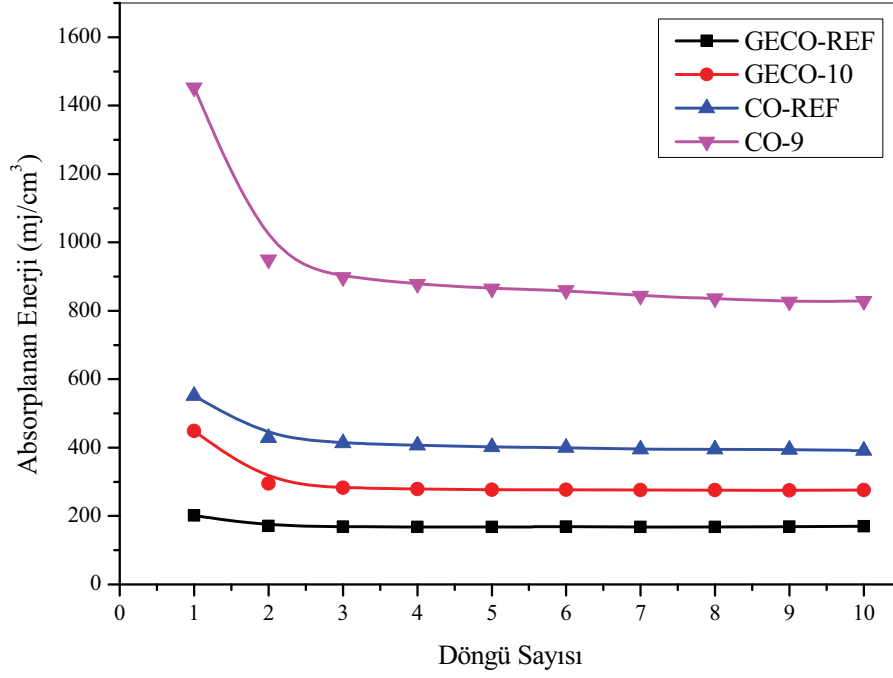
Yine dolgu miktarı 20 phr daha fazla olan GECO-10 elastomerinin GECO-REF elastomerine göre absorplanan enerji miktarı 1. döngüde 201 mJ/cm<sup>3</sup>’den 448,6 mJ/cm<sup>3</sup>’e artmıştır absorplanan enerji miktarındaki artış 2,2 kattır. Bundan önce hazırlanan tüm sistemlerde olduğu gibi silika içeren sistemlerde de 1. Döngüden 2. döngüye geçildiğinde Mullin etkisi olarak bilinen gerilim gevşemesi sonucunda

absorplanan enerji deęerinde bir dūşūş gözlenmiřtir. En yüksek oranda dūşūş CO-9 sisteminde olmuřtur. 2. dōngüden sonra deęiřim çok dūřük orandadır.

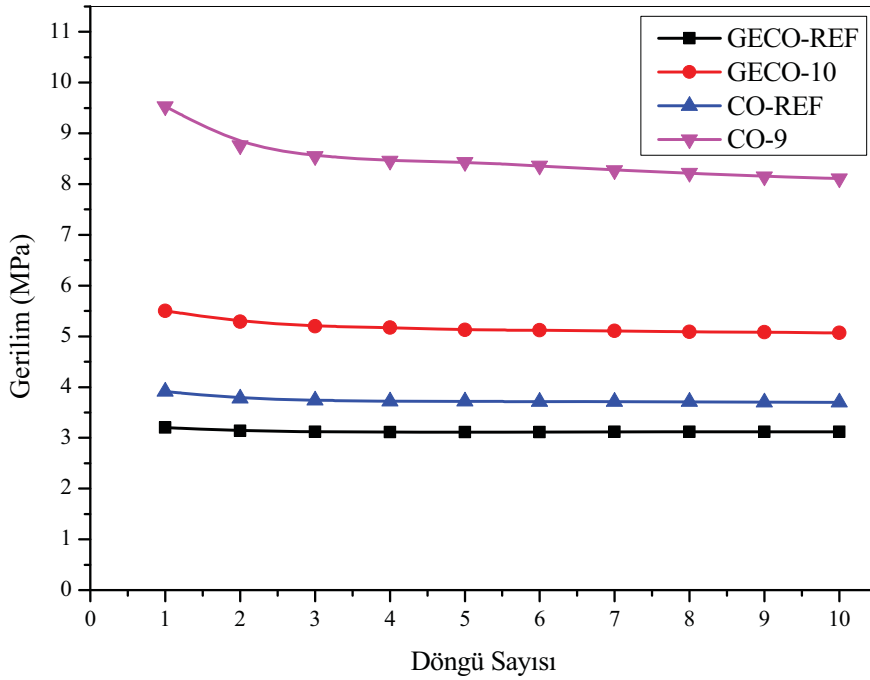
CO ve GECO elastomerinin %50 oranında sıkıştırılmak için gerekli gerilim değerinin dolgu miktarına bağlı olarak da değiştiği görölmüştür. %50 sıkıştırmak için gerekli gerilimin dōngü sayısı ile değişimi şekil 4.47’de verilmiştir. Benzer şekilde 2. dōngüden sonra gerilim gevşemesinin tamamlanmasından dolayı gerilim değeri de çok fazla değişmemiştir.



şekil 4. 45. CO-REF, CO-9, GECO-REF ve GECO-10 elastomerlerinin 10 dōngüli sıkışma-gerilim eğrileri.



Şekil 4. 46. CO-REF, CO-9, GECO-REF ve GECO-10 elastomerlerinin %50 sıkışma sırasında absorbladığı enerjinin döngü sayısı ile değişimi.



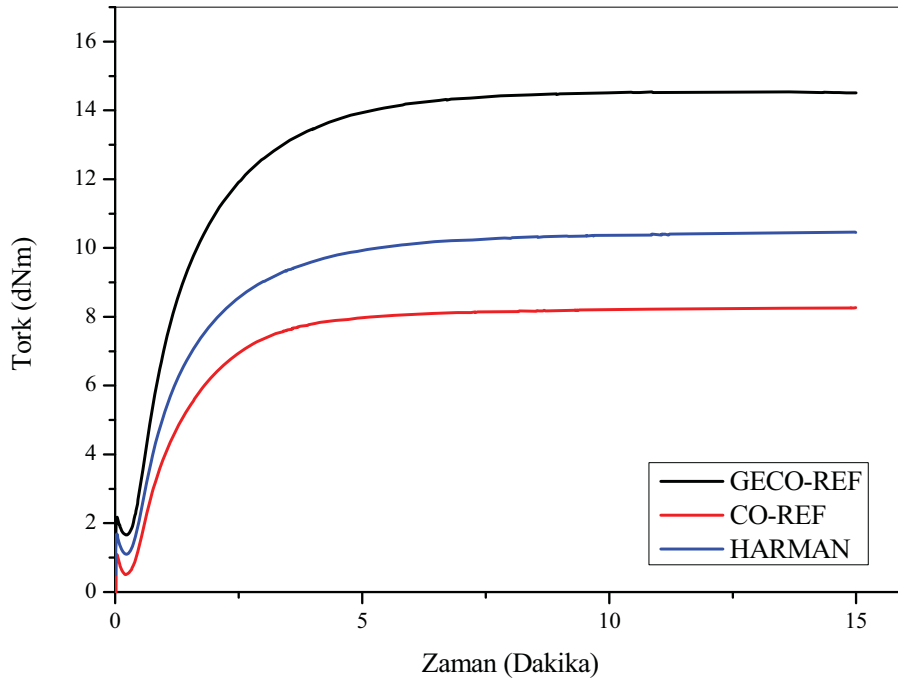
Şekil 4. 47. CO-REF, CO-9, GECO-REF ve GECO-10 elastomerlerinin %50 sıkıştırılması için gerekli gerilim değerinin döngü sayısı ile değişimi.

#### 4.7. CO ve GECO Esaslı Harmanların Hazırlanması

Bir önceki bölümde açıklandığı gibi GECO elastomerinin aktif sönümlenme aralığı  $-44,5^{\circ}\text{C}$  ile  $-11,4^{\circ}\text{C}$  aralığında değişmektedir. CO polimerlerin ise  $-5^{\circ}\text{C}$  ile  $57,9^{\circ}\text{C}$  aralığındadır. Şekil 4.35 den görüldüğü iki sönümlenme eğrisi  $-10^{\circ}\text{C}$  civarında kesişmekte ve  $-20$  ile  $+10^{\circ}\text{C}$  aralığında etkin sönümlenme minimum düzeydedir. Hacimlerin toplanabilirliği kuramı gibi sönümlenme davranışlarında toplanabilir olacağı düşünülerek CO ve GECO dan oluşan harmanlarla bu ara sıcaklık bölgesindeki sönümlenme özelliğinin artırılabilceği düşünülmüş, bu amaçla 50 phr CO ve 50 phr GECO dan oluşan bir harman hazırlanmış ve diğer hamurlara ve elastomerler için yapılan çalışmalar bu karışım içinde yapılmıştır.

##### 4.7.1. CO ve GECO Esaslı Harmanın Pişme Karakteristiği

CO ve GECO kauçuğunun harmanının pişme kinetiğine, ağ yapısına, mekanik ve dinamik-mekanik özelliklerine etkisini incelemek amacıyla Çizelge 3.7.'de verilen reçetelere göre CO-REF, GECO-REF ve HARMAN karışımları hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımlardan elde edilen hamurların pişme eğrileri Şekil 4.48.'de verilmiştir.



Şekil 4. 48. GECO-REF, CO-REF ve HARMAN kauçuk hamurlarının  $200^{\circ}\text{C}$ 'deki MDR kür eğrileri.

Pişme sırasında tork değerinin zamana bağlı değişimi incelenmiştir. CO ve GECO polimerinin harmanı olan HARMAN karışımı beklenildiği üzere CO-REF ve GECO-REF karışımlarının arasında  $M_L$  ve  $M_H$  değeri görülmüştür. MDR eğrilerinin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen kür parametreleri Çizelge 4.26.'da verilmiştir. HARMAN karışımının  $M_L$  değeri CO-REF karışımına göre 0,51 dNm'den 1,1 dNm'ye artış göstermiştir GECO-REF karışımına göre ise 1,6 dNm'den 1,1 dNm'ye düşüş göstermiştir HARMAN karışımının  $M_H$  değeri CO-REF karışımına göre 8,27' dNm'den 10,46 dNm'ye artış göstermiştir artış oranı % 26,5 dir. HARMAN karışımının  $M_H$  değeri GECO-REF karışımına göre karşılaştırıldığında 14,54 dNm'den 10,46'dNm'ye düşmüştür, azalma oranı % 28 dir.

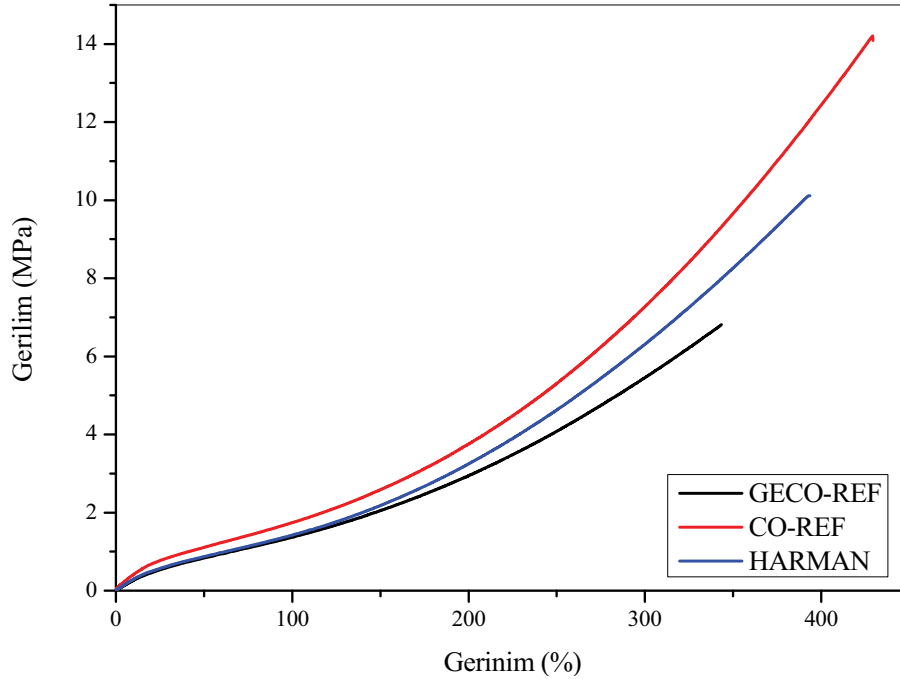
Çizelge 4. 26. CO-REF, GECO-REF ve HARMAN kauçuk hamurlarının reometre eğrilerinden elde edilen kür parametreleri.

<b>Kür Parametresi</b>	<b>CO-REF</b>	<b>GECO-REF</b>	<b>HARMAN</b>
$M_L$ (dNm)	0,51	1,66	1,1
$M_H$ (dNm)	8,27	14,54	10,46
$ts_2$ (dak.)	0,68	0,57	0,63
$ts_{90}$ (dak.)	3,24	3,7	3,83
$\Delta$ Tork ( $M_H - M_L$ )	7,76	12,88	9,36
Pişme Hız İndeksi (CRI dk <sup>-1</sup> )	39,06	31,95	31,25

#### 4.7.2. CO ve GECO Harmanından Hazırlanan Elastomerin Mekanik Özellikleri

CO ve GECO harmanı kullanılarak hazırlanan elastomerin mekanik özelliklerini incelemek için HARMAN reçetelerine göre hazırlanan hamurların 200°C'de t90 süresinde 2 mm kalınlıkta pişirilmiş test plakalarından önce evrensel test cihazı ile mekanik özellikleri incelenmiş, kopma dayanımı, kopmadaki uzama, elastik modül değeri belirlenmiştir. Aynı hamurlardan hazırlanan diskler kullanılarak geri sekme testi ve sertlik testleri de yapılmıştır daha önce özellikleri incelenen CO-REF, GECO-REF

ile karşılaştırılmıştır. CO-REF, GECO-REF ve HARMAN hamurlarının mekanik çekme testi eğrileri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.49.'da verilmiştir.



Şekil 4.49. CO-REF, GECO-REF ve HARMAN elastomerlerinin gerilim-gerinim eğrileri.

Gerilim-gerinim eğrilerinin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen parametreler ve elastomerlerin geri sekme ve sertlik değerleri Çizelge 4.27.'de verilmiştir. CO ve GECO esaslı polimer harmanı olan HARMAN elastomerinde CO-REF elastomerine göre kopma dayanımı 13,7 MPa'dan 8,24 MPa'a düşüş gözlemlenmiştir ve %40 düşüş hesaplanmıştır. GECO-REF elastomerine göre ise kopma dayanımı 6,55 kPa'dan 8,24 kPa'a artış göstermiştir, artış oranı %25,8'dir. HARMAN elastomerinde CO-REF ve GECO-REF elastomerlerinin yaklaşık ortalaması düzeyinde kopma dayanımı elde edilmiştir.

CO ve GECO esaslı polimer harmanı olan HARMAN elastomerinde kopmadaki uzama yüzdesi CO-REF elastomerine göre %424'den %347'ye düşmüştür ve %18 oranında azalmıştır. GECO-REF elastomerine göre ise %356'dan %347'ye düşüş göstermiştir düşüş %2,4'dür. HARMAN elastomeri CO-REF ve GECO-REF elastomerine göre daha düşük kopmadaki uzama oranına sahip olduğu görülmüştür.

Elastik modül değeri HARMAN elastomerinde CO-REF elastomerine göre 4,35 MPa'dan 2,95 MPa'a düşüş göstermiştir (düşüş oranı %32,2). GECO-REF elastomerine göre ise 2,59 MPa'dan 2,95 MPa'a artış göstermiştir (artış oranı %13,9).



CO ve GECO esaslı polimer karışımı olan HARMAN elastomerlerinin sönümleme özelliğinin incelenmesi için geri sekme testi sonuçları CO-REF ve GECO-REF elastomeri ile karşılaştırılmıştır. HARMAN elastomeri geri sekme değerinde GECO-REF elastomerine göre 52,5'den 15,5'e düşüş göstermiştir ve sönümleme özelliğinde 3,4 kat iyileşme görülmüştür. HARMAN elastomeri geri sekme değerinde CO-REF elastomerine göre 6,5'den 15,5'e artış göstermiştir ve sönümleme özelliğinde %58 kötüleşme görülmüştür. CO ve GECO esaslı polimer harmanı olan HARMAN elastomerinin sertlik sonuçları CO-REF ve GECO-REF elastomerlerine göre düşüş göstermiştir.

CO ve GECO esaslı polimer harmanı olan HARMAN elastomeri CO-REF ve GECO-REF karışımına göre göstermiş olduğu mekanik özellikler, geri sekme ve sertlik sonuçlarındaki değişimler ve HARMAN için CO-REF ve GECO-REF ortalaması değerlerin elde edilmesi iki polimerin beklendiği gibi uyumlu bir karışım olduğu tespit edilmiştir ve harmanın -20 /+10 C aralığında sönümleme özelliklerinin kontrolü için uygun bir karışım olabileceği sonucunda varılmıştır.

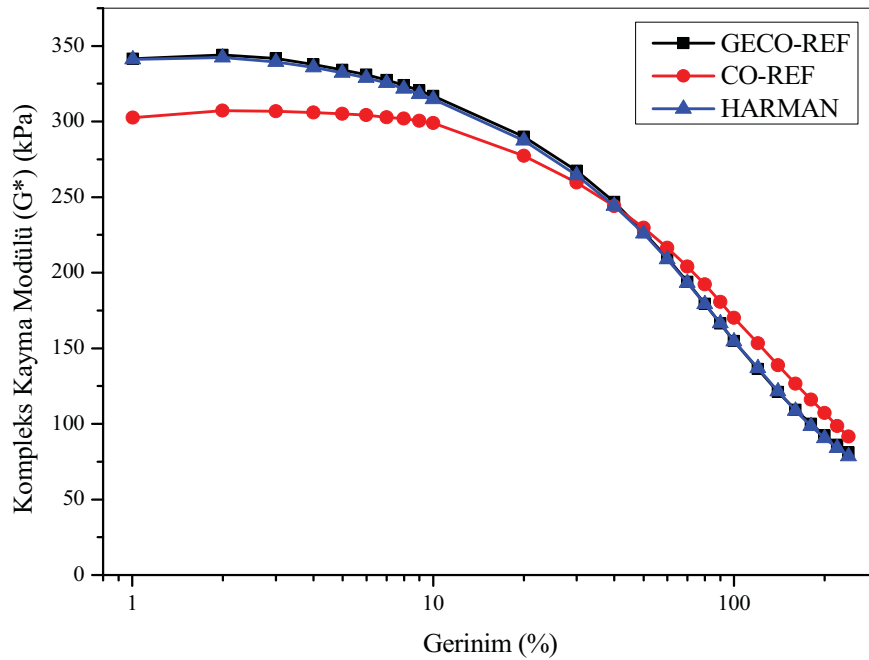
Çizelge 4. 27. GECO-REF, CO-REF ve HARMAN elastomerlerinin mekanik özellikleri.

<b>Mekanik Test Sonuçları</b>	<b>CO-REF</b>	<b>GECO-REF</b>	<b>HARMAN</b>
Kopma Dayanımı (MPa)	13,7 ±1,54	6,55 ±0,34	8,24 ±1,63
Kopmadaki Uzama (%)	424 ±21	356 ±7	347 ±40
Elastik Modül (MPa)	4,35 ±0,25	2,59 ±0,15	2,95 ±0,07
%50 Gerilmedeki Modül (MPa)	1,08 ±0,04	0,85 ±0,02	0,86 ±0,01
%100 Gerilmedeki Modül (MPa)	1,7 ±0,06	1,39 ±0,04	1,43 ±0,01
Geri Sekme	6,5 ±0,58	52,5 ±0,58	15,5 ±0,58
Sertlik (Shore A)	53,0 ±1,0	52,0 ±1,0	50,0 ±1,0

#### 4.7.3. CO ve GECO Harmanından Hazırlanan Elastomerin Çapraz Bağ Yoğunluğu

Hazırlanan elastomerlerin çapraz bağ yoğunluğunun incelenmesi amacıyla önce RPA cihazında pişmemiş hamurun gerilim taraması yapılmış lineer viskoelastik bölgenin belirlenmesine ve karışımdaki dolgu-dolgu ve dolgu-kauçuk etkileşimlerin incelenmesine çalışılmıştır.

Bu hamurlar içinde gerilim taraması 60°C’de 1 Hz’de yapılmıştır. %1 gerilimdeki kompleks kayma modülü üzerinden dolgu-dolgu etkileşimleri ve %240 gerilimdeki kompleks kayma modülü üzerinde dolgu-kauçuk etkileşimleri incelenmeye çalışılmıştır. %1 gerilimdeki kompleks kayma modülü ile %240 gerilimdeki kompleks kayma modülü farkı yani  $\Delta G^*$  değeri ile payne etkisi incelenmiştir. Daha öncede belirtildiği gibi  $\Delta G^*$  değerinin düşük olması karışımdaki dolgunun homojen dağılımı ve işlenebilirliğin kolaylığı hakkında bilgi vermektedir. Gerilim taraması sonucu elde edilen eğriler Şekil 4.50.’de verilmiştir.



Şekil 4. 50. CO-REF, GECO-REF ve HARMAN pişmemiş kauçuk hamurlarının 60°C’de kompleks kayma modülünün gerilim ile değişimi.

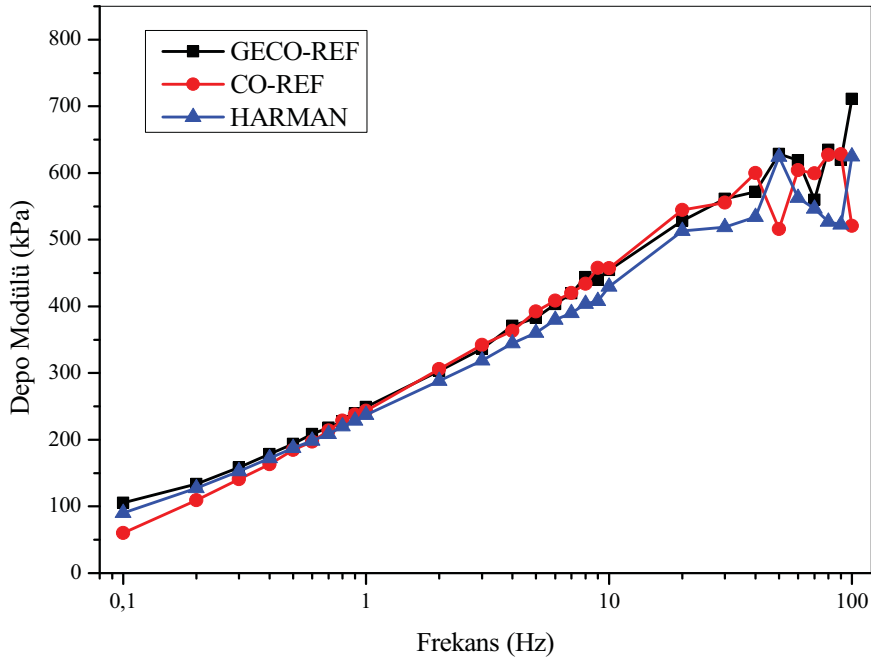
Gerilim taraması sonucunda elde edilen eğrilerin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen parametreler Çizelge 4.28.’de özetlenmiştir. GECO-REF ve HARMAN kauçuk hamurları eğrileri birbirine yakın sonuçlar vermiştir. CO-REF kauçuk hamurunda ise

düşük dolgu-dolgu etkileşimleri gözlemlenmiştir bu nedenle  $\Delta G^*$  değeri HARMAN karışımına göre düşük sonuç vermiştir.  $\Delta G^*$  değeri HARMAN kauçuk hamurunda CO-REF hamuruna göre %20 oranında düşmüştür.

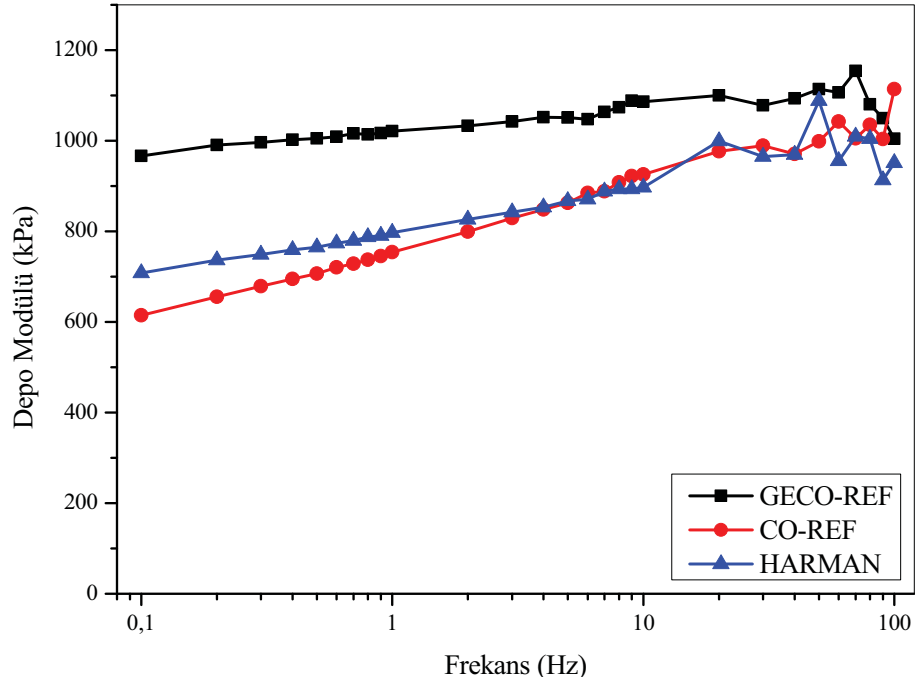
Çizelge 4. 28.CO-REF, GECO-REF ve HARMAN kauçuk hamurları için Payne etkisi sonuçları.

RPA Sonuçları	CO-REF	GECO-REF	HARMAN
60°C - %1 Gerinim			
$G^*$ pişmemiş (kPa)	302,6	341,4	341,2
60°C - %240 Gerinim			
$G^*$ pişmemiş (kPa)	91,6	81,1	78,5
$\Delta G^*$ (kPa)	211	260,3	262,7

Çapraz bağ yoğunluğunun bulunması amacıyla cihazın inebileceği en düşük gerinim değeri olan %0,2’de frekans taraması yapılmıştır. CO-REF, GECO-REF ve HARMAN kauçuk hamurlarının pişmemiş halinin ve pişmiş halinin 100°C’de %0,2 gerinim de frekans taraması sonucunda elde edilen RPA eğrileri Şekil 4.51. ve Şekil 4.52.’de verilmiştir.



Şekil 4. 51. CO-REF, GECO-REF ve HARMAN pişmemiş kauçuk hamurlarının 100°C’de depo modülünün frekans ile değişimi.



Şekil 4. 52. CO-REF, GECO-REF ve HARMAN reçetesine göre hazırlanan elastomerlerin 100°C’de depo modülünün frekans ile değişimi.

Şekil 4.51. ve 4.52.’de verilen frekans taraması eğrilerinden elde edilen bilgiler Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımına göre bölüm 2.3.3.’de verilmiş olan eşitlikler kullanılarak değerlendirilmiş ve elastomerlerin fiziksel ve kimyasal çapraz bağ yoğunlukları hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.29.’de verilmiştir.

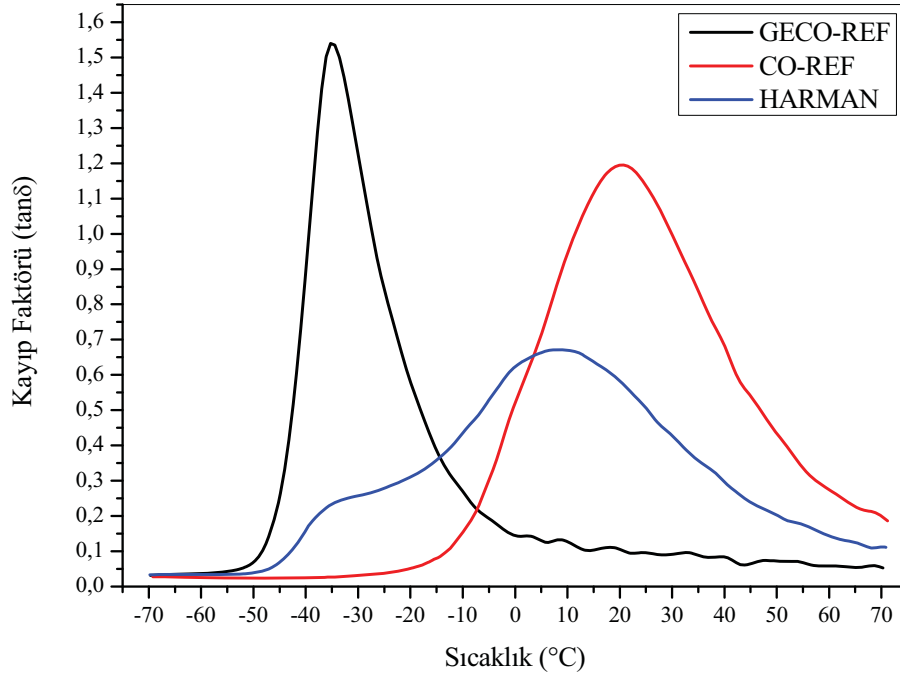
HARMAN hamurunun kimyasal çapraz bağ yoğunluğu ( $X_{kimyasal}$ ) CO-REF ve GECO-REF arasında bir sonuç vermiştir ve  $78 \text{ mol/m}^3$  olarak hesaplanmıştır. HARMAN hamurunun fiziksel çapraz bağ yoğunluğu ( $X_{fiziksel}$ ) incelendiğinde  $83 \text{ mol/m}^3$  olarak hesaplanmıştır, CO-REF kauçuk hamuruna göre %6 ve GECO-REF kauçuk hamuruna göre %2,5 azalmıştır.

Çizelge 4. 29.CO-REF, GECO-REF ve HARMAN kauçuk hamurları için RPA ile çapraz bağ yoğunluğu analiz sonuçları.

RPA Sonuçları	CO-REF	GECO-REF	HARMAN
100°C -20 Hz			
$G'$ pişmemiş (kPa)	544,6	528,4	513,2
100°C-20 Hz			
$G'$ pişmiş (kPa)	976,3	1099,9	999,6
$X_{kimyasal}$ (mol/m <sup>3</sup> )	70	92	78
$X_{fiziksel}$ (mol/m <sup>3</sup> )	88	85	83
$X_{toplam}$ (mol/m <sup>3</sup> )	157	177	161
$M_c$ (g/mol)	8900	7300	8976

#### 4.7.4. CO ve GECO Harmanından Hazırlanan Elastomerin Dinamik-Mekanik Özellikleri

CO-REF, GECO-REF ve HARMAN elastomerlerinde kullanılan farklı tip reçinelerin sönümlenme (Damping) davranışına etkisini incelemek için dinamik mekanik analiz metodu ile kayıp faktörünün ( $\tan \delta$ ) sıcaklığa bağlı değişimi incelenmiştir. Elde edilen veriler CO-REF ve GECO-REF elastomeri ile kıyaslanarak harmanlamanın dinamik mekanik özelliklere etkisi ve CO ve GECO polimerinin birbiri ile uyumluluğu anlaşılmasına çalışılmıştır. Dinamik mekanik testinden elde edilen eğriler Şekil 4.53.'de verilmiştir.



Şekil 4. 53. CO-REF, GECO-REF ve HARMAN elastomerlerinin sıcaklığa bağlı  $\tan \delta$  eğrisi.

Dinamik mekanik analiz ile sıcaklığa karşı kayıp faktörü ( $\tan \delta$ ) eğrilerinden elde edilen parametreler Çizelge 4.30.'da verilmiştir.

Şekil 4.53'den görüldüğü gibi CO/GECO karışımından elde edilen kauçuğun sönümlenme davranışı CO ve GECO 'nun tek başına verdiği sönümlenmenin matematiksel ortalaması gibidir. Sönümlenme eğrisinde 2 pik gözlenmiştir. Sönümlenme oranı düşmüş ama sönümlenme aralığı genişlemiştir. CO ve GECO esaslı polimer harmanı olan HARMAN elastomerinde etkin sönümlenme aralığı  $-21,6^{\circ}\text{C}$  ile  $39,8^{\circ}\text{C}$ 'dir ve sönümlenme aralığı  $61,4^{\circ}\text{C}$ 'dir. (CO-REF elastomerinin etkin sönümlenme aralığı  $-5^{\circ}\text{C}$  ile  $57,9^{\circ}\text{C}$ 'dir ve  $62,9^{\circ}\text{C}$ 'lik etkin sönümlenme aralığı, GECO-REF elastomerinde etkin sönümlenme aralığı  $-44,5^{\circ}\text{C}$  ile  $-11,4^{\circ}\text{C}$  aralığındadır,  $33,1^{\circ}\text{C}$ 'lik etkin sönümlenme aralığı vardır). Tek başına CO veya GECO kullanıldığında  $-10^{\circ}\text{C}$  de 0,2 olan  $\tan \delta$  değeri CO/GECO karışımı ile 0,5 düzeyine arttırılabilmektedir.

Sönümlenme eğrisinde 2 pik gözlenmiştir. Bu ortamda yine iki Tg olduğunu göstermektedir. GECO için gözlenen Tg nin bir omuz şeklinde gözlenmesi ve CO 'nun Tg değerinin kayma gözlenmesi iki polimerin birbiri ile uyumlu olduğunu ancak büyük olasılıkla molekül büyüklüklerinden kaynaklanan veya CO yapısının modifikasyonundan kaynaklanan yapısal farklar nedeniyle bir miktar uyum problemi olduğunu göstermektedir. CO-REF'a göre Tg değeri  $20,3^{\circ}\text{C}$  dir karışımda bu değer

12,4°C azalarak 7,9 °C'ye düşmüştür. GECO-REF elastomerinin -34,8°C olan Tg değeri çok önemli bir değişim göstermemiştir.

Bu sonuçlar birbiriyle ile kısmen uyumlu olan CO ve GECO 'nun 45/55 veya 55/45 gibi farklı oranlarda harmanları kullanılarak daha yüksek oranda uyumlunun elde edilebileceğini ve Tg değerinin kontrollü olarak değiştirilebileceğini göstermiştir.

Tüm bu sonuçlar özetle CO ve GECO elastomerlerini harmanlamanın geniş sıcaklık aralıklarında sönümlenme yapılmasına olanak sağlayacağını ve istenilen sönümlenme sıcaklık aralığını harman yapılarak ulaşılabileceğini göstermiştir.

Çizelge 4. 30.CO-REF, GECO-REF ve HARMAN kauçuk hamurlarının dinamik mekanik analiz sonuçlarından elde edilen veriler.

Sonuçlar	CO-REF	GECO-REF	HARMAN
Tg (°C)	20,3	-34,8	7,9
Tg Pik Noktasındaki tan $\delta$	1,19	1,51	0,67
Etkin Sönümlenme Aralığı (°C)	-5 ile	-44,5 ile	-21,6 ile
(tan $\delta > 0,3$ )	+57,9 arası.	-11,4 arası.	+39,8 arası.

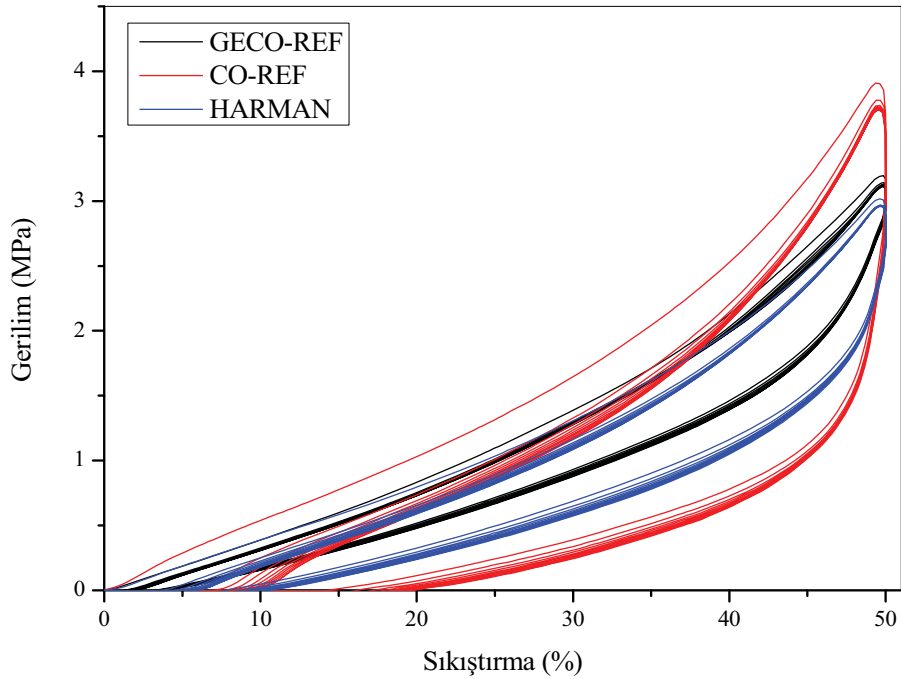
#### 4.7.5. CO ve GECO Harmanından Hazırlanan Elastomerin Enerji Sönümlenme Kapasitesi

Harmanın enerji sönümlenme özelliklerini incelemek üzere karışıma sıkıştırma testi uygulanmıştır. CO-REF, GECO-REF ve HARMAN elastomerlerinin %50 sıkıştırılmasına ait sıkıştırma-kuvvet eğrileri Şekil 4.54.'de verilmiştir. Bu verilerden elde edilerek hesaplanan absorplanan enerji miktarlarının döngü sayısına bağlı değişimleri Şekil 4.55.'de verilmiştir.

CO ve GECO esaslı polimer harmanı olan HARMAN elastomerinde GECO-REF elastomerine göre absorplanan enerji miktarı 1. döngüde 201 mJ/cm<sup>3</sup>'den 274,2 mJ/cm<sup>3</sup>'e artış gösterdiği hesaplanmıştır, absorplanan enerji miktarında %36,4

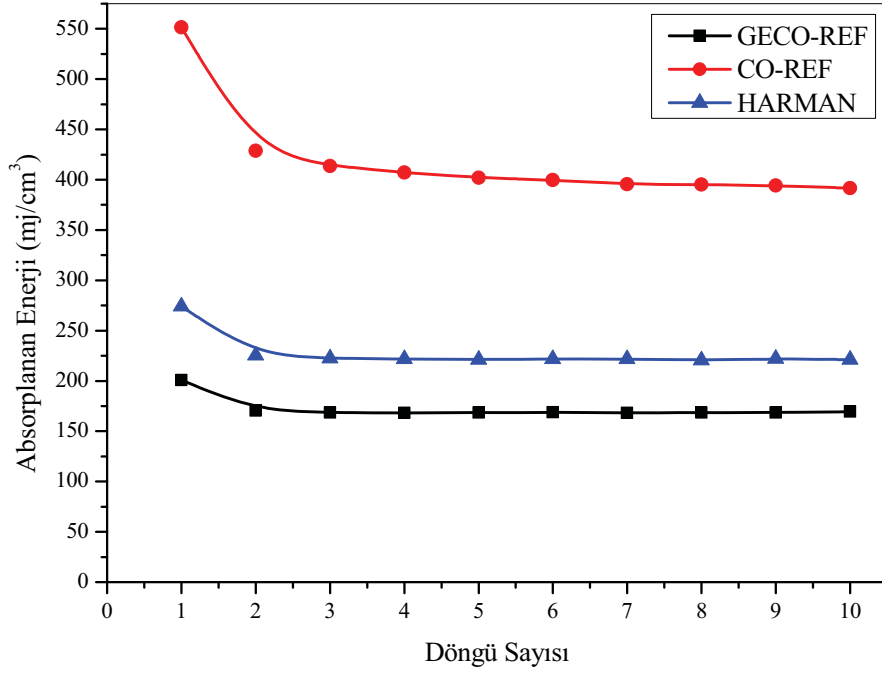
oranındadır. CO-REF elastomerine göre ise absorplanan enerji miktarı 1. döngüde  $551,3 \text{ mJ/cm}^3$ 'den  $274,2 \text{ mJ/cm}^3$ 'e düşüş gösterdiği görülmüştür, absorplanan enerjideki düşüş oranı %50,3'dür.

%50 sıkıştırmak için gerekli gerilimin döngü sayısı ile değişimi Şekil 4.56.'da verilmiştir. CO ve GECO esaslı polimer harmanı sıkıştırmak için gerekli enerji miktarının GECO-REF ve CO-REF 'in enerji değerlerinin tam aritmetik ortalaması olan değerde olmaması birbirine çok benzer yapılarda olmasına rağmen iki polimer arasında azda olsa bir karışma problemi olduğunu göstermektedir. Bu sorunun büyük olasılıkla polimerlerin molekül büyüklüklerinin farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

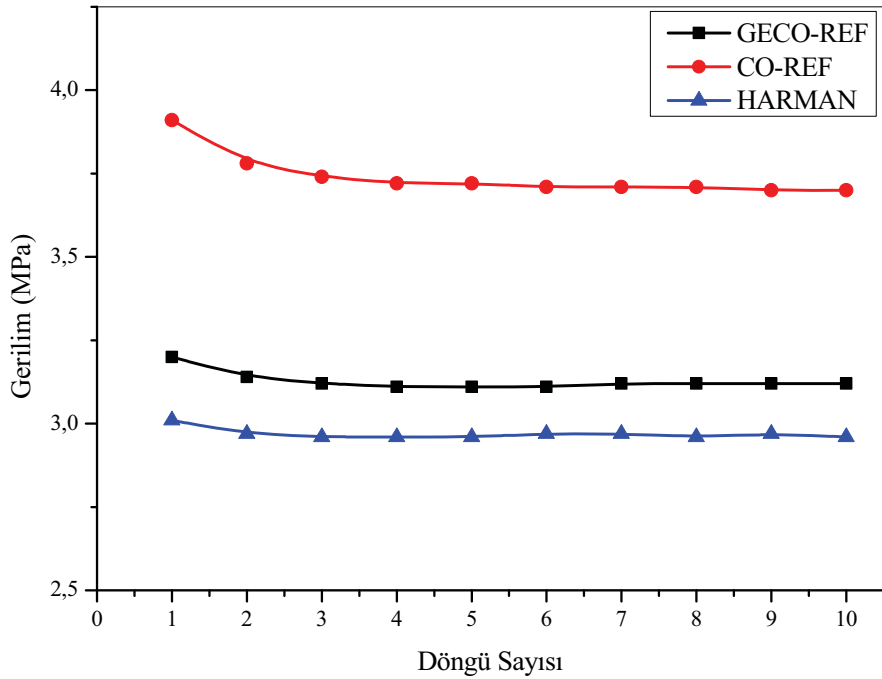


Şekil 4. 54. CO-REF, GECO-REF ve HARMAN elastomerlerinin 10 döngülü sıkışma-gerilim eğrileri.





Şekil 4. 55. CO-REF, GECO-REF ve HARMAN elastomerlerinin %50 sıkışma sırasında absorbladığı enerjinin döngü sayısı ile değişimi.



Şekil 4. 56. GECO-REF, CO-REF ve HARMAN elastomerlerinin %50 sıkıştırılması için gerekli gerilim değerinin döngü sayısı ile değişimi.

## 5. TOPLU SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Tez kapsamında Poli(epiklorohidrin) (CO) ve Poli(epiklorohidrin-*ko*-etilen oksit-*ko*-allil glisidil eter) (GECO) kauçukları kullanılarak yüksek sönümlenme özelliklerine sahip elastomerlerin hazırlanması, hazırlanan bu elastomerlerin mekanik, dinamik-mekanik ve ağ yapısı özellikleri incelenerek, sönümlenme kapasitesinin elastomerlerin hazırlanmasında kullanılan pişirici kimyasalın ve reçinenin yapısına, dolgu silikanın oranına ve karışımların harmanlamaya bağlı olarak kontrollü olarak nasıl değiştirilebileceği araştırılmıştır.

Poli(epiklorohidrin) (CO) polimerinde kullanılan farklı pişirici kimyasalların elastomerlerin özelliklerine etkisi TTCA ve ETU ile incelenmiştir ve Çizelge 5.1.'de fiziksel özelliklerdeki değişim gösterilmiştir. Bunun yanı sıra TESPT-Silika, ArResC9/C10, ArResC8/C9, PhenRes, LBR ve HARMAN karışımlarının sonuçları referans karışımlarla kıyaslanarak elde edilen sonuçlar Çizelge 5.1.'de özetlenmiştir.

Poli(epiklorohidrin) (CO) polimeri için ETU ve TTCA pişirici kimyasallarında belirgin olarak TTCA'nın mekanik özellikleri sönümlenme özellikleri değiştirmeden iyileştirdiği görülmüştür. Bu nedenle TTCA'nın CO polimeri için ETU'ya göre daha yüksek oranda çapraz bağlanma kapasitesine sahip bir kimyasal olduğu sonucuna varılmıştır.

Poli(epiklorohidrin) (CO) polimeri için TESPT-Silika kullanımının artışı ile belirgin olarak kopma dayanımı, elastik modül ve sertlikte önemli artışlar gözlemlenmiştir. Aktif dolgu içerisinde bulunan kükürt yapısının çapraz bağ yoğunluğunu da arttırarak mekanik özelliklerdeki gelişimi arttırdığı düşünülmektedir. Bununla birlikte sönümlenme davranışında kötüleşme görülmemiştir bu nedenle aktif dolgu silikanın mekanik özellikleri ayarlamakta uygun bir yöntem olduğu görülmüştür.

Literatürde yapılmış olan benzer bir çalışmada, PEO (polietilenoksit) ve novolak (termoplastik fenolik reçine) karışımları titreşim sönümlenme uygulaması için potansiyel malzemeler olarak önerilmiş ve örneklerin viskoelastik özellikleri Dinamik mekanik analiz ile araştırılmıştır. Tüm harmanlar açıkça tek bir  $\tan \delta$  piki (Tg'nin göstergesi) göstermiş ve artan novolak içeriği ile Tg'de artış olduğu gözlenmiştir. Bu davranış uyumlu harmanların tipik bir karakteristiğidir. Karışımların karışabilirliği novolak'ın –OH grupları ile PEO'nun eter zincirinin oksijen atomları arasında bulunan H bağlanması yoluyla moleküller arası ilişkinin varlığına atfedildiği düşünülmektedir [70].

Çalışma içerisinde, reçine kullanımının CO polimeri için elastik modül artışı, Tg alanında genişleme ve etkin sönümlenme aralığında büyümeye etki ettiği görülmüştür. CO polimeri için reçine kullanımı sönümlenme davranışlarını geliştirmektedir ve sönümlenme için en etkin reçine türünün fenolik reçine olduğu, deneyler sonucunda görülmüştür. Fenolik reçine üzerinde bulunan –OH grupları ile CO polimerindeki –CO yapısının uyumluluğunu arttırdığı ve literatürde yapılmış olan çalışmayla [70] benzer davranışlar gösterdiği düşünülmektedir.

Sıvı polimer kullanımının işlenebilirliği iyileştirdiği yönünde literatürde yapılmış olan bir çalışmada, yüksek sıcaklık dinamik uygulamaları için tasarlanmış yeni nesil EPDM esaslı kauçuk hamurlarının işlenebilirliği üzerinde etkisini incelemek amacıyla, LBR 305 ve LIR 290 sıvı polimerleri kullanılmıştır. Dinamik uygulamalar için geliştirilen yeni nesil EPDM esaslı hamurların işlenebilirliğinin geliştirilmesinde plastikleştirici olarak, proses yağına ilave veya alternatif olmak üzere, sıvı kauçuk kullanımının önemli katkılar sağladığı görülmüştür [74]. Bu çalışmadan yola çıkılarak, tez çalışması içerisinde sıvı bir polimer olan LBR 305 polimeri kullanılarak, işlenebilirlik ve sönümlenme davranışları üzerindeki etkisi incelenmiştir. Sıvı polimer olarak LBR 305 kullanımının CO polimeri için işlenebilirlik haricinde herhangi bir iyileştirici etkisi görülmemiştir. Bunun nedeninin, sıvı polimer ile CO polimerinin uyumsuz olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 5. 1. Poli(epiklorohidrin) (CO) polimerinin fiziksel özelliklerinin reçetede kullanılan kimyasal türüne göre değişimi.

Fiziksel Özellikler	Kimyasal Türü							
	ETU	TTCA	TESPT-Silika	ArRes C9/C10	ArRes C8/C9	Phen Res	LBR	HARMAN
MH	X	O	O	-	-	-	-	O
Kopma Dayanımı	Δ	Δ	O	-	-	-	X	-
Kopmadaki Uzama	O	Δ	Δ	Δ	+	+	X	-
Elastik Modül	X	O	O	O	O	+	X	X
Geri Sekme	O	Δ	Δ	Δ	+	-	Δ	+
Sertlik	-	Δ	+	Δ	+	+	-	-
$\Delta G^*$	Δ	Δ	X	Δ	+	O	O	+
$X_{toplam}$	Δ	Δ	+	-	-	-	-	+
Mc	Δ	Δ	-	+	+	+	+	Δ
Tg	Δ	Δ	Δ	Δ	+	+	Δ	-
Etkin Sönümleme Aralığı	Δ	Δ	Δ	O	O	O	Δ	Δ
Enerji Absorblama	X	O	+	+	+	O	X	-

+ Artış, - Azalış, O İyi, Δ Orta, X Kötü

Poli(epiklorohidrin-ko-etilen oksit-ko-allil glisidil eter) (GECO) polimerinde kullanılan farklı pişirici kimyasalların fiziksel özelliklere etkisi yine TTCA ve ETU ile incelenmiştir ve Çizelge 5.2.'de fiziksel özelliklerdeki değişim gösterilmiştir. Bunun yanısıra TESPT-Silika, ArResC9/C10, ArResC8/C9, PhenRes, LBR ve HARMAN karışımlarının sonuçları referans karışımlar kıyaslanarak elde edilen sonuçlar Çizelge 5.2.'de özetlenmiştir.

Poli(epiklorohidrin-*ko*-etilen oksit-*ko*-allil glisidil eter) (GECO) polimerinde ETU ve TTCA çapraz bağlayıcı kimyasalları karşılaştırıldığında sönümlenme özellikleri değişmeden TTCA ile mekanik özelliklerin iyileştiği görülmüştür. TTCA kullanımı ile çapraz bağ yoğunluğunda artış gözlemlenmiştir ve çapraz bağlar arası ortalama molekül ağırlıkları düşmüştür ve polimer zincirleri birbirine yakınlaşarak daha sıkı bir ağ yapısı oluşturmuştur. Bu nedenle GECO polimeri için ETU'ya kıyasla TTCA kullanımının uygun olduğu ortaya konulmuştur.

Aktif dolgu olan TESPT-Silika'nın Poli(epiklorohidrin-*ko*-etilen oksit-*ko*-allil glisidil eter) (GECO) polimerinde de toplam çapraz bağ yoğunluğunu arttırmıştır bununla birlikte belirgin olarak kopmadaki uzama dışındaki tüm mekanik özelliklerde iyileşme görülmüştür. GECO polimeri için aktif silika dolgu kullanımının mekanik özellikleri ayarlama da etkin bir yöntem olduğu ortaya konulmuştur. Bununla birlikte aktif silika dolgu kullanımı sönümlenme davranışında önemli bir değişim görülmemiştir.

GECO polimerinde ArResC8/C9 ve fenolik reçine kullanımı ile Tg'nin arttırılabileceği görülmüştür. Fenolik reçinenin GECO polimerinin etkin sönümlenme aralığını iyileştirdiği ortaya konulmuştur.

Sıvı polimer LBR kullanımının GECO polimeri için karışımın dinamik özelliklerine etkisi görülmemiştir. Benzer sonuçlar CO polimeri içinde bulunduğu için LBR kullanımının düşük mekanik özelliklerinden dolayı poliepioklorohidrin esaslı polimerler için kullanımının uygun olmayacağı sonucuna varılmıştır.

Çeşitli polimer karışımlar kullanılarak, sönümlenme özelliğinin geliştirilmesi amacıyla literatürde geliştirilmiş farklı çalışmalar bulunmaktadır. Bunlardan bir tanesi, izolasyon rulmanlarında kullanılması için yüksek sönümlenme kapasitesine sahip malzeme elde etmek amacıyla, Nitril Kauçuk/Bromlu Butil kauçuk (NBR/BIIR) ve Nitril Kauçuk/Bromlu Butil Kauçuk/Etilen-Vinil Asetat kopolimeri (NBR/BIIR/EVA) olmak üzere 2 tür polimer karışımı geliştirme çalışmasıdır. Elde edilen sonuçlara göre NBR/BIIR harmanlanması sönümlenme sıcaklık aralığını en az 87°C genişletmiştir ancak sönümlenme sıcaklık aralığı dar olduğu görülmüştür. EVA polimerinin NBR/BIIR harmanlarına eklenmesi  $\tan \delta$  -sıcaklık eğrisindeki etkili sönümlenme aralığını ( $\tan \delta > 0,3$ ) yüksek sıcaklıklara doğru arttırdığı ve dolayısıyla sönümlenme kapasitesinin geliştirildiği görülmüştür [66].

Tez çalışması içerisinde, 2 farklı polimer türünün harmanlanarak, sönümleme kapasitesinin geliştirilmesi amacıyla bir çalışma tasarlanmıştır. GECO polimerinin Tg noktası -33 °C’lerde olup dar bir sönümleme aralığı çalışmaları esnasında gözlemlenmiştir bununla birlikte CO polimerinin ise Tg noktası 20°C seviyelerinde bulunmuştur. Her iki polimerde spesifik olarak soğuk ve sıcak ortam çalışma koşullarında kayıp modülü incelendiğinde etkin bir sönümleme sunmaktadır. Bu iki polimerin harman yapılması ile ortalama mekanik özellikler elde etmenin yanı sıra Tg noktası 8°C seviyesine düşerek ara sıcaklıklarda geniş bir sönümleme aralığı sağlanmıştır.

Bu tez kapsamında yapılan çalışmaların sonucunda epiklorohidrin esaslı polimerlerden istenilen mekanik özellikler ve belirlenmiş çalışma koşullarında etkin sönümleme yapabilecek elastomerlerin hazırlanması için kullanılması gereken pişirici ve reçine tipi ve dolgu oranı aralığının nasıl olması gerektiği konusunda önerilerde bulunulmuştur.

Çizelge 5. 2. Poli(epiklorohidrin-*ko*-etilen oksit-*ko*-allil glisidil eter) (GECO) polimerinin fiziksel özelliklerinin reçetede kullanılan kimyasal türüne göre değişimi.

Fiziksel Özellikler	Kimyasal Türü							
	ETU	TTCA	TESPT-Silika	ArRes C9/C10	ArRes C8/C9	Phen Res	LBR	HARMAN
MH	X	O	O	-	-	-	-	-
Kopma Dayanımı	Δ	O	O	-	Δ	Δ	X	O
Kopmadaki Uzama	O	-	X	Δ	O	O	X	Δ
Elastik Modül	X	O	O	O	Δ	X	X	+
Geri Sekme	O	Δ	O	+	Δ	O	Δ	O
Sertlik	-	Δ	+	+	Δ	-	-	-
$\Delta G^*$	Δ	Δ	X	Δ	O	O	O	Δ
$X_{toplam}$	X	O	+	-	-	-	-	+
Mc	+	-	-	+	+	+	+	+
Tg	Δ	Δ	Δ	Δ	+	+	Δ	+
Etkin Sönümleme Aralığı	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	O	Δ	O
Enerji Absorblama	X	O	+	O	O	Δ	Δ	+

+ Artış, - Azalış, O İyi, Δ Orta, X Kötü

## 6. KAYNAKLAR

- [1] R. J. P. J. Zhang, E. J. Lavernia, "Documentation of damping capacity of metallic, ceramic and metal-matrix composite materials., *Journal of Materials Science*, no. 28, pp. 2395-2404, **1993**.
- [2] A. Mittermiller, "Hydrin (ECO) Elastomers for Vibration and Acoustic Damping," in *International Rubber Conference*, London UK., **2019**.
- [3] D. Y. Y. X.Q. Zhou, X.Y. Shao, S.Q. Zhang , S. Wang,. "Research and applications of viscoelastic vibration damping materials: A review.," *Composite Structures*, no. 136, pp. 460–480, **2016**.
- [4] B. J. Lazan, "*Damping of Materials and Members in Structural Mechanics*". Oxford: Pergamon Press, **1968**, p. 201.
- [5] W. Z. Yuchan Zhu, Junjun Wang, Bo Wang, Jinrong Wu, Guangsu Huang., "Study on Damping Mechanism Based on the Free Volume for CIIR by PALS.," *J. Phys. Chem. B*, no. 111, pp. 11388-11392, **2007**.
- [6] C. A., *An Introduction to Rubber Technology*. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, UK: Rapra Technology Limited, **1999**.
- [7] A. J. James, Thomas F.K., H. Stephen, Ed. *Engineering Materials Technology*, 5 ed. Ohio: Pearson Education Ltd, **2005**.
- [8] R. KHIMI, "Development of Elastomeric Composites from Iron Sand and Natural Rubber for Vibration Damping," Doctor of Philosophy in Engineering, The University of Waikato, Hamilton, **2015**.
- [9] M. Farshad and A. Benine, "Magnetoactive elastomer composites," (in English), *Polymer Testing*, vol. 23, no. 3, pp. 347-353, May **2004**.
- [10] M. H. Makled, T. Matsui, H. Tsuda, H. Mabuchi, M. K. El-Mansy, and K. Morii, "Magnetic and dynamic mechanical properties of barium ferrite-natural rubber composites," (in English), *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 160, no. 2, pp. 229-233, Mar 20 **2005**.
- [11] G. H. Kwak, K. Inoue, Y. Tominaga, S. Asai, and M. Sumita, "Characterization of the vibrational damping loss factor and viscoelastic properties of ethylene-propylene rubbers reinforced with micro-scale fillers," (in English), *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 82, no. 12, pp. 3058-3066, Dec 13 **2001**.



- [12] K. J. Monika B., K. Janusz, and S. Bogdan, "Vibration Control of Mechanical Systems - introduction to the problem," *Acta Montanistica Slovaca*, pp. 504-509, **1998**.
- [13] Z. Y. Liu, Y. Y. Wang, G. S. Huang, and J. R. Wu, "Damping characteristics of chlorobutyl rubber/poly(ethyl acrylate)/piezoelectric ceramic/carbon black composites," (in English), *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 108, no. 6, pp. 3670-3676, Jun 15 **2008**.
- [14] N. R. Manoj, L. Chandrasekhar, M. Patri, B. C. Chakraborty, and P. C. Deb, "Vibration damping materials based on interpenetrating polymer networks of carboxylated nitrile rubber and poly(methyl methacrylate)," (in English), *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 13, no. 9, pp. 644-648, Sep **2002**.
- [15] X. Zhou, Y. Y. Sun, Y. Jiang, Y. Q. Liu, and G. Z. Zhao, "Effect of magnetic nanoparticles on damping property of nature rubber," (in English), *Polymer Bulletin*, vol. 66, no. 9, pp. 1281-1288, May **2011**.
- [16] J. D.I.G, *Handbook of viscoelastic vibration damping*, 1 ed. New York: John Wiley & Sons.
- [17] B. Stefan, Alois, D and Konrad, B, "Mechanical Aspects of High Damping Rubber," presented at the 2nd Int. PhD Symposium in Civil Engineering, Budapest, **1998**.
- [18] M. P., "Viscoelastic Damping 101," *Insight*, pp. 1-3, **2010**.
- [19] A. James, S., "Integrated system damping and isolation of a three dimensional structure," Master of science in Mechanical engineering, Naval Postgraduate School, California, **1996**.
- [20] A. Lenzi, "The use of damping material in industrial machines," Doctoral Thesis, Institute of Sound and Vibration Research, University of Southampton, Southampton, **1985**.
- [21] *Hydrin Elastomers As a Candidate for Replacing or Supplementing Polychloroprene Rubber*. Available: <https://www.spc aust.com.au/new-blog/2018/1/21/hydrin-elastomers-as-a-candidate-for-replacing-or-supplementing-polychloroprene-rubber> (Ziyaret tarihi: **29 Ağustos 2021**).
- [22] M. P. Kalle Hanhi, Hanna-Mari Tirilä, "Elastomeric Materials, The Laboratory of Plastics and Elastomer Technology, Tampere University of Technology, **2007**.

- [23] *Acid Used Coagulating Rubber Latex*. Available: <https://www.aplustopper.com/acid-used-coagulating-rubber-latex> (Ziyaret tarihi: **9 Mayıs 2021**).
- [24] C. L. Swanson, R. A. Buchanan, and F. H. Otey, "Molecular-Weights of Natural Rubbers from Selected Temperate Zone Plants," (in English), *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 23, no. 3, pp. 743-748, **1979**.
- [25] L. W. McKeen, "Permeability Properties of Plastics and Elastomers, 3rd Edition," (in English), *Permeability Properties of Plastics and Elastomers, 3rd Edition*, pp. 1-344, **2012**.
- [26] R. C. Klingender, *Handbook of Specialty Elastomers*. Boca Raton: CRC Press, **2008**.
- [27] E. J. Vandenberg, "Organometallic Catalysts for Polymerizing Monosubstituted Epoxides," (in English), *Journal of Polymer Science*, vol. 47, no. 0149, pp. 486-489, **1960**.
- [28] J. G. Drobny, "Handbook of Thermoplastic Elastomers, 2nd Edition," (in English), *Handbook of Thermoplastic Elastomers, 2nd Edition*, pp. 1-441, **2014**.
- [29] "A guide to thermoplastic polyurethanes (TPU)," H. Chemical, Ed., ed, **2010**.
- [30] D. Aksüt, "Farklı Ko-Ajanlar Varlığında Kürleştirilmiş Silikon Elastomerlerin Özelliklerine İyonlaştırıcı Radyasyonun Etkisi," Doktora Tezi, Polimer Bilimi ve Teknolojisi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, **2020**.
- [31] A. Mujtaba *et al.*, "Detection of Surface-Immobilized Components and Their Role in Viscoelastic Reinforcement of Rubber-Silica Nanocomposites," (in English), *Acs Macro Letters*, vol. 3, no. 5, pp. 481-485, May **2014**.
- [32] M. J. Wang, "Effect of polymer-filler and filler-filler interactions on dynamic properties of filled vulcanizates," (in English), *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 71, no. 3, pp. 520-589, Jul-Aug **1998**.
- [33] M. J. Wang, "Effect of filler-elastomer interaction on tire tread performance part I," (in English), *Kgk-Kautschuk Gummi Kunststoffe*, vol. 60, no. 9, pp. 438-443, Sep **2007**.
- [34] M. P. Wagner, "Reinforcing silica and silicates," *Rubber Chem Technol*, vol. 49, pp. 703-774, **1976**.
- [35] B. Rodgers, *Rubber Compounding Chemistry and Applications*. Boca Raton: CRC Press, **2016**.

- [36] D. W. W. Christine Domer, "The Green Tire 101," in *Performance Material Webinar*, 2019: Smithers.
- [37] Hoffmann, in *International Tire Exhibition & Conference*, 2016: Nynas.
- [38] F. P.J., *Principles of Polymer Chemistry*. Ithaca, NY: Cornell University Press, **1953**.
- [39] V. B. Carvagno, Basu, van Ruler (Eastman). Performance resins in tire compounding. *Rubber Division* (**2013**).
- [40] J. E. M. Burak Erman, C. Michael Roland, *The Science and Technology of Rubber*, 4th Edition ed. Waltham: Elsevier, **2013**.
- [41] Z. Chemicals, "Alternative Non-Lead Cure Systems for Hydrin (ECO/GECO) Elastomers," ed. Louisville, **2009**.
- [42] S. Kumar, G. B. Nando, S. Nair, G. Unnikrishnan, A. Sreejesh, and S. Chattopadhyay, "Effect of Organically Modified Montmorillonite Clay on Morphological, Physicomechanical, Thermal Stability, and Water Vapor Transmission Rate Properties of Biir-Co Rubber Nanocomposite," (in English), *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 88, no. 1, pp. 176-196, Jan-Mar **2015**.
- [43] E. J. Graesser and C. R. Wong, "The Relationship of Traditional Damping Measures for Materials with High Damping Capacity - a Review," (in English), *M3d : Mechanics and Mechanisms of Material Damping*, vol. 1169, pp. 316-343, **1992**.
- [44] E. Cichomski, "Silica-silane reinforced passenger car tire treads Effect of silica morphology, silica-polymer interface structure and rubber matrix network on tire-performance indicators," PhD thesis, University of Twente, **2015**.
- [45] F. Yatsuyanagi, N. Suzuki, M. Ito, and H. Kaidou, "Effects of secondary structure of fillers on the mechanical properties of silica filled rubber systems," (in English), *Polymer*, vol. 42, no. 23, pp. 9523-9529, Oct **2001**.
- [46] A. R. Payne and Whittake.Re, "Effect of Vulcanization on Low-Strain Dynamic Properties of Filled Rubbers," (in English), *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 16, no. 5, pp. 1191-&, **1972**.
- [47] S. Lee, H. Pawlowski, and A. Y. Coran, "Method for Estimating the Chemical Cross-Link Densities of Cured Natural-Rubber and Styrene-Butadiene Rubber," (in English), *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 67, no. 5, pp. 854-864, Nov-Dec **1994**.

- [48] N. R. Langley, "Elastically Effective Strand Density in Polymer Networks," *Macromolecules*, pp. 348-352, **1968**.
- [49] J. E. M. a. B. Erman, *Rubber Elasticity - A Molecular Primer*. New York: Wiley, **1988**.
- [50] J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, Third Edition ed. New York: Wiley, **1980**.
- [51] D. P. a. W. Graessley, "Elastic Properties of Well-Characterized Ethylene-Propylene Copolymer Networks," *Macromolecules*, p. 1001, **1980**.
- [52] C. Gurer and N. W. Tschoegl, "Behavior of Elastomer Networks in Moderately Large Deformations .2. Determination of the Parameters of the Elastic Potential from Measurements in Small Deformations," (in English), *Macromolecules*, vol. 18, no. 4, pp. 687-690, **1985**.
- [53] N. W. Tschoegl and C. Gurer, "Behavior of Elastomer Networks in Moderately Large Deformations .1. Elastic Equilibrium," (in English), *Macromolecules*, vol. 18, no. 4, pp. 680-687, **1985**.
- [54] R. W. Ogden and D. G. Roxburgh, "A pseudo-elastic model for the Mullins effect in filled rubber," (in English), *Proceedings of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, vol. 455, no. 1988, pp. 2861-2877, Aug 8 **1999**.
- [55] J. Diani, B. Fayolle, and P. Gilormini, "A review on the Mullins effect," (in English), *European Polymer Journal*, vol. 45, no. 3, pp. 601-612, Mar **2009**.
- [56] A. F. Blanchard and D. Parkinson, "Breakage of Carbon-Rubber Networks by Applied Stress," (in English), *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 44, no. 4, pp. 799-812, **1952**.
- [57] F. Bueche, "Molecular basis for the mullins effect," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. Volume 4, pp. 107-114, **1960**.
- [58] R. Houwink, "Slipping of Molecules during the Deformation of Reinforced Rubber," *Rubber Chemistry and Technology*, vol. Volume 29, no. 3, pp. 888-893, **1956**.
- [59] G. Kraus, C. W. Childers, and K. W. Rollmann, "Stress Softening in Carbon Black-Reinforced Vulcanizates . Strain Rate and Temperature Effects," (in English), *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 10, no. 2, pp. 229-&, **1966**.

- [60] D. E. Hanson *et al.*, "Stress softening experiments in silica-filled polydimethylsiloxane provide insight into a mechanism for the Mullins effect," (in English), *Polymer*, vol. 46, no. 24, pp. 10989-10995, Nov 21 **2005**.
- [61] Y. Fukahori, "New progress in the theory and model of carbon black reinforcement of elastomers," (in English), *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 95, no. 1, pp. 60-67, Jan 5 **2005**.
- [62] B. C. C. D. Ratna, *Polymers for Vibration Damping Applications*, 1st Edition ed. Elsevier, **2020**.
- [63] R. Das, R. Kumar, and P. P. Kundu, "Vibration damping characterization of linseed oil-based elastomers for its effectiveness to attenuate structural vibration," (in English), *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 130, no. 5, pp. 3611-3623, Dec 5 **2013**.
- [64] X. Lu, X. J. Li, and M. Tian, "Preparation of high damping elastomer with broad temperature and frequency ranges based on ternary rubber blends," (in English), *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 25, no. 1, pp. 21-28, Jan **2014**.
- [65] H.-S. Z. J-C. Li, X-Y. Zhao, J-G. Jiang, Y-X. Wu, Y-L. Lu, L-Q. Zhang, T. Nishi., "Development of high damping natural rubber/butyl rubber composites compatibilized by isobutylene-isoprene block copolymer for isolation bearing," *EXPRESS Polymer Letters*, vol. 13, no. 8, pp. 686–696, **2019**.
- [66] Y.-W. Z. Tuo Lei, Dong-Liang Kuang, Yong-Rui Yang., "Preparation and Properties of Rubber Blends for High-Damping-Isolation Bearings," *Polymers*, no. 11, p. 1374, **2019**.
- [67] J. F. Cong Liu, Yukun Chen., "Design of regulable chlorobutyl rubber damping materials with high damping.," *Polymer Testing*, no. 79, pp. 103-106, **2019**.
- [68] K. Sankaran *et al.*, "Influence of hybrid nanostructures and its tailoring mechanism on permeability, rheology, conductivity, and adhesion properties of a novel rubber blend nanocomposite," (in English), *Rsc Advances*, vol. 5, no. 107, pp. 87864-87875, **2015**.
- [69] M. Poschl, M. Vasina, P. Zadrava, D. Merinska, and M. Zaludek, "Study of Carbon Black Types in SBR Rubber: Mechanical and Vibration Damping Properties," (in English), *Materials*, vol. 13, no. 10, May **2020**.
- [70] D. Ratna, T. Abraham, and J. Karger-Kocsis, "Thermomechanical and rheological properties of high-molecular-weight poly(ethylene oxide)/novolac

- blends," (in English), *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 209, no. 7, pp. 723-733, Apr 4 **2008**.
- [71] Ş. K. Sezan ORAK, "Poliester Reçineli Polimer Betonun Sönüm Yeteneği Üzerine Bir Araştırma," *TÜBİTAK*, pp. 323-327, **1997**.
- [72] D.Aksüt, M.Demeter, C.Vancea and M.Şen, Effect of radiation on vinyl-methyl-polysiloxane and phenyl-vinyl-methyl-polysiloxane elastomers cured with different co-agents: Comparative study of mechanical and relaxation properties: *Radiation Physics and Chemistry*, 159 (**2019**) 87-93.
- [73] D.Aksüt, M.Demeter, I.Calina and M.Şen, Effect of radiation on mechanical properties of phenyl-vinyl-methyl-polysiloxane (PVMQ) elastomers cured with peroxide and Type I and Type II coagents: *Radiation Physics and Chemistry*, 158 (**2019**) 148-152.
- [74] B.Koçyiğit, Sıvı Kauçuklar İle Hazırlanan Etilen Propilen Dien Kauçuk (EPDM) Esaslı Malzemelerin Özelliklerinin Çok Yönlü Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, **2019**.