

**POLİ (EPİKLOROHİDRİN-KO-ETİLEN OKSİT-KO-ALLİL
GLİSİDİL ETER) ELASTOMERLERİNİN ISIL
YAŞLANMA ÖZELLİKLERİNE ANTİOKSİDANLARIN
ETKİSİ**

**EFFECT OF ANTIOXIDANTS ON THERMAL AGING
PROPERTIES OF POLY (EPICHLOROHYDRIN-CO-
ETHYLENE OXIDE-CO-ALLYL GLYCIDYL ETHER)
ELASTOMERS**

Ceren GÖKTAŞ

Prof. Dr. MURAT ŞEN

TEZ DANIŞMANI

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı için Öngördüğü

Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır.

2024

ÖZET

POLİ (EPİKLOROHİDRİN-KO-ETİLEN OKSİT-KO-ALLİL GLİSİDİL ETER) ELASTOMERLERİNİN ISIL YAŞLANMA ÖZELLİKLERİNE ANTIOKSİDANLARIN ETKİSİ

Ceren GÖKTAŞ

Yüksek Lisans, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Ana Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Murat ŞEN

Mart 2024, 128 sayfa

Elastomerler genellikle sıcaklık değişimlerine karşı oldukça hassastır ve bu değişimler, malzemenin kimyasal ve fiziksel özelliklerinde bozulmalara neden olabilir. Epiklorohidrin elastomerlerinin molekül yapıları doymuş olduğu için ozon ve oksidasyon dirençleri çok iyidir. GECO olarak kısaltılmış Poli (epiklorohidrin-ko-etilen oksit-ko-allil glisidil eter) (P(ECH-ko-EO-ko-AGE)) terpolimeri, mükemmel düşük sıcaklık ve çok iyi yakıt, ozon ve hava koşulları direncine ve ek olarak daha iyi bir bozunma direncine sahiptir. Isıl yaşlanma, elastomerlerde malzemenin esnekliğinin azalması, mekanik özelliklerinin zayıflaması veya malzemenin oksidatif bozunmalar sonucu kırılma gibi çeşitli olumsuz etkilere yol açabilir. Bunun yanı sıra, sıcaklık değişimleri elastomerlerin kimyasal yapısını da etkileyebilir, bu da malzemenin dayanıklılığını azaltabilir ve ömrünü kısaltabilir. Elastomerlerin sıcaklık direnci veya ısıl yaşlanma süreçlerine katkıda bulunması için hazırlanan reçetelere antioksidan olarak ifade edilen ısıl kararlı kılıcı/yaşlanma önleyici kimyasallar eklenmektedir. Antioksidanlar elastomerlerin üretimi sırasında kauçuk esaslı malzemelerin performansını artırmak, yaşlanmayı geciktirmek ve hizmet ömrünü uzatmak için yaygın olarak kullanılır. Antioksidanlar, elastomerin oksidatif bozulmasını önleyerek veya yavaşlatarak ısıl yaşlanma sürecini geciktirirler veya engellerler. Bu, durum kauçuk malzemenin ömrünü uzatır ve performansını korur. Ancak, antioksidanların optimum kullanım miktarı ve tipi,

elastomerin özelliklerine, uygulama gereksinimlerine ve işleme koşullarına bağlı olarak değişebilir. Bu durum elastomerlerin termal kararlılığı ve performanslarını belirleyen önemli bir faktördür.

Bu tez çalışmasında, 2,2,4-Trimetil-1,2-Dihidrokinolin (TDQ) ve N-(1,3-Dimetilbütül)-N'fenil-P-Fenilendiamin (6PPD) antioksidanlarının Poli (epiklorohidrin-*ko*-etilen oksit-*ko*-allil glisidil eter) esaslı elastomerlerin termal yaşlanma karakteristiğine etkisi, termo-oksidatif yaşlanma öncesi ve sonrası olmak üzere iki aşamada ve çok yönlü olarak incelenmiştir. Kauçuk endüstrisinde yaygın olarak kullanılan bu iki tip antioksidanın P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) elastomerlerinin yaşlanma öncesi ve sonrası reolojik, fiziksel ve mekanik özelliklerine etkisi incelenerek kıyaslanmıştır. Yaşlanma sırasında malzeme yapısında gerçekleşen değişimler, yaşlanma süresine de bağlı olarak mekanik analiz teknikleri ile değerlendirilmiş, antioksidan tipleri ve oranları ile de ilişkilendirilerek yaşlanma mekanizmaları aydınlatılmıştır. Yapılan testler, 2 phr TDQ kullanımının elastomerlerin termal yaşlanmaya bağlı mekanik dayanıklılığını arttırmak için en etkili seçenek olabileceğini göstermektedir. 6PPD kullanımında ise özellikle, 1 phr antioksidan kullanımında elastomerlerin kopma dayanımını ve kopmadaki uzama değerlerini uzun yaşlandırma süresi boyunca önemli ölçüde koruduğu gözlenmiştir. Bu oranın, elastomerlerin uzun dönem termal yaşlanma dayanıklılığını arttırmak için etkili bir oran olduğu görülmüştür. Antioksidan kullanımı referans örneğin (antioksidan içermeyen örneğin) çapraz bağ yoğunluğunda bariz bir koruma sağlamıştır. Isıl yaşlanma sırasında oksidatif bozunma meydana geldiğinden çapraz bağ yoğunluğunda ve polimer ana zincirinde bozunmalar meydana gelmektedir. Antioksidan katkısı ile termo-oksidatif bozunma sırasında oksijenin polimerin üç boyutlu ağ yapısına saldırmadan bir miktar elimine edildiği ve polimer ana zincirindeki bozunmayı minimize ettiği dolayısıyla kullanılan elastomerlerin termal kararlılığını arttırdığı çıkarımı yapılabilir. Antioksidan tipi ve oranının P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) elastomerinin kullanım ömrüne etkisinin incelenmesi amacıyla mekanik testler sonucunda elde edilen kopma uzama değerlerinin %20 ve %40 oranındaki azalma noktaları eşik değer olarak kabul edilip ömür süresi tahmini yapılmış sonrasında P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) elastomerinin oda sıcaklığı ve atmosferik koşullardaki ömür süresi Arrhenius eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucunda antioksidan kullanımı ile antioksidan katkılı elastomerlerin ısıl kararlılığının ve dolayısıyla ömürlerinin arttığı referans örneğe kıyasla 1 phr 6PPD kullanımı ile mekanik özelliklerin 25°C'de %20 azalması için gerekli süre 25,6 yıl

(referans örnekte; 1,9 yıl), %40 oranında azalması için ise 18,8 yıl (referans örnekte; 2,6 yıl) olarak hesaplanmıştır. 3 phr TDQ içeren elastomer örneklerinin 25°C’de özelliklerin %20 oranında azalması için gerekli süre 182 yıl olarak tespit edilmiş ve aynı zamanda antioksidan kullanılması durumunda mekanik özelliklerin oda sıcaklığında %40 oranında kaybedilmesi için geçen süre açısından da bir iyileşme yarattığı görülmüştür. 6PPD ve TDQ antioksidanlarının her ikisinin de P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin ısı kararlılığını ve ömrünü önemli ölçüde arttırdığı ve elastomeri oda sıcaklığında (25 °C) 100 yıl gibi çok uzun süreler kullanılabilir bir malzeme formuna dönüştürülebileceği tespit edilmiştir. Elastomerlerin daha yüksek sıcaklıklardaki (örneğin askeri uygulamalar) için kullanım ömürlerini belirlemek amacı ile 70 °C sıcaklık için de ömür süreleri hesaplanmıştır. 6PPD ve TDQ ile katkılanmış P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerinin 70 °C sıcaklıktaki ömür sürelerinin oda sıcaklığına kıyasla çok daha düşük olduğu ancak yine antioksidan katkısı ile ömür sürelerinin referans örneğe kıyasla arttırılabileceğini göstermiştir. Antioksidan içermeyen bir P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerinin mekanik özelliklerini 70 °C sıcaklığında yaklaşık 22 gün sonunda %20 oranında 45 günün sonunda da %40 oranında kaybedebileceği bulunmuştur. Öte yandan örneğin 3 phr oranında TDQ kullanımı ile elastomerin %40 oranındaki mekanik özelliklerdeki kaybı 546 güne çıktığı ve ömür süresinin 12 kat arttığı görülmektedir. Bu çalışma elastomer reçetelerine ısı kararlı kılıcı (antioksidan) yardımcı kimyasalların eklenmesinin elastomerin kullanım ömrü göz önüne alındığında kaçınılmaz olduğunu göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Epiklorohidrin elastomerler, termal yaşlanma, termal kararlılık, mekanik özellikler, TDQ ve 6PPD antioksidanları, reoloji, yaşlanma mekanizmaları, kullanım ömrü, Arrhenius eşitliği

ABSTRACT

EFFECT OF ANTIOXIDANTS ON THERMAL AGING PROPERTIES OF POLY (EPICHLOROHYDRIN-*CO*-ETHYLENE OXIDE-*CO*-ALLYL GLYCIDYL ETHER) ELASTOMERS

Ceren GÖKTAŞ

Master of Science, Department of Polymer Science and Technology

Supervisor: Prof. Dr. Murat ŞEN

March 2024, 128 pages

Elastomers are quite sensitive to temperature changes, which can lead to degradation in the chemical and physical properties of the material. Due to their saturated molecular structures, epichlorohydrin elastomers exhibit excellent ozone and oxidation resistance. The Poly (epichlorohydrin-*co*-ethylene oxide-*co*-allyl glycidyl ether) (P(ECH-*co*-EO-*co*-AGE)) terpolymer, abbreviated as GECO, possesses excellent low-temperature and incredibly good fuel, ozone, and weather resistance, along with better resistance to degradation. Thermal aging can lead to various adverse effects on elastomers, such as reduced material flexibility, weakening of mechanical properties, or increased brittleness due to oxidative degradation. Additionally, temperature fluctuations can influence the chemical structure of elastomers, thus reducing their durability and lifespan.

To enhance the temperature resistance or mitigate thermal aging processes in elastomers, antioxidant chemicals, commonly referred to as thermal stabilizers/anti-aging agents, are added to their formulations. Antioxidants are widely used during the production of rubber-based materials to improve performance, delay aging, and extend service life. By preventing or slowing down the oxidative degradation of elastomers, antioxidants delay or prevent thermal aging processes, thereby extending the material's lifespan and maintaining its performance. However, the optimal dosage and type of antioxidants can

vary depending on the properties of the elastomer, application requirements, and processing conditions, which is a significant factor determining the thermal stability and performance of elastomers.

This thesis study evaluates the effects of 2,2,4-Trimethyl-1,2-Dihydroquinoline (6PPD) and N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-P-P-Phenylenediamine (TDQ) antioxidants on the thermal aging characteristics of P(ECH-co-EO-co-AGE) based elastomers in two stages: before and after thermo-oxidative aging. The influence of two different types of antioxidants widely used in the rubber industry on the rheological, physical, and mechanical properties of P(ECH-co-EO-co-AGE) polymer is compared. Changes in the material structure during aging are evaluated using structural analysis techniques, correlated with antioxidant types and ratios, and elucidated aging mechanisms. Tests indicate that the use of 2 phr TDQ may be the most effective option for increasing the mechanical durability of elastomers against thermal aging. Significant increases in tensile strength and elongation at break are observed, particularly with 1 phr antioxidant usage of 6PPD, suggesting it is an effective option for enhancing the long-term thermal aging resistance of elastomers. The use of antioxidants provided clear protection in terms of cross-link density compared to the reference sample. As oxidative degradation occurs during thermal aging, breakdowns in cross-linked chains and polymer backbone occur. Antioxidant addition minimizes oxidative degradation during thermo-oxidative breakdown, thereby enhancing the thermal stability of the elastomers used. The impact of antioxidant type and ratio on the lifetime/service life of P(ECH-co-EO-co-AGE) elastomers is examined by estimating the lifetime based on mechanical test results. For instance, with 1 phr 6PPD usage, the time required for a 20% decrease in mechanical properties at 25°C is calculated to be 25.6 years (compared to 1.9 years for the reference sample). For a 40% decrease, it is calculated to be 18.8 years (compared to 2.6 years for the reference sample). Elastomer samples containing 3 phr TDQ require 182 years for a 20% decrease in properties at 25°C, indicating an improvement in the time required for a 40% decrease in mechanical properties at room temperature in the presence of antioxidants. Both 6PPD and TDQ antioxidants significantly increase the thermal stability and lifetime of P(ECH-co-EO-co-AGE) elastomers, potentially making them suitable for long-term use over 100 years (at room temperature: 25 °C).

To determine the service lifetimes of elastomers at higher temperatures (e.g., for military applications), lifetime calculations have been made for a temperature of 70 °C. It has been

shown that the lifetimes of P(ECH-co-EO-co-AGE) elastomers, with the addition of 6PPD and TDQ, are significantly lower at 70 °C compared to room temperature. However, it has also been demonstrated that the lifetimes can be increased with the addition of antioxidants compared to the reference sample. It has been found that a P(ECH-co-EO-co-AGE) elastomer without antioxidants may lose approximately 20% of its mechanical properties after approximately 22 days at 70 °C, and approximately 40% after 45 days. On the other hand, the use of TDQ at a ratio of 3 phr extends the time until the elastomer experiences a 40% loss in mechanical properties to 546 days, resulting in a 12-fold increase in lifetime. This study has shown that the addition of thermal stabilizers (antioxidants) to elastomer formulations is inevitable in terms of the service life of the elastomer.

This study demonstrates that the addition of thermal stabilizer (antioxidant) auxiliary chemicals to elastomer formulations is inevitable, considering the elastomer's lifetime.

Keywords: Epichlorohydrin elastomers, thermal aging, thermal stability, mechanical properties, TDQ and 6PPD antioxidants, rheology, aging mechanisms, service life, Arrhenius equation.

TEŞEKKÜR

Tez çalıőmasının planlanması, yürütülmesi, analizleri ve raporlamaları konusunda, değerli bilgi ve önerileri ile çalıőmalarına yol gösteren, iç yoğunluğumdan dolayı tez çalıőmama zaman ayıramadığımda bana manevi olarak destek olan ve hiçbir zaman motivasyonumu düőürmeme izin vermeyen sayın hocam Prof. Dr. Murat ŞEN'e teşekkür ve Őükranlarımı sunarım.

Tez sürecinde mesai saatlerini önemsemeksizin bana zamanını ayıran, ilgili testlerin yürütülmesi, laboratuvar ekipmanlarının kullanımları, raporlama gibi birçok konuda bana destek olan, bana sonsuz motivasyon sağlayan, hayatın getirdiği tüm zorluklara rağmen yönlendirmeleriyle hep yanımda olan sayın hocam Dr. Davut AKSÜT'e teşekkür ederim.

Tez kapsamındaki bazı testlerin tamamlanması konusunda ve aynı zamanda tez çalıőmamın yürütülmesi için bana gerekli zamanı ve manevi desteği sağlayan MAN Türkiye A.Ő ailesinden değerli yöneticim Emine Uzun'a desteklerinden ötürü teşekkür ederim.

Tez sürecinde gösterdikleri manevi desteklerinden ötürü sevgili arkadaşlarım Gizem zaltun, nder Erkul, Melis Tufan, Enis Civelek, Ceren lger, Gnel eker ve Burak amloğlu'na teşekkür ederim.

Son olarak, her zorlukta ve her zaman yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman benden esirgemeyen, canım annem Saadet Göktaş'a, canım abim Hasan Eren Göktaş'a ve canım ablam Ekin Akpınar'a sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Ceren Göktaş

Mart 2024, Ankara

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xviii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. Elastomerler	4
2.2. Epiklorohidrin Esaslı Elastomerler	6
2.3. Kauçuk hamurlarının hazırlanması	7
2.3.1. Dolgular.....	8
2.3.2. Yağlar veya proses kolaylaştırıcılar	9
2.3.3. Reçineler.....	10
2.3.4. Aktivatörler	10
2.3.5. Antioksidanlar	11
2.3.6. Pişiriciler (Vulkanizasyon ajanlar).....	14
2.4. Termal Yaşlanmanın Elastomerler Üzerindeki Genel Etkileri	16
2.5. Malzemelerin Ömür Sürelerinin Belirlenmesi	17
2.5.1. Arrhenius Modeli	18
2.6. Elastomerlerin Yaşlanma Ömrünün Arttırılması	19
2.6.1 Antioksidanların (Yaşlanma Önleyicilerin) Elastomerlerin Yaşlanması Üzerindeki Etkileri.....	19
2.7. Elastomerlerin Yaşlanması Konusunda Literatürde Yapılan Çalışmalar.....	23
3. DENEYSEL TEKNİKLER.....	29
3.1. Kullanılan Kimyasallar	29
3.2. Kauçuk Hamurlarının Hazırlanması.....	30
3.3. P(ECH-ko-EO-ko-AGE) Elastomerlerinin Pişme Özelliklerinin İncelenmesi.....	32
3.4. Test Plakalarının Hazırlanması	32
3.5. Elastomerlerin Yaşlandırılması	34

3.5. Sertlik Ölçümleri.....	34
3.6. Gerilim Gerinim Deneyleri.....	35
3.7. Sıkıştırma Deneyleri	36
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	36
4.1. 6PPD ve TDQ Antioksidanları Kullanılarak Hazırlanan P(ECH-ko-EO-ko-AGE) Elastomerlerinin Pişme Özelliklerinin İncelenmesi.....	37
4.1.1. 6PPD ve TDQ Antioksidanları İçeren Hamurların Pişme Davranışı ve Reolojik Özellikleri	37
4.2. Antioksidan Tipinin ve Oranının P(ECH-ko-EO-ko-AGE) Elastomerinin Mekanik Özelliklerine Etkisi	42
4.2.1. Antioksidan Tipinin ve Oranının P(ECH-ko-EO-ko-AGE) Elastomerlerinin Isıl Yaşlanma Öncesi Mekanik Özelliklerine Etkisi.....	42
4.2.2. Isıl Yaşlanmanın P(ECH-ko-EO-ko-AGE) Elastomerinin Sertliği Üzerine Etkisi.....	56
4.2.3. Antioksidan Tipinin ve Oranının P(ECH-ko-EO-ko-AGE) Elastomerlerinin Isıl Yaşlanma Sonrası Mekanik Özelliklerine Etkisi.....	60
4.4. P(ECH-ko-EO-ko-AGE) Elastomer Karışımların Ömür Süresinin Hesaplanması	79
4.5. Antioksidan Türü ve Oranının P(ECH-ko-EO-ko-AGE) Elastomerlerinin Isıl Yaşlanma Sonrası Enerji Sönümlenme Özelliklerine Etkisi	88
5. TOPLU SONUÇLAR	107
6. KAYNAKLAR	115
EKLER.....	127
EK 1 - Tez Çalışması Orjinallik Raporu.....	127
ÖZGEÇMİŞ	128

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2. 1. Doğal kauçuğun kimyasal yapısı.	5
Şekil 2. 2. Poli(epiklorohidrin) temelli homo, ko ve ter polimerlerin kimyasal yapıları. .	6
Şekil 2. 3. Karbon siyahı ve silikanın yüzey kimyası [28].	9
Şekil 2. 4. Genel olarak kullanılan fenolik antioksidanlar.	12
Şekil 2. 5. Tris(nonilfenil)fosfit (TNP) moleküler yapısı.	13
Şekil 2. 6. BTPDE ve TDPE'nin kimyasal yapıları.	13
Şekil 2. 7. TDQ ve 6PPD'nin kimyasal yapısı [34].	14
Şekil 2. 8. CO'nun Zisnet F-PT ile çapraz bağlanmasının uygun mekanizması [40].	16
Şekil 2. 9. Ömür süresi tahmini için Arrhenius modeli [105].	19
Şekil 2. 10. Kauçukların oksidasyon mekanizması.	20
Şekil 2. 11. Antioksidanların kauçukların yaşlanması üzerindeki etkileri.	21
Şekil 2. 12. TDQ Antioksidan Reaksiyonlarının Mekanizması [56].	22
Şekil 2. 13. 6PPD Antioksidan Reaksiyonlarının Mekanizması [65].	23
Şekil 3. 1. P(ECH-ko-EO-ko-AGE) hamurlarının hazırlanmasında kullanılan açık mil sistemi.	31
Şekil 3. 2. MDR 2000-B Hareketli Kalıp Reometresi.	32
Şekil 3. 3. Laboratuvar tipi hidrolik sıcak pres.	32
Şekil 3. 4. Gerilim-gerinim deneyleri için örnek hazırlanmasında kullanılan kalıp ve boyutları.	33
Şekil 3. 5. ISO 37 Tip 2 standardına göre hazırlanan papyon ölçüleri.	33
Şekil 3. 6. Zwick ZC020 kesme presi.	33
Şekil 3. 7. Disk örneklerin hazırlanmasında kullanılan kalıp ve örnek boyutları.	34
Şekil 3. 8. Nüve FN400 Kuru Hava Sterilizatörü.	34
Şekil 3. 9. Devotrans marka Shore A sertlik ölçüm cihazı.	35
Şekil 3. 10. Zwick Z010 Evrensel Test Cihazı.	35
Şekil 3. 11. Zwick Z010 Evrensel Test Cihazı basma aparatı.	36
Şekil 4. 1. REF, 6PPD 1, 6PPD 2, 6PPD 3 elastomerler hamurlarının tork-zaman eğrileri.	38
Şekil 4. 2. REF, TDQ 1, TDQ 2, TDQ 3 elastomerler hamurlarının tork-zaman eğrileri.	38

Şekil 4. 3. REF, 6PPD 1, 6PPD 2, 6PPD 3, TDQ 1, TDQ 2, TDQ 3 elastomer hamurlarının tork-zaman eğrileri.....	39
Şekil 4.4. Antioksidan tipi ve oranının P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin sertliğine etkisi.	42
Şekil 4. 5. 6PPD oranının (1, 2, 3 phr) P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerinin ısı yaşlanma öncesi gerilim-gerinim değerleri üzerine etkisi.	44
Şekil 4. 6. TDQ oranının (1,2,3 phr) P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerinin ısı yaşlanma öncesi gerilim-gerinim değerleri üzerine etkisi.	44
Şekil 4. 7. 6PPD ve TDQ oranının (1,2,3 phr) P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerinin ısı yaşlanma öncesi gerilim-gerinim değerleri üzerine etkisi.	45
Şekil 4. 8. 6PPD ve TDQ içeren karışımların ısı yaşlanma öncesindeki Mooney-Rivlin eğrileri.....	48
Şekil 4. 9. 1,2,3 phr 6PPD ve TDQ antioksidanı içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin ısı yaşlanma öncesi 10 döngülü sıkışma-kuvvet eğrileri.	51
Şekil 4. 10. 6PPD ve TDQ antioksidan katkılı P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin ısı yaşlanma öncesi 1. döngü sıkışma-kuvvet eğrisi.	51
Şekil 4. 11. Farklı oranlardaki 6PPD ve TDQ antioksidan katkılı P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin ısı yaşlanma öncesi absorblanan enerji değerleri üzerine etkisi.	53
Şekil 4. 12. Isıl yaşlanmaya tabii tutulmamış farklı oranlardaki 6PPD ve TDQ içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin %50 sıkışma sırasında tan delta değerinin döngü sayısı ile değişimi.....	55
Şekil 4. 13. Antioksidan içermeyen P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin 100-130°C'lerdeki yaşlanma ile a) kopma dayanımı b) kopmadaki uzama değerinin toplu değişimi.....	60
Şekil 4. 14. 1 phr 6PPD antioksidanı içeren elastomerlerinin a) kopma dayanımının b) kopmadaki uzamasının, 2 phr antioksidan içeren elastomerlerinin c) kopma dayanımının d) kopmadaki uzamasının, 3 phr antioksidan içeren d) kopmadaki uzaması e) kopma dayanımının f) kopmadaki uzamasının ısı yaşlanma süresi ve ısı yaşlanma sıcaklığı ile değişimi.....	61
Şekil 4. 15. 1, 2, 3 phr 6PPD içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin a) 100 b) 110 c) 120 ve d) 130 °C'de yaşlanma ile kopma dayanımının toplu değişimi.	62
Şekil 4. 16. 1, 2, 3 phr 6PPD içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin a) 100 b) 110 c) 120 ve d) 130 °C'de yaşlanma ile kopmadaki uzama değerinin toplu değişimi. 65	65

Şekil 4. 17. 1 phr TDQ antioksidanı içeren elastomerlerinin a) kopma dayanımının b) kopmadaki uzamasının, 2 phr antioksidan içeren elastomerlerinin c) kopma dayanımının d) kopmadaki uzamasının, 3 phr antioksidan içeren elastomerlerinin e) kopma dayanımının f) kopmadaki uzamasının ısırl yaşlanma süresi ve ısırl yaşlanma sıcaklığı ile değişimi.	66
Şekil 4. 18. 1,2, 3 phr TDQ antioksidanı içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin a) 100°C b) 110°C c) 120°C ve d) 130°C’ de kopma dayanımının ısırl yaşlanma süresi ile değişimi.	67
Şekil 4. 19. 1,2 3 phr TDQ antioksidanı içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin a) 100°C b) 110°C c) 120°C ve d) 130°C’ de kopmadaki uzama değerinin ısırl yaşlanma süresi ile değişimi.....	68
Şekil 4. 20. P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin (REF) ısırl yaşlanma sonrası Mooney-Rivlin Eğrilerinin ısırl yaşlanma süresi ile değişimi a) 100 °C b) 110 °C c) 120 °C ve d) 130 °C.....	71
Şekil 4. 21.1 phr 6PPD içeren Poli (ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin ısırl yaşlanma sonrası Mooney-Rivlin Eğrilerinin ısırl yaşlanma süresi ile değişimi a) 100 °C b) 110 °C c) 120 °C ve d) 130 °C	72
Şekil 4. 22. 2 phr 6PPD içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin ısırl yaşlanma sonrası Mooney-Rivlin Eğrilerinin ısırl yaşlanma süresi ile değişimi a) 100 °C b) 110 °C c) 120 °C ve d) 130 °C	73
Şekil 4. 23. 3 phr 6PPD içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin ısırl yaşlanma sonrası Mooney-Rivlin Eğrilerinin ısırl yaşlanma süresi ile değişimi a) 100°C b) 110°C c) 120°C ve d) 130°C.....	74
Şekil 4. 24. 1 phr TDQ içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin ısırl yaşlanma sonrası Mooney-Rivlin Eğrilerinin ısırl yaşlanma süresi ile değişimi a) 100 °C b) 110 °C c) 120 °C ve d) 130 °C	75
Şekil 4. 25. 2 phr TDQ içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin ısırl yaşlanma sonrası Mooney-Rivlin Eğrilerinin ısırl yaşlanma süresi ile değişimi a) 100 °C b) 110 °C c) 120 °C ve d) 130 °C	76
Şekil 4. 26. 3 phr TDQ içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin ısırl yaşlanma sonrası Mooney-Rivlin Eğrilerinin ısırl yaşlanma süresi ile değişimi a) 100 °C b) 110 °C c) 120 °C ve d) 130 °C	77

Şekil 4. 27. 100, 110, 120 ve 130 °C’de yaşlandırılmış REF karışımının bağıl kopmadaki uzamasının yaşlandırma süresi ile değişimi ve bu değişimin eğri denklemi.	81
Şekil 4. 28. 100, 110, 120 ve 130 °C’de yaşlandırılmış 6PPD 1 karışımının bağıl kopmadaki uzamasının yaşlandırma süresi ile değişimi ve bu değişimin eğri denklemi.	81
Şekil 4. 29. 100, 110, 120 ve 130 °C’de yaşlandırılmış 6PPD 2 karışımının bağıl kopmadaki uzamasının yaşlandırma süresi ile değişimi ve bu değişimin eğri denklemi.	82
Şekil 4. 30. 100, 110, 120 ve 130 °C’de yaşlandırılmış 6PPD 3 karışımının bağıl kopmadaki uzamasının yaşlandırma süresi ile değişimi ve bu değişimin eğri denklemi.	82
Şekil 4. 31. 100, 110, 120 ve 130 °C’de yaşlandırılmış TDQ 1 karışımının bağıl kopmadaki uzamasının yaşlandırma süresi ile değişimi ve bu değişimin eğri denklemi.	83
Şekil 4. 32. 100, 110, 120 ve 130 °C’de yaşlandırılmış TDQ 2 karışımının bağıl kopmadaki uzamasının yaşlandırma süresi ile değişimi ve bu değişimin eğri denklemi.	83
Şekil 4. 33. 100, 110, 120 ve 130 °C’de yaşlandırılmış TDQ 3 karışımının bağıl kopmadaki uzamasının yaşlandırma süresi ile değişimi ve bu değişimin eğri denklemi.	84
Şekil 4. 34. Karışımların kopmadaki uzamanın %20 oranında azalması için gerekli sürelerin 1/T karşı çizilen Arrhenius eğrileri (T: 25°C).....	84
Şekil 4. 35. Karışımların kopmadaki uzamamın %40 oranında azalması için gerekli sürelerin 1/T karşı çizilen Arrhenius eğrileri (T: 25°C).....	85
Şekil 4. 36. Karışımların kopmadaki uzamamın %20 oranında azalması için gerekli sürelerin 1/T karşı çizilen Arrhenius eğrileri (T: 70°C).....	86
Şekil 4. 37. Karışımların kopmadaki uzamamın %40 oranında azalması için gerekli sürelerin 1/T karşı çizilen Arrhenius eğrileri (T: 70°C).....	87
Şekil 4. 38. Yaşlanmamış ve 120°C’de 7 gün ısıtılarak yaşlandırılmış farklı oranlardaki 6PPD ve TDQ içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin %50 döngülü sıkışma eğrileri.	89

Şekil 4. 39. Yaşlanmamış ve 120°C’de 11 gün ısıtılarak yaşlandırılmış farklı oranlardaki 6PPD ve TDQ içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin %50 döngülü sıkıştırma eğrileri.	91
Şekil 4. 40. Yaşlanmamış ve 120°C’de 28 gün ısıtılarak yaşlandırılmış farklı oranlardaki 6PPD ve TDQ içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin %50 döngülü sıkıştırma eğrileri.	92
Şekil 4. 41. Yaşlanmamış ve 120°C’de 7 gün ısıtılarak yaşlandırılmış farklı oranlardaki 6PPD ve TDQ içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin %50 sıkıştırma sırasında absorbladığı enerjinin döngü sayısı ile değişimi.	93
Şekil 4. 42. Yaşlanmamış ve 120°C’de 11 gün ısıtılarak yaşlandırılmış farklı oranlardaki 6PPD ve TDQ içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin %50 sıkıştırma sırasında absorbladığı enerjinin döngü sayısı ile değişimi.	93
Şekil 4. 43. Yaşlanmamış ve 120°C’de 28 gün ısıtılarak yaşlandırılmış farklı oranlardaki 6PPD ve TDQ içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin %50 sıkıştırma sırasında absorbladığı enerjinin döngü sayısı ile değişimi.	94
Şekil 4. 44. Yaşlanmamış ve 120°C’de 7 gün ısıtılarak yaşlandırılmış farklı oranlardaki 6PPD ve TDQ içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin %50 sıkıştırma sırasında tan delta değerinin döngü sayısı ile değişimi.	94
Şekil 4. 45. Yaşlanmamış ve 120°C’de 11 gün ısıtılarak yaşlandırılmış farklı oranlardaki 6PPD ve TDQ içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin %50 sıkıştırma sırasında tandelta değerinin döngü sayısı ile değişimi.	95
Şekil 4. 46. Yaşlanmamış ve 120°C’de 28 gün ısıtılarak yaşlandırılmış farklı oranlardaki 6PPD ve TDQ içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin %50 sıkıştırma sırasında tan delta değerinin döngü sayısı ile değişimi.	95
Şekil 4. 47. Yaşlanmamış ve 130°C’de 7 gün ısıtılarak yaşlandırılmış farklı oranlardaki 6PPD ve TDQ içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin %50 döngülü sıkıştırma eğrileri.	97
Şekil 4. 48. Yaşlanmamış ve 130°C’de 11 gün ısıtılarak yaşlandırılmış farklı oranlardaki 6PPD ve TDQ içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin %50 döngülü sıkıştırma eğrileri.	98
Şekil 4. 49. Yaşlanmamış ve 130°C’de 28 gün ısıtılarak yaşlandırılmış farklı oranlardaki 6PPD ve TDQ içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin %50 döngülü sıkıştırma eğrileri.	99

Şekil 4. 50. Yaşlanmamış ve 130°C’de 7 gün ısıtılarak yaşlandırılmış farklı oranlardaki 6PPD ve TDQ içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin %50 sıkıştırma sırasında absorbladığı enerjinin döngü sayısı ile değişimi.....	99
Şekil 4. 51. Yaşlanmamış ve 130°C’de 11 gün ısıtılarak yaşlandırılmış farklı oranlardaki 6PPD ve TDQ içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin %50 sıkıştırma sırasında absorbladığı enerjinin döngü sayısı ile değişimi.....	100
Şekil 4. 52. Yaşlanmamış ve 130°C’de 28 gün ısıtılarak yaşlandırılmış farklı oranlardaki 6PPD ve TDQ içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin %50 sıkıştırma sırasında absorbladığı enerjinin döngü sayısı ile değişimi.....	100
Şekil 4. 53. Yaşlanmamış ve 130°C’de 7 gün ısıtılarak yaşlandırılmış farklı oranlardaki 6PPD ve TDQ içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin %50 sıkıştırma sırasında tandelta değerinin döngü sayısı ile değişimi.....	101
Şekil 4. 54. Yaşlanmamış ve 130°C’de 11 gün ısıtılarak yaşlandırılmış farklı oranlardaki 6PPD ve TDQ içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin %50 sıkıştırma sırasında tandelta değerinin döngü sayısı ile değişimi.....	101
Şekil 4. 55. Yaşlanmamış ve 130°C’de 28 gün ısıtılarak yaşlandırılmış farklı oranlardaki 6PPD ve TDQ içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin %50 sıkıştırma sırasında tan delta değerinin döngü sayısı ile değişimi.....	102
Şekil 4. 56. 6PPD ve TDQ antioksidan katkı P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerinin 120 °C’de 7,11,28 gün ısıtılma sonrası F_{max} değerleri.....	105
Şekil 4. 57. 120 °C’de 7,11,28 gün sürelerinde yaşlandırılmış elastomerlerin F_{max} değerleri.	105

TABLolar DİZİNİ

Tablo 2. 1. Mineral yağlar ve polimer uyumluluğu [36].....	10
Tablo 3. 1. Kullanılan kimyasalların moleköl yapıları, kullanım amaçları kimyasal ve ticari isimleri.	29
Tablo 3. 2. Tez çalışmasında kullanılan hamurların reçeteleri.	31
Tablo 4. 1. Farklı oranlarda TDQ ve 6PPD içeren P(ECH- <i>ko</i> -EO- <i>ko</i> -AGE) karışımlarının 190 °C’ deki kür eğrilerinden elde edilen reolojik parametreler.....	40
Tablo 4. 2. Farklı oranlarda TDQ ve 6PPD içeren P(ECH- <i>ko</i> -EO- <i>ko</i> -AGE) elastomerlerinin Shore A değerleri.	43
Tablo 4. 3. 6PPD Antioksidanı kullanılarak hazırlanan P(ECH- <i>ko</i> -EO- <i>ko</i> -AGE) elastomerlerinin mekanik özellikleri.....	45
Tablo 4. 4. TDQ Antioksidanı kullanılarak hazırlanan P(ECH- <i>ko</i> -EO- <i>ko</i> -AGE) elastomerlerinin mekanik özellikleri.....	46
Tablo 4. 5. Isıl yaşlanma öncesi karışımların Mooney-Rivlin eğrilerinden elde edilen çapraz bağ yoğunlukları (ÇBY).	48
Tablo 4. 6. 6PPD ve TDQ antioksidan katkılı P(ECH- <i>ko</i> -EO- <i>ko</i> -AGE) elastomerlerinin ısıl yaşlanma öncesi F_{max} değerleri (MPa).	52
Tablo 4. 7. 6PPD ve TDQ kullanılarak hazırlanmış, yaşlanmamış ve 100°C’de 1,2,4,7,11,16,21,28 gün yaşlandırılmış P(ECH- <i>ko</i> -EO- <i>ko</i> -AGE) elastomerlerinin sertliğinin değişimi.....	56
Tablo 4. 8. 6PPD ve TDQ kullanılarak hazırlanmış, yaşlanmamış ve 110°C’de 1,2,4,7,11,16,21,28 gün yaşlandırılmış P(ECH- <i>ko</i> -EO- <i>ko</i> -AGE) elastomerlerinin sertliğinin değişimi.....	57
Tablo 4. 9. 6PPD ve TDQ kullanılarak hazırlanmış, yaşlanmamış ve 120°C’de 1,2,4,7,11,16,21,28 gün yaşlandırılmış P(ECH- <i>ko</i> -EO- <i>ko</i> -AGE) elastomerlerinin sertliğinin değişimi.....	57
Tablo 4. 10. 6PPD ve TDQ kullanılarak hazırlanmış, yaşlanmamış ve 130°C’de 1,2,4,7,11,16,21,28 gün yaşlandırılmış P(ECH- <i>ko</i> -EO- <i>ko</i> -AGE) elastomerlerinin sertliğinin değişimi.....	58
Tablo 4. 11. Isıl yaşlanma sonrası antioksidan içermeyen referans örneklerin Mooney-Rivlin eğrilerinden elde edilen çapraz bağ yoğunlukları.	72
Tablo 4. 12. 1 phr 6PPD içeren P(ECH- <i>ko</i> -EO- <i>ko</i> -AGE) elastomerlerinin ısıl yaşlanma sonrası karışımların Mooney-Rivlin eğrilerinden elde edilen çapraz bağ yoğunlukları.	73

Tablo 4. 13. 2 phr 6PPD içeren P(ECH- <i>ko</i> -EO- <i>ko</i> -AGE) elastomerlerinin ısıt yaşlanma sonrası karışımların Mooney-Rivlin eğrilerinden elde edilen çapraz bağ yoğunlukları. 74	74
Tablo 4. 14. 3 phr 6PPD içeren P(ECH- <i>ko</i> -EO- <i>ko</i> -AGE) elastomerlerinin ısıt yaşlanma sonrası karışımların Mooney-Rivlin eğrilerinden elde edilen çapraz bağ yoğunlukları. 75	75
Tablo 4. 15. 1 phr TDQ içeren P(ECH- <i>ko</i> -EO- <i>ko</i> -AGE) elastomerlerinin ısıt yaşlanma sonrası karışımların Mooney-Rivlin eğrilerinden elde edilen çapraz bağ yoğunlukları. 76	76
Tablo 4. 16. 2 phr TDQ içeren P(ECH- <i>ko</i> -EO- <i>ko</i> -AGE) elastomerlerinin ısıt yaşlanma sonrası karışımların Mooney-Rivlin eğrilerinden elde edilen çapraz bağ yoğunlukları. 77	77
Tablo 4. 17. 3 phr TDQ içeren P(ECH- <i>ko</i> -EO- <i>ko</i> -AGE) elastomerlerinin ısıt yaşlanma sonrası Mooney-Rivlin eğrilerinden elde edilen çapraz bağ yoğunlukları. 78	78
Tablo 4. 18. Karışımların Arrhenius yaklaşımı kullanılarak hesaplanan ömür değerleri (T: 25°C). 85	85
Tablo 4. 19. Karışımların Arrhenius yaklaşımı kullanılarak hesaplanan ömür değerleri (T: 70°C). 87	87
Tablo 4. 20. 120 °C’de 7,11,28 gün sürelerinde yaşlandırılmış elastomerlerin F _{max} değerleri. 106	106
Tablo 4. 21. 130°C’de 7,11,28 gün sürelerinde yaşlandırılmış elastomerlerin F _{max} değerleri. 106	106

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

H	Entalpi
T	Sıcaklık
ρ	Yoğunluk
M_w	Moleküler Ağırlık (g/mol)
M_c	Çapraz Bağlar Arası Molekül Ağırlığı (g/mol)
T90	Başlangıç Kuvvetinin %90 Oranında Azaldığı Sıcaklık
T95	Başlangıç Kuvvetinin %95 Oranında Azaldığı Sıcaklık
ts	Vulkanizasyon Eğrisinin M_L Tork Değerindeki Süresi
M_H	Maksimum Tork Değeri
M_L	Minimum Tork Değeri
ts ₂	Ön Pişme Süresi
ts ₉₀	Pişme Süresi
CRI	Pişme Hız İndeksi
Δ Tork	Maksimum ile Minimum Tork Değeri Arasındaki Fark
°C	Santigrad
t	Zaman
σ	Mekanik Kuvvet
λ	Deformasyon Oranı
λ_0	T ₀ Sıcaklığındaki İlk Gerilme Oranı
α	Termal Genişleme Katsayısı
Δ T	Sıcaklık Değişimi

Kısaltmalar

CO	Epiklorohidrin Homopolimer
ECO	Epiklorohidrin-Etilen Oksit Kopolimer
GECO	Epiklorohidrin-Etilen Oksit-Allil Glisidil Eter Terpolimer
ECH	Epiklorohidrin
NR	Doğal Kauçuk
CR	Kloropren Kauçuk
DIN	Alman Standartlar Enstitüsü
kg	Kilogram
Shore A	Shore A Sertlik Ölçüsü
MPa	Megapaskal
PE	Polietilen
NBR	Nitril Kauçuk
UV	Ultraviyole
DPG	N, N' - Difenil Guanidin
ETU	Etilen Tiyoüre
TMT (Zisnet F-PT)	2,4,6-Trimerkapto-s-triazin
AGE	Allil Glisidil Eter
MgO	Magnezyum Oksit
ACM	Alkil Akriyat Kopolimer
DMA	Dinamik Mekanik Analiz
TSSR	Sıcaklık Taramalı Gerilme Gevşeme (Durulma) Reometresi
XLD	Çapraz Bağ Yoğunluğu
ÇBY	Çapraz Bağ Yoğunluğu
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
TGA	Termogravimetrik Analiz

MDR	Hareketli Kalıp Reometresi
ASTM	Amerikan Test ve Malzeme Kurumu
PHR	Yüz Birim Kauçuk İçin Ağırlıkça Oran
BHT	Butil Hidroksi Toluen
BHA	Bütil Hidroksi Anisol
TDQ	2,2,4-Trimetil-1,2-Dihidrokinolin
6PPD	N-(1,3-Dimetilbütil)-N'fenil-P-Fenilendiamin
IPPD	N-İzopropil-N-Fenil-4-Fenilendiamin
TPP	Trifenil Fosfat
PECH	Poliepioklorohidrin
rpm	Dakikadaki Devir Sayısı
SBR	Stiren Bütadien Kauçuk
BR	Butil Kauçuk
IIR	İzobütülen İzopren Kauçuk
TNP	2,4,6-trinitrofenol/Pikrik asit
BTPDE	Bis- (alkil tiyopropiyonat) Diester
TDPE	Alkil Tiyol Dipropiyonat Ester
PBNA	N-Fenil-2-Naftilamin
TMTD	Tetrametiltiuram Disülfür
DTDM	Morfolin Disülfür (4,4'-Dityo dimorfolin)
TMT	2,4,6-Trimerkapto-s-triazin
IR	Kızılötesi Spektroskopisi
TTS	Zaman-Sıcaklık Süperpozisyonu
EPDM	Etilen Propilen Dien Monomer

1. GİRİŞ

Elastomerler, üç boyutlu ağ yapısına sahip, deformasyona maruz kaldıktan sonra başlangıç boyutlarının üç katı kadar uzayabilen ve deformasyon kuvveti ortadan kalkmasıyla ilk boyutlarına geri dönebilen malzemelerdir. Elastomerlerin hazırlanmasında kullanılan kauçuklar doğal olarak oluşabileceği gibi sanayi devriminin paralelinde günümüzde sentetik olarak da üretilmiş pek çok kauçuk malzeme mevcuttur. Elastomerler, çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılır. Örneğin, lastik endüstrisi kauçuk ve elastomerlerin en büyük tüketicilerindendir. Bunun yanı sıra, elastomerler, elektrik yalıtımı, conta malzemeleri, lastik parçalar, elastik kablolar ve medikal cihazlar gibi birçok alanda da kullanılır. Kauçuk ve elastomerlerin özellikleri, kimyasal yapısı ve üretim yöntemine bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Esneklik, dayanıklılık, sıcaklık direnci, kimyasal direnç gibi özellikler, bir elastomerin belirli bir uygulamada nasıl performans göstereceğini belirler. Kauçuk esaslı malzemelerin, ortam koşullarına bağlı olarak kullanım süreleri ve/veya performansları değişmektedir. Elastomer malzemelerin kullanım süreleri hakkında laboratuvar çalışmaları ile kullanım ömürleri tayin edilebilmektedir.

Kauçuk esaslı malzemelerin kullanım ömürleri için en yaygın kullanılan teknik kauçuk ve/veya elastomerlerin hızlandırılmış ısıl yaşlandırma çalışmalarının yapılmasıdır. Bu hızlandırılmış yaşlandırma deneyleri malzemenin farklı sıcaklık değerlerinde bir özelliğinin zamanla değişmesine dayanmaktadır. Elastomerler genellikle sıcaklık değişimlerine karşı oldukça hassastır ve bu değişimler, malzemenin kimyasal ve fiziksel özelliklerinde bozulmalara neden olabilir.

Isıl yaşlanma, elastomerlerde malzemenin esnekliğinin azalması, mekanik özelliklerinin zayıflaması veya malzemenin oksidatif bozunmalar sonucu kırılma gibi çeşitli olumsuz etkilere yol açabilir. Bunun yanı sıra, sıcaklık değişimleri elastomerlerin kimyasal yapısını da etkileyebilir, bu da malzemenin dayanıklılığını azaltabilir ve ömrünü kısaltabilir. Örneğin, South ve arkadaşları 80-120 °C arasında 3-24 gün yaşlandırma sonucu termal bozunmanın doğal kauçuğun mekanik özellikleri üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Çalışmada, sıcaklık ve zaman faktörüne bağlı olarak doğal kauçuk malzemelerin oksidatif bozunma sonucunda kükürt çapraz bağlarının bozunduğunu ve elastomerlerin esnekliğini azaltarak mekanik özellikleri üzerinde olumsuz etkisi sonucu elastikiyet özelliğinin kaybederek kırılma sonucuna neden olduğunu göstermişlerdir [1].

Elastomerlerin kullanıldığı uygulamalarda sıcaklık ve ortam koşullarına uygun yaşlanma direnci olan elastomerlerin seçimi önemlidir. Elastomerlerin sıcaklık direnci veya ısı yaşlanma süreçlerine katkıda bulunması için hazırlanan formülasyonlarına antioksidanlar olarak ifade edilen ısı kararlı kılıcı/yaşlanma önleyici kimyasallar eklenmektedir. Antioksidanlar, elastomerlerin üretimi sırasında kauçuk esaslı malzemelerin performansını arttırmak, yaşlanmayı geciktirmek ve hizmet ömrünü uzatmak için yaygın olarak kullanılır [2]. Antioksidanlar, elastomerin oksidatif bozulmasını önleyerek veya yavaşlatarak ısı yaşlanma sürecini geciktirirler veya engellerler. Bu, durum kauçuk malzemenin ömrünü uzatır ve performansını korur. Ancak, antioksidanların optimum kullanım miktarı ve tipi, elastomerin özelliklerine, uygulama gereksinimlerine ve işleme koşullarına bağlı olarak değişebilir. Bu durum elastomerlerin termal kararlılığı ve performanslarını belirleyen önemli bir faktördür. Bazı yaygın kullanılan antioksidanlar arasında fenolik antioksidanlar (BHT, BHA), amin antioksidanlar (TDQ, IPPD), ve fosfit antioksidanlar (TPP) bulunur. Bu antioksidanlar, kauçuk ürünlerin üretim sürecine katılarak veya sonradan uygulanarak termal yaşlanmaya karşı koruma sağlarlar. Antioksidanlar, elastomerlerin oksidasyon ve yaşlanma süreçlerini yavaşlatarak veya engelleyerek ısı kararlılığını arttırabilirler.

Polimer bilimi ve teknolojisindeki gelişmelere bağlı olarak son yüzyılda farklı ortam koşullarında kullanılmak üzere pek çok sentetik kauçuk sentezlenmiştir. Bunlardan bir tanesi ilk kez Vandenberg tarafından 1957'de sentezlenen alkil klorür ucuna sahip bir polieter olan poliepioklorohidrin (PECH)'dir [3]. Epiklorohidrin esaslı polimerler 1989 yılı itibariyle Zeon Chemicals firması tarafından Hidrin (Hydrin) ticari ismi ile poliepioklorohidrin homopolimeri (CO), epiklorohidrin-etilen oksit kopolimeri (ECO) ve epiklorohidrin-etilen oksit-alil glisidil eter (GECO) terpolimeri üretilmeye başlanmıştır. PECH elastomerleri, düşük sıcaklık esnekliği ve ısı ve yağ direnci dahil olmak üzere benzersiz özellik kombinasyonları nedeniyle çeşitli ticari uygulamalarda kullanılır.

Bu tez çalışmasında, kauçuk endüstrisinde yaygın olarak kullanılan amin antioksidanlar sınıfında yer alan, 2,2,4-Trimetil-1,2-Dihidrokinolin (TDQ) ve N-(1,3-Dimetilbütül)-N'fenil-P-Fenilendiamin (6PPD) antioksidanlarının Poli (epiklorohidrin-ko-etilen oksit-ko-allil glisidil eter) (GECO) elastomerinin termal yaşlanma direnci üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Çalışmalar kapsamında, GECO elastomerlerinin termal yaşlanma karakteristiklerini belirlemek için antioksidan içermeyen bir referans karışımla birlikte, 1, 2, 3 phr oranlarında TDQ ve 6PPD antioksidanları içeren yedi farklı reçete laboratuvar

tipi iki silindirli açık karıştırıcı sisteminde oda sıcaklığında 50 rpm/dakika hızda 30 dakika karıştırılarak hazırlanmıştır. Farklı antioksidan türlerinin ve oranlarının hazırlanmış elastomer karışımlarının ön pişme süresi (scorch time) t_{s2} , optimum kürleme süresi (t_{90}) ve kürleşme hızı indeksi (CRI) dahil olmak üzere kürleşme parametreleri, hareketli kalıp reometresi (MDR) kullanılarak 190 °C sıcaklıkta belirlenmiştir. Karışımlar, bu sıcaklıkta pişirildikten sonra etüv içerisinde 100-130 °C sıcaklıklarda, 1-28 gün sürelerde termal yaşlandırmaya tabii tutulmuş ve yaşlanma öncesi/sonrası malzemenin mekanik özellikleri incelenmiş ve yaşlanmanın enerji absorblama kapasiteleri üzerindeki değişimler, ayrıntılarıyla araştırılmıştır. Antioksidan tipi ve oranının Poli (epiklorohidrin-*ko*-etilen oksit-*ko*-allil glisidil eter) elastomerinin oda sıcaklığında (25 °C) raf ömrünün ve 70 °C de kullanım ömrüne etkisi tez çalışması kapsamında aydınlatılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

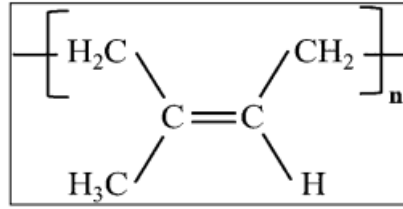
2.1. Elastomerler

Kauçuklar endüstriyel birçok uygulama için sıklıkla tercih edilen polimerik malzemelerdir ve çapraz bağlandıktan sonra “elastomer” olarak adlandırılırlar. Elastomerler, viskozite ve elastisite gibi özellikleri bir arada barındıran polimer malzemelerdir [4]. Elastomerlerin molekül zincirleri, az miktarda doymamış karbon içeren belirli bölgeler arasında çapraz bağlarla bağlanmıştır ve çapraz bağlanma sonrasında bu özellikleri sayesinde elastomerler, diğer polimerlerden farklı olarak ASTM D1566’ya göre, belirli bir gerilme sınırına kadar üzerine uygulanan kuvvet kaldırıldığında deformasyona uğramadan eski formlarına dönebilen malzemeler olarak tanımlanırlar [5]. Elastomerler başka bir tanımda “vulkanize olmuş polimerler” dir. Bu tanım elastomerlerin seyrek çapraz bağlanma davranışıyla ilgilidir ve bu davranış molekül zincirlerini stabil tutarak deformasyona karşı elastomerleri kauçuklara göre daha dayanıklı hale getirir [1]. Çapraz bağlanma sonrasında tüm kauçuk malzemeler elastomere dönüşürlerken bütün elastomerler kauçuk esaslı değildirler.

Elastomerlerin sahip olduğu üç boyutlu ağ yapısı, elastomerlere diğer malzemelerden farklı olarak aşınma direnci, sulu ve diğer polar sıvılara dayanıklılık, hava koşullarına dayanıklılık ve çekme mukavemeti için yüksek sürtünme katsayıları gibi eşsiz fiziksel özellikleri kazandırır. Bu özellikler sebebiyle elastomerler gündelik hayatın pek çok alanında kullanılmaktadır. Elastomerik malzemeler farklı bileşenler ve hazırlama yöntemleri ile nihai ürünün özellikleri önemli ölçüde değiştirilebilecekleri için genellikle belirli uygulamalar için özel olarak tasarlanmaktadır [6].

Gerek sanayi devrimi sonrası yeni malzemelere duyulan gereksinimin artması gerekse spesifik kullanımlara bağlı olarak, onlarca yeni kauçuk veya elastomer malzeme sentezlenerek gündelik uygulamalarda yerini almıştır. Bunların bazıları, doğal kauçuk (NR), stiren bütadien kauçuğu (SBR), bütadien kauçuğu (BR), etilen-propilen-dien monomer-kauçuk (EPDM), butil kauçuğu (IIR), polikloropren veya neopren (CR), epiklorohidrin kauçuğu (ECO), poliakrilat kauçuğu (ACM) örnek olarak gösterilebilir [7]. Kauçukların moleküler yapısına bağlı olarak kimyasal, fiziksel ve çevresel etkilere performans özellikleri değişkenlik gösterdiğinden kauçuk malzemelerin kullanıldığı endüstriyel uygulamalar farklılık göstermektedir.

Örneğin, doğal kauçuk, Hevea brasiliensis ağaçlarının lateksinden ekstraksiyon işlemi ile elde edilmektedir. Ekstraksiyon süreci, kauçuk ağaçlarından lateksin çıkarılmasını içerir ve elde edilen malzeme eşsiz özellikleriyle geniş bir kullanım alanına sahiptir [8, 9]. Genellikle poliizopren olarak adlandırılan bir polimerden türetilirler. Bu polimerin kimyasal yapısı, bir dizi izopren biriminin bir araya gelmesiyle oluşur. Doğal kauçuğun kimyasal direnci, elastikiyetini ve dayanıklılığını belirleyen önemli faktörler arasındadır. Bunlara ek olarak, doğal kauçuklar geniş bir sıcaklık aralığında esnekliğini koruyabilir. Bu özellikleri sayesinde lastikler ve endüstriyel ürünler gibi uygulamalarda kullanım için uygundur ve güvenilir bir performans sağlar [10, 11]. Şekil 2.1’de doğal kauçuğun kimyasal yapısı gösterilmektedir.



Şekil 2. 1. Doğal kauçuğun kimyasal yapısı.

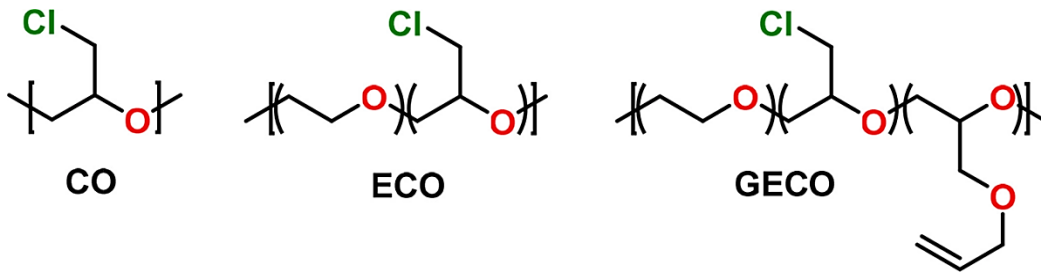
Sentetik kauçuklar ise kimyasal süreçlerle yapay olarak sentezlenen, doğal kauçuğa alternatifler sunan malzemelerdir. Bu özellikteki kauçuklar, çeşitli monomerlerin polimerizasyonu yoluyla üretilir. Stiren, bütadien ve izopren gibi petrokimyasal bileşenler, sentetik kauçuk üretiminde oldukça önemli bir yere sahiptir. Örneğin, SBR kauçuğu, stiren ve bütadien monomerlerinin birleşiminden elde edilir. Sentetik kauçukların kimyasal ve fiziksel özellikleri, kullanılan monomerlerin tipine ve oranına bağlı olarak değişir [12].

Sentetik kauçuklar, kloropren (CR) ve nitril kauçuk (NBR) gibi türlerle yağ direncinde üstün performans sergileyerek otomotiv ve havacılık endüstrilerinde kullanım alanlarını genişletmiştir.

Sonuç olarak, her iki kauçuk türü de benzersiz kimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptir ve bu özelliklerinden dolayı kauçukların endüstriyel uygulamalarda çok geniş bir kullanım alanı mevcuttur. Değişen ve gelişen ihtiyaçlara yönelik sürekli araştırma ve geliştirme çalışmaları, çeşitli endüstri ihtiyaçlarına yönelik yenilikçi kauçuk tabanlı malzemelerin geliştirilmesine katkı sağlamaktadır [8,11,12].

2.2. Epiklorohidrin Esaslı Elastomerler

Poli(epiklorohidrin) esaslı elastomerler, ASTM 1418'e [46] göre epiklorohidrin homopolimeri (CO), epiklorohidrin-etilen oksit kopolimeri (ECO), veya epiklorohidrin - etilen oksit-allilglisidil eter terpolimeri (GECO) olarak üç sınıfa ayrılmaktadır [13,14]. Poliepoklorohidrin temelli homo, ko ve ter elastomerlerinin kimyasal yapıları Şekil 2.2.'de verilmiştir.



Şekil 2. 2. Poli(epiklorohidrin) temelli homo, ko ve ter polimerlerin kimyasal yapıları.

İzotaktik, yarı kristallin PECH (Poliepoklorohidrin) ilk olarak 1954'te Pruitt ve Baggett [15,16] tarafından Dow Chemical için sentezlenmiştir. Ataktik amorf PECH daha sonra 1957'de Vandenberg [17] tarafından Hercules, Inc. BF Goodrich ve Hydrin® elastomerleri adı altında sentezlenmiştir.

İlk sentezlendiği 1950'lerden günümüze, PECH ve PECH türevli malzemeler işlevsellik, kimyasal olarak kararlılık ve görece düşük maliyetli olması nedeniyle polimer elektrolitler [18], gaz ayırma [19, 20] ve iyon değişim membranları [21, 22] gibi geniş bir uygulama yelpazesinde giderek daha fazla kullanılmaktadır.

CO olarak kısaltılmış PECH homo polimeri, ECO ve GECO' ya göre, nispeten yüksek camsı geçiş sıcaklıklarına sahiptir. CO homopolimerinin çok iyi derecede yakıt direnci ve düşük gaz geçirgenliği direnci olup, bu özellikleri onu klima hortumu ve contaları ile petrol sahası ve rafineri akaryakıt aktarım hortumları uygulamaları için çok uygun hale getirir [7]. CO homopolimeri en yüksek polariteye, en yüksek vulkanizasyon hızına ve ısı ve yağ şişmesine karşı dirence sahiptir, düşük sıcaklık aralıklarında zayıf bir davranış sergiler. CO homopolimerinin gaz geçirgenliği düşüktür ve alev direnci çok iyidir [23].

Daha düşük camsı geçiş sıcaklıklarına sahip olan ve ECO olarak adlandırılan kopolimerler, CO homopolimerinin etilen oksit ile kopolimerizasyon tepkimesinden elde

edilmektedirler [24]. Kopolimerin polimer zincirinde etilen oksit içerir, bu da yan gruplardaki daha az hacimli klor ile birleştğinde polimer zincirlerine daha fazla esneklik kazandırmaktadır. Bu nedenle ECO polimeri mükemmel düşük sıcaklık özellikleri ve iyi yakıt, hava koşulları ve yaşlanma direnci sunar, bu da onun çoğu otomotiv uygulaması için tercih edilmesine olanak sağlar [25].

GECO olarak kısaltılmış poliepioklorohidrin ter polimeri, mükemmel düşük sıcaklık ve çok iyi yakıt, ozon ve hava koşulları direncine sahiptir ve ek olarak daha iyi bir bozunma direncine sahiptir. Ter polimer, az miktarda allil glisidil eter (AGE) içeren bir allil yan grubu formunda bulunur. Bu vinilik grup da daha farklı bir kürleşme derecesine sahip elastomerlerin hazırlanmasına olanak sağlar. Ayrıca, poliepioklorohidrin ter polimer elastomerleri elektrostatik olarak deşarj edilebilir [26,27,28].

Epiklorohidrin elastomerlerinin molekül yapıları doymuş olduğu için ozon ve oksidasyon direnci çok iyidir. CO'nun ortalama molekül ağırlığı yaklaşık 500.000 veya daha fazladır bu da Mooney viskoziteleri için (ML1+4, 100°C) 45 ila 70 arasında bir aralığa karşılık gelir. ECO elastomerleri, NR'ye benzer sönümlenme özellikleri sergiler, ancak NR'den daha iyi yüksek sıcaklık direncine sahiptir [29]. ECO, 70 saat boyunca 150°C sıcaklıktaki hava ortamında esnekliğini koruyabilirken aynı zamanda daha düşük bir sıcaklık olan 40°C sıcaklıkta da kullanılabilir şekilde formüle edilebilir. Poli(epiklorohidrin) elastomerlerinin daha uzun süreli yaşlanması için pratikte kullanılan çalışma sıcaklığı ise genellikle 125°C'dir [23, 29].

2.3. Kauçuk Hamurlarının Hazırlanması

Kauçuk esaslı hamurlar açık ve kapalı karıştırıcı sistemler kullanılarak hazırlanmaktadır. Açık sistemlere örnek olarak en yaygın kullanılan iki silindirli vals (two roller mill) sistemleridir. Bunun yanı sıra kapalı sistemler olarak ifade edilen banbury veya mikser sistemleri de kauçuk hamurların hazırlanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır.

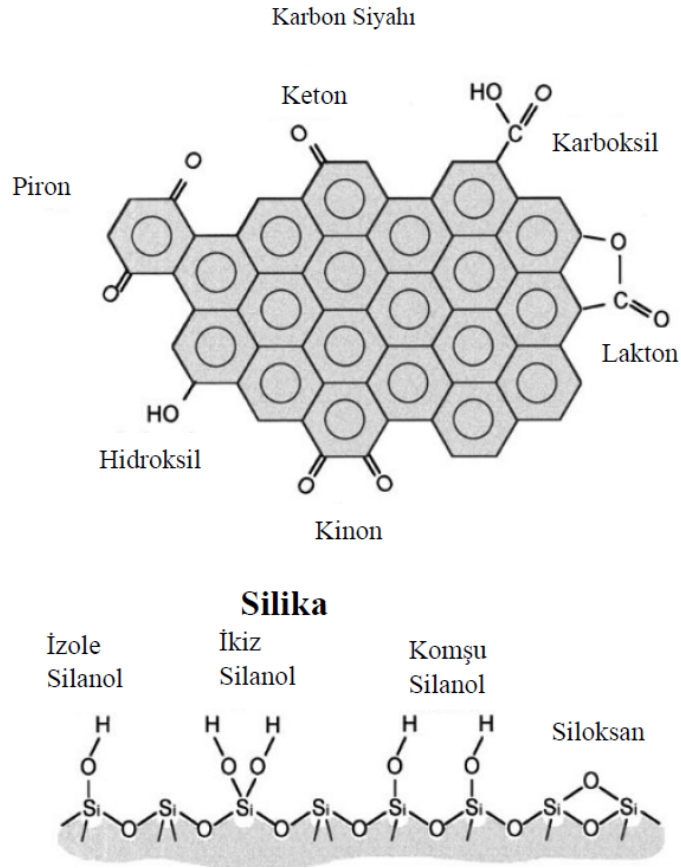
Genel bir elastomer hamuru hazırlama sürecinde, spesifik ürünler veya uygulamalar için farklı formülasyonlar ve formülasyon bileşenleri (dolgu, proses kolaylaştırıcılar, çapraz bağlayıcı, hızlandırıcı vb.) gerekebilir. Bu nedenle, belirli bir kauçuk ürünü için en uygun bileşenleri nihai ürünün kullanım yeri, kullanım amacı ve ortam koşullarına göre seçmek gerekmektedir.

2.3.1. Dolgular

Dolgu maddeleri, elastomerin mekanik özelliklerin artırılması, optik ve termal özelliklerin optimizasyonu, polimer prosedürleri için şekillendirilebilir hamur üretilmesi ve masrafların azaltılması dahil olmak üzere çeşitli işlevlere hizmet eder. Genel olarak kauçuk endüstrisinde kullanılan dolgu maddeleri, kaynaklarına göre genel olarak karbon karası ve inorganik dolgu malzemeleri olarak sınıflandırılır [30]. Siyah dolgu maddeleri ağırlıklı olarak petrol veya doğal gaz hammaddesinden elde edilirken, siyah olmayan dolgu maddeleri mineral kaynaklardan üretilir. Karbon siyahı ve kil, silikat, silika ve kalsiyum karbonat gibi siyah olmayan dolgu maddeleri uzun yıllardan beri kauçuk endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Kauçuklarda güçlendirici dolgu maddelerinin kullanımına ilişkin en önemli örneklerden ikisi olan karbon siyahı veya silika gibi takviye edici dolgu maddelerinin eklenmesi kauçuğun mukavemeti, kopma enerjisi, yırtılma dayanımı, çekme mukavemeti, çatlama direnci, yorulma direnci ve aşınma direnci gibi mekanik özelliklerini önemli ölçüde geliştirebilmektedir [31]. Karbon siyahı çoğu kauçuk formülasyonunun önemli bir bileşenidir ve nihai ürünün performansı üzerinde önemli bir etkiye sahip olmasından dolayı, kauçuk endüstrisinde kullanılan en yaygın takviye ve aktif dolgu maddesi olduğu söylenebilir [32]. Dolgu maddesi olarak karbon siyahı kullanımı, kauçuğun hacminin artırılmasına, fiziksel özelliklerinin geliştirilmesine ve güçlendirilmesine katkı sağlayan çok yönlü bir malzemedir. Yüzeysel kimyasından kaynaklı karbon siyahı yüzeyi çok reaktif fonksiyonel gruplar içerebilir. Bu da elastomerlerin vulkanizasyon sürecine olumlu yönde katkı sağlamanın yanı sıra elastomer zinciri ile karbon siyahı yüzeyi arasındaki ikincil etkileşimleri desteklemektedir [33]. Karbon siyahı ve silikanın yüzey kimyası şekil 2.3'te verilmiştir.

İnorganik dolgu malzemeleri olan silikatlar, kil, kireç taşı (CaCO_3), barit, amorf silika, diatomit ve diğer mineral dolgular gibi siyah olmayan dolgular, yüksek derecede takviyenin kritik olmadığı durumlarda yaygın olarak kullanılır. Ancak modern teknolojiler ilerledikçe, silika ve nano boyutlu CaCO_3 gibi nano ölçekteki çökeltilmiş siyah olmayan dolgu maddeleri, karbon siyahından gelen takviye etkisinin benzerini ve hatta ötesinde bir etki sunmuştur. Hem karbon siyahı hem de çökeltilmiş silika en etkili takviye edici dolgu maddeleri olmasına rağmen, siyah olmayan dolgu maddeleri ticari ölçekli uygulamalar için rekabetçi alternatifler olarak aranmaktadır [30]. İnorganik dolgu maddeleri arasında hacim ve işlevsellik açısından en yaygın kullanılan dolgu maddeleri kalsiyum karbonat, kaolin kili ve çökeltilmiş silikadır. Silikalar ve silikatlar tarafından

kauçuğa kazandırılan yırtılma direnci, sertlik, mukavemet, esneme direnci, ısı direnci ve nötr renk gibi benzersiz özelliklerin yanı sıra, ilave yapışma, düşük gerilme ısısı, yüksek esneklik, yüksek elastik modül ve yüksek aşınma direnci kazandırılması da mümkündür. Bu sebeplerden dolayı inorganik dolgu maddeleri lastik bileşenlerinin, taşıma bantlarının, otomotiv takozlarının, contaların ve contaların ve daha önce silikaların erişemediği diğer kaliteli kauçuk bileşimlerinin zorlu ihtiyaçlarını karşılamak için alternatif bir dolgu maddesidir [34].



Şekil 2. 3. Karbon siyahı ve silikanın yüzey kimyası [28].

2.3.2. Yağlar veya Proses Kolaylaştırıcılar

Kauçuk hamur formülasyonlarında kullanılan yağların birincil görevi, işleme sürecini kolaylaştırmaktır. Yağlar, karıştırma işlemi sırasında karıştırma kolaylığı sağlayarak dolgu maddelerinin kauçuk matriste homojen bir şekilde dağılmasına yardımcı olur ve ekstrüzyon gibi alt proseslerin iyileştirilmesine katkıda bulunur [35]. Yağlar ayrıca, karıştırma işlemi sırasında olası sıcaklık artışını azaltarak ön pişmeyi (scorch) önler ve ıslatıcı özelliklerinden dolayı sürtünmeden kaynaklı aşınmayı azaltır.

Kauçuk endüstrisinde proses yağları mineral yağlar, doğal yağlar ve sentetik yağlar olmak üzere 3 gruba ayrılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan mineral yağlar parafinik, naftenik ve aromatik yağlardır. Tablo 2.1.'de bazı polimerler ve mineral yağların uyumluluk açısından karşılaştırması gösterilmektedir. Tablo incelenerek kauçuk ana matrisi ile uyum sağlayacak mineral yağ grubu seçilerek hamur karışımına eklenebilir. Parafinik yağlar en açık renkli olanlarken, aromatik yağlar koyu ve oldukça lekeleyici olabilirler. Bu yağların tamamı NR, BR ve SBR ile uyumludur. Aromatik yağlar genellikle yüksek çekiş gereksinimleri olan bileşiklerde kullanılır. Diğer tüm uygulamalar için naftenik veya parafinik yağlar kullanılabilir [36].

Tablo 2. 1. Mineral yağlar ve polimer uyumluluğu [36].

	NR	BR	SBR	NBR	CR	EPDM	IIR
Parafinik	+	+	+	-	-	+	+
Naftenik	+	+	+	o	o	+	o
Aromatik	+	+	+	+	+	o	-
+ çok iyi, o orta,- kötü							

2.3.3. Reçineler

Reçineler ağırlıkça ortalama moleküler ağırlıkları (Mw) yaklaşık 400-800 g/mol aralığında olan polimerik malzemeler olarak kabul edilir. Bunlar, amorf ve termal olarak kararlı malzemelerdir. Kauçuk bileşiklerinde birçok işlevi yerine getirirler. Ham kauçuklarda, işlem yardımcıları, yumuşatıcılar, yapıştırıcılar, pigment dispersiyon yardımcıları ve homojenleştirici maddeler olarak, işlenmiş kauçuklarda ise plastikleştiriciler, genişleticiler ve güçlendirici ajanlar olarak işlev görürler. İşleme/çalışma sıcaklıklarında, yumuşatıcılar ve plastikleştiriciler aynı işleve sahiptirler, viskoziteyi azaltır ve işleme kabiliyetini iyileştirirler [35].

2.3.4. Aktivatörler

Aktivatörler, organik hızlandırıcıları aktive etmek veya performanslarını arttırmak amacıyla kullanılan inorganik ve organik kimyasallardır. İnorganik aktivatörler arasında en yaygın olarak çinko oksit kullanılmaktadır. Çinko oksitten daha az sıklıkla kurşun ve magnezyum oksitler de kullanılmaktadır. Organik aktivatör olarak en çok tercih edilen aktivatör ise stearik asittir. Günümüzde pek çok kauçuk bileşiği, sülfürle kürlenene

bileşiklerde çinko oksit ve stearik asit kombinasyonunu içermektedir [30]. Aktivatörler genellikle hem kükürt vulkanizasyonu hem de peroksit vulkanizasyonu için kullanılır. Kükürtün doymamış polimerle reaksiyona girme hızı bir metal oksit ve yağ asidi kombinasyonu ile hızlandırılabilir. Kükürt metal varlığında çift bağda katyon olarak reaksiyona girdiğine inanılmaktadır. Bunun sonucunda yüklü ve yüksüz polisülfidler ortaya çıkar ve serbest radikaller oluşturabilir [28]. Sonuç olarak, vulkanizasyon sistemine belirli bir konsantrasyonda aktivatör eklenmesi, vulkanizasyon reaksiyonu tarafından oluşturulan kimyasal çapraz bağların konsantrasyonunun artmasına yol açar ve bu şekilde çapraz bağlanma verimliliğini artırır [37].

2.3.5. Antioksidanlar

Diğer malzemeler gibi kauçuk da zaman ve ortam koşullarına bağlı olarak mekanik özelliklerinde olumsuz değişikliklere uğrar ve bu etkiye yaşlanma denir. Kauçuklar oksijen, ozon, radyasyon, ısı ve kimyasallar tarafından bozunmaya karşı oldukça hassastır ve yaşlandırmayla birlikte, çekme mukavemeti, kopma esnemesi, elastik modül, sertlik ve yüzey morfolojisi gibi pratikte önemli olan bazı özellikler geri döndürülemez şekilde değişir [30,36,37]. Kauçuk malzemelerin nihai kullanım ömürleri ve performansları yaşlanma dirençleri ile doğru orantılıdır. Kauçuk kompozitlerin yaşlanma süreçlerini geciktirerek hizmet ömrünü uzatmak için, ilk zamanlar, kauçuk nihai ürünleri oksijeni fiziksel olarak izole etmek için parafin ve kömür katranı gibi bir kaplama olarak kullanılmıştır. Ancak bu koruyucu tabaka, aşınma nedeniyle işlevini hızla kaybederek, nihai ürün ile ortam arasında etkileşime bağlı olarak yaşlanma süreci başlar veya devam eder. Bu sorunu çözmek için, antioksidanlar olarak isimlendirilen yeni kimyasallar kauçuk hamur formülasyonlarına dahil edilmiştir. Günümüzde kauçuk ürününü bozunmaya karşı koruyarak kullanım ömrünü ve güvenilirliğini arttıran antioksidanlar, kauçuk sektörünün vazgeçilmez katkı maddelerinden olmuştur [38].

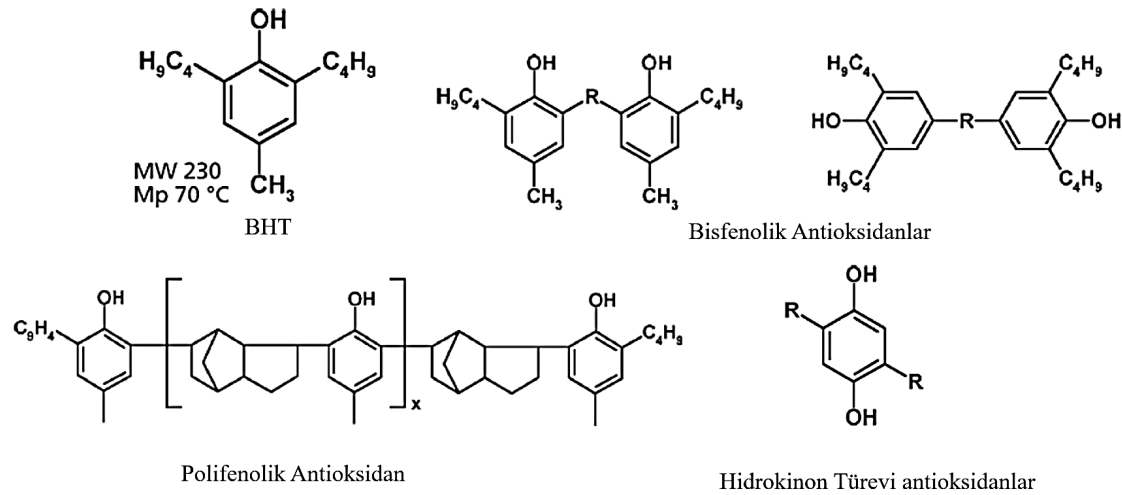
Kauçuklar için yaygın olarak kullanılan antioksidanlar birincil antioksidanlar ve ikincil antioksidanlar olmak üzere iki sınıfa ayrılmıştır. Birincil antioksidanlar aynı zamanda radikal süpürücüler (temizleyiciler) olarak da bilinir. Oksidasyonun ilk aşamalarında oluşan serbest radikallerle reaksiyona girerek ve onları nötralize ederler. Kauçuk formülasyonlarında yaygın olarak fenoller ve aromatik aminler içeren birincil antioksidanlar bulunur. Bu bileşikler oksidatif zincir reaksiyonunu etkili bir şekilde engelleyerek ve uzun süreli koruma sağlar. Çoğunlukla peroksit ayrıştırıcıları olarak

adlandırılan ikincil antioksidanlar ise ürün üretim prosesinin sonraki aşamalarında oksidasyon sürecini engelleyerek raf ömrünü uzatmak için kullanılırlar. Genel korumayı arttırmak için birincil antioksidanlarla birlikte kullanılırlar. Fosfitler ve tiyoesterler, elastomerlerde yaygın olarak kullanılan ikincil antioksidanların örnekleridir. Ayrıca antioksidanlar eklendikleri kauçuk hamurlarının renklendirme özelliklerine göre de 'lekeleyici' ve 'lekeleyici olmayan' olarak da isimlendirilebilir veya sınıflandırılabilirler [36].

2.3.5.1. Birincil Antioksidanlar

2.3.5.1.1. Fenolik Antioksidanlar

Birincil veya leke bırakmayan antioksidanların en önemli grubu fenolik/fenol bazlı antioksidanlardır. Bazı lekeleyici antioksidanlar kadar güçlü olmasa da fenolikler yine de lekelenmeyen ve renk değiştirmeyen doğalarından dolayı beyaz ve/veya renksiz vulkanizatlarda kullanılmaktadır. Bu grup monofenolleri, bisfenolleri, tiyobisfenolleri, polifenolleri ve hidrokinon türevlerini içerir. Çoğunlukla kullanılan fenolik antioksidanlar aşağıda şekil 2.4'te verilmiştir. Butillenmiş hidroksi tolüen (BHT) olarak anılan 2,6-di-t-butil-p-kresol (Şekil 2.4.), en yaygın kullanılan fenolik antioksidandır. Aynı zamanda tüm fenolik antioksidanların temel yapı taşıdır.



Şekil 2. 4. Genel olarak kullanılan fenolik antioksidanlar.

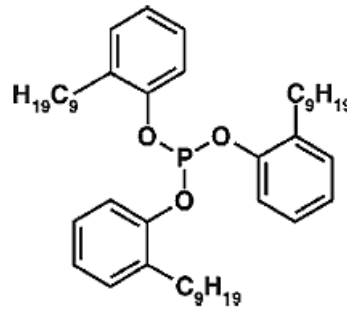
Daha yüksek moleküler ağırlığa sahip bisfenolik antioksidanlar, daha düşük uçuculuk ve daha yüksek aktivite sunar, ancak mono fenoliklere kıyasla daha yüksek fiyatlıdır.

Polifenolik antioksidanlar ise işleme ve servis sırasında uçuculuğa karşı daha da fazla direnç gösterirler.

2.3.5.2. İkincil Antioksidanlar

2.3.5.2.1. Fosfitler

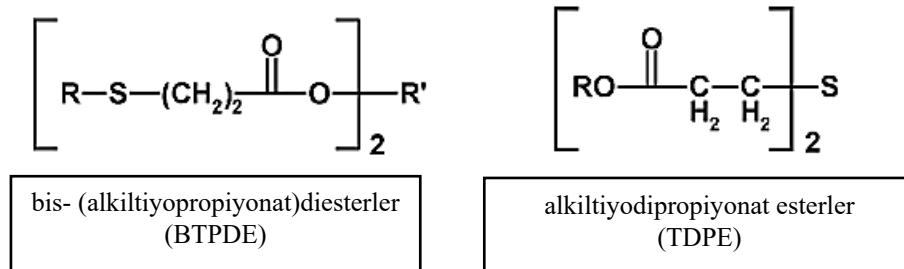
Fosfitler, leke bırakmayan antioksidanların ikinci ana sınıfıdır. Bu sınıfın en yaygın kullanılan malzemesi tris(nonilfenil)fosfitir (TNP) (Şekil 2.5.). Ancak nemle uzun süreli temas halinde hidrolize olma eğilimi gösterir ve vulkanizasyon sırasında yok olurlar. Buna rağmen olağanüstü renklenmeme özelliği onu endüstrinin standart lekelenmeyen SBR stabilizatörü haline getirmiştir. TNP, sıvı fiziksel formundan dolayı emülsiyon polimerizasyon işlemi için idealdir. Fosfit bazlı antioksidanlar ise vulkanizasyon sırasında yok edilirler ve bu nedenle kauçuk endüstrisinde çok az kullanım alanı bulurlar. Esas olarak poliolefinlerin stabilizasyonu için kullanılırlar.



Şekil 2. 5. Tris(nonilfenil)fosfit (TNP) moleküler yapısı.

2.4.4.3. Tiyoesterler

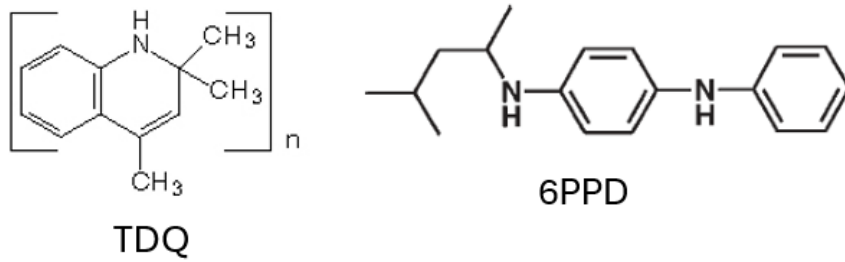
Üçüncü bir antioksidan kategorisi, esas olarak iki sınıf malzemeye sahip tiyoesterleri içerir: bis- (alkiltiyopropiyonat)diesterler (BTPDE) ve alkiltiyodipropiyonat esterler (TDPE). BTPDE ve TDPE'nin kimyasal yapıları Şekil 2.6. 'da gösterilmektedir.



Şekil 2. 6. BTPDE ve TDPE'nin kimyasal yapıları.

2.3.5.3.Aminler

Amin bazlı antioksidanlar oldukça etkili antioksidanlardır. Bu grup, fenil-naftilaminler (PBNA), difenilamin türevleri, dihidrokinolinler ve parafenilendiaminler olarak kategorize edilebilir. PBNA son derece güçlü bir antioksidan olsa da toksikolojik etkisi sebebiyle kullanılmamaktadır. Aromatik amin grubunda yer alan TDQ (2,2,4-Trimetil-1,2-Dihidrokinolin) ve 6PPD N-(1,3-Dimetilbütil)-N'fenil-P-Fenilendiamin (Şekil 2.7.) antioksidanları ticari açıdan oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir.



Şekil 2. 7. TDQ ve 6PPD'nin kimyasal yapısı [34].

Para-fenilendiaminler (PPD'ler), önemli miktarlarda kullanılan tek antiozonant sınıfıdır. Sadece kauçuk ürünlerini ozondan korumakla kalmaz, aynı zamanda yorulma, oksijen, ısı ve metal iyonlarına karşı direnci de artırır. Alkil-aril PPD'lerin bir R grubu aromatik bir halka, diğeri ise analkil grubudur. Bu sınıfta en yaygın olarak 6PPD kullanılır [35]. Zorlu çevre koşullarına maruz kalan lastikler, otomotiv parçaları, taşıma bantları ve diğer kauçuk ürünlerin üretiminde hem antioksidan ve hem de antiozonant olarak kullanılır.

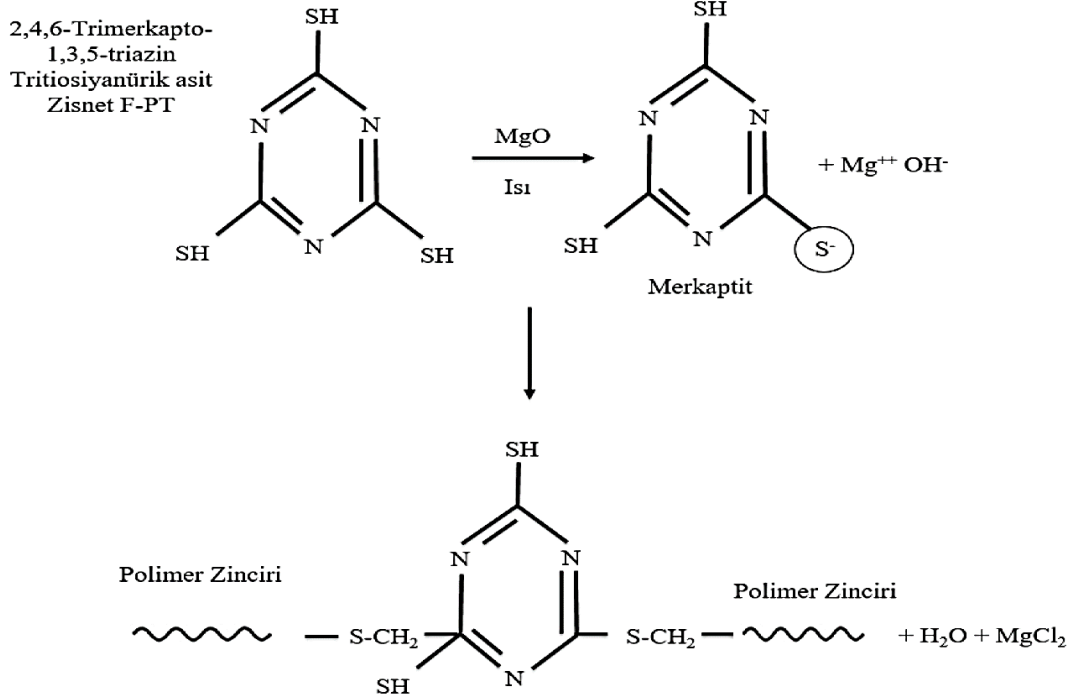
2.3.6. Pişiriciler (Vulkanizasyon Ajanları)

Vulkanizasyon çapraz bağlanma reaksiyonu ile kauçuğun kimyasal yapısını değişikliğe uğratarak, kauçuğun geri dönüşümsüz olarak elastik özelliklere sahip bir duruma getirilmesi işlemidir. Vulkanizasyon, çekme mukavemetini, modülü, sertliği ve aşınma direncini artırırken, uzamayı, histerezisi (gerilme ısısı), basma mukavemetini ve çözünürlüğü azaltır. Vulkanizasyonun neden olduğu değişiklikler genellikle çapraz bağların sayısı ve uzunluğu ile orantılıdır. Aşırı çapraz bağlanma, elastomeri sert ve kırılabilir bir yapıya dönüştürebilir. Uzun çapraz bağlar (örn. polisülfid), çekme, yırtılma ve yorulma dayanımı özelliklerini destekler. Daha kısa çapraz bağlar daha iyi oksitlenme direnci ve termal kararlılık sağlarken, daha düşük basma mukavemeti verir [28]. Kauçuk

polimer zincirleri arasında çapraz bağ oluşturabilen tüm maddeler genel olarak pişirici olarak sınıflandırılabilir [37]. Sülfür salıcıları, termal ve oksidatif yaşlanma direnci geliştirmek için çapraz bağlanma sonrası üç boyutlu ağ yapısının kontrol için kullanılır. Yıllar içerisinde kükürt salıcı işlevi görecekt pek çok kimyasal yapı sentezlenmiştir. Bunlar içerisinde tetrametiltiuram disülfür (TMTD) ve ditiyodimorfolin (DTDM) öne çıkmaktadır. Bu kimyasallar ısı ve yaşlanma direncinin iyileştirmesi için kullanılırlar [30].

Poliepioklorohidrin elastomerlerin üretiminde yaygın olarak kullanılan kurşun oksit (Pb_3O_4) ve etilen tiyoüre (ETU) kütleme sistemi, çevre ve insan sağlığı için potansiyel riskler taşımaktadır. Hem kurşunun toksik etkileri hem de ETU'nun kanserojen etkisi bu sistemlerin terk edilmesine ve daha güvenli alternatiflerin araştırılmasına neden olmuştur. Bu sebepten dolayı poliepioklorohidrin elastomerler için kurşunsuz pişirme sistemleri için çeşitli alternatif kütleme ajanları araştırılmıştır [39].

Zaman içerisinde bu sorunun çözümü için 2,4,6-Trimerkapto-s-triazin (TMT) veya ticari ismi Zisnet F-PT geliştirilmiştir. Zisnet F-PT, toksik olan kurşun sistemlerine alternatif olduğunu kanıtlamış ve birçok otomotiv ve diğer uygulamalar için hazırlanan hamur formülasyonlarında kullanılmaktadır. Zisnet F-PT ve CO arasındaki çapraz bağlanma mekanizması Şekil 2.8.'de verilmiştir [40].



Şekil 2. 8. CO'nun Zisnet F-PT ile çapraz bağlanmasının uygun mekanizması [40].

2.4. Termal Yaşlanmanın Elastomerler Üzerindeki Genel Etkileri

Elastomerlerin termal yaşlanma karakteristiği, malzemenin sıcaklık ve zamanla maruz kalması sonucu meydana gelen kimyasal ve fiziksel değişikliklerini kapsar. Bu değişiklikler, elastomerlerin moleküler ve kimyasal yapılarında olan değişiklikler sonucu fiziksel ve mekanik özelliklerinde meydana gelen değişikliklerdir. Elastomerlerin termal yaşlanma karakteristiği üzerine yapılan araştırmalar, malzemenin sıcaklık ve oksidatif koşullara maruz kaldığında nasıl davrandığını anlamak için çeşitli analiz yöntemlerini içerir. Bu analizler arasında termogravimetrik analiz (TGA), diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), dinamik mekanik analiz (DMA) ve mekanik testler bulunur. [41]

Termal yaşlanma sürecinde, elastomerlerin moleküler yapılarında ve kimyasal bağlarında değişiklikler meydana gelir. Özellikle, elastomerin çapraz bağ yoğunluğu, elastisite modülü, kopma mukavemeti ve uzama gibi mekanik özellikleri, termal yaşlanma sürecinde önemli değişikliklere uğrayabilir. Bu değişiklikler, elastomerin uzun vadeli performansını olumsuz yönde etkiler [42].

Bu değişiklikler neticesinde, kauçuklara diğer malzemelere göre üstün özellikler kazandıran elastikiyet özelliklerinin giderek azalması sonucunda mekanik ve fiziko-mekanik özellikleri kötüleşir [43-44].

Elastomerlerin yaşlanma karakteristiği üzerine yapılan çalışmalarda, malzemenin yaşlanmaya karşı kararlılığını artırmak için antioksidanlar, UV kararlı kılıcılar ve diğer katkı maddelerinin etkinlikleri değerlendirmiştir [45, 46, 47,48].

2.5. Malzemelerin Ömür Sürelerinin Belirlenmesi

Ömür tayini, bir ürünün veya malzemenin belirli bir süre boyunca kullanılabilir veya hizmet verebilir durumda olup olmadığını belirlemek için yapılan süreçtir. Başka bir ifadeyle; ömür tayini, bir ürünün belirli bir kullanım veya hizmet süresini öngörmeyi amaçlar. Bu süreçte, ürünün hangi koşullarda kullanılacağı, ne sıklıkta kullanılacağı ve hangi çevresel etkilere maruz kalacağı gibi faktörler dikkate alınır. Ömür tayini, ürünlerin kalitesini belirlemek, güvenilirliklerini artırmak, müşteri memnuniyetini sağlamanın yanı sıra endüstri standartlarına ve regülasyonlara uygunluğu sağlamak ve potansiyel güvenlik risklerini azaltmak için de önemlidir.

Ömür tayini genellikle standart testler, hızlandırılmış yaşlanma testleri, modelleme ve simülasyon gibi yöntemler kullanılarak yapılır. Temelde iki farklı yöntem kullanılarak ömür tayini bulunabilir. Bunlardan ilki normal servis koşulları altında bozulma etkilerini kısa zamanda tespit edebilmek için tasarlanmış test şartları olan hızlandırılmış ömür testidir. Diğer yöntem ise, ozon, sıcaklık, oksijen ve ışığın zararlı etkilerini mümkün olduğunca kısa süre içinde öğrenmek için çeşitli kauçuklar üzerinde uygulanan testler ile hızlandırılmış yaşlandırma testidir.

Kauçuk malzemeler, yüksek aşınma direnci, yırtılma direnci, deformasyonun geri kazanılabilirliği ve sıkıştırma uzaması nedeniyle titreşim izolasyonu, sönümleme ve enerji emilimi gibi ana alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır [93]. Uzun süreli kullanım sırasında kauçuk, yaşlanma olgusu olarak bilinen sıcaklık, oksidasyon ve stresin yanı sıra mekanik özelliklerinin bozulmasından da etkilenir. Bu yaşlanma süreci sadece malzeme performansını değil aynı zamanda servis ömrünü de etkiler. Bu nedenle, mekanik özelliklerin bozulmasının tahmininin araştırılmasında yüksek teorik alaka ve pratik mühendislik faydası vardır [94,95].

Herhangi bir polimerin uzun vadeli termo-oksidatif bozunması, kapalı bir sistem kullanılmadığı veya inert koşullar kasıtlı olarak uygulanmadığı sürece normal çevre koşulları altında bir problemdir. Bu nedenle termal olarak tahrik edilen bozunma, “polimer bozunması ve stabilitesi” alanında odak noktasıdır [96]. Kauçuk malzemelerin

termo-oksidatif yaşlandırma çalışmalarında, hızlandırılmış yaşlandırma testi, performans indeksi verilerinin elde edilmesinde etkili bir yöntem olarak yaygın olarak kullanılmaktadır [97,98]. Arrhenius modeli, hızlandırılmış ömür testlerinde araştırmacılar tarafından tercih edilmektedir [99-101] ve polimerlerin farklı ortamlarda (özellikle sıcaklık) ömrünü tahmin etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır [101,102].

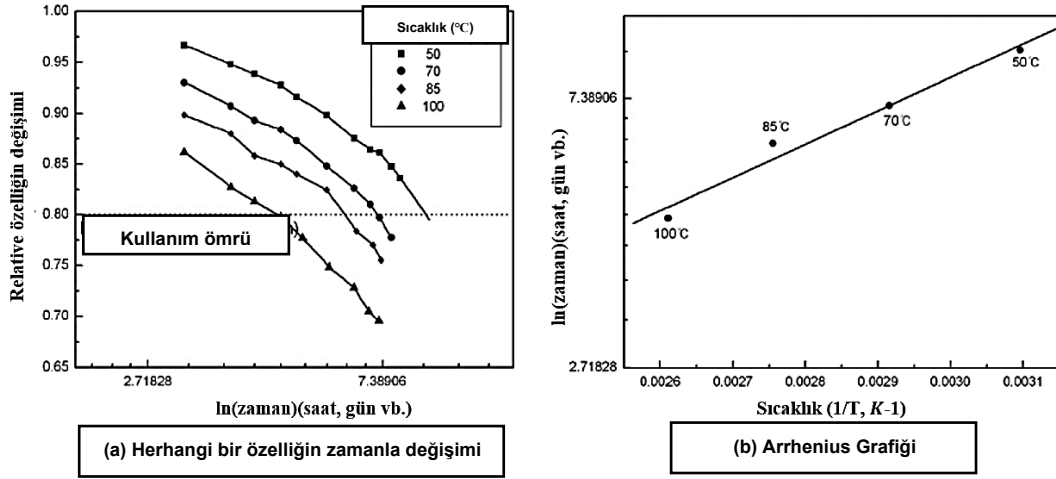
2.5.1. Arrhenius Modeli

Bir kimyasal reaksiyonun reaksiyon hızı normalde artan sıcaklıkla birlikte artar. Malzemenin bir dizi yüksek sıcaklığa maruz bırakarak ve özellik değişimini ölçerek, bozunma mekanizmalarının reaksiyon hızı ile sıcaklık arasındaki ilişki prensipte çıkarılabilir. Daha sonra tahminler, belirli bir sıcaklıkta belirli bir süre sonra bozunma derecesinin ekstrapolasyonu ile yapılabilir [103,104].

Arrhenius ilişkisi, sıcaklığın kalıcı etkilerine yönelik iki uygulama arasında en iyi bilinen ve en yaygın kullanılanıdır. İlişki oranı ve sıcaklık ilişkisi genellikle Arrhenius denklemi ile temsil edilebilir (Eşitlik 2.1.).

$$K(T) = A \cdot e^{-E/RT} \quad \ln(K(T)) = B - \left(\frac{E}{RT}\right) \quad \text{Eşitlik 2.1.}$$

$K(T)$ reaksiyon hızı, A ve B sabitler, E aktivasyon enerjisi, R gaz sabiti ($8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$) ve T mutlak sıcaklıktır. Herhangi bir sıcaklıktaki reaksiyon hızı, seçilen özelliğin o sıcaklıktaki maruz kalma süresiyle değişmesinden elde edilir. Arrhenius bağıntısı genellikle sıcaklığın etkisine uygulanacak ilk seçenek olmasına rağmen, onunla kullanılacak reaksiyon hızının ölçümü için genel bir kural verilemez. Şekil 2.9. (a)'da gösterilen örnekte özellik parametresi, en az üç sıcaklıkta zamana karşı grafiğe geçirilmiştir ve reaksiyon hızı, özelliğin belirli bir eşik değerine veya kullanım ömrü sonu kriterine ulaşması için geçen süre olarak alınır. Seçilen reaksiyon hızı ölçüsünün logu, mutlak sıcaklığın tersine göre grafiğe geçirilir; bu, Şekil 2.9. (b)'deki Arrhenius grafiğinde gösterildiği gibi düz çizgilerle sonuçlanmalıdır.



Şekil 2. 9. Ömür süresi tahmini için Arrhenius modeli [105].

2.6. Elastomerlerin Yaşlanma Ömrünün Arttırılması

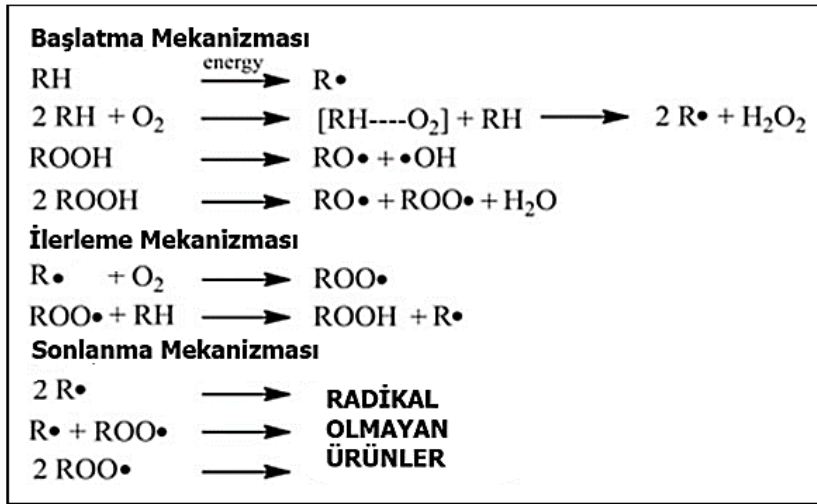
Kauçuğun yaşlanmasının temel nedeni kauçuk zincirlerinin oksidasyonudur. İki farklı yolla bu oksidasyon gerçekleşmektedir. Bunlardan ilki; oksijen molekülünün, kauçuk zinciri üzerindeki doymamışlık içeren çift bağlara katılmasıdır [49]. Bu durum, kauçuk zincirinin parçalanmasına ve daha sonra karmaşık moleküler yapıların oluşumu ile oksidatif depolimerizasyonunun veya bozunmanın hızlanmasına yol açar [50]. İkincil oksidasyon, kauçuk ana zincirine ait yan gruplara oksijen molekülünün etkileşimidir. Bu oksidasyonda üç boyutlu ağ yapısını oluşturan ana zincirler yerine bu ana zincirlerin yan veya dallanmış kısımların oksidasyonu ve bozunması söz konusu olduğundan, kauçuk malzemenin bozunma süreci daha az yoğunlukta gerçekleşir. Kauçuk nihai ürünlerinde yaşlanmanın yavaşlatılması için, hazırlanan kauçuk hamuru formülasyonlarında oksidasyonun zincirleme reaksiyonlarını veya kauçuk ve/veya kauçuktaki oksijen difüzyonlarını azaltan antioksidanlar kullanılmaktadır. Oksidasyon reaksiyonlarında öncelikle antioksidanlar reaksiyona girerek oksijenin kauçuk ana zincir veya yan gruplarıyla etkileşimi azaltarak yaşlanma sürecini geciktirirler [51].

2.6.1 Antioksidanların (Yaşlanma Önleyicilerin) Elastomerlerin Yaşlanması Üzerindeki Etkileri

Tüm kauçuklar, doğal yaşlanma, oksijen, ısı, UV ışığı ve hava koşulları, ağır metal iyonlarının varlığına bağlı olarak katalitik bozulma (Cu, Mn, Fe vb.), dinamik esneklik ve yorulma, ozon (statik/dinamik/aralıklı maruz kalma) gibi çevresel şartlara maruz

kaldıklarında yapısal olarak bozunma eğilimi göstermektedirler. Yapısal bozunma, çeşitli nedenlerle oluşan serbest radikaller tarafından başlar. Kauçuk ana zincirinden hidrojenin kopması veya makro radikallerin (radikal zincirler) oluşumuna neden olur. Bu radikal zincirleri daha sonra havadaki oksijen ile reaksiyona girerek ardışık peroksi radikalleri ve hidro peroksitleri oluşturur. Hidro peroksitler, peroksi radikallerinden daha reaktif olduklarından oksidasyon sürecini önemli ölçüde hızlandırabilir.

Şekil 2.10'da gösterildiği üzere kauçukların bozunma mekanizması, ana zincirin kopması, çapraz bağ oluşumu, bozunma veya çapraz bağların modifikasyonu gibi süreçleri içermektedir [52].



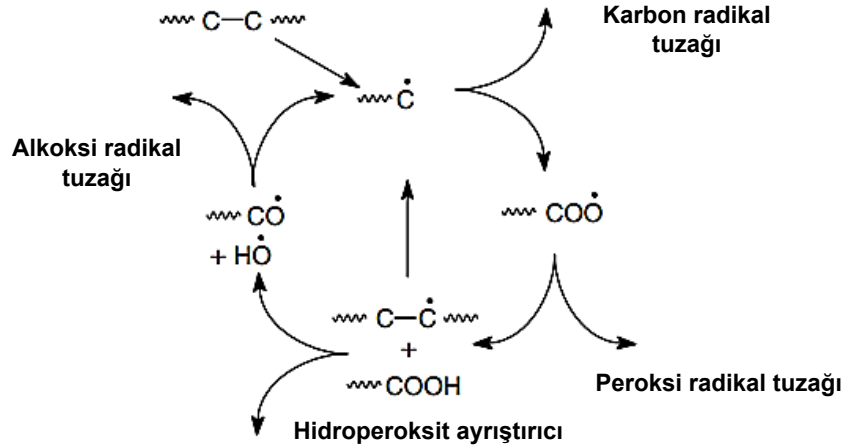
Şekil 2. 10. Kauçukların oksidasyon mekanizması.

Antioksidanlar, koruyucu mekanizmalarına göre birinci (zincir sonlandırıcı) ve ikinci (peroksit sonlandırıcı-önleyici) derece antioksidanlar olarak sınıflandırılır. Birinci derece antioksidanlar aktif -OH ve -NH grupları içerir ve zincir sonlandırıcı olarak görev yapar. Bu gruptaki yaygın antioksidanlar arasında yer değiştiren p-fenilen diaminler, aromatik aminler ve engellenmiş fenoller bulunur [41, 53].

İkinci derece antioksidanlar, hidro peroksitlerle reaksiyona girerek etkisiz türler oluşturan zincir kırıcı ajanlardır. Genellikle birinci derece antioksidanlarla birlikte kullanılır. Bu antioksidan sınıfı, organo fosfitler ve tioesterler de dahil olmak üzere çeşitli üçlü fosfor ve iki değerli kükürt içeren bileşiklerden oluşmaktadır [42]. Bu antioksidanlara, hidroperoksitleri yok ederek alkoksi ve hidroksi radikallerinin çoğalmasını önledikleri için önleyici stabilizatörler de denir [43]. Antioksidanlar oksidatif bozunmayı tamamen ortadan kaldırmaz, ancak radikal yayılımına müdahale ederek otooksidasyon hızını belirgin bir şekilde geciktirirler. Kullanılan antioksidan türlerine ve kombinasyonlarına

bağlı olarak antioksidanlar polimerin yaşam döngüsünün farklı aşamalarında uygun koruma sağlayabilir [54].

Antioksidanlar, Şekil 2.11’de gösterildiği gibi oksidasyon sürecinin herhangi bir aşamasına müdahale edebilen malzemelerdir. Başlatma mekanizması karbon-karbon bağının kuvvetine bağlıdır. Polimer çok fazla enerji absorbe etmesi durumunda, bağın kırılması söz konusu olur. Polimerin yapısı, enerji absorpsiyonunu etkilemektedir [55].



Şekil 2. 11. Antioksidanların kauçukların yaşlanması üzerindeki etkileri.

Tez kapsamında aromatik amin grubunda yer alan TDQ (2,2,4-Trimetil-1,2-Dihidrokinolin) ve 6PPD (N-(1,3-Dimetilbütil)-N'-fenil-p-fenilendiamin) kullanılmıştır.

TDQ'lar lastiklerin, taşıma bantlarının ve çeşitli kauçuk ürünlerinin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Çift işlevselliği onu kauçuk bileşimlerinde değerli bir bileşen haline getirir. TDQ'lar kauçuk malzemeleri daha yüksek sıcaklıklarda atmosferik oksijen tarafından bozulmaya karşı korumak için kullanılan güçlü bir kimyasal antioksidan sınıfı olarak kabul edilir. Kimyasal yapısındaki ikincil amin grupların (=N-H) nitroksil radikaline (-NO) dönüşmesiyle antioksidan olarak işlevi görmektedir. TDQ'lar, oto-oksidasyon sürecini hızla durduran alkil radikal (R') temizleyici olarak işlev görür. Engellenen aromatik amin antioksidanlar, peroksi radikalleri nedeniyle oksitlenir, bu da alkil radikallerini temizleyen nitroksil radikalleri oluşturur. Bu süreç, nitroksil radikalleri yan reaksiyonlarla yok edilene kadar döngüsel olarak nitroksil radikalleri oluşturarak ilerler [56]. TDQ antioksidan reaksiyonlarının mekanizması Şekil 2.12.'de verilmiştir.

Hızlandırılmış yaşlandırma tekniklerinin elastomerler üzerindeki uygulamalarında elde edilen sonuçlar, hizmet ömrünün tahmini, bir elastomerin bozunmasına veya yaşlanmasına sebep olacak kritik faktörlerin tanımlanması, farklı elastomerlerin karşılaştırmalı analizi, karışım formülasyonu ve optimizasyonu ve Arrhenius modeli, Zaman-Sıcaklık Süperpozisyonu (TTS) Modeli [66], Weibull Dağıtım Modeli [67], Yapay Sinir Ağları [68] ve Ana Eğri Yaklaşımı [69] gibi farklı matematiksel modeller kullanılarak doğrulanmasıdır. Bir elastomerin hizmet ömrü, yaşlanma süreciyle doğrudan ilişkilendirilebilir [70]. Yaşlanma davranışı elastomer tipine göre değişiklik gösterir; bu nedenle kullanım amacına göre bir elastomer seçilmelidir. Oksijen, nem, ozon, ısı ve termal radyasyonun varlığı, çalışma ortamındaki yağ ve kimyasalların varlığı ve UV radyasyonu ile daha fazla reaksiyon gibi birçok faktör elastomerin yaşlanmasına sebep olabilir [71,72-73].

Kružel'ak ve ark. (2012) [74] dolgu malzemesi olarak ferrit ve ferrit/CB içeren NR ve BR kauçuklarının termo-oksidatif ve ozon stabilitesini sıcak havayla yaşlandırma tekniği ve termo-gravimetrik analiz kullanarak bulmak amacıyla bir araştırma yapmışlardır. Çalışma sonucunda ferritin dolgu maddesi olarak dahil edilmesinin bütadien kauçukların bozunması üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. NR kauçuğun içerisinde kullanılan karbon siyahı miktarı arttıkça ozon direncinin arttığı görülmüştür..

Oksijenin kauçuğa saldırması sonucunda malzemenin çekme mukavemetini ve uzama özelliklerini azaltan ana etken otokatalitik, serbest radikal reaksiyonudur. Bozunma süreci, mikro yapısına bağlı olarak kauçuğun sertleşmesine veya yumuşamasına neden olabilir.

Lu ve ark. (2020) [75] ve Samsuri ve Abdullahi (2010) [76] yaptıkları çalışmada elastomerlerde yaşlanma sırasında iki durum gözlemlemişlerdir; ilki yüksek sıcaklıkta moleküler ve çapraz bağ ağının bozulması nedeniyle elastomerik bileşiğin yumuşaması iken, ikinci durumda bileşiğin ek çapraz bağlantılardan dolayı sertleştiğini gözlemlemişler ve kütleme sistemine bağlı olarak malzemenin hazırlanmasında kullanılan dolgu maddeleri ve katkı maddelerinin sertleşme veya yumuşama meydana gelebileceğini ve bu durumun elastomerin mekanik özelliklerini değiştirebileceğini ileri sürmüşlerdir.

Farklı ortamlara (oksijen, sıcaklık, ozon, deniz suyu) ilişkin hızlandırılmış yaşlandırma testleri yapılarak belirli bir sıcaklık ve belirli bir zaman aralığından sonra elastomerin yaşlanmaya karşı direnci ve olası hasar derecesini belirlemek daha tahmin edilebilir hale gelmektedir [77,78]. Dien elastomerleri (örneğin EPDM), omurgalarındaki yüksek derecede doymamışlık nedeniyle oksijen ve ozon saldırısına karşı özellikle hassastır, doymuş kauçukların ozon direnci ise daha yüksektir. Bozunmaya karşı koruma sağlamak için kauçuk bileşiklerine antioksidanlar ve antiozonantlar eklenebilir ancak bu katkı maddelerinin etkinliği, etki mekanizmalarına bağlı olarak değişebilir. Mumlar (vakslar) gibi fiziksel koruyucular bozunmalara karşı bir bariyer sağlayabilir ancak öte yandan dinamik koşullar altında bozunmayı hızlandırabilir. Antioksidanlar, mekanik-oksidatif çatlak büyümesini azaltarak yorulma ömrünü uzatabilir; N-izopropil-N'-fenil-p-fenilendiamin (IPPD) bu konuda özellikle etkilidir.

Farklı antioksidan türleri, kauçuğun bozunması sırasında radikalleri uzaklaştırma veya hapsedme yeteneklerine bağlı olarak değişen verimlilik seviyeleri sağlayabilir. Sıcaklık artışı, SBR vulkanizatlarının yorulma ömründe önemli bir düşüşe neden olurken, NR vulkanizatlarında yalnızca küçük bir değişiklik gözlemlenmektedir. Sıcaklığın amorf kauçuk üzerinde kristalize kauçuğa göre daha büyük etkisi vardır, ancak bu etki dolgu maddelerinin eklenmesiyle azaltılabilir. Oksijen ve sıcaklığın birleşik etkisi, özellikle yüksek sıcaklıklarda, oksitlenmiş kauçukta yorulma çatlak büyümesine karşı direncin azalmasına ve çatlak büyüme oranlarının artmasına neden olur. NR ve SBR'deki karbon dolgusu, yaşlanma sırasında sertleşmeyi destekler, kesik büyümesi/yüzey çatlak büyümesi ve esnemesine karşı direncin azalmasına katkıda bulunur. Kauçuktaki yorulma hasarı (i) kimyasal faktörler, (ii) çevresel koşullar ve (iii) mekanik yüklenme koşulları olmak üzere üç temel mekanizmaya bağlıdır. Havadaki gaz halindeki oksijenin varlığından kaynaklanan kimyasal hasar, oksidasyon reaksiyonunun hızlanmasından kaynaklanan yüksek sıcaklıklarda daha büyüktür. Daha yüksek sıcaklıklar ayrıca karbon siyahı dolgulu NR için çekme ve yırtılma mukavemetinde belirgin bir bozulmaya yol açar.

Vulkanizasyon süreci, indüksiyon aşaması (kavrulma süresi/scorch time), kürlenme aşaması ve kürlenme sonrası aşama olmak üzere üç aşamaya ayrılabilir. Elastomerlerin aşırı pişirilmesi durumunda çapraz bağ yoğunluğunu azaltarak malzemenin mekanik özelliklerini azaltır. Bornstein ve Pazur (2020) [79] çalışmalarında kürlenmiş

karişimlarda kükürt bileşiklerinin tersine çevrilme sürecinin meydana geldiğini ve bunun çapraz bağ yoğunluğunu ve bunların elastomer içindeki dağılımını etkilediğini bulmuşlardır. Peroksit kürlenmesi durumunda bileşiğin sıkıştırma mukavemeti yüksek sıcaklıkta artar [80] ve aynı zamanda mükemmel yaşlanma direncine sahiptir.

Manshaie ve ark. (2011) [81] iki tip kürlenme sisteminin NR/SBR karişimları üzerindeki etkisini araştırmıştır. Işınlanmış NR/SBR karişimlarının geleneksel kürlenme sisteminde elde edilenlerden daha iyi mekanik özelliklere sahip olduğunu bulmuşlardır. Işınlanmış kürlenme sistemi örnekleri, kükürtle kürlenmiş karişimlara göre daha iyi yaşlanma özellikleri, daha düşük şişme oranları, daha yüksek yağ direnci ve daha iyi termal kararlılık göstermiştir. Kürlenme sisteminde hızlandırıcıların kullanılması kürlenme süresini azaltırken, aktivatörler elastomerik bileşiğin çeşitli yerlerinde kürlenme noktalarının başlatılmasına yardımcı olur. Hızlandırıcılar kürlenme hızlarına göre (i) Yavaş, (ii) Hızlı, (iii) Çok hızlı ve (iv) Ultra hızlı olarak sınıflandırılabilir ve bileşikte oynadıkları role göre birincil ve ikincil olarak sınıflandırılabilirler. Hızlandırıcılar kükürt ile hızlandırıcı-aktivatör kombinasyonu olarak tek başına kükürtün kullanıldığı duruma göre kauçuk bileşiği ile kürlenme reaksiyon hızının artırılmasına yardımcı olmaktadır [82].

Yan-Chan ve Ark. (2022) [83] NR'nin termo-oksidatif direnç özelliklerini geliştirmek için tokoferol antioksidanı kullanmış ve tokoferolün serbest radikalleri yakalama konusunda güçlü bir yeteneğe sahip olduğunu ve yaşlanma süreci üzerine moleküler zincir yapısının tahribatını engellediğini bulmuşlardır. Sonuçlar, %0,6 δ -tokoferol eklendikten sonra 48 saatlik yaşlandırmanın ardından NR'nin kopma uzamasının ve çekme dayanımının yaklaşık %30 oranında arttığını göstermektedir.

Luo ve Ark. (2020) [84] 2-merkaptobenzotiyazol (MBT) hızlandırıcısı ve N-(4-anilino fenil) maleik imid (MC) antioksidanı arasındaki tiyol-en reaksiyonu yoluyla BTC olarak adlandırılan yeni bir tür hızlandırıcı ile modifiye edilmiş antioksidan sentezlemişlerdir. Daha sonra BTC'nin stiren-butadien kauçuğun (SBR) vulkanizasyonu ve antioksidasyonu üzerindeki etkileri deneysel ve hesaplamalı yöntemlerle kapsamlı bir şekilde incelemişlerdir. BTC'nin sadece MC'nin SBR kompozitinin vulkanizasyonu üzerindeki olumsuz etkisini azaltmakla kalmayıp aynı zamanda vulkanizasyon reaksiyonunu da hızlandırdığı keşfetmişlerdir. Ayrıca BTC'deki aromatik amino ve tiyoeter grupları, SBR kompozitlerinin termo-oksidatif yaşlanma direncinin artırılmasında önemli bir rol

oynamıştır. Ayrıca bu yeni tür antioksidan ile SBR kauçuğu için yüksek vulkanizasyon verimliliği, olağanüstü mekanik özellikler ve iyi termo-oksidatif stabilizasyon gibi olumlu çıktılar elde etmişlerdir.

Olejnik ve Ark. (2019)'da yaptıkları çalışmada [85] 6PPD ve polimerize TMQ antioksidanları kullanılarak hazırlanan ve bakır (II) oksit (CuO) ile çapraz bağlanmış kloropren kauçuğu (CR) ve bütadien kauçuğu (BR) içeren karışımların termal bozunmasını (MBI) yüksek sıcaklık altında, Fourier Dönüşümü Kızılötesi spektroskopisi (FTIR) spektroskopisi ve renk ölçümü kullanılarak araştırmışlardır. Ayrıca yaşlanmanın mekanik özelliklerde (çekme mukavemeti, kopma uzaması, sertlik, yırtılma direnci gibi) neden olduğu değişiklikler de çalışma kapsamında araştırılmıştır. Sonuçlar, 6PPD ve MBI'nın, CR/BR/CuO vulkanizatlarının yüksek sıcaklıklarda bozulmaya karşı TMQ'ya göre daha iyi koruma sağladığını göstermektedir. Termo-oksidatif yaşlanmanın bir sonucu olarak, kızılötesi spektrumda, karbonil gruplarının gerilme titreşimine atfedilen pik gözlemlenmiştir. 6PPD ve TMQ antioksidanlarının termo-oksidatif yaşlanmaya karşı koruma farklılıklarının bu iki antioksidanın yapısal farklılıklarından ve dolayısıyla koruma mekanizmalarındaki farklılıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Abdelwahab ve Arkadaşlarının 2010'da yaptığı çalışma kapsamında [86] kimyasal oksidasyonla sentezlenen polifuran (PF) ve politiyofen (PT) karışımları mekanik karıştırma yöntemi ile hazırlanmıştır. Hazırlanan polimerler ve bunların karışımları, viskometrik polidispersite, FT-IR spektroskopisi, termal gravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile karakterize edilmiştir. PF, PT ve PF/PT karışımları Stiren-Bütadien Kauçuk (SBR) karışımlarına dahil edilmiştir ve reometrik özellikler, salınlı bir disk reometresi kullanılarak belirlenmiştir. SBR vulkanizatlarının fizikomekanik özellikleri, hızlandırılmış termo-oksidatif yaşlanmaya maruz kalmadan önce ve sonra ayrı ayrı ölçülmüştür. Termo-oksidatif yaşlandırma hava sirkülasyonlu fırında 90°C'de ve farklı yaşlanma sürelerinde yaşlandırılmıştır. Sonuçlar, hazırlanan polimerlerin ve bunların farklı phr oranları ile hazırlanan karışımlarının, endüstride kullanılan bir antioksidan olan p-maleil fenilen amid polimeri ve polimerize 2,2,4-Trimetil-1,2-Dihidrokinolin (TDQ) ile karşılaştırıldığında kullanılan antioksidanların SBR vulkanizatlarının özellikle 1,5 phr kullanıldıklarında mekanik özellikleri için etkili antioksidanlar olduğunu ortaya çıkarmıştır.

Basfar ve Ark. (2022) [87] yaptıkları çalışmada radyasyonla vulkanize edilmiş SBR ve NR'nin mekanik özelliklerinin koajan konsantrasyonuna ve radyasyon dozuna bağımlılığı araştırmışlardır ve çalışmalarında termal yaşlanmanın farklı kauçuk formülasyonlarının mekanik özellikleri üzerindeki etkisi tartışılmıştır. Bu bağlamda numuneler, hava sirkülasyonlu ısıtma fırını kullanılarak 70°C sıcaklıkta farklı sürelerde termal yaşlandırmaya tabii tutulmuştur ve ISO 188-1982 (E)'ye uygun olarak çekme testleri gerçekleştirilip ısı yaşlandırma öncesi ve sonrası çekme özellikleri ölçülmüştür. Mevcut sonuçlar, 45 phr HAF-karbon siyahı, 1.5 phr koaktif SR-633, 1 phr IPPD ve TMQ, 5 phr EPDM içeren ve 150 kGy'ye ışınlanmış radyasyonla kürlenmiş SBR formülasyonlarının üstün mekanik özelliklere sahip olduğunu ve kimyasal olarak vulkanize edilmiş bileşiklerle karşılaştırıldığında termal kararlılığın kükürt ile vulkanize edilmiş bileşiklerle karşılaştırıldığında üstün olduğunu bulmuşlardır.

Aurelia ve Ark. (2001) çalışmalarında [88], bir ana antioksidan (IPPD) ve bir ikincil antioksidan içeren çiftler tarafından korunan dien elastomerlerde (doğal ve bütadien kauçuklar) termo-oksidatif yaşlanma etkilerini karşılaştırmışlardır. Bu bağlamda hazırlanan örnekleri etüv ortamında 90-130 C'de ısıtılmış ve IR spektrumunda 1720 cm⁻¹'de C=O gruplarının gelişimi ölçülmüştür. Daha sonra örnekler ozon kabiniinde önce termo-oksidatif bozunmaya maruz bırakılmış ve su ekstraksiyonu yapılmıştır. Aynı elastomerlerin vulkanizatları üzerinde ana gerilme özelliklerindeki değişimler tespit edilmiştir. Çalışma sonucunda disülfür köprüsüne sahip yaşlanma önleyicilerin, işleme ve kürlenme sırasında elastomer zincirine aşılabilmediğini ve bunun klasik antidegradantlardan daha üstün bir koruma düzeyine yol açtığını ortaya çıkarılmıştır. Bu durumun elastomerlerin depolama süresinde bir iyileşme sağladığı da tespit edilmiştir.

Poliepiklorohidrin polimerlerinin yaşlanması konusunda yapılan çalışmaların sayısı oldukça sınırlıdır. Bu çalışmalara örnek olarak, He ve Ark. (2023) yaptıkları çalışma örnek verilebilir. Çalışmada, havacılıkta kullanılan No.15 hidrolik yağ direncine sahip kauçuk malzemeler hazırlamak amacıyla, peroksit kullanılarak vulkanize edilmiş farklı oranlardaki ECO/NBR karışımlarının yağ direnci, düşük sıcaklık, fiziksel, mekanik, sıcak hava yaşlanması ve ozon yaşlanması özellikleri üzerindeki etkilerini çoklu yaklaşım teknikleri kullanılarak araştırılmış ve karışım oranının belirtilen özelliklere etkisi aydınlatılmaya çalışılmıştır. Test sonuçları ECO'nun çift bağ yapısından kaynaklı olarak peroksit ile vulkanize edilebilir olduğunu göstermiştir. NBR kauçukları tek başına kullanıldığında No.15 yağları tarafından bozunmaya uğrarken karışımda kullanılan ECO

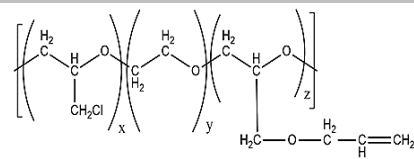
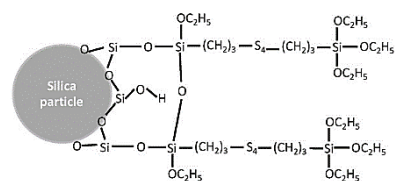
içeriği arttıkça yağ ve ozon direncinin iyileştiği görülmüştür. Çalışmanın özellikle havacılık contaları alanında NBR/ECO karışımlarının uygulama alanının genişlemesine referans sağlayacağı düşünülmektedir [92].

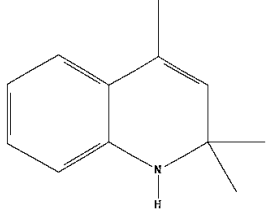
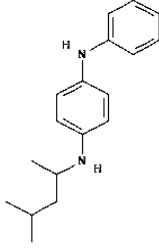
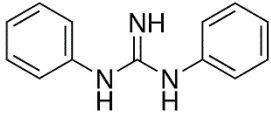
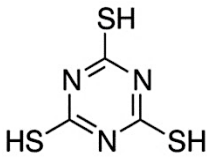
3. DENEYSEL TEKNİKLER

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Poli(epiklorohidrin-*ko*-etilen oksit-*ko*-allil glisidil eter) P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) ter polimeri Zeon Chemicals (USA) firmasından temin edilmiştir. Polimerin ticari kodu T3108'dir. Ayrıca, 2,2,4-Trimetil-1,2-Dihidrokinolin (TDQ), N-(1,3-Dimetilbütül)-N'fenil-P-Fenilendiamin 6PPD, stearik asit ve magnezyum oksit Rubberchem (Türkiye) firmasından, Coupsil 6109 Evonik firmasından ve Octopus N418 Petroyağ firmasından tedarik edilmiştir. Elastomerlerin hazırlanmasında kullanılan tüm kimyasalların adı, molekül yapısı, ticari adı ve kullanım amacı Tablo 3.1. 'de verilmiştir.

Tablo 3. 1. Kullanılan kimyasalların molekül yapıları, kullanım amaçları kimyasal ve ticari isimleri.

Kimyasal Adı	Ticari Adı	Kullanım Amacı	Moleküler Yapısı
Poli (epiklorohidrin- <i>ko</i> -etilen oksit- <i>ko</i> -allil glisidil eter)	T3108	Elastomer	 <p>x:52,8%, y:40,2%, z:7,0%</p>
Bis-3- trietoksisilil propil tetrasülfür silan ile modifiye edilmiş silika (TESPT-SİLİKA)	Coupsil 6109	Güçlendirici Dolgu Malzemesi	
Naftanik Yağ	Octopus N418	Plastikleştirici	-

2,2,4 – Trimetil – 1,2 – dihidrokinolin	TDQ	Yaşlanma Önleyici	
N-(1,3-dimetilbütül)-N'fenil-P-fenilendiamin	6PPD	Yaşlanma Önleyici	
Magnezyum oksit	MgO	Aktivatör	Mg=O
Stearik asit	Stearik Asit	Aktivatör	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$
N, N' – Difenil guanidin	DPG	Piştirici Kimyasal	
2,4,6-Trimerkapto-S-triazin (Tritiyosiyanyürik asit) (TMT)	Zisnet F-ET	Piştirici Kimyasal	

3.2. Kauçuk Hamurlarının Hazırlanması

Tüm kauçuk hamurları Tablo 3.2.' de verilen phr oranlarında (per hundred rubber) Şekil 3.1.'de gösterilen ELKİM marka açık mil sistemi kullanılarak 25°C'de 50 rpm hızda 30 dakika boyunca karıştırılarak hazırlanmıştır.

Tablo 3. 2. Tez çalışmasında kullanılan hamurların reçeteleri.

Bileşen	Karışım kodu ve oranı (phr)						
	REF	TDQ1	TDQ2	TDQ3	6PPD1	6PPD2	6PPD3
P(ECH-ko-EO-ko-AGE)	100	100	100	100	100	100	100
Coupsil 6109	20	20	20	20	20	20	20
Naftanik yağ	3	3	3	3	3	3	3
TDQ	0	1	2	3	0	0	0
6PPD	0	0	0	0	1	2	3
MgO	3	3	3	3	3	3	3
Stearik asit	1	1	1	1	1	1	1
DPG	0,5	0,50	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
TMT	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Toplam	128,3	129,3	130,3	131,3	129,3	130,3	131,3



Şekil 3. 1. P(ECH-ko-EO-ko-AGE) hamurlarının hazırlanmasında kullanılan açık mil sistemi.

3.3. P(ECH-ko-EO-ko-AGE) Elastomerlerinin Pişme Özelliklerinin İncelenmesi

Hazırlanan karışımların reolojik özellikleri ASTM D5289 [54] standardına uygun olarak Alpha Technologies MDR 2000-B Hareketli Kalıp Reometresi (Şekil 3.2.) kullanılarak incelenmiştir. Karışımlar 190°C’de 20 dakika boyunca pişme özellikleri incelenmiştir.



Şekil 3. 2. MDR 2000-B Hareketli Kalıp Reometresi.

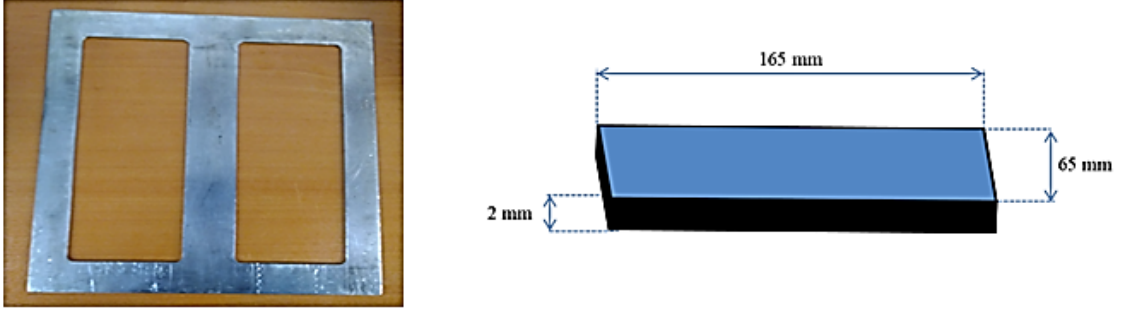
3.4. Test Plakalarının Hazırlanması

Her bir karışımın pişme özellikleri belirlendikten sonra, hamurlar Şekil 3.3’te gösterilen Brabender Polystat200T hidrolik pres kullanılarak 200 bar basınç altında 190°C’de MDR eğrilerinde elde edilen optimum kür süresine (t_{90}) göre vulkanizasyon gerçekleştirilmiştir. Test plakaları için t_{90} süreleri, disk örnekler için ise t_{90} süresinin %25 fazlası hesaplanarak örnekler kürleştirilmiştir.

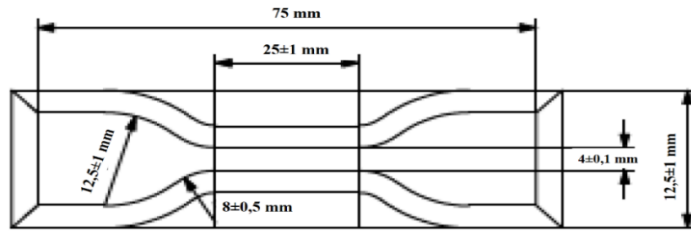


Şekil 3. 3. Laboratuvar tipi hidrolik sıcak pres.

Brabender Polystat200T hidrolik pres ile çekme testinde kullanılmak üzere Şekil 3.4.'te gösterilen boyutlarda test plakaları hazırlanmıştır. Hazırlanan plakalardan papyon örnekler için Zwick ZC020 kesme presini kullanılmıştır (Şekil 3.6) ve papyon örneklerin boyutları Şekil 3.5'te verilmiştir. Örnekler, ISO37 standardı Tip 2'ye uygun olarak hazırlanmıştır.



Şekil 3. 4. Gerilim-gerinim deneyleri için örnek hazırlanmasında kullanılan kalıp ve boyutları.

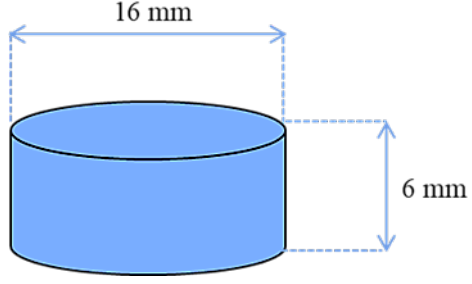
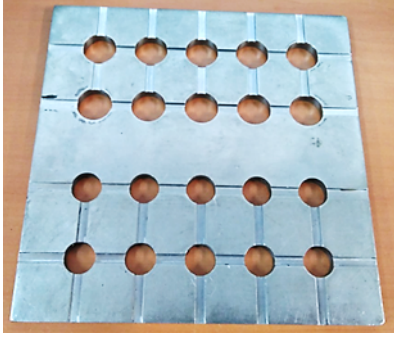


Şekil 3. 5. ISO 37 Tip 2 standardına göre hazırlanan papyon ölçüleri.



Şekil 3. 6. Zwick ZC020 kesme presini.

Sıkıştırma deneyinde kullanılan silindirik örnekler Şekil 3.7.'de verilen kalıp kullanılarak ilgili boyutlara uygun olarak hazırlanmıştır. Örnekler, 190°C'de 200 bar basınç altında t_{90} süresi %25 fazlası hesaplanarak kürleştirilmiştir.



Şekil 3. 7. Disk örneklerin hazırlanmasında kullanılan kalıp ve örnek boyutları.

3.5. Elastomerlerin Yaşlandırılması

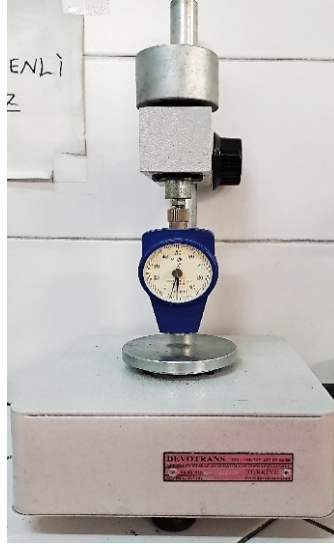
2 mm kalınlığında hazırlanan P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) elastomerlerinin yaşlandırma çalışmaları Şekil 3.8.'deki Nüve FN400 Kuru Hava Sterilizatörü ile gerçekleştirildi. Yaşlandırma çalışmaları 1, 2, 4, 7, 11, 16, 21, 28 gün boyunca 100 °C,110 °C,120 °C ve 130 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3. 8. Nüve FN400 Kuru Hava Sterilizatörü.

3.5. Sertlik Ölçümleri

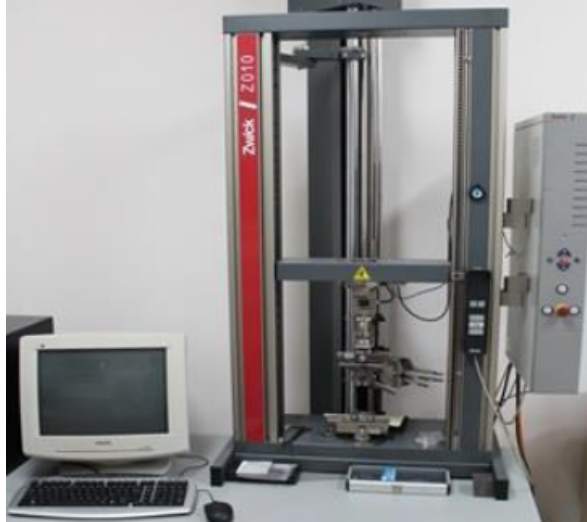
Hazırlanan elastomer örneklerinin Shore A sertlik ölçümleri ASTM D 2240 [55] standardına uygun olarak Devotrans marka bir sertlik ölçer kullanılarak yapılmıştır (Şekil 3.9). Elastomer örnekleri, test tablasına yerleştirilerek sertlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3. 9. Devotrans marka Shore A sertlik ölçüm cihazı.

3.6. Gerilim Gerinim Deneyleri

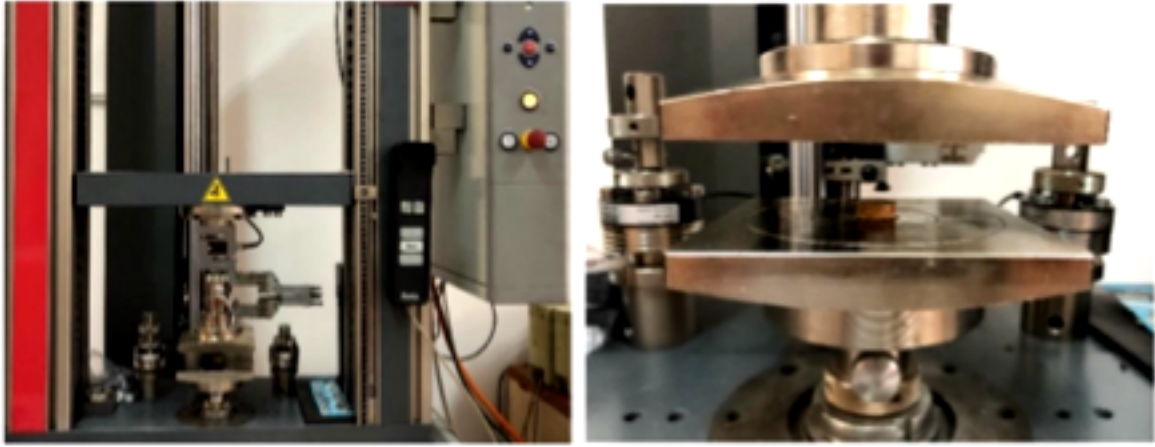
Her bir karışım için 2 mm kalınlığındaki plakalardan hazırlanan papyon örnekleri kullanılarak ısıl yaşlanma öncesi ve sonrası gerilim-gerinim deneyleri yapılmıştır. Bu testler, Zwick Z010 Evrensel Test Cihazı (Şekil 3.10.) kullanılarak elastik modül değeri için 0,5-2,5% uzama ve 100 mm/dk çekme hızıyla testin geri kalanı 500 mm/dk hızıyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3. 10. Zwick Z010 Evrensel Test Cihazı.

3.7. Sıkıştırma Deneyleri

Hazırlanan elastomer örneklerinin enerji sönümlenme kapasitesi testleri Şekil 3.11.'de gösterilen Zwick Z010 Evrensel Test Cihazı ve aparatları kullanılarak gerçekleştirildi. Testler, Örnekler %50 oranında sıkıştırma ve 100 mm/dk hızda 10 tekrarlar gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3. 11. Zwick Z010 Evrensel Test Cihazı basma aparatı.

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Çalışmanın ilk aşamasında 2,2,4-trimetil-1,2-dihidrokinolin (TDQ) ve N-(1,3 Dimetilbütil) N'fenil-p-fenilendiamin (6PPD) antioksidanları 1, 2, 3 phr oranlarında kullanılarak Poli(epiklorohidrin-ko-etilen oksit-ko-allil glisidil eter) P(ECH-ko-EO-ko-AGE) esaslı elastomerler hazırlanmış ve bu antioksidanları içermeyen referans elastomerle (REF) birlikte ısıl yaşlanma öncesi mekanik özellikler incelenmiştir.

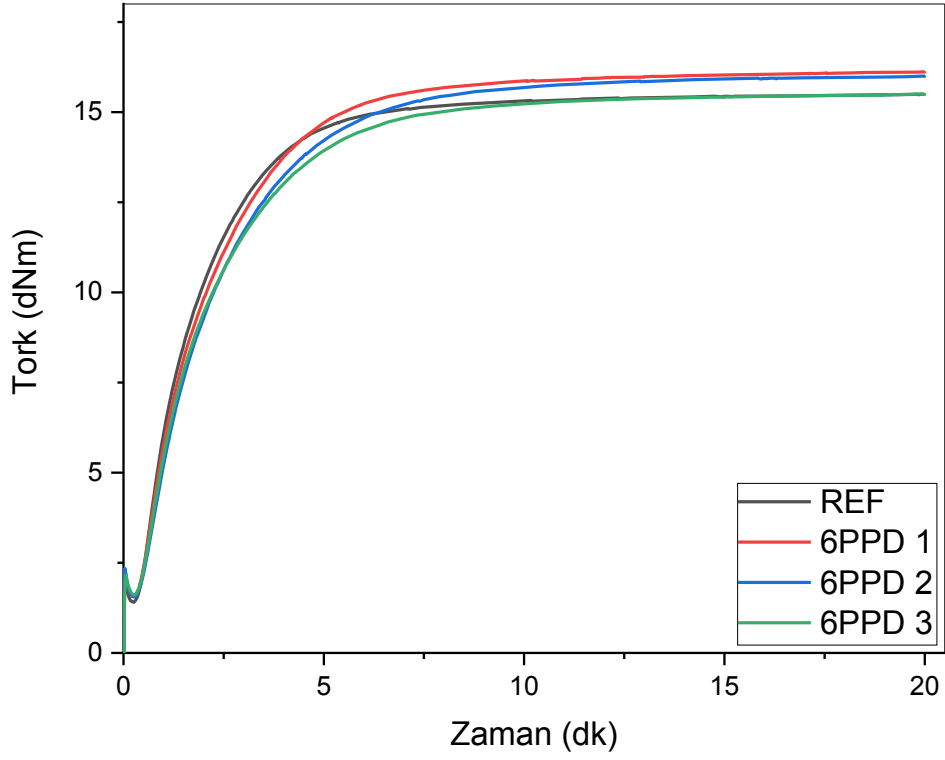
Çalışmanın ikinci aşamasında ise, 1, 2, 3 phr TDQ ve 6PPD ile altı farklı reçete şeklinde hazırlanmış P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerleri, 100-130°C sıcaklıklarda 1-28 gün boyunca ısıl yaşlandırmaya tabii tutulmuştur. Yaşlandırma çalışmaları tamamlandıktan sonra antioksidan katkılı elastomerlerin mekanik özellikleri incelenmiş ve antioksidan katılmamış referans örneklerin yaşlandırma sonrası özellikleri ile karşılaştırılmıştır. Karşılaştırmalar sonucunda elastomerlerin hazırlanmasında kullanılan antioksidanların P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin yaşlanma davranışına etkisi aydınlatılmıştır.

4.1. 6PPD ve TDQ Antioksidanları Kullanılarak Hazırlanan P(ECH-ko-EO-ko-AGE) Elastomerlerinin Pişme Özelliklerinin İncelenmesi

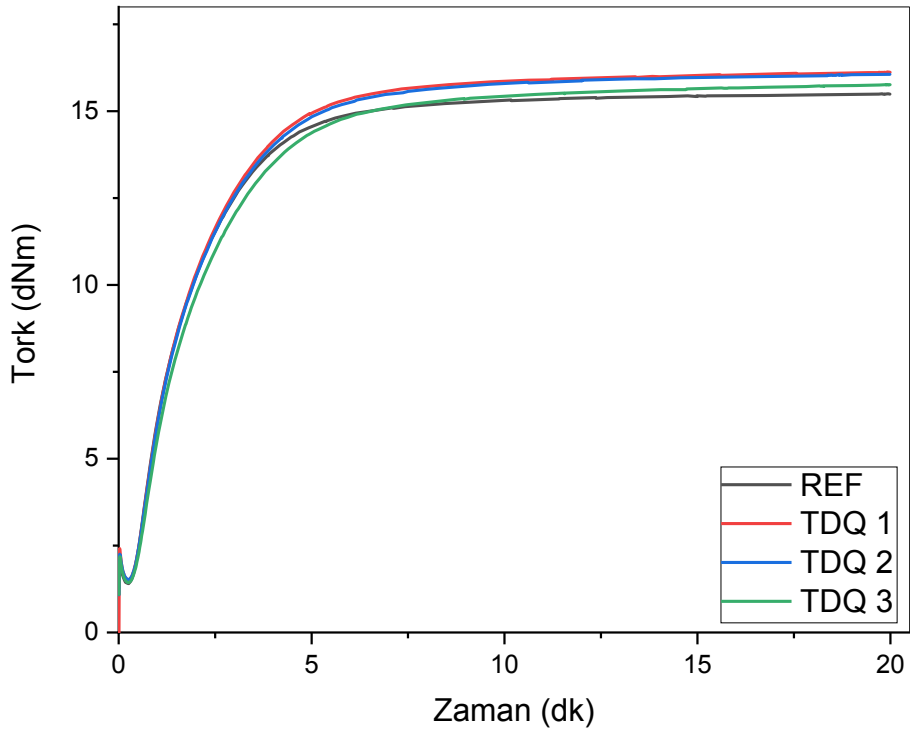
P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerinin pişme davranışı ve reolojik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla, TDQ ve 6PPD ile farklı oranlarda karışımlar hazırlanarak 190°C ve 200°C sıcaklıklarda MDR yöntemiyle kür eğrileri elde edilmiştir. Reometre çalışmaları sonucunda, 200°C'de pişme işleminin çok hızlı gerçekleştiği tespit edilmiş ve daha kontrollü bir pişme için 190°C'nin daha uygun olduğu öngörülmüştür. Pişme işleminin sonucunda reversiyonun olmadığı kür eğrilerinin elde edilmesi göz önünde bulundurularak, 190°C pişirme sıcaklığı olarak belirlenmiştir. TDQ ve 6PPD içermeyen P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomeri (REF), referans karışım olarak kullanılmıştır. TDQ 1, TDQ 2, TDQ 3, P(ECH-ko-EO-ko-AGE) kauçuğu ile TDQ adlı antioksidanın 1, 2 ve 3 phr oranlarında kullanılarak hazırlanan karışımıdır. 6PPD 1, 6PPD 2 ve 6PPD 3 ise P(ECH-ko-EO-ko-AGE) kauçuğu ile 6PPD antioksidanının yine 1, 2 ve 3 phr oranlarında kullanılması sonucunda hazırlanan karışımlardır.

4.1.1. 6PPD ve TDQ Antioksidanları İçeren Hamurların Pişme Davranışı ve Reolojik Özellikleri

Tez çalışmalarında önce antioksidan tipinin ve miktarının elastomerin pişme davranışı ve reolojik özelliklerine olan etkisi incelenmiştir. Bu amaçla önce 1, 2 ve 3 phr oranlarında 6PPD ve TDQ antioksidanı kullanılarak hazırlanan P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerinin pişme davranışları incelenmiştir. 6PPD antioksidanı, 1, 2, 3 phr oranlarında P(ECH-ko-EO-ko-AGE) kauçuğuna eklenmiş ve antioksidan miktarının elastomerin pişme davranışı ve reolojik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Kür eğrileri Şekil 4.1.'de verilmiştir. Tablo 3.2.'de verilmiş reçetelere göre hazırlanmış REF, TDQ1, TDQ2, TDQ3 elastomer hamurlarının MDR cihazı ile pişme prosesinde tork değerlerinin zamana bağlı değişimi incelenmiştir. Kür eğrileri Şekil 4.2.'de verilmiştir.



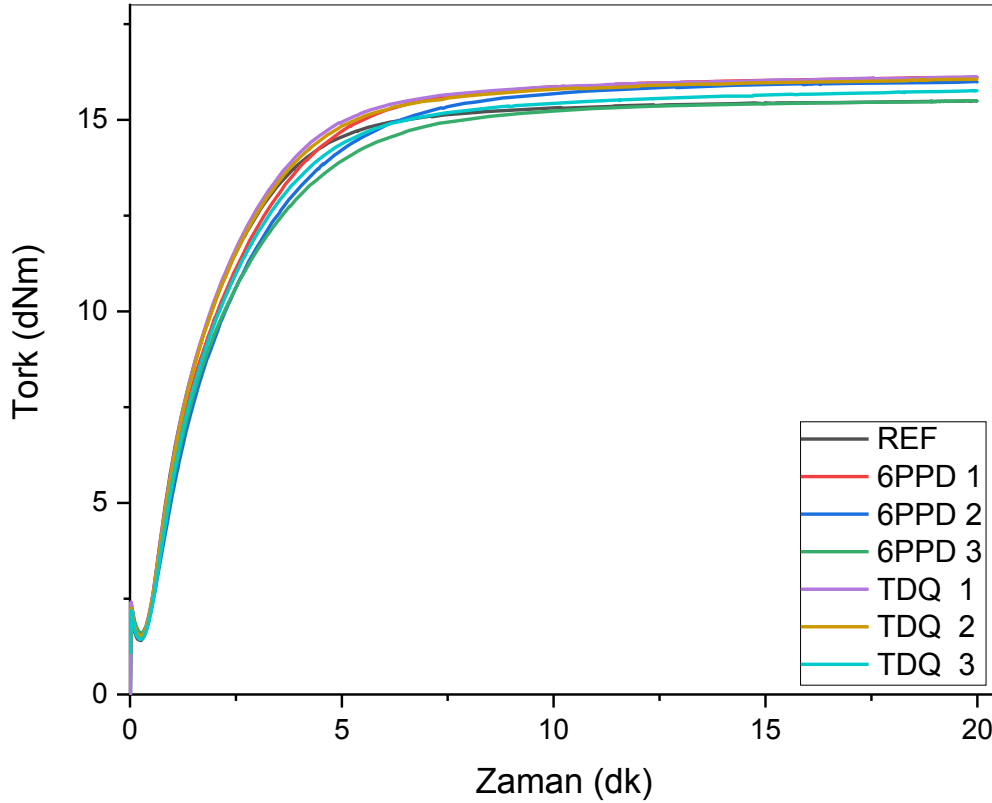
Şekil 4. 1. REF, 6PPD 1, 6PPD 2, 6PPD 3 elastomerler hamurlarının tork-zaman eğrileri.



Şekil 4. 2. REF, TDQ 1, TDQ 2, TDQ 3 elastomerler hamurlarının tork-zaman eğrileri.

Pişme için yapılan reolojik çalışmalar sonucunda yukarıda verilen kür eğrileri değerlendirilerek Tablo 4.1’de verilen reolojik parametreler elde edilmiştir.

P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerine farklı oranlarda eklenen iki farklı tip antioksidan 6PPD ve TDQ’nun P(ECH-ko-EO-ko-AGE) referans örneği ile (REF) karşılaştırmalı reometre eğrileri toplu halde Şekil 4.3.’te gösterilmiştir. Hazırlanan tüm örneklerin MDR testleri üç tekrarlı olarak yapılmış ve Tablo 4.1. ‘de belirtilen sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 4. 3. REF, 6PPD 1, 6PPD 2, 6PPD 3, TDQ 1, TDQ 2, TDQ 3 elastomer hamurlarının tork-zaman eğrileri

Tablo 4.1’de farklı bileşimlerde hazırlanan P(ECH-ko-EO-ko-AGE) esaslı hamurlar için belirlenen reolojik özellikler yer almaktadır. Tabloda her örnek için reometre eğrilerinden elde edilen M_L , M_H , ts_2 (s), t_{90} (s), t_{95} (s) değerleri ve bu değerlerin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen $\Delta Tork$ (dNm) ve Kür Hızı İndeksi CRI (s^{-1}) değerleri verilmiştir.

Kauçuğun vulkanizasyon süreci, alışma, pişme ve pişme sonrası evrelerini içermektedir. Bu evreler sırasında standart bir pişme eğrisinden elde edilen önemli parametreler; M_H (Maksimum tork), M_L (minimum tork), ts_2 (ön pişme (scorch) süresi: minimum tork değerinden iki Mooney birimi daha yüksek tork değerine ulaşmak için gereken süredir),

t_{90} (optimum vulkanizasyon süresi, minimum ve maksimum tork arasındaki farkın (Δ Tork) %90'a ulaşması için geçen süredir), t_{95} (minimum ve maksimum tork arasındaki farkın (Δ Tork) %95'a ulaşması için geçen süre), CRI (pişme hız endeksi) değerleridir.

Tablo 4. 1. Farklı oranlarda TDQ ve 6PPD içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) karışımlarının 190 °C' deki kür eğrilerinden elde edilen reolojik parametreler.

*Pişme Sıcaklığı (190 °C)							
Karışım kodu	M_H (dNm)	M_L (dNm)	t_{s2} (s)	t₉₀ (s)	t₉₅ (s)	ΔTork (dNm)	CRI (s⁻¹)
REF	1,41±0,01	15,54±0,06	0,64±0,01	4,29±0,02	5,66±0,07	14,14±0,05	27,41±0,2
TDQ 1	1,51±0,01	16,09±0,06	0,66±0,01	4,57±0,01	6,10±0,04	14,58±0,06	25,32±0,1
TDQ 2	1,51±0,02	16,00±0,08	0,67±0,00	4,69±0,02	6,32±0,08	14,50±0,06	24,91±0,3
TDQ 3	1,43±0,01	15,74±0,04	0,70±0,01	5,02±0,12	6,86±0,15	14,31±0,03	23,22±0,6
6PPD 1	1,55±0,02	16,1 ±0,05	0,68±0,01	4,88±0,10	6,41±0,15	14,61±0,07	23,81±0,6
6PPD 2	1,55±0,01	16,00±0,01	0,73±0,01	5,49±0,03	7,21±0,05	14,45±0,00	21,00±0,1
6PPD 3	1,55±0,07	15,40±0,14	0,72±0,01	5,29±0,01	6,94±0,03	13,85±0,07	21,91±0,1

Pişme sırasında tork değerinin zamana bağlı değişim eğrileri üzerinden de görüleceği üzere REF ile karşılaştırıldığında TDQ ve 6PPD antioksidanları ile hazırlanan örneklerin güvenli pişme (t_{s2}) (scorch time) ve %90 pişme süresinde (t_{90}) referans örneğe göre az da olsa bir artış tespit edilmiştir. 1 phr TDQ kullanımı ile t_{s2} değerinde %3,1'lik, t_{90} değerinde %6,5'lik ve Δ Tork değerinde %3,1'lik bir artış gözlenmiştir. 2 phr 6PPD kullanımı ile ise t_{s2} değerinde %14,1'lik, t_{90} değerinde %27,9'luk Δ Tork (M_H-M_L) değerinde %2,19'luk bir artış gözlenmiştir. Tork değerindeki bu artış elastomerin çapraz bağ yoğunluğundaki artışın bir sonucu olabilir. Ayrıca Tablo 4.1 incelendiğinde TDQ ve 6PPD kullanımı hamur karışımların pişme hız indeksinde düşüşe sebep olmuştur. Tabloda 1, 2, 3 phr ile hazırlanan karışımların pişme hızı indeksi (CRI(s⁻¹)) değerleri referans örnek ile kıyaslandığında 6PPD ve TDQ antioksidanlarının her ikisi içinde phr oranı arttıkça pişme hızı indeksinin aynı oranda düştüğü gözlenmiştir. Bu değer azalması kür reaksiyonlarının 6PPD ve TDQ varlığında daha hızlı gerçekleştiğinin bir göstergesidir.

Bu sonuçlar karışımda kullanılan antioksidanların P(ECH-ko-EO-ko-AGE) esaslı elastomerin güvenli pişme süresini bir miktar arttırdığını göstermiştir. Ayrıca antioksidanlar bir kürleştirici ajan olmamasına rağmen 1 phr oranında kullanıldığında çapraz bağlanmaları bir miktar arttırdığı görülmüştür, daha yüksek ΔT_{ork} değeri bunun en önemli göstergesidir. Ancak antioksidan oranının 2 ve 3 phr oranına çıkması durumunda ΔT_{ork} değeri giderek azalmıştır. Bu durum ya antioksidanın plastikleştirici gibi davranmasından ya da kürleşme derecesinin bir başka değişle çapraz bağ yoğunluğunun azalmasından kaynaklanabilir.

Bir kauçuğun vulkanizasyon özellikleri, bileşenlerin ve koşulların seçimine bağlı olarak değişebilir. Farklı bileşenlerin kullanılması, farklı kür koşullarının kauçuk karışımının çapraz bağlanma sürecine ve sonuçta mekanik özelliklerine etki gösterecektir.

Pişme hızı indeksi (CRI) (Eşitlik 4.1), bir elastomerin vulkanizasyon hızını ölçmek için kullanılan bir parametredir. Düşük CRI değerleri, elastomerin vulkanizasyon süresinin yavaşladığına işaret ederken, yüksek CRI değerleri ise daha hızlı bir vulkanizasyon sürecine işaret eder.

$$\text{CRI} = 100 / (t_{90} - t_{s2}) \dots\dots\dots (\text{Eşitlik 4.1})$$

Bu sonuçlara göre, REF elastomeri en düşük CRI değerine sahiptir ($27,44 \text{ s}^{-1}$), bu da daha yavaş bir vulkanizasyon sürecine işaret eder. TDQ ve 6PPD kullanılmış elastomerlerin CRI değerleri REF elastomerine göre daha yüksektir, bu durum hızlı bir vulkanizasyon süreci olduğunu gösterir. Elde edilen CRI değerleri kullanılan antioksidanın cinsine bağlı olarak da kür hızının değiştiğini göstermiştir. 6PPD kullanılmış örneklerin kür hızı TDQ kullanılmış örneklerden daha fazladır ve genel olarak pişirici oranı arttıkça kür hızı artmıştır.

Bu sonuçlar, elastomerlerde antioksidan olarak kullanılan TDQ ve 6PPD'nin elastomerin sadece ısıl kararlılığını değiştirmediği aynı zamanda reolojik özellikleri ve çapraz bağ yoğunluğu üzerinde de bir miktar etkisinin olduğunu göstermiştir. Bu etkinin ne kadar olduğu ileride yapılacak olan mekanik ve diğer testler sonucunda tam olarak aydınlatılacaktır.

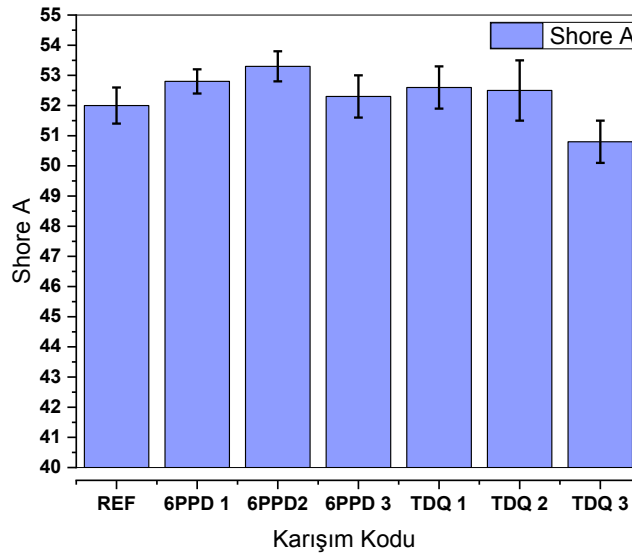
4.2. Antioksidan Tipinin ve Oranının P(ECH-ko-EO-ko-AGE) Elastomerinin Mekanik Özelliklerine Etkisi

P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerine 1, 2, 3 phr oranlarında eklenen 6PPD ve TDQ antioksidanlarının vulkanizasyon sonrasında elastomerin mekanik özellikleri üzerindeki potansiyel etkilerini incelemek amacı ile elastomerler çeşitli mekanik testlere tabii tutulmuştur. Araştırmanın temel hedefi, farklı tür ve oranlardaki antioksidanların elastomerin dayanıklılığı, elastikiyeti, kopma mukavemeti ve diğer mekanik özelliklerine olan etkilerini incelemektir. Bu bağlamda deneyler ısı yaşlanma öncesi ve ısı yaşlanma sonrası özelliklerin incelenmesi başlıklarında ayrı ayrı ele alınmıştır.

4.2.1. Antioksidan Tipinin ve Oranının P(ECH-ko-EO-ko-AGE) Elastomerlerinin Isıl Yaşlanma Öncesi Mekanik Özelliklerine Etkisi

4.2.1.1. Sertlik Değerleri Üzerine Etkisi

Antioksidan tipinin ve oranının P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerinin yaşlanma öncesi mekanik özelliklerine etkisini incelemek amacı ile 1, 2, 3 phr oranlarında TDQ ve 6PPD antioksidanları ile hazırlanan elastomer disk örnekleri (16 mm çapında ve 6 mm yüksekliğinde) 190°C’de küreleştirilerek hazırlanmıştır. Örneklerin Shore A sertlikleri Devotrans marka sertlik ölçüm cihazı kullanılarak ASTM D 2240 standardına göre ölçülmüştür. Shore A sertlik değerleri Şekil 4.4’te verilmiştir.



Şekil 4.4. Antioksidan tipi ve oranının P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin sertliğine etkisi.

Tablo 4. 2. Farklı oranlarda TDQ ve 6PPD içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin Shore A değerleri.

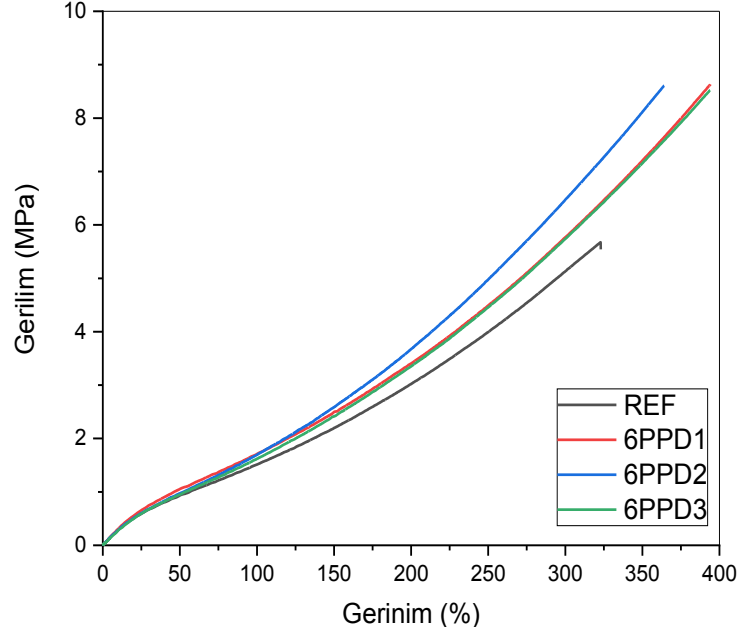
Elastomer	REF	6PPD1	6PPD2	6PPD3	TDQ1	TDQ2	TDQ3
Shore A	52±0,6	53±0,4	53±0,5	52±0,7	53±0,7	53±1,0	51±0,7

Tablo 4.2'deki Shore A değerleri incelendiğinde, antioksidan içermeyen REF elastomerinin sertlik değeri $52 \pm 0,8$ 'dir. 1, 2, 3 phr 6PPD antioksidanı ile hazırlanan elastomerin sertlik değerleri sırasıyla $53 \pm 0,4$, $53 \pm 0,5$, $52 \pm 0,8$ olarak bulunmuştur.

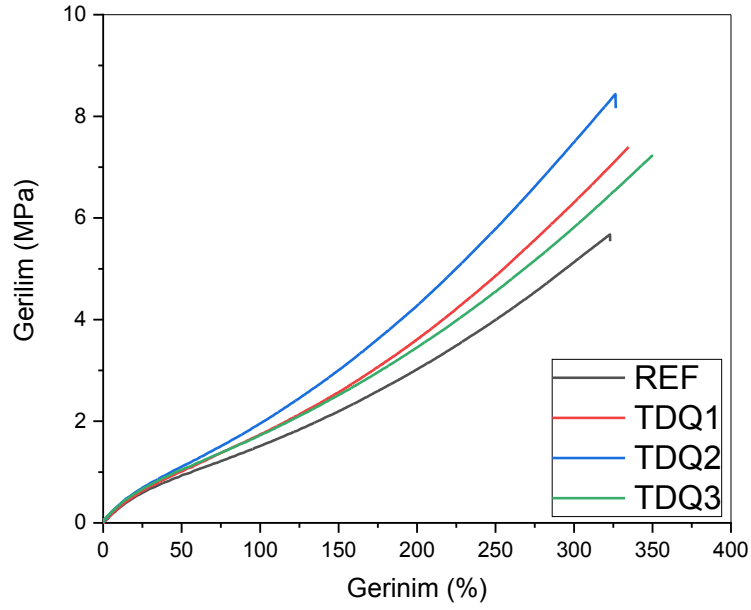
Bu değerlere göre, antioksidan katkısı ile sertlik değerlerinde çok az da olsa bir artış gözlenmiştir. Benzer şekilde, TDQ antioksidanı ile hazırlanan elastomerin sertlik değerleri $53 \pm 0,7$ (1 phr), 53 ± 1 (2 phr) ve $51 \pm 0,7$ (3 phr) olarak ölçülmüştür. Bu durumda da antioksidan oranının değişmesinin sertlik üzerinde 3 phr kullanımına kadar çok az bir artış sağladığı görülürken, 3 phr TDQ kullanımında sertlik değeri düşüş göstermiştir. 6PPD antioksidanı ile REF örneğinin sertlik değerleri kıyaslandığında 6PPD kullanımı referans örneğinin sertliğinde maksimum %2,1, TDQ kullanımı ise maksimum %2,6 oranında bir artışa sebep olmuştur. Ancak kullanılan antioksidan miktarı 1 phr'dan 2 phr'a arttırıldığında sertlik değeri çok az miktarda değişim göstermiştir. 3 phr oranına çıkıldığında ise hem TDQ hem de 6PPD için bir miktar azalma görülmektedir.

4.2.1.2. Antioksidan Tipinin ve Oranının P(ECH-ko-EO-ko-AGE) Elastomerlerinin Mekanik Özelliklerine Etkisi

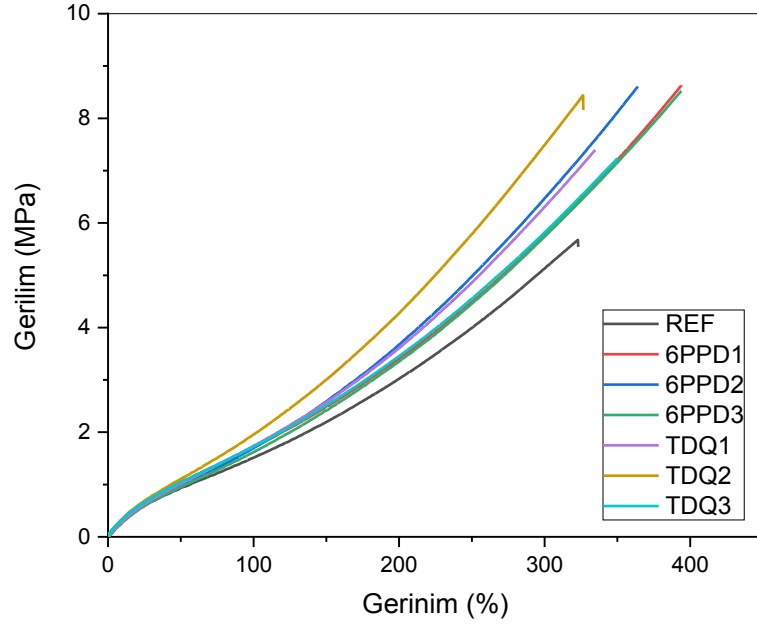
P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerine farklı oranlarda 6PPD ve TDQ antioksidanları eklenerek hazırlanan karışımlar t_{90} süresinde, 2 mm kalınlıkta, hidrolik sıcak preste pişirilmiş, hazırlanan test plakalarından ISO 37 tip 2'ye göre çıkartılan papyonlar kullanılarak gerilim-gerinim testleri ile mekanik özellikler incelenmiştir. Gerilim-gerinim değerlerinin elde edilmesinde evrensel test cihazı kullanılmıştır. 6PPD antioksidanı kullanılarak hazırlanan elastomerlerin ısıl yaşlanma öncesi mekanik test gerilim-gerinim eğrileri Şekil 4.5'te TDQ antioksidanı kullanılarak hazırlanan elastomerlerin ısıl yaşlanma öncesi mekanik test gerilim-gerinim eğrileri ise Şekil 4.6' da verilmiştir. Her iki antioksidanın gerilim-gerinim eğrileri karşılaştırma yapmak amacıyla Şekil 4.7'de birlikte verilmiştir.



Şekil 4. 5. 6PPD oranının (1, 2, 3 phr) P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerinin ısıtılma öncesi gerilim-gerinim değerleri üzerine etkisi.



Şekil 4. 6. TDQ oranının (1,2,3 phr) P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerinin ısıtılma öncesi gerilim-gerinim değerleri üzerine etkisi.



Şekil 4. 7. 6PPD ve TDQ oranının (1,2,3 phr) P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerinin ısıl yaşlanma öncesi gerilim-gerinim değerleri üzerine etkisi.

Tablo 4. 3. 6PPD Antioksidanı kullanılarak hazırlanan P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin mekanik özellikleri.

Test Sonuçları	REF	6PPD1	6PPD2	6PPD3
Kopma Dayanımı (MPa)	5,5 ± 1,1	8,6 ± 0,7	8,6 ± 0,5	7,8 ± 0,3
Kopmadaki Uzama (%)	323,0 ± 16,5	394,2 ± 26,8	364,1 ± 8,0	372,3 ± 26,2
Elastik Modül (MPa)	2,7 ± 0,4	2,7 ± 0,3	2,6 ± 0,2	2,9 ± 0,3
%50 Gerilmedeki Modül (MPa)	0,9 ± 0,0	1,1 ± 0,0	1,0 ± 0,0	1,0 ± 0,0
%100 Gerilmedeki Modül (MPa)	1,5 ± 0,0	1,7 ± 0,0	1,7 ± 0,0	1,7 ± 0,0
Geri Sekme (Fmax)	3,24 ± 0,13	3,5 ± 0,1	3,5 ± 0,1	3,4 ± 0,0
Sertlik (Shore A)	52 ± 0,3	53 ± 0,4	53 ± 0,5	52 ± 0,8

Tablo 4. 4. TDQ Antioksidanı kullanılarak hazırlanan P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin mekanik özellikleri.

Test Sonuçları	REF	TDQ1	TDQ2	TDQ3
Kopma Dayanımı (MPa)	5,5 ± 1,1	7,4 ± 0,2	8,2 ± 1,3	7,2 ± 0,2
Kopmadaki Uzama (%)	323,0 ± 16,5	334,8 ± 6,4	326,5 ± 28,7	349,8 ± 8,2
Elastik Modül (MPa)	2,7 ± 0,4	2,8 ± 0,1	3,5 ± 0,1	2,9 ± 0,1
%50 Gerilmedeki Modül (MPa)	0,9 ± 0,0	1,0 ± 0,0	1,0 ± 0,1	1,0 ± 0,0
%100 Gerilmedeki Modül (MPa)	1,5 ± 0,0	1,7 ± 0,0	2,0 ± 0,1	1,7 ± 0,0
Geri Sekme (Fmax)	3,24 ± 0,1	3,4 ± 0,0	3,4 ± 0,0	3,2 ± 0,0
Sertlik (Shore A)	52 ± 0,3	53 ± 0,7	53 ± 1	51 ± 0,7

Gerilim-gerinim eğrilerinin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen parametreler ve elastomerlerin geri sekme ve sertlik değerleri Tablo 4.3-4.4.'de verilmiştir. 1, 2 ve 3 phr oranlarında 6PPD kullanımı ile kopma dayanımında maksimum 1,5 katlık artış gözlenirken kopma uzamada %22 ve geri sekme değerlerinde %9,3 oranında bir artış gözlenmiştir. Buna karşılık elastik modül ve sertlik değerlerinde belirgin bir değişim görülmemiştir. TDQ antioksidanı ile hazırlanan elastomerin mekanik değerleri incelendiğinde yine kopma dayanımında bir artış görülmüştür. 2 phr TDQ kullanımı ile kopma dayanımında %10,8 ve elastik modül değerinde %25 oranında artış görülmüştür. 3 phr TDQ kullanımı ise kopmadaki uzama değerlerine %5 oranında katkı sağlamıştır. Tüm değerler ısıl yaşlanma sonrasında yapılacak mekanik testler ile tekrar değerlendirilecektir.

Mekanik özellikler, malzemenin dış kuvvetlerin etkisi altında şekil değiştirmesi ve gösterdiği davranışlara dayanır. Bu özellikler, temel olarak atomlar arasındaki bağ kuvvetlerinden kaynaklanır. Mekanik testler, genellikle statik ve dinamik yükler altında yapılan deneylerle gerçekleştirilir. Statik yükler altında yapılan deneyler arasında çekme, basma, eğme ve sürünme deneyleri bulunurken, dinamik yükler altında yapılan deneyler arasında ise yorulma ve çentik darbe deneyleri gibi örnekler verilebilir.

Çekme testi evrensel test cihazı kullanılarak yapılır. Zwick marka Z010 üniversal test cihazı ile ASTM D412 standardına göre, %0,5-2,5 uzama bölgesinde mekanik ekstansometre ile 100 mm/dk, testin geri kalanı ise çeneden çeneye 500mm/dk hızla 1 kN'luk yük hücresi kullanılarak ekstansiyometreli olarak gerçekleştirilmiştir.

Çekme testi ile elastomerlerin elde edilen gerilim-gerinim eğri verileri kullanılarak çapraz bağ yoğunluğu bazı yöntem veya yaklaşımlar ile bulunabilmektedir. Bunlardan biri, kauçuk elastisite teorisinden türetilen yarı ampirik bir eşitlik olan Mooney-Rivlin eşitliğidir [89,90,91]. Mooney-Rivlin eşitliği eşitlik 4.2'de aşağıda verilmiştir.

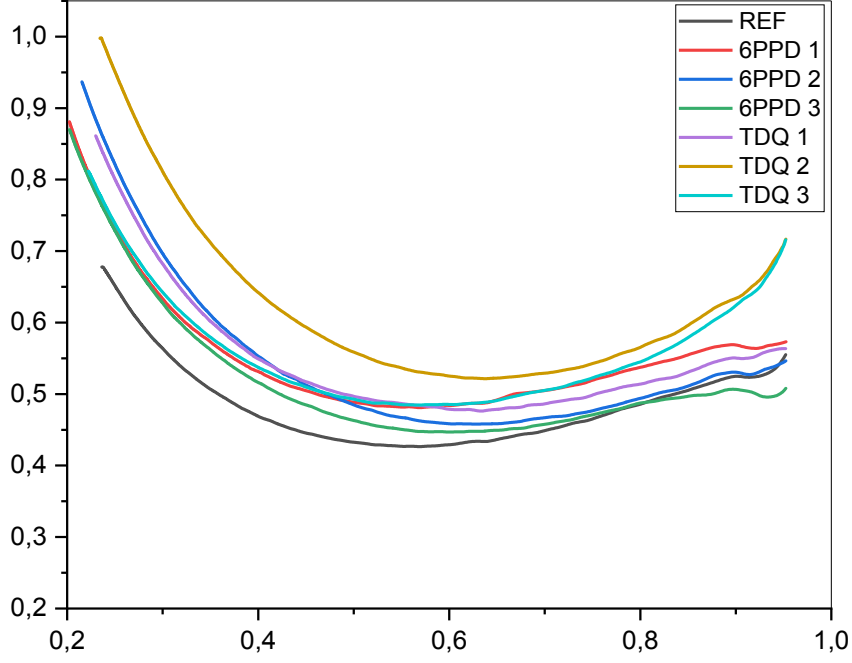
$$\frac{\sigma}{(\lambda - \lambda^{-2})} = C_1 + C_2 \lambda^{-1} \dots \dots \dots (\text{Eşitlik 4.2})$$

Burada σ örneğin deformasyon öncesindeki kesit alanı esas alınarak hesaplanan çekme gerilmesi, λ gerinim (Deformasyon miktarının başlangıç uzunluğuna oranı, L/L_0), C_1 ve C_2 Mooney-Rivlin katsayılarıdır. Gerinim-gerilim eğrisinin genellikle %5-%400 uzama bölgesine ait verileri için λ^{-1} değerlerine karşı çizilen $\sigma/(\lambda - \lambda^{-2})$ grafiğinin eğiminden bulunan C_2 katsayısı, polimer ağ yapısının moleküller arası kuvvetleri ile ilgilidir. C_1 katsayısı ise doğrudan çapraz bağ yoğunluğu (Ve) ile ilişkilidir. C_1 ve Ve arasında ilişki ise Eşitlik 4.3 'de verilmiştir.

$$Ve = C_1 / RT \dots \dots \dots (\text{Eşitlik 4.3})$$

Burada R evrensel gaz sabiti, T deneyin gerçekleştirildiği mutlak sıcaklıktır.

Isıl yaşlandırma öncesinde karışımların Mooney-Rivlin eğrileri ve çapraz bağ yoğunlukları Şekil 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4. 8. 6PPD ve TDQ içeren karışımların ısıl yaşlanma öncesindeki Mooney-Rivlin eğrileri

Isıl yaşlanma öncesinde, 6PPD ve TDQ içeren P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) elastomerlerinin çapraz bağ yoğunlukları Şekil 4.8'deki Mooney-Rivlin eğrileri kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler Tablo 4.5'te verilmiştir.

Tablo 4. 5. Isıl yaşlanma öncesi karışımların Mooney-Rivlin eğrilerinden elde edilen çapraz bağ yoğunlukları (ÇBY).

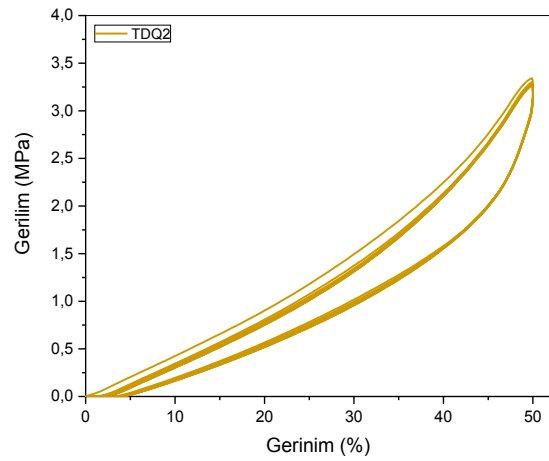
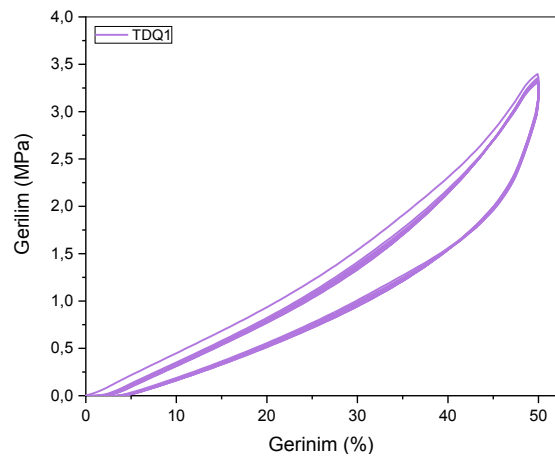
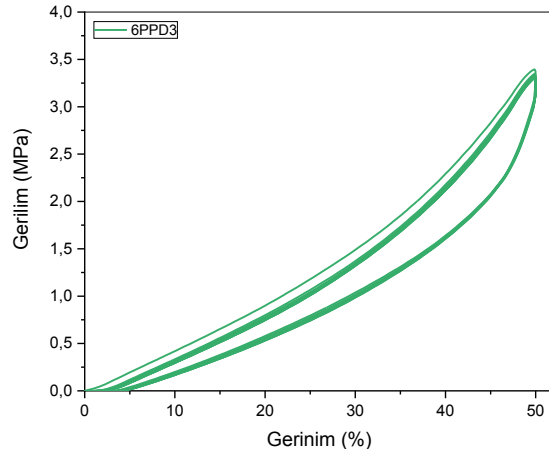
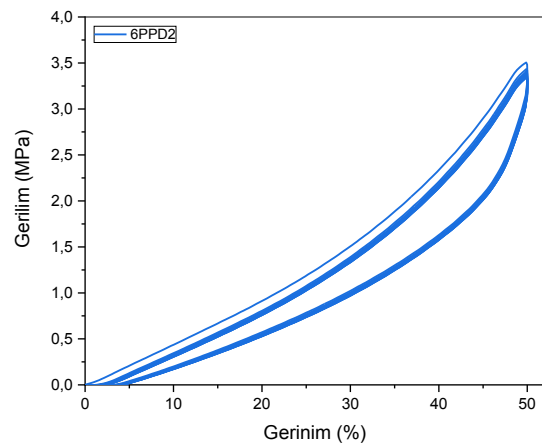
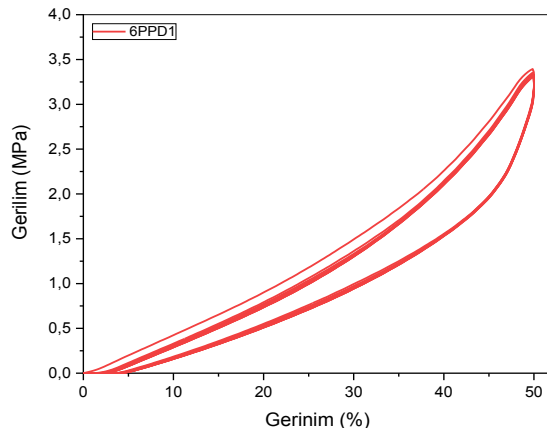
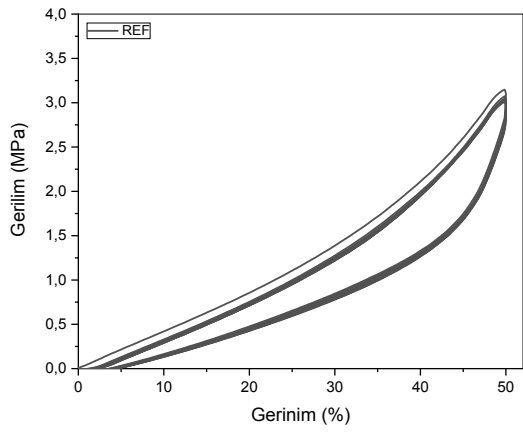
Karışım Kodu	REF	6PPD 1	6PPD 2	6PPD 3	TDQ 1	TDQ 2	TDQ 3
ÇBY (mol/cm ³)	224±12	242±13	237±10	220±11	232±11	240±13	236±13

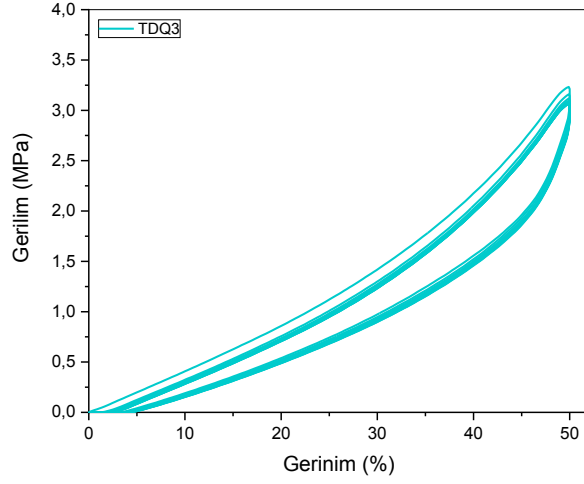
Tablodaki değerler incelendiğinde TDQ ve 6PPD antioksidanlarının kullanıldığı elastomer örneklerinin çapraz bağ yoğunluklarının referans örneğe göre bir miktar daha yüksek olduğu görülmektedir. Çapraz bağ yoğunluğunun değişimi Δ Tork değerinin değişimi ile orantılıdır. 1 ve 2 phr 6PPD içeren örneklerin çapraz bağ yoğunlukları birbirlerine yakinken, 3 phr 6PPD içeren örneğin çapraz bağ yoğunluğu daha düşüktür. Tablo 4.1'deki Δ Tork değerleri ile Tablo 4.5'te verilen çapraz bağ yoğunlukları birlikte incelendiğinde yine 3 phr içeren örneğin Δ Tork değerinin daha düşük olduğu görülmektedir. TDQ içeren örneklerde ise 1,2,3 phr oranı için hem çapraz bağ yoğunluğu

hem de Δ Tork değerleri birbirlerine oldukça yakındır. Sonuçlar değerlendirildiğinde reometre ve çapraz bağ yoğunluğundan elde edilen sonuçların birbirlerini desteklediği görülmektedir. Farklı antioksidan tipi ve oranın çapraz bağ yoğunluğu ve mekanik özellikler arasındaki ilişkiye etkisini incelemek adına Tablo 4.3 ve 4.4'teki mekanik zellikler Tablo 4.5'teki BY değerleri ile incelendiğinde, TDQ antioksidanı için direkt bir ilişkiye ulaşılırken 6PPD için net bir ilişkiye ulaşılamamaktadır. rnek vermek gerekirse, TDQ kullanılan örneklerde en yüksek çapraz bağ yoğunluğu 2 phr kullanımda elde edilmiştir. Elastomerlerde genel olarak çapraz bağ yoğunluğu arttıķa, kopma dayanımı artar, elastik modül artar ve kopma uzaması azalır. Bu durumun çapraz bağların elastomerde moleküllerinin hareketini kısıtlamasından ve dolayısıyla elastikiyetin azalmasından kaynaklanabileceği düşünülebilir. Tablo 4.4 incelendiğinde en yüksek kopma dayanımı, en düşük kopma uzaması ve en yüksek elastik modül değerleri, en yüksek çapraz bağ yoğunluğunun ölçüldüğü sistem olan 2 phr TDQ kullanılan örneklerde llmştir. Değerler bahsedilen yaklaşımı doğrulamaktadır. 6PPD kullanılan sistemlerde ise en yüksek çapraz bağ yoğunluğu 1 phr kullanılan örneklerde görülürken Tablo 4.3'teki değerler incelendiğinde kopma dayanımındaki en yüksek değer yine bu orandayken, aynı Şekilde kopma uzama değerlerinde de en yüksek değer 1 phr kullanılan örneklerde llmştir.

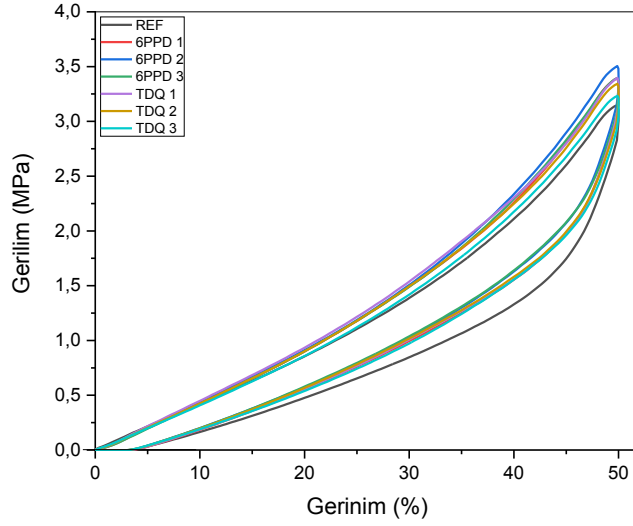
4.2.1.3. Antioksidan Tipinin ve Oranının P(ECH-ko-EO-ko-AGE) Elastomerinin Isıl Yaşlanma ncesi Enerji Sönümleme zelliklerine Etkisi

Antioksidan tipinin ve oranının P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerinin ısıl yaşlanma öncesindeki yaşlanma karakteristiğine olan etkisini incelemek amacıyla 1,2,3 phr oranlarında 6PPD ve TDQ ile hazırlanmış elastomerlere evrensel test cihazında döngülü sıkıştırma testi uygulanmıştır. 1, 2, 3 phr 6PPD ve TDQ antioksidan içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin ısıl yaşlanma öncesi 10 döngülü %50 sıkıştırma-kuvvet eğrileri Şekil 4.9'da ve 1. Döngü %50 sıkıştırma-kuvvet eğrileri ise Şekil 4.10'da verilmiştir. %50 sıkıştırma-kuvvet değerlerinden elde edilen veriler ile absorblanan enerji miktarları hesaplanmış ve absorblanan enerji miktarlarının döngü sayısına bağlı değişimleri Şekil 4.10'da verilmiştir. %50 sıkıştırma testleri sonucu elde edilmiş maksimum gerilim (Fmax) değerleri Tablo 4.6'da verilmiştir.





Şekil 4. 9. 1,2,3 phr 6PPD ve TDQ antioksidanı içeren P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) elastomerlerinin ısı yaşlanma öncesi 10 döngülü sıkışma-kuvvet eğrileri.



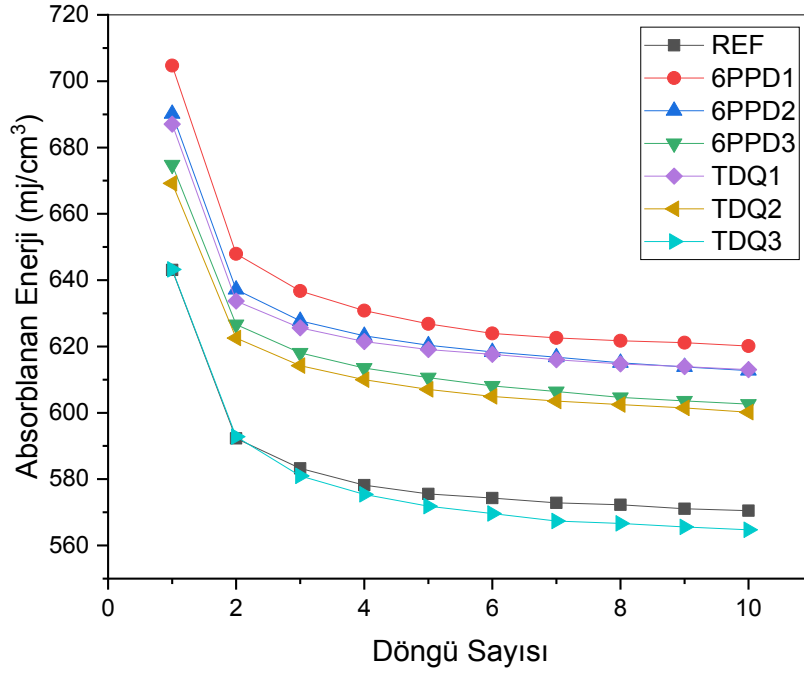
Şekil 4. 10. 6PPD ve TDQ antioksidan katkılı P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) elastomerlerinin ısı yaşlanma öncesi 1. döngü sıkışma-kuvvet eğrisi.

Tablo 4. 6. 6PPD ve TDQ antioksidan katkılı P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) elastomerlerinin ısıl yaşlanma öncesi F_{max} değerleri (MPa).

Karışım Kodu	F_{max} (MPa)
REF	3,24±0,13
6PPD1	3,45±0,06
6PPD2	3,46±0,01
6PPD3	3,39±0,01
TDQ1	3,39±0,01
TDQ2	3,35±0,01
TDQ3	3,22±0,02

Şekil 4.9’da verilen grafik ısıl yaşlanma öncesinde yapılan 10 döngülü sıkıştırma testleri sonucunda elde edilmiştir. Tablo 4.6’da verilen F_{max} değerleri grafik ile birlikte değerlendirildiğinde antioksidan kullanımının REF örneğine kıyasla %50 sıkıştırma gerilimlerini ve maksimum kuvvet değerlerini arttırdığı görülmüştür. Tablo 4.6’da verilen değerlere göre referans örneğe göre maksimum etki 2 phr 6PPD kullanımında gözlenmiş ve TDQ antioksidanı için kullanılan phr oranı arttıkça değerlerde azalma görülmüştür. 1,2,3 phr 6PPD kullanımı REF örneğine kıyasla F_{max} değerinde sırasıyla yaklaşık %6,48, %6,79 artışa, %4,32 artışa neden olurken, 1 ve 2 phr TDQ kullanımında REF örneğe kıyasla sırasıyla %4,32 ve %3,86 oranında artışa neden olmuştur. Öte yandan 3 phr TDQ kullanılan elastomerlerin F_{max} değeri REF örnekten yaklaşık %0,93 oranında daha düşüktür. 3 phr TDQ kullanımında F_{max} değerindeki azalma plastikleştirici etkiden kaynaklı olabilir. Plastikleştirici etkiler, elastomerlerin mekanik özelliklerini ve enerji sönümlenme davranışını etkileyebilir. Plastikleştiriciler, elastomerlerin esnekliğini artırarak moleküler hareketliliği artırabilir. Bu durum, elastomerlerin termal yaşlanma sonucunda oluşan radikal-radikal birleşmelerini arttırarak yaşlanmaya karşı direncini artırabilir aynı zamanda enerji sönümlenme kapasitesini de artırabilir. Dolayısıyla, plastikleştirici etkilerin antioksidanların etkisiyle birleştiği durumlarda, elastomerlerin mekanik özellikleri ve enerji sönümlenme davranışı üzerinde kompleks bir etki gözlenebilir. Antioksidanlar, elastomerlerin yaşlanma direncini artırabilirken, plastikleştiriciler elastomerlerin esnekliğini artırarak enerji sönümlenme kapasitesini

etkileyebilir. Sonuç olarak, plastikleştirici etkilerin antioksidanlarla birleşimi, elastomerin fiziksel özellikleri üzerinde farklı etkilere sahip olabilir ve elastomerin performansını farklı şekillerde etkileyebilir. Bu nedenle, elastomer formülasyonlarının optimize edilmesi ve uygulama gereksinimlerine göre ayarlanması önemlidir.



Şekil 4. 11. Farklı oranlardaki 6PPD ve TDQ antioksidan katkılı P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin ısıl yaşlanma öncesi absorblanan enerji değerleri üzerine etkisi.

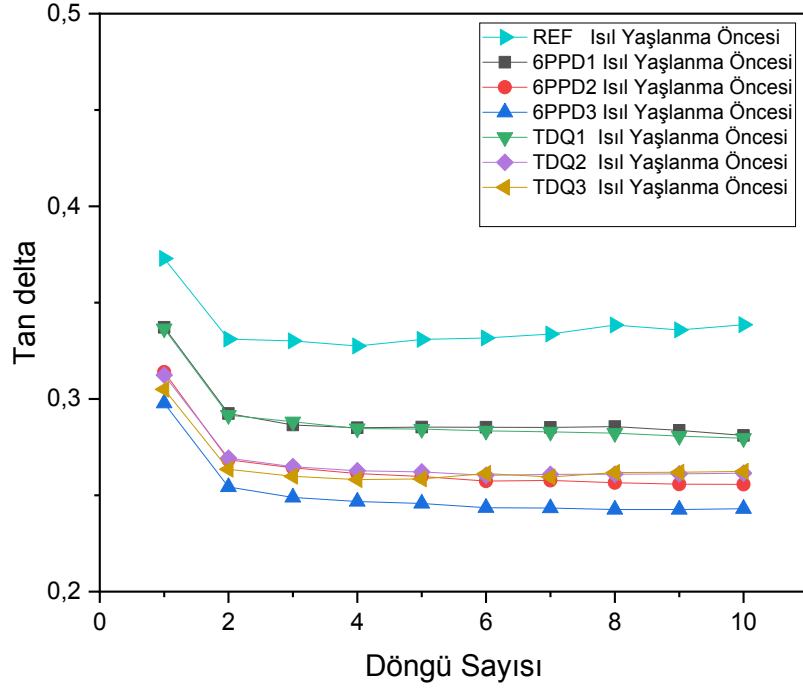
Şekil 4.11’de farklı oranlardaki 6PPD ve TDQ antioksidan katkılı P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin ısıl yaşlanma öncesi absorblanan enerji değerleri üzerine etkisi verilmiştir. 6PPD ve TDQ antioksidanları ile hazırlanmış P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin ısıl yaşlanma öncesindeki absorblanan enerji değerleri 1.döngü ile hesaplandığında REF örneği için 643,1 mJ/cm³, 1,2,3 phr oranında 6PPD antioksidanı için sırasıyla; 704,7 mJ/cm³,690,2 mJ/cm³, 626,6 mJ/cm³ ve 1,2,3 phr oranında TDQ antioksidanı için sırasıyla; 687,0 mJ/cm³, 669,2 mJ/cm³, 643,2 mJ/cm³ olarak bulunmuştur. 1 phr 6PPD kullanımında absorblanan enerji miktarının %8,74, 2 phr kullanımında %6,49 arttığı ve buna karşılık 3 phr 6PPD kullanımının ise referans örneğe kıyasla absorblanan enerji miktarın %2,63 oranında azaldığı tespit edilmiştir. TDQ kullanılan örneklerde ise enerji absorblama miktarı 1 phr kullanımda %6,83, 2 phr kullanımında %4,06 oranında artarken, 3 phr TDQ kullanımında %0,02 oranında çok az miktarda bir artış görülmüştür. Sonuç olarak absorblanan enerji değerleri ile kullanılan

antioksidan tipi ve oranı birlikte değerlendirildiğinde ısı yaşlanma öncesindeki maksimum etki 1 phr 6PPD antioksidanının kullanımında görülmüştür.

Elastomerler gibi viskoelastik malzemeler, bir döngü sırasında uygulanan yük altında enerji absorblar ve bu enerji malzeme üzerindeki yük kaldırıldığında geri verilmez. Bu süreçte kaybedilen enerji, malzemenin iç sürtünme, moleküler kayma ve diğer viskoelastik etkilerinden kaynaklanır. Bağlı histerezis kaybı, bir malzemenin elastik davranışının belirlenmesinde kullanılan bir parametredir. Bu terim genellikle elastomerlerin mekanik özelliklerinin değerlendirilmesinde kullanılır. Bağlı histerezis kaybı, malzemenin bir deformasyon döngüsü sırasında kaybettiği enerjinin, aynı döngü sırasında depoladığı maksimum enerjiye oranını ifade eder. Bu oran genellikle bir tan delta (δ) değeri olarak ifade edilir. Histerezis kaybı, yükleme eğrisinin integrali ile ilgili boşaltma eğrisinin integrali arasındaki farktır. Bağlı histerezis kaybı (Tan delta), histerezis kaybının yükleme eğrisinin integraline bölünmesiyle elde edilir [69] ve malzemenin kaybettiği enerjiyi depoladığı maksimum enerjiye oranını veren bir ölçümdür. Daha düşük bir tan delta değeri, malzemenin daha az enerji kaybettiğini ve daha iyi geri kazanma yeteneğine sahip olduğunu gösterir. Bu nedenle, düşük tan delta değerleri genellikle yüksek geri sekme, yüksek elastiklik istenen elastomerlerde gözlenir. Bağlı histerezis kaybı (tan delta (δ)) değeri aşağıdaki formülle hesaplanır:

$$(\tan\delta)_{com} = \frac{E_i(\epsilon)}{W_i(\epsilon)} \dots\dots\dots (\text{Eşitlik 4.4})$$

$E_i(\epsilon)$, her bir döngüdeki histerezis kaybının, yani birim hacimdeki enerji absorpsiyon miktarının bir ölçüsüdür, $W_i(\epsilon)$ ise sıkışma sırasında gereken gerinim enerjisini temsil eder. $W_i(\epsilon)$ değerleri, yükleme eğrisinin integrali alınarak hesaplanmıştır, ardından bu iki değer oranlanarak bağlı histerezis kayıpları hesaplanmıştır. Bağlı histerezis kayıplarının her bir döngüdeki değişimi, 6PPD ve TDQ antioksidanları için Şekil 4.12'de gösterilmiştir.



Şekil 4. 12. Isıl yaşlanmaya tabii tutulmamış farklı oranlardaki 6PPD ve TDQ içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin %50 sıkıştırma sırasında tan delta değerinin döngü sayısı ile değişimi.

Şekil 4.12’de verilen grafik incelendiğinde bağıl histerezis kaybının (tan delta) her iki antioksidan sistemi içinde kullanılan phr oranı arttıkça azaldığı görülmektedir. En düşük tan delta değeri 6PPD kullanılan örneklerde görülmüştür. Buradan çıkan sonuç ile 6PPD ve TDQ antioksidanı ile hazırlanan P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomer örneklerinin daha yüksek phr oranlarındaki antioksidan kullanımı ile enerji sönümlene yeteneklerinin geliştirilebileceği söylenebilir.

Mullins etkisi, elastomerlerin gerilim-gerinim davranışındaki geçici değişiklikleri ifade eder ve bu etki, elastomer malzemesinin bir döngü boyunca gerildikten sonra tekrar gerilme uygulandığında gözlenen davranış değişikliklerini tanımlar. Mullins etkisi, elastomer yapıdaki dinamik kırılmaların, malzemenin geçici olarak gevşemesine ve yüksek gerilmeye daha az direnç göstermesine neden olduğu bir davranıştır. Bu durum, elastomerin gerilme-gerinme döngüsü boyunca malzemenin gerilme özelliklerinde bir kayma veya azalma yaşanmasına yol açar. Ayrıca elastomerin gerilme sonrası gerinme özelliğinin azalmasına ve malzemenin orijinal boyutuna dönme sürecinin yavaşlamasına neden olabilir ve ayrıca elastomerde dinamik kırılmaların artmasına ve malzeme

yüzeyinde çatlakların oluşmasına katkıda bulunabilir. Mullins etkisi, elastomerin gerilme-gerinme döngüsü sırasında histerezis kaybın artmasına da katkıda bulunabilir. Bu, elastomerin enerjiyi absorbe etme ve serbest bırakma süreçlerinde daha fazla enerji kaybına neden olabilir [70].

Şekil 4.11'deki REF elastomeri ile 6PPD ve TDQ antioksidanları kullanılmış örneklerde 1. ve 2. döngüde absorblanan enerji miktarları incelendiğinde Mullins etkisinin en fazla bu aralıkta görüldüğü ve 10.döngüye gidildikçe bu etkide azalma görülmüştür.

TDQ kullanılan örneklerde 1. ve 2.döngü arasındaki en yüksek düşüş 2 phr kullanılan sistemde (1 phr (1.döngü; 687 mJ/cm³, 2.döngü; 633 mJ/cm³), (2 phr (1.döngü; 699 mJ/cm³, 2.döngü; 622 mJ/cm³), (3phr (1.döngü;643 mJ/cm³, 2.döngü;592 mJ/cm³)).

6PPD kullanılan örneklerde ise en belirgin düşüş 1 phr kullanımda görülmüştür. (1 phr (1.döngü; 705 mJ/cm³,2.döngü; 648 mJ/cm³), (2 phr (1.döngü; 690 mJ/cm³, 2.döngü; 637 mJ/cm³), (3phr (1.döngü;675 mJ/cm³, 2.döngü;627 mJ/cm³)).

4.2.2. Isıl Yaşlanmanın P(ECH-ko-EO-ko-AGE) Elastomerinin Sertliği Üzerine Etkisi

Farklı oranlarda TDQ ve 6PPD antioksidanları kullanılarak hazırlanan P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin sertlik davranışlarının incelenmesi amacı ile 16 mm çapında ve 6 mm yüksekliğinde diskler 190 °C' de pişirilerek hazırlanmıştır (Şekil 3.7). Etüvde 100°C,110°C,120°C ve 130°C'lerde yaşlandırılan elastomerlerin sertlik değerlerinin zamanla değişimi Tablo 4.7-4.10'da verilmiştir. Değişimlerin daha iyi takip edilmesi için farklı yaşlandırma sıcaklıklarındaki sertlik değerleri ayrı tablolarda verilmiştir.

Tablo 4. 7. 6PPD ve TDQ kullanılarak hazırlanmış, yaşlanmamış ve 100°C'de 1,2,4,7,11,16,21,28 gün yaşlandırılmış P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin sertliğinin değişimi

100°C							
KARIŞIM KODU							
Yaşlanma Süresi (gün)	REF	6PPD 1	6PPD 2	6PPD 3	TDQ1	TDQ2	TDQ3
Isıl Yaşlanma Öncesi	52±0,6	53±0,4	53±0,5	52±0,8	53±0,7	53±1,0	51±0,7

1	55±0,5	53±0,7	52±0,4	51±0,5	55±0,8	53±0,5	52±0,5
2	54±0,4	52±0,4	50±0,6	48±0,8	55±0,5	52±0,8	51±0,9
4	54±0,5	50±0,5	45±0,7	43±0,9	54±0,5	51±0,4	50±0,5
7	54±0,5	46±0,5	41±0,8	40±0,5	52±0,5	49±0,5	47±0,7
11	52 ±0,5	45± 0,4	40± 0,5	37± 1,0	46± 0,5	49± 0,5	46± 0,1
16	49± 0,7	44± 0,8	39± 0,4	35± 0,7	50± 0,1	47± 0,4	45± 0,7
21	47± 0,1	43± 0,1	38± 0,5	35± 0,8	49±0,4	47± 0,5	44± 0,4
28	46± 0,7	45± 0,5	40± 0,5	36± 0,5	50± 0,4	48± 0,7	46± 0,5

Tablo 4. 8. 6PPD ve TDQ kullanılarak hazırlanmış, yaşlanmamış ve 110°C’de 1,2,4,7,11,16,21,28 gün yaşlandırılmış P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin sertliğinin değişimi.

110°C							
KARIŞIM KODU							
Yaşlanma Süresi (gün)	REF	6PPD 1	6PPD 2	6PPD 3	TDQ1	TDQ2	TDQ3
Isıl Yaşlanma Öncesi	52±0,6	53±0,4	53±0,5	52±0,8	53±0,7	53±1,0	51±0,7
1	55±1,1	53±0,5	51±0,6	49±0,8	53±0,7	52±0,7	51±0,5
2	53±0,5	49±0,8	46±0,7	44±1,1	51±0,5	50±0,6	49±0,7
4	53±0,5	49±1,3	48±0,4	47±0,7	51±0,7	51±0,4	50±0,6
7	50±0,5	48±0,7	44±0,7	41±0,4	50±0,4	50±1,0	47±0,4
11	47± 0,4	46± 0,5	43± 0,5	40± 0,3	50± 0,1	48± 0,7	46± 0,3
16	47± 0,4	47± 0,0	43± 0,4	41± 0,9	49± 0,0	48± 0,9	47± 0,6
21	47± 0,7	46± 0,5	42± 0,3	42±0,7	50± 0,5	48± 0,5	46± 0,5
28	46± 1,0	45± 0,4	42± 0,7	40± 0,7	49± 0,5	49± 0,7	47± 0,5

Tablo 4. 9. 6PPD ve TDQ kullanılarak hazırlanmış, yaşlanmamış ve 120°C’de 1,2,4,7,11,16,21,28 gün yaşlandırılmış P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin sertliğinin değişimi

120°C							
KARIŞIM KODU							
Yaşlanma Süresi (gün)	REF	6PPD 1	6PPD 2	6PPD 3	TDQ1	TDQ2	TDQ3

Isıl Yaşlanma Öncesi	52±0,6	53±0,4	53±0,5	52±0,8	53±0,7	53±1,0	51±0,7
1	53±0,5	50±0,6	49±0,5	48±0,4	52±0,3	50±0,7	49±0,5
2	50±0,6	48±0,4	46±0,4	44±0,7	51±0,4	50±0,6	49±0,7
4	53±0,7	46±0,9	43±0,6	43±0,5	50±0,5	48±0,1	47±0,9
7	49±1,3	45±0,5	42±0,5	42±0,7	48±0,5	47±0,0	46±0,0
11	48±0,5	43±0,7	41±0,6	41±0,4	47±0,5	47±0,5	45±0,5
16	45±0,7	43±0,4	41±0,4	43±0,5	48±0,0	48±0,4	47±0,4
21	38±0,6	41±0,4	38±0,6	40±0,5	45±0,6	45±0,5	46±0,4
28	33±0,8	40±0,7	38±0,4	40±0,7	44±0,7	45±0,5	47±0,6

Tablo 4. 10. 6PPD ve TDQ kullanılarak hazırlanmış, yaşlanmamış ve 130°C’de 1,2,4,7,11,16,21,28 gün yaşlandırılmış P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin sertliğinin değişimi.

130°C							
KARIŞIM KODU							
Yaşlanma Süresi (gün)	REF	6PPD 1	6PPD 2	6PPD 3	TDQ1	TDQ2	TDQ3
Isıl Yaşlanma Öncesi	52±0,6	53±0,4	53±0,5	52±0,8	53±0,7	53±1,0	51±0,7
1	54±0,7	55±0,8	54±0,7	53±0,5	55±0,8	54±0,7	53±0,5
2	53±0,5	53±0,7	51±1,4	51±0,5	53±0,7	51±1,4	51±0,5
4	49±0,5	51±0,47	49±0,37	48±0,7	51±0,5	49±0,37	48±0,69
7	49±0,8	46±0,5	43±0,7	43±0,5	49±0,5	48±0,0	48±0,5
11	47±0,5	46±0,5	43±0,7	43±0,5	48±0,5	48±0,5	49±0,7
16	42±0,7	43±0,8	40±0,4	42±0,4	45±0,5	47±0,4	47±0,7
21	35±0,7	41±0,5	40±0,7	42±0,6	45±0,5	47±0,7	49±0,4
28	51±0,5	41±0,5	41±0,4	44±0,9	42±0,7	48±0,7	51±0,5

Tablo 4.7 incelendiğinde 100°C ısı yaşlandırma sonucunda 1,2,3 phr oranlarında 6PPD ve TDQ antioksidanları ile hazırlanan elastomerlerin sertlik değerlerinin 7.güne kadar referans örneğin sertlik değerlerinden daha düşük olduğu görülmektedir. 1 phr TDQ kullanılan elastomer sisteminde ise REF örneğe kıyasla çok yakın sertlik değerleri elde edilmiştir ve sertlik değerleri korunmuştur. 16.günde antioksidan kullanılan sistemlerde sertlik değerlerinde REF örneğine göre düşüş gözlenmiştir (1phr TDQ kullanımı hariç).

21. günde 1 phr TDQ içeren örneklerin sertlik değerlerinde %4,3 oranında artış görülmektedir. Buna ek olarak 28.günde 1 phr TDQ içeren örneklerde %8,7 ve 2 phr TDQ içeren örneklerde %4,35 oranında bir artış görülmektedir. Sonuç olarak 1,2,3 phr TDQ antioksidanı kullanılan elastomerlerin sertlik değerlerinde artış/sertlik değerlerinde koruma görülmektedir. Tablodaki veriler incelendiğinde 6PPD'nin miktarından bağımsız olarak REF örneğin sertlik değerlerinde artış/koruma davranışına neden olmadığı öte yandan 1 phr TDQ kullanılan sistemlerde sertlik değerlerinde artış/koruma meydana geldiği fakat TDQ oranı arttıkça sertlik değerlerinde düşüş meydana geldiği görülmektedir.

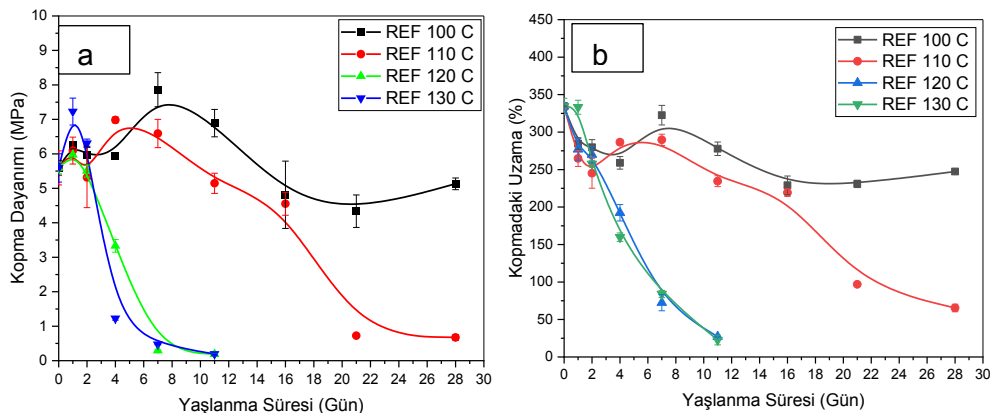
110°C ısı yaşlandırma sonucunda ise 100°C'de olduğu gibi 16.güne kadar sertlik değerlerinde artış görülmemekle beraber 16, 21 ve 28. günlerde TDQ kullanımı sertlik değerlerinde maksimum %7,2'lik (28.gün 1 phr TDQ kullanımında) bir artışa sebep olmuştur (Tablo 4.8). Bununla beraber 6PPD kullanılarak hazırlanan P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerinin referans örneğe göre sertlik değerlerinde düşüş görülmüştür. Tablo 4.9'da verilen 120°C'deki sertlik değerleri incelendiğinde belirgin etkiler 16. günde başlamaktadır. 16, 21 ve 28.günlerde 6PPD ve TDQ kullanımı P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerinin sertlik değerlerinde artışa neden olmuştur. Buradaki maksimum etki 3 phr TDQ kullanımı ile 28 günün sonunda referans örneğe kıyasla sertlik değerindeki %41,8'lik artıştır. Tablo 4.10'daki 130°C'deki ısı yaşlanma sonrası değerler incelendiğinde belirgin etkiler 16.günde başlamaktadır. 16.ve 21.günlerdeki değerler birlikte incelendiğinde 21.günde 3 phr TDQ kullanımı ile referans örneğe kıyasla %39,6 artış, 1 phr 6PPD kullanımı ile ise %13,89 oranında maksimum sertlik artışı görülmektedir.

Sertlik değişimleri genel olarak değerlendirildiğinde 100 ve 110°C gibi göreceli olarak daha düşük sıcaklıklarda 28 gün boyunca yapılan yaşlandırmanın sonucunda elastomer sisteminde 6PPD ve TDQ kullanılmasının malzemenin yaşlanma direnci ve sertlik değişimi üzerinde çok belirgin bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Ancak 120 ve 130°C gibi biraz daha yüksek sıcaklıklarda yapılan yaşlandırmaların sonucunda karışımda 6PPD ve TDQ kullanılmasının pozitif bir etkiye sahip olduğu antioksidan yaşlanma sonucunda zincir kesilmelerinden dolayı gözlenen sertlik azalmasını engellediği görülmüştür. Her iki koruyucunun da sertlik kontrolü açısından birbirine yakın etkinlikte görev yaptığı tespit edilmiştir.

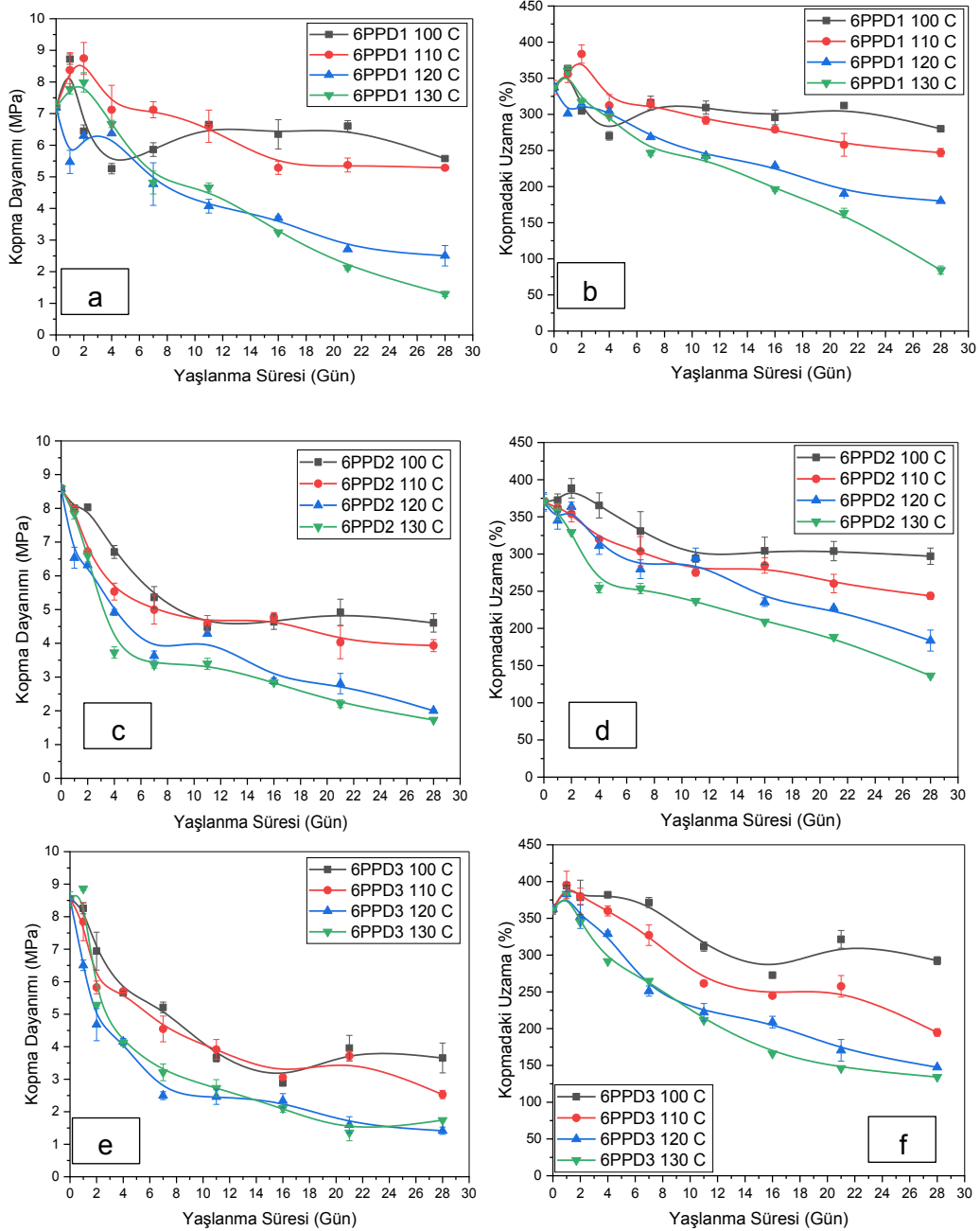
4.2.3. Antioksidan Tipinin ve Oranının P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) Elastomerlerinin Isıl Yaşlanma Sonrası Mekanik Özelliklerine Etkisi

6PPD ve TDQ antioksidanlarının P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) elastomerinin mekanik özelliklerine etkisini incelemek için hamur reçetesine 1,2,3 phr oranında 6PPD veya TDQ antioksidanları eklenerek hazırlanan karışımlar, t_{90} süresinde basınçlı sıcak preste pişirilmiş, hazırlanan 2 mm test plakalarından ISO 37 tip 2'ye göre çıkartılan papyonlar 100-130°C sıcaklıklarda 1-28 gün ısıl yaşlanmaya tabii tutulmuştur. Isıl yaşlanma sonrasında elastomerlere evrensel test cihazı kullanılarak gerilim-gerinim testleri yapılmış mekanik özellikler incelenmiştir. Yaşlanma öncesi gerilim-gerinim özelliklerinin antioksidan oranına göre değişimleri bölüm 4.2.1.2'de incelenmiştir. Yaşlanma öncesi ve sonrası mekanik özelliklerin değişimini incelemek amacı ile kopma dayanımı ve kopmadaki uzama değerleri birlikte yorumlanacaktır.

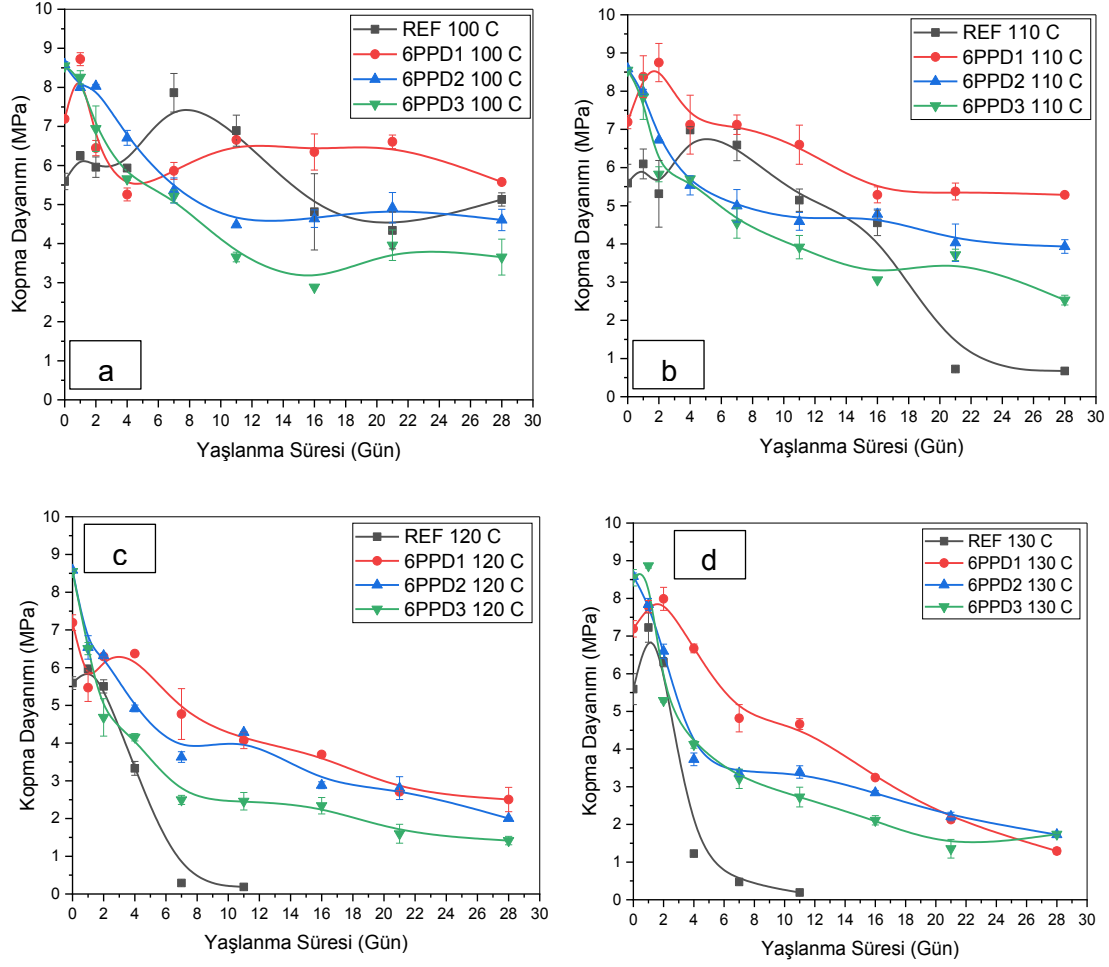
28 gün boyunca farklı sıcaklıklarda yaşlandırılmış antioksidan içermeyen P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) elastomerinin kopma dayanımı ve kopmadaki uzama grafikleri Şekil 4.13'te 1, 2 ve 3 phr 6PPD antioksidan içeren elastomerlerin kopma dayanımı ve kopmadaki uzama grafikleri ise Şekil 4.14'te verilmiştir. Antioksidan oranının etkisini referans örnek ile daha net karşılaştırmak için 6PPD antioksidanının kopma dayanımı grafikleri Şekil 4.15'te ve kopma uzaması grafikleri Şekil 4.16'da verilmiştir. TDQ antioksidanı ile hazırlanan örneklerin kopma uzama ve kopmadaki dayanım grafikleri toplu olarak Şekil 4.17'de ve referans örnek ile karşılaştırmalı kopma dayanımı ve kopma uzama grafikleri sırasıyla Şekil 4.18-19'da verilmiştir.



Şekil 4. 13. Antioksidan içermeyen P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) elastomerlerinin 100-130°C'lerdeki yaşlanma ile a) kopma dayanımı b) kopmadaki uzama değerinin toplu değişimi.



Şekil 4. 14. 1 phr 6PPD antioksidanı içeren elastomerlerinin a) kopma dayanımının b) kopmadaki uzamasının, 2 phr antioksidan içeren elastomerlerinin c) kopma dayanımının d) kopmadaki uzamasının, 3 phr antioksidan içeren d) kopmadaki uzaması e) kopma dayanımının f) kopmadaki uzamasının ısı yaşlanma süresi ve ısı yaşlanma sıcaklığı ile değişimi.



Şekil 4. 15. 1, 2, 3 phr 6PPD içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin a) 100 b) 110 c) 120 ve d) 130 °C’de yaşlanma ile kopma dayanımının toplu değişimi.

P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin kopma dayanımının ısı yaşlanma süresi ve sıcaklık ile değişimi Şekil 4.13 (a)’deki grafikte verilmiştir. 28 günlük yaşlanma sonucunda 100 °C ve 110 °C’deki kopma dayanımı değerleri incelendiğinde 110 °C’de 28 gün ısı yaşlanma sonrasında (0,6 MPa) 100 °C 28 gün (5,1 MPa) ısı yaşlanmaya kıyasla %88’lik bir düşüş gözlenmiştir. 110 °C (6,98 MPa) ve 120°C’de (3,32 MPa) 4. günün sonunda kopma dayanımı değerleri kıyaslandığında %50 düşüş gözlenirken, 120 ve 130 °C ısı yaşlanma koşullarında 11.günden sonra elastomerin kopma dayanımını tamamen kaybettiği görülmektedir. Kopmadaki uzama değerleri incelendiğinde 100°C’den 110°C’ye geçişte 28 günün sonucunda kopmadaki uzama değerlerinde %73,6 (247,4 MPa’ dan 65,4 MPa ’ya) bir düşüş görülmektedir. (Şekil 4.13, b).

Şekil 4.14’te verilen grafikler incelendiğinde kullanılan antioksidan miktarından bağımsız olarak yaşlanma süresi ve sıcaklık arttıkça kopma dayanımı ve kopmadaki uzama değerlerinde düşüş gözlenmiştir. Antioksidan oranın elastomerin kopma dayanımı

ve kopmadaki uzama değerlerine etkisini incelemek adına grafikler arasında bir kıyaslama yapıldığında kopma dayanımındaki belirgin etkilerin 7. günden sonra görülmeye başladığı ve 1 phr 6PPD kullanılmış örneklerde 120 °C 11. gündeki kopma dayanımı 4,1 MPa iken 28.günün sonunda kopma dayanımı 2,5 MPa olarak ölçülmüştür ve kopma dayanımında %39 oranında bir düşüş meydana gelmiştir. 2 phr kullanılan örneklerde ise 11.günde 4,28 MPa olan kopma dayanımı 28.günün sonunda %53 oranında azalarak 2 MPa' ya düşmüştür. 3 phr kullanılan örneklerde 11.gündeki kopma dayanımı (2,45 MPa) %42 oranında azalmış ve 28.günün sonunda 1,41 MPa olarak ölçülmüştür.

130 °C yaşlandırma sıcaklığında kopma dayanımı ve kopma uzamasındaki belirgin düşüşler 4.günden sonra başlamıştır. 4.günden 28.güne kadar olan değerler incelendiğinde 1phr 6PPD kullanılan örneklerde 4.gündeki kopma dayanımı 6,7 MPa iken 28.günün sonunda bu değer 0,3 MPa' ya düşerek %95 oranında azalmıştır. 2 phr kullanılan örneklerde ise 2.günden (6,6 MPa) 4.güne (3,7 MPa) geçişte kopma dayanımı %50 oranında azalmıştır ve 28.günün sonunda kopma dayanımı değeri 1,7 MPa olarak ölçülmüştür. 3 phr 6PPD kullanılan örneklerde 4.günün sonunda kopma dayanımı değeri 4,1 MPa ve 28.günün sonunda 1,7 MPa olarak ölçülmüştür ve %58 oranında bir düşüş gözlenmiştir. Tüm sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde 130 °C'ye kadar olan yaşlanma sıcaklıklarında kopma dayanımı değerlerini en iyi koruyan sistemin 1 phr 6PPD olduğu ve 6PPD miktarı arttıkça koruyuculuğun düştüğü görülürken 130 °C sıcaklıkta tam tersi bir etki gözlenmiş ve en koruyucu sistemin 3 phr 6PPD kullanılan sistem olduğu ve phr oranı azaldıkça 130 °C yaşlanma sıcaklığında kopma dayanımında düşüş görülmüştür.

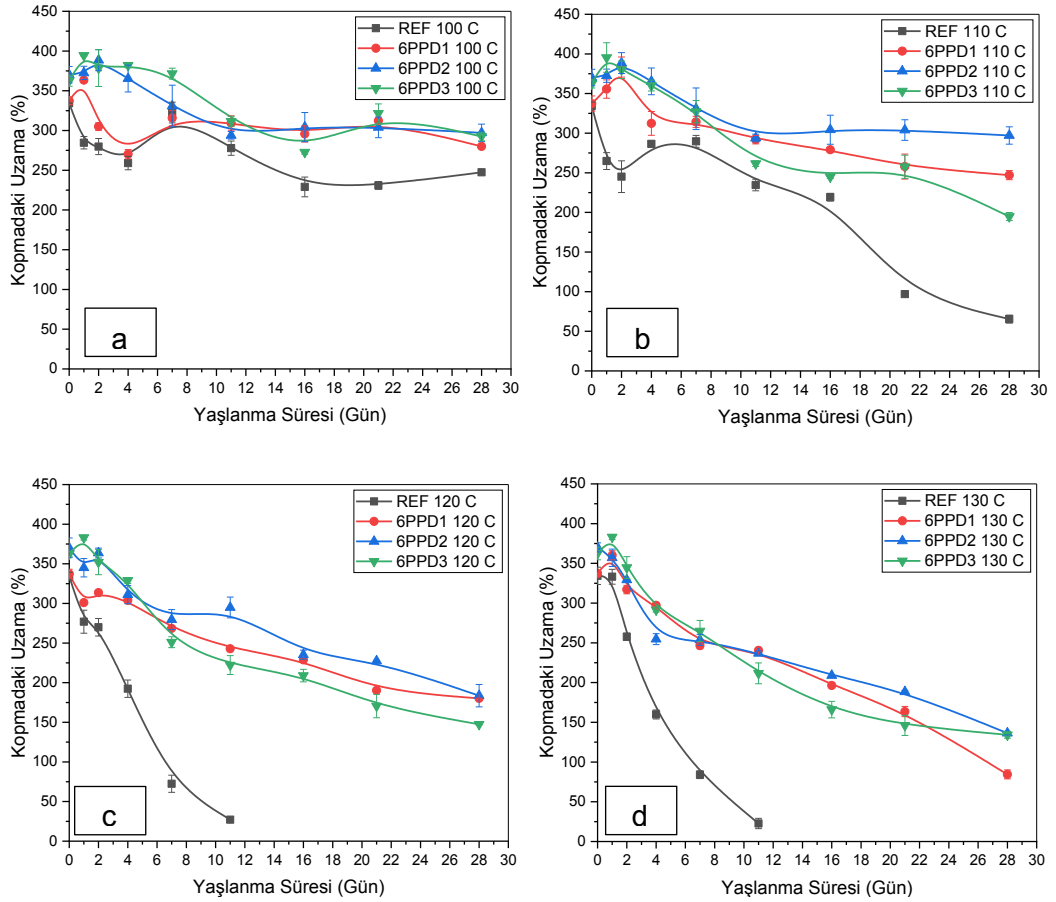
Antioksidan içermeyen P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomeri 11. günden sonra 120 ve 130 °C sıcaklıklarda kopma dayanımını tamamen kaybederken 1 phr 6PPD katkısı ile 11. Günde yaklaşık 24,5 (0,19'dan 4,66 MPa' ya) kat daha fazladır ve ayrıca 28. Günün sonunda elastomerin kopma dayanımını hala kaybetmediği gözlenmiştir. Kopmadaki uzama değerleri de kopma dayanıma paralel bir artış göstermektedir. Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde 1 phr 6PPD katkısının P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin kopma dayanımında önemli ölçüde iyileşmeye katkı sağladığı görülmektedir. 6PPD oranının 1 phr'dan 3 phr'a doğru arttıkça mekanik özelliklerin artmadığı aksine azalma eğilimi gösterdiği görülmüştür.

Şekil 4.15'te 1, 2, 3 phr 6PPD içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin 100-130 °C'lerdeki kopma dayanımının değişimi referans örnek ile kıyaslamalı olarak verilmiştir.

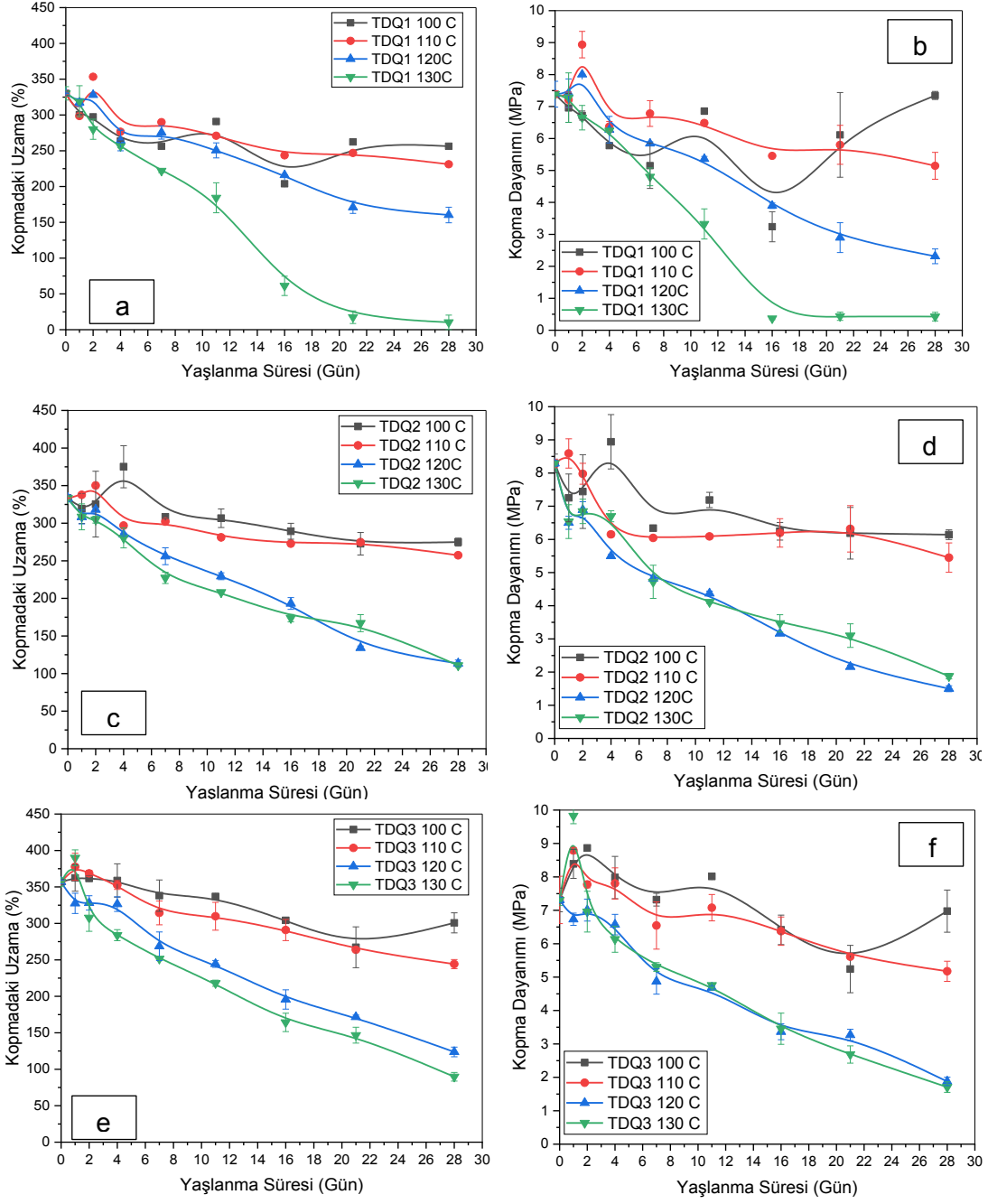
100 °C sıcaklıktaki grafik incelendiğinde (Şekil 4.15, a) referans örneğin kopma dayanımındaki belirgin düşüşler 11.günden sonra başlamaktadır. REF örneği için 11.gündeki kopma dayanımı değeri 6,89 MPa iken 28.günün sonunda bu değer 5,13 MPa ya düşmüştür. 1,2,3 phr 6PPD kullanılan örneklerin kopma dayanımlarının gün bazlı değişimleri incelendiğinde ise 2 ve 3 phr 6PPD katkılı örneklerin kopma dayanımları REF örneğine kıyasla daha düşükken, 1 phr 6PPD kullanılan örneklerde 11.gündeki kopma dayanımı 6,65 MPa ve 28.günün sonunda 5,57 MPa olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlara dayanarak REF örnek 11-28 gün aralığında kopma dayanımında %25,5'lik kayıp yaşarken, 1 phr 6PPD kullanılmış örnekte bu kayıp %12'dir. Yani 1 phr 6PPD katkısı ile kopma dayanımında koruma sağlanmıştır. 110 °C'deki grafik incelendiğinde (Şekil 4.15, b), 7.güne kadar REF örneğinin kopma dayanımında belirgin düşüşler gözlenmemiştir. 7.günden 28.güne kadar olan yaşlanma sürecinde REF örneğin kopma dayanımında %89'luk (6,6 MPa'dan 0,7 MPa'ya) bir kayıp oluşmuştur. 1 phr 6PPD kullanılan örneklerde 7.gündeki kopma dayanımı 7,12 MPa olarak ölçülmüştür ve 28.günde kopma dayanımı %26'lık bir kayıp ile 5,28 MPa'ya düşmüştür. 2 phr kullanılan sistemde kopma dayanımı %21 kayıp ile 4,99 MPa'dan 3,93 MPa'ya düşerken, 3 phr kullanılan sistemde bu kayıp %44,47'dir (4,54 MPa'dan 2,52 MPa'ya). Veriler toplu olarak incelendiğinde 1 phr 6PPD katkısının REF örneğe kıyasla 7.güne kadar ve 28.günlük yaşlanma sürecinin sonunda kopma dayanımında sağladığı korumanın 2 ve 3 phr içeren örneklerden daha fazla olduğu görülmektedir. 7.günden 28.güne kadar olan süreçte ise 2 phr 6PPD katkılı sistem kendi içerisinde mekanik özelliklerini en çok koruyan sistemdir. Ancak 28 günlük süreç sonucunda 1 phr 6PPD katkılı örnekler, antioksidan katkısız REF örneğe göre mekanik özelliklerini %68 oranında daha fazla koruyabilmektedir.

120 ve 130 °C sıcaklıklardaki kopma dayanımı grafikleri incelendiğinde (Şekil 4.15, c,d), REF örnek için 2-4 gün aralığında kopma dayanımı 5,50 MPa'dan 3,30 MPa'ya düşmüştür ve yaklaşık %40 oranında bir kayıp oluşmuştur. 1 phr 6PPD içeren örnekler ise aynı zaman aralığında kopma dayanımında %1,4'lük bir artış meydana gelmiştir (6,29 MPa'dan 6,37 MPa'ya), 2 phr içeren sistem 2-4 gün aralığında %22 (6,37 MPa'dan 4,78 MPa') oranında kopma dayanımında kayıp yaşamış fakat REF örneğine göre mekanik özelliklerini %20 oranında daha fazla korumuştur. 3 phr içeren örneklerde ise 2-4 günlük yaşlanmada kopma dayanımı 4,68 MPa'dan 4,15 MPa'ya düşerek yaklaşık %11'lik bir kayıp oluşmuştur. Sonuç olarak 2-4 günlük yaşlanma sürecinde mekanik özelliklerdeki en yüksek korumaya 1 phr 6PPD içeren örnek ile ulaşılmıştır. 4.günden 11.güne kadar

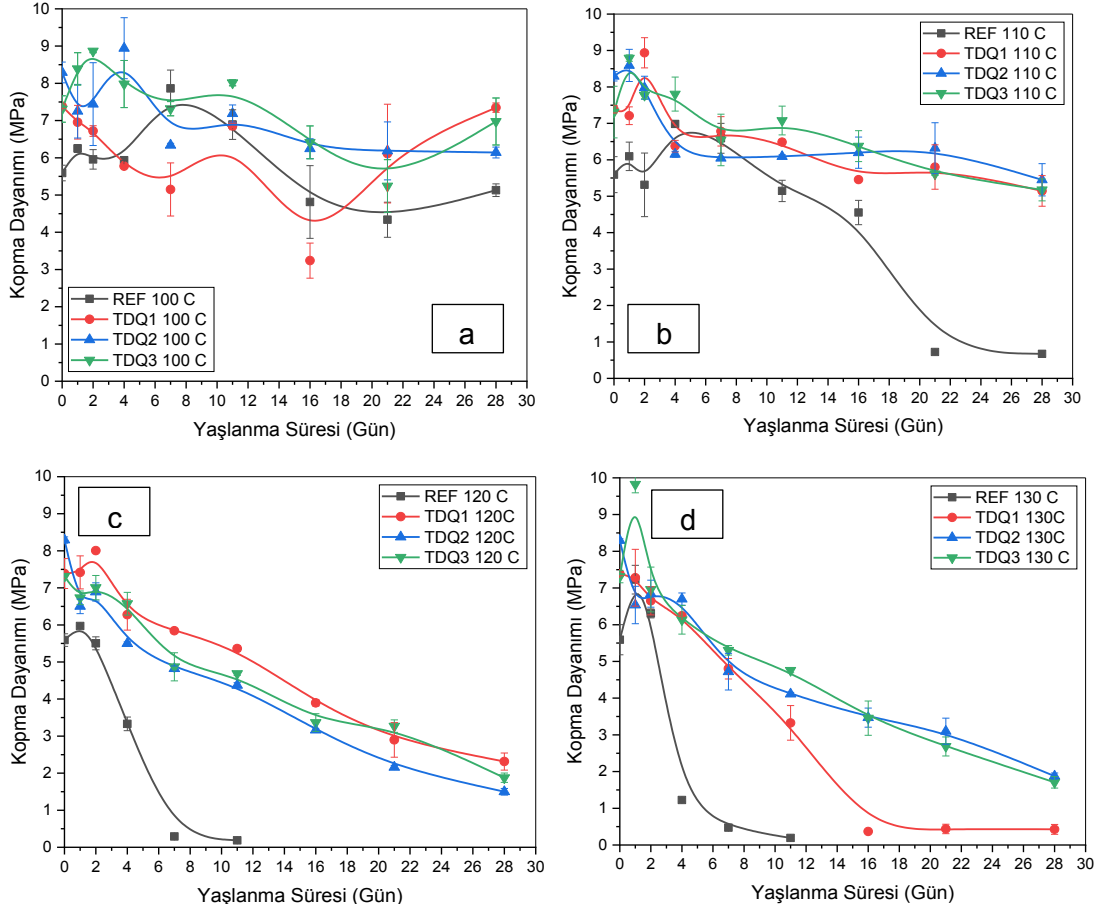
REF örneğin mekanik özelliklerinde hızlı bir düşüş görülmektedir ve 11.günden sonra REF örnek kopma dayanımı tamamen kaybetmiştir. Buna karşılık 1,2,3 phr 6PPD içeren örneklerin 4-11 gün aralığında mekanik özelliklerinde herhangi bir kayıp oluşmamış hatta 28.günün sonunda bile mekanik özelliklerinde koruma sağlanmıştır. 7-28 günlük süreç incelendiğinde 1 phr içeren örneklerde yaklaşık %50 (4,8 MPa'dan 2,5 MPa'ya) koruma, 2 phr içeren örneklerde %58 (3,6 MPa'dan 2,1 MPa'ya) ve 3 phr (2,5 MPa'dan 1,4 MPa'ya) içeren örneklerde yaklaşık %44 koruma sağlanmıştır.



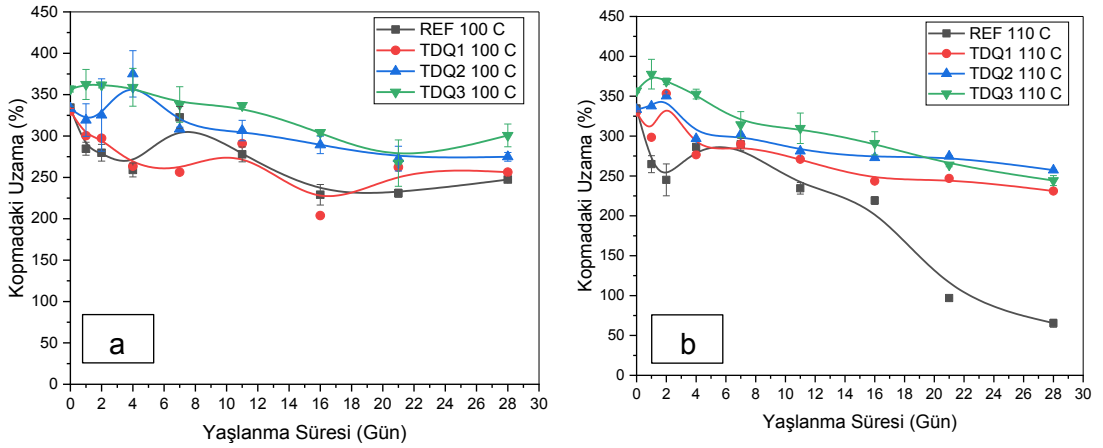
Şekil 4. 16. 1, 2, 3 phr 6PPD içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin a) 100 b) 110 c) 120 ve d) 130 °C'de yaşlanma ile kopmadaki uzama değerinin toplu değişimi.

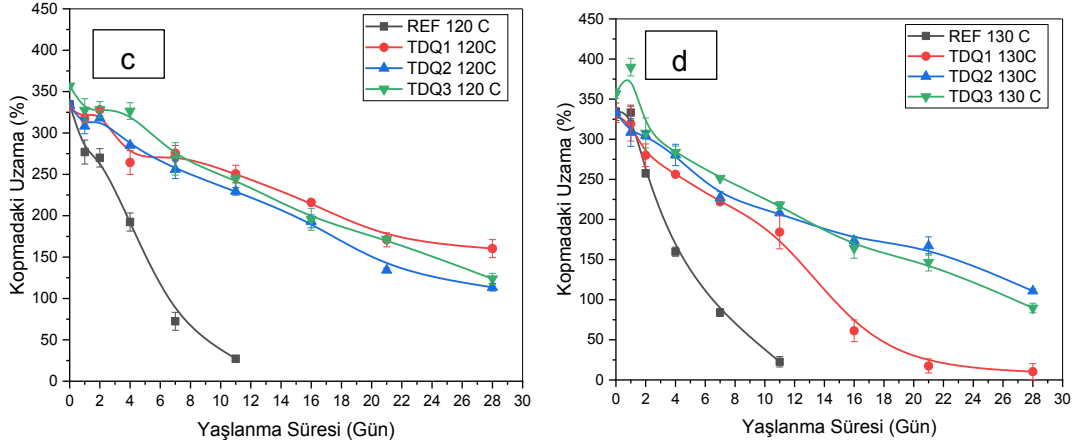


Şekil 4. 17. 1 phr TDQ antioksidanı içeren elastomerlerinin a) kopma dayanımının b) kopmadaki uzamasının, 2 phr antioksidan içeren elastomerlerinin c) kopma dayanımının d) kopmadaki uzamasının, 3 phr antioksidan içeren elastomerlerinin e) kopma dayanımının f) kopmadaki uzamasının ısı yaşlanma süresi ve ısı yaşlanma sıcaklığı ile değişimi.



Şekil 4. 18. 1,2, 3 phr TDQ antioksidanı içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin a) 100°C b) 110°C c) 120°C ve d) 130°C’ de kopma dayanımının ısı yaşlanma süresi ile değişimi.





Şekil 4. 19. 1,2 3 phr TDQ antioksidanı içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin a) 100°C b) 110°C c) 120°C ve d) 130°C’ de kopmadaki uzama değerinin ısıl yaşlanma süresi ile değişimi.

Şekil 4.17 (a-f)’de 1,2,3 phr oranlarında TDQ antioksidanı kullanılarak hazırlanan elastomerin 100-130 °C sıcaklıklarda 1,2,4,7,11,16,21,28.günlerdeki kopmadaki uzama ve kopma dayanımı grafikleri verilmiştir. Grafikler incelendiğinde kullanılan TDQ miktarından bağımsız olarak yaşlandırma sıcaklığı ve süresi arttıkça kopmadaki uzama ve kopma dayanımı değerlerinde düşüş gözlenmiştir. Kopma dayanımı değerleri incelendiğinde 100 °C yaşlanma sıcaklığında 1phr TDQ içeren örneklerin 11.günde 6,9 MPa olan kopma dayanımı 16.günde 3,2 MPa’ya düşmüştür ve yaklaşık %50 oranında bir kayıp oluşmuştur. Öte yandan 2 phr içeren örneklerde aynı gün aralığında mekanik özelliklerde %13 oranında (7,2 MPa’dan 6,2 MPa’ya) ve 2 phr içeren örneklerde %20 (6,4 MPa’dan 5,2 MPa’ya) kayıp gözlenmiştir. 100 °C yaşlanma sıcaklığında 2 phr TDQ kullanımında mekanik özelliklerin önemli ölçüde korunduğu görülmektedir. 110 ve 120 °C yaşlanma sıcaklığında ise 1,2,3 phr oranlarının mekanik özelliklerin korunmasında önemli bir fark yaratmadığı görülmüştür.

En yüksek yaşlandırma sıcaklığı olan 130 °C’de 1 phr TDQ içeren örneklerde 4-11 gün arasında mekanik özelliklerde %50 kayıp meydana gelmiştir ve 11-28 gün aralığında elastomer örneklerinin mekanik özelliklerinde sürekli bir düşüş gözlenmiştir ve 3,32 MPa’dan (11.gün) 0,42 MPa’ya (28.gün) yaklaşık %89’luk bir kayıp görülmektedir. 2 ve 3 phr TDQ kullanılan örneklerde ise mekanik özelliklerde gün geçtikçe yaşlanma ile beraber yine bir düşüş gözlenmiş fakat 16.güne kadar %50 oranında korunmuştur. 1 phr (0,42 MPa),2 phr (1,87 MPa), 3 phr (1,7 MPa) TDQ kullanılan örneklerin 28.gündeki

mekanik özellikleri karşılaştırıldığında 2 phr içeren örneklerin hem kopma dayanımı değerlerinde hem de kopma uzamada en yüksek koruma sağladığı görülmektedir.

TDQ antioksidanının P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) elastomerlerinin yaşlanma karakteristiği üzerine etkisinin daha iyi anlaşılması amacı ile antioksidan katkısız P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) elastomeri ile farklı oranlarda TDQ kullanılarak hazırlanmış ve yaşlanmaya tabii tutulmuş örneklerin yaşlanma sonrası kopma dayanımı ve kopmadaki uzama değerleri kullanılarak çizilmiş karşılaştırmalı grafikleri şekil 4.18 (a-f)'de verilmiştir.

Şekil 4,18 (a) incelendiğinde 100°C 28 gün ısıl yaşlandırma sonrasında kopma dayanımında 1 phr TDQ katkısı ile P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) elastomerlerinin kopma dayanımı değerlerine (5,13 MPa) kıyasla 1phr (7,34 MPa) ile %42,98, 2 phr (6,14 MPa) ile %19,69, 3 phr ile (6,98 MPa) %35,92'lik bir artış gözlenmiştir. 110 °C yaşlanma sıcaklığında ise antioksidan kullanımının mekanik özelliklerde daha belirgin etkileri görülmeye başlamıştır. 100 °C 16.gün yaşlandırma sonrasında REF örnek mekanik özelliklerini tamamen kaybetmeye başlamıştır. 16. gündeki kopma dayanımı 4,55 MPa iken 21.günde bu değer 0,72 MPa ya düşerek kopma dayanımında %85 oranında kayıp oluşurken, 1,2,3 phr TDQ kullanılan örneklerde mekanik özellikler neredeyse tamamen korunmuştur. En yüksek koruma 2 phr TDQ içeren örneklerde görülmektedir. (16. Günde 5,45 MPa, 28.gün sonunda 5,14 MPa) (Şekil 4.18, b). Bu sonuçlara dayanarak antioksidan kullanımının yaşlanmaya bağlı mekanik özelliklerdeki kayıpların önemli ölçüde önüne geçtiği çıkarımı yapılabilir.

TDQ antioksidanının P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) elastomerinin kopma dayanımı değerlerine en belirgin etkileri daha yüksek yaşlandırma sıcaklıkları olan 120 ve 130 °C sıcaklıklarda görülmüştür. 120°C ısıl yaşlandırma sıcaklığında 11.günden sonra P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) elastomeri dayanımını tamamen kaybederken antioksidan katkısı ile 28. gün yaşlandırma sonrasında bile elastomer örneklerinin dayanımını kaybetmediği görülmektedir. 120 °C'de 11-28 gün yaşlanma aralığı değerlendirildiğinde 1 phr TDQ kullanılan örneklerde 28.günün sonunda mekanik özellikler %57 oranında (5,36 MPa'dan 2,31 MPa'ya), 2 phr içeren örneklerde %66 oranında (4,37 MPa'dan 1,5 MPa'ya), 3phr içeren örneklerde %60 (4,68 MPa'dan 1,87 MPa'ya) oranında koruma görülmüştür (Şekil 4.18, c). 130 °C yaşlanma sıcaklığında antioksidan içermeyen REF örneği yine 11.günden sonra dayanımını tamamen kaybetmiştir. 1 phr TDQ kullanılan örneklerde ise 11-28

günlük yaşlanma sürecinde 11.günden sonra mekanik özelliklerde belirgin bir düşüş başlamıştır ve 28.günün sonunda (11. Gün; 3,32 MPa, 28.gün;0,42 MPa) mekanik özelliklerde %88'lik bir kayıp oluşmuştur. 2 phr TDQ kullanılan örneklerde ise 11-28 gün süresinde %54 oranında kayıp (11.gün; 4,11 MPa, 28.gün 1,87 MPa) görülmektedir. 3 phr kullanılan örneklerde 11-28 gün aralığında %64'lük (11.gün;4,75 MPa, 28.gün 1,70 MPa) bir kayıp görülmektedir. Sonuçlar toplu olarak değerlendirildiğinde 2 phr TDQ kullanımında 1 ve 3 phr kullanıma kıyasla mekanik özelliklerde en optimum korumayı sağlandığı görülmektedir (Şekil 4.18, d).

Şekil 4.19'da 1,2 3 phr TDQ antioksidanı içeren P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) elastomerinin 100-130°C'de kopmadaki uzama değerinin ısı yaşlanma süresi ile değişim grafikleri verilmiştir. Grafikler incelendiğinde 1,2,3 phr TDQ kullanımının P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) elastomeri üzerine kopma dayanımındaki etkilere paralel bir iyileştirme sağladığı görülmektedir. Kopma dayanımı ve kopmadaki uzama grafikleri birlikte değerlendirildiğinde P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) elastomerlerinin için en zorlayıcı koşul olan 130 °C 28 gün yaşlanma sonrasında 1,2,3 phr TDQ antioksidanı kullanımının kopma dayanımı ve kopmadaki uzama üzerine etkisi TDQ2>TDQ3>TDQ1 olarak sıralanabilir.

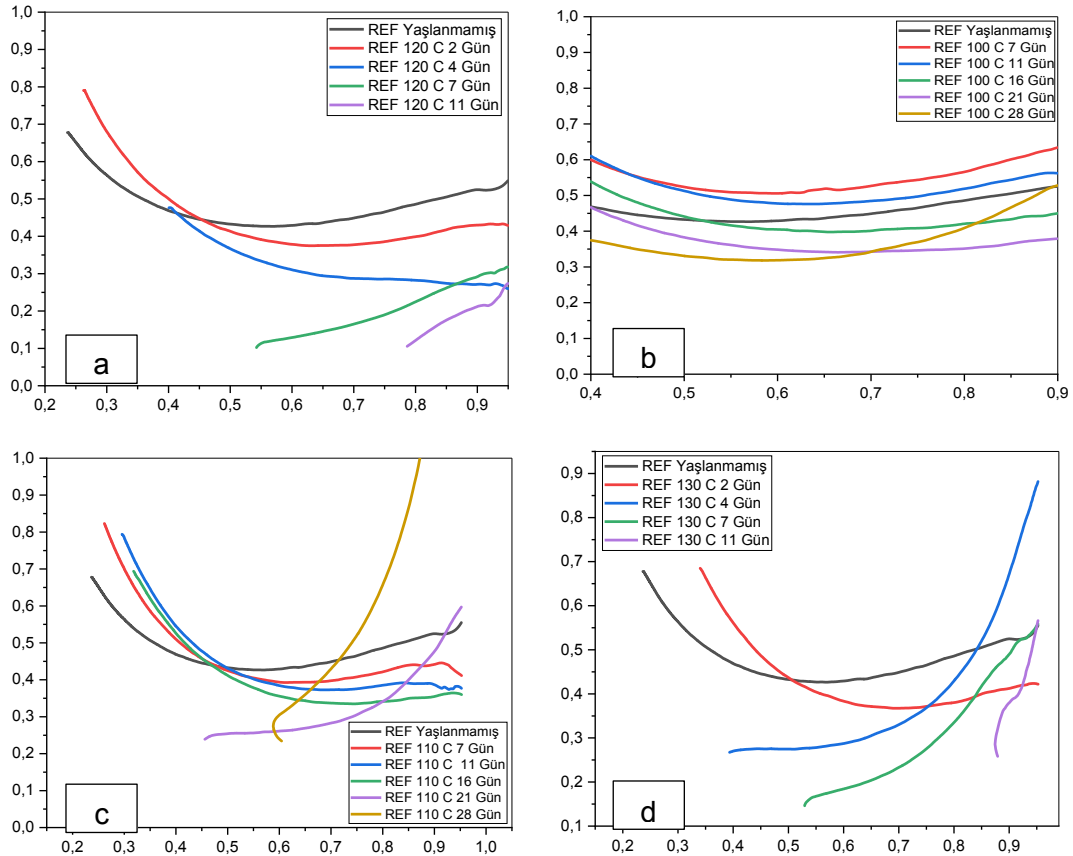
Isıl yaşlanma sırasında, elastomerlerin yapılarında çapraz bağlar arasındaki kovalent bağlar kırılır veya zayıflar, polimer zincirlerinde kısalma veya kesilmeler olabilir ve elastomerin moleküler ağırlığı azalabilir. Bu durum elastomerin yapısal bütünlüğünü kaybetmesine ve mekanik dayanıklılığının azalmasına neden olur.

Bu değişikliklerden kaynaklı olarak elastomerin fiziksel ve mekanik özellikleri olumsuz etkilenebilir. Bu bağlamda antioksidan katkısı olmayan P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) elastomerinin uzun dönem yaşlanma ve yüksek sıcaklık değerlerinde mekanik değerlerinin olumsuz yönde etkilendiği görülmektedir. Öte yandan 6PPD ve TDQ antioksidan katkılı P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) elastomerlerinin kısa ve uzun dönem kopma dayanımı ve kopma uzama değerlerinde önemli ölçüde iyileşme gözlenmiştir.

Özellikle 6PPD antioksidanı kullanılan elastomer gruplarında uzun dönem yaşlanmada mekanik özelliklerde olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Buradan, özellikle kısa ve uzun dönemde elastomerlerin termal yaşlanma dayanımlarını geliştirmekte 6PPD ve TDQ'nun başarılı antioksidanlar olduğu söylenebilir.

4.3. Isıl Yaşlanmanın 6PPD ve TDQ İçeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) Elastomerlerinin Çapraz Bağ Yoğunluğu Üzerindeki Etkisi

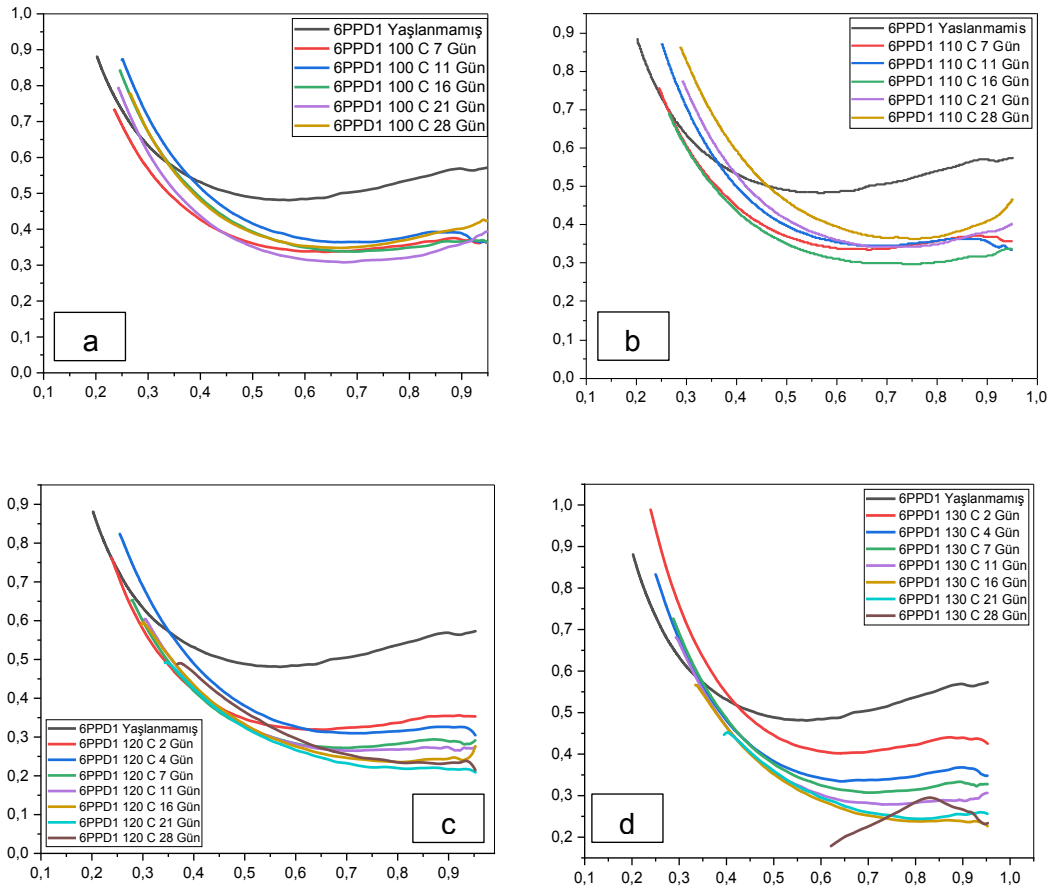
Isıl yaşlanma sonrasında, 6PPD ve TDQ içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin çapraz bağ yoğunlukları Şekil 4.20-26'daki Mooney-Rivlin eğrileri kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler Tablo 11-17'deki tablolarda verilmiştir. Ayrıca antioksidan tipi ve oranının 100-130 °C' yaşlandırma sıcaklıklarında referans örneğin çapraz bağ yoğunluğu değerleri ile karşılaştırma tabloları Tablo 4.18-21'de verilmiştir. Tablolar incelendiğinde 100 °C yaşlandırma sıcaklığında genel olarak TDQ ve 6PPD antioksidan oranları arttıkça çapraz bağ yoğunluklarında azalma görülmektedir. 6PPD ve TDQ kullanılan örnekler arasında kıyaslama yapıldığında en yüksek çapraz bağ yoğunlukları 1 phr TDQ kullanılan örneklerde görülmektedir. Yalnızca 28.günün sonunda 2 phr TDQ kullanılan örneklerde 1 phr kullanılan örneklere göre daha yüksek çapraz bağ yoğunluğu hesaplanmıştır (Tablo 4.18).



Şekil 4. 20. P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin (REF) ısıl yaşlanma sonrası Mooney-Rivlin Eğrilerinin ısıl yaşlanma süresi ile değişimi a) 100 °C b) 110 °C c) 120 °C ve d) 130 °C

Tablo 4. 11. Isıl yaşlanma sonrası antioksidan içermeyen referans örneklerin Mooney-Rivlin eğrilerinden elde edilen çapraz bağ yoğunlukları.

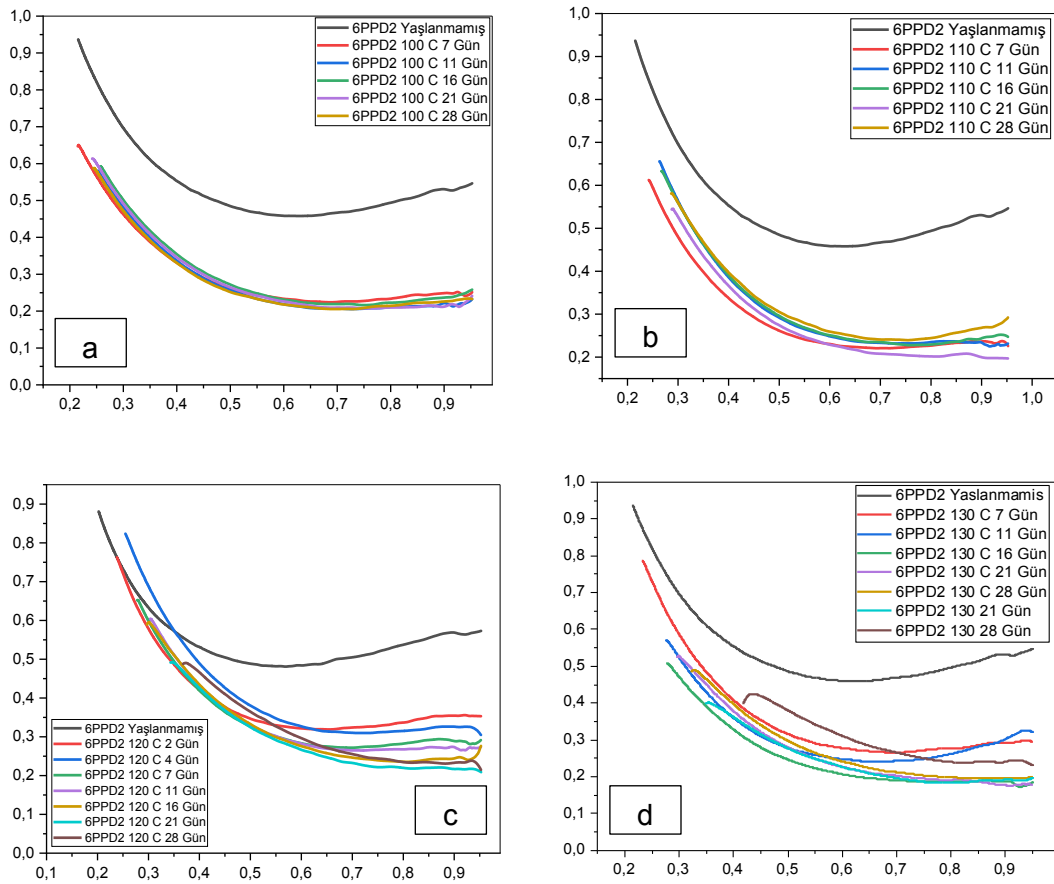
REF	Yaşlanma Süresi (Gün)								
	Sıcaklık	0	2	4	7	11	16	21	28
Çapraz Bağ Yoğunluğu (mol/cm ³)	100 °C	224	222	220	220	271	242	226	159
	110 °C	224	222	219	228	193	186	34	ÖA ¹
	120 °C	224	177	108	ÖA	ÖA	-	-	-
	130 °C	224	148	90	ÖA	ÖA	-	-	-



Şekil 4. 21.1 phr 6PPD içeren Poli (ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin ısıl yaşlanma sonrası Mooney-Rivlin Eğrilerinin ısıl yaşlanma süresi ile değişimi a) 100 °C b) 110 °C c) 120 °C ve d) 130 °C

Tablo 4. 12. 1 phr 6PPD içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin ısı yaşlanma sonrası karışımların Mooney-Rivlin eğrilerinden elde edilen çapraz bağ yoğunlukları.

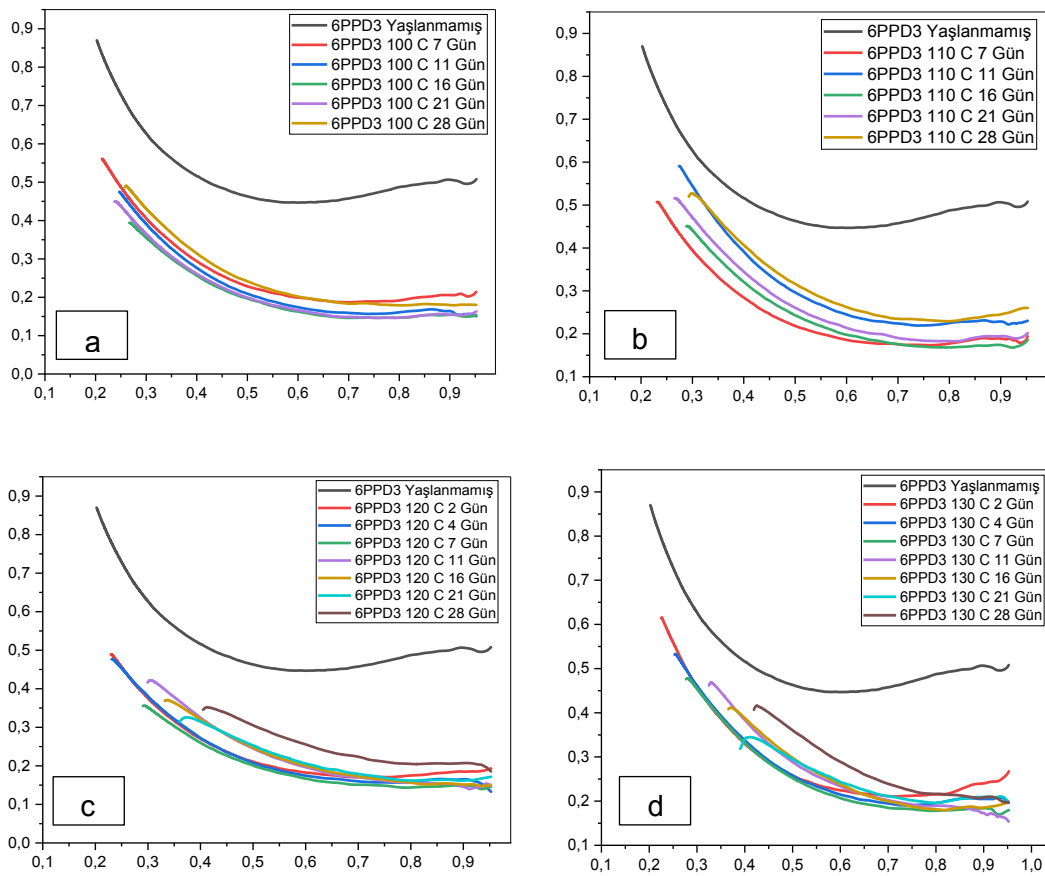
6PPD1	Yaşlanma Süresi (Gün)								
	Sıcaklık	0	2	4	7	11	16	21	28
Çapraz Bağ Yoğunluğu (mol/cm ³)	100 °C	242	240	235	222	211	214	209	210
	110 °C	242	240	236	214	200	181	156	150
	120 °C	242	212	203	178	196	114	127	108
	130 °C	242	234	224	207	159	156	108	ÖA



Şekil 4. 22. 2 phr 6PPD içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin ısı yaşlanma sonrası Mooney-Rivlin Eğrilerinin ısı yaşlanma süresi ile değişimi a) 100 °C b) 110 °C c) 120 °C ve d) 130 °C

Tablo 4. 13. 2 phr 6PPD içeren P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) elastomerlerinin ısıl yaşlanma sonrası karışımların Mooney-Rivlin eğrilerinden elde edilen çapraz bağ yoğunlukları.

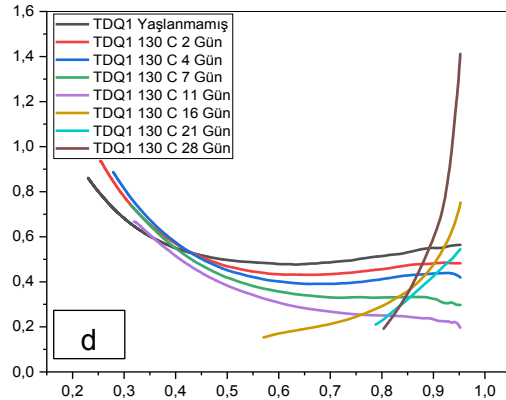
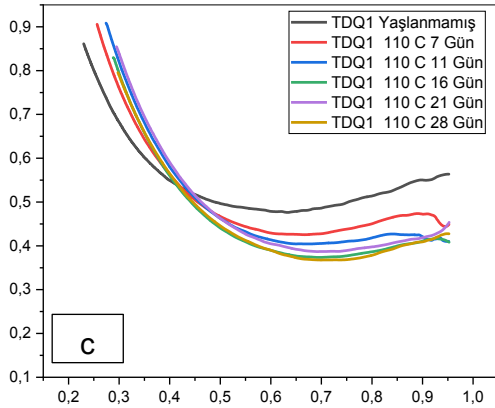
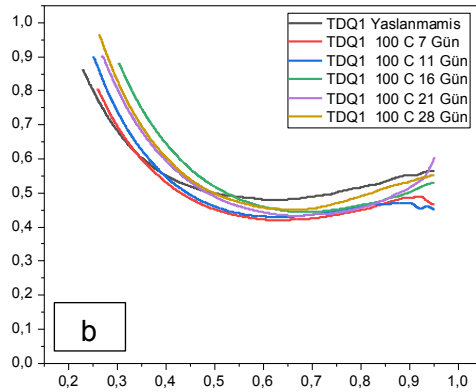
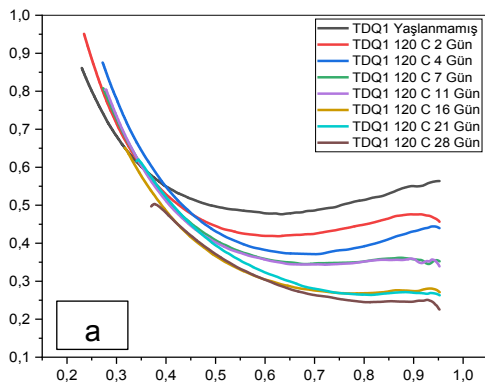
6PPD2	Yaşlanma süresi (Gün)								
	Sıcaklık	0	2	4	7	11	16	21	28
Çapraz Bağ Yoğunluğu (mol/cm ³)	100 °C	237	230	223	143	142	150	151	153
	110 °C	237	228	222	132	133	115	105	103
	120 °C	237	155	142	142	127	118	101	131
	130 °C	237	132	130	136	144	102	95	60



Şekil 4. 23. 3 phr 6PPD içeren P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) elastomerlerinin ısıl yaşlanma sonrası Mooney-Rivlin Eğrilerinin ısıl yaşlanma süresi ile değişimi a) 100°C b) 110°C c) 120°C ve d) 130°C

Tablo 4. 14. 3 phr 6PPD içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin ısı yaşlanma sonrası karışımların Mooney-Rivlin eğrilerinden elde edilen çapraz bağ yoğunlukları.

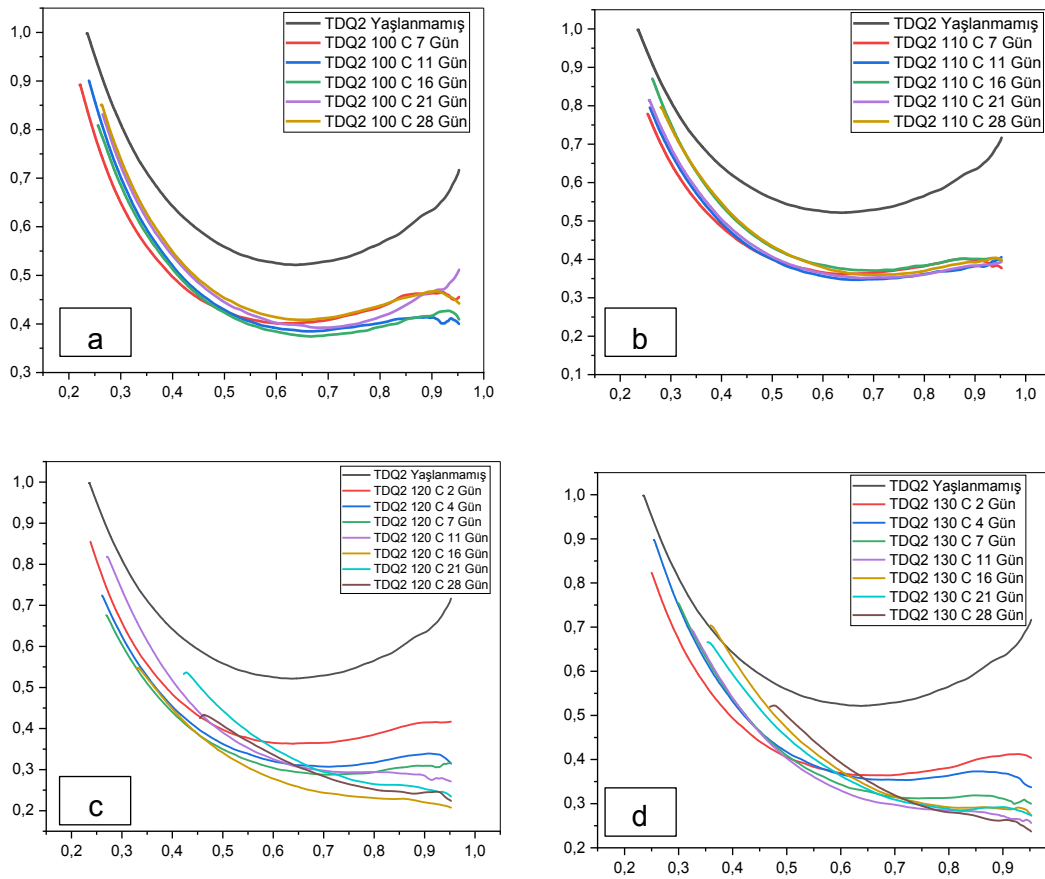
6PPD3	Yaşlanma Süresi (Gün)								
	Sıcaklık	0	2	4	7	11	16	21	28
Çapraz Bağ Yoğunluğu (mol/cm ³)	100 °C	220	212	199	140	108	118	107	90
	110 °C	220	209	198	133	108	99	102	72
	120 °C	220	129	113	91	81	73	85	80
	130 °C	220	138	106	107	112	47	41	2



Şekil 4. 24. 1 phr TDQ içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin ısı yaşlanma sonrası Mooney-Rivlin Eğrilerinin ısı yaşlanma süresi ile değişimi a) 100 °C b) 110 °C c) 120 °C ve d) 130 °C

Tablo 4. 15. 1 phr TDQ içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin ısıl yaşlanma sonrası karışımların Mooney-Rivlin eğrilerinden elde edilen çapraz bağ yoğunlukları.

TDQ1	Yaşlanma Süresi (Gün)								
	Sıcaklık	0	2	4	7	11	16	21	28
Çapraz Bağ Yoğunluğu (mol/cm ³)	100 °C	233	230	220	235	246	241	231	202
	110 °C	233	231	230	233	245	222	213	216
	120 °C	233	232	215	229	194	173	167	178
	130 °C	233	241	225	225	220	ÖA	ÖA	ÖA ¹

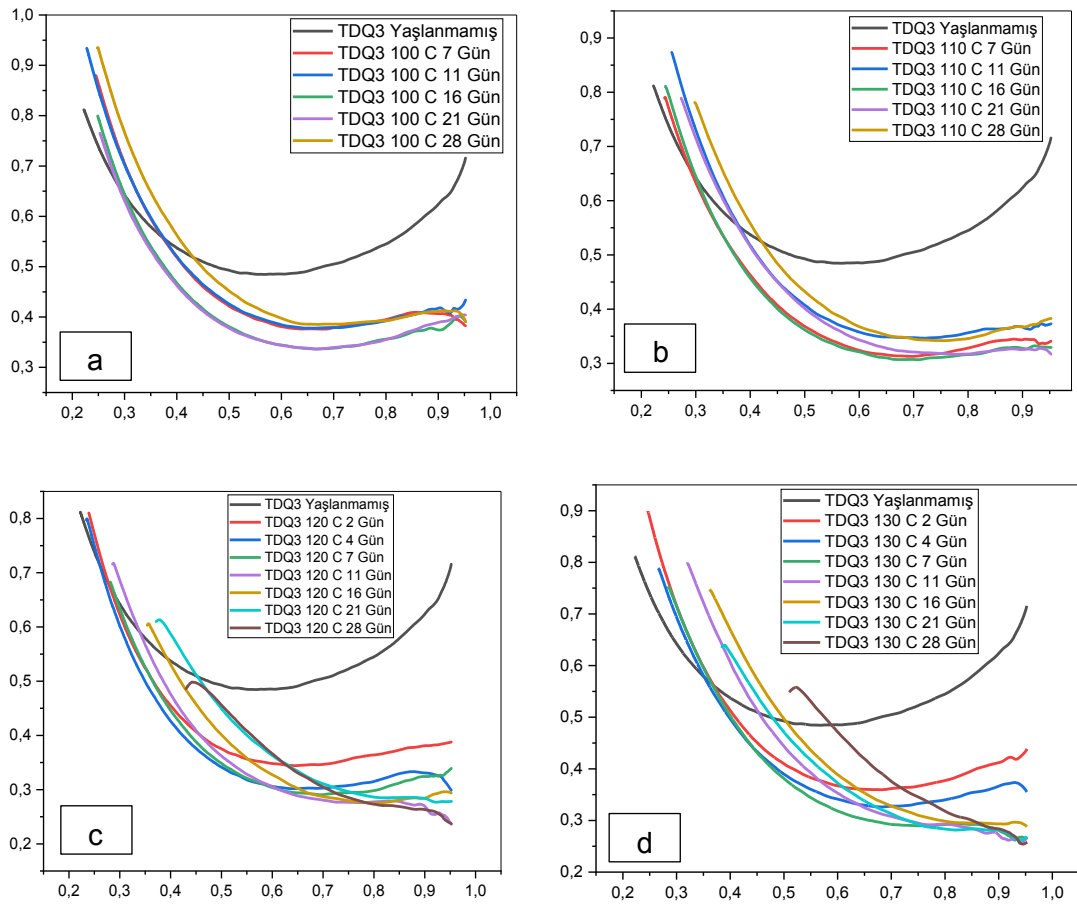


Şekil 4. 25. 2 phr TDQ içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin ısıl yaşlanma sonrası Mooney-Rivlin Eğrilerinin ısıl yaşlanma süresi ile değişimi a) 100 °C b) 110 °C c) 120 °C ve d) 130 °C

¹ ÖA: Ölçüm Alınamadı

Tablo 4. 16. 2 phr TDQ içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin ısıl yaşlanma sonrası karışımların Mooney-Rivlin eğrilerinden elde edilen çapraz bağ yoğunlukları.

TDQ2	Yaşlanma Süresi (Gün)								
	Sıcaklık	0	2	4	7	11	16	21	28
Çapraz Bağ Yoğunluğu (mol/cm ³)	100 °C	240	238	235	231	237	231	228	233
	110 °C	240	235	233	235	239	224	220	230,0
	120 °C	240	245	188	197	29	0,7	ÖA	ÖA
	130 °C	240	220	207	173	8	ÖA	ÖA	ÖA



Şekil 4. 26. 3 phr TDQ içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin ısıl yaşlanma sonrası Mooney-Rivlin Eğrilerinin ısıl yaşlanma süresi ile değişimi a) 100 °C b) 110 °C c) 120 °C ve d) 130 °C

Tablo 4. 17. 3 phr TDQ içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin ısıtılma sonrası Mooney-Rivlin eğrilerinden elde edilen çapraz bağ yoğunlukları.

TDQ3	Yaşlanma Süresi (Gün)								
	Sıcaklık	0	2	4	7	11	16	21	28
Çapraz Bağ Yoğunluğu (mol/cm ³)	100 °C	236	235	236	229	235	215	214	203
	110 °C	236	238	238	204	212	200	180	185
	120 °C	236	235	227	211	192	116	ÖA	ÖA
	130 °C	236	234	229	183	96	68	ÖA	ÖA

110 °C yaşlandırma sıcaklığında antioksidan kullanımının referans örneğin çapraz bağ yoğunluğu üzerindeki etkileri 16.günden sonra belirgin şekilde görülmeye başlanmıştır. 16.günde referans örneğin çapraz bağ yoğunluğu 186 mol/cm³ iken, 21.günde %81,9 azalmış ve 28.günde örnek tamamen bozunmuştur. Öte yandan 1 phr 6PPD kullanılan örnekler 16-28 gün aralığında çapraz bağ yoğunluklarını yaklaşık %83 oranında korumuştur (16.gün; 181 mol/cm³, 28.gün;150 mol/cm³). 2 phr TDQ kullanılan örneklerde ise bir düşüş gözlenmemiş hatta 28.günün sonunda 16.güne göre %3'lük bir artış görülmektedir (16.gün: 224 mol/cm³, 28.gün: 230 mol/cm³).

120 ve 130 °C'lerdeki yaşlandırma koşullarında referans örnek 7.günde tamamen bozunmuştur. Bu sıcaklıklarda antioksidan katkısının çapraz bağ yoğunluğu üzerindeki koruma etkisi daha net görülmektedir. 120°C'de 4-7 gün aralığında 6PPD kullanılan örneklerde 1,2,3 phr içeren örnekler sırasıyla %88, %100, %80 ile çapraz bağ yoğunluklarını korumuştur. TDQ içeren örneklerde ise korumaya ek olarak çapraz bağ yoğunluklarında ekstra bir artış görülmektedir. 11-28 gün aralığı değerlendirildiğinde ise 2 phr 6PPD ve 1phr TDQ içeren örneklerin 28.günün sonunda bile çapraz bağ yoğunluklarında artış görülürken TDQ kullanımında 2 ve 3 phr oranlarında çapraz bağ yoğunluğunda sert düşüşler görülmektedir. Sonuçlar toplu olarak incelendiğinde 120°C yaşlandırma sıcaklığında uzun dönem yaşlanma için (28 gün) 6PPD için 2 phr kullanımın, TDQ için ise 1 phr kullanımın optimum olduğu düşünülmektedir. 130°C yaşlandırma sıcaklığında, 16-28 gün aralığında 1,2,3 phr TDQ içeren örneklerin ve ayrıca 1,3 phr 6PPD kullanılan örneklerin çapraz bağ yoğunlukları hızla düşerken 2 phr 6PPD kullanılan örnekler 28.günün sonunda bile yaklaşık %40 oranında koruyuculuk sağlamaktadır.

Polimerlerin çapraz bağlanması, bir yandan çözünürlüğün azalmasına diğer yandan termal kararlılığın ve kimyasallara karşı direncin artmasına neden olur. Antioksidan kullanımı referans örneğin çapraz bağ yoğunluğunda bariz bir koruma sağlamıştır. Isıl yaşlanma sırasında oksidatif bozunma meydana geldiğinden çapraz bağ yoğunluğunda ve polimer ana zincirinde bozunmalar meydana gelmektedir. Antioksidan katkısı ile termo-oksidatif bozunma sırasında ozonun polimerin üç boyutlu ağ yapısına saldırmadan bir miktar elimine edildiği ve polimer ana zincirindeki bozunmayı minimize ettiği dolayısıyla kullanılan elastomerlerin termal kararlılığını arttırdığı ve çapraz bağ yoğunluğunda bir değişime yol açmadığı çıkarımı yapılabilir.

Antioksidan kullanımının çapraz bağ yoğunluğunu arttırmasının nedeni ile ilgili teorik olarak kesin bir sonuca ulaşamamakla birlikte antioksidan kullanılan örneklerde antioksidanın karışımdaki dağılımı iyileştirme, homojenliği arttırma ve dolayısı ile çapraz bağlanmayı nötralize ettiği çıkarımı yapılabilir.

4.4. P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) Elastomer Karışımların Ömür Süresinin Hesaplanması

Yukarıda ayrıntılarıyla verilen yaşlanma çalışmalarının ve mekanik özelliklerinin değişiminin incelenmesinin altında P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) esaslı elastomerlerin ömür süresinin ne kadar olduğunun bulunması yatmaktadır.

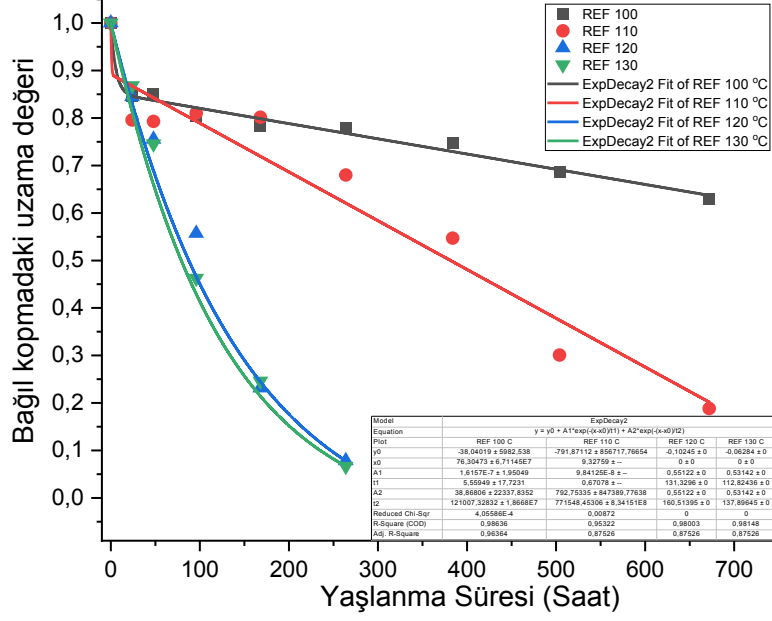
Bir malzemenin farklı sıcaklıklarda ve sürelerde yaşlanma işlemine maruz kalması sonrası belli bir özelliğinin zamanla değişimine bağlı olarak elde edilen test verileri kullanılarak tahmini ömür süresinin tayininde yaygın yöntemlerinden biri Arrhenius yaklaşımıdır. Arrhenius yaklaşımına göre verilerin başlangıç değerinin belli bir yüzde azalmasına ulaşma süresi (eşik değeri) gibi malzemede yaşlanma koşullarına bağlı olarak meydana gelen değişimleri kriter olarak seçmeyi içermektedir.

Arrhenius yaklaşımında, malzemenin bir özelliğinin değişimi zamanının logaritmasına karşın yaşlanma sıcaklığının tersinin doğrusal olup olmadığı tespit edilir. Bu yöntemle göre her eğriden sadece tek bir nokta seçilmektedir. Bozulma eğrilerinden en az birini analiz etmeyi seçtiği noktadan bağımsız olarak zaman ve sıcaklık arasındaki aynı işlevsel ilişkinin devam edeceği (sonuçların farklı azalma yüzdeleri (%20, %40, %50, %70 gibi) değerlerde de aynı doğrusal eğimle devam edeceği) öngörülmektedir [106].

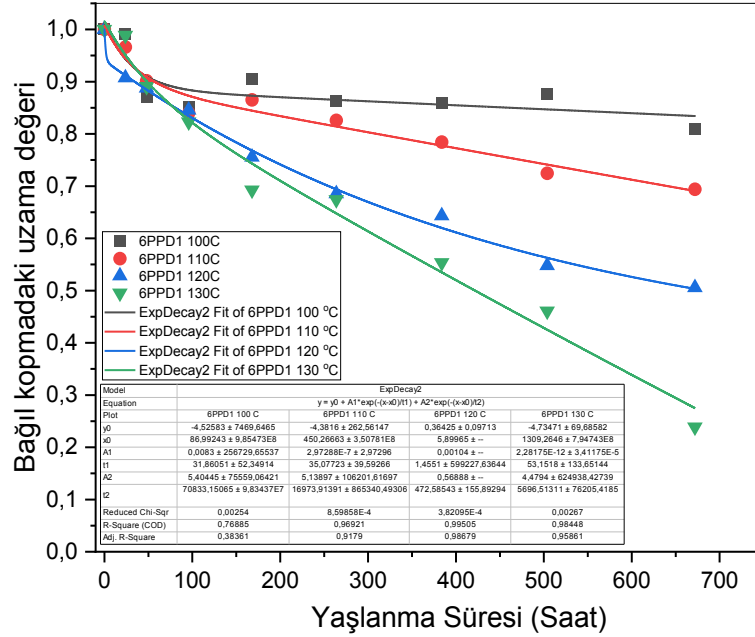
Bu çalışmada P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin ömür süresinin hesaplanması amacıyla elastomerlerin mekanik testler sonucunda elde edilen kopmadaki uzama değeri kullanılmıştır. Bu özelliğin %20 ve %40 oranında kaybedilmesi ömür süresinin belirlenmesi için seçilen eşik değerleridir. Hazırlanmış yedi elastomerin bu 100, 110, 120 ve 130 °C sıcaklıklarda yaşlanması sonucunda elde edilen mekanik test eğrilerinden elde edilen % uzama değerleri zamana karşı çizilen eğrileri bir pik fit programı kullanılarak değerlendirilmiştir. Tüm karışımların kopmadaki uzama değerlerinin zamana karşı çizilen eğrilerin aşağıda verilen 2. dereceden üstel sönümlenme (exponential decay) denklemi ile yüksek uyumla eğrilerin sönüm denklemleri belirlenmiştir. Bu denklem Eşitlik 4.5'te verilmiştir.

$$y = A_1 * \exp(-x/t_1) + A_2 * \exp(-x/t_2) + y_0 \dots\dots\dots (Eşitlik 4.5)$$

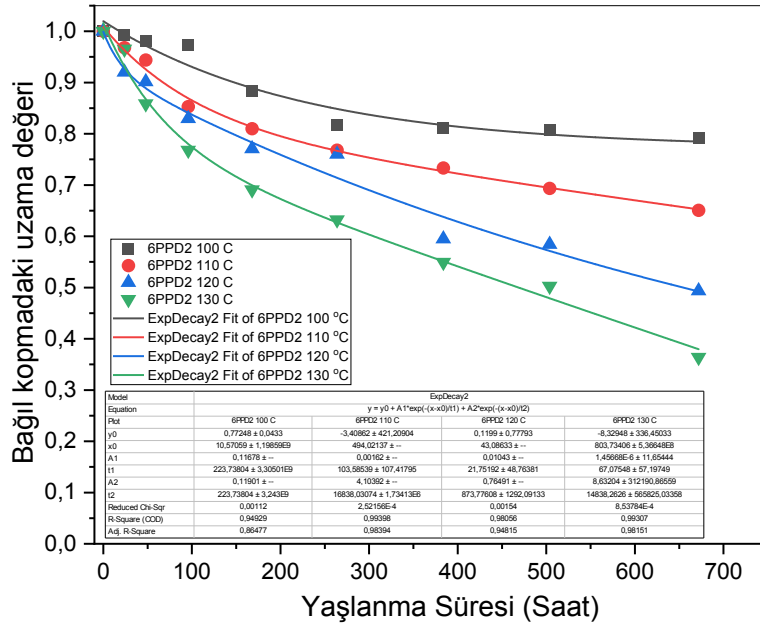
Şekil 4.27-4.33' de hazırlanmış karışımların kopmadaki uzamasının yaşlandırma süresi ile değişimi ve bu değişimin üstel sönümlenme denklemine fit edilmiş eğrileri verilmiştir. Bu eğrilerin değerlendirilmesi sonucunda her bir sıcaklık için kopmadaki uzamanın belirlenen eşik değeri kadar düşmesi için elde edilen zaman değerlerinin logaritması Arrhenius eşitliğine göre ($\ln k = A - \frac{E_a}{RT}$) 1/T değerlerine karşı grafiğe geçirilmiş ve bu eğrilerin 25 °C ye ekstrapole edilmesiyle oda sıcaklığında atmosferik koşullarda P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerinin ömür değeri belirlenmiştir. Karışımların kopmadaki uzama değerlerinin %20'sinin ve %40'ının azalması için $\ln t - 1/T$ grafikleri sırasıyla Şekil 4.34 ve Şekil 4.35'te verilmiştir.



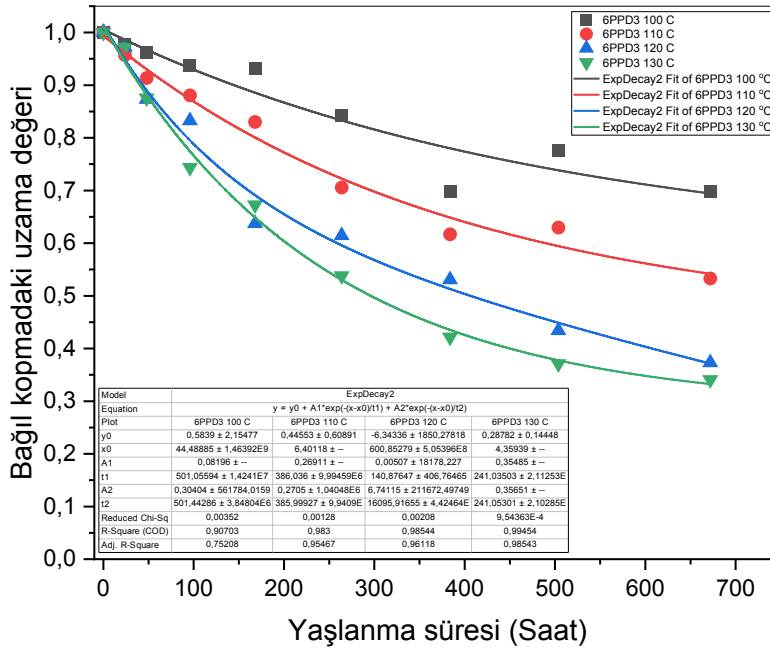
Şekil 4. 27. 100, 110, 120 ve 130 °C’de yaşlandırılmış REF karışımının bağlı kopmadaki uzamasının yaşlandırma süresi ile değişimi ve bu değişimin eğri denklemi.



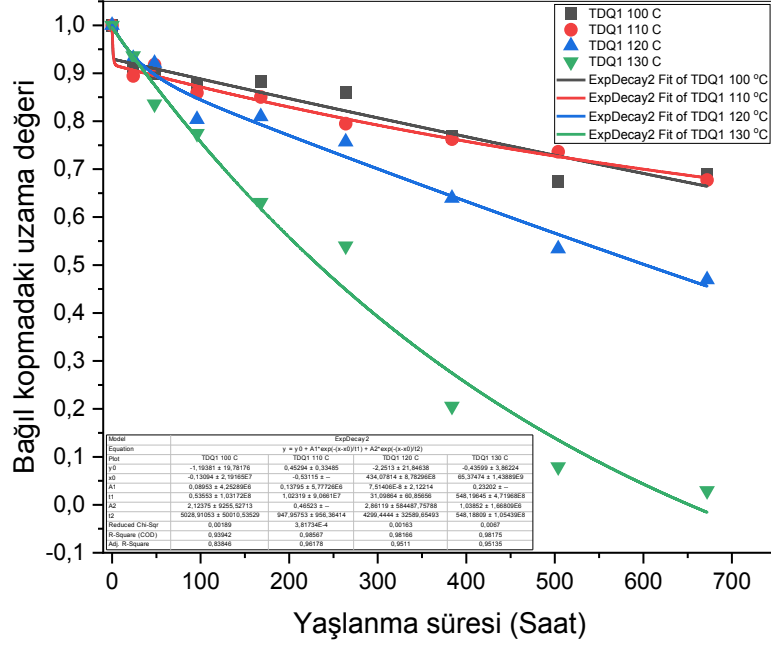
Şekil 4. 28. 100, 110, 120 ve 130 °C’de yaşlandırılmış 6PPD 1 karışımının bağlı kopmadaki uzamasının yaşlandırma süresi ile değişimi ve bu değişimin eğri denklemi.



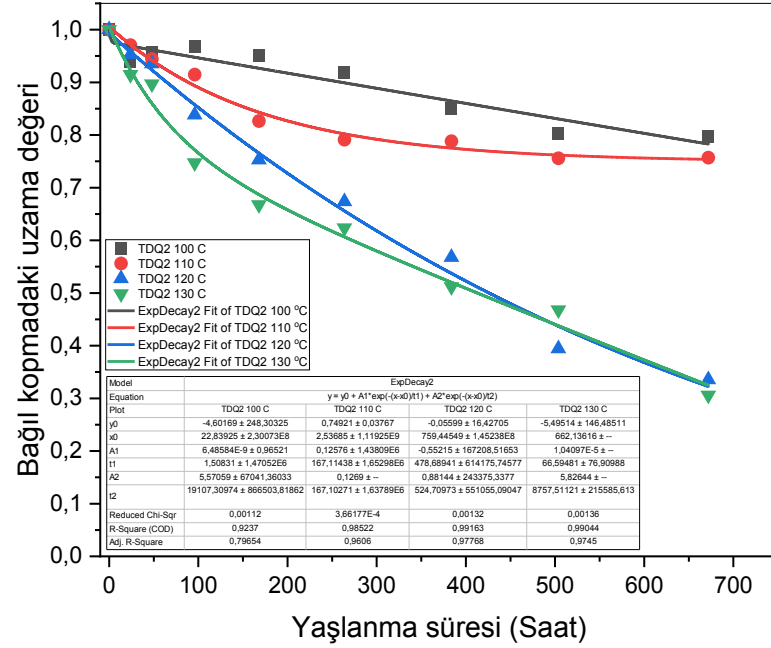
Şekil 4. 29. 100, 110, 120 ve 130 °C’de yaşlandırılmış 6PPD 2 karışımının bağıl kopmadaki uzamasının yaşlandırma süresi ile değişimi ve bu değişimin eğri denklemi.



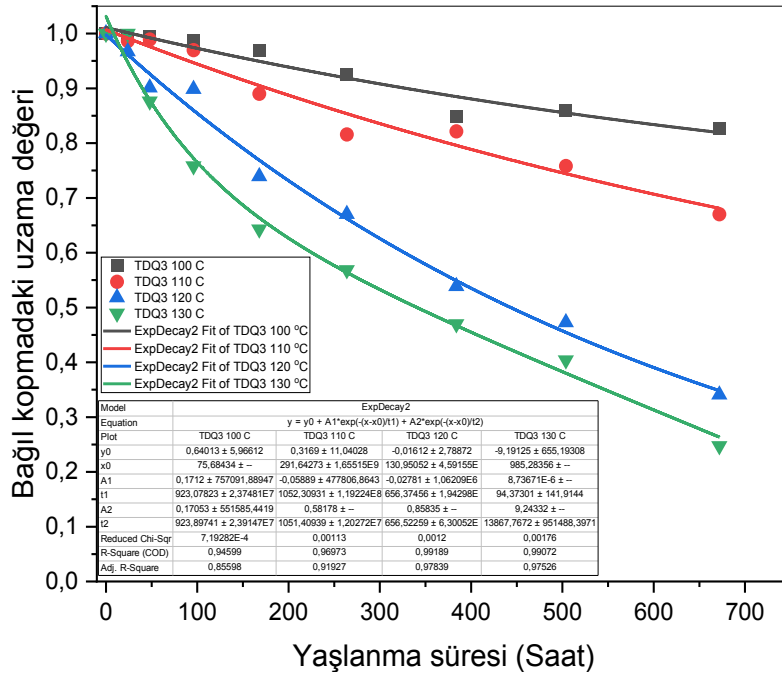
Şekil 4. 30. 100, 110, 120 ve 130 °C’de yaşlandırılmış 6PPD 3 karışımının bağıl kopmadaki uzamasının yaşlandırma süresi ile değişimi ve bu değişimin eğri denklemi.



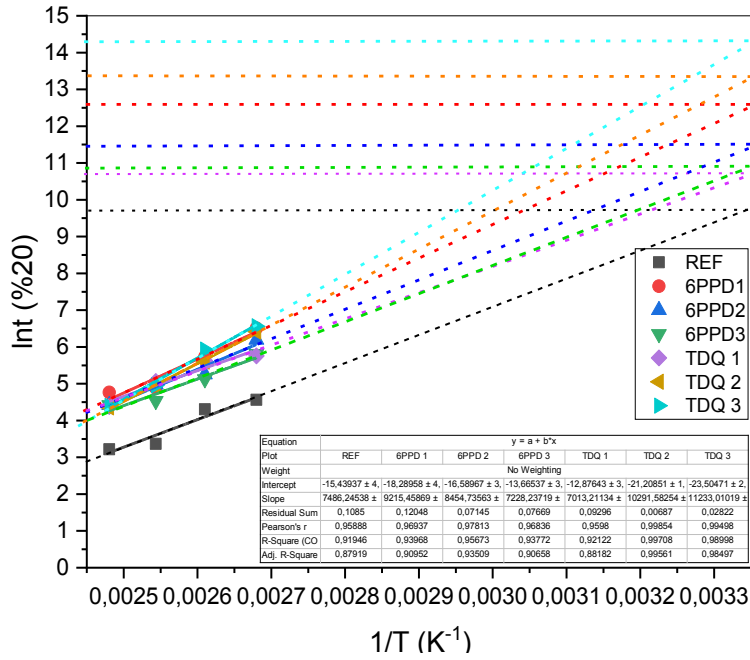
Şekil 4. 31. 100, 110, 120 ve 130 °C’de yaşlandırılmış TDQ 1 karışımının bağıl kopmadaki uzamasının yaşlandırma süresi ile değişimi ve bu değişimin eğri denklemini.



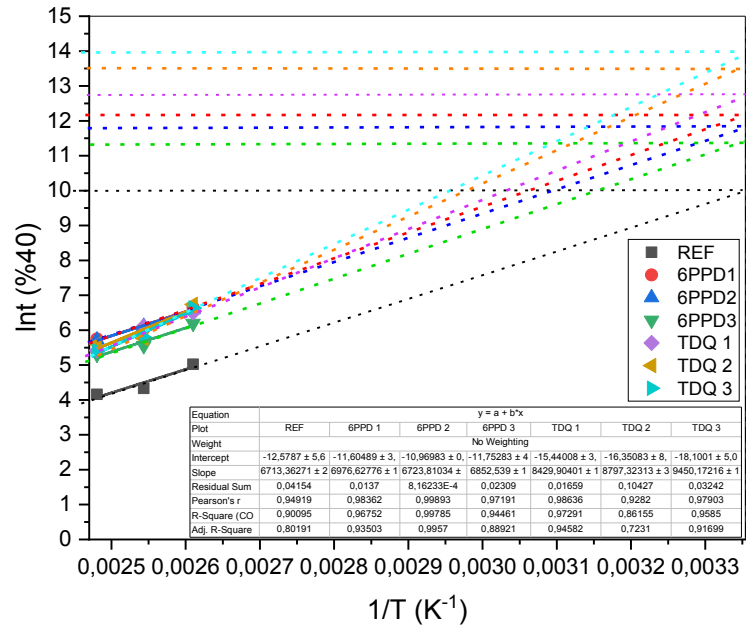
Şekil 4. 32. 100, 110, 120 ve 130 °C’de yaşlandırılmış TDQ 2 karışımının bağıl kopmadaki uzamasının yaşlandırma süresi ile değişimi ve bu değişimin eğri denklemini.



Şekil 4. 33. 100, 110, 120 ve 130 °C’de yaşlandırılmış TDQ 3 karışımının bağıl kopmadaki uzamasının yaşlandırma süresi ile değişimi ve bu değişimin eğri denklemi.



Şekil 4. 34. Karışımların kopmadaki uzamanın %20 oranında azalması için gerekli sürelerin 1/T karşı çizilen Arrhenius eğrileri (25°C).



Şekil 4. 35. Karışımların kopmadaki uzamamın %40 oranında azalması için gerekli sürelerin 1/T karşı çizilen Arrhenius eğrileri (25°C).

Eğrilerin değerlendirilmesi sonucunda hazırlanmış elastomerlerin mekanik özelliklerinin oda sıcaklığında %20 ve %40 oranında azalması için gereken zamanlar Tablo 4.18’de verilmiştir.

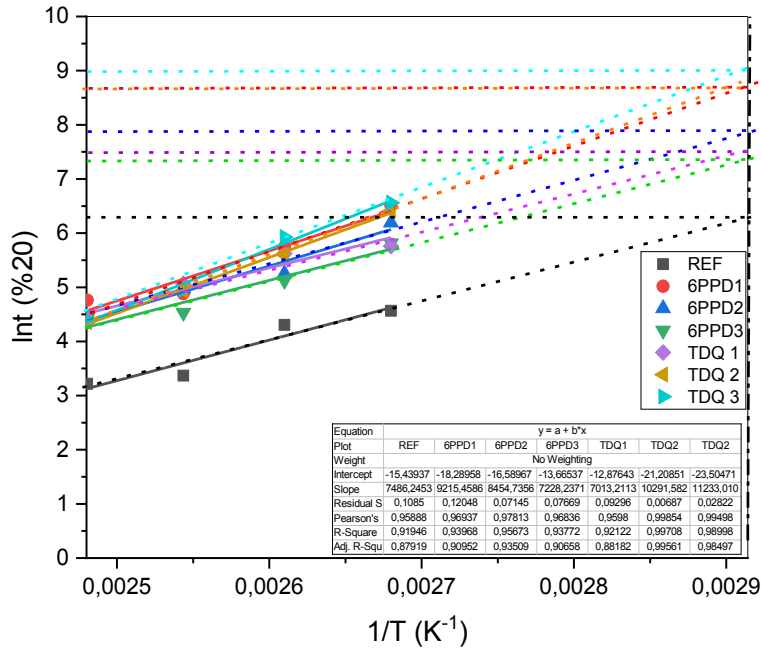
Tablo 4. 18. Karışımların Arrhenius yaklaşımı kullanılarak hesaplanan ömür değerleri (T: 25°C).

Elastomer	Kopma Uzamasının %20 azalması için				Kopma Uzamasının %40 azalması için			
	ln t	t (Saat)	Gün	Yıl	ln t	t (Saat)	Gün	Yıl
REF	9,70	16334,0	680,6	1,9	10,05	23156,0	964,8	2,6
6PPD 1	12,32	224134,0	9338,9	25,6	12,01	164390,0	6849,6	18,8
6PPD 2	11,47	95511,0	3979,6	10,9	11,61	110194,0	4591,4	12,6
6PPD 3	10,86	52052,0	2168,8	5,9	11,37	86681,0	3611,7	9,9
TDQ 1	10,70	44134,0	1838,9	5,0	12,74	341123,0	14213,5	38,9
TDQ 2	13,40	659343,0	27472,6	75,3	13,16	519177,0	21632,4	59,3
TDQ 3	14,28	1594387,0	66432,8	182,0	13,67	864580,0	36024,2	98,7

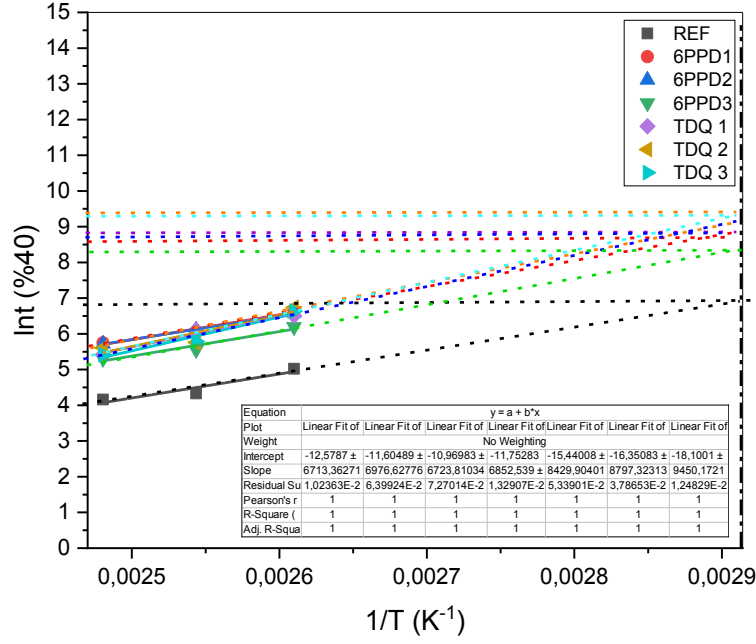
Tablo 4.18’de elde edilen ömür süreleri bu çalışmada 6PPD ve TDQ ile katkılanmış P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerinin 25 °C sıcaklıktaki ömür sürelerinin önemli oranda arttırılabileceğini göstermiştir. Antioksidan içermeyen bir P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerinin mekanik özelliklerini oda sıcaklığında 1,9 yıl sonunda %20 oranında 2,6 yılın sonunda da % 40 oranında kaybedebileceği bulunmuştur.

Ancak elastomer sisteminin içine 6PPD ve TDQ eklenmesiyle ömür süresi üzerinde önemli bir iyileşme sağladığı görülmüştür (Tablo 4.18). Referans karışımına göre 6PPD antioksidan içeren serilerde mekanik özelliklerin %20 azalmasında en yüksek ömür süresi 1 phr oranında 6PPD içeren 6PPD1 karışımında gözlenmiştir. Bu sistemin 25°C’de özelliklerin %20 oranında azalması için gerekli sürenin 25,6 yıl olduğu bulunmuştur. TDQ antioksidan içeren elastomerleri mekanik özelliklerin %20 azalmasında en iyi ömür süresi TDQ 3 karışımında gözlenmiştir. TDQ 3 elastomerinin 25°C’de özelliklerin %20 oranında azalması için gerekli sürenin 182,0 yıl olarak tespit edilmiştir. Antioksidan kullanılması durumunda mekanik özelliklerin oda sıcaklığında %40 oranında kaybedilmesi için geçen süre açısından da bir iyileşme yarattığı görülmüştür. Antioksidan içermeyen bir P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerinin mekanik özelliklerinin %40 oranında kaybedilmesi için geçen süre sadece 2,6 yıl iken 1 phr oranında 6PPD kullanılan sistemde bu süre 18,8 yıla çıkmıştır. 3 phr oranında TDQ kullanılması durumunda bu sürenin 98,7 yıla kadar arttırılabileceği tespit edilmiştir.

Bu sonuçlar P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin 6PPD ve TDQ gibi antioksidanlar kullanılarak 25 °C sıcaklıkta ömür süresinin 100 yıl gibi çok uzun süreler kullanılabilecek bir malzeme formuna dönüştürülebileceğini ve P(ECH-ko-EO-ko-AGE) ile hazırlanacak elastomerlerin ısı kararlılığının arttırılması için reçetelerine ısı kararlı kılıcı yardımcı kimyasalların eklenmesinin kaçınılmaz olduğunu göstermiştir.



Şekil 4. 36. Karışımların kopmadaki uzamamın %20 oranında azalması için gerekli sürelerin 1/T karşı çizilen Arrhenius eğrileri (70°C).



Şekil 4. 37. Karışımların kopmadaki uzamamın %40 oranında azalması için gerekli sürelerin 1/T karşı çizilen Arrhenius eğrileri (70°C).

Tablo 4. 19. Karışımların Arrhenius yaklaşımı kullanılarak hesaplanan ömür değerleri (70°C).

Elastomer	Kopma Uzamasının %20 azalması için				Kopma Uzamasının %40 azalması için			
	ln t	t (Saat)	Gün	Yıl	ln t	t (Saat)	Gün	Yıl
REF	6,25	518,0	21,6	0,06	6,98	1074,9	44,8	0,12
6PPD 1	7,33	1525,4	63,6	0,17	8,54	5115,3	213,1	0,58
6PPD 2	7,49	1790,1	74,6	0,21	8,72	6124,2	255,2	0,70
6PPD 3	7,85	2565,7	106,9	0,29	8,30	4023,9	167,7	0,46
TDQ 1	8,66	5767,5	240,3	0,65	8,82	6768,3	282,0	0,77
TDQ 2	8,99	8022,5	334,3	0,92	8,99	8022,5	334,3	0,91
TDQ 3	9,02	8266,8	344,5	0,94	9,48	13095,2	545,6	1,49

Elastomerlerin daha yüksek sıcaklıklardaki (örneğin askeri uygulamalar) için kullanım süresini belirlemek amacıyla 70 °C sıcaklık için de ömür süreleri hesaplanmıştır. Şekil 4.37-38'de verilen eğrilerin değerlendirilmesi sonucunda hazırlanmış elastomerlerin mekanik özelliklerinin 70 °C sıcaklığında %20 ve %40 oranında azalması için gereken süreler Tablo 4.19'da verilmiştir. Elde edilen ömür süreleri, 6PPD ve TDQ ile katkılanmış P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerinin 70 °C sıcaklıktaki ömür sürelerinin oda sıcaklığına kıyasla çok daha düşük olduğu ancak yine antioksidan katkısı ile birlikte ömür sürelerinin referans örneğe kıyasla artırılabilirliğini göstermiştir. Antioksidan içermeyen

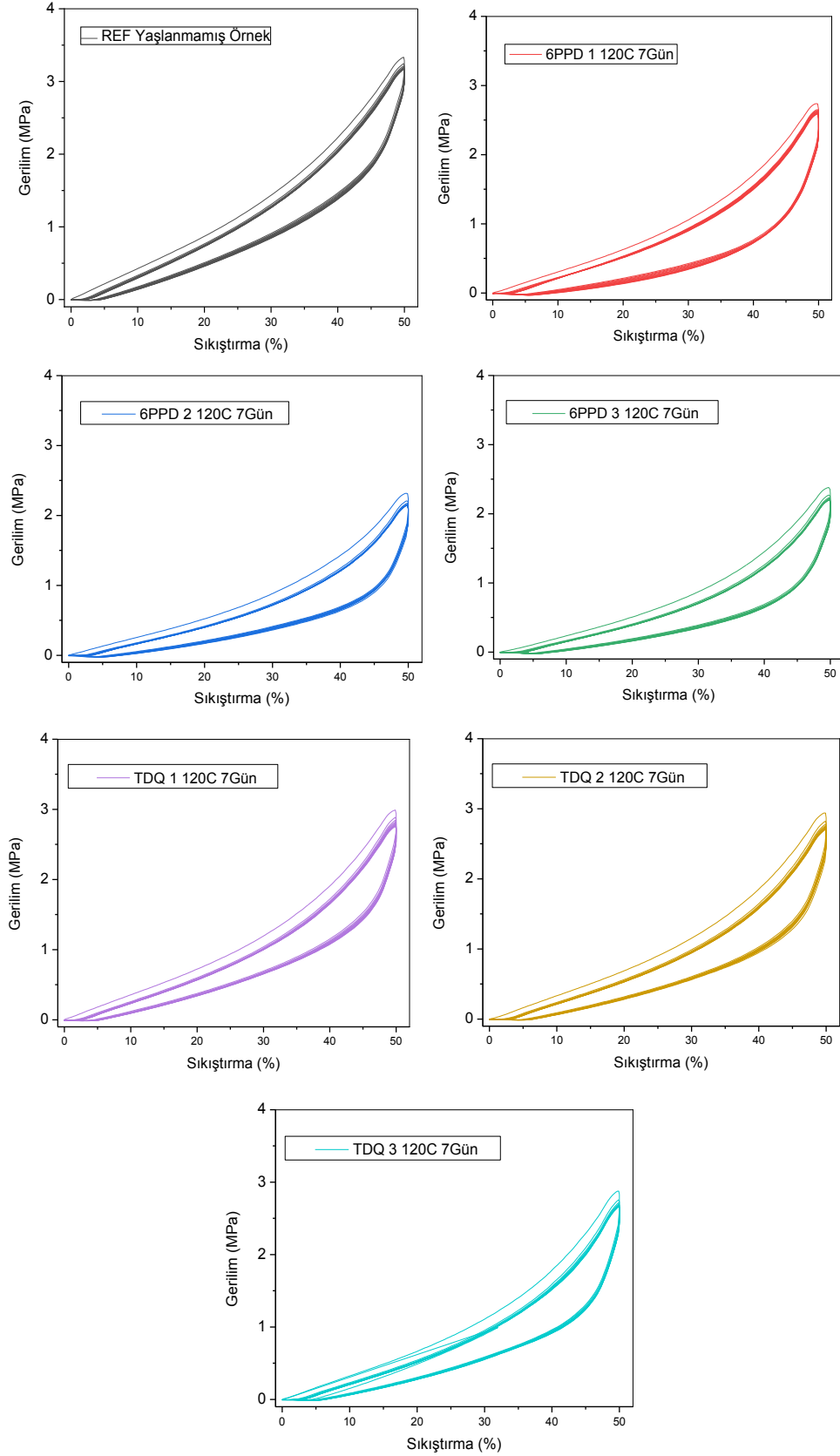
bir P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) elastomerinin mekanik özelliklerini 70°C sıcaklığında yaklaşık 22 gün sonunda %20 oranında 45 günün sonunda da % 40 oranında kaybedebileceği bulunmuştur. Öte yandan örneğin 3 phr oranında TDQ kullanımı ile elastomerin %40 oranındaki mekanik özelliklerdeki kaybı 546 güne çıktığı ve ömür süresinin 12 kat arttığı görülmektedir.

4.5. Antioksidan Türü ve Oranının P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) Elastomerlerinin Isıl Yaşlanma Sonrası Enerji Sönümlenme Özelliklerine Etkisi

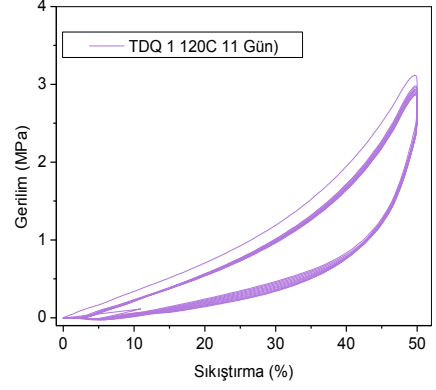
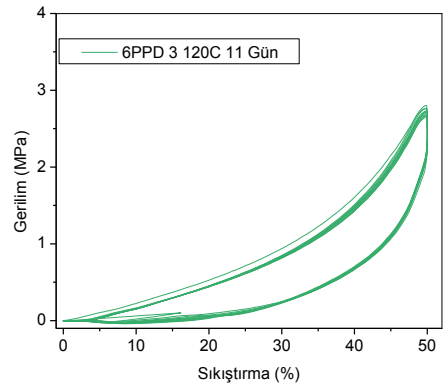
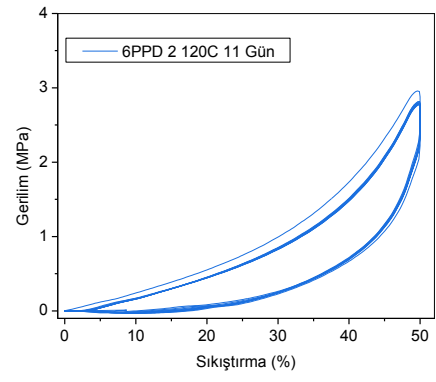
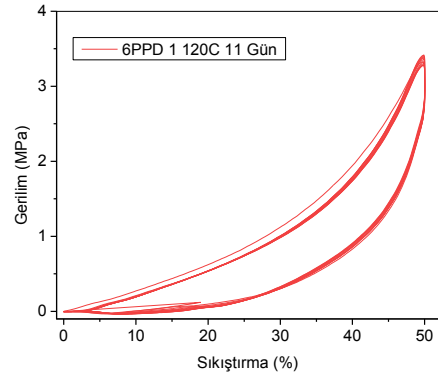
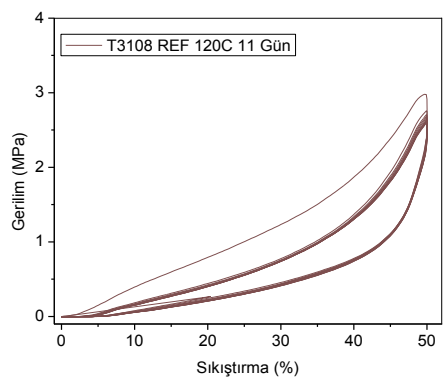
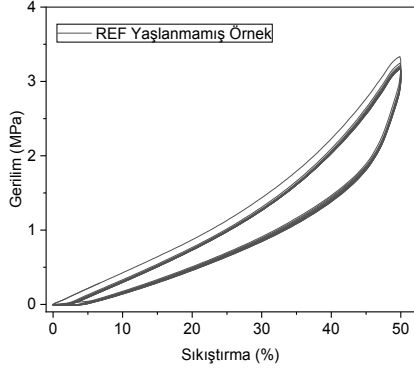
Elastomer malzemelerin performansını belirleyen önemli faktörlerden biri, uzun süreli kullanım ve çevresel koşullara maruz kalmaları sonucu ortaya çıkan ısıl yaşlanma etkileridir. Bu bağlamda, elastomer malzemelerin belirli sıcaklık ve sürelerde ısıl yaşlanma sonrası mekanik özelliklerini ve özellikle enerji sönümlenme karakteristiklerini anlamak, malzemenin dayanıklılığını ve işlevselliğini değerlendirmek açısından kritik bir öneme sahiptir.

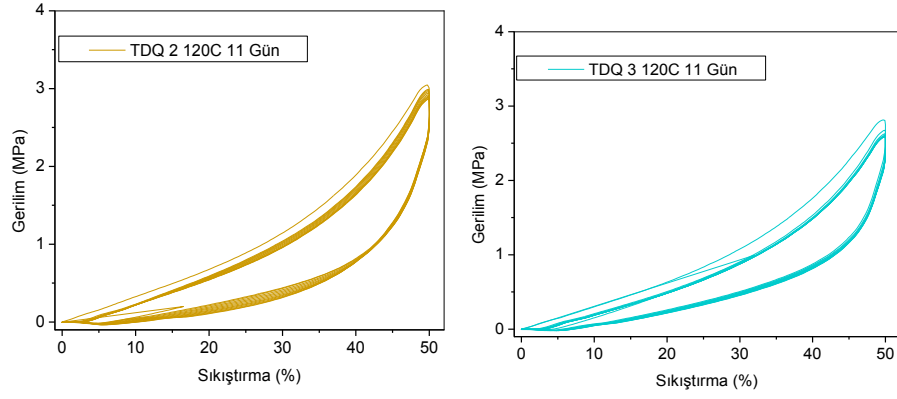
Bu bölümde P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) elastomerlerinde 1,2,3 phr oranlarında kullanılan 6PPD ve TDQ antioksidanlarının ısıl yaşlanma sonrası enerji sönümlenme özellikleri üzerindeki etkilerini incelemek, ısıl yaşlanma öncesi ve sonrasındaki bulguların kontrol grupları ile karşılaştırmak ve böylelikle 6PPD ve TDQ antioksidanlarının elastomer malzemelerin ısıl yaşlanma sonrası enerji sönümlenme özellikleri üzerindeki etkilerinin aydınlatılmasına çalışılmıştır. Elde edilen sonuçların, yüksek sıcaklıklarda dinamik uygulamalarda elastomer seçimi ve performansını iyileştirme konusunda yönlendirici olabileceği düşünülmektedir.

Çalışma kapsamında ısıl yaşlanmaya tabii tutulmamış referans P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) elastomeri (REF) ile 120 °C’de ısıl yaşlanmaya tabii tutulmuş 1,2,3 phr oranlarında 6PPD ve TDQ antioksidanları ile hazırlanan elastomerlerin 10 döngülü %50 sıkıştırma-kuvvet eğrileri en çok değişimlerin gözlemlendiği 120 °C yaşlandırma sıcaklığı için Şekil 4.38- Şekil 4.40’da verilmiştir.

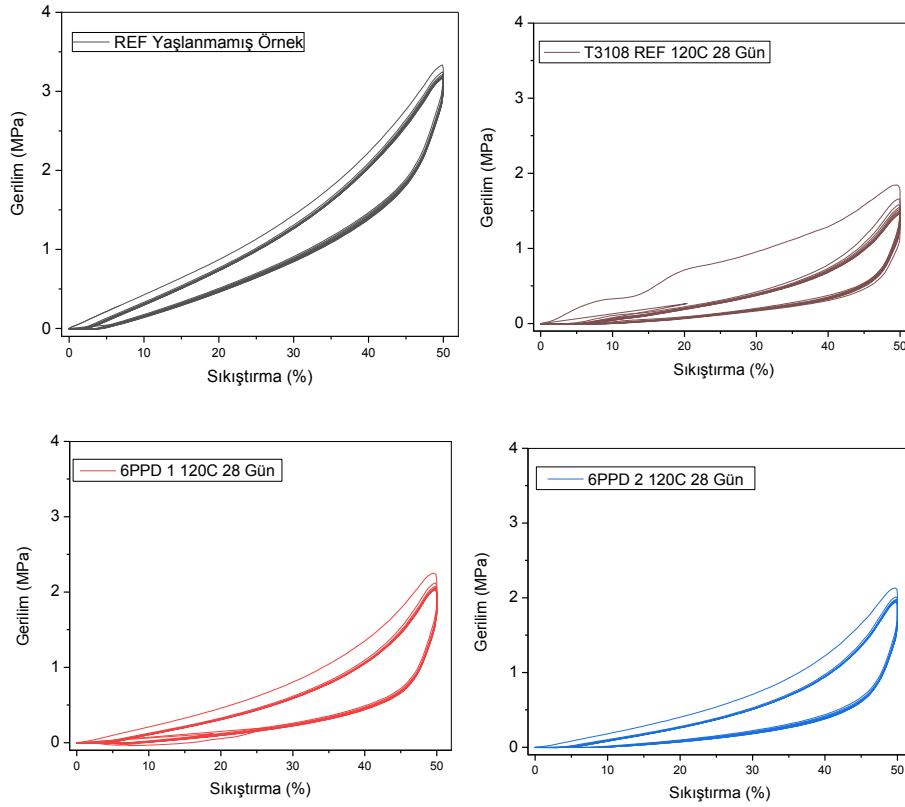


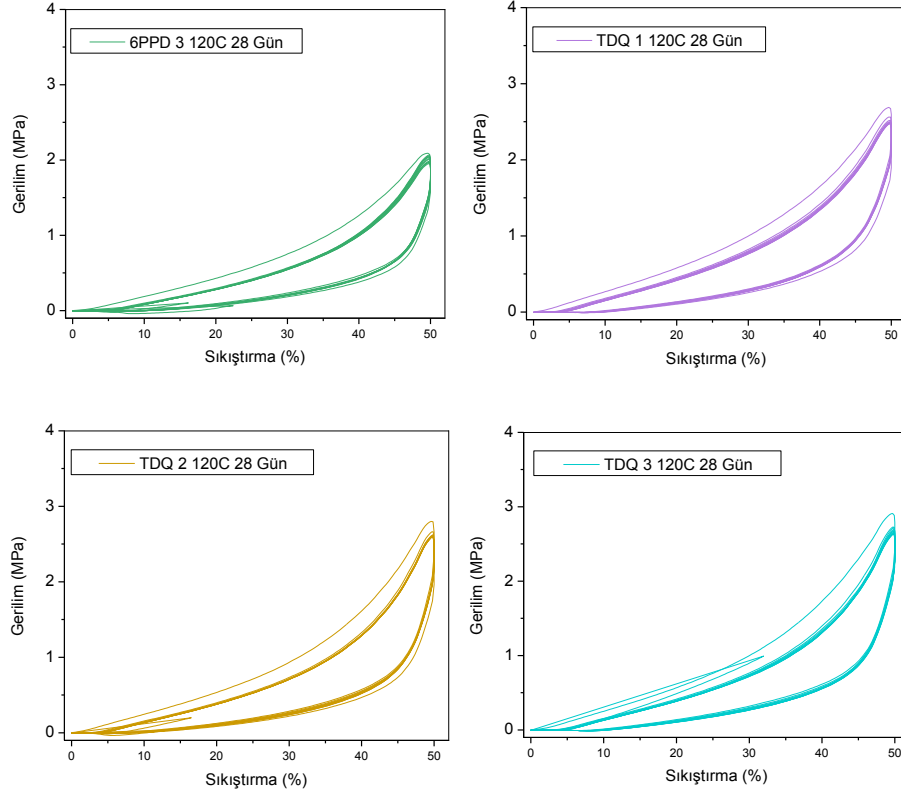
Şekil 4. 38. Yaşlanmamış ve 120°C'de 7 gün ısıl yaşlandırılmış farklı oranlardaki 6PPD ve TDQ içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin %50 döngülü sıkıştırma eğrileri.





Şekil 4. 39. Yaşlanmamış ve 120°C’de 11 gün ısıl yaşlandırılmış farklı oranlardaki 6PPD ve TDQ içeren P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) elastomerlerinin %50 döngülü sıkıştırma eğrileri.

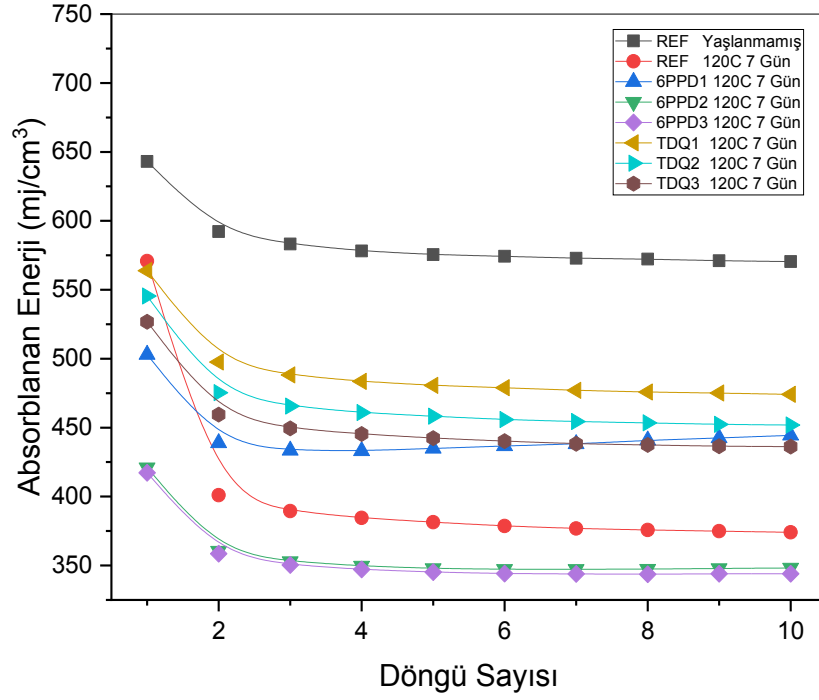




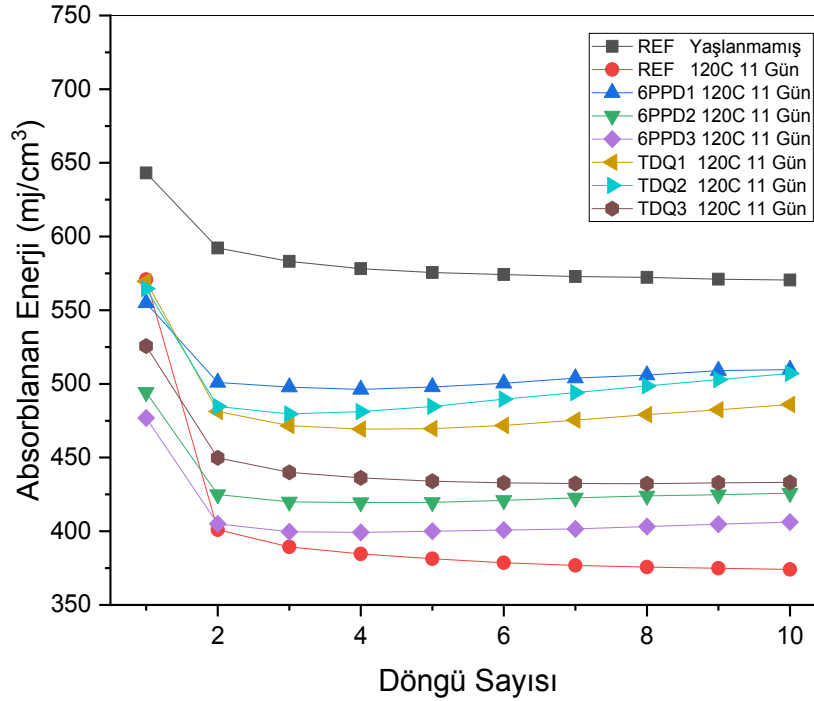
Şekil 4. 40. Yaşlanmamış ve 120°C’de 28 gün ısıl yaşlandırılmış farklı oranlardaki 6PPD ve TDQ içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin %50 döngülü sıkıştırma eğrileri.

Her bir döngünün ayrı ayrı değerlendirilmesi sonucunda histerezis eğrilerinden elde edilen absorblanan enerji değerleri, yükleme-geri gelme eğrilerinin integralleri arasındaki farktan hesaplanmıştır. 120°C’de, 7, 11 ve 28 gün yaşlandırılmış elastomerlerin absorblanan enerji değerinin döngü sayısı ile değişimi Şekil 4.41-4.43’te verilmiştir.

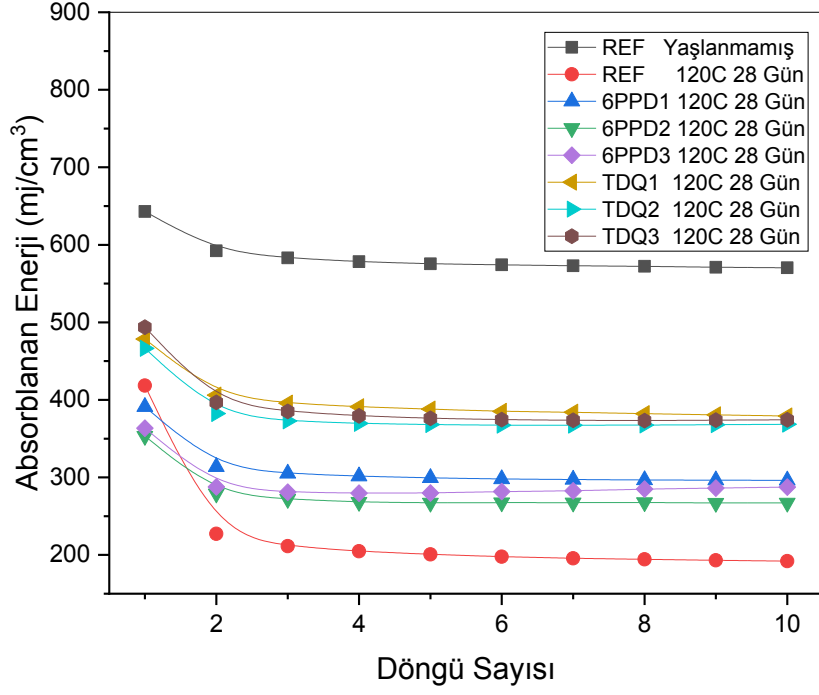
Bu eğrilerin aşağıda verilen eşitliklere ve yaklaşıma göre değerlendirilmesi sonucunda elde edilen tandelta değerlerinin döngü sayısı ile değişimi Şekil 4.44-4.46’da verilmiştir.



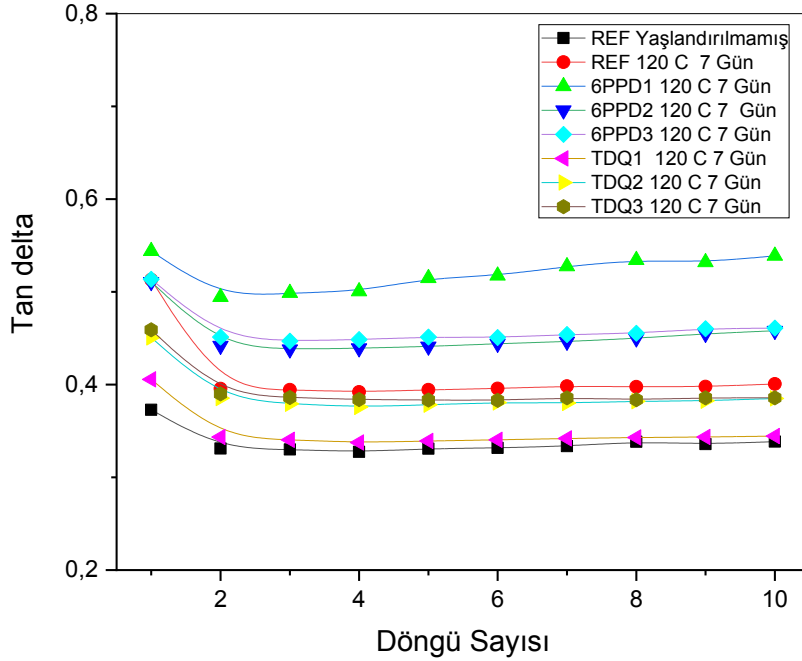
Şekil 4. 41. Yaşlanmamış ve 120°C'de 7 gün ısıl yaşlandırılmış farklı oranlardaki 6PPD ve TDQ içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin %50 sıkıştırma sırasında absorbladığı enerjinin döngü sayısı ile değişimi.



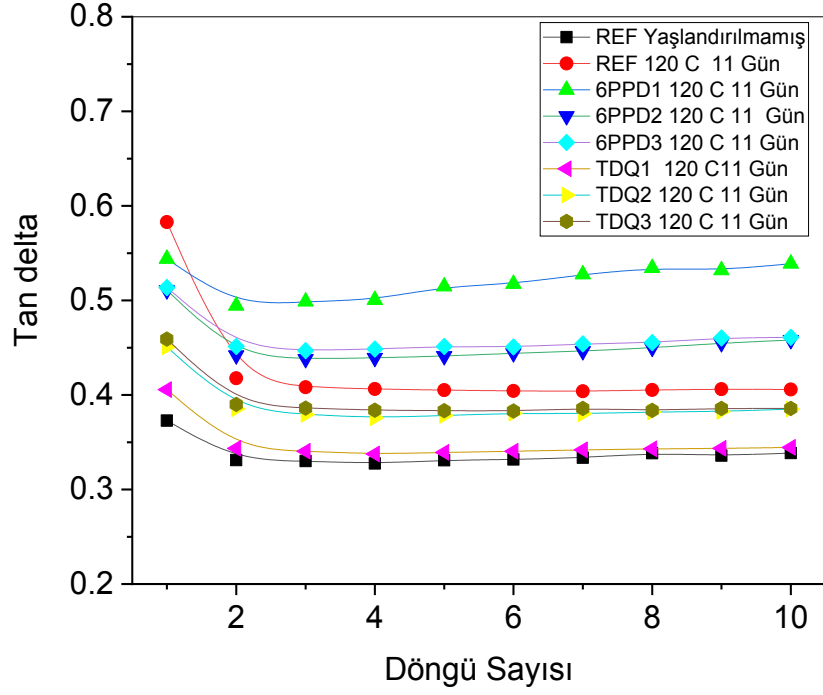
Şekil 4. 42. Yaşlanmamış ve 120°C'de 11 gün ısıl yaşlandırılmış farklı oranlardaki 6PPD ve TDQ içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin %50 sıkıştırma sırasında absorbladığı enerjinin döngü sayısı ile değişimi.



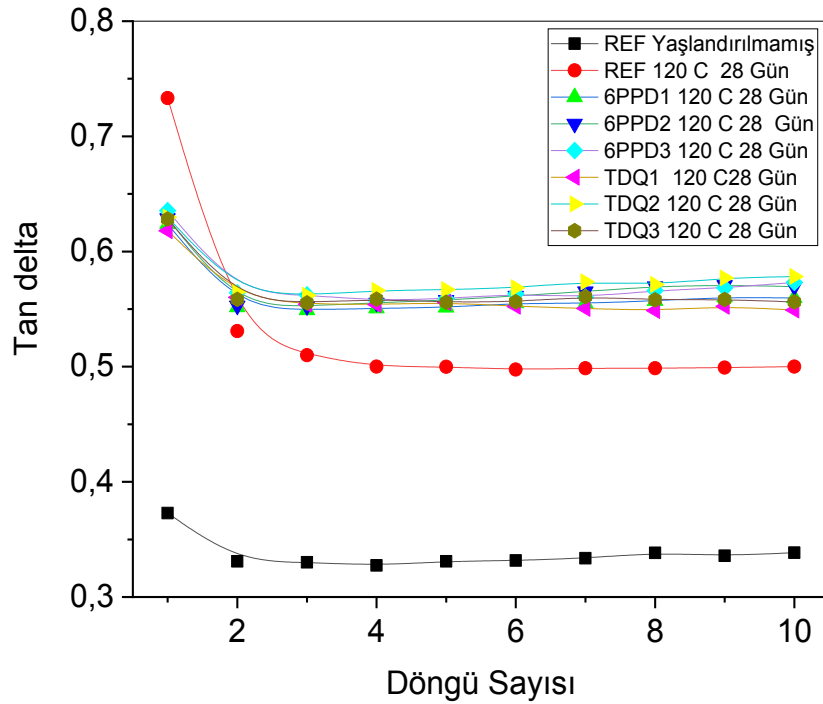
Şekil 4. 43. Yaşlanmamış ve 120°C’de 28 gün ısıl yaşlandırılmış farklı oranlardaki 6PPD ve TDQ içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin %50 sıkıştırma sırasında absorbladığı enerjinin döngü sayısı ile değişimi.



Şekil 4. 44. Yaşlanmamış ve 120°C’de 7 gün ısıl yaşlandırılmış farklı oranlardaki 6PPD ve TDQ içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin %50 sıkıştırma sırasında tan delta değerinin döngü sayısı ile değişimi.

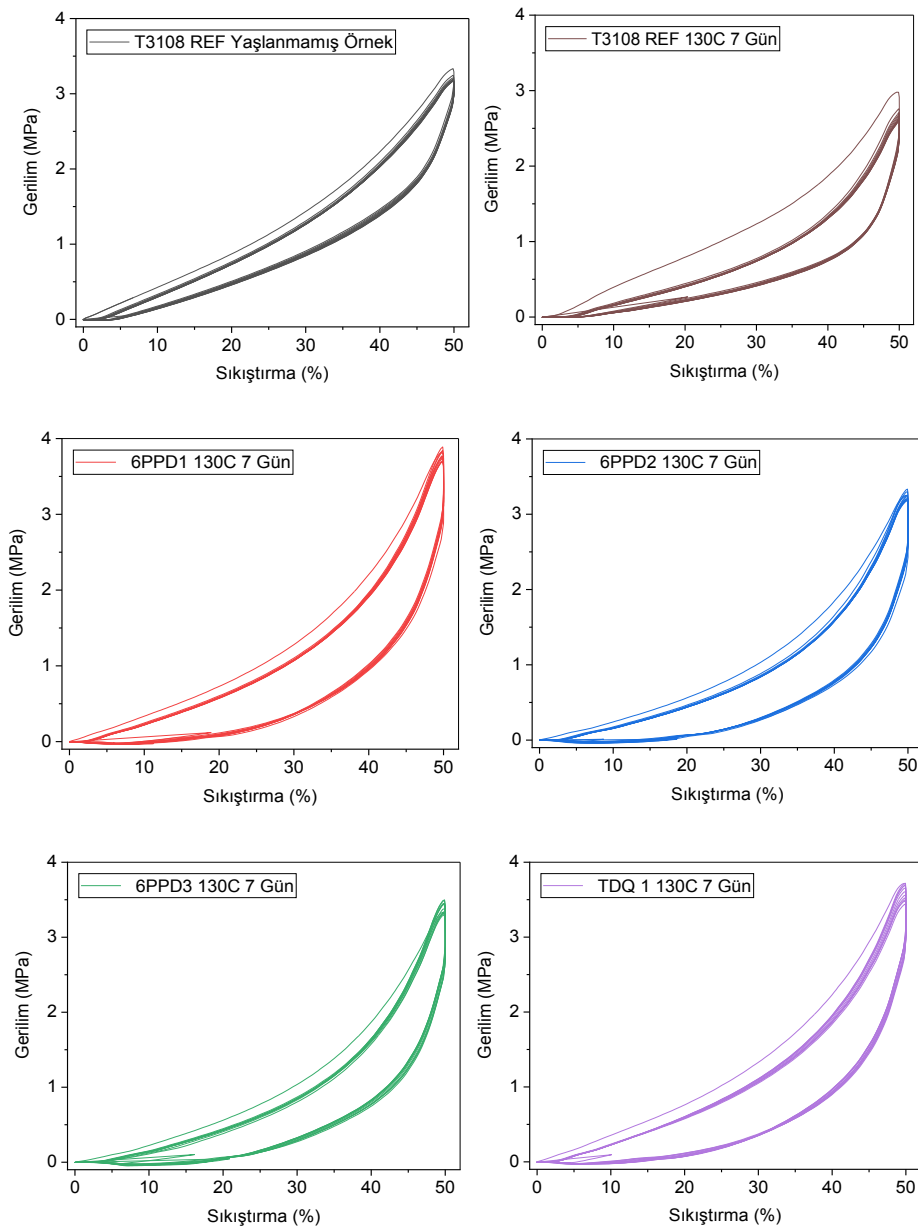


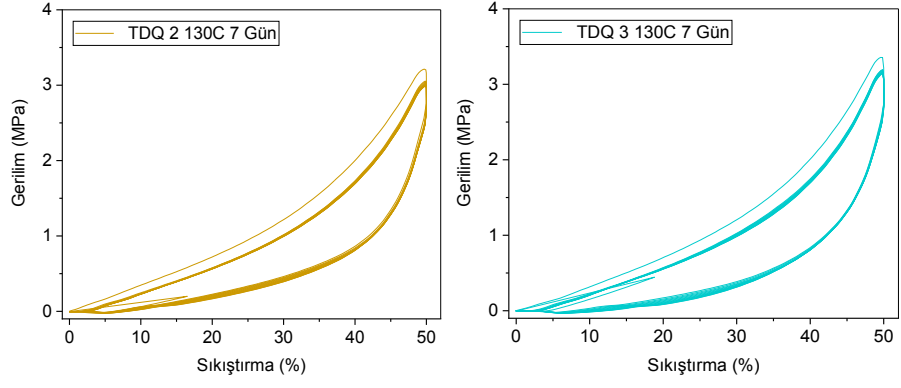
Şekil 4. 45. Yaşlanmamış ve 120°C'de 11 gün ısıl yaşlandırılmış farklı oranlardaki 6PPD ve TDQ içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin %50 sıkıştırma sırasında tandelta değerinin döngü sayısı ile değişimi.



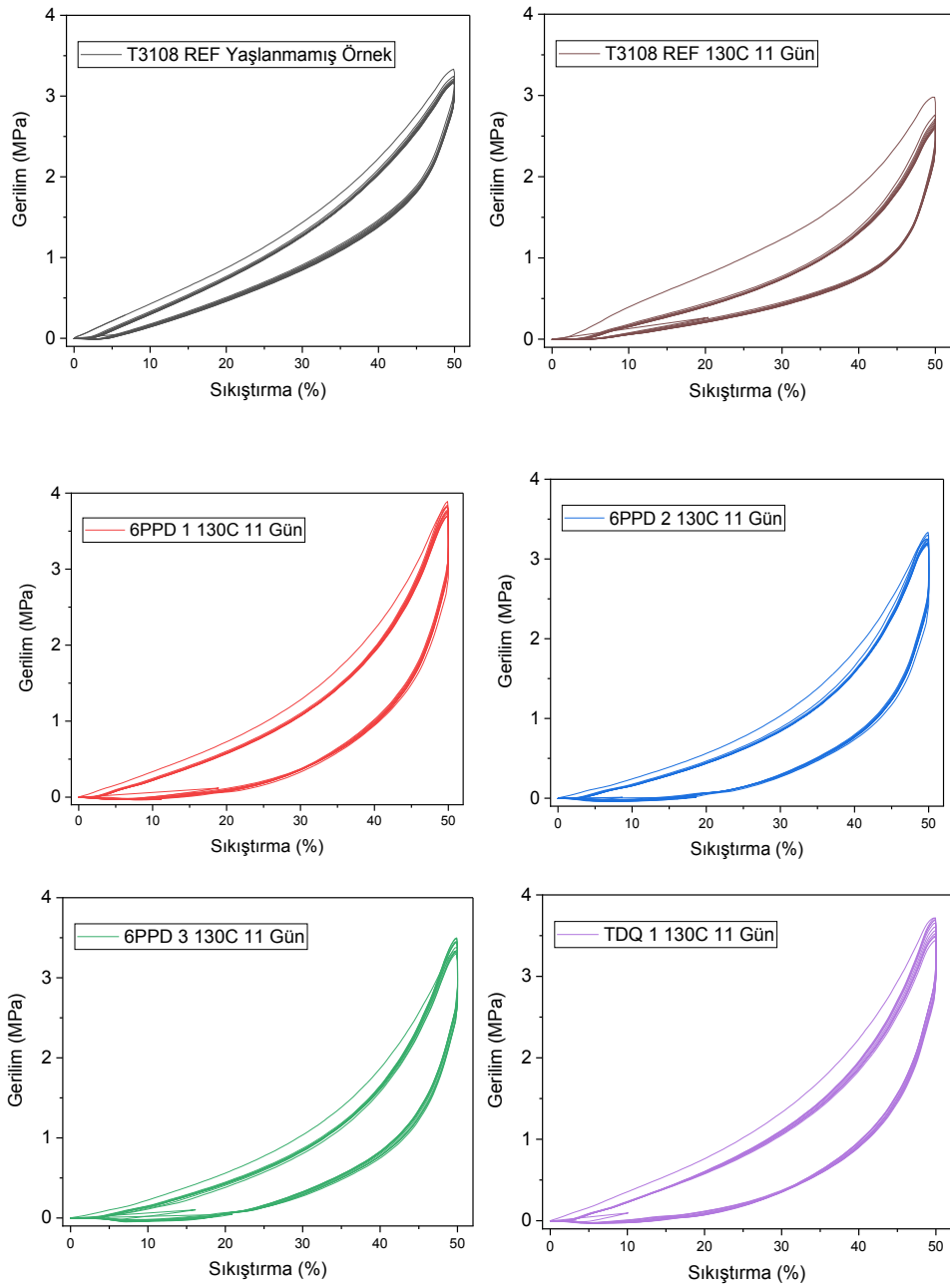
Şekil 4. 46. Yaşlanmamış ve 120°C'de 28 gün ısıl yaşlandırılmış farklı oranlardaki 6PPD ve TDQ içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin %50 sıkıştırma sırasında tan delta değerinin döngü sayısı ile değişimi.

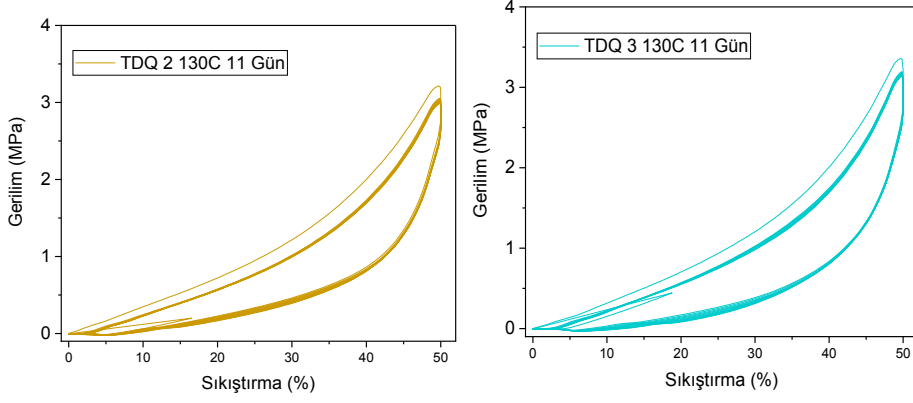
130 °C’de yaşlandırılan elastomerlerin damping özelliklerini incelemek ve antioksidan tipinin ve miktarının enerji sönümlenme özellikleri üzerine etkisini aydınlatmak amacıyla 130 °C’de yaşlandırılan örnekler içinde yukarıda açıklandığı gibi önce döngülü sıkıştırma deneyleri yapılmış daha sonra eğriler değerlendirilerek histerezis alanları yani absorblanan enerji değerlerinin sıkıştırma sayısı, antioksidan tipi ve oranı ile nasıl değiştiği incelenmiştir. 130 °C’de 7, 11 ve 28 gün süre ile yaşlanmış örnek için elde edilen döngülü sıkıştırma eğrileri Şekil 4.47-4.49’da bu eğrilerin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen adsorplanan enerjinin döngü sayısı ile değişimini gösteren eğriler Şekil 4.50-4.52’de, tandelta değerlerinin döngü sayısı ile değişimi Şekil 4.53-4.55’te verilmiştir.



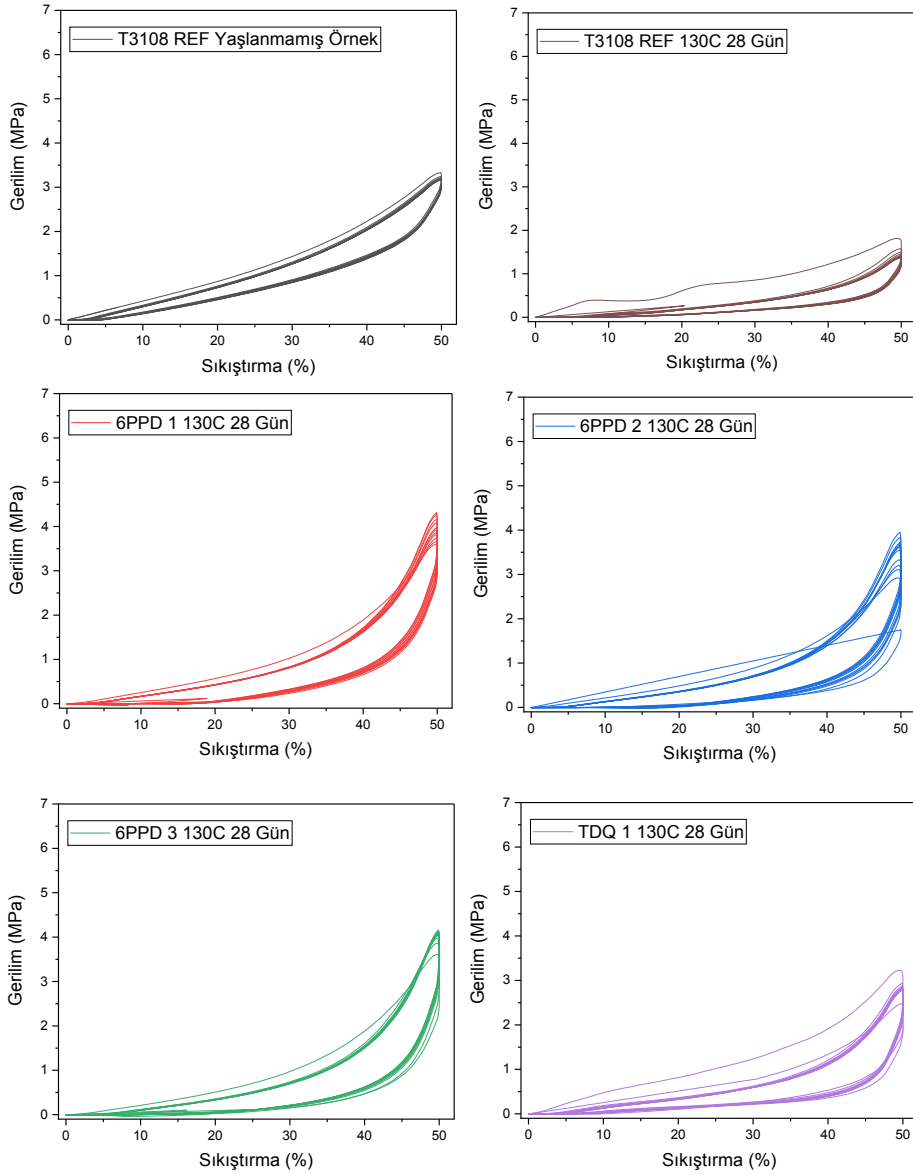


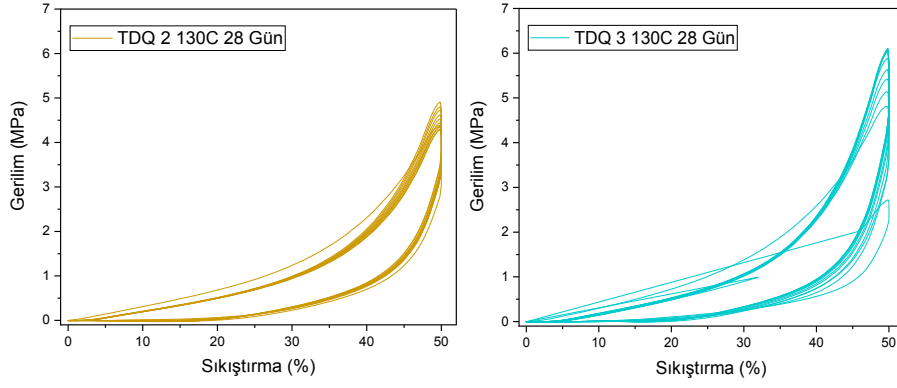
Şekil 4. 47.Yaşlanmamış ve 130°C’de 7 gün ısıl yaşlandırılmış farklı oranlardaki 6PPD ve TDQ içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin %50 döngüli sıkıştırma eğrileri.



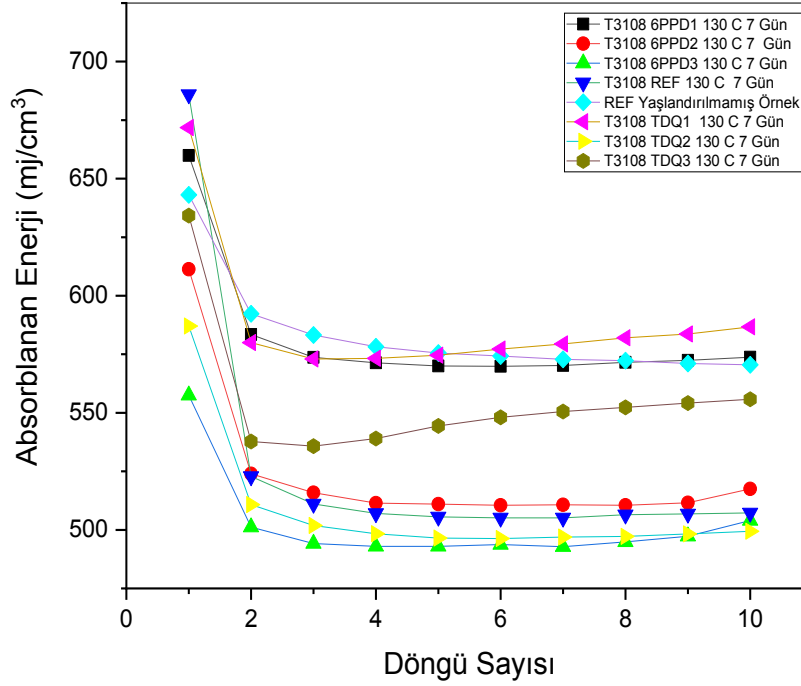


Şekil 4. 48. Yaşlanmamış ve 130°C’de 11 gün ısıl yaşlandırılmış farklı oranlardaki 6PPD ve TDQ içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin %50 döngülü sıkıştırma eğrileri.

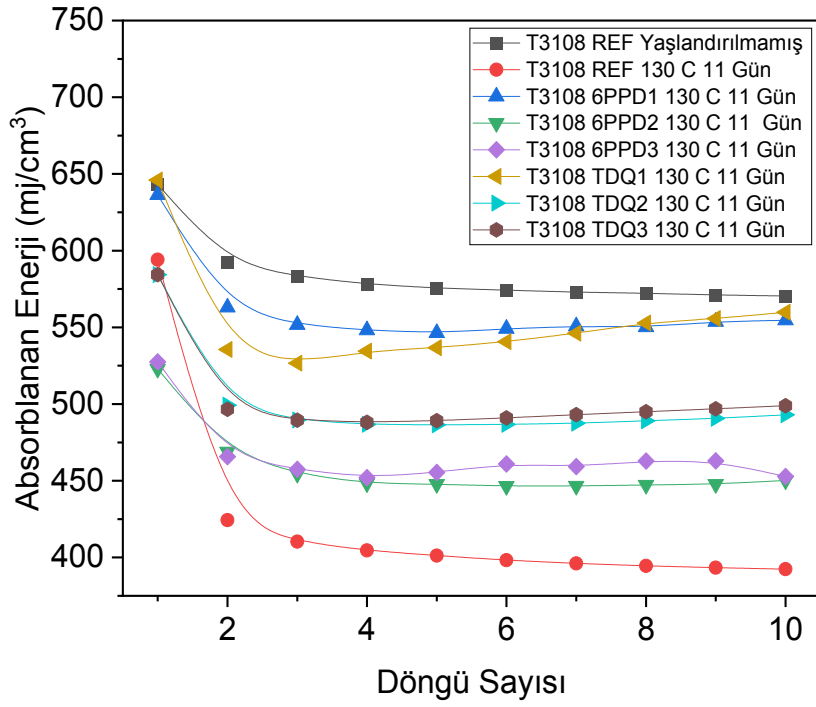




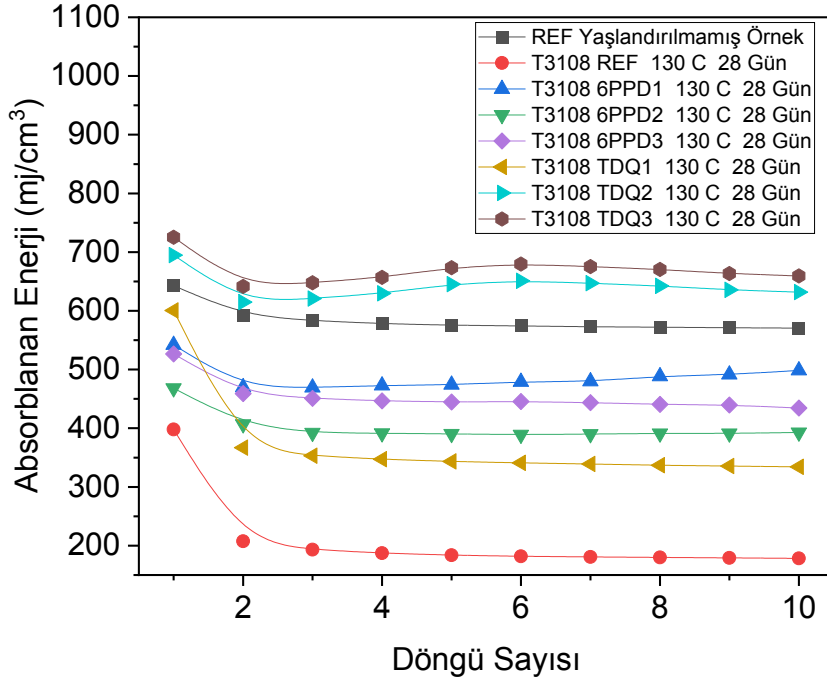
Şekil 4. 49. Yaşlanmamış ve 130°C’de 28 gün ısıl yaşlandırılmış farklı oranlardaki 6PPD ve TDQ içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin %50 döngülü sıkıştırma eğrileri.



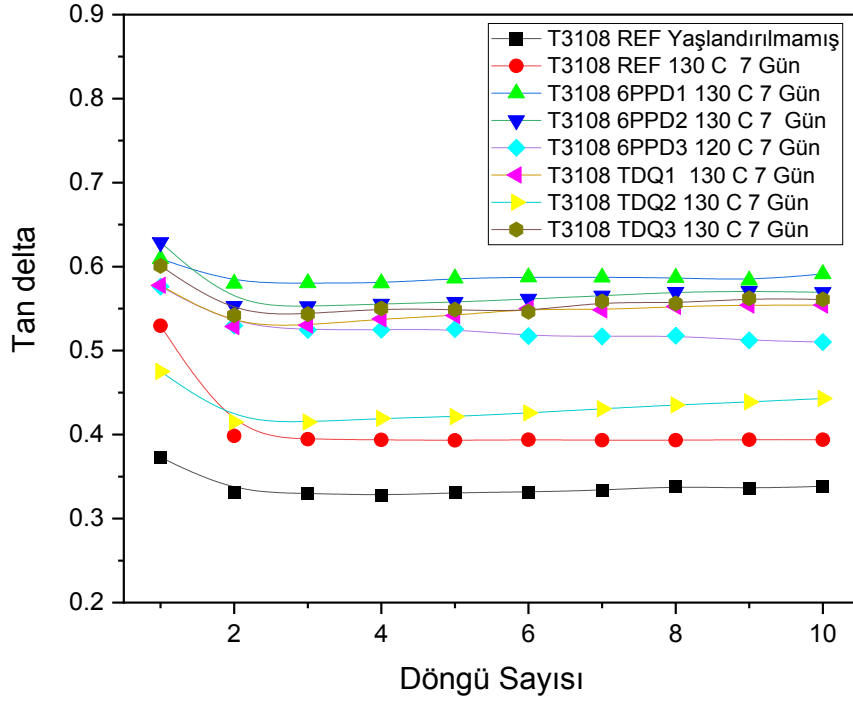
Şekil 4. 50. Yaşlanmamış ve 130°C’de 7 gün ısıl yaşlandırılmış farklı oranlardaki 6PPD ve TDQ içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin %50 sıkıştırma sırasında absorbladığı enerjinin döngü sayısı ile değişimi.



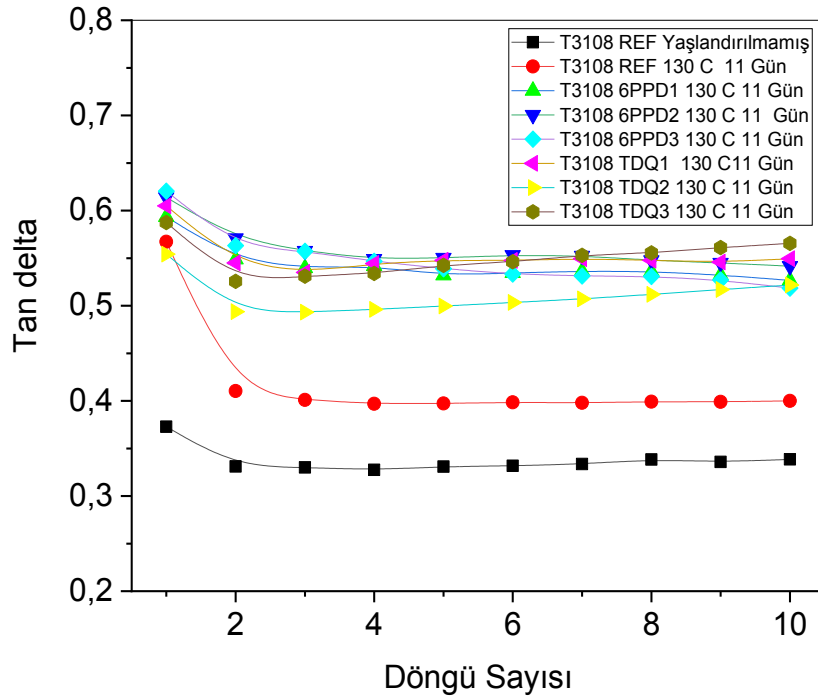
Şekil 4. 51. Yaşlanmamış ve 130°C’de 11 gün ısı yaşlandırılmış farklı oranlardaki 6PPD ve TDQ içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin %50 sıkıştırma sırasında absorbladığı enerjinin döngü sayısı ile değişimi.



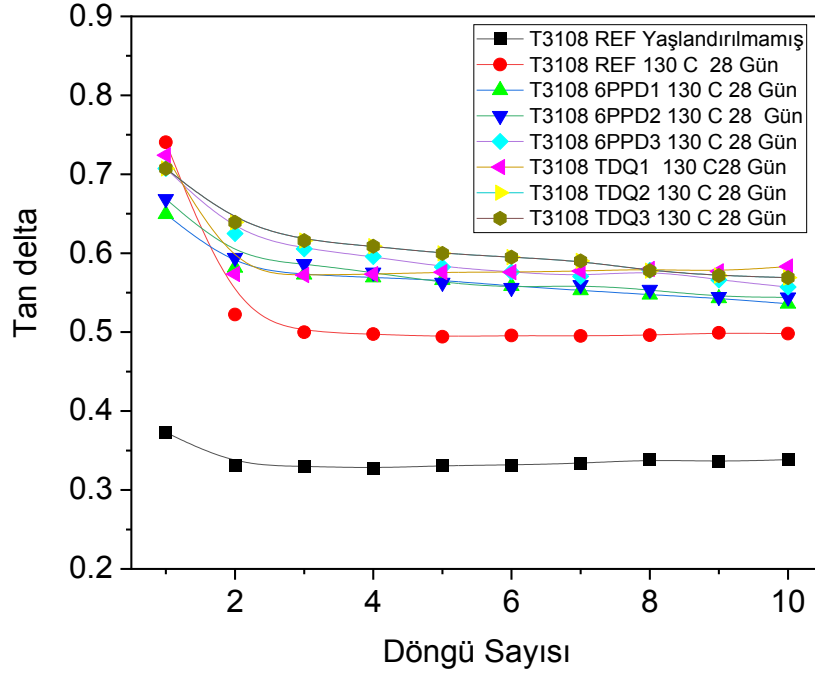
Şekil 4. 52. Yaşlanmamış ve 130°C’de 28 gün ısı yaşlandırılmış farklı oranlardaki 6PPD ve TDQ içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin %50 sıkıştırma sırasında absorbladığı enerjinin döngü sayısı ile değişimi.



Şekil 4. 53. Yaşlanmamış ve 130°C'de 7 gün ısıl yaşlandırılmış farklı oranlardaki 6PPD ve TDQ içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin %50 sıkıştırma sırasında tandelta değerinin döngü sayısı ile değişimi.



Şekil 4. 54. Yaşlanmamış ve 130°C'de 11 gün ısıl yaşlandırılmış farklı oranlardaki 6PPD ve TDQ içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin %50 sıkıştırma sırasında tandelta değerinin döngü sayısı ile değişimi.



Şekil 4. 55. Yaşlanmamış ve 130°C’de 28 gün ısıl yaşlandırılmış farklı oranlardaki 6PPD ve TDQ içeren P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin %50 sıkıştırma sırasında tan delta değerinin döngü sayısı ile değişimi.

Elastomerlerin ısıl yaşlanma sürecinde enerji sönümlenme özelliklerinde meydana gelen değişiklikler, elastomerlerin termal dayanıklılığı üzerinde önemli etkilere sahiptir. Isıl yaşlanma, elastomerlerin kimyasal ve fiziksel özelliklerinde bozulmalara neden olarak, mekanik performanslarını etkileyebilir. Isıl yaşlanmanın elastomerler üzerindeki etkilerini anlamak için yapılan çalışmalar sonucunda REF elastomerinin ısıl yaşlanma sürecinde enerji sönümlenme kapasitesinde önemli ölçüde azalma olduğunu göstermektedir. Isıl yaşlanma sürecinde, elastomerlerin moleküler yapısı değişir ve moleküler bağlar zayıflar. Bu durum, elastomerlerin elastik davranışlarını etkileyerek enerji sönümlenme kapasitesinde azalmaya neden olur. Moleküler bağlardaki zayıflama, elastomerlerin mekanik özelliklerinde değişikliklere yol açar. Elastomerlerin ısıl yaşlanma sonrası enerji sönümlenme kapasitesindeki azalma, genellikle elastomerlerin sertliğinde artış, esneklikte azalma ve kırılmalıkta artış gibi mekanik özelliklerde değişikliklere neden olur. Bu değişiklikler, elastomerlerin uygulama alanlarını ve dayanıklılığını olumsuz yönde etkileyebilir. Isıl yaşlanma sürecindeki enerji sönümlenme özelliklerindeki değişiklikler, elastomerlerin kullanım ömrü ve performansı açısından çok önemlidir.

120°C’de 7 gün ısıl yaşlanma sonrası referans örnekle kıyaslama yapıldığında (Şekil 4.41) maksimum absorblanan enerji 1 phr TDQ kullanılmış sistemde 1. Döngüde 563,8 mJ/cm³, 1 phr 6PPD kullanılmış sistemde 503,1 mJ/cm³ olarak hesaplanmıştır. 10 döngü sonrasında elastomer içerisinde kullanılan 6PPD ve TDQ miktarına göre absorblanan enerji miktarı için bir sıralama yapıldığında en yüksek absorblanan enerji miktarı büyükten küçüğe sırasıyla 1,2 ve 3 phr TDQ kullanılan sistemde görülürken 2 ve 3 phr 6PPD kullanılan sistemlerdeki absorblanan enerji miktarları referans (REF) örnekten düşüktür. Absorblanan enerjinin bir başka değişle histerezis değerinin antioksidan kullanılması durumunda hızla azalması elastomer sisteminin çapraz bağ yoğunluğunun artması sonucunda elastikliğin artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

120°C’de 11 gün ısıl yaşlanma koşullarında 1.döngüde REF, TDQ1 ve TDQ2 elastomerlerinde absorblanan enerji değerlerinde yakın sonuçlar elde edilmiştir. Döngü sayısının artması ile referans örneğin absorblanan enerji değerinde düşüş gözlenirken 10.döngü sonunda 2 phr TDQ (507,1 mJ/cm³) ve 1 phr 6PPD (509,7 mJ/cm³) kullanılan elastomerlerin absorblanan enerji değerleri referans örneğe (374,1 mJ/cm³) göre yaklaşık %36 daha fazladır. (Şekil 4.42) 10. döngüdeki absorblanan enerji değerleri için bir sıralama yapıldığında aşağıdaki sıralamaya ulaşılmaktadır;

REF<6PPD3<6PPD2<TDQ3<TDQ1<TDQ2<6PPD1.

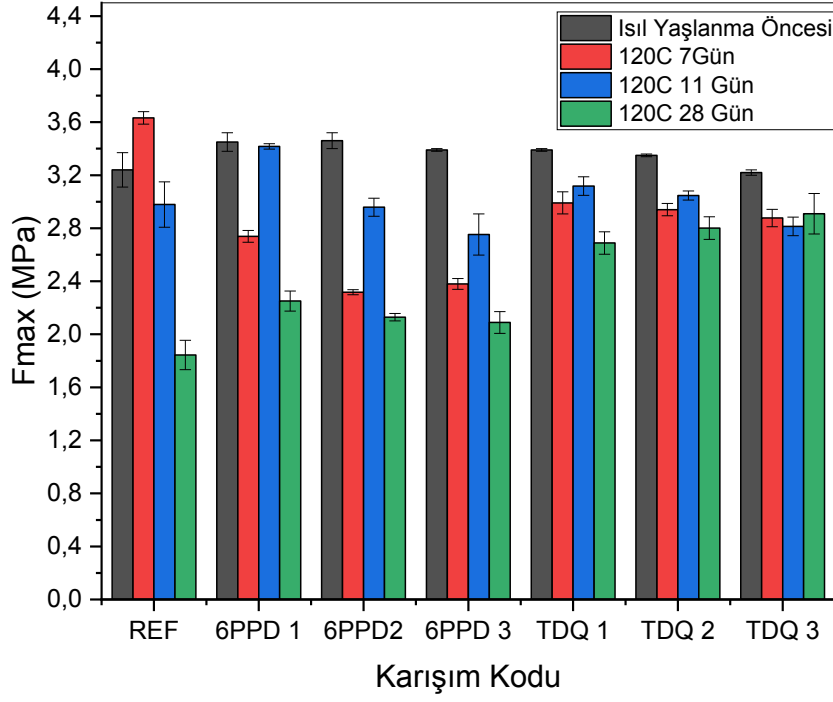
Sonuçlar Tablo 4.9’da verilen sertlik değerleri ile paraleldir. 28 gün ısıl yaşlanma sonrasında TDQ ile hazırlanan elastomerlerin absorblanan enerji miktarları (400 mJ/cm³) 6PPD ile hazırlanan elastomerlerinkinden (250 mJ/cm³) yaklaşık 1,6 kat daha fazladır. TDQ ile hazırlanan elastomer gruplarında 10 döngü sonrasında en yüksek absorblanan enerji miktarı 1 phr TDQ kullanımı ile 379 mJ/cm³, 6PPD ile hazırlanan elastomer gruplarında ise bu değer maksimum 296 mJ/cm³ olarak ölçülmüştür. (Şekil 4.43)

130°C’de 7 gün ısıl yaşlanma sonrasında 1 phr TDQ kullanımı ile 10 döngü sıkışma testi sonrasında maksimum absorblanan enerji 586,7 mJ/cm³ olarak ölçülmüştür. Bu değer yaşlanmaya tabii tutulmamış referans örneğin maksimum absorbladığı enerji değerinden (507,2 mJ/cm³) %15,5 fazladır. Öte yandan bu ısıl yaşlanma koşullarında 6PPD kullanımının referans örneğe kıyasla absorblanan enerji değerlerinde belirgin bir artışa sebep olmadığı Şekil 4.48’de görülmektedir. 130°C 11 gün yaşlanma sonrasında ise 1 phr TDQ ve 6PPD kullanılan elastomerlerin 1. ve 10. Döngü absorblanan enerji değerleri yakın bir eğilim göstermiştir (Şekil 4.51). İki farklı antioksidanında absorbe edilen enerji

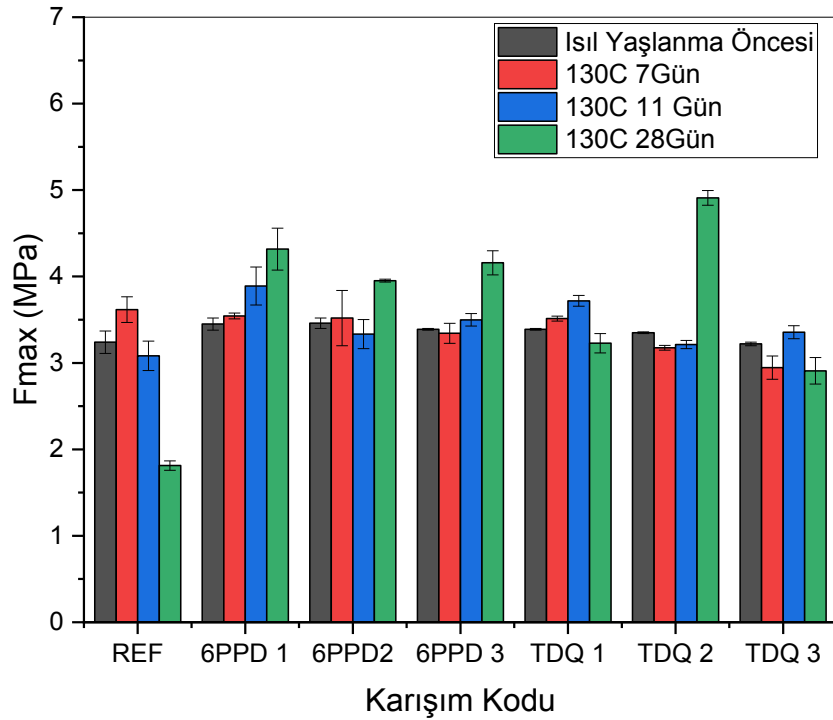
değerleri (560 mJ/cm^3) referans örneğin değerlerinden (392 mJ/cm^3) ortalama %42,9 daha fazladır. Buradan yola çıkarak elastomerler için zorlu ısıl yaşlanma koşullarından olan 130°C 'lik bir ısıl yaşlandırmada antioksidan kullanımının enerji sönümlenmesi kapasitesini arttığı yorumu yapılabilir.

130°C 'de 28 gün ısıl yaşlandırma sonrasında TDQ ve 6PPD kullanımının antioksidan katkısız referans örneğe göre enerji absorblama değerlerinin daha yüksek olduğu Şekil 4.50'de görülebilir. TDQ ile hazırlanan elastomer gruplarında (659 mJ/cm^3) referans örneğe (178 mJ/cm^3) kıyasla maksimum %269,6 (3 phr TDQ kullanımında) 6PPD (1 phr 6PPD kullanımında 498 mJ/cm^3) içeren gruplarda ise referans örneğe göre (178 mJ/cm^3) maksimum 179.78% daha fazla enerji absorblama değeri ölçülmüştür. Buradan yola çıkarak 3phr TDQ kullanımı ile uzun dönem ısıl yaşlanma koşullarında enerji absorblama kapasitesinin önemli ölçüde geliştiği söylenebilir.

Şekil 4.56-57'de verilen grafikler ısıl yaşlanma sonrasında yapılan 10 döngülü sıkıştırma testleri sonucunda elde edilen F_{max} değerlerinin yaşlanma süresi ve elastomer tipi ile nasıl değiştiğini incelemek amacıyla oluşturulmuştur. Şekil 4.56 ve Tablo 4.20'da verilen F_{max} değerleri grafik ile değerlendirildiğinde antioksidan kullanımının 120°C 'de ısıl yaşlanma sonrasında 11. güne kadar REF elastomerlerinin F_{max} değerlerinde bir artışa yol açmadığı aksine F_{max} değerlerinin antioksidan kullanılan elastomer örneklerinde düşüş gösterdiği görülmüştür. 11.gün 120°C 'de ısıl yaşlanma sonrasındaki F_{max} değerleri incelendiğinde ise 1 phr 6PPD kullanılan örneğin F_{max} değeri REF örneğine kıyasla %15,15 daha yüksek olmasına rağmen kullanılan kararlı kılıcı oranı arttıkça F_{max} değeri düşüş göstermiştir. TDQ antioksidanı kullanılan elastomer örneklerinde ise 1 phr kullanımda REF örneğine göre %5,05, 2 phr kullanımda %2,69 daha yüksek F_{max} değeri görülmüştür. 3 phr TDQ kullanımı ise tersine bir etki göstermiştir.



Şekil 4. 56. 6PPD ve TDQ antioksidan katkılı P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) elastomerinin 120 °C’de 7,11,28 gün ısıl yaşlanma sonrası F_{max} değerleri.



Şekil 4. 57. 120 °C’de 7,11,28 gün sürelerinde yaşlandırılmış elastomerlerin F_{max} değerleri.

Tablo 4. 20. 120 °C’de 7,11,28 gün sürelerinde yaşlandırılmış elastomerlerin F_{max} değerleri.

Karışım Kodu	Isıl Yaşlanma Öncesi	Isıl Yaşlanma Sonrası		
	0. gün F_{max} (MPa)	7.gün 120 °C F_{max} (MPa)	11.gün 120 °C F_{max} (MPa)	28.gün 120 °C F_{max} (MPa)
REF	3,24±0,13	3,63±0,04	2,97±0,17	1,91±0,05
6PPD 1	3,45±0,06	2,73±0,04	3,42±0,02	2,25±0,08
6PPD 2	3,46±0,01	2,32±0,02	2,96±0,07	2,09±0,15
6PPD 3	3,39±0,01	2,38±0,04	2,75±0,15	2,22±0,06
TDQ 1	3,39±0,01	2,99±0,08	3,12±0,06	2,70±0,02
TDQ 2	3,35±0,01	2,94±0,05	3,05±0,03	2,76±0,02
TDQ 3	3,22±0,02	2,88±0,06	2,81±0,07	3,00±0,01

Tablo 4. 21. 130°C’de 7,11,28 gün sürelerinde yaşlandırılmış elastomerlerin F_{max} değerleri.

Karışım Kodu	Isıl Yaşlanma Öncesi	Isıl Yaşlanma Sonrası		
	0. gün F_{max} (MPa)	7.gün 130 °C F_{max} (MPa)	11.gün 130 °C F_{max} (MPa)	28.gün 130 °C F_{max} (MPa)
REF	3,24±0,13	3,62±0,15	3,08±0,17	1,81±0,05
6PPD 1	3,45±0,06	3,54±0,03	3,89±0,21	4,32±0,24
6PPD 2	3,46±0,01	3,52±0,31	3,33±0,17	3,95±0,01
6PPD 3	3,39±0,01	3,34±0,11	3,49±0,07	4,16±0,14
TDQ 1	3,39±0,01	3,51±0,03	3,72±0,06	3,23±0,11
TDQ 2	3,24±0,13	3,17±0,03	3,21±0,04	4,91±0,08
TDQ 3	3,45±0,06	2,95±0,13	3,36±0,07	2,91±0,15

Şekil 4.57. ve Tablo 4.21’de verilen F_{max} değerleri birlikte değerlendirildiğinde antioksidan kullanımının 130°C’de ısıl yaşlanma sonrasında 11.güne kadar REF elastomerlerinin F_{max} değerlerinde bir artışa yol açmadığı aksine F_{max} değerlerinin antioksidan kullanılan elastomer örneklerinde düşüş gösterdiği görülmüştür. Ayrıca her iki antioksidan gurubu için de kullanılan madde miktarı arttıkça F_{max} değerleri düşüş göstermiştir. 11.gün 130°C’de ısıl yaşlanma sonrasındaki F_{max} değerleri incelendiğinde ise 1 phr 6PPD kullanılan örneğin F_{max} değeri REF örneğine kıyasla %26,3 daha yüksek

olmasına rağmen kullanılan phr oranı arttıkça F_{max} değerleri düşüş göstermiştir (1 phr>3 phr>2 phr). TDQ antioksidanı kullanılan elastomer örneklerinde ise 1 phr kullanımında REF örneğine göre %20,7 daha yüksek F_{max} değeri görülmüştür (1phr>3phr>2phr). 28.günün sonunda REF örneğinin F_{max} değeri antioksidan katkılı örnekler ile kıyaslandığında, antioksidan kullanımının F_{max} değerlerinde bariz bir yükselişe neden olduğu görülmüştür. Özellikle 1 phr 6PPD ve 2 phr TDQ katkılı örneklerin F_{max} değerleri sırasıyla %58,1 ve %171,3 artış göstermiştir.

Şekil 4.44-46'da 120 °C ve 4.53-55'te 130 °C ısı yaşlandırma sonrasında yapılan testler sonrasında hesaplanan alan değerleri kullanılarak bağıl histerezis kaybı (tan delta) grafikleri elde edilmiştir. Grafikler incelendiğinde bağıl histerezis kaybının (tan delta) her iki antioksidan sistemi içinde kullanılan phr oranı arttıkça azaldığı görülmektedir. En düşük tan delta değeri 6PPD kullanılan örneklerde görülmüştür. Buradan çıkan sonuç ile 6PPD ve TDQ antioksidanı ile hazırlanan GECO elastomer örneklerinin daha yüksek phr oranlarındaki antioksidan kullanımı ile enerji kazanma yeteneklerinin geliştirilebileceği söylenebilir.

5. TOPLU SONUÇLAR

Bu tez kapsamında amin antioksidanlar sınıfında yer alan ve kauçuk endüstrisinde sıklıkla kullanılan 2,2,4 -Trimetil -1,2 -Dihidrokinolin (TDQ) ve N-(1,3-Dimetilbütül)-N'fenil-P-Fenilendiamin (6PPD) antioksidanlarının P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerinin ısı yaşlanma karakteristiklerine etkisi incelenmiştir. Bu kapsamda iki farklı tip antioksidan ve bu antioksidanların phr oranlarının değiştirilmesinin P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomeri üzerine etkisi tez kapsamında farklı deneysel yöntemler ile incelenmiştir.

Yapılan çalışmada, hazırlanan elastomerler MDR ile 190 °C sıcaklıkta analiz edilmiş, çapraz bağ yoğunluğunun ne yönde arttığı hakkında bilgi veren delta tork değerlerinin (Δ Tork); 6PPD3 <REF <TDQ3 <6PPD2 <TDQ2 <TDQ1 sırasıyla değiştiği bulunmuştur. 1,2,3 phr ile hazırlanan karışımların pişme hızı indeksi ($CRI(s^{-1})$) değerleri referans örnek ile kıyaslandığında 6PPD ve TDQ antioksidanlarının her ikisi içinde madde miktarı arttıkça pişme hızı indeksinin aynı oranda düştüğü gözlenmiştir. Bu değer azalması kür reaksiyonlarının 6PPD ve TDQ varlığında daha hızlı gerçekleştiğinin bir göstergesidir. Bu sonuçlar karışımda kullanılan antioksidanların P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerinin güvenli pişme süresini bir miktar arttırdığı göstermiştir.

Isıl yaşlanma öncesinde, 6PPD ve TDQ içeren P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) elastomerlerinin çapraz bağ yoğunlukları Mooney-Rivlin eğrileri kullanılarak hesaplanmıştır. Değerler incelendiğinde TDQ ve 6PPD antioksidanlarının kullanıldığı elastomer örneklerinin çapraz bağ yoğunluklarının referans örneğe göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Sonuçlar değerlendirildiğinde reometre ve çapraz bağ yoğunluğundan elde edilen sonuçların birbirlerini desteklediği görülmektedir. REF elastomeri en düşük CRI değerine sahiptir ($27,44 \text{ s}^{-1}$), bu da daha yavaş bir vulkanizasyon sürecine işaret eder. TDQ ve 6PPD kullanılmış elastomer örneklerinin CRI değerleri REF elastomerine göre daha yüksektir, bu durum daha hızlı bir vulkanizasyon sürecine işaret etmektedir. Elde edilen CRI değerleri kullanılan antioksidanının cinsine bağlı olarak da kür hızının değiştiğini göstermiştir. 6PPD kullanılmış örneklerin kür hızı TDQ kullanılmış örneklerden daha fazladır ve genel olarak pişirici oranı arttıkça kür hızı artmıştır. Bu bakımdan iki sistemin, kür kinetiğinin birbirinden farklı olduğu değerlendirilmiştir. Bu sonuçlar, elastomerlerde antioksidan olarak kullanılan TDQ ve 6PPD'nin elastomer sistemin sadece ısıl kararlılığını değiştirmediği aynı zamanda reolojik özellikleri ve çapraz bağ yoğunluğu üzerinde de bir miktar etkisinin olduğunu göstermiştir.

Elde edilen sonuçlar ile, farklı antioksidan türlerinin ve oranlarının P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) esaslı elastomerlerin termal yaşlanma karakteristikleri ve mekanik özellikleri üzerindeki etkilerini değerlendirilmiştir.

Isıl yaşlanma öncesi sertlik testleri, antioksidan oranlarının artmasıyla sertlik değerlerinde hafif bir artış olduğunu göstermiştir. 6PPD antioksidanı ile REF örneğinin sertlik değerleri kıyaslandığında 6PPD kullanımı referans örneğin sertliğinde maksimum %2,1, TDQ kullanımı ise maksimum %2,6 oranında bir artışa sebep olmuştur. Ancak kullanılan antioksidan miktarı 1 phr'dan 2 phr'a arttırıldığında sertlik değeri çok az miktarda değişim göstermiştir. 3 phr oranına çıkıldığında ise hem TDQ hem de 6PPD için bir miktar azalma görülmüştür.

Antioksidan tipinin ve oranının P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) elastomerinin ısıl yaşlanma öncesindeki yaşlanma karakteristiğine olan etkisini incelemek amacıyla 1,2,3 phr oranlarında 6PPD ve TDQ ile hazırlanmış elastomere evrensel test cihazında döngülü sıkıştırma testi uygulanmıştır ayrıca %50 sıkıştırma-kuvvet değerlerinden elde edilen veriler ile absorblanan enerji miktarları hesaplanmıştır. 1 phr 6PPD kullanımında absorblanan enerji miktarının %8,74, 2 phr kullanımında %6,49 arttığı ve buna karşılık 3

phr 6PPD kullanımının ise referans örneğe kıyasla absorblanan enerji miktarın %2,63 oranında azaldığı tespit edilmiştir. TDQ kullanılan örneklerde ise enerji absorblama miktarı 1 phr kullanımda %6,83, 2 phr kullanımında %4,06 oranında artarken, 3 phr TDQ kullanımında %0,02 oranında çok az miktarda bir artış görülmüştür. Sonuç olarak absorblanan enerji değerleri ile kullanılan antioksidan tipi ve oranı birlikte değerlendirildiğinde ısı yaşlanma öncesindeki maksimum etki 1 phr 6PPD antioksidanının kullanımda görülmüştür.

Bağıl histerezis kaybı (tan delta), histerezis kaybının yüklem eğrisinin integraline bölünmesiyle elde edilir [69] ve malzemenin kaybettiği enerjiyi depoladığı maksimum enerjiye oranını veren bir ölçümdür. Daha düşük bir tan delta değeri, malzemenin daha az enerji kaybettiğini ve daha iyi geri kazanma yeteneğine sahip olduğunu gösterir. Bu nedenle, düşük tan delta değerleri genellikle yüksek elastik özelliklere sahip elastomerler için aranır. Bağıl histerezis kaybının (tan delta) her iki antioksidan sistemi içinde kullanılan madde miktarı arttıkça azaldığı görülmektedir. En düşük tan delta değeri 6PPD kullanılan örneklerde görülmüştür. Buradan çıkan sonuç ile 6PPD ve TDQ antioksidanı ile hazırlanan P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomer örneklerinin daha yüksek phr oranlarındaki antioksidan kullanımı ile enerji sönümlene yeteneklerinin geliştirilebileceği söylenebilir.

Mullins etkisi, elastomer yapıdaki dinamik kırılmaların, malzemenin geçici olarak gevşemesine ve yüksek gerilmeye daha az direnç göstermesine neden olduğu bir davranıştır. Mullins etkisi, elastomerin gerilme-gerinme döngüsü sırasında histerezis kaybının artmasına da katkıda bulunabilir. Bu, elastomerin enerjiyi absorbe etme ve serbest bırakma süreçlerinde daha fazla enerji kaybına neden olabilir [70]. REF elastomeri ile 6PPD ve TDQ antioksidanları kullanılmış örneklerde 1. ve 2. döngüde absorblanan enerji miktarları incelendiğinde Mullins etkisinin en fazla bu aralıkta görüldüğü ve 10.döngüye gidildikçe bu etkide azalma görülmüştür. TDQ kullanılan örneklerde 1. ve 2. döngü arasındaki en yüksek düşüş 2 phr kullanılan sistemde. 6PPD kullanılan örneklerde ise en belirgin düşüş 1 phr kullanımda görülmüştür.

Isı yaşlanma sonrasında incelenen verilere dayanarak, sertlik değişimleri genel olarak değerlendirildiğinde 100 ve 110 °C gibi göreceli olarak daha düşük sıcaklıklarda 28 gün boyunca yapılan yaşlandırmanın sonucunda elastomer sisteminde 6PPD ve TDQ kullanılmasının malzemenin yaşlanma direnci üzerinde bir etkisinin olup olmadığı

anlaşılamamıştır. Ancak 120 ve 130 °C gibi biraz daha yüksek sıcaklıklarda yapılan yaşlandırmaların sonucunda karışımda 6PPD ve TDQ kullanılmasının pozitif bir etkiye sahip olduğu antioksidan yaşlanma sonucunda zincir kesilmelerinden dolayı gözlenen sertlik azalmasını engellediği görülmüştür. Her iki koruyucunun da sertlik kontrolü açısından birbirine yakın etkinlikte görev yaptığı tespit edilmiştir.

Isıl yaşlanma öncesi ve sonrasındaki testler, elastomerlerin mekanik özelliklerinde önemli değişikliklerin meydana geldiğini göstermiştir. Isıl yaşlanma öncesi testlerde, 6PPD ve TDQ antioksidanları ile hazırlanan elastomerlerin kopma dayanımı ve kopmadaki uzama değerlerinde belirgin artışlar tespit edilmiştir. Ancak, elastik modül ve sertlik değerlerinde belirgin bir değişim gözlenmemiştir.

Isıl yaşlanma sonrası testlerde ise, elastomerlerin kopma dayanımı ve kopmadaki uzama değerlerinde belirgin düşüşler kaydedilmiştir. Özellikle 100 °C ve 110 °C'deki ısıl yaşlanma koşullarında elastomerlerin kopma dayanımında önemli düşüşler gözlenirken, 120 °C ve 130 °C'de elastomerlerin kopma dayanımını tamamen kaybettikleri belirlenmiştir. Ayrıca, 6PPD ve TDQ antioksidanları kullanılarak hazırlanan elastomerlerde, yaşlanma süresi ve sıcaklığı arttıkça kopma dayanımı ve kopmadaki uzama değerlerinde düşüşler gözlenmiştir.

Toplu olarak değerlendirildiğinde, 6PPD ve TDQ antioksidanlarının elastomerlerin termal yaşlanma dayanıklılığını arttırdığı ve mekanik özelliklerinde olumlu etkiler sağladığı görülmüştür. Ancak, yüksek sıcaklık ve uzun süreli yaşlanma koşullarında bile elastomerlerde meydana gelen olası zincir kesilmelerinden kaynaklı olarak mekanik özelliklerinde düşüşler yaşandığı tespit edilmiştir.

2-4 günlük yaşlanma sürecinde mekanik özelliklerdeki en yüksek korumaya 1 phr 6PPD içeren örnek ile ulaşılmıştır. 4.günden 11.güne kadar REF örneğin mekanik özelliklerinde hızlı bir düşüş görülmektedir ve 11.günden sonra REF örnek kopma dayanımı tamamen kaybetmiştir. Buna karşılık 1,2,3 phr 6PPD içeren örneklerin 4-11 gün aralığında mekanik özelliklerinde herhangi bir kayıp oluşmamış hatta 28.günün sonunda bile mekanik özelliklerinde koruma sağlanmıştır. 7-28 günlük süreç incelendiğinde 1 phr içeren örneklerde yaklaşık %50 (4,8 MPa'dan 2,5 MPa'ya) koruma, 2 phr içeren örneklerde %58 (3,6 MPa'dan 2,1 MPa'ya) ve 3 phr (2,5 MPa'dan 1,4 MPa'ya) içeren örneklerde yaklaşık %44 koruma sağlanmıştır.

TDQ antioksidanının P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) elastomerinin kopma dayanımı değerlerine en belirgin etkileri daha yüksek yaşlandırma sıcaklıkları olan 120 ve 130°C sıcaklıklarda görülmüştür. 120°C ısı yaşlandırma sıcaklığında 11.günden sonra P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) elastomeri dayanımını tamamen kaybederken antioksidan katkısı ile 28.gün yaşlandırma sonrasında bile elastomer örneklerinin dayanımını kaybetmediği görülmektedir. 120°C'de 11-28 gün yaşlanma aralığı değerlendirildiğinde 2 phr TDQ içeren örneklerde %66 oranında koruma görülmüştür. 130°C yaşlanma sıcaklığında antioksidan içermeyen REF örneği yine 11.günden sonra dayanımını tamamen kaybetmiştir. 1phr TDQ kullanılan örneklerde ise 11-28 günlük yaşlanma sürecinde 11.günden sonra mekanik özelliklerde belirgin bir düşüş başlamıştır ve 28.günün sonunda (11. Gün; 3,32 MPa, 28.gün;0,42 MPa'ya) mekanik özelliklerde %88'lik bir kayıp oluşmuştur. 2 phr TDQ kullanılan örneklerde ise 11-28 gün süresinde %54 oranında kayıp (11.gün;4,11 MPa, 28.gün 1,87 MPa) görülmektedir. 3 phr kullanılan örneklerde 11-28 gün aralığında %64'lük (11.gün;4,75 MPa, 28.gün 1,70 MPa) bir kayıp görülmektedir. Sonuçlar toplu olarak değerlendirildiğinde 2 phr TDQ kullanımında 1 ve 3 phr kullanıma kıyasla mekanik özelliklerde en optimum korumayı sağlandığı görülmektedir.

Isıl yaşlanma sonrasında, 6PPD ve TDQ içeren P(ECH-*ko*-EO-*ko*-AGE) elastomerlerinin çapraz bağ yoğunlukları Mooney-Rivlin eğrileri kullanılarak hesaplanmıştır. Polimerlerin çapraz bağlanması, bir yandan çözünürlüğün azalmasına, diğer yandan termal kararlılığın ve kimyasallara karşı direncin artmasına neden olur. Antioksidan kullanımı referans örneğin çapraz bağ yoğunluğunda koruma sağlamıştır. Isıl yaşlanma sırasında oksidatif bozunma meydana geldiğinden çapraz bağ yoğunluğunda ve polimer ana zincirinde bozunmalar meydana gelmektedir. Antioksidan katkısı ile termo-oksidatif bozunma sırasında ozonun polimerin üç boyutlu ağ yapısına saldırmadan bir miktar elimine edildiği ve polimer ana zincirindeki bozunmayı minimize ettiği dolayısıyla kullanılan elastomerlerin termal kararlılığını arttırdığı çıkarımı yapılabilir. Yapılan çalışmalar sonucunda antioksidan kullanımının çapraz bağ yoğunluğunu arttırmasının nedeni ile ilgili teorik olarak kesin bir sonuca ulaşamamakla birlikte antioksidan kullanılan örneklerde antioksidanın karışımdaki dağılımı iyileştirme, homojenliği artırma ve dolayısı ile çapraz bağlanmayı nötralize ettiği düşünülmektedir.

Elastomerlerin enerji sönümlenme özelliklerini iyileştirmek için yapılan çalışmalar için 6PPD ve TDQ antioksidanlarının farklı phr oranlarının etkisini incelenmiştir. Bu çalışmalar, ısıtılma sonrası elastomerlerin enerji sönümlenme kapasitesindeki değişiklikleri değerlendirmiştir. Sonuçlar, farklı phr oranlarının elastomerlerin enerji sönümlenme özellikleri üzerindeki etkisini açıkça ortaya koymaktadır.

Örneğin, 120°C ve 130°C ısıtılma koşullarında yapılan deneyler, TDQ antioksidanının 6PPD'ye kıyasla daha etkili olduğunu göstermektedir. 1 phr TDQ kullanımıyla elde edilen elastomerlerin enerji sönümlenme kapasitesinin, 6PPD ile hazırlanan elastomere göre belirgin şekilde daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Özellikle 130°C ısıtılma sonrasında, 1 phr TDQ kullanılan elastomerlerin enerji absorblama değerlerinin diğerlerine kıyasla önemli ölçüde daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Ayrıca, TDQ antioksidanının miktarının artmasıyla birlikte elastomerlerin enerji sönümlenme kapasitesinde bir artış gözlenmiştir. Örneğin, 3 phr TDQ kullanılan elastomerlerin enerji sönümlenme özelliklerinin, 1 phr TDQ veya 6PPD ile hazırlanan elastomere göre daha üstün olduğu belirlenmiştir. Bu sayısal veriler, farklı antioksidan oranlarının elastomerlerin enerji sönümlenme özelliklerini nasıl etkilediğini net bir şekilde göstermektedir.

Sonuç olarak, 6PPD ve TDQ antioksidanlarının farklı phr oranlarının incelenmesi, elastomerlerin enerji sönümlenme özelliklerini iyileştirmek için etkili bir strateji olabilir. TDQ antioksidanının, özellikle yüksek sıcaklık ve uzun süreli ısıtılma koşullarında, elastomerlerin enerji sönümlenme kapasitesini daha fazla artırdığı göz önüne alındığında, bu çalışmalar endüstriyel uygulamalarda önemli bir rehber sağlayabilir.

6PPD antioksidanı, elastomerlerin termal ısıtılma dayanıklılığını arttırmak için yaygın olarak kullanılan bir katkı maddesidir. Ancak, doğru oranda kullanılması önemlidir çünkü aşırı miktarda kullanımı, elastomerlerin fiziksel ve mekanik özelliklerini olumsuz etkileyebilir. Bu nedenle, farklı phr oranlarının mekanik özellikler ve sertlik değerleri üzerindeki etkisi dikkate alınmalıdır.

Yapılan testler, 6PPD antioksidanının farklı phr oranlarının elastomerlerin mekanik özellikleri üzerinde belirgin bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Özellikle, 1 phr 6PPD kullanımıyla elastomerlerin kopma dayanımında ve kopmadaki uzama değerlerinde

önemli ölçüde artışlar gözlenmiştir. Bu oranın, elastomerlerin uzun dönem termal yaşlanma dayanıklılığını arttırmak için etkili bir seçenek olduğu görülmektedir.

Öte yandan, sertlik değerleri incelendiğinde, 1 phr 6PPD kullanımının elastomerlerin sertlik değerlerini en az etkilediği gözlenmiştir. Bu da elastomerlerin termal yaşlanma dayanıklılığını arttırmak için ideal bir phr oranı olabileceğini düşündürmektedir. 6PPD antioksidanının farklı phr oranlarının mekanik özellikler ve sertlik değerleri üzerinde farklı etkilere sahip olduğu görülmektedir. Yapılan testler, 1 phr 6PPD kullanımının elastomerlerin uzun dönem termal yaşlanma dayanıklılığını arttırmak için en etkili seçenek olabileceğini göstermektedir. Ancak, elastomerlerin özelliklerine ve uygulama gereksinimlerine bağlı olarak, farklı phr oranlarının da dikkate alınması önemlidir.

TDQ antioksidanı, 6PPD antioksidanı gibi elastomerlerin termal yaşlanma direncini arttırmak için yaygın olarak kullanılan bir katkı maddesidir ve aynı şekilde antioksidan miktarının optimizasyonu istenilen özellikleri elde etmek için farklı phr (parts per hundred rubber) oranlarının mekanik özellikler ve sertlik değerleri üzerindeki etkisi dikkate alınmalıdır. Yapılan testler, farklı phr oranlarının TDQ antioksidanının elastomerlerin mekanik özellikleri üzerinde farklı etkilere sahip olduğunu göstermektedir. Özellikle, 2 phr TDQ kullanımıyla elastomerlerin kopma dayanımında ve elastik modül değerlerinde belirgin bir artış gözlenmiştir.

Antioksidan tipi ve oranının P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerinin kullanım ömrüne etkisinin incelenmesi amacıyla mekanik testler sonucunda elde edilen kopma uzama değerleri kullanılmıştır. Kopma uzamadaki %20 ve %40 oranındaki azalma ömür süresinin belirlenmesindeki kritik değerlerdir. P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerinin oda sıcaklığı ve atmosferik koşullardaki ömür süresi Arrhenius eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Antioksidan içermeyen bir P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerinin mekanik özelliklerini oda sıcaklığında 1,9 yıl sonunda %20 oranında 2,6 yılın sonunda da %40 oranında kaybedebileceği bulunmuştur. Öte yandan 6PPD ve TDQ antioksidanlarının kullanımı ile P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerinin ömür sürelerinin önemli oranda arttırılabileceğini göstermektedir. Referans karışımına göre 6PPD antioksidan içeren serilerde mekanik özelliklerin %20 azalmasında en yüksek ömür süresi 1 phr oranında 6PPD içeren 6PPD1 karışımında gözlenmiştir. 1 phr 6PPD kullanımı ile mekanik özelliklerin 25°C'de %20 azalması için gerekli süre 25,6 yıl, %40 oranında azalması için ise 18,8 yıl olarak hesaplanmıştır.

1,2,3 phr oranında TDQ içeren karışımların referans örneğe kıyasla ömür sürelerindeki en yüksek etki 3 phr TDQ kullanımında görülmüştür. 3 phr TDQ içeren elastomer örneklerinin (TDQ3) 25°C'de özelliklerin %20 oranında azalması için gerekli sürenin 182,0 yıl olarak tespit edilmiştir. Antioksidan kullanılması durumunda mekanik özelliklerin oda sıcaklığında %40 oranında kaybedilmesi için geçen süre açısından da bir iyileşme yarattığı görülmüştür. 6PPD ve TDQ antioksidanlarının her ikisinin de P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerlerinin ısıl kararlılığını arttırdığı ve antioksidan kullanımı ile elastomerin ömür süresinin 100 yıl gibi çok uzun süreler kullanılabilir bir malzeme formuna dönüştürülebileceği tespit edilmiştir. Elastomerlerin daha yüksek sıcaklıklardaki kullanım sürelerini belirlemek amacı ile 70 °C referans alınmış bu sıcaklık için kullanım ömrü hesaplanmıştır. 6PPD ve TDQ ile katılanmış P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerinin 70 °C sıcaklıktaki ömür sürelerinin oda sıcaklığına kıyasla çok daha düşük olduğu ancak yine antioksidan katkısı ile ömür sürelerinin referans örneğe kıyasla arttırılabileceğini göstermiştir. Antioksidan içermeyen bir P(ECH-ko-EO-ko-AGE) elastomerinin mekanik özelliklerini 70°C sıcaklığında yaklaşık 22 gün sonunda %20 oranında 45 günün sonunda da %40 oranında kaybedebileceği bulunmuştur. Öte yandan örneğin 3 phr oranında TDQ kullanımını ile elastomerin %40 oranındaki mekanik özelliklerdeki kaybı 546 güne çıktığı ve ömür süresinin 12 kat arttığı görülmektedir. Yapılan çalışma elastomer reçetelerine ısıl kararlı kılıcı yardımcı kimyasalların eklenmesinin ömür süresi göz önüne alındığında kaçınılmaz olduğunu göstermiştir.

6. KAYNAKLAR

- [1] South, J. T., Case, S. W., & Reifsnider, K. L. (2003). Effects of thermal aging on the mechanical properties of natural rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, 76(4), 785-802.
- [2] Xu, J., Hao, Y., Yang, Z., Li, W., Xie, W., Huang, Y., ... & He, X. (2022). Rubber antioxidants and their transformation products: Environmental occurrence and potential impact. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19(21), 14595. <https://doi.org/10.3390/ijerph192114595>
- [3] Vandenberg, E. J. (1960). Organometallic catalysts for polymerizing monosubstituted epoxides. *Journal of Polymer Science*, 47(149), 486-489.
- [4] Alemán, J. V., Chadwick, A. V., He, J., Heß, M., Horie, K., Jones, R. G., ... & Stepto, R. F. T. (2007). Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC Recommendations 2007). *Pure and Applied Chemistry*, 79(10), 1801–1829. <https://doi.org/10.1351/pac200779101801>
- [5] ASTM International. (2014). ASTM D 1566-14 Standard terminology relating to rubber.
- [6] Bhowmick, K., Hall, M. M., & Benarey, H. A. (Eds.). (1994). *Rubber products manufacturing technology*. Marcel Dekker.
- [7] White, J. L. (1995). *Rubber processing technology, materials, and principles*. Hanser.
- [8] Viel, S., & Liggat, J. J. (2007). Natural rubber: Historical developments and future challenges. *Rubber Chemistry and Technology*, 80(3), 481-504.
- [9] Kishore, P. K. B. (1994). *Hevea brasiliensis* natural rubber: An overview of the chemical composition of latex and of the exudation/coagulation process. *Progress in Polymer Science*, 19(5), 853-891.

- [10] Bikiaris, D., & Mitropoulos, A. C. (2019). Natural rubber/layered silicate nanocomposites: An overview of their preparation, properties, and applications. *Materials*, 12(23), 3854.
- [11] Sundararajan, P. R., & Rajan, M. (2000). Studies on the crystallization of natural rubber: Effect of different types of fillers. *Journal of Applied Polymer Science*, 78(9), 1723-1735.
- [12] Mark, J. E. (2013). Synthetic rubber. In *Polymer Data Handbook* (pp. 483-503). Oxford University Press.
- [13] Hashimoto, K., Inagami, M., Maeda, A., & Watanabe, N. (1986). Epichlorohydrin rubber vulcanized with triazine thiols. An advanced system [Paper presentation]. The Rubber Division, American Chemical Society Meeting, Atlanta, Georgia.
- [14] Owens, K., & Kyllingstad, V. (1993). Elastomers synthetic polyether. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (4th ed., Vol. 8, pp. 199-225). John Wiley & Sons, Inc.
- [15] Pruitt, M. E. B., & Dow Chemical Co. (1955). Patent No. US2706181A.
- [16] Shukla, G., & Ferrier, R. C. (2021, October 4). The versatile, functional polyether, polyepichlorohydrin: History, synthesis, and applications. *Journal of Polymer Science*. <https://doi.org/10.1002/pol.20210514>
- [17] Vandenberg, E. J. (1982). Organometallic catalysts for polymerizing monosubstituted epoxides. *Journal of Elastomers and Plastics*, 14, 243.
- [18] Sanchez, J., Charmette, C., & Gramain, P. (2002). Separation of Carbon Dioxide from Natural Gas Mixtures through Polymeric Membranes. *Journal of Membrane Science*, 205, 259.
- [19] Charmette, C., Sanchez, J., Gramain, P., & Rudatsikira, A. (2004). Gas transport properties of poly(ethylene oxide-co-epichlorohydrin) membranes. *Journal of Membrane Science*, 230, 161.
- [20] Tu, Z., Shi, M., Zhang, X., Liu, P., Wu, Y., & Hu, X. (2021). Electrochemical reduction of CO₂ into formate/formic acid. *Journal of CO₂ Utilization*, 46, 473.

- [21] Han, B., Pan, J., Yang, S., Zhou, M., Li, J., Sotto Díaz, A., Vander Bruggen, B., Gao, C., & Shen, J. (2016). On the isolation of single basic amino acids with electrodialysis for the production of biobased chemicals. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(25), 7171.
- [22] Tuan, C. M., Cong Tinh, V. D., & Kim, D. (2020). *Membranes*, 10, 138.
- [23] Kyllingstad, V. J., & Cable, C. J. (1992). Lead-ETU Free Curing Polyepichlorohydrin Rubber Compounds. Zeon Chemicals publication PH 500.1, presented at the Specialty and High Performance Rubber Conference, September 9–12, 1992, RAPRA Technology Limited, Shawbury, Shropshire, England.
- [24] Bhowmick, K., & Stephens, H. L. (Eds.). (2001). *Handbook of Elastomers* (2nd ed.). Marcel Dekker, New York.
- [25] Vandenberg. (1960). *Journal of Polymer Science*, 47, 486.
- [26] Oetzel, J.T. (1975). The Long Term Heat Resistance of Acrylate and Epichlorohydrin Polymers. Presented at The Rubber Chemistry Division of The Chemical Institute of Canada, Toronto meeting April 4–30, 1975 and Montreal meeting May 1, 1975.
- [27] Klingender, R.C. (1989). Epichlorohydrin. Presented at The Energy Rubber Group Educational Symposium.
- [28] Holden, G., Legge, N.R., Quirk, R.P., & Schroeder, H.E. (Eds.). (1996). *Thermoplastic Elastomers* (2nd ed.). Hanser, New York.
- [29] Rader, C.P. (1996). In C.A. Harper (Ed.), *Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites* (Ch. 5). McGraw-Hill, New York.
- [30] Dick, J.S., & Pawlowski, H. (2023). Practical Rubber Rheology and Dynamic Properties: Filler Effects on Rubber Compound Processability (pp. 229-265).
- [31] Hanhi, K., Poikelispää, M., & Tirilä, H. (2007). *Elastomeric Materials*. Tampere University of Technology, The Laboratory Of Plastics And Elastomer Technology, p. 31.

- [32] Fröhlich, J., Niedermeier, W., & Luginsland, H. D. (2005). The effect of filler–filler and filler–elastomer interaction on rubber reinforcement. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 36(4), 449-460.
- [33] Farida, E., Bukit, N., Ginting, E. M., & Bukit, B. F. (2019). The effect of carbon black composition in natural rubber compound. *Case Studies in Thermal Engineering*, 16, 100566.
- [34] John S. Dick. (2020). *Rubber Technology (Third Edition)*. doi: 10.1016/C2017-0-01398-8
- [35] Mark, J. E., Burak, E., & Eirich, F. R. (Eds.). (2005). *The Science and Technology of Rubber (3rd ed.)*. Elsevier, New York.
- [36] Zhao, W., He, J., Yu, P., Jiang, X., & Zhang, L. (2023). Recent progress in rubber antioxidants: A review. *Polymer Degradation and Stability*, 207, 110223.
- [37] Wagner, M. P. (1976). Reinforcing silica and silicates. *Rubber Chemistry and Technology*, 49, 703–774.
- [38] Franta, I. (1989). *Elastomers and Rubber Compounding Materials: Manufacture, Properties and Application*. Elsevier Science Publishers.
- [39] Zeon Chemicals. (2009). *Alternative Non-Lead Cure Systems for Hydrin (ECO/GECO) Elastomers*. Louisville.
- [40] Kumar, S., Nando, G. B., Nair, S., Unnikrishnan, G., Sreejesh, A., & Chattopadhyay, S. (2015). Effect of organically modified montmorillonite clay on morphological, physicomechanical, thermal stability, and water vapor transmission rate properties of Biir-Co rubber nanocomposite. *Rubber Chemistry and Technology*, 88(1), 176-196.
- [41] Nalwa, N. R. (2015). Thermal aging of rubber elastomers: A review. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(5).
- [42] Duan, L., Yang, C., Zhang, L., & Liu, L. (2020). A review of thermal aging mechanisms and kinetics of elastomers. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(6).

- [43] Samsuri, A. (2010). Degradation of natural rubber and synthetic elastomers. In *Shreir's Corrosion* (Vol. 3, pp. 2407-2438). <https://doi.org/10.1016/B978-044452787-5.00117-7>.
- [44] Kapitonov, E. A., Petrova, N. N., Mukhin, V. V., Nikiforov, L. A., Gogolev, V. D., Shim, E. L., Okhlopkova, A. A., & Cho, J. H. (2021). Enhanced physical and mechanical properties of nitrile-butadiene rubber composites with n-cetylpyridinium bromide-carbon black. *Molecules*, 26(805), 1-7. <https://doi.org/10.3390/molecules26040805>.
- [45] Cantu, Y. V., Hauge, R., Norman, L., & Billups, W. E. (2003). Enhancement of the chemical resistance of nitrile rubber by direct fluorination. *Journal of Applied Polymer Science*, 89, 971–979. <https://doi.org/10.1002/app.12212>.
- [46] Baudet, C., Grandidier, J. C., & Cangemi, L. (2011). A damage model for the blistering of polyvinylidene fluoride subjected to carbon dioxide decompression. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 59, 1909-1926. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2011.04.010>.
- [47] Carpenedo, G. A., Demori, R., Carli, L. N., Giovanela, M., Paoli, M. A. D., & Crespo, J. S. (2020). Evaluation of stabilizing additives content in the mechanical properties of elastomeric compositions subject to environmental and accelerated aging. *Materials Research*, 23(5), 1-9. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2020-0139>.
- [48] Shah, A. A., Hasan, F., Shah, Z., Kanwal, N., & Zeb, S. (2013). Biodegradation of natural and synthetic rubbers: A review. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 83.
- [49] Valentini, L., & Manchado, M. A. L. (2018). Rubber nanocomposites for extreme environments: Critics and counterintuitive solutions. *Frontiers in Materials*, 5(49), 1-5. <https://doi.org/10.3389/fmats.2018.00049>.
- [50] Sun, J. T., Sun, J. J., & Zhang, P. (2013). Effects of the interaction of hardness, resilience, and fatigue properties on the abrasion properties of rubber blends.

- Journal of Applied Polymer Science, 130(2), 1212-1219.
<https://doi.org/10.1002/app.39258>.
- [51] Smith, A., & Jones, B. (2016). TDQ antioxidant effect on thermal stability and aging behavior of polyurethane elastomers. *Journal of Polymer Science*, 68(3), 215-228.
- [52] Hofmann, W. (1989). *Rubber Technology Handbook*. Carl Hanser Verlag, Munich, Germany, 124.
- [53] ASTM D412-16. Standard test methods for vulcanized rubber and thermoplastic elastomers – Tension.
- [54] ASTM D5289-12. Standard test method for rubber property—vulcanization using rotorless cure meters. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012. www.astm.org.
- [55] ASTM D2240-05(2010). Standard test method for rubber property—durometer hardness.
- [56] De, S. K., & White, J. R. (Eds.). (2001). *Rubber technologist's handbook* (Vol. 1). iSmithers Rapra Publishing.
- [57] Huntink, N. M. (2003). *Durability of rubber products: Development of new antidegradants for long-term protection*. Twente University Press: Enschede, 1–207.
- [58] Hong, S. W., & Lin, C.-Y. (2000). Improving flex fatigue and dynamic ozone crack resistance through antidegradants. *Rubber World*, 36–41.
- [59] Li, G.-Y., & Koenig, J. (2003). FTIR imaging of oxidation of polyisoprene 2. The role of N-phenyl-N'-dimethylbutyl-p-phenylenediamine antioxidant. *Polymer Degradation and Stability*, 81, 377–385
- [60] Gatál, A., Plovkova, J., Kortisova, I., & Breza, M. (2007). On the dehydrogenation of N,N'-substituted p-phenylenediamine antioxidants. II. N-Phenyl-N'-(α -methylbenzyl)-p-phenylenediamine (SPPD). *Vibrational Spectroscopy*, 44, 1–8.

- [61] Erickson, E., Berntsen, R., Hill, E., & Kusy, P. (1959). The reaction of ozone with SBR rubbers. *Rubber Chemistry and Technology*, 32, 1062–1079.
- [62] Razumovskii, S., & Batashova, L. (1970). Mechanism of protection against ozone by N-phenyl-N'-isopropyl-p-phenylenediamine. *Rubber Chemistry and Technology*, 43, 1340–1348
- [63] Andries, J., Ross, D., & Diem, H. (1975). Ozone attack and antiozonant protection of vulcanized natural rubber. A surface study by attenuated total reflectance spectroscopy. *Rubber Chemistry and Technology*, 48, 41–49.
- [64] Andries, J., Rhee, C., Smith, R., Ross, D., & Diem, H. (1979). A surface study of ozone attack and antiozonant protection of carbon black loaded natural rubber compounds. *Rubber Chemistry and Technology*, 52, 823–837.
- [65] Rossomme, E., Hart-Cooper, W. M., Orts, W. J., McMahan, C. M., & Head-Gordon, M. (2023). Computational studies of rubber ozonation explain the effectiveness of 6PPD as an antidegradant and the mechanism of its quinone formation. *Environmental Science & Technology*, 57(13), 5216-5230. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c08717>
- [66] Liao, Z., Yang, J., Hossain, M., Chagnon, G., & Yao, X. (2023). The time and temperature dependences of the stress recovery of Ecoflex polymer. *International Journal of Nonlinear Mechanics*, 149, 104338. <https://doi.org/10.1016/J.IJNONLINMEC.2022.104338>
- [67] Youbi, S. B. T., et al. (2023). Effect of *Raphia vinifera* fibre size and reinforcement ratio on the physical and mechanical properties of an epoxy matrix composite: Micromechanical modelling and Weibull analysis. *International Journal of Polymer Science*, 2023, 5591108. <https://doi.org/10.1155/2023/5591108>
- [68] Kaewpradit, P., Uthaipan, N., & Dechwayukul, C. (2023). Artificial neural network model for predicting the energy loss of natural rubber foam. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 1280(1), 012023. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1280/1/012023>

- [69] Behera, A., Krishnan, M., & Thushara, V. T. (2023). Investigation on the linear viscoelastic response of emulsified cold recycled mixtures. *Materials and Structures*. <https://doi.org/10.1007/s11595-023-02923-4>
- [70] Balasooriya, W. (2019). Aging and Long-Term Performance of Elastomers for Utilization in Harsh Environment [Doctoral dissertation, University of Leoben].
- [71] White, J. R. (2006). Polymer ageing: physics, chemistry or engineering: Time to reflect. *Comptes Rendus Chimie*, 9(11–12), 1396–1408. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2006.07.008>
- [72] Jachowicz, T., & Sikora, R. (2006). Methods of forecasting changes of the properties of polymeric products. *International Polymer Science and Technology*, 33(6), 67–75. <https://doi.org/10.1177/0307174X0603300616>
- [73] Maxwell, A. S., Broughton, W. R., Dean, G., & Sims, G. D. (2005). Review of accelerated ageing methods and lifetime prediction techniques for polymeric materials. NPL Report DEPC-MPR 016. ISSN 1744-0270.
- [74] Kruželák, J., Hudec, I., & Dosoudil, R. (2012). Influence of thermo-oxidative and ozone ageing on the properties of elastomeric magnetic composites. *Polymer Degradation and Stability*, 97(6), 921–928. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.03.025>
- [75] Lu, M., Zhang, H., & Sun, L. (2020). Quantitative prediction of elastomer degradation and mechanical behavior based on diffusion–reaction process. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(47), 49542. <https://doi.org/10.1002/app.49542>
- [76] Bin Samsuri, A. (2010). Degradation of natural rubber and synthetic elastomers. In Shreir's Corrosion (pp. 2407–2438). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-044452787-5.00117-7>.
- [77] Pospíšil, J., Horák, Z., Kruliš, Z., Nešpůrek, S., & Kuroda, S. (1999). Degradation and aging of polymer blends I. Thermomechanical and thermal degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 65(3), 405–414. [https://doi.org/10.1016/S01413910\(99\)00029-4](https://doi.org/10.1016/S01413910(99)00029-4).

- [78] Gillen, K. T., Bernstein, R., & Celina, M. (2015). Challenges of accelerated aging techniques for elastomer lifetime predictions. *Rubber Chemistry and Technology*, 88(1), 1–27. <https://doi.org/10.5254/rct.14.85930>.
- [79] Bornstein, D., & Pazur, R. J. (2020). The sulfur reversion process in natural rubber in terms of crosslink density and crosslink density distribution. *Polymer Testing*, 88, 106524. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106524>.
- [80] Kruželák, J., Sýkora, R., & Hudec, I. (2016). Sulphur and peroxide vulcanisation of rubber compounds overview. *Chemical Papers*, 70(12). <https://doi.org/10.1515/chempap-2016-0093>.
- [81] Manshaie, R., Khorasani, S. N., Veshare, S. J., & Abadchi, M. R. (2011). Effect of electron beam irradiation on the properties of natural rubber (NR)/styrene–butadiene rubber (SBR) blend. *Radiation Physics and Chemistry*, 80(1), 100–106. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2010.08.015>.
- [82] Heideman, G., Datta, R. N., Noordermeer, J. W. M., & van Baarle, B. (2005). Influence of zinc oxide during different stages of sulfur vulcanization. Elucidated by model compound studies. *Journal of Applied Polymer Science*, 95(6), 1388–1404. <https://doi.org/10.1002/app.21364>.
- [83] Wei, Y., Xie, W., He, M., Zhu, D., Liu, S., Zhang, L., & Liao, S. (2022). The role of non-rubber components acting as endogenous antioxidants on thermal-oxidative aging behavior of natural rubber. *Polymer Testing*, 111, 107614. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2022.107614>.
- [84] Luo, K., Ye, X., Zhang, H., Liu, J., Luo, Y., Zhu, J., & Wu, S. (2020). Vulcanization and antioxidation effects of accelerator modified antioxidant in styrene-butadiene rubber: Experimental and computational studies. *Polymer Degradation and Stability*, 177, 109181. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109181>.
- [85] Olejnik, A. K., Smejda-Krzewicka, A., & Strzelec, K. (2019). Effect of antioxidants on aging of the chloroprene rubber/butadiene rubber (CR/BR)

- blends. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 24(6), 475–486. <https://doi.org/10.1080/1023666x.2019.1602922>.
- [86] Abdelwahab, N., El-Nashar, D. E., & El-Ghaffar, M. a. A. (2011). Polyfuran, polythiophene and their blend as novel antioxidants for styrene butadiene rubber vulcanizates. *Materials in Engineering*, 32(1), 238–245. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.06.003>.
- [87] asfar, A. A., Abdelaziz, M., & Mofti, S. (2002). Influence of different curing systems on the physico-mechanical properties and stability of SBR and NR rubbers. *Radiation Physics and Chemistry*, 63(1), 81–87. [https://doi.org/10.1016/s0969-806x\(01\)00486-8](https://doi.org/10.1016/s0969-806x(01)00486-8).
- [88] Meghea, A., & Giurginca, M. (2001). Non-conventional antioxidants with a synergistic effect for protection of some elastomers and their vulcanizates. *Polymer Degradation and Stability*, 73(3), 481–483. [https://doi.org/10.1016/s0141-3910\(01\)00135-5](https://doi.org/10.1016/s0141-3910(01)00135-5).
- [89] Mooney, M. J. (1940). *Appl. Phys.* 11, 582–592.
- [90] Rivlin, R. S. (1984). *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, 241, 379–397.
- [91] Gruendken, M., & Blume, A. (2023). Network formation of low molecular weight ‘liquid’ polymers studied by gel permeation chromatography and stress-strain analysis according to Mooney-Rivlin. *Polymer Testing*, 118, 107897. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2022.107897>.
- [92] He, C., Gao, M., Chen, C., Yuan, J., Zhao, J., Pei, D., & Wang, W. (2023). Investigation of the low-temperature properties and oil resistance of peroxide-cured epichlorohydrin rubber and nitrile butadiene rubber blends. *Polymer Engineering and Science*, 63(10), 3420–3428. <https://doi.org/10.1002/pen.26456>.
- [93] Gent, A. N. (2012). *Engineering with rubber: how to design rubber components* (3rd ed.). Carl Hanser Verlag, Munich.

- [94] Gillen, K. T., Celina, M., Clough, R. L., & Wise, J. (1997). Extrapolation of accelerated aging data-Arrhenius or Trends in Polymer Science, 8(5), 250–257.
- [95] Liu, Q., Shi, W., Li, K., Chen, Z., & Liu, H. (2019). Performance degradation prediction and reliability evaluation of rubber aging in natural environment under alternating cyclic thermal load. IEEE Access, 7, 63027–63035.
- [96] Celina, M. C. (2013). Review of polymer oxidation and its relationship with materials performance and lifetime prediction. Polymer Degradation and Stability, 98(12), 2419–2429.
- [97] Moghadam, M. K., Morshedian, J., Ehsani, M., Bahrami, M., & Saddadi, H. (2013). Lifetime prediction of HV silicone rubber insulators based on mechanical tests after thermal ageing. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 20(3), 711–716.
- [98] Woo, C. S., Choi, S. S., Lee, S. B., & Kim, H. S. (2010). Useful lifetime prediction of rubber components using accelerated testing. IEEE Transactions on Reliability, 59(1), 11–17.
- [99] Hartler, G. (1986). Parameter estimation for the Arrhenius model. IEEE Transactions on Reliability, 35(4), 414–418.
- [100] Nelson, W. B. (2009). Accelerated testing: statistical models, test plans, and data analysis. John Wiley & Sons, New York.
- [100] Nelson, W. (1971). Analysis of accelerated life test data-Part I: The Arrhenius model and graphical methods. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 4, 165–181.
- [101] Le Huy, M., & Evrard, G. (1998). Methodologies for lifetime predictions of rubber using Arrhenius and WLF models. Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 261(1), 135–142.
- [102] Davies, P., & Evrard, G. (2007). Accelerated ageing of polyurethanes for marine applications. Polymer Degradation and Stability, 92(8), 1455–1464.

- [103] Brown, R. P. (2001). Practical guide to the assessment of the useful life of rubbers. Rapra Technology Limited.
- [104] Meinecke, E., & Stuchal, F. (1989). Predictive aging of elastomers. 136th Meeting Rubber Div. ACS, Detroit, Fall.
- [105] Woo, C. S., & Park, H. S. (2011). Useful lifetime prediction of rubber component. *Engineering Failure Analysis*, 18(7), 1645–1651. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2011.01.003>.
- [106] Gillen, K. T., & Clough, R. L. (1997). ELASTOMER- SERVICE LIFE PREDICTION SYMPOSIUM '97- University of Akron, Akron, Ohio.