

**EPDM ELASTOMERLERİNİN GERİLME DURULMA
DAVRANIŞLARINI KONTROL EDEN PARAMETRELERİN
BELİRLENMESİ**

**IDENTIFICATION OF THE FACTORS CONTROLLING
THE RELAXATION BEHAVIOR OF EPDM ELASTOMERS**

SEVRİYE CANAN CENGİZ

PROF. DR Murat ŞEN

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Polimer Bilimi ve Teknolojisi Ana Bilim Dalı için Öngördüğü

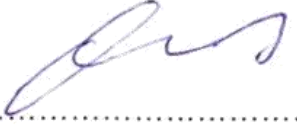
YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2019

SEVRİYE CANAN CENGİZ'in hazırladığı "EPDM ELASTOMERLERİNİN GERİLME DURULMA DAVRANIŞLARINI KONTROL EDEN PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ" adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ ANA BİLİM DALI'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Bağdagül KARAĞAÇ

Başkan



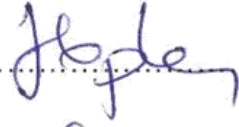
Prof. Dr. Murat ŞEN

Danışman



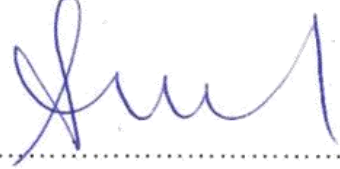
Prof. Dr. Hatice KAPLAN CAN

Üye



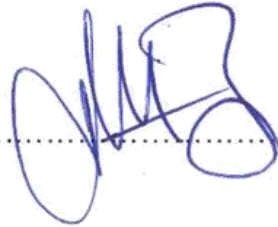
Prof. Dr. Pınar AKKAŞ KAVAKLI

Üye



Doç. Dr. Murat BARS BAY

Üye



Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak / / tarihinde onaylanmıştır.

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Desteęi ve emeği çok büyük olan anneme,

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak

hazırladığım bu tez çalışmada,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

09 / 09 / 2019

Sevriye Canan CENGİZ



YAYINLANMA FİKRİ MÜLKİYET HAKKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe Üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

Yükseköğretim Kurulu tarafından yayınlanan "**Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge**" kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricince YÖK Ulusal Tez Merkezi / H. Ü. Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

- Enstitü / Fakülte yönetim kurulu kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren 2 yıl ertelenmiştir.
- Enstitü / Fakülte yönetim kurulu gerekçeli kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren ay ertelenmiştir.
- Tezim ile ilgili gizlilik kararı verilmiştir.

..09/09/2019

Sevriye Canan CENGİZ



ÖZET

EPDM ELASTOMERLERİNİN GERİLME DURULMA DAVRANIŞLARINI KONTROL EDEN PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ

Sevriye Canan CENGİZ

Yüksek Lisans, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Ana Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Murat ŞEN

Eylül 2019, 66 sayfa

Bu çalışmanın temel amacı dinamik uygulamalar için yeni nesil EPDM elastomerler kullanılarak yüksek sıcaklıklara karşı performansın artırılması ve bu EPDM elastomerlere katkı maddelerinin etkisinin aydınlatılmasıdır. Bu amaçla geleneksel EPDM (EPDM-0) ve yeni nesil EPDM (EPDM-A) olarak adlandırılan yüksek molekül ağırlığı ve dar molekül ağırlığı dağılımına sahip yeni nesil EPDM'ler kullanılarak doğal kauçuk (NR60) ile karşılaştırılmıştır. Yeni nesil EPDM'lerin yağ etkisini karşılaştırmak amacı ile EPDM-A, EPDM-A5 (5 phr), EPDM-A10(10 phr), EPDM-A20(20 phr), EPDM-A30 (30 phr) elastomerleri hazırlanmıştır. Kükürt oranının etkisini incelemek için EPDM-AHS yüksek oranda kükürt içeren ve EPDM-ALS yani düşük oranda kükürt içeren karışımlar hazırlanmış ve karşılaştırılmıştır. Tez kapsamında öncelikle hazırlanan elastomerlerin evrensel test cihazıyla kopmadaki uzama ve kopma dayanımları tayin edilmiştir. %100 uzamadaki modül sonuçları incelendiğinde 1,88 MPa ile EPDM-A elastomerinin EPDM-0 ve doğal kauçuktan hazırlanan NR60

elastomerine göre mekanik özelliklerinin daha iyi olduğu görülmüştür. Tezin ikinci aşamasında sıcaklık taramalı gerilme durulma (TSSR) cihazı ile durulma özellikleri incelenmiştir. TSSR sonuçları değerlendirildiğinde moleküler ağırlık dağılımına bağlı olarak izotermal gevşeme özelliklerinde değişiklikler meydana gelmiştir. Yeni nesil EPDM'lerde yağ içeriği arttıkça %50 gerdirmek için gerekli olan kuvvetin azaldığı izotermal gevşeme oranının da düştüğü görülmüştür. İzotermal olmayan sıcaklık taramalı gerilme durulma deney sonuçları değerlendirildiğinde sıcaklığın artmasıyla gerilim bölgesinde ikinci bir eğri oluşmuş ve bu eğri malzemenin kristallenmesi ile ilişkilendirerek tavlama deneyleri yapılmıştır. Yapılan tavlama sonuçlarında tavlama sayısı arttıkça servis sıcaklığında artış gözlemlenmiştir. Tez çalışmasının son aşamasında evrensel test cihazı kullanılarak sıkıştırma testleri yapılmış, doğal kauçuk ve EPDM elastomerlerin sönümlenme özelliklerine bakılmıştır. Sıkıştırma testleri sonucu incelendiğinde EPDM-0 ve NR60 örneklerindeki %10 oranında sıkıştırılması durumunda absorblanan enerji değeri 23 mJ/cm³ değeriyle birbirine çok yakın kalırken EPDM-A'nın %10 basmadaki absorblanan enerji değeri 19 mJ/cm³ olarak EPDM-0 ve NR60'ın absorblanan enerji değerinin altında kalmıştır. Bu sonuçlar EPDM-A'nın dar moleküler ağırlık dağılımına ve yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip olması ile ilişkilendirilmiştir. Tüm bu yapılan çalışmalar değerlendirildiğinde yeni nesil EPDM'lerin (EPDM-A) mekanik özellikleri artış göstererek dinamik uygulamalarda etkin şekilde kullanılabileceği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Elastomer, EPDM, Durulma, Mekanik Özellik, TSSR, Tavalama ,Çapraz Bağ Yoğunluğu

ABSTRACT

IDENTIFICATION OF THE FACTORS CONTROLLING THE RELAXATION BEHAVIOR OF SILICONE ELASTOMERS

Sevriye Canan CENGİZ

Master of Science, Department of Polymer Science and Technology

Supervisor: Prof. Dr. Murat ŞEN

September 2019, 66 pages

The main objective of this study is to increase performance against high temperatures using new generation EPDM elastomers for dynamic applications and to clarify the effect of additives to EPDM elastomers. For this purpose, it was compared with natural rubber (NR60) using the new generation EPDMs with high molecular weight and narrow molecular weight distribution, called traditional EPDM (EPDM-0) and new generation EPDM (EPDM-A). EPDM-A, EPDM-A5 (5 phr), EPDM-A10 (10 phr), EPDM-A20 (20 phr), EPDM-A30 (30 phr) elastomers were prepared to compare the oil effect of new generation EPDMs. To investigate the effect of the sulfur content, EPDM-AHS with high sulfur content and EPDM-ALS low-sulfur content were prepared and compared. In the scope of the thesis, elongation at break and breaking strength were determined by the universal test device. When the results of 100% elongation were examined, it was observed that the mechanical properties of EPDM-A elastomer (1,88 MPa) were better than NR60 (prepared from natural rubber)

and EPDM-0. In the second stage of the thesis, the stress properties were investigated with TSSR instrument. When TSSR results were evaluated, changes in isothermal relaxation properties occurred due to molecular weight distribution. In the new generation of EPDMs, it was observed that the force required to stretch 50% and the isothermal relaxation rate decreased as the oil content increased. When the results of the non-isothermal temperature scanning stress relaxation experiment were evaluated, a second curve was formed in the tension zone with the increase of temperature and annealing tests were performed by associating this curve with the crystallization of the material. As a result of the annealing, the service temperature increased as the number of annealing increased. In the final phase of the thesis, damping properties of natural rubber and EPDM elastomers were investigated by using universal test device. When the compression tests were examined, the energy value absorbed at EPDM-0 was determined as $23 \text{ mJ} / \text{cm}^3$ and the energy absorbed at 10% pressure was found to be $19 \text{ mJ} / \text{cm}^3$ in EPDM-A. These results are associated with the narrow molecular weight distribution of EPDM-A and the high cross-link density. When all these studies are evaluated, it is seen that the new generation EPDM-A will be effective in dynamic applications by increasing the mechanical properties.

Keywords: Elastomer, EPDM, Stress-Relaxation, Mechanical Properties, TSSR, Annealing, Cross-Link Density

TEŞEKKÜR

Öncelikle tez çalışmalarımın her aşamasında bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, tezimin yönlendirilmesi ve yazılması sırasında büyük emeği geçen yakın ilgisi ve sabrıyla beni sürekli destekleyen değerli hocam Prof. Dr. Murat Şen'e çok teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında katkılarından dolayı Yrd. Doç. Dr. Bağdagül Karaağaç'a ve Prof. Dr. Semra İde'ye teşekkür ederim.

Yüksek lisans sürecimin tamamında bana sürekli destek veren, motivasyonumu arttıran emeği çok büyük olan sevgili Davut Aksüt'e ve beraber çalışmaktan çok keyif aldığım Elif Kaymazlar, Muharrem Parlak'a, laboratuvarda yardımlarını ve arkadaşlıklarını esirgemeyen Farzad Ahmadzadeh Nobari Azar, Arta Babapour ve Yasemin Durmuş'a, yüksek lisansımı bitirmemde desteklerini esirgemeyen müdürüm Aytuğ Çomoğlu'na ve çalışma arkadaşlarıma, çalışmam süresince tüm zorlukları benimle göğüsleyen ve hayatımın her evresinde bana destek olan hayattaki en büyük şansım Ömer Faruk Dinçer'e ve sevgili arkadaşım Fulya İdil Ömeroğlu'na, çalışmalarım süresince destek veren Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü Polimer Ana Bilim dalındaki tüm öğretim üyeleri ve bölüm çalışanlarına, yardımsever ve güler yüzlü Hacettepe Fen Bilimleri Enstitü çalışanlarına sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca yanımda olan tüm fedakarlıkları ve sabrıyla bugünlere gelmemi sağlayan sevgili aileme çok teşekkür ederim.

Sevriye Canan CENGİZ

Eylül 2019, Ankara

İÇİNDEKİLER

ABSTRACT	viii
TEŞEKKÜR.....	x
İÇİNDEKİLER.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
TABLolar DİZİNİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR	xvi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. Polimer Kimyası.....	4
2.1.1. Polimerlerin Sentezi	4
2.1.2 Polimerlerin Sınıflandırılması	5
2.2. Elastomerler	6
2.2.1. Kauçuğun Tarihsel Gelişimi	8
2.2.2. Kauçukların Sınıflandırılması	8
2.2.3. Dolgu Maddeleri.....	9
2.2.4. Yumuşatıcılar	10
2.2.5. Proses Kolaylaştırıcılar	11
2.2.6. Aktivatörler	12
2.2.7. Hızlandırıcılar	13
2.3. Etilen-Propilen-Dien Kauçuğu (EPDM).....	13
2.3.1. EPDM Elastomerlerin Yapısı ve Kimyasal Özellikleri	13
2.3.2. EPDM Elastomerlerin Kullanım Alanları.....	14
3. LİTERATÜR TARAMASI	15
4. DENEYSEL TEKNİKLER	17
4.1. Kullanılan Kimyasallar	17
4.2. Deneysel Yöntemler	17
4.2.1. Mekanik Test Cihazı.....	17
4.2.2. Sıcaklık Taramalı Gerilme-Durulma Analizi (TSSR).....	19

4.2.3. Sıkıştırma Testi	20
4.2.4. Geniş Açılı X-Işını Saçılma Testi.....	21
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	23
5.1. EPDM Elastomerlerin Hazırlanması ve Pişme Özelliklerinin İncelenmesi	23
5.2. EPDM Elastomerlerin Mekanik Özellikleri.....	25
5.2.1. Geleneksel EPDM ve Yeni Nesil EPDM'lerin Gerilim-Gerinim Özellikleri.....	26
5.2.2. Yağ Oranının EPDM'lerin Gerilim-Gerinim Özelliklerine Etkisi	27
5.2.3. Kükürt Oranının EPDM'lerin Gerilim-Gerinim Özelliklerine Etkisi	29
5.3. EPDM Elastomerlerinin Sıcaklık Taramalı Gerilme Durulma (TSSR) Davranışı	31
5.3.1. Geleneksel EPDM ve Yeni Nesil EPDM'lerin TSSR Özellikleri	33
5.3.2. Yağ Oranının EPDM'lerin TSSR Özelliklerine Etkisi	36
5.3.3. Kükürt Oranının EPDM'lerin TSSR Özelliklerine Etkisi	38
5.3.4. Tavlanmış Geleneksel EPDM ve Yeni Nesil EPDM'lerin TSSR Özellikleri.....	40
5.4. EPDM Elastomerlerin Geniş Açılı X-Işını Saçılma Özellikleri	44
5.5. EPDM Elastomerlerin Sıkışma Testleri ve Sönümlenme Özellikleri	45
5.5.1. Geleneksel EPDM ve Yeni Nesil EPDM'lerin Sönümlenme Özelliklerine Etkisi	47
5.5.2. Yağ Oranının Yeni Nesil EPDM'lerin Sönümlenme Özelliklerine Etkisi	49
5.5.3. Kükürt Oranının Yeni Nesil EPDM'lerin Sönümlenme Özelliklerine Etkisi	52
6. TOPLU SONUÇLAR	55
7. KAYNAKLAR.....	58
EKLER	61
EK 1 - Tezden Türetilmiş Yayınlar	61
EK 2 - Tez Çalışması Orjinallik Raporu	62
ÖZGEÇMİŞ	63

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Dinamik uygulamalarda kullanılan bazı EPDM malzemeler.	2
Şekil 2.1. Polimerlerin sınıflandırılması	6
Şekil 2.2. Havea Brasiliensis ağacından akan lateks ve Charles Goodyear'ın keşfi.....	8
Şekil 2.3. Etilen propilen dien kauçuğunun sentezi.	14
Şekil 2.4. Etilen propilen dien kauçuğunun kullanım alanları.	15
Şekil 4.1. Zwick Z010 Universal test cihazı.	18
Şekil 4.2. Zwick ZC020 kesme presi ve ISO 37 Tip 2 numune kesme bıçağı. .	18
Şekil 4.3. Brabender Messtechnik TSSR-Meter cihazı.....	19
Şekil 4.4. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak normalize edilmiş kuvvet ve karakteristik sıcaklığın belirlenmesi T10, T50, T90.....	20
Şekil 4.5. Zwick Z010 Universal test cihazı.	21
Şekil 4.6. Geniş Açılı X-Işını Saçılması Kratky Kompakt Hecus sistemi.....	22
Şekil 5.1. Geleneksel ve yeni nesil EPDM'lerin gerilim-gerinim eğrileri.....	26
Şekil 5.2. Yeni nesil EPDM'lerin yağ oranının gerilim-gerinim değeri üzerine etkisi.	28
Şekil 5.3. Yeni nesil EPDM'lerin kükürt oranının gerilim-gerinim değeri üzerine etkisi.	30
Şekil 5.4. Geleneksel ve yeni nesil EPDM'lerin a) mutlak izotermal durulma eğrileri b) normalize edilmiş izotermal durulma eğrileri.....	34
Şekil 5.5. Geleneksel ve yeni nesil EPDM'lerin a) mutlak anizotermal durulma eğrileri b) normalize edilmiş anizotermal durulma eğrileri.....	34
Şekil 5.6. Yağ içeren EPDM elastomerlerin a) mutlak izotermal durulma eğrileri b) normalize edilmiş izotermal durulma eğrileri	36
Şekil 5.7. Yağ içeren EPDM elastomerlerin a) anizotermal durulma eğrileri b) normalize edilmiş anizotermal durulma eğrileri.	37
Şekil 5.8. Yağ içeren EPDM elastomerlerin a) mutlak izotermal durulma eğrileri b) normalize edilmiş izotermal durulma eğrileri	38
Şekil 5.9. Kükürt EPDM elastomerlerin a) anizotermal durulma eğrileri b) normalize edilmiş anizotermal durulma eğrileri.	39

Şekil 5.10. (a) Geleneksel sıcaklık taramalı gerilim gevşemesi yöntemi, (b) tek tavlama ve (c) çift tavlama yöntemi.	41
Şekil 5.11. Tavllanmış geleneksel/yeni nesil EPDM'lerin ve NR60'ın anizotermal durulma eğrileri.....	42
Şekil 5.12. Tavllanmış geleneksel/yeni nesil EPDM'lerin ve NR60'ın normalize edilmiş anizotermal durulma eğrileri.	43
Şekil 5.13. Tavllanmış geleneksel/yeni nesil EPDM'lerin normalize edilmiş anizotermal durulma eğrileri.	43
Şekil 5.14. Tavlamanın etilen propilen dien üzerindeki etkisi kauçuk geniş açılı X-ışını saçılma profilleri.	44
Şekil 5.15. EPDM-A elastomerinin %10 sıkıştırma-kuvvet grafiği üzerinde döngülerin görüntüsü.....	46
Şekil 5.16. Sırasıyla EPDM-0, NR60, EPDM-A elastomerlerinin %10-%30-%50 sıkıştırmadaki kuvvet değerleri.	48
Şekil 5.17. NR60, EPDM-A, EPDM-0 elastomerlerinin sırasıyla %10-%30-%50 sıkıştırmadaki absorblanan enerji değerlerinin karşılaştırması.	49
Şekil 5.18. Sırasıyla EPDM-A, EPDM-A5, EPDM-A10, EPDM-A20, EPDM-A30 elastomerlerinin %10-%30-%50 sıkıştırmadaki kuvvet değerleri.	50
Şekil 5.19. EPDM-A, EPDM-A5, EPDM-A10, EPDM-A20, EPDM-A30 elastomerlerinin sırasıyla %10-%30-%50 sıkıştırmadaki absorblanan enerji değerlerinin karşılaştırması.....	51
Şekil 5.20. Sırasıyla EPDM-A, EPDM-ALS, EPDM-AHS elastomerlerinin %10-%30-%50 sıkıştırmadaki kuvvet değerleri.	52
Şekil 5.21. EPDM-A, EPDM-ALS, EPDM-AHS elastomerlerinin sırasıyla %10-%30-%50 sıkıştırmadaki absorblanan enerji değerlerinin karşılaştırması.....	53

TABLolar DİZİNİ

Tablo 2.1. Elastomerik malzemeler ve kauçuk tanımları.	7
Tablo 5.1 Hazırlanan elastomerlerin formülasyonları	24
Tablo 5.2. Geleneksel/yeni nesil EPDM ve NR kauçuğunun gerilim-gerinim eğrilerinin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen parametreler... ..	27
Tablo 5.3. Yağ oranının etkisinin mekanik test sonuçları değerleri.	28
Tablo 5.4. Kükürt oranının etkisinin mekanik test sonuçları değerleri.	30
Tablo 5.6. Geleneksel/yeni nesil EPDM ve NR kauçuğunun anizotermal TSSR parametreleri.	35
Tablo 5.7. Yağ içeren EPDM elastomerlerin anizotermal TSSR parametreleri.	37
Tablo 5.8. Kükürt içeren EPDM elastomerlerin anizotermal TSSR parametreleri.	39
Tablo 2.1. Elastomerik malzemeler ve kauçuk tanımları.	7
Tablo 5.1 Hazırlanan elastomerlerin formülasyonları	24
Tablo 5.2. Geleneksel/yeni nesil EPDM ve NR kauçuğunun gerilim-gerinim eğrilerinin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen parametreler... ..	27
Tablo 5.3. Yağ oranının etkisinin mekanik test sonuçları değerleri.	28
Tablo 5.4. Kükürt oranının etkisinin mekanik test sonuçları değerleri.	30
Tablo 5.6. Geleneksel/yeni nesil EPDM ve NR kauçuğunun anizotermal TSSR parametreleri.	35
Tablo 5.7. Yağ içeren EPDM elastomerlerin anizotermal TSSR parametreleri.	37
Tablo 5.8. Kükürt içeren EPDM elastomerlerin anizotermal TSSR parametreleri.	39

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

E	Aktivasyon Enerjisi
k	Hız sabiti
Mc	Çapraz bağlar arası molekül ağırlığı
R	İdeal Gaz Sabiti
T10	Başlangıçtaki kuvvetin %10 oranında azaldığı sıcaklık
T50	Başlangıçtaki kuvvetin %50 oranında azaldığı sıcaklık
T90	Başlangıçtaki kuvvetin %90 oranında azaldığı sıcaklık
T	Sıcaklık
NR	Doğal Kauçuk
EPDM	Etilen Propilen Dien Monomer
BR	Bütadien kauçuğu

Kısaltmalar

ASTM	American Society for Testing and Materials
TSSR	Sıcaklık Taramalı Gerilme Durulma

1. GİRİŞ

Günümüz dinamik uygulamalarında uzun yıllardan beri yüksek yorulma direnci, yüksek elastikiyeti ve iyi sönümlenme özellikleri sebebiyle doğal kauçuk kullanılmaktadır. Tüm bu avantajlarının yanı sıra doğal kauçuk zayıf yaşlanma direncine sahiptir ve 90°C ile sınırlıdır. Özellikle otomotiv endüstrisinde termal olarak esnek ve dinamik kauçuk esaslı malzemeler üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Doğal kauçuğun servis sıcaklığını arttırmak için bir çok girişimde bulunulmuştur. Vulkanizasyon sistemi ve ana zincir modifikasyonuna odaklanarak doğal kauçuğun dinamik özellikleri geliştirmek istenilmiştir. Geçmişte, Stratton ve Ferry çeşitli vulkanizasyon sistemlerinin doğal kauçuğun dinamik ve mekanik özellikleri üzerindeki etkisini araştırmıştır [1]. Peroksit vulkanizasyonu, γ -radyasyon, kükürt vericisi olarak tetrametil-tiyuram disülfür (TMTD) ile vulkanizasyonu ve kükürt vulkanizasyonunu karşılaştırmalı olarak incelediler. Simma ve diğerleri [2] termal stabilite ve yaşlanma direncini arttırmaya çalışarak bir lateks formunda diyamit indirgemesi ile hidrojenasyon yoluyla doğal kauçuğun yaşlanma direncini arttırdı. Peroksit, çinko oksit, stearik asit ve bir kür sistemi içeren organik hızlandırıcıları değerlendirildiler. Hidrojenlenmiş doğal kauçuğun yaşlanmadan sonra mekanik özelliklerini koruyabildiğini buldular. Bununla birlikte, sonuçlar etilen propilen dien kauçuğu (EPDM) gibi alternatif doymuş kauçuklarla karşılaştırılmaz. EPDM kauçuk, etilen, propilen ve bir dien grubunun terpolimerizasyonu ile üretilen sentetik bir polimerdir, çok çeşitli ve zorlu uygulamalarda kullanılabilirler. Katkı maddeleri ile hazırlanmış yeni nesil EPDM'ler, kalıcı deformasyona karşı direnç, atmosferik yaşlanma, oksidasyon dayanımı, ısı dayanımı, ozon, yüksek sıcaklıklara dayanım bakımından yüksek performans göstermektedir. EPDM elastomerler, statik ve dinamik uygulamalarda özelliklerinin çok iyi olması nedeniyle otomotiv endüstrisinde hortum ile profiller başta olmak üzere çok geniş kullanım alanına sahiptir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Dinamik uygulamalarda kullanılan bazı EPDM malzemeler.

Sıcaklık taramalı stres gevşemesi (TSSR), tüm plastikler, termoplastik elastomerler (TPE'ler) ve elastomerler için kullanılabilen yeni bir yöntemdir; temel olarak stres gevşemesi, çapraz bağ yoğunluğu ve malzemelerin karakteristik sıcaklıkları hakkında değerli bilgiler sağlar. TSSR uygulamaları üzerine yapılan literatürde sınırlı sayıda çalışma vardır. Sirinivasan ve ark. [3] dolgu maddelerinin ve polimer dolgu etkileşimlerinin vulkanizatların gevşeme davranışları üzerindeki etkisini bulmak için dolgu maddesi olarak karbon siyahı kullanmış EPDM bileşiklerinin gevşeme davranışını incelemişlerdir. Vennemann ve ark. [4] TSSR vasıtasıyla çapraz bağlanma yoğunluğu ve dolgu içermeyen doğal kauçuk vulkanizatlarının ağ yapısının kürleşmesini araştırmışlardır. Kükürt / hızlandırıcı oranının gevşeme spektrumunun üzerinde güçlü bir etkisi olduğunu saptadılar. Nobari-Azar ve Şen [5] hızlandırıcı tipinin stres gevşeme davranışı ve yaşlandırılmış doğal kauçuk / kloropren kauçuk (NR / CR) vulkanizatlarının ağ yapısı üzerindeki etkilerini incelediler. Hızlandırıcı tipi ile stres gevşeme davranışı, ağ yapısı ve NR / CR vulkanizatlarının çapraz bağlanma yoğunluğu arasında güçlü bir ilişki olduğunu buldular. Belirli bir sıcaklık aralığında etilen oktan kopolimeri (ECO) ve EPDM elastomerinin çapraz bağlanmamış ve radyasyon çapraz bağlı polimer karışımlarının TSSR çalışmaları, Chatterjee ve ark. [6] tarafından yapılmıştır. Çapraz bağ yoğunluk ölçümleri ve TSSR indeksi (veya RI değerleri) hesaplamaları TSSR cihazı kullanılarak yapılmıştır. Karışımların elastikiyet ve şekil kazanma davranışı TSSR test sonuçları ile başarılı bir şekilde ilişkilendirilmiştir.

Bu tez çalışmasında, EPDM elastomerlerin gerilme-durulma davranışlarına formülasyonda kullanılan yağ ve kükürt katkısının etkisinin belirlenmesine çalışılmıştır. Ayrıca dar moleküler ağırlık dağılımına sahip yeni nesil EPDM'ler kullanılarak hazırlanan elastomerlerin çapraz bağ yoğunlukları, mekanik özellikleri, ısı özellikleri, gerilme-durulma davranışlarındaki değişimlerin dinamik özellikler üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Polimer Kimyası

Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı, yalnız kimya endüstrisi değil makine, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışanların da ilgisini çeken materyallerdir. Tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da polimerlerin önemi büyüktür. Sentetik polimerlerin ticari boyutlarda üretiminin başlamasından önce insanlar; giyinme veya dokuma amaçlı gereksinimlerini yün, pamuk, jüt, keten türü doğal liflerden sağlamışlar, günlük hayatta yararlandıkları eşya ve malzemelerin yapımında çelik, cam, odun, taş, tuğla, çimento gibi maddeler kullanmışlardır. 1930 lardan başlamak üzere, özellikle ikinci dünya savaşından sonra, insanlar tarafından yapılmış ürünlerin çeşitliliğinde belirgin bir artış olmuştur. Polimer kimyasındaki gelişmelere bağlı olarak değişik plastik, lif, elastomer türlerinin sentetik yöntemlerle üretilmesi ve kullanılması bu artışın belirgin sebeplerindedir. Temel yapıları polimer olan bu malzemelerin insanların yaşamlarını kolaylaştırıcı etkileri günümüzde de hızla devam etmektedir.

Polimerler, kimyasal ve fiziksel özellikleri açısından çoğu noktada küçük molekülü maddelerden ayrılırlar. Bu nedenle, polimerlerde gözlenen farklı davranışlar, küçük molekülü kimyasallar için zaman içinde geliştirilmiştir.

Monomer, birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddeler için kullanılan bir tanımlamadır.

Polimer ise, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu iri molekülün adıdır. Polimer kelimesi, çok anlamına gelen –poly- ve tanecik, küçük parça anlamına gelen –meros- kelimelerinden türemiştir.

2.1.1. Polimerlerin Sentezi

Polimerlerin sentezinde değişik kimyasal tepkimelerden yararlanılır ve bu tepkimeler genel işleyiş mekanizmaları açısından basamaklı polimerizasyon, katılma polimerizasyonu adı verilen iki temel polimerizasyon yöntemi altında toplanırlar.

Basamaklı polimerleri kondensasyon, ester değişimi, üretan oluşumu, Diels- Alder katılması, aromatik nükleofilik yerdeğiştirme tepkimeleri gibi tepkimelerle sentezlemek olasıdır. Kondensasyon tepkimeleri basamaklı polimerlerin laboratuarlarda sentezine veya ticari üretimine en uygun tepkimedir. Bu nedenle basamaklı polimerizasyon yerine çoğu kez kondensasyon polimerizasyonu, basamaklı polimer yerine kondensasyon polimeri kavramları da kullanılır.

Kondensasyon tepkimelerinde –OH, -COOH, -NH₂ gibi fonksiyonel gruplar taşıyan iki ayrı molekül birleşir; bu sırada H₂O, NH₃ gibi küçük bir molekül ayrılır. Fonksiyonel grup bir molekülün kimyasal tepkimelerde yer alan kısmını tanımlar.

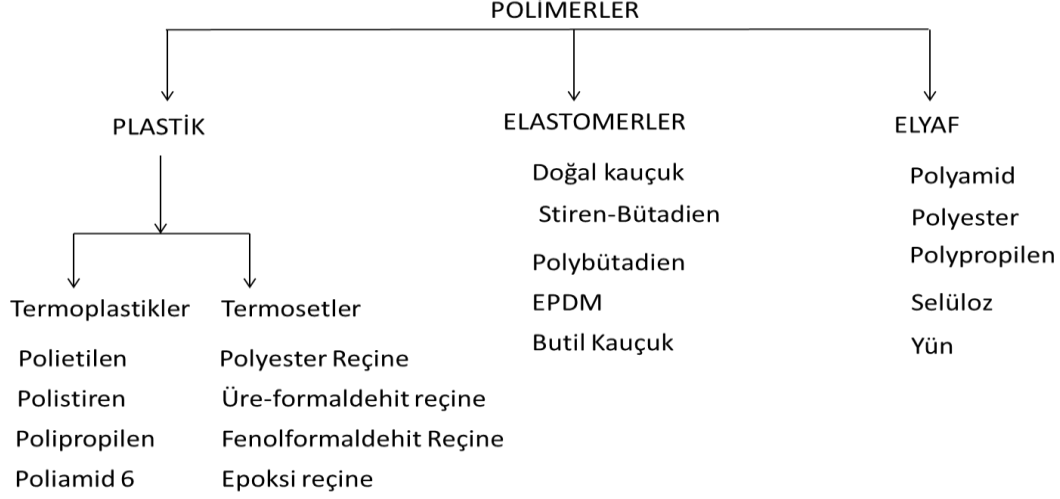
Basamaklı polimerizasyonda zincir büyümesi adım adım ve yavaştır. Polimerizasyon benzer tepkimelerin yinelenmesiyle ilerler. Polimerizasyonun hemen başlarında ortamda monomer kalmaz, yüksek mol kütleli ürün ancak polimerizasyonun sonlarına doğru elde edilir. Katılma polimerizasyonunda monomer molekülleri polimer zincirlerine birer birer ve hızla katılırlar. Hızlı zincir büyümesinden dolayı her aşamada tepkime ortamında yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur.

Katılma polimerizasyonu serbest radikallerden(çiftleşmemiş elektronu bulunan bileşikler) yararlanılarak başlatılabilir(radikalik katılma polimerizasyonu). Basamaklı polimerizasyonda polimerizasyon ortamında bulunan her boy molekül birbirleriyle tepkimeye girerek zinciri büyütebilir. Katılma polimerizasyonunda ise büyüme tepkimeleri yalnız aktif zincirler ve monomer molekülleri arasındadır.

Doymamış bağlar taşıyan olefinler(alkenler), asetilenler, aldehitler veya diğer benzeri bileşikler katılma polimerizasyonu ile polimerleşebilirler. Özellikle vinil klorür, akrilonitril gibi vinil bileşikleri (CH₂=CHR) katılma polimerizasyonuna yatkındır. Viniliden klorür, metil metakrilat, α-metil stiren türü viniliden bileşikleri de (CH₂=CRR veya CH₂=CRR') bu yöntemle polimerleşebilirler.

2.1.2 Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerleri kimyasal yapılarına, menşelerine ve fiziksel özelliklerine göre sınıflandırmak mümkündür. Fiziksel özelliklerine göre sınıflandırmada, sınıflandırma kesin çizgilerle ayrılmayabilir. Şöyle ki; aynı polimer hem elyaf hem termoplastik sınıfı içinde yer alabilir. Örneğin poliesterden hem elyaf hem de plastik malzeme yapmak mümkündür. Şekil 2.1'de polimerlerin fiziksel özelliklerine göre sınıflandırılması verilmiştir.



Şekil 2.1. Polimerlerin sınıflandırılması

Plastikleri , termoplastik ve termoset malzemeler olarak iki gruba ayırabiliriz. Termoplastikler, ısıtıldığı zaman T_g üzerinde yumuşar ve şekillendirilebilir; soğutulduğunda ise sertleşebilir. Bu tür bir işlem defalarca tekrarlanabilir. Termoset malzemeler, kritik bir sıcaklığın üzerinde sık bir çapraz bağlanmaya uğrayarak kalıcı olarak sertleşir ve tekrar ısıtıldığında yumuşamazlar. Bu maddeler boyutsal bir kararlılığa sahiptir ve darbe dirençleri fazladır. Çözünebilir ürünlerden çapraz bağlı reçinelere döndürülmüş ve tekrar kalıplama ile şekillendirilemeyen plastiklerdir. Bu yüzden çapraz bağlanma sırasında şekillendirilmesi gerekir.

2.2. Elastomerler

Çekme kuvveti altında çok yüksek oranda uzama gösteren ve kuvvet kaldırıldığında anında ilk uzunluğuna dönen, çapraz bağlanmış kauçuğumsu polimerlere elastomer adı verilir. Elastomerler, iyi yalıtım sağlayan, kolay deforme olmayan, farklı şekiller halinde kalıplanabilen bükülebilir bir malzemedir. Elastomerlerin diğer polimerlerden farkı yüksek oranda uzamaları, çekme kuvveti kalktığında ise ilk hallerine geri dönebilmeleridir. Elastomerlerin sıçrama olarak da bilinen bu elastikiyet özelliği tamamen polimer zincirleri arasındaki düşük çapraz bağ yoğunluğuna ve sahip olduğu düzensiz yapıya bağlıdır. Kauçuğumsu polimer zincirleri çekme yükü altında uzamaya başlar ancak kalıcı deformasyon çapraz bağlar tarafından engellenir. Elastomerler, otomobil tekerlekleri, tenis ayakkabılarının tabanları, hoparlör kablolarını ve telefon hatlarını saran yalıtımlar gibi birçok uygulama alanında karşımıza çıkmaktadır. Elastomerlerin ve elastomer

ürünlerin imalatı genelde şu adımlardan oluşur: bir formül hazırlanması ve hammaddelerin seçimi; bileştirme; şekil verme ve sertleştirme. Şekil verme işlemi presleme, enjeksiyonlu kalıplama, veya yaklaşık 150 ila 200°C arasındaki sertleştirme sıcaklığında ekstrüde etme işlemlerinden oluşabilir. Tablo 2.1'de elastomerik malzemelerin temel tanımları verilmiştir [7, 8].

Tablo 2.1. Elastomerik malzemeler ve kauçuk tanımları.

Monomer	Aynı veya farklı monomer türleriyle reaksiyona girebilen, böylece bir polimer oluşturan düşük molar kütleli moleküllerdir.
Polimer	Birincil monomer birimlerine bazı özelliklerin eklenmesi veya çıkarılması malzemenin özelliklerinin önemli ölçüde değişmeden tekrarlanmasıyla oluşturulan makromoleküllerdir.
Homopolimer	Sadece bir çeşit monomerden oluşmuş polimerlerdir.
Kopolimer	İki veya daha fazla monomerden oluşan polimerlerdir.
Elastomer	Oda sıcaklığında deforme olduğunda hızlı bir şekilde orijinal boyutuna geri dönen yüksek molar kütleli malzemelerdir.
Kauçuk	Kauçuk, bazı tropikal bitkilerin öz suyundan ya da petrol ve doğal gazdan imal edilen esnek bir madde.
Doğal Kauçuk	Kauçuk ağacının lateksinden, en sık Hevea Brasiliensis bitkilerinden elde edilen Cis-1,4-poliizopren adı verilen bileşik.
Sentetik Kauçuk	Bir veya daha fazla monomerin polimerleştirilmesiyle üretilen kauçuk.
Vulkanizasyon,Çapraz Bağlanma	Çapraz bağlanma kauçuk bileşiğinin, kimyasal bir reaksiyonda geniş bir sıcaklık aralığında elastik özelliklerini koruyan üç boyutlu bir ağa dönüştürüldüğü geri dönüşümsüz bir işlemdir. Vulkanizasyon terimi, kükürt ve bunun türevlerinin kullanımı ile bağlanırken, çapraz bağlanma terimi genellikle kükürt içermeyen işlemlerle bağlanır.
Termoplastik Elastomer	Plastiklerin geri dönüştürülebilirlik ve işleme avantajlarına sahip olmakla birlikte termoset kauçuklar gibi davranabilen bir polimer ailesidir.
Kauçuk Türü	Aynı tür özelliklere sahip olan benzer uygulamalarda kullanılabilen elastomerler.
Kauçuk Kalitesi	Belirli bir kalite gereksinimlerini karşılayan vulkanize edilmiş bir kauçuk karışımı.

2.2.1. Kauçuğun Tarihsel Gelişimi

Yaygınlaşan ilk elastomer doğal kauçuk olmuştur. Güney Amerika yerlileri, Hevea Brasiliensis kauçuk ağacının lateksinden su geçirmez ayakkabılar üretmek için kauçuk ağacından yararlanmışlardır. Hintçe “caa-o-chu” (ağlayan bir ağaç) kelimesinden İngilizce ve Fransızca’da cautchouc, Almancada Kautschuk, İspanyolcada caucho ve İtalyancada caucci kelimesi türetilmiştir.

18. yüzyılda, Avrupa’da kauçuk ilk olarak piyasaya çıktığında, askı ve kayışların imalatında kullanılmıştır. Bununla birlikte, askı ve kayışlardaki lastik parçaların performansı oldukça zayıftı, çünkü o sırada lastik hala yapışkandı ve sıcaklıktaki dalgalanma ürünlerde büyük değişikliklere, problemlere neden olmaktaydı. 1839 yılında, Charles Goodyear, kauçuğu, geniş bir sıcaklık aralığında özelliklerini koruyabilen elastik bir malzeme olarak kauçuk haline getiren kauçuğun vulkanizasyonunu tesadüf eseri keşfetmiştir. Elindeki kükürtlü örneklerden birini yanlışlıkla sobanın üzerine düşürmüş hızla almaya çalıştığı kauçuk parçasının sert ve elastik bir hal aldığını keşfetmiştir [9, 10, 11, 12].



Şekil 2.2. Hevea Brasiliensis ağacından akan lateks ve Charles Goodyear’ın keşfi.

2.2.2. Kauçukların Sınıflandırılması

Kauçuk endüstrisinin oluşumundan itibaren önemi ve medeniyetin büyümesinde oynadığı rolü çok büyüktür. İki tür kauçuk vardır; doğal kauçuk ve sentetik kauçuk. Sentetik kauçuk eldesi doğal kauçuktan daha kolaydır ve daha geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir. Doğal kauçuk, birçok bitkiden elde edilen süt kıvamındaki kolloid olan lateksden yapılmış bir elastomerdir (elastik hidrokarbon polimeridir).

Diğer kauçuklara göre baskı altındayken deformasyon olmadan eski haline dönme açısından daha iyidir. Doğal kauçuğun ticari kaynağı, yerli Brezilya bitkisi olan Euphorbiaceae ailesine ait olan Hevea Brasiliensis'tir. Doğal kauçuğun üretildiği diğer bitkiler arasında gutta-percha, kauçuk incir, Panama kauçuk ağacı, yaygın karahindiba ve Rus karahindibasası bulunmaktadır. 20. yüzyılın başlarından beri doğal kauçuk ticari olarak kullanılmaktadır. Doğal kauçuk çok sayıda uygulama nedeniyle piyasada önemli bir yer tutmaktadır. Uygulamalarından bazıları yarış arabalarında, kamyonlarda, otobüslerde ve uçaklarda kullanılan lastiklerdir. Sentetik kauçuklar fabrikalarda monomerlerin polimerlere dönüştürülmesiyle (polimerizasyon süreci) elde edilir. Yapay olarak üretilirler. En önemli sentetik kauçuklardan bazıları butadien, stiren-bütadien, neopren / polikloropren, polisülfür kauçukları, nitril, butil kauçuğu ve silikondur. Çeşitli uygulamalara ve çeşitli kimyasal ve mekanik özelliklere sahiptirler. Bir çok sentetik kauçuk 20. yüzyılda geliştirilmiştir. Bazı sentetik kauçuklar sahip olduğu özellikler nedeniyle doğal kauçuk yerine kullanılmıştır. Sentetik kauçukların kullanıldığı bazı alanlar; dalgiç elbiseleri, güç transformatörleri, laptop kılıfları, ortopedik ayak, bacak, bilek destek malzemeleri, elektrik yalıtımı, araba motorlarındaki kayışlar, araba lastikleri, ayakkabı – terlik tabanları, okul silgileri, çeşitli balonlar, yapıştırıcılar, koruyucu eldivenler, konveyör bantları, esnek oyuncaklar, hortumlar, paspaslar, lastik bantlar, boyalar vb. ürünler.

Sentetik kauçuklar, yağa, bazı kimyasallara ve oksijene karşı daha dirençlidir, daha iyi yaşlanmaya ve hava şartlarına direnç özelliklerine ve daha geniş bir sıcaklık aralığında iyi bir esnekliğe sahiptir.

Doğal kauçuk iyi aşınma dayanımı, yüksek elastikiyet, yüksek esneklik ve çekme mukavemetine sahiptir. İyi bir dinamik performansa ve düşük seviyeli sönümlenmeye sahiptir. Bununla birlikte, zamanla yaşlanır ve zayıf kimyasal, yağ ve ozon direncine sahiptir. Yüksek sıcaklıklara karşı dirençlidir [13].

2.2.3. Dolgu Maddeleri

Kauçuklara kuru toz halinde katılan çok küçük tane boyutlu maddeler, ya güçlendiriciye de dolgu maddeleri olarak tanımlanır. Bu maddeler kauçuğun kuvvetlendirilmesi, işlenebilme özelliklerinin geliştirilmesi, ekonomik karışımlar oluşturması ve renklendirebilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Dolgu maddeleri, tabii kauçuğun mastikasyonu yapılarak, bu maddeleri bünyesine alabileceği

anlaşıldıktan sonra kullanılmaya başlanmıştır. Güçlendirici türde olanlar, kauçuğun fiziksel ve mekaniksel özelliklerinde, kuvvetlendirici etkiler yaparken, dolgu maddesi türünde olanlar genellikle formülasyonu ucuzlatmakta ve bazı proses işlemlerinde iyileştirici özellikler sağlamaktadır. Dolgu maddesi miktarı, partikül boyutu ve yapısı, dolgu maddesi-karışım etkileşimi ve şişme ve proses teknikleri fiziksel özellikleri belirlemede anahtar faktörlerdir(Cho, 1997 : Deghaidy 2000'den). Dolgu maddelerini, siyah ve beyaz dolgu maddeleri olarak iki sınıfa ayırmak mümkündür. Yapmış oldukları tesirlere göre de aktif dolgu maddeleri, yarı aktif dolgu maddeleri ve inaktif dolgu maddeleri olarak ayrılırlar.

Aktif dolgu maddeleri(güçlendirici) : karbon siyahı ve çöktürülmüş(presipite) silikalar

Yarı aktif dolgu maddeleri(kısmen güçlendirici) : sodyum alüminyum silikat, kalsiyum silikat, talk, kaolin

İnaktif dolgu maddeleri(güçlendirici etkisi olmayan) : kalsiyum karbonat(tebeşir)

Tane büyüklüğü ve dağılımı, dolgu maddelerinin kauçuğu güçlendirmesi yönünden en önemli parametrelerden biridir. Dolgu maddelerinin tane büyüklüğü, nanometre cinsinden ifade edilmektedir. Bir nanometre, milimetrenin milyonda biridir. Dolgu maddelerinin tane büyüklüğü 1– 5000 nanometre arasında değişmektedir. Kauçuğu güçlendirme özelliğine sahip olanlar 1-100 nanometre arasında tane büyüklüğüne sahiptir. Karbon siyahı taneleri ufaldıkça, birim hacimdeki yüzey artacağı için daha kolay ve daha fazla adsorbe edileceğinden, renk koyulaşır. Bu nedenle küçük taneli karbon siyahları, daha koyu siyah renkte olurlar [14].

2.2.4. Yumuşatıcılar

Yumuşatıcılar, kauçuk sanayinde, dolgu maddeleri ile birlikte, bir karışımın iskeletini oluşturur. Dolgu maddelerinden sonra en çok kullanılan malzemelerdir. Yumuşatıcı kavramını, esas itibariyle, işlem kolaylaştırıcı yönüyle ele almak gerekir. İşlem kolaylaştırma prosesin çeşitli kademelerinde karışımıza çıkmaktadır. Yumuşatıcılar, polimer ve dolgu maddelerini ıslatarak karıştırma sırasında meydana gelen sürtünmeleri azaltır. Bu şekilde mekanik aşınmalar azaltılmış olur. Karıştırma sırasında, karışımın viskozitesini düşürerek, karıştırma enerjisini azaltır. Bu şekilde enerji tasarrufu sağlanmış olur. Dolgu maddelerinin ve kimyasallarının karışım içerisinde kolayca dağılımını sağlayarak, homojen kısımlar

oluşmasını sağlar. Karışımın akışkanlığını artırarak, işlenmesini kolaylaştırır. Karışımın yapışkanlığını artırır. Düşük karıştırma ısıları sağlayarak, ön vulkanizasyon tehlikesini azaltır. Yüksek oranda dolgu maddeleri ile birlikte kullanıldığında, karışımın maliyetini düşürür. Karışımın fiziksel özelliklerinde değişiklikler meydana getirir (sertlik, uzama, elastikiyet ve düşük sıcaklık özellikleri).

Yumuşatıcılar, fiziksel ve kimyasal yumuşatıcılar olarak sınıflandırılabilir.

Kimyasal yumuşatıcılar : Kauçuğun kimyasal yolla yumuşatılmasına 'peptizasyon' katılan kimyasal maddelere 'peptizer' adı verilir. Peptizasyon sonucu kauçuğun viskozitesi düşürülerek dolgu ve kimyasalların dağılımı kolaylaştırılmaktadır. Peptizer olarak kullanılan maddeler : fenil hidrazin tuzları, aromatik merkaptanlar difenil disülfid ve alkil aril sülfonatlarıdır.

Fiziksel yumuşatıcılar : İsminden de anlaşılacağı gibi fiziksel yumuşatıcılar, karışımın ve vulkanize olmuş mamülün özelliklerine, önemli ölçüde etkiler yaparlar. 100 phr kauçuk esasına göre 5-20 phr arasında kullanılırlar. 20 phr üzerinde kullanıldığı zaman, ucuzlatıcı görevi görürler. 3 kısımda incelenirler:

Petrol türevli mineral yağlar yumuşatıcılar arasında ucuz olması ve kolaylıkla polimer yapısına katılması nedeniyle, en çok kullanılan yağ grubudur. Karbon atomlarının diziliş şekillerine göre üçe ayrılır. Parafinik yağlar, naftenik yağlar ve aromatik yağlar. Tabii yağlar, hayvansal ve bitkisel yağlar olmak üzere iki kısma ayrılır. Pamuk yağı, ay çiçek yağı, fındık yağı gibi bitkisel yağlar ile don yağı gibi hayvansal yağlar, ekstrüzyon kolaylaştırıcı özelliktedir ve yüzey parlaklığı sağlar. Sentetik yağlar fiyatlarının pahalı olması nedeniyle mineral yağlara göre daha az miktarda kullanılır. Genellikle polar yapıda olduklarından, polar NBR ve CR karışımlarında kullanılır. Hem karışımın fiziksel özelliklerine, hem de işlenebilme özelliklerine önemli etkiler yaparlar. Kauçuk karışımlarında genellikle 5-30 phr oranında kullanılırlar. Çeşitli fosfat, eter, thioeter, ester gruplarından oluşmuş yağlardır. DOP (dioktil ftalat), DBP (dibutil ftalat), DINP (diisono ftalat) en çok kullanılan yağlardır.

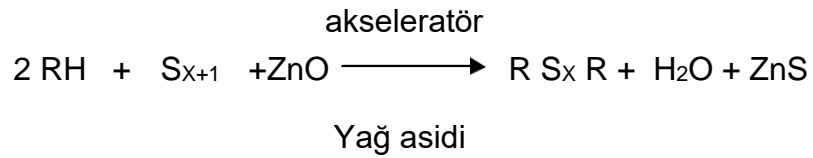
2.2.5. Proses Kolaylaştırıcılar

Kauçuk malzeme üretimi, hammaddenin depolama anından, mamülün oluşumuna kadar, bir seri işlemi kapsamaktadır. Her üretim kademesinde değişik zorluklar çıkabilmektedir. Bu zorlukları gidermek amacı ile proses kolaylaştırıcılar ya da

diğer bir ifade ile proses yardımcı maddeleri geliştirilmiştir. Proses yardımcı maddelerinin işlevleri, yumuşatıcılara benzediği halde, karışıma düşük oranda katılmaları ve fiziksel özelliklere çok az tesir etmeleri nedeniyle farklılıklar göstermektedir. Proses yardımcı maddeleri dağıtıcılar (dispergatörler), akışkanlık artırıcı maddeler, mastikasyon yardımcı maddeler(peptizerler), yapışkanlık artırıcılar, homojene edici maddeler, kauçuk bağlı kimyasallar, kalıp ayırıcılar, özel amaçlı sentetik yumuşatıcılar olarak sınıflandırılabilir.

2.2.6. Aktivatörler

Vulkanizasyon için hızlandırıcı(akseleratör) adı verilen organik maddelere ihtiyaç vardır. Vulkanizasyon işlemini hızlandıran ve çoğu zaman fiziksel özelliklere önemli ölçüde etki eden bu maddeler, işlevlerini tam olarak yerine getirebilmeleri için, ilave katkılara gereksinim duyarlar. Hızlandırıcı aktivasyonu sağlayan bu maddelere, aktivatör denir. Aktivatör olarak kullanılan en önemli madde çinko oksittir. Çinko oksitin kauçuk karışımına katılma oranı genellikle 2-10 phr arasındadır. Çoğunlukla 5 phr oranında kullanılan ve yüksek derecede aktive etme özelliğine sahip bir aktivatördür. Kauçukta ilk zamanlarda dolgu maddesi olarak kullanılmış daha sonra aktivatör olarak önem kazanmıştır. Stearik asitte aktivasyonun bir parçasıdır. Görevi, çinko oksidin, kauçukta çözünürlüğünü arttırmaktır. Çinko oksitin basitleştirilmiş reaksiyonu aşağıdaki şekildedir.



RH: Kauçuk hidrokarbon

R S_x R: Kükürt ile çapraz bağlanmış kauçuk hidrokarbon

Bu sülfürleşme reaksiyonu, akseleratör, kükürt ve çinko oksit tarafından sağlanmaktadır ve 'precursor' adını alır.

2.2.7. Hızlandırıcılar

Hızlandırıcılar adından da anlaşılacağı gibi vulkanizasyon hızını arttırarak mamül özelliklerine olumlu etkiler yapan maddeler olarak tanımlanır. Farklı kimyasal yapıda olduklarından, vulkanizasyon sırasında farklı etkiler meydana getirebilmektedir. Organik hızlandırıcılar kükürtle birlikte kullanıldığı zaman çapraz bağlanma reaksiyonunu hızlandırmaktadır. Bu şekilde kısa ekonomik pişme zamanları oluşur. Mamulün yaşlanmaya karşı direnci artar.

İki veya daha fazla hızlandırıcı bir arada kullanıldığı zaman birbirlerini kuvvetlendiren bir etki oluşur. Farklı hızlandırıcı kombinasyonları ile kullanım oranları ayarlanarak, vulkanizasyon başlangıcı ve devamı ile ilgili çok iyi özellikler sağlanabilmektedir.

Hızlandırıcı etkisi ile düşük kükürt kullanılarak sağlanan vulkanizasyon işlemlerinde kauçuk mamülün ısı dayanımı, dinamik özellikleri ve yaşlanma özelliklerinde optimum iyileşmeler sağlanmaktadır.

2.3. Etilen-Propilen-Dien Kauçuğu (EPDM)

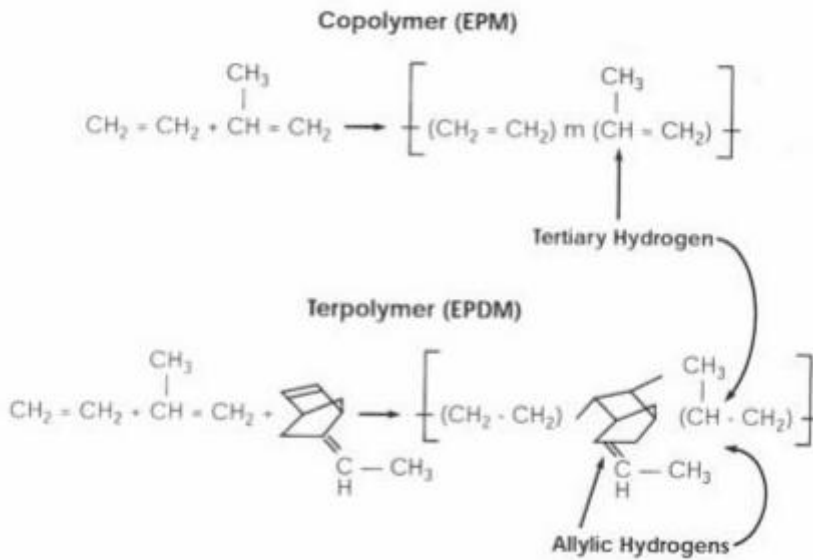
Ticari olarak ilk kez 1963 yılında üretilmeye başlanmıştır. EPM etilen ile propilenin kopolimerizasyonu ile üretilmektedir. Etilen oranı ortalama olarak % 45 ve % 75 arasında olan etilen propilen dien monomeri (EPDM), hafif ve etkili mukavemeti ile ön plandadır. Asıl adı etilen propilen kauçuğudur, düşük oranda camsı geçiş sıcaklığına sahiptir. Ayrıca etilen propilen dien monomerinin ısıya, ozona, oksidasyona ve atmosfer koşullarına karşı dayanıklılığı yüksektir. Bununla beraber su buharı, fosfat, glikol esaslı olan fren yağları, hava koşulları ve su buharına karşı etilen propilen dien monomer'in direnç seviyesinin yüksek olması, birçok avantaj sağlamaktadır.

Doymuş yapıda olan etilen propilen dien monomeri, 150 derecede bile sürekli kullanılabilir. Hem statik hem de dinamik uygulamalarda çok iyi özelliklere sahip olan etilen propilen dien monomeri, otomotiv endüstrisi başta olmak üzere birçok alanda rahatlıkla kullanılabilir [15].

2.3.1. EPDM Elastomerlerin Yapısı ve Kimyasal Özellikleri

Ticari olarak üretilen EPDM kauçukların molekül ağırlıkları 200 000-300 000'dir. Mooney viskozitesi değerleri 100 °C sıcaklıkta 25-100 arasında değişmektedir.

Yüksek Mooney viskozitesine sahip olan EPDM kauçuklar yüksek miktarda yağ ve dolgu alabilme özelliğindedir. Kopolimer %45-50 arasında etilen içermektedir ve tamamen amorf yapıdadırlar. Etilen miktarı %70-80 arası değerlere ulaşıldığı zaman polimerde uzun etilen zincirleri oluşur ve kristalleşme artar. Bu durum kimyasal bağlanma olmaksızın yüksek mekanik özelliklerin oluşmasını sağlar. EPDM'de doymamışlık yan grupta bulunduğundan, polimer zinciri tamamen doymuştur. Bu polimere, oksijen ozon ve kimyasal maddeler ile bozulmaya karşı çok iyi mukavemet kazandırır ve bu sebeple EPDM'den yapılan ürünler çok dayanıklıdır. EPDM amorf bir yapı gösterdiğinden düşük sıcaklıklarda elastikiyetleri çok iyidir. EPDM ürünlerinin düşük sıcaklıktaki performanslarını arttırmak için polimerin düşük miktarda etilen içermesi gerekmektedir. Şekil 2.2'de etilen propilen dien kauçuğunun sentezi verilmiştir.



Şekil 2.3. Etilen propilen dien kauçuğunun sentezi.

2.3.2. EPDM Elastomerlerin Kullanım Alanları

EPDM'ler sektörde çok geniş bir yelpazede kullanılmaktadır. Otomotivde; radyatör, ısıtma ve emici hortumlar, pencere ve kapı profilleri, fren sistemi elemanları, silecek lastikleri ve paspas yapımında, inşaat sektöründe kapı ve pencere profilleri, yer ve çatı kaplama malzemelerinin yapımında, beyaz eşyada çamaşır ve bulaşık makinesi körükleri, conta, hortum yapımında, elektrik endüstrisinde, koruyucu kaplar ve kablo imalatında, teknik parça olarak, hortum, konveyör kayışı, vals kaplama ve keçe yapımında kullanılırlar [16].



Şekil 2.4. Etilen propilen dien kauçuğunun kullanım alanları.

3. LİTERATÜR TARAMASI

Literatür incelendiğinde doğal kauçuğun iyi derecede titreşim ve yorulma direncinin olmasının yanı sıra oldukça zayıf yaşlanma direncine ve düşük servis sıcaklığına sahip olduğu görülmüştür. Günümüzde, özellikle otomotiv endüstrisi, mevcut katı emisyon düzenlemeleri nedeniyle, yeni nesil otomobillerde termal olarak dirençli statik ve dinamik kauçuk esaslı malzemelere odaklanmıştır. Doğal kauçuğun hizmet koşullarını iyileştirmek için birçok girişimde bulunmaktadır; etilen propilen dien monomer kauçuğu (EPDM) gibi alternatif doymuş elastomerler üzerine çalışmalar bulunmaktadır. Yağ ve kükürt takviyeli EPDM elastomerler kalıcı deformasyona karşı direnç, atmosferik yaşlanma, oksidasyon ve yüksek sıcaklıklarda dayanım bakımından yüksek performans göstermektedir. Takviye miktarının EPDM elastomerlerin fiziksel parametrelerinde değişiklikler olduğu çalışmalara rastlanmaktadır.

Ayşe Tuğba Bayram ve Bağdagül Karağaç yaptıkları çalışmada, yüksek moleküler ağırlıklı, dar moleküler ağırlık dağılım yapısına sahip yeni nesil EPDM elastomerlerin doğal kauçuğa göre dinamik, reolojik, mekanik özellikleri açısından karşılaştırma yapmışlardır. Servis sıcaklığı ve EPDM'nin dinamik performansı, doğal kauçuk ile karşılaştırıldığında zincir yapısının doğru bir şekilde değiştirilmesi durumunda EPDM elastomerinin doğal kauçuk için iddialı bir rakip olabileceği sonucuna vardılar [17].

MGINIC-Markovic ve arkadaşları doldurulmuş ve doldurulmamış EPDM elastomerinin viskoelastik davranışlarını incelemiştir. Araştırmaları sonucunda EPDM elastomerlerinin dolgu maddesiyle yüksek oranda yüklendiğinde doğrusal zincir yapısında yeniden düzenlemeler oluşturarak molekül zincirlerinin bir kısmını adsorbe etmiş ve zincir hareketliliğini azaltmıştır. Yapılan yeni zincir yapısı

sayesinde doldurulmuş EPDM elastomerlerinin fiziksel ve ısı özelliklerinde artış olduğunu belirtmişlerdir [18].

Xiaopeng Li ve diğerleri Butil kauçuğu (izobütilen-izopren kauçuğu, IIR), çapraz bağları ve fiziksel özellikleri üzerindeki etkisini incelemek için parafinik yağ (PO) ve aromatik yağ (AO) karışımlarını hazırladılar. İşleme yağının performans üzerindeki etkisi Mooney viskozitesi, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), mekanik ve ekstraksiyon deneyleri ile incelediler. Sonuçlar, PO karışımının Mooney viskozitesinin, AO / IIR harmanından daha düşük olduğunu ve PO harmanının Tg'sinin, saf IIR'den daha düşük olduğunu, ancak AO harmanının Tg'sinin, saf IIR ile karşılaştırıldığında hiçbir değişikliğe sahip olmadığını gösterdiler. Genel olarak, PO, IIR için bir işleme yağı ve fiziksel özelliklerin geliştirilmesinde kullanılabileceğini belirtmişlerdir [19].

Dragan Govedarica Extender yağ özelliklerinin EPDM elastomerlerin mekanik performanslarına etkisini araştırmışlardır. Çalışmalarında petrol rafinasyonu ile elde edilen mineral yağlar ve naftenik yağları kullanmışlardır. Kullanılan yağlarla elastomer fiziksel özellikler ve proses kolaylaştırıcı özelliklerini karşılaştırmışlardır. Yapılan çalışmalar sonucunda çok çeşitli yağ konsantrasyonlarında kauçuk bileşimine eklenmesinin güvenilir bir proses kolaylaştırıcısı ve fiziksel özelliklerin artırılabilmesi bulunmuştur [20].

Xiaodong Mao ve arkadaşları Etilen-propilen-dien kauçuğunun (EPDM) alifatik hidrokarbon reçinesiyle sönümlenme özellikleri, dinamik mekanik analiz (DMA) ile incelemişlerdir. Alifatik hidrokarbon reçinesi eklendikten sonra EPDM'nin sönümlenme özelliğinin geliştirdiği sonucuna varmışlardır. Reçine içeriği arttıkça, pik değeri daha yüksek sıcaklıklara kaymış ve sönümlenme aralığı genişletilmiştir. NBR ilavesinin etkili sönümlenme aralığını genişlettiğini belirtmişlerdir [21].

Amit Das ve arkadaşları bu çalışmada, kendi kendini onaran modifiye edilmiş ticari bir kauçuğun mekanik gevşeme özellikleri hakkında çalışmışlardır. 1-bütil imidazolün bromo-bütil kauçuğunun (brom modifiye edilmiş izopren-izobütilen kopolimeri, BIIR) eritilerek karıştırılmasıyla numunelerini hazırlamışlardır. Bu eriyik karıştırma işlemi ile, bromo-butil kauçuğun reaktif alilik bromu, imidazol bromür tuzuna dönüştürmüşlerdir. TSSR sonuçlarına bakıldığında sülfürle kürlenmiş örneğin imidazol ile modifiye edilmiş numuneye kıyasla, eğrinin başlangıç kısmında daha güçlü bir entropi etkisi gösterdiği görülmüştür. Bu durum kükürtle

muamele edilmiş numunenin daha yüksek bir çapraz bağ yoğunluğuna sahip olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca, bu izotermal olmayan gevşeme spektrumu örneğinin söz konusu olduğu sürece, ağ yapısı yaklaşık 70 ve 200 ° C'de iki ayırt edici tepe ile temsil edilen en az iki farklı türde çapraz bağlantı olduğunu bulmuşlardır. Bu durumu 200° C'deki kükürt köprülerinin bölünmesine ve polimer ana zincirlerinin kesilmesine bağlamışlardır [22].

4. DENEYSEL TEKNİKLER

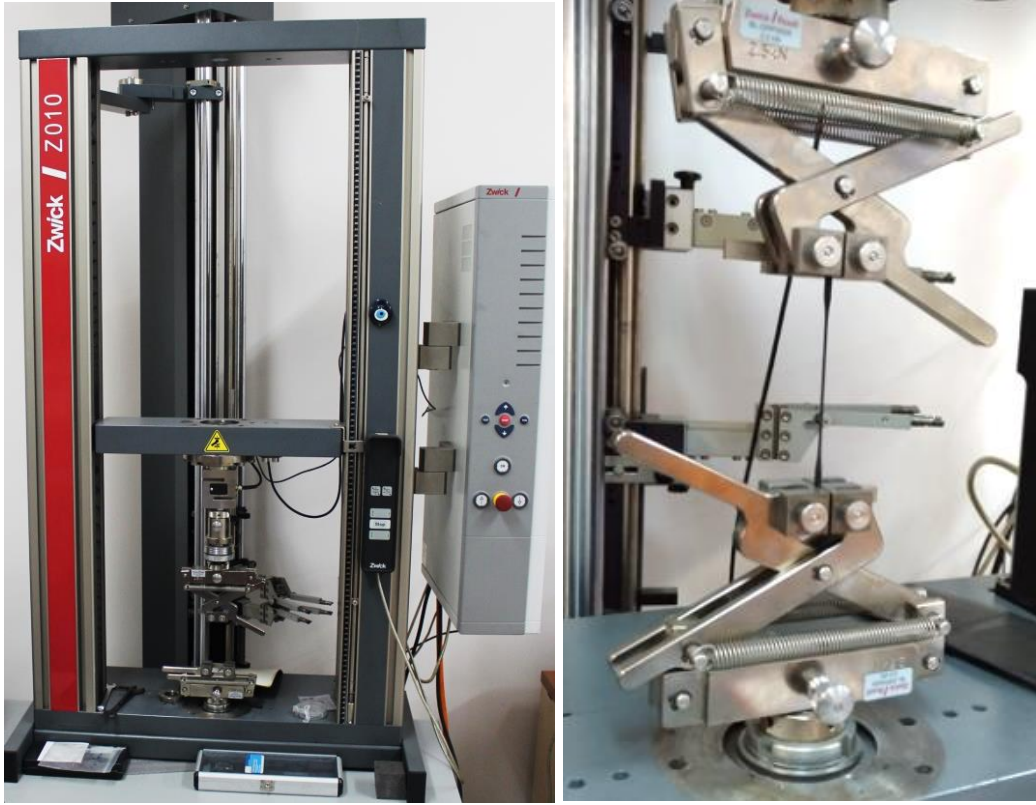
4.1. Kullanılan Kimyasallar

Bu tez çalışmasında kullanılmış olan doğal kauçuk (CV 60) Baria Rubber Co(Vietnam)'dan tedarik edilmiştir, 60 ± 5 MU Mooney viskozitesine (@ 100 ° C) ML (1 + 8)) ve 82 plastisite tutma indeksine sahiptir. Bütadien kauçuğu (BR) 44 ± 5 MU Mooney viskozitesine (-100 °C, ML (1 + 4)) sahip Voronezh (Rusya)'dan temin edilmiştir. Alternatif EPDM (Keltan 9565Q) Lanxess'ten (ABD) alınmıştır. Alternatif olanla benzer ENB'ye sahip olan geleneksel (referans) EPDM (KEP 2380) Kumho'dan (Kore) alınmıştır. KEP 2380, 82 ± 5 Mooney viskozitesine (@ 125 ° C ML (1 + 8)), % 53,5 (% 57,5 etilen içeriği ve % 5,2 ile % 6,2 ENB içeriğine sahiptir. Keltan 9565Q'nun (alternatif) özellikleri sırasıyla 67 MU (150 ° C) ML (1 + 8)), % 62 ve % 5,5'tir. Keltan 9565Q ayrıca daha iyi proses koşullarını sağlamak için 50 phr yağa sahiptir. Dolgu maddesi olarak OMSK'dan (Rusya) alınmış yüzey alanı (39 ± 6 m² / g) olan karbon siyahı FEF550 (DBP: 121 ± 6 mg 100 L 5 1) kullanılmıştır. Ağır parafinik yağ ve naftenik yağ, sırasıyla Shell (Türkiye) ve Petroyağ'dan (Türkiye) temin edilmiştir. Parafinik yağ, 487 mm² / sn viskoziteye (@ 40°C) ve 906.3 kg / m³ yoğunluğa sahipken, naftenik yağ 22 mm² / sn viskoziteye ve 902 kg / m³ yoğunluğa sahiptir [17].

4.2. Deneysel Yöntemler

4.2.1. Mekanik Test Cihazı

EPDM elastomerlerin mekanik analizleri Zwick Z010 Universal Test Cihazı (Şekil 3.1) kullanılarak ASTM D412 standartına göre analiz edilmiştir. Hazırlanan numuneler oda sıcaklığında 100 mm/dak hız uygulanarak analiz edilmişlerdir. Analizler sonucunda kopmadaki dayanım, kopmadaki uzama ve modülüs değerleri elde edilmiştir.



Şekil 4.1. Zwick Z010 Universal test cihazı.

Tez kapsamında EPDM elastomerlerin test numunelerinin hazırlanması için Zwick ZC020 kesme presinin, ISO37 [24] Tip 2 standardındaki kesme bıçağının görüntüsü Şekil 4.1.'de ve test numunesinin ölçüleri Şekil 4.2.' de verilmiştir. Kesilmiş test numunelerini tutmak için 2.5 kN'luk çeneler kullanılmış ve test numunesi aksenal olarak belirli bir çekme kuvveti uygulanmıştır.



Şekil 4.2. Zwick ZC020 kesme presi ve ISO 37 Tip 2 numune kesme bıçağı.

4.2.2. Sıcaklık Taramalı Gerilme-Durulma Analizi (TSSR)

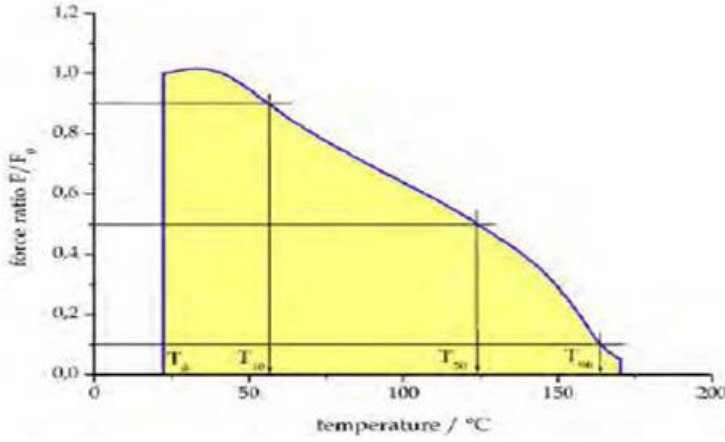
TSSR cihazı (Şekil 4.3), bir S2 test çubuğu örneğinin iki kelepçe arasına yerleştirildiği elektrikli bir ısıtma odasından oluşmaktadır. Kelepçeler numuneye belirli bir tek eksenli uzatma uygulamak için doğrusal bir tahrik ünitesine bağlanır. Yüksek çözünürlüklü bir güç dönüştürücüsünün analog sinyallerini tespit etmek ve sayısallaştırmak için yüksek çözünürlüklü bir AD dönüştürücüyle birlikte yüksek kaliteli bir sinyal yükseltici kullanılır. Mevcut sıcaklığı tespit etmek için ısı ölçer numunenin merkezine yakın bir yere yerleştirilir. Tüm sinyaller kişisel bir bilgisayara aktarılır. Verilerin işlenmesi ve değerlendirilmesi ile test prosedürünün kontrolü için özel bir yazılım programı kullanılmaktadır.



Şekil 4.3. Brabender Messtechnik TSSR-Meter cihazı.

Test prosedürü, numuneyi 23 ° C ilk sıcaklıkta T0 olarak kontrol edilen elektrikli ısıtmalı test odasına yerleştirmekle başlar. % 50'lik başlangıç gerilimi uygulandıktan sonra, izotermal gevşeme süresi başlar, sıcaklık 23 ° +/- 0.1 ° C'de sabit kalır. Bu süre zarfında, kısa süreli gevşeme işlemlerinin çoğu gerçekleşir ve örnek yarı denge durumuna ulaşır. Daha sonra örneğin stres gevşemesi tamamen tamamlanincaya veya numunenin kopması gerçekleşene kadar sabit $\beta = 2 \text{ K / dak}$ hızında doğrusal olarak ısıtılır.

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



Şekil 4.4. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak normalize edilmiş kuvvet ve karakteristik sıcaklığın belirlenmesi T10, T50, T90.

Elde edilen kuvvet - sıcaklık eğrisinden T10, T50, T90 ve TSSR endeksi RI ve çapraz bağ yoğunluğu gibi elastomer için karakteristik değerler hesaplanabilir. Tx sıcaklığı, F / F0 kuvvet oranının, başlangıçtaki F0 kuvvetine göre yaklaşık % x oranında azaldığı sıcaklığı gösterir. TSSR endeksi RI, malzemenin kauçuk benzeri davranışının bir ölçüsüdür ve Şekil 4.4'de gösterilen normalize edilmiş kuvvet - sıcaklık eğrisinin altındaki alandan hesaplanır [25, 26]. Bu çalışmada EPDM elastomerlerin sıcaklık taramalı gerilme-durulma davranışı Brabender marka TSSR-Meter cihazı (Şekil 4.3) ile incelenmiştir.

4.2.3. Sıkıştırma Testi

Sıkıştırma testleri Zwick Z010 Universal Test Cihazı kullanılarak (Şekil 4.5) ASTM D412 (ASTM, 2006) standardına göre analiz edilmiştir. 6mm kalınlığında kare şeklinde kesilerek hazırlanan numuneler %10, %30,%50 oranında 10 kez sıkıştırılmıştır.



Şekil 4.5. Zwick Z010 Universal test cihazı.

Sonuçlar % sıkıştırmadaki kuvvet ve döngüdeki absorblanan enerji miktarı(mJ/cm^3) olarak verilerek sistemler birbirleriyle karşılaştırılmıştır.

4.2.4. Geniş Açılı X-Işını Saçılma Testi

Geniş Açılı X-ışını Saçılma (WAXS) deneyi, doğrusal bir toplama sistemi ve X-ışını tüpü Cu hedefi ($= 1.54 \text{ \AA}$, $V = 50 \text{ kV}$, $I = 40 \text{ mA}$) ile donatılmış Kratky kompakt Hecus sistemi (Hecus X-ray sistemleri, Graz, Avusturya) ile yapılmıştır. $8 \times 4 \times 2$ mm boyutlarında hazırlanan kauçuk numunelerini ölçmek için ince film numune tutucu kullanılmıştır. Ölçüm her numune için $22 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 400 sn yapılmıştır. Şekiller, saçılma yoğunluğuna ($I(q)$) ve saçılma vektörünün büyüklüğüne ($q = 2\pi / d$) göre çizilmiştir [27]. Tez çalışmasında kullanılan Kratky Kompakt Hecus sisteminin görüntüsü Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6. Geniş Açılı X-Işını Saçılması Kratky Kompakt Hecus sistemi.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasının amacı geleneksel EPDM (EPDM-0) ve yeni nesil EPDM (EPDM-A) olarak adlandırılan yüksek molekül ağırlığı ve dar molekül ağırlığı dağılımına sahip yeni nesil EPDM'ler kullanılarak hazırlanan elastomerlerin sıcaklık taramalı gerilme durulma davranışlarının ve sönümlenme (Damping) özelliklerinin incelenmesidir.

Bu amaçla doğal kauçuk, geleneksel EPDM ve yeni nesil EPDM'ler kullanılarak bir dizi kauçuk hamuru hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımların önce pişme koşulları belirlenmiştir. Belirlenen pişme koşullarında hazırlanan elastomerlerin önce evrensel test cihazı ile gerilim-gerinim mekanik özellikleri incelenmiş daha sonra sıcaklık taramalı gerilme durulma (TSSR) cihazı ile durulma özellikleri incelenmiştir. Çalışmada ayrıca, sıkıştırma testleri sonucunda elastomerlerin kuvvet altında enerji absorblama yani sönümlenme (Damping) özellikleri aydınlatılmıştır. Bu kapsamda yapılan tüm çalışmalar aşağıda ayrıntılarıyla verilmiştir.

5.1. EPDM Elastomerlerin Hazırlanması ve Pişme Özelliklerinin İncelenmesi

EPDM elastomerleri Werner & Pfeleiderer marka 1,5 L hacimli dahili karıştırıcı (banbury) ve açık mil yardımı ile hazırlanmıştır. Öncelikle banbury'ye EPDM kauçuğu eklenmiş, iki dakika karıştırma sonrasında koruyucu ve aktivatör olarak kullanılan kimyasallar eklenmiş ve 120°C sıcaklığına kadar karıştırmaya devam edilmiştir. 120°C'de açık mile aktarılan hamura pişirici kimyasallar ilave edilmiş ve homojenizasyon sağlanmıştır. Daha sonra 2 mm mil açıklığında 1 dakika pişirici ilavesi yapılmıştır. Sonrasında 2 mm mil açıklığında 6 kez, 3 mm mil açıklığında 4 kez, 4,5 mm mil açıklığında 2 kez ve 5 mm mil açıklığında 2 kez toplanarak karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. EPDM-0 formülasyonu çalışmada kullanılan alternatif EPDM (Keltan 9565Q) ile yakın ENB oranına sahip ticari bir EPDM kullanılarak hazırlanmıştır. EPDM-A formülasyonunda ise EPDM matris Keltan 9565Q kauçuğundan oluşmaktadır. Tablo 4.1'de karışımların formülasyonları verilmiştir [23].

Tablo 5.1 Hazırlanan elastomerlerin formülasyonları

	NR-60	EPDM-0	EPDM-A	EPDM-A5	EPDMA10	EPDM-A20	EPDM-A30	EPDM-AHS	EPDM-ALS
Keltan 9565Q			150	150	150	150	150	150	150
KEP 2380		100							
CV 60	70								
BR	30								
FEF N 550	54	80	80	80	80	80	80	80	80
Parafinik Yağ		50	0	5	10	20	30	0	0
Naftanik Yağ									
ZnO	10	5	5	5	5	5	5	5	5
Stearik Asit	1	1	1	1	1	1	1	1	1
4010	3								
TMQ	2								
Wax	2								
S 80		1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	2,5	1
CBS 80	1	2	2	2	2	2	2	2	2
ZBEC 70		1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
ZTDP 50		2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
MBT 80		1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

Referans alınan NR karışımına yakın modül değerlerine sahip alternatif EPDM formülasyonlarının elde edilebilmesi için, EPDM-A5, EPDM-A10, EPDM-A20 ve EPDM-A30 olarak isimlendirilen yeni nesil EPDM'ler hazırlanmıştır. EPDM-A5, EPDM-A10, EPDM-A20 ve EPDM-A30'un EPDM-A karışımından tek farkı sırasıyla 5, 10, 20 ve 30 phr parafinik yağ içermeleridir. Bununla birlikte, çapraz bağ yoğunluğunun, alternatif EPDM esaslı karışımın dinamik özelliklerine etkisinin değerlendirilebilmesi için, EPDM-A karışımının kükürt içeriklerinde değişiklik yapılarak EPDM-AHS ve EPDM-ALS karışımları hazırlanmıştır. Bu elastomerlerde EPDM-A hamurunun kükürt içeriği sırasıyla 0,75 phr artırılmış (EPDM-AHS) ve 0,75 phr azaltılmıştır (EPDM-ALS).

Karışımların vulkanizasyon sırasındaki reolojik özelliklerini belirlemek için Alpha marka MDR 2000 Döner Kalıp Reometresi (Moving Die Rheometer, MDR) kullanılmıştır. Testler ISO 6502 standardına uygun olarak, 165°C'de gerçekleştirilmiş ve ML, MH, ts2, t50, t90, pişme genliği (cure extent), pişme hız indisi (cure rate index, CRI) gibi özellikler ölçülmüştür.

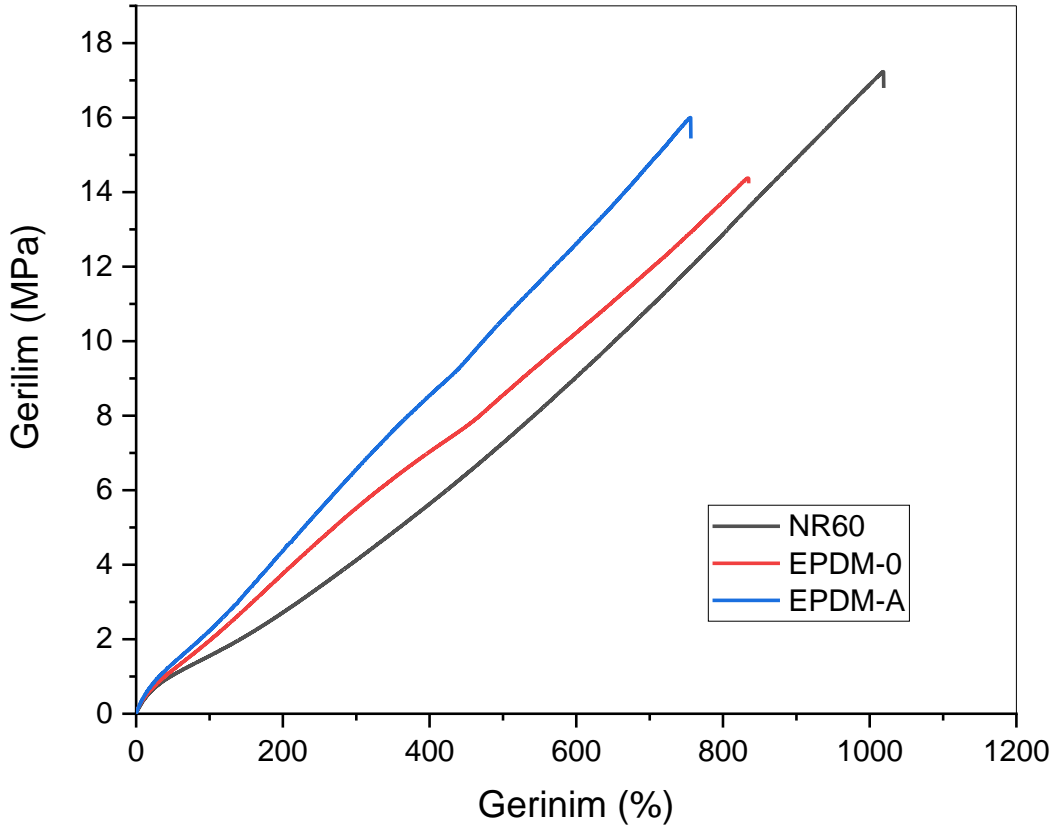
Test plakaları test standartlarına uygun boyutlardaki kalıplarda Panstone marka hidrolik pres ile 165°C'de, basınç altında, reometre eğrilerinden belirlenen optimum pişme süreleri boyunca vulkanize edilerek hazırlanmıştır. Standart kesme bıçakları yardımıyla, gerçekleştirilecek tüm testler için ilgili standarda uygun geometride test örnekleri kesilmiştir [23].

5.2. EPDM Elastomerlerin Mekanik Özellikleri

Geleneksel EPDM ve yeni nesil EPDM olarak adlandırılan yüksek molekül ağırlığı ve dar molekül ağırlığı dağılımına sahip yeni EPDM'ler kullanılarak hazırlanan elastomerler mekanik özelliklerinin incelenmesi amacıyla evrensel test cihazı kullanılarak ASTM 412 standardına göre analiz edilmiştir. Sistemleri birbirleriyle karşılaştırmak için hazırlanan tüm elastomerler aşağıdaki üç başlık altında değerlendirilmiştir.

5.2.1. Geleneksel EPDM ve Yeni Nesil EPDM'lerin Gerilim-Gerinim Özellikleri

Geleneksel EPDM (EPDM-0), yeni nesil EPDM (EPDM-A)'in birbirleri ve doğal kauçuk (NR60) ile mekanik özelliklerinin karşılaştırılması amacıyla Tip-2 ölçülerinde test numuneleri hazırlanmış ve mekanik testleri gerçekleştirilmiştir. Test sonuçlarına ait gerinim-gerilim eğrileri Şekil 5.1'de ve eğrilerin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen parametreler Tablo 5.2'de verilmiştir.



Şekil 5.1. Geleneksel ve yeni nesil EPDM'lerin gerilim-gerinim eğrileri.

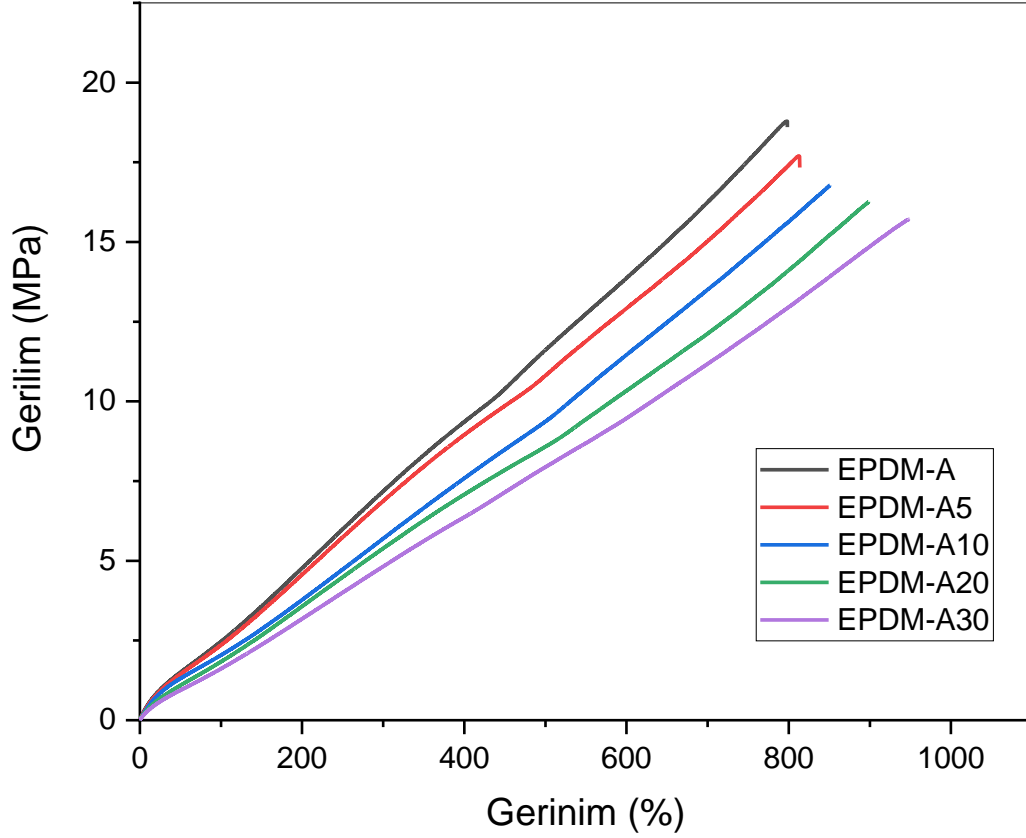
Tablo 5.2. Geleneksel/yeni nesil EPDM ve NR kauçuğunun gerilim-gerinim eğrilerinin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen parametreler.

Karışım	Elastik Modül (MPa)	Kopma Dayanımı (MPa)	Kopmadaki Uzama (%)	100 % Uzamadaki Modül (MPa)	300 % Uzamadaki Modül (MPa)
NR60	3,87	16,8	1019	1,04	1,51
EPDM-0	4,34	14,24	835	1,71	1,60
EPDM-A	5,38	16,0	755	1,88	2,16

Şekil 5.1’de görüldüğü üzere EPDM-A elastomerinin kopmadaki kuvvet değerinin EPDM-0 elastomerine göre artış gösterirken kopmadaki uzama değerinde az bir miktarda düşüş görülmüştür. NR60 numunesindeki kopmadaki uzama ve kopmadaki kuvvet değerinin ise EPDM-A(yeni nesil) ve EPDM-0 (geleneksel) elastomerlerine göre daha yüksek bir özellik sergilemiştir. Tablo 5.2 incelendiğinde en iyi mekanik özelliklerin EPDM-A elastomerinde olduğu görülmüştür. Elastik modül değerleri geleneksel EPDM(EPDM-0) 4,34 MPa, yeni nesil EPDM(EPDM-A) 5,57 MPa ve doğal kauçuk(NR60) 3,87 MPa olarak sonuçlanmıştır. Yine 100% uzamadaki ve 300% uzamadaki modül sonuçları da göz önüne alındığında NR60 numunesinin mekanik özelliklerinin EPDM-A ve EPDM-0’a göre daha düşük olduğu görülmüştür. EPDM elastomerleri karşılaştırıldığında EPDM-A numunesinin mekanik özelliklerinin EPDM-0 dan daha iyi olması bu EPDM’in dar molekül ağırlığına sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [23].

5.2.2. Yağ Oranının EPDM’lerin Gerilim-Gerinim Özelliklerine Etkisi

EPDM’lerin yağ miktarının mekanik özellikleri üzerine etkisi Zwick Z10 marka evrensel test cihazı kullanılarak ISO 37 standardına göre 100 mm/dak çekme hızıyla gerçekleştirilmiştir. Yeni nesil EPDM’lerin yağ etkisini karşılaştırmak amacı ile EPDM-A,EPDM-A5,EPDM-A10,EPDM-A20,EPDM-A30 elastomerleri kullanılmıştır.



Şekil 5.2. Yeni nesil EPDM'lerin yağ oranının gerilim-gerinim değeri üzerine etkisi.

Tablo 5.3. Yağ oranının etkisinin mekanik test sonuçları değerleri.

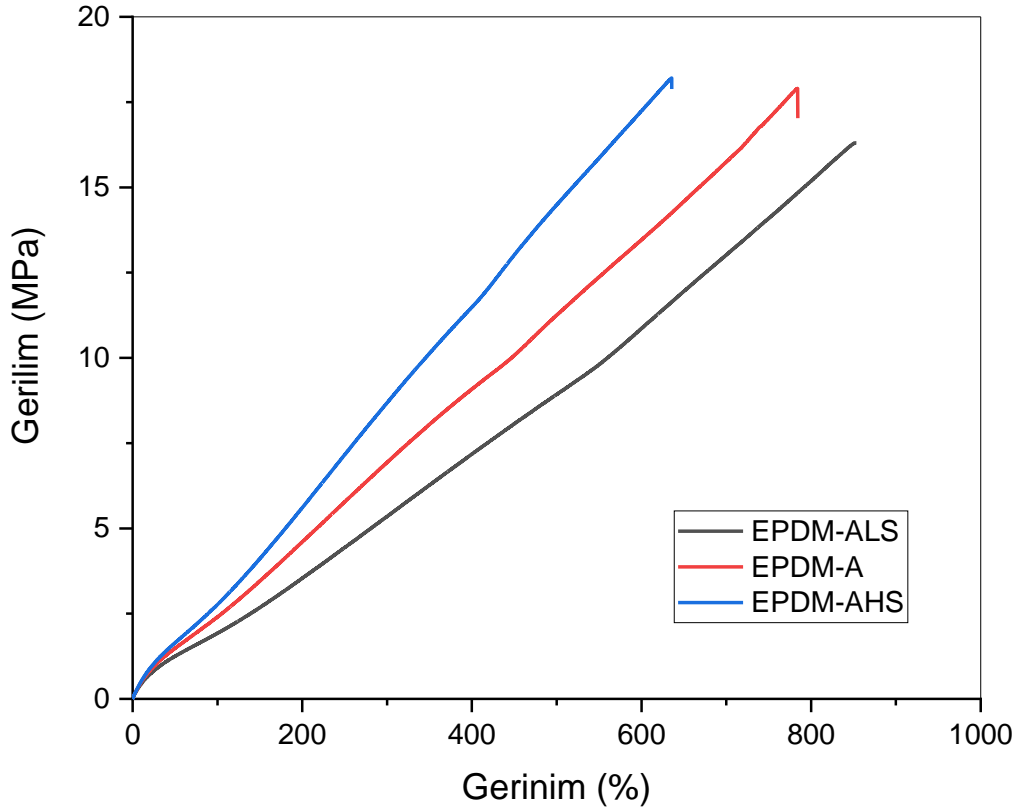
Karışım	Elastik Modül (MPa)	Kopma Dayanımı (MPa)	Kopmadaki Uzama (%)	100 % Uzamadaki Modül (MPa)	300 % Uzamadaki Modül (MPa)
EPDM-A	5,57	17,90	798	1,90	2,33
EPDM-A5	5,39	17,33	813	1,87	2,21
EPDM-A10	4,55	16,78	850	1,57	1,98
EPDM-A20	4,48	16,26	898	1,51	1,83
EPDM-A30	3,61	15,71	948	1,44	1,61

Şekil 5.2 grafiği incelendiğinde EPDM-A5 dan, (5 phr parafinik yağ içeren karışımın) EPDM-A30' a gidildikçe, (30 phr parafinik yağ içeren karışım) yani yağ miktarının artmasıyla (EPDM-A5,EPDM-A10,EPDM-A20,EPDM-A30) kopmadaki uzama değerlerinin arttığı kopmadaki kuvvet değerinin ise azaldığı görülmüştür. EPDM-A örneğinde kopma dayanımı 17,90 MPa, EPDM-A5

örneğinde 17,33 MPa, EPDM-A10 örneğinde 16,78 MPa, EPDM-A20 örneğinde 16,26 MPa, APDM-A30 örneğinde 15,71 MPa bulunmuştur. Bu sonuçlar yağ miktarının artmasının mekanik özelliklerin değerlerin olumsuz yönde etkilediği göstermiştir. Elastik modülüs değerleri karşılaştırıldığında EPDM-A'nın elastik modülüs değeri 5,57 MPa, EPDM-A5 örneğinde 5,39 MPa, EPDM-A10 örneğinde 4,55 MPa, EPDM-A20 örneğinde 4,48, APDM-A30 örneğinde 3,61 MPa bulunmuştur. Parafinik yağ içermeyen EPDM-A numunesinin elastik modül değeri, yağ içeren EPDM-A5, EPDM-A10, EPDM-A20 ve EPDM-A30 karışımlarına göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu sonuçlara göre yağ miktarları karşılaştırıldığında en yüksek mekanik özelliklerin EPDM-A elastomerinde olduğu görülmüştür. %100 elastik modülüs değerlerine bakıldığında EPDM-A'nın %100 elastik modülüs değeri 1,90 MPa, EPDM-A5 örneğinde 1,87 MPa, EPDM-A10 örneğinde 1,57 MPa, EPDM-A20 örneğinde 1,51, APDM-A30 örneğinde 1,44 MPa bulunmuştur. Yağ miktarının artmasıyla 100% uzamadaki elastik modülüs değerinde düşüş olmuştur. Yine 300% uzamadaki elastik modülüs değerleri yağ miktarı arttıkça azalmıştır. Sonuçlar değerlendirildiğinde yağ miktarının artışının EPDM'nin yapısında yumuşamaya sebep olmakta mekanik kopma dayanımını azaltmakta, kopmadaki uzamayı ise arttırmaktadır [28].

5.2.3. Kükürt Oranının EPDM'lerin Gerilim-Gerinim Özelliklerine Etkisi

Kükürt oranının mekanik özellikler üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla EPDM-AHS yüksek oranda kükürt içeren ve EPDM-ALS yani düşük oranda kükürt içeren karışımlar hazırlanmış ve EPDM-A ile karşılaştırılmıştır.



Şekil 5.3. Yeni nesil EPDM'lerin kükürt oranının gerilim-gerinim değeri üzerine etkisi.

Tablo 5.4. Kükürt oranının etkisinin mekanik test sonuçları değerleri.

Karışım	Elastik Modül (MPa)	Kopma Dayanımı (MPa)	Kopmadaki Uzama (%)	100 % Uzamadaki Modül (MPa)	300 % Uzamadaki Modül (MPa)
EPDM-ALS	4,84	16,31	852	1,44	1,83
EPDM-A	5,57	17,90	798	1,90	2,33
EPDM-AHS	5,82	18,21	635	2,53	2,95

Şekil 4.3'de görüleceği gibi düşük oranda kükürt kullanılan EPDM-ALS karışımında ve yüksek oranda kükürt kullanılan EPDM-AHS karşılaştırıldığında EPDM-AHS karışımındaki kopmadaki kuvvet değeri 18,21 MPa ve EPDM-ALS karışımında 16,31 MPa olarak bulunmuştur. Kopmadaki uzama değerlerine bakıldığında EPDM-ALS örneğindeki uzama 852, EPDM-A örneğinde 798, EPDM-AHS örneğinde 635 olarak hesaplanmış, EPDM-ALS yani 1 phr kükürt içeren karışımın EPDM-A yani 1,75 phr kükürt içeren karışıma göre kopmadaki uzama değerinin arttığı görülmüştür. EPDM-AHS yani 2,5 phr kükürt içeren

karışımın ise EPDM-A 1,75 phr kükürt içeren karışıma göre dayanım değeri artmış kuvvetteki uzama değeri ise azalmıştır. Tablo 4.4 mekanik test değerlerinde 2.5 phr EPDM-AHS karışımında kükürt miktarının artmasının olumlu yönde mekanik değerlere etkisi görülmüştür. En yüksek mekanik dayanımın yüksek oranda kükürt içeren karışımında olduğu görülmüştür. EPDM-ALS karışımının Elastik Modül değeri 4,84 MPa iken EPDM-A değeri 5,57 MPa ve EPDM-AHS 5,82 MPa'dır. Yine kükürt miktarının artmasıyla 100% uzamadaki elastik modülüs ve 300% uzamadaki elastik modülüs değerinde artış olmuştur. Şekil 4.3 ve Tablo 4.4 göz önüne alındığında kükürt eklenmesi EPDM elastomerlerin çapraz bağ yoğunluğu üzerinde olumlu bir etki yaratmış ve mekanik özelliklerde iyileşme görülmüştür .

5.3. EPDM Elastomerlerinin Sıcaklık Taramalı Gerilme Durulma (TSSR) Davranışı

EPDM elastomerlerin gerilime-durulma davranışının karşılaştırılması için ASTM G154-05 standardına uygun ebatlarda kesilmiş numuneler Brabender marka Sıcaklık Taramalı Gerilme-Durulma (TSSR) cihazı kullanılarak izotermal durulma ve anizotermal durulma davranışları incelenmiştir.

Geleneksel bir TSSR analizi iki aşamalı bir prosedürdür. İlk adımda 23 °C ilk stres uygulanır. İzotermal gevşeme adı verilen ikinci adım ilk adımdan hemen sonra başlar ve 2 saat devam eder. Sonrasında anizotermal durulma (gevşeme) basamağında örnek 23 °C' dan 300°C'a kadar 2 K/dak hızla ısıtılır. Analiz sonucunda ise normalize kuvvet değerinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak verildiği durulma eğrisi elde edilir. Yapılan çalışmada TSSR testi sırasında öncelikle geleneksel TSSR metodu kullanılmıştır. Bunun için ISO 527 standartlarına uygun olarak kesilmiş papyon şeklinde test numuneleri üzerine % 50 sabit çekme gerilimi uygulanmıştır. Isıtma olmadan 2 saat 23 °C'de izotermal gevşeme yapılmıştır. Daha sonra numune 2 °C / dak. ile 300 °C'ye kadar ısıtılmış ve gerilim gevşemesi tamamlanmıştır. İkinci aşamada anizotermal durulma eğrisinden başlangıçtaki kuvvetin %10, %50 ve %90 vb. oranında azaldığı sıcaklık değerleri olan T10, T50 ve T90 vb. değerleri elde edilir. Anizotermal eğrinin altında kalan alandan ise elastikliğin bir ölçütü olarak ifade edilen TSSR indeks değeri hesaplanmaktadır. EPDM elastomerlerin ve

doğal kauçuğun TSSR cihazıyla çapraz bağ yoğunluğu da hesaplanabilmektedir.

İyi bilinen kauçuk elastikiyet teorisine göre ideal bir kauçuk ağ durumunda, mekanik gerilme mutlak T sıcaklığıyla orantılıdır ve Eşitlik (1) ile ifade edilebilir [29].

$$\nu = \kappa / R(\lambda - \lambda^{-2}) \quad (1)$$

$$\nu = \rho / M_c \quad (2)$$

denklemden ρ yoğunluk ; $\lambda = l/l_0$ numunenin gerilme ve R gaz sabitini ifade etmektedir. M_c bağlar arasındaki ortalama molar kütle olarak tanımlanır. Sabit çekmede, stresin sıcaklığa karşı olan grafiğindeki eğim çapraz bağ yoğunluğunu vermektedir. κ is sıcaklık katsayısı olmakla birlikte ikinci denklemin yardımıyla birinci denklem çözülerek kolayca çapraz bağ yoğunluğu bulunur. Tablo 5.5’de NR60 ve EPDM elastomerlerin çapraz bağ yoğunlukları verilmiştir.

Tablo 5.5. TSSR ile elde edilen çapraz bağ yoğunlukları. (R= 8,31m³*Pa/Mol*K))

Elastomer Adı	κ (Pa/K)	Özkütle (g/cm ³)	λ	λ^{-2}	$\lambda - \lambda^{-2}$	M_c (kg/mol)	Çapraz bağ Yoğunluğu (mol/m ³)
NR60	700	1,17	1,5	0,44	1,0555	14,630	79,8
EPDM-0	2800	1,10	1,5	0,44	1,0556	3,460	319,0
EPDM-A	4800	1,08	1,5	0,44	1,0556	1,969	546,9
EPDM-A5	4200	1,08	1,5	0,44	1,0556	2,254	478,6
EPDM-A10	3800	1,09	1,5	0,44	1,0556	2,512	433,0
EPDM-A20	3700	1,06	1,5	0,44	1,0556	2,518	421,6
EPDM-A30	2700	1,04	1,5	0,44	1,0556	3,390	307,7
EPDM-AHS	3700	1,10	1,5	0,44	1,0556	2,60	422,9
EPDM-ALS	3100	1,06	1,5	0,44	1,0556	2,98	356,7

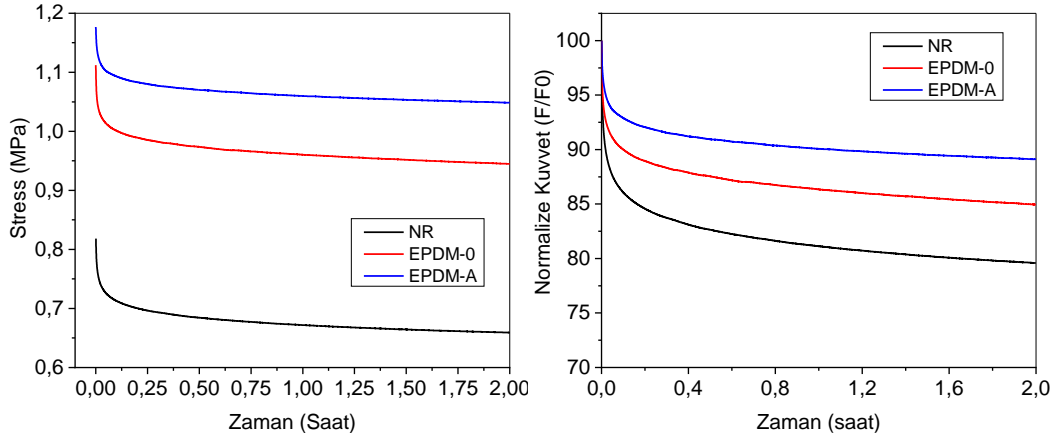
Çapraz bağ yoğunluklarına bakıldığında NR60’ın çapraz bağ yoğunluğu 79,8 mol/m³ , EPDM-0 örneğinde 319 mol/m³, EPDM-A örneğinde 546,9 mol/m³, EPDM-A5 örneğinde 478,6 mol/m³, EPDM-A10 örneğinde 433,0 mol/m³, EPDM-A20 örneğinde 421,6 mol/m³, EPDM-A30 örneğinde 307,7 mol/m³,

EPDM-AHS örneğinde $422,9 \text{ mol/m}^3$, EPDM-ALS örneğinde $356,7 \text{ mol/m}^3$ olarak hesaplanmıştır. En yüksek çapraz bağ yoğunluğunun $546,9 \text{ mol/m}^3$ değeriyle dar molekül ağırlığı dağılımına sahip olan EPDM-A elastomerinde olduğu görülmüştür. Yağ miktarının artışıyla EPDM-A, EPDM-A5 (5 phr), EPDM-A10(10 phr), EPDM-A20(20 phr), EPDM-A30(30 phr) yapıdaki yumuşama sebebiyle çapraz bağ yoğunluğunda azalma görülmüştür. Kükürt oranı karşılaştırıldığında yüksek miktarda kükürt içeren EPDM-AHS (2.5 phr) örneğinin çapraz bağ yoğunluğunun düşük miktarda kükürt içeren EPDM-ALS (1 phr)'ye göre yüksek kalmıştır. Doğal kauçuk ve EPDM elastomerleri karşılaştırıldığında EPDM elastomerlerindeki çapraz bağ yoğunluğunun doğal kauçuğa (NR60) göre belirgin olarak fazla olduğu görülmüştür. TSSR tekniği çapraz bağlanma yoğunluğunun saptanması için hızlı ve kolay bir tekniktir. Tablo 4.5 den görüldüğü gibi EPDM-A ,EPDM-0'a göre iki kat daha fazla çapraz bağlanmıştır. Bu sonuç EPDM-A'daki lineer EPDM zincirlerinin yüksek çapraz bağlama olasılığına sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [30].

NR60, geleneksel ve alternatif EPDM vulkanizatları için olası kristalleşme süreci hakkında bilgi elde etmek için tek ve çift tavlama etkileri araştırılmıştır. Tavlamanın TSSR eğrileri üzerindeki etkisi daha sonra ayrıntılarıyla verilecektir. Sistemleri birbirleriyle karşılaştırmak için hazırlanan tüm elastomerler aşağıdaki yine üç ana başlık altında değerlendirilmiştir.

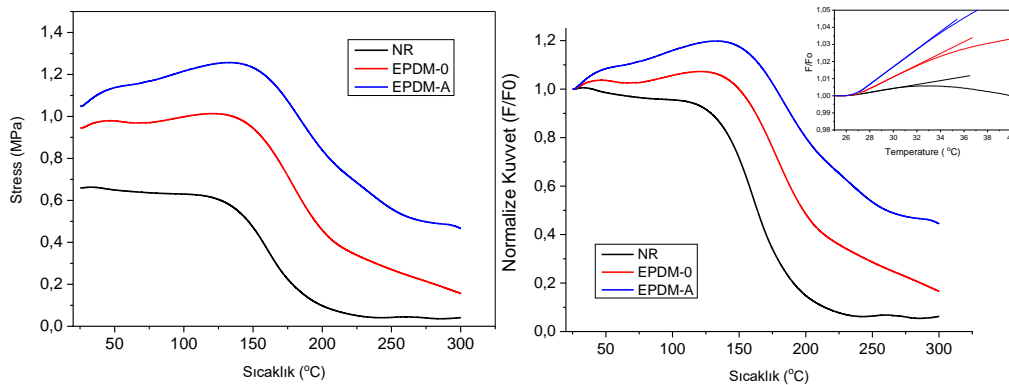
5.3.1. Geleneksel EPDM ve Yeni Nesil EPDM'lerin TSSR Özellikleri

Doğal kauçuk (NR60), geleneksel EPDM (EPDM-0) ve yeni nesil EPDM (EPDM-A)'lerin mekanik ve ısıl özelliklerinin belirlenmesi amacıyla sıcaklık altındaki durulma davranışı TSSR cihazı kullanılarak incelenmiştir. TSSR analizinin birinci basamağı olan izotermal durulma basamağı sonucunda elde edilen izotermal durulma eğrileri Şekil 5.4'de verilmiştir.



Şekil 5.4. Geleneksel ve yeni nesil EPDM'lerin a) mutlak izotermal durulma eğrileri b) normalize edilmiş izotermal durulma eğrileri.

İzotermal durulma basamağı sonucu elde edilen eğrileri incelendiğinde (Şekil 5.4) durulma oranı yani gerilmedeki azalma 2 saatin sonunda doğal kauçukta %21 oranında azalırken bu oran geleneksel EPDM'de %14'e yeni nesil EPDM'de ise %10'a oranında azalmıştır. Yeni nesil EPDM'lerde geleneksel EPDM'lere göre kuvvet değerinde daha az düşüş olmuştur buda yeni nesil EPDM lerin mekanik özelliklerinin sıcaklıktan daha az etkileneceğini göstermiştir. Doğal kauçuğun gevşeme (durulma) oranı ise her iki EPDM'den de daha yüksek çıkmıştır. İki EPDM tipini (EPDM-0 ve EPDM-A) karşılaştırılırsa, gevşeme oranının polimerik matrisin moleküler ağırlık dağılımı ile ilgili olduğu görülmüştür. Dar moleküler ağırlık dağılımına sahip olan EPDM-A, durulmayı yavaşlatmıştır. TSSR analizinin ikinci basamağı olan anizotermal durulma basamağından elde edilen sönüm eğrileri Şekil 5.5'de verilmiştir.



Şekil 5.5. Geleneksel ve yeni nesil EPDM'lerin a) mutlak anizotermal durulma eğrileri b) normalize edilmiş anizotermal durulma eğrileri

Anizotermal TSSR eğrilerinin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen başlangıçtaki kuvvetin %10, %50 ve %90 oranında azaldığı sıcaklık değerleri olan sırasıyla T10, T50 ve T90 değerleri ve TSSR-İndeks değerleri Tablo 5.6'da verilmiştir.

Tablo 5.6. Geleneksel/yeni nesil EPDM ve NR kauçuğunun anizotermal TSSR parametreleri.

Karışım	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)	TSSR-İndeks	σ_0 (MPa)
NR 60	129,3	163,7	214,2	0,76	0,66
EPDM-0	162,1	198,2	300,2	0,72	0,94
EPDM-A	188,4	260,6	300,1	0,90	1,05

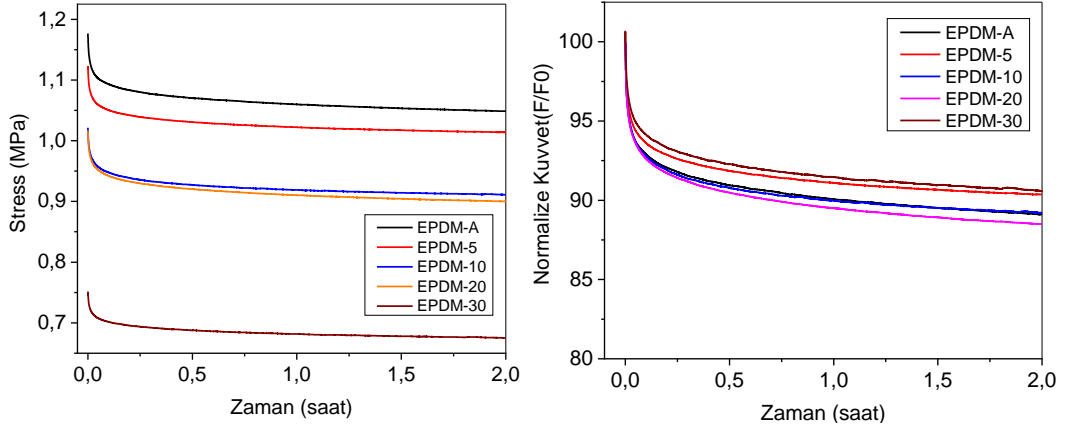
Tablo incelendiğinde EPDM karışımlarının NR 60'a göre servis sıcaklığı olarak tanımlanan T90 değerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Başlangıçtaki kuvvetin %10 oranında azaldığı sıcaklık değerlerine bakıldığında NR60'ın sıcaklık değeri 129,3 °C, EPDM-0 örneğinde 162,1 °C, EPDM-A örneğinde 188,1 °C olarak sonuçlanmıştır. Geleneksel ve yeni nesil EPDM karşılaştırıldığında kuvvetin %10 oranında azaldığı sıcaklık değeri dar molekül ağırlıklı EPDM-A elastomerinde daha yüksek çıkmıştır. Yine EPDM elastomerleri ve doğal kauçuk karşılaştırıldığında EPDM elastomerinin kuvvetin %10 oranında azaldığı sıcaklık değerinde belirgin bir artış görülmüştür. T50, başlangıçtaki kuvvetin %50 oranında azaldığı sıcaklık değerleri değerlendirildiğinde NR60'ın sıcaklık değeri 163,7 °C, EPDM-0 örneğinde 198,2 °C, EPDM-A örneğinde 260,6 °C olarak görülmüştür. EPDM-A elastomerinde NR60 ve EPDM-0 elastomerine göre belirgin bir artış vardır. T90'ın daha yüksek sıcaklıklarda olması, EPDM-A'nın yapısındaki doğrusallığın EPDM-0'dan daha yüksek olmasından kaynaklanmıştır.

Anizotermal deney sonucunun bir başka çıktısı ise sıcaklığın artmasıyla gerilim bölgesindeki ilk artıştan sonra (bu artış lastiki elastiklik teorisine göre entropik değişimden kaynaklanmaktadır) ikinci bir artış gözlenmiştir. Doğal kauçuk ve bir çok kauçuk da gözlenmeyen bu davranışın neden kaynaklandığını açıklamak için TSSR de yeni deneysel çalışmalar kurgulanmıştır. Örneğin yavaş hızla (2

K/dak) ısıtılması sırasında kuvvet değerinde ortaya çıkan bu artışın EPDM'in kristallenmesinin artmasından kaynaklanabileceği düşünülmüştür [23].

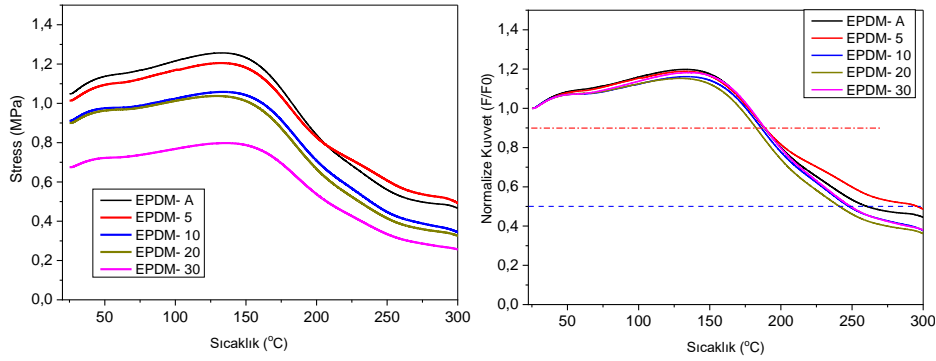
5.3.2. Yağ Oranının EPDM'lerin TSSR Özelliklerine Etkisi

Yağ miktarının değişmesinin durulma davranışları üzerindeki değişimi incelemek amacıyla TSSR ile izotermal ve anizotermal gevşeme davranışları incelenmiş izotermal durulma eğrileri Şekil 5.6 ve Şekil 5.7'de verilmiştir.



Şekil 5.6. Yağ içeren EPDM elastomerlerin a) mutlak izotermal durulma eğrileri b) normalize edilmiş izotermal durulma eğrileri

Şekil 4.6 değerlendirildiğinde yeni nesil EPDM'lerde yağ içeriği arttıkça %50 gerdirmek için gerekli olan kuvvetin azaldığı izotermal gevşeme oranının da düştüğü görülmüştür. EPDM-A30 karışımındaki durulma düşüşü karşılaştırıldığında EPDM-A5, EPDM-A10, EPDM-A20 karışımlarına göre daha az bir düşüş olduğu gözlemlenmiştir. EPDM-A30 karışımındaki durulma düşüşü % 8 , EPDM-A5 karışımındaki durulma düşüşü % 9 , EPDM-A20 karışımındaki durulma düşüşü ise %12 olmuştur. Yağ içermeyen EPDM-A ve farklı oranlarda yağ içeren EPDM örneklerinin anizotermal durulma eğrileri ve normalize edilmiş anizotermal durulma eğrileri Şekil 5.7' de verilmiştir.



Şekil 5.7. Yağ içeren EPDM elastomerlerin a) anizotermal durulma eğrileri b) normalize edilmiş anizotermal durulma eğrileri.

Yağ oranlarına bağlı olarak anizotermal davranışın değişimi gözlemlendiğinde en yüksek TSSR indeks değerinin EPDM-A5 numunesinde olduğu görülmüş daha fazla yağ miktarı artırıldığında ise bu değerde düşüş gözlemlenmiştir. Gerilim-gevşemesi eğrilerinde anizotermal durulma içinde çapraz bağlanmanın durulma davranışı üzerinde önemli bir etkisinin olduğu görülmüştür. Çapraz bağ yoğunluğunun artmasıyla durulma sıcaklığı doğru orantılı bir şekilde artmıştır. Burada, EPDM-A'nın EPDM-0'dan çok daha fazla kristallenme eğiliminde olduğu görülmüştür. Kristallenmenin izlenebilmesi için daha sonra verilecek olan TSSR cihazında tavlama deneyleri yapılmıştır.

Anizotermal TSSR eğrilerinin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen başlangıçtaki kuvvetin %10, %50 ve %90 oranında azaldığı sıcaklık değerleri olan sırasıyla T10, T50 ve T90 değerleri ve TSSR-İndeks değerleri Tablo 5.7'de verilmiştir.

Tablo 5.7. Yağ içeren EPDM elastomerlerin anizotermal TSSR parametreleri.

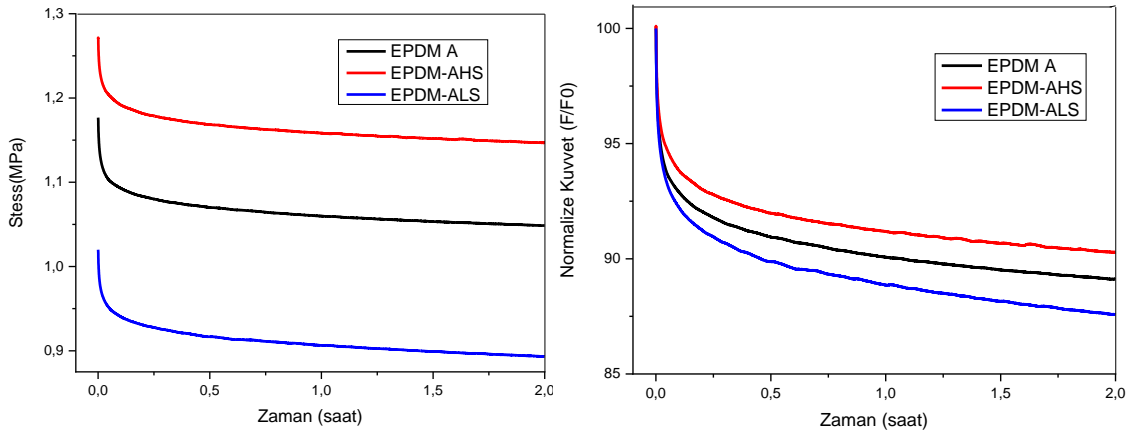
Karışım	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)	TSSR-İndeks	σ_0 (MPa)
EPDM-A	188,4	260,6	300,1	0,90	1,05
EPDM-A5	188,3	295,9	300,2	0,92	1,01
EPDM-A10	186,9	247,9	300,1	0,87	0,91
EPDM-A20	182,8	241,2	300,1	0,85	0,90
EPDM-A30	188,2	240,0	300,1	0,83	0,68

Tablo 5.7 incelendiğinde başlangıçtaki kuvvetin %10 oranında azaldığı sıcaklık değerlerine bakıldığında EPDM-A örneğinde 188,4°C, EPDM-A5 örneğinde

188,3 °C, EPDM-A10 örneğinde 186,9 °C, EPDM-A20 örneğinde 182,8 °C, EPDM-A30 örneğinde 188,2 °C olarak sonuçlanmıştır. Yeni nesil EPDM'lerde yağ oranının artırılmasıyla T50 değeri yani başlangıçtaki kuvvetin %50 oranında azaldığı sıcaklık değerinde EPDM-A5 karışımına kadar sıcaklık değerine kadar artış oluşmuş daha sonra yağ miktarının artışıyla yeniden bir azalma görülmüştür.

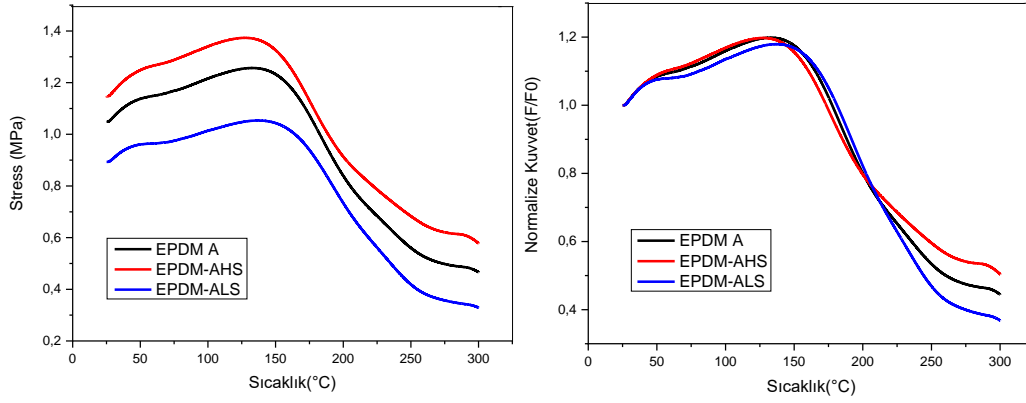
5.3.3. Kükürt Oranının EPDM'lerin TSSR Özelliklerine Etkisi

Yüksek ve düşük miktardaki kükürt ile hazırlanan karışımların izotermal ve anizotermal davranışı Şekil 5.8 ve Şekil 5.9'da verilmiştir.



Şekil 5.8. Yağ içeren EPDM elastomerlerin a) mutlak izotermal durulma eğrileri b) normalize edilmiş izotermal durulma eğrileri

Kükürt miktarı artırılmış karışımda kuvvet değeri % 8 oranda azalırken, az miktarda kükürt eklenen karışımda kuvvet değeri %13 oranına kadar düşmüştür. Kükürt miktarının artması beklendiği gibi % 50 gerdirmek için uygulanması gereken kuvvet değerinde (σ_0) bir artış görülmüştür.



Şekil 5.9. Kükürt EPDM elastomerlerin a) anizotermal durulma eğrileri b) normalize edilmiş anizotermal durulma eğrileri.

İzotermal eğrilerde olduğu gibi anizotermal eğrilerde de kükürt miktarı artırılmış yeni nesil EPDM'lerin sıcaklık altındaki mekanik özelliklerini iyileştirici yönde etkilemiştir[30]. EPDM-AHS yani yüksek miktarda kükürt içeren elastomerin çapraz bağ yoğunluğu $422,9 \text{ mol/m}^3$, EPDM-ALS yani düşük miktarda kükürt içeren elastomerin çapraz bağ yoğunluğu $356,7 \text{ mol/m}^3$ olarak hesaplanmış kükürt miktarı arttıkça çapraz bağ yoğunluğunda artış gözlemlenmiştir. Anizotermal TSSR eğrilerinin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen başlangıçtaki kuvvetin %10, %50 ve %90 oranında azaldığı sıcaklık değerleri olan sırasıyla T10, T50 ve T90 değerleri ve TSSR-İndeks değerleri Tablo 4.8'de verilmiştir.

Tablo 5.8. Kükürt içeren EPDM elastomerlerin anizotermal TSSR parametreleri.

Karışım	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)	TSSR-İndeks	σ_0 (MPa)
EPDM-A	188,4	260,6	300,1	0,90	1,05
EPDM-AHS	185,7	246,0	300,1	0,92	1,15
EPDM-ALS	191,4	244,4	300,1	0,88	0,89

Tablo 5.8 incelendiğinde yüksek miktarda kükürt içeren EPDM-AHS'nin başlangıçtaki kuvvetin %10 oranında azaldığı sıcaklık değeri $185,7 \text{ }^\circ\text{C}$ ve EPDM-ALS'nin başlangıçtaki kuvvetin %10 oranında azaldığı sıcaklık değeri $191,4 \text{ }^\circ\text{C}$ olarak görülmüştür. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde EPDM-A'nın T10 değeri daha az miktarda kükürt içeren EPDM-ALS'nin T10 değerinden çok az düşük olmasına rağmen yüksek sıcaklıklarda T50 ve T90 değerlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. EPDM-AHS örneğinde $129,3 \text{ }^\circ\text{C}$, EPDM-ALS

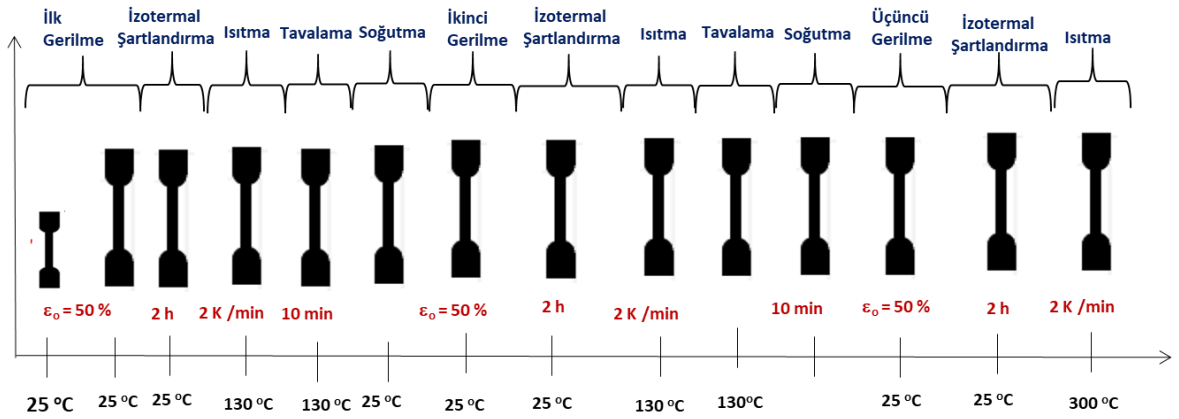
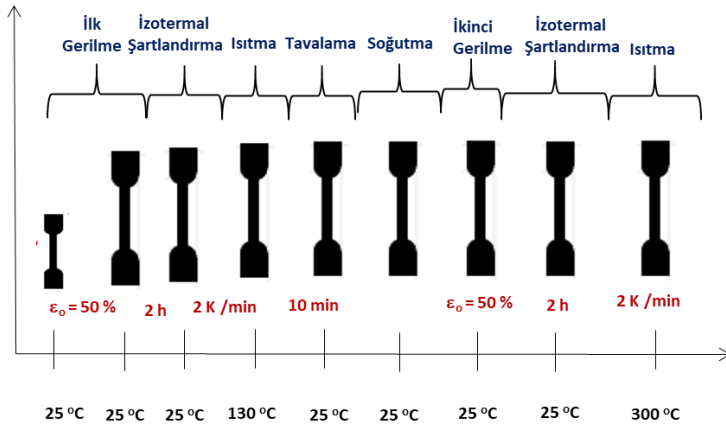
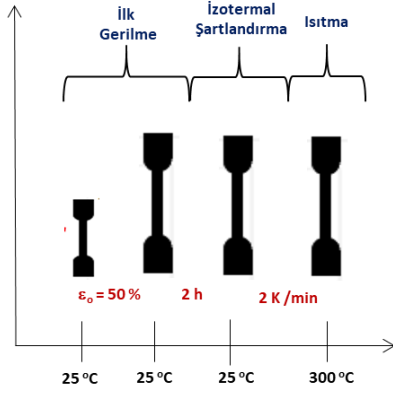
örneğinde 129,3 °C olarak sonuçlanmıştır. Yani yüksek miktarda kükürt içeren EPDM-AHS'nin düşük miktarda kükürt içeren EPDM-ALS'ye göre başlangıçtaki kuvvetin %50 oranında azaldığı sıcaklık değerlerinde artış görülmüştür.

5.3.4. Tavlanmış Geleneksel EPDM ve Yeni Nesil EPDM'lerin TSSR Özellikleri

Geleneksel TSSR test metodu iki aşamalı bir prosestir. İlk adım, 23 ° C'de ilk stresin uygulanmasıdır. İzotermal gevşeme adı verilen ikinci adım, ilk adımdan hemen sonra başlar ve 2 saat boyunca devam eder. Daha sonra, ısıtma aşaması, numunenin tamamen gevşemesine veya yırtılmasına kadar $\beta = 2$ K/dak hızında başlar. TSSR testi sırasında, papyon şeklindeki numuneye % 50 sabit bir gerilme uygulanır. Gerilme uygulandıktan sonra, numune 23 °C'de izotermal olarak 2 saat şartlandırılır. Daha sonra, numune, stres gevşemesi tamamen tamamlanıncaya kadar 2 °C/dak. ile 300 °C'ye kadar ısıtılır (Şekil 5.10(a)).

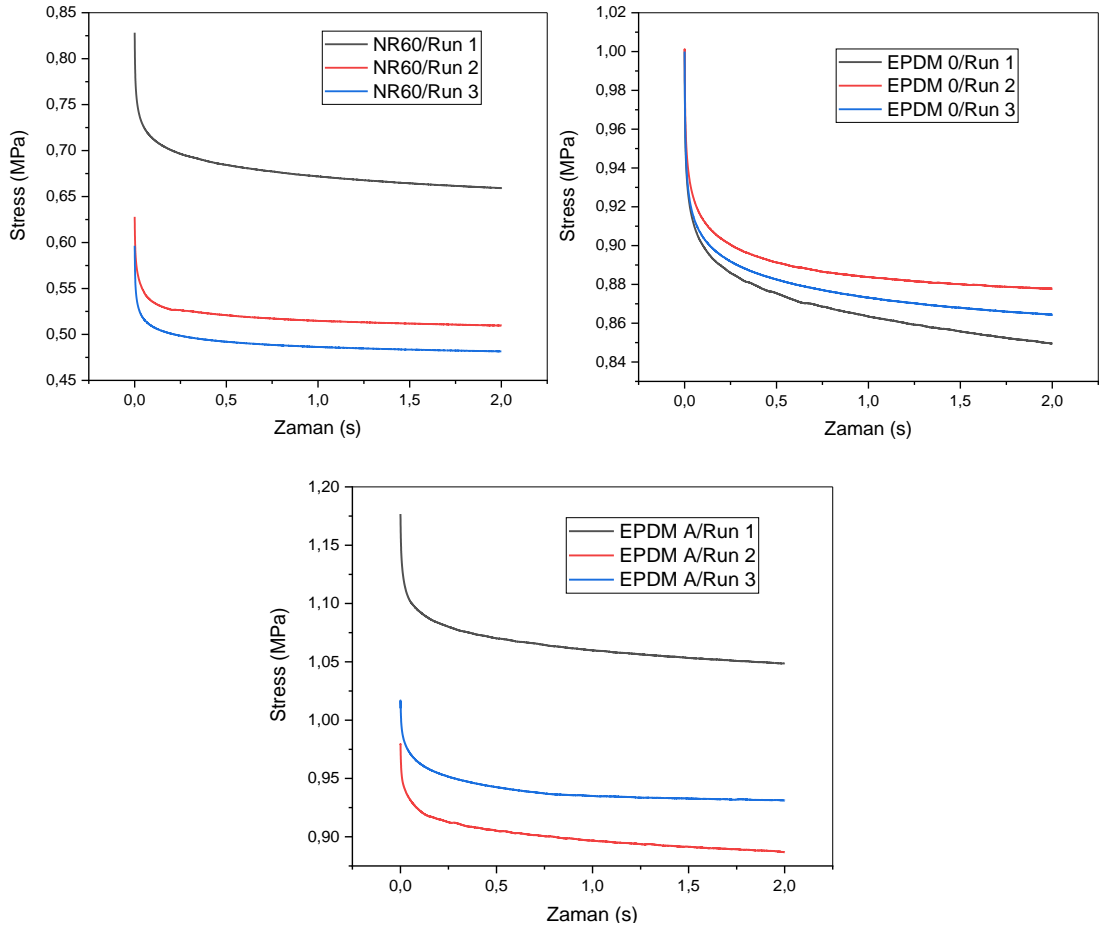
Doğal kauçuk, geleneksel EPDM ve yeni nesil EPDM'lerin TSSR eğrilerinin ısıtılması sırasında gözlenen ikinci kuvvet artışının sebebi olarak düşünülen kristalleşme olayının daha ayrıntılı incelenmesi ve bu artışın sebebinin kristallenme olup olmadığının belirlenmesi için TSSR deneylerinde klasik yöntemin dışına çıkmış ve tek ve çift tavlama olarak isimlendirilen deneysel yöntem uygulanmıştır. Tek tavlama üç adım kullanılmıştır. İlk adımda, geleneksel izotermal TSSR yöntemi uygulanmış (uzatma oranı % 50 ve gevşeme süresi 2 saat). İkinci aşamada, örnek 130 °C'ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 10 dakika bekletilmiş (tavlanmış) ve tekrar 25 °C'ye soğutulmuştur. Üçüncü adımda, geleneksel TSSR test yöntemi (300 °C'ye kadar) yapılmıştır (Şekil 5.10(b)).

Çift tavlama işleminde beş adım kullanılmıştır. İlk üç adım tamamen tek tavlama prosedürüyle aynı şekilde ilerlemiş ve dördüncü adımda ilk iki adım tekrar edilmiştir. Beşinci adımda, geleneksel TSSR test prosedürü ile deney tamamlanmıştır (Şekil 5.10(c)).

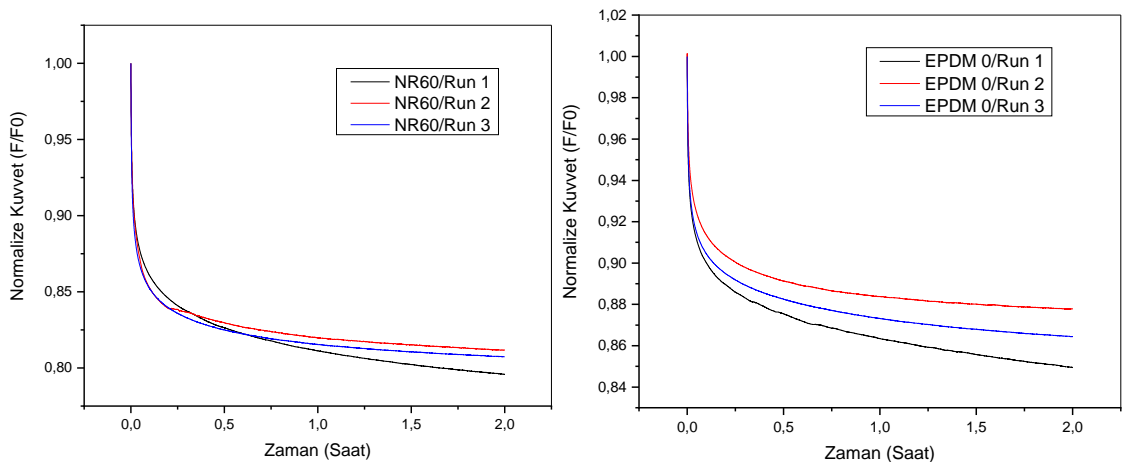


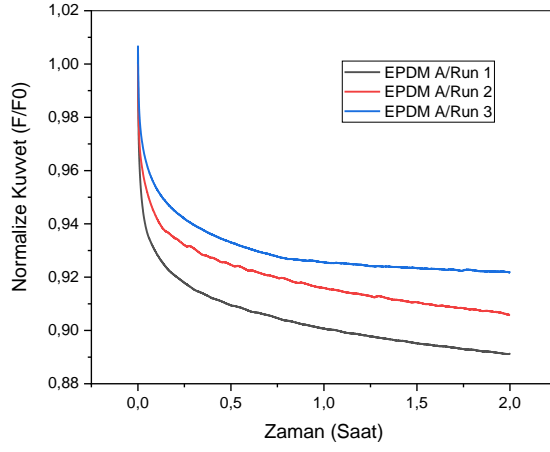
Şekil 5.10. (a) Geleneksel sıcaklık taramalı gerilim gevşemesi yöntemi, (b) tek tavlama ve (c) çift tavlama yöntemi.

TSSR cihazında NR 60, EPDM-0 ve EPDM-A numunesinin tavlınmamış (Run 1), tek tavlama yapılmış (Run 2) ve çift tavlama yapılmış (Run-3) örneklerinin normalize edilmemiş, normalize edilmiş izotermal durulma eğrileri ve anizotermal durulma eğrileri Şekil 5.11, Şekil 5.12, Şekil 5.13'de verilmiştir.

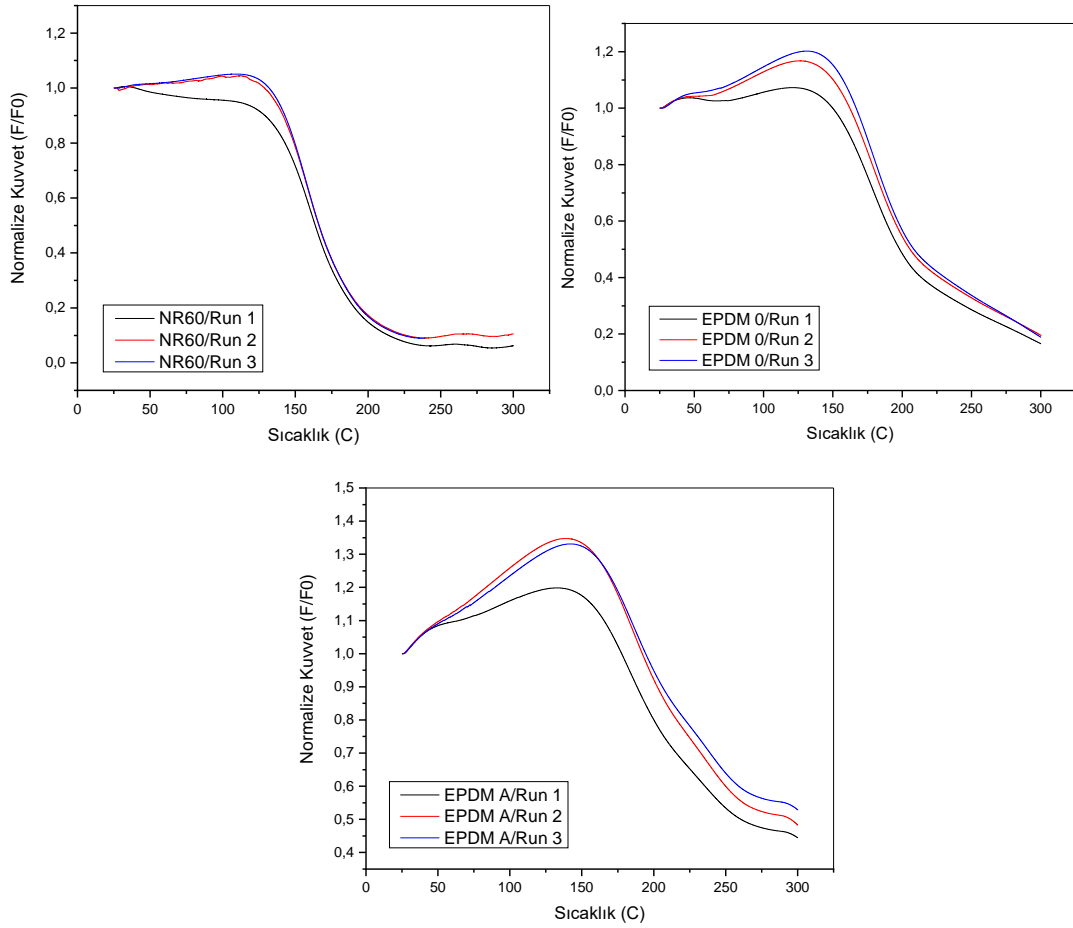


Şekil 5.11. Tavlanmış geleneksel/yeni nesil EPDM'lerin ve NR60'ın anizotermal durulma eğrileri.





Şekil 5.12. Tavllanmış geleneksel/yeni nesil EPDM'lerin ve NR60'ın normalize edilmiş anizotermal durulma eğrileri.

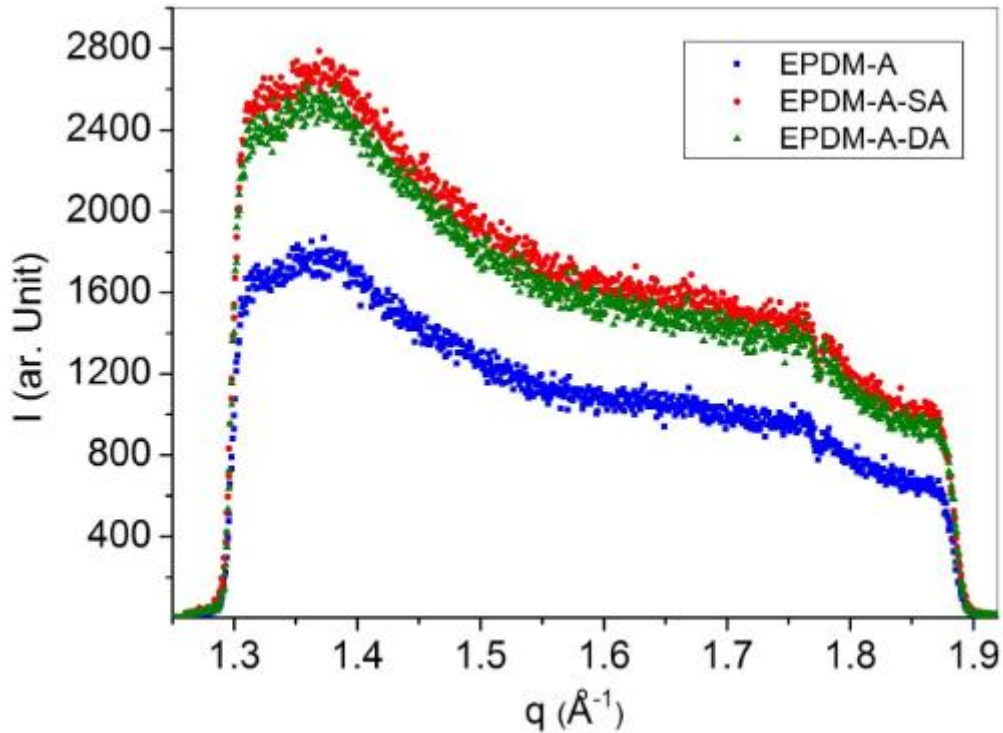


Şekil 5.13. Tavllanmış geleneksel/yeni nesil EPDM'lerin normalize edilmiş anizotermal durulma eğrileri.

Durulma eğrileri incelendiğinde tavlama sayısı arttıkça ikinci tepenin alanı artmıştır. Kuvvet değerindeki düşme tavlama sayısının artmasıyla daha yüksek sıcaklıklara kaymıştır. Bir başka deyişle, örneğe tavlama yapıldığında servis sıcaklığını arttırdığı gözlemlenmiştir. Tavlama sonucunda çapraz bağ yoğunluğu değişmemiştir. Buda durağan bir entropik enerji varlığını göstermiş, hesaplanan pik alanı polimerin kristallenmesi ile doğrudan ilişkilendirilmiştir. Kristallenmenin tavlama süresi ile arttırdığı görülmüştür. Doğal kauçukta ise tavlama yapılması sonucunda belirgin bir kristallenme olmamıştır.

5.4. EPDM Elastomerlerin Geniş Açılı X-Işını Saçılma Özellikleri

EPDM-A'da tavlamanın etkisinin karşılaştırılabilmesi için, tavlamanmamış (EPDM-A) ve tek tavlamanmış (EPDM-A-SA) ve çift tavlamanmış (EPDM-A-DA) numunelerle WAXS deneyleri yapılmıştır. WAXS ölçümleri ile kristalleşmeyi gözlemlemek ve zincirlerin zamanla bozulmasını önlemek için tavlama işleminden hemen sonra (5 dakika içinde) ölçümler yapılmıştır. EPDM-A, EPDM-SA ve EPDM-DA'nın WAXS profilleri Şekil 5.14'de verilmiştir.



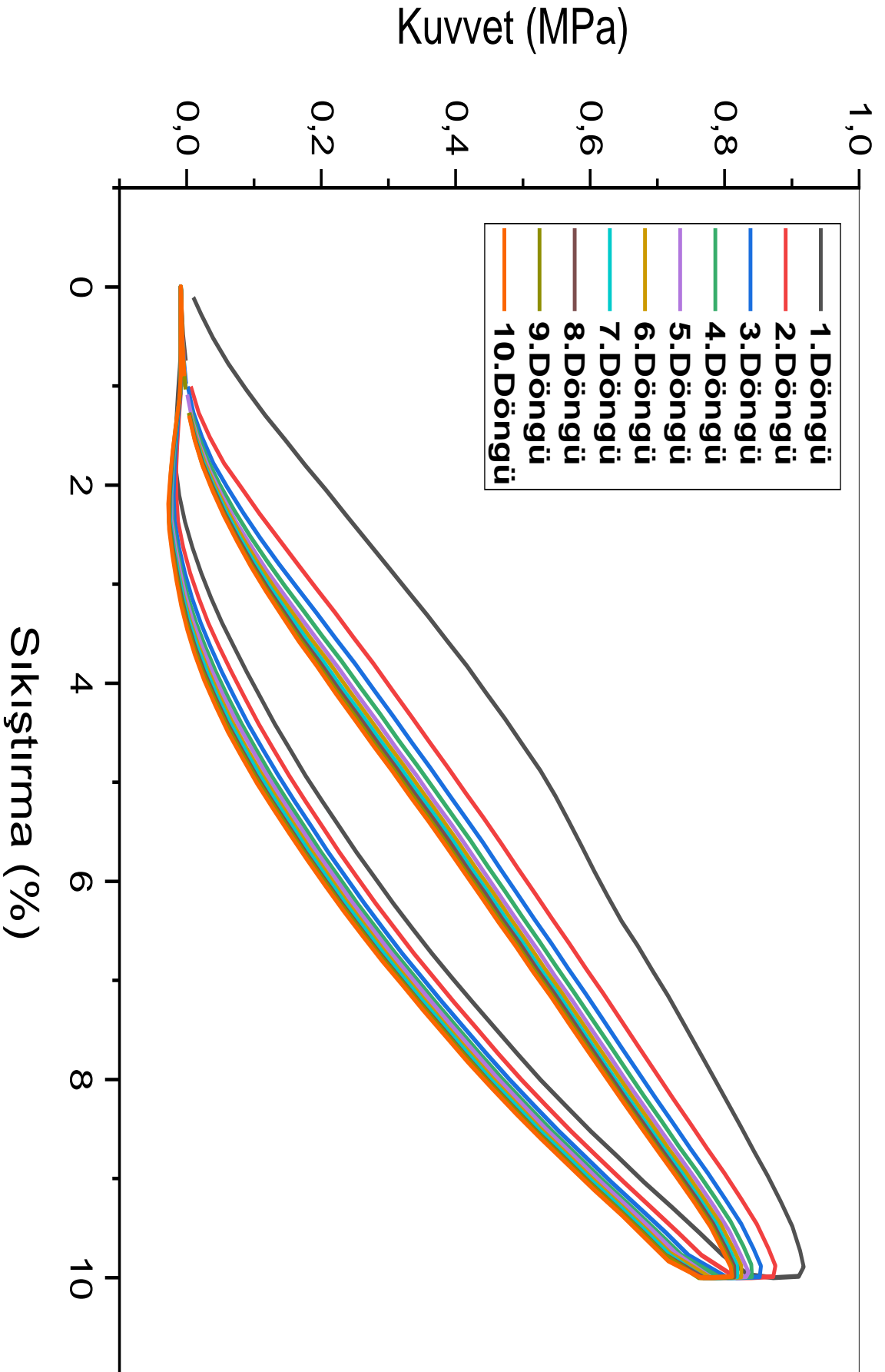
Şekil 5.14. Tavlamanın etilen propilen dien üzerindeki etkisi kauçuk geniş açılı X-ışını saçılma profilleri.

Şekil 5.14 incelendiğinde 1.3-1.8 Å – q aralığında tavlama yapılmamış (EPDM-A), tek tavlama yapılmış, (EPDM-A-SA) ve iki kez tavlama yapılmış (EPDM-A-DA) örneklerde iki tepe noktası gözlemlenmiştir. WAXS profilleri karşılaştırıldığında, tavllanmış EPDM-A örneklerinin pik yoğunluklarının tavlamanın EPDM-A'nın kristallinitesini veya zincir oryantasyonunu arttırdığını kanıtlamıştır. WAXS deneyleri, tavlama işleminin, yüksek etilen içeriği, dar moleküler ağırlık dağılımına sahip yeni nesil EPDM'lerin zincir yapısını etkilediğini göstermiştir [23].

5.5. EPDM Elastomerlerin Sıkışma Testleri ve Sönümlenme Özellikleri

EPDM elastomerlerin sönümlenme özelliklerinin incelenmesi amacıyla Zwick Z10 marka evrensel test cihazı kullanılarak ASTM 412 standardına göre [31] analiz edilmiştir. 1 cm x 1cm ölçülerinde 6 mm kalınlığında kare şeklinde test numuneleri hazırlanmıştır.

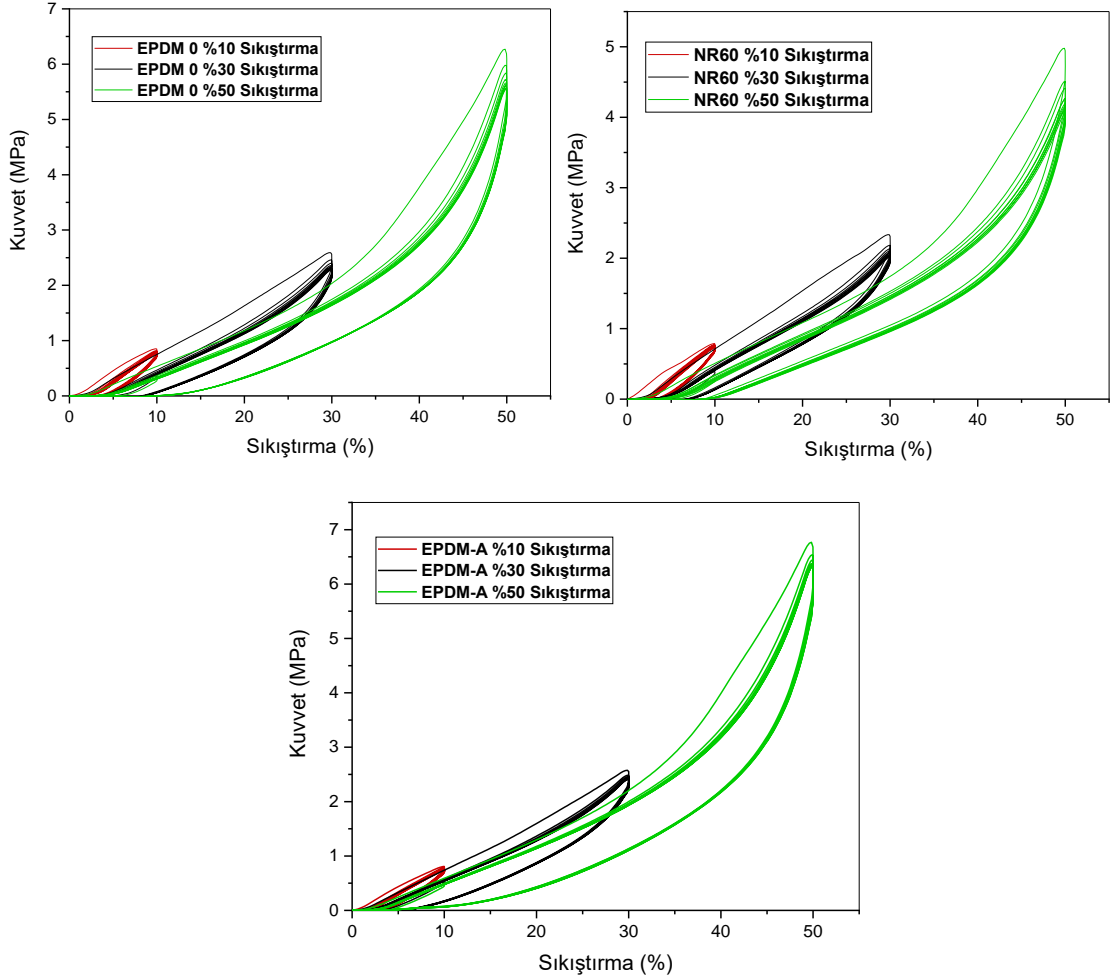
Kare şeklinde hazırlanan EPDM elastomerler %10, %30 ve %50 oranında her oranda 10 kez döngüsel sıkıştırılmıştır. Şekil 5.14'de EPDM-A elastomerinin %10 oranında sıkıştırma ve geri bırakma sırasında kuvvet değerinin sıkışma oranı ile nasıl değiştiği verilmiştir. Şekil 4.15'de görüleceği gibi 1'den 10'a kadar döngüler çizilmiş, ilk döngüde aynı sıkıştırma oranına oluşmak için gereken kuvvet en yüksek değerdedir. Sıkıştırma sayısının artmasıyla kuvvet değeri azalmakta ve eğriler sağa kaymaktadır. eğri altında kalan alanda giderek azalmaktadır. Sistemleri birbirleriyle karşılaştırmak için hazırlanan tüm elastomerlerin sönümlenme (damping) özellikleri aşağıdaki üç başlık altında değerlendirilmiştir.



Şekil 5.15. EPDM-A elastomerinin %10 sıkıştırma-kuvvet grafiği üzerindeki döngülerin görüntüsü.

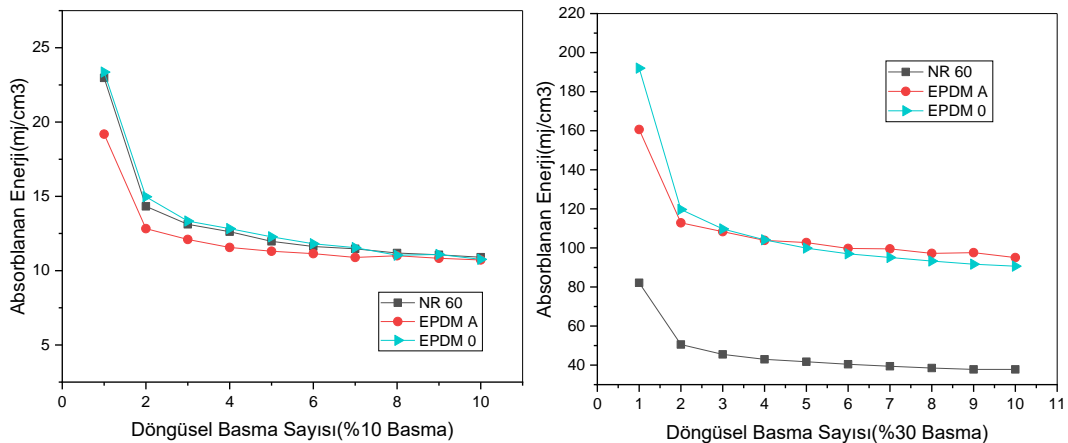
5.5.1. Geleneksel EPDM ve Yeni Nesil EPDM'lerin Sönümlenme Özelliklerine Etkisi

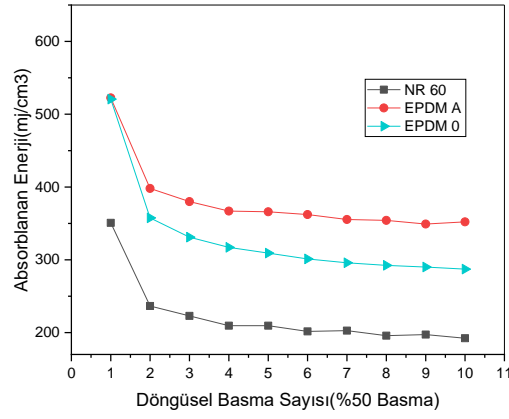
Doğal kauçuk (NR60), geleneksel EPDM (EPDM-0) ve yeni nesil EPDM (EPDM-A)'lerin sönümlenme özelliklerinin belirlenmesi amacıyla evrensel test cihazı kullanılarak döngüsel sıkıştırma çalışmaları yapılmıştır. Şekil 4.16'da sırasıyla EPDM-0, NR60, EPDM-A elastomerlerinin %10-%30-%50 sıkıştırmadaki kuvvet değerleri verilmiştir. Şekil 4.16 değerlendirildiğinde EPDM-0 elastomerinde 10.döngü %10 sıkıştırmadaki maksimum kuvvet değeri 0,85 MPa %50 sıkıştırmada 6,25 MPa dır. EPDM-A elastomeri için bu değerler sırasıyla 0,80 MPa ve 6,75 MPa dır. Doğal kauçukta ise 1. Döngüde %10 sıkıştırmadaki maksimum kuvvet değeri 0,78 MPa %50 sıkıştırmada 4,97 MPa değerinde kalmıştır. EPDM elastomerleri ile doğal kauçuk karşılaştırıldığında %10 sıkıştırmadaki kuvvet değerleri birbirine yakın kalırken doğal kauçuğun %30 ve %50 sıkıştırmadaki kuvvet değerleri arasındaki fark EPDM elastomerlerine göre düşük kalmıştır.



Şekil 5.16. Sırasıyla EPDM-0, NR60, EPDM-A elastomerlerinin %10-%30-%50 sıkıştırmadaki kuvvet değerleri.

Absorblanan enerji değeri sıkıştırma (%)-kuvvet (MPa) grafiğinin altında kalan alanının malzeme hacmine oransal olarak bölünmesi ile bulunmuştur. Şekil 5.17’de NR60, EPDM-A, EPDM-0 elastomerlerinin sırasıyla %10-%30-%50 sıkıştırmadaki absorblanan enerji değerlerinin karşılaştırması verilmiştir. Şekil 5.17 incelendiğinde EPDM-0 ve NR60 örneklerindeki 1. Döngüdeki %10 oranında sıkıştırılması durumunda absorblanan enerji değeri 23 mJ/cm³ değeriyle birbirine çok yakın kalırken EPDM-A’nın %10 basmadaki absorblanan enerji değeri 19 mJ/cm³ olarak EPDM-0 ve NR60’ın absorblanan enerji değerinin altında kalmıştır. %30 basmadaki absorblanan enerji değeri EPDM-0 ve EPDM-A’da yaklaşık olarak %100 artarken NR60’da %10 bir artış görülmüştür. %50 basma değerleri karşılaştırıldığında EPDM-A ve EPDM-0’ın birinci döngüdeki absorblanan enerji değerleri birbirine çok yakın kalırken döngü sayısı arttıkça EPDM-A’nın absorbladığı enerji değerindeki düşüş EPDM-0’ın absorbladığı enerji değerindeki düşüşten daha az kalmıştır. İki EPDM tipi (EPDM-0 ve EPDM-A) karşılaştırılırsa sönümlenme oranının polimerik matrisin moleküler ağırlık dağılımı ile ilgili olduğu görülmüştür. Dar moleküler ağırlık dağılımına ve yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip olan EPDM-A’da EPDM-0 göre döngü sayısı arttıkça absorblanan enerji değeri daha düşük kalmıştır.

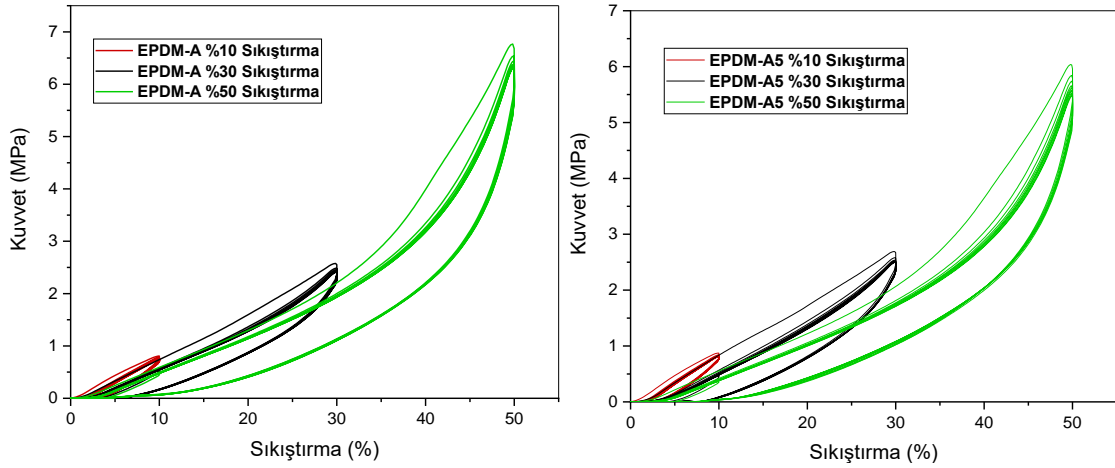


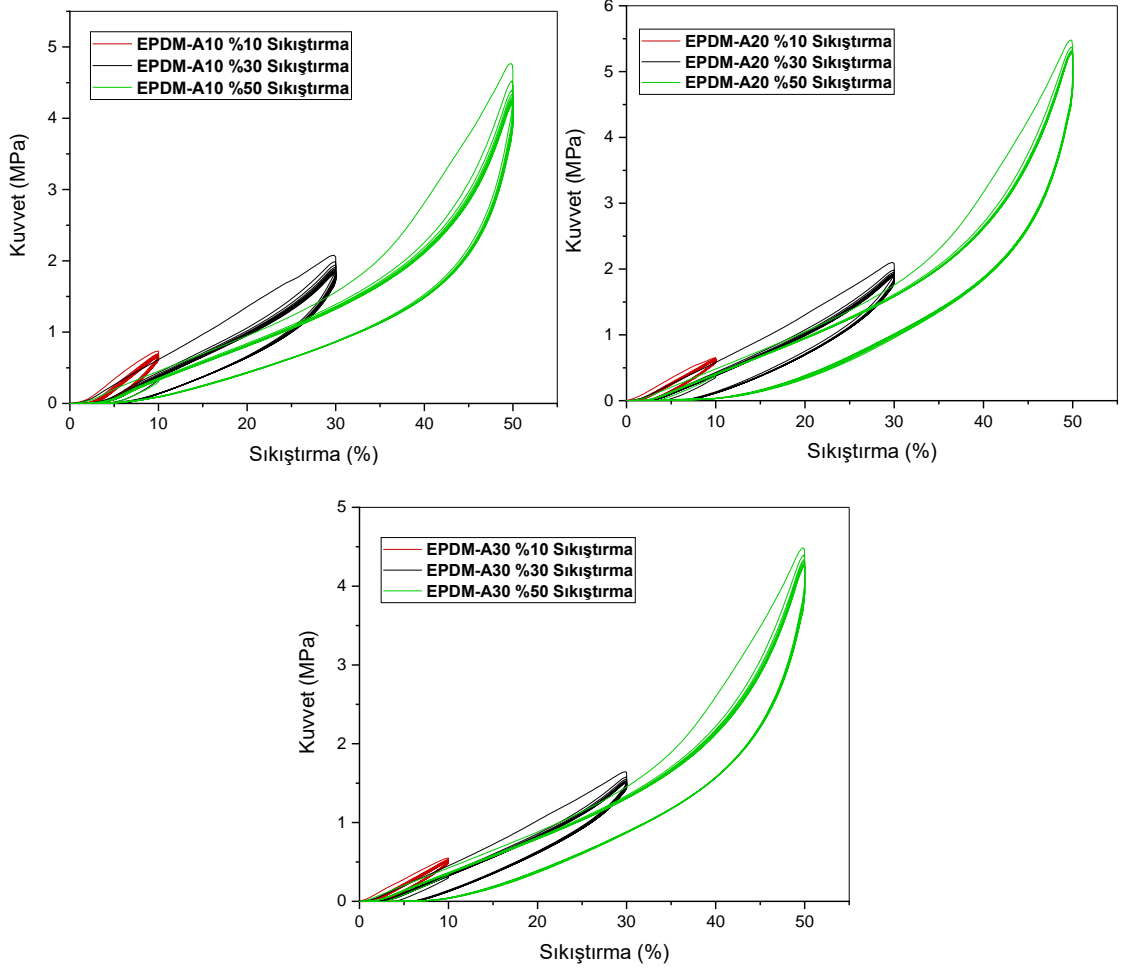


Şekil 5.17. NR60, EPDM-A, EPDM-0 elastomerlerinin sırasıyla %10-%30-%50 sıkıştırmadaki absorblanan enerji değerlerinin karşılaştırması.

5.5.2. Yağ Oranının Yeni Nesil EPDM'lerin Sönümlenme Özelliklerine Etkisi

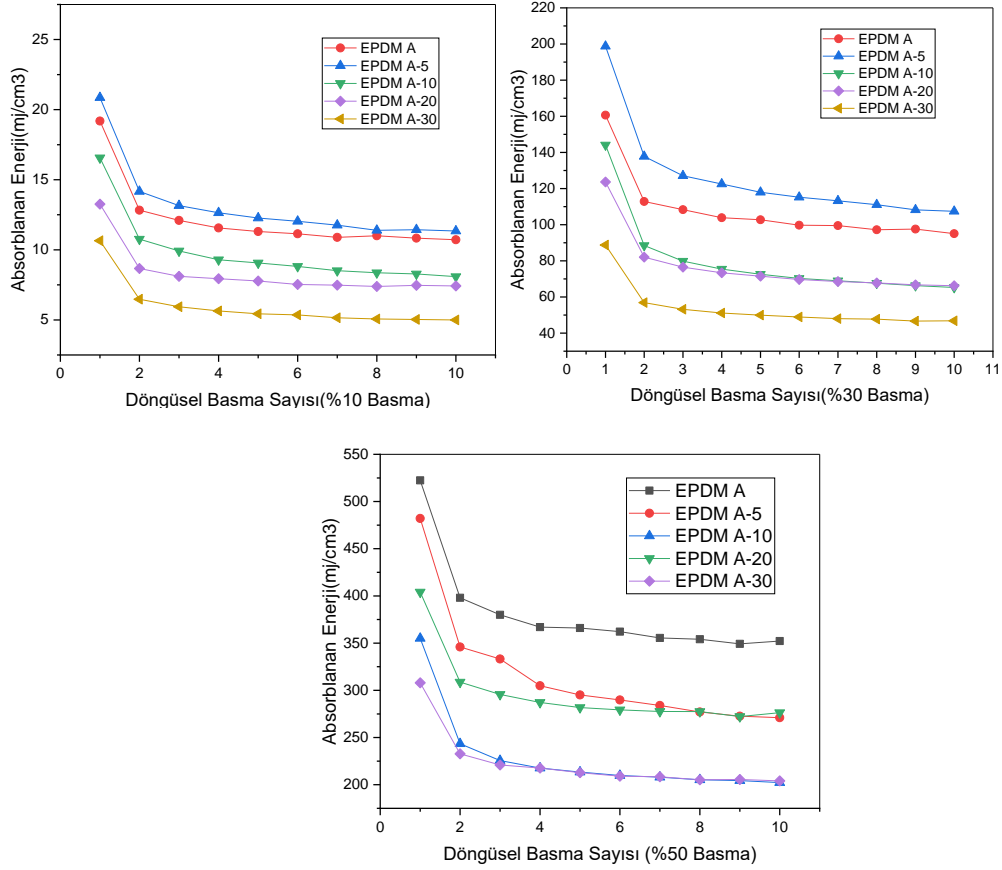
Yağ oranının değişmesinin EPDM-A, EPDM-A5, EPDM-A10, EPDM-A20 ve EPDM-A30 elastomerlerinin sönümlenme davranışları üzerindeki değişimi incelemek amacıyla %10, %30, ve %50 sıkıştırmadaki kuvvet değerleri Şekil 1.1'de ve %10, %30 ve %50 sıkıştırmadaki döngü sayısının absorblanan enerji değerindeki değişimleri ise Şekil 5.18'de verilmiştir.





Şekil 5.18. Sırasıyla EPDM-A, EPDM-A5, EPDM-A10, EPDM-A20, EPDM-A30 elastomerlerinin %10-%30-%50 sıkıştırmadaki kuvvet değerleri.

Şekil 5.18 değerlendirildiğinde %10 sıkıştırmadaki maksimum kuvvet EPDM-A'da 0,80 MPa, EPDM-A5'de 0,87 MPa, EPDM-A10'da 0,73 MPa, EPDM-A20'de 0,65 MPa, EPDM-A30'da 0,55 MPa görülmüştür. EPDM-A30'da %10 sıkıştırmadaki maksimum kuvvet değeri 0,55 MPa %50 sıkıştırmada 4,46 MPa çıkarak kuvvet değeri artmıştır. EPDM-A20'de %10 sıkıştırmadaki maksimum kuvvet değeri 0,65 MPa %50 sıkıştırmada 5,47 MPa ,EPDM-A10'da %10 sıkıştırmadaki kuvvet 0,73 MPa, %50 sıkıştırmada 4,74 MPa ,EPDM-A5'de %10 sıkıştırmadaki kuvvet 0,87 MPa, %50 sıkıştırmada 6,03 MPa ulaşmıştır. Sıkışma oranı arttıkça tüm elastomerlerde kuvvet değeri artmakla beraber en büyük fark EPDM-A'da gerçekleşmiştir.



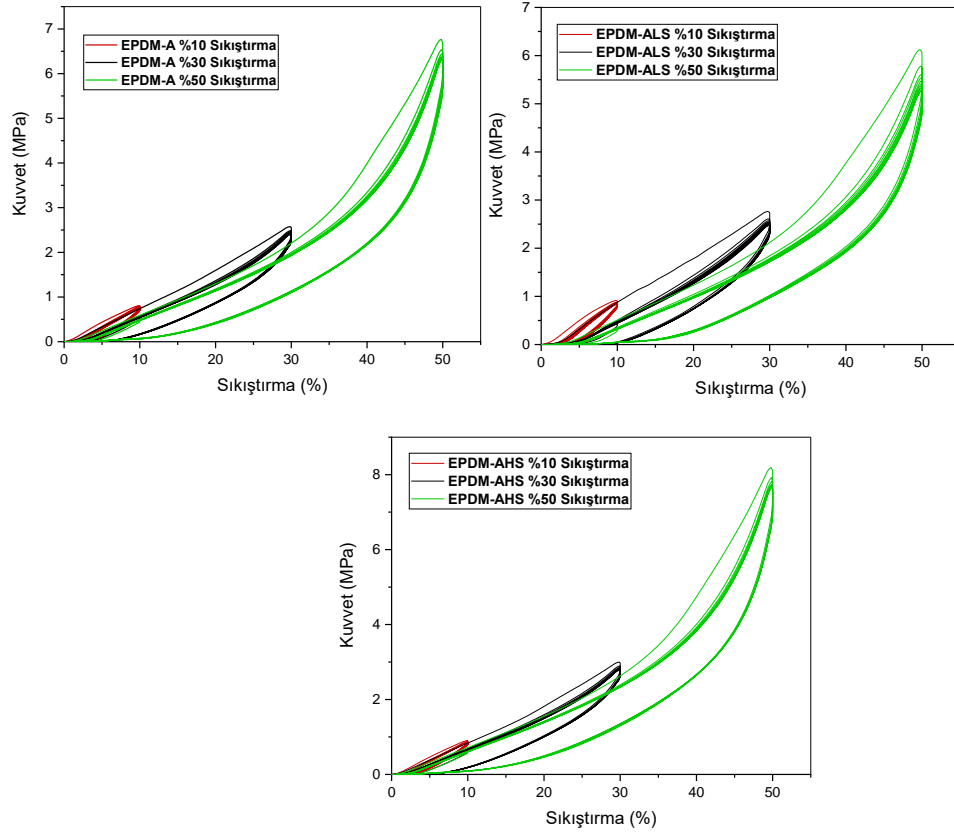
Şekil 5.19. EPDM-A, EPDM-A5, EPDM-A10, EPDM-A20, EPDM-A30 elastomerlerinin sırasıyla %10-%30-%50 sıkıştırmadaki absorblanan enerji değerlerinin karşılaştırması.

Şekil 5.19 incelendiğinde %10 basmada 5 phr parafinik yağ içeren EPDM-A5'in absorblanan enerji değeri 21 mJ/cm^3 'le EPDM-A, EPDM-A10, EPDM-A20 ve EPDM-A30'dan yüksek çıkmıştır. Döngü sayısı arttıkça absorblanan enerji değerinde düşüş görülmüştür. %10 basma grafiği incelendiğinde absorblanan enerji miktarı EPDM-A'da 19 mJ/cm^3 'ten 160 mJ/cm^3 'e, EPDM-A5'te 21 mJ/cm^3 'ten $198,781 \text{ mJ/cm}^3$ 'e, EPDM-A10'da 16 mJ/cm^3 'ten 144 mJ/cm^3 'e, EPDM-A20'de 13 mJ/cm^3 'ten 123 mJ/cm^3 'e, EPDM-A30'da 10 mJ/cm^3 'ten 88 mJ/cm^3 değerine ulaşmıştır. %30 basmada birinci ve ikinci döngü arasındaki absorblanan enerji değeri EPDM-A'da %116, EPDM-A5'te %152, EPDM-A10'da %88, EPDM-A20'de %76, EPDM-A30'da %38 oranında artmıştır. %30 basmanın birinci döngüsünde EPDM-A ve EPDM-A5 elastomerleri birbirine çok yakın çıkarırken %50 basmada EPDM-A'nın absorblanan enerji değeri 522 mJ/cm^3 , EPDM-A5'in absorblanan enerji değeri 482 mJ/cm^3 çıkararak EPDM-A5'in absorbladığı enerji değerini geçmiştir.

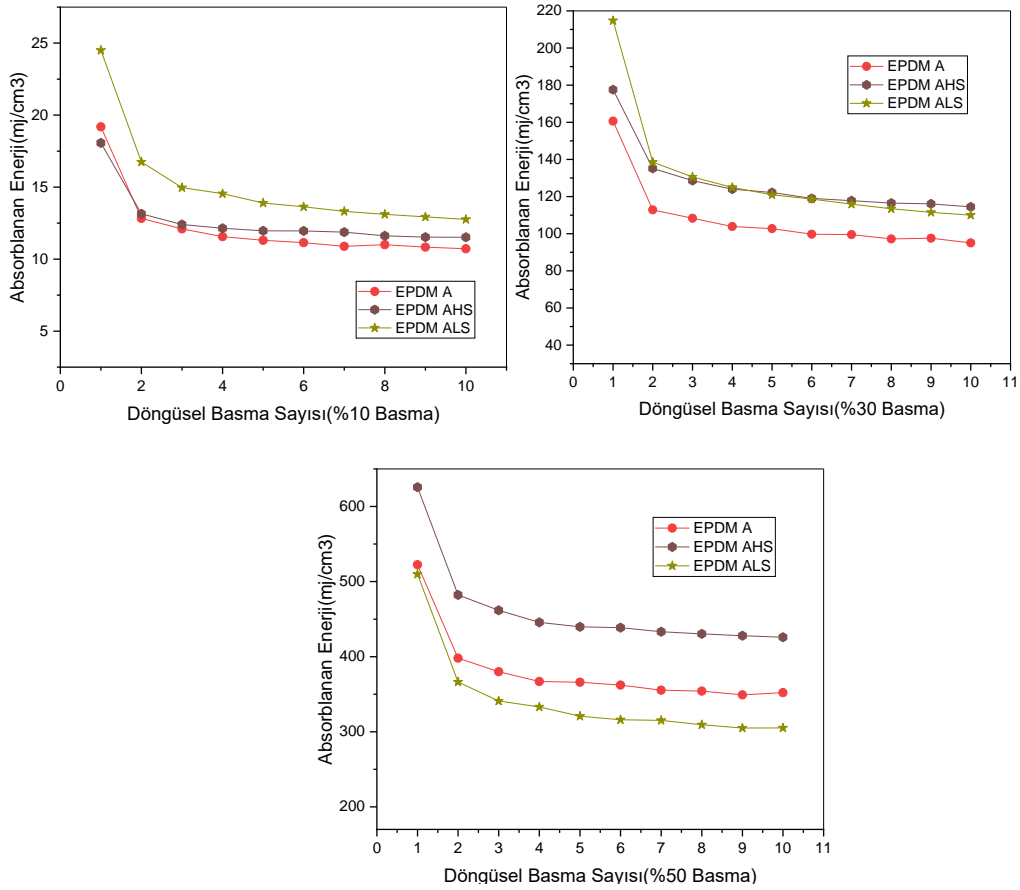
5.5.3. Kükürt Oranının Yeni Nesil EPDM'lerin Sönümlenme Özelliklerine Etkisi

Kükürt oranının sönümlenme üzerindeki etkisini gözlemlemek amacıyla EPDM-AHS (yüksek oranda kükürt içeren) ve EPDM-ALS (düşük oranda kükürt içeren) karışımları karşılaştırılmıştır.

Şekil 4.20 incelendiğinde EPDM-AHS elastomerinde birinci döngüdeki %10 sıkıştırma maksimum kuvvet değeri 0,90 MPa %50 sıkıştırma 8,16 MPa değerine çıkarken EPDM-A elastomeri %10 sıkıştırma 0,80 MPa %50 sıkıştırma 6,75 MPa değerine ulaşmıştır. EPDM-ALS'de ise %10 sıkıştırma maksimum kuvvet 0,91 MPa %50 sıkıştırma 6,12 MPa değerine ulaşabilmiştir. EPDM-AHS ,EPDM-A, APDM-ALS karşılaştırıldığında %10 sıkıştırma maksimum kuvvet değerleri birbirine yakın kalırken EPDM-AHS'de %30 ve %50 sıkıştırma maksimum kuvvet değerinde EPDM-A ve EPDM-ALS'ye göre belirgin bir artış görülmüştür.



Şekil 5.20. Sırasıyla EPDM-A, EPDM-ALS, EPDM-AHS elastomerlerinin %10-%30-%50 sıkıştırma maksimum kuvvet değerleri.



Şekil 5.21. EPDM-A, EPDM-ALS, EPDM-AHS elastomerlerinin sırasıyla %10-%30-%50 sıkıştırmadaki absorblanan enerji değerlerinin karşılaştırması.

Şekil 5.21 değerlendirildiğinde %10 basmada EPDM-A'nın birinci döngüdeki absorblanan enerji değeri 19 mJ/cm^3 ve EPDM-AHS'nin birinci döngüdeki absorblanan enerji değeri 18 mJ/cm^3 değerinde olup birbirlerine çok yakın değerlerde görülürken EPDM-ALS'nin birinci döngüdeki absorblanan enerji değeri EPDM-A ve EPDM-AHS'ye göre daha fazla çıkarak 24 mJ/cm^3 değerine ulaşmıştır. Döngü sayısı arttıkça EPDM-AHS, EPDM-A ve EPDM-ALS'nin absorbladığı enerji değerleri düşerek birbirlerine yaklaşmışlardır. %30 basmada ise EPDM-ALS'nin artışı azalarak 110 mJ/cm^3 'e düşerken EPDM-AHS'deki absorblanan enerjideki artış artarak 114 mJ/cm^3 değerine ulaşmış olmakla beraber ikinci döngüden onuncu döngüye kadar EPDM-ALS ve EPDM-AHS birbirlerine çok yakın değerlerde görülmüştür. Döngü sayısı arttıkça EPDM-ALS ,EPDM-A nın absorbladığı enerji değerlerine çok yakın çıkmıştır. %50 basmada birinci döngüdeki absorbladığı enerji değerleri EPDM-ALS'de 510 mJ/cm^3 , EPDM-A'da 522 mJ/cm^3 ve EPDM-AHS'de 626 mJ/cm^3 değerine yükselmiştir.

Şekil 5.19 ve Şekil 5.20 göz önüne alındığında kükürt eklenmesinin EPDM elastomerlerinin çapraz bağlanma özelliğini arttırdığı ve bu artışla absorbladığı enerji değerinde belirgin bir artış olduğu görülmüştür [32]. İkinci döngüden sonra hazırlanan tüm elastomer karışımlarında enerji değeri azalarak stabiliteye ulaşır.Yine döngü sayısı arttıkça absorblanan enerji değerinde geri dönüşü olmayan bir azalma görülmüştür bunun sebebi de literatürde Mullins Etkisi olarak geçmektedir. Kauçuk benzeri malzemeler, birinci gerdirmeden sonra mekanik özelliklerinde kayda değer bir değişiklik gösterir. Öncelikle Bouasse ve Carrière [33] tarafından gözlemlenen dolgulu ve dolgulu olmayan kauçuk benzeri malzemelerde bulunan bu özellik Mullins ve arkadaşları tarafından yoğun bir şekilde araştırılmış ve sonuç olarak " Mullins etkisi "olarak adlandırılmıştır. Mullins etkisi sürekli olarak aynı şekilde yükleme yapılan malzemelerin ilk yüklemesinde ortaya çıkmaktadır.Aynı uygulamalı gerilim için daha düşük bir sonuç stresi ile karakterize edilen yumuşatmanın çoğu, ilk yükten sonra ortaya çıkar. Birkaç döngüden sonra (materyal niteliğine bağlı olarak literatürde 10'a kadar değerler rapor edilmiştir), malzemede bir yorgunluk etkisi görülür. Uzama daha önce uygulanan maksimum gerdirmeyi aştığında, malzeme gerilme tepkisi ile aynı yola geri döner, gerilme miktarı ile artar [34,35].

6. TOPLU SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında dinamik uygulamalarda kullanılacak elastomerlerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç için hazırlanan doğal kauçuk, geleneksel EPDM (EPDM-0) ve yeni nesil EPDM (EPDM-A)'nin mekanik özellikleri, gerilme durulma davranışı, TSSR yöntemiyle karakteristik sıcaklıkları, çapraz bağ yoğunluğu, izotermal ve anizotermal gevşeme davranışları, sıkıştırma sonucu absorbladığı enerji değerleri değerlendirilmiştir. Ayrıca yeni nesil EPDM 'lerin içeriğine 5,10,20,30 phr parafinik yağ, 1,75 ve 2,5 phr kükürt eklenerek katkı maddelerinin dinamik özelliklerdeki etkisi incelenmiştir.

Elde edilen deneysel verilerin evrensel test cihazı ile yapılan deneylerin sonucunda EPDM-A'nın kopmadaki dayanımı 16 MPa, EPDM-0'ın kopmadaki dayanımı 14 MPa olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar yeni nesil EPDM (EPDM-A)'nin doğrusal zincir yapısı sayesinde geleneksel EPDM (EPDM-0)'e göre çekme dayanımı ve kopmadaki dayanımında iyileşmeler olduğunu göstermiştir. Yeni nesil EPDM'lerin yağ etkisini karşılaştırmak amacı ile hazırlanan EPDM-A,EPDM-A5,EPDM-A10,EPDM-A20,EPDM-A30 örneklerinde EPDM-A örneğinin kopma dayanımı 17,90 MPa, EPDM-A5 örneğinin 17,33 MPa, EPDM-A10 örneğinin 16,78 MPa, EPDM-A20 örneğinin 16,26 MPa, APDM-A30 örneğinin kopma dayanımı 15,71 MPa bulunmuştur. Yani yağ miktarının artmasıyla kopmadaki kuvvet değeri azalmıştır. Kopmadaki uzama değerinin ise yağ miktarının artmasıyla arttığı malzemeyi sünekleştirdiği görülmüştür. Kükürt oranı karşılaştırıldığında yüksek oranda kükürt içeren EPDM-AHS karışımının kopma dayanımının 18,21 MPa, düşük miktarda kükürt içeren EPDM-ALS karışımının kopma dayanımı 16,31 MPa bulunmuştur. Bu sonuçlarda kükürt miktarının artışının mekanik test değerlerinde olumlu yönde etkisi olduğunu göstermiştir.

TSSR sonuçları değerlendirildiğinde moleküler ağırlık dağılımına bağlı olarak izotermal gevşeme özelliklerinde değişiklikler meydana gelmiştir. İzotermal durulma basamağı sonucu elde edilen eğrileri incelendiğinde (Şekil 4.29) durulma oranı yani gerilmedeki azalma 2 saatin sonunda doğal kauçukta %21 oranında azalırken bu oran geleneksel EPDM'de %14'e yeni nesil EPDM'de ise %10'a oranında azalmıştır. Yeni nesil EPDM'lerde geleneksel EPDM'lere göre

kuvvet değerinde daha az dūşūş olmuştur buda yeni nesil EPDM'lerin mekanik özelliklerinin sıcaklıktan daha az etkileneceğini göstermiştir. EPDM-A30 karışımındaki durulma dūşūşü karşılaştırıldığında EPDM-A5,EPDM-A10,EPDM-A20 karışımlarına göre daha az bir gevşeme dūşūşü olduğu gözlemlenmiştir. Yeni nesil EPDM elastomerlere kükürt katkısının etkisi değerlendirildiğinde yüksek miktarda kükürt içeren EPDM-AHS'nin başlangıçtaki kuvvetin %10 oranında azaldığı sıcaklık değeri 185,7 °C ve EPDM-ALS'nin başlangıçtaki kuvvetin %10 oranında azaldığı sıcaklık değeri 191,4 °C olarak bulunmuş, kükürt miktarının artması başlangıçtaki kuvvetin %10 oranında azaldığı sıcaklık değerini dūşürdüğü görülmüştür. EPDM elastomerlerin ve doğal kauçuğun yeni bir yöntem olan TSSR cihazıyla hızlı bir şekilde çapraz baę yoğunluğu hesaplanmıştır. Çapraz baę yoğunlukları karşılaştırıldığında en yüksek çapraz baę yoğunluğunun 546,9 mol/m³ değeriyle dar molekül ağırlığı dağılımına sahip olan EPDM-A elastomerinde olduğu görülmüştür. Yaę miktarının artışıyla yapıdaki yumuşama sebebiyle çapraz baę yoğunluğunda azalma görülmüştür. Kükürt oranı karşılaştırıldığında yüksek miktarda kükürt içeren EPDM-AHS karışımının çapraz baę yoğunluğunun düşük miktarda kükürt içeren EPDM-ALS'ye göre yüksek kaldığı hesaplanmıştır. Gerilim-gevşemesi eğrilerinde anizotermal durulma içinde çapraz bağlanmanın durulma davranışı üzerinde önemli bir etkisinin olduğu görülmüştür. Çapraz baę yoğunluğunun artmasıyla durulma sıcaklığı doğru orantılı bir şekilde artmıştır. Anizotermal deney sonucunun bir başka çıktısı ise artan sıcaklığın artmasıyla gerilim bölgesindeki ilk artıştan sonra ikinci bir artış olmasıdır. Bu artış elastomerin kristallenmesiyle ilişkilendirilmiş ve tavlama deneyleri yapılmıştır. Yapılan tavlama sonucunda tavlama sayısı arttıkça servis sıcaklığında artış gözlemlenmiştir. Tavlama sonucunda çapraz baę yoğunluğu değişmemiş, buda durağan bir entropik enerji varlığını göstermiştir. Doğal kauçukta ise tavlama yapılması belirgin bir değişiklik göstermemiştir.

Tez çalışmasının son bölümünde evrensel test cihazı kullanılarak sıkıştırma testleri yapılarak doğal kauçuk ve EPDM elastomerlerin sönümlenme özelliklerine bakılmıştır. EPDM-0 ve NR60 örneklerindeki 1. Döngüdeki %10 oranında sıkıştırılması durumunda absorblanan enerji değeri 23 mJ/cm³ değeriyle birbirine çok yakın kalırken %50 basma değerleri karşılaştırıldığında

10.döngüdeki absorblanan enerji değeri EPDM-A'da 349,207 mJ/cm³ ve EPDM-0'da 290,065 mJ/cm³, NR60'da 197,309 mJ/cm³ olarak hesaplanmıştır. %10 sıkıştırmadaki birinci döngülerdeki absorblanan enerji değerleri birbirine çok yakın kalırken döngü sayısı arttıkça EPDM-A'nın absorbladığı enerji değerindeki düşüş EPDM-0'ın absorbladığı enerji değerindeki düşüşten daha az kalmıştır. Dar moleküler ağırlık dağılımına ve yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip olan EPDM-A'da EPDM-0 göre döngü sayısı arttıkça absorblanan enerji değeri daha düşük kalmıştır. İki EPDM tipi (EPDM-0 ve EPDM-A) karşılaştırılırsa sönümlenme oranının polimerik matrisin moleküler ağırlık dağılımı ile ilgili olduğu görülmüştür. Kükürt miktarının artmasıyla EPDM elastomerlerinin çapraz bağlanma özelliğini artmış ve bu artışla absorbladığı enerji değerinde belirgin bir artış olduğu görülmüştür.

Tüm elde edilen sonuçların ışığında yeni nesil EPDM'lerin (EPDM-A) mekanik özellikleri arttırarak dinamik uygulamalarda etkili olacağı düşünülmektedir.

7. KAYNAKLAR

- [1] A.J. Kovacs, R.A. Stratton, J.D. Ferry, Dynamic mechanical properties of polyvinyl acetate in shear in the glass transition temperature range, J. Phys. Chem. (1963)
- [2] K. Simma, G.L. Rempel, P. Prasassarakich, Improving thermal and ozone stability of skim natural rubber by diimide reduction, Polym. Degrad. Stab. (2009).
- [3] N. Srinivasan, K. Bökamp, N. Vennemann, New test method for the characterisation of filled elastomers, KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe. (2005).
- [4] N. Vennemann, C. Schwarze, C. Kummerlöwe, Determination of Crosslink Density and Network Structure of NR Vulcanizates by Means of TSSR, Adv. Mater. Res. (2013).
- [5] A. Babapour, F.A. Nobari Azar, E. Kaymazlar, M. Şen, Preparation of electroactive elastomers: Stress relaxation and crosslinking aspects, in: Const. Model. Rubber X - Proc. 10th Eur. Conf. Const. Model. Rubber, ECCMR X (2017)
- [6] T. Chatterjee, N. Vennemann, K. Naskar, Temperature scanning stress relaxation measurements: A unique perspective for evaluation of the thermomechanical behavior of shape memory polymer blends, J. Appl. Polym. Sci. (2018).
- [7] A.K. Bhowmick, H.L. Stephens, Handbook of elastomers, 2001.
- [8] C. A Harper, Handbook of Plastics , Elastomers , and Composites, Technology. (2002).
- [9] P.E. Hurley, History of Natural Rubber, J. Macromol. Sci. Part A - Chem. (1981).
- [10] L. Vaysse, F. Bonfils, J. Sainte-Beuve, M. Cartault, Natural Rubber, in: Polym. Sci. A Compr. Ref. 10 Vol. Set, 2012.
- [11] J.E. Mark, B.R. Erman, Science and Technology of Rubber, 2005.
- [12] Anonim, Charles Goodyear, <https://corporate.goodyear.com/en-US/about/history/charles-goodyear-story.html> (Erişim tarihi: 14 Nisan 2019).
- [13] Anonim, Doğal ve Sentetik Kauçuk Arasındaki Farklar ,<http://toplubilgi.com/dogal-sentetik-kaucuk-nedir-aralarindaki-farklar-nelerdir/> (Erişim tarihi: 22 Nisan 2019).
- [14] CHO, D., Polymer Journal, 29(9), 705 (1997)
- [15] Anonim, EPDM-Etilen Propilen Dien Monomer, <https://www.eymenpetrokimya.com.tr/epdm-etilen-propilen-dien-monomer> (Erişim tarihi: 6 Mayıs 2019).

- [16] Sutanto P., "Development of a Continious Process for EPDM Devulcanization in an Extruder", Jakarta, Indonesia, 2008.
- [17] B. KARAAĞAÇ, A.T. BAYRAM, H. KONYALI, EVALUATING ETHYLENE PROPYLENE DIENE RUBBER FOR DYNAMIC APPLICATIONS INSTEAD OF NATURAL, Anadolu Univ. J. Sci. Technol. Appl. Sci. Eng. (2019).
- [18] M. Ginic-Markovic, N.K. Dutta, M. Dimopoulos, N.R. Choudhury, J.G. Matisons, Viscoelastic behaviour of filled, and unfilled, EPDM elastomer, in: Thermochem. Acta, 2000.
- [19] X. Li, S. Tan, G. Liu, M. Hoch, S. Zhao, The effect of paraffinic oil and aromatic oil on the crosslinks and physical properties of Butyl rubber, J. Macromol. Sci. Part B Phys. (2016).
- [20] D. Govedarica, N. Sovtić, O. Bera, P. Kojić, O. Govedarica, M. Jovičić, J. Pavličević, The influence of extender oil properties on rubber performances, Appl. Solid State Chem. (2018).
- [21] X. Mao, S. Xu, C. Wu, Dynamic mechanical properties of EPDM rubber blends, Polym. - Plast. Technol. Eng. (2008).
- [22] A. Das, A. Sallat, F. Böhme, E. Sarlin, J. Vuorinen, N. Vennemann, G. Heinrich, K.W. Stöckelhuber, Temperature scanning stress relaxation of an autonomous self-healing elastomer containing non-covalent reversible network junctions, Polymers (Basel). (2018).
- [23] B. Karaağaç, S.C. Cengiz, T. Bayram, M. Şen, Identification of temperature scanning stress relaxation behaviors of new grade ethylene propylene diene elastomers, Adv. Polym. Technol. (2018).
- [24] "TS ISO 37, Rubber, vulcanized or thermoplastic -Determination of tensile stress-strain Properties."
- [25] V. Norbert, Characterization of Thermoplastic Elastomers by Means of Temperature Scanning Stress Relaxation Measurements, in: Thermoplast. Elastomers, 2012.
- [26] Vennemann, TSSR-Meter, Brabender Messtechnik GmbH & Co. KG, 2012
- [27] I. Orujalipour, K. Polat, Y.C. Huang, S. İde, M. Şen, U.S. Jeng, G.K. Ağçeli, N. Cihangir, Partially sulfonated styrene-(ethylene-butylene)-styrene copolymers: Nanostructures, bio and electro-active properties, Mater. Chem. Phys. (2019).
- [28] M. Öter, B. Karaagac, V. Deniz, Substitution of aromatic processing oils in rubber compounds, KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe. (2011).
- [29] J.E. Mark, Some unusual elastomers and experiments on rubberlike elasticity, Prog. Polym. Sci. (2003).
- [30] C.W. Macosko, D.R. Miller, A New Derivation of Average Molecular Weights of Nonlinear Polymers, Macromolecules. (1976).

- [31] ASTM D412-16, Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers—Tension, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016
- [32] S.K. Tajamul Basha, R. Divya, A.U. Menon, N. Ashok, M. Balachandran, Cure and Degradation Kinetics of Sulfur Cured Nanocomposites of EPDM-NBR Rubber Blends, in: Mater. Today Proc., 2018.
- [33] H. Bouasse, Z. Carrière, Sur les courbes de traction du caoutchouc vulcanisé, Ann. La Fac. Des Sci. Toulouse Mathématiques.
- [34] L. Mullins, N.R. Tobin, Stress softening in rubber vulcanizates. Part I. Use of a strain amplification factor to describe the elastic behavior of filler reinforced vulcanized rubber, J. Appl. Polym. Sci. (1965).
- [35] J. Diani, B. Fayolle, P. Gilormini, Review article A review on the Mullins effect, Eur. Polym. J. (2009).



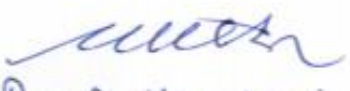
EKLER

EK 1 - Tezden Türetilmiş Yayınlar

[1] Karaağaç, B, Cengiz, SC, Bayram, T, Şen, M. Identification of temperature scanning stress relaxation behaviors of new grade ethylene propylene diene elastomers. Adv Polym Technol. 2018; 37: 3027– 3037.

[2] "Identification temperature scanning stress relaxation (TSSR) behaviors of new grade EPDM elastomers", Murat Şen, Sevriye Canan Cengiz, Tuğba Bayram, Elif Kaymazlar, Veli Deniz, Bağdagül Karaağaç, RubberCon 2017, RubberCon 2017, 23-25 May 2017, Prague, Czech Republic. (2017)

EK 2 - Tez Çalışması Orjinallik Raporu

	HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ YÜKSEK LİSANS/ DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU
HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞINA	
Tarih: 09/09/2019	
Tez Başlığı / Konusu: EPDM ELASTOMERLERİNİN GERİLME DURULMA DAVRANIŞLARINI KONTROL EDEN PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ	
Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 66 sayfalık kısmına ilişkin, 09/09/2019 tarihinde gözetim tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orjinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 8 'dir.	
Uygulanan filtrelemeler:	
1- Kaynakça hariç	
2- Alıntılar hariç /dâhil	
3- 5 kelimeden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç	
Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orjinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.	
Gereğini saygılarımla arz ederim.	
Adı Soyadı: Sevriye Canan CENGİZ	Tarih ve İmza
Öğrenci No: N16122378	09.09.2019
Anabilim Dalı: POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ	
Programı:	
Statüsü: <input checked="" type="checkbox"/> Y.Lisans <input type="checkbox"/> Doktora <input type="checkbox"/> Bütünleşik Dr.	
DANIŞMAN ONAYI	
UYGUNDUR.	
 Prof. Dr. Murat SON (Unvan, Ad Soyad, İmza)	

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Sevriye Canan CENGİZ
Doğum yeri : Ankara
Doğum tarihi : 03.12.1992
Medeni hali : Bekar
Telefon : 05453920305
Elektronik posta adresi : canancengiz.2012@gmail.com
Yabancı dili : İngilizce

EĞİTİM DURUMU

Lisans : Gazi Üniversitesi - Kimya Mühendisliği
Yüksek Lisans :
Doktora :

İş Tecrübesi

2013-2013 : TPAO-Yaz Dönemi Laboratuvar Stajı
2015-2015 : HENKEL-Yaz Dönemi İşletme Stajı
2016-2017 . : HENKEL- Uzun Dönem Lojistik Stajyeri
2017-201... : HENKEL- Likit Üretim Mühendisi

