

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**SIVI KAUÇUKLAR İLE HAZIRLANAN EPDM ESASLI  
MALZEMELERİN ÖZELLİKLERİNİN ÇOK YÖNLÜ  
DEĞERLENDİRİLMESİ**

**BETÜL KOÇYİĞİT**

**KOCAELİ 2019**

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ  
ANABİLİM DALI**

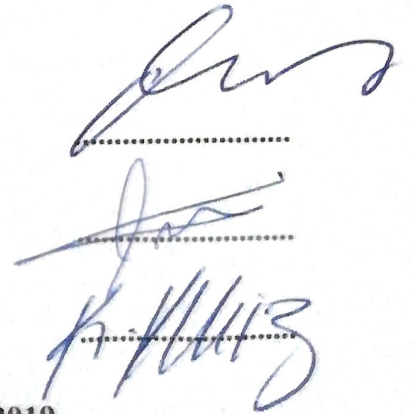
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**SIVI KAUÇUKLAR İLE HAZIRLANAN EPDM ESASLI  
MALZEMELERİN ÖZELLİKLERİNİN ÇOK YÖNLÜ  
DEĞERLENDİRİLMESİ**

**BETÜL KOÇYİĞİT**

**Doç.Dr. Bağdagül KARAAĞAÇ**  
**Danışman, Kocaeli Üniversitesi**  
**Doç.Dr. Ayşe AYTAÇ**  
**Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi**  
**Dr.Öğr.Üyesi Kemal KARADENİZ**  
**Jüri Üyesi, Sakarya Üniversitesi**

**Tezin Savunulduğu Tarih: 18.06.2019**



## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Günümüzde dinamik uygulamalarda Yeni nesil EPDM'ler tercih edilmektedir. Yeni nesil EPDM'lerin dinamik özellikleri doğal kauçuk kadar iyi ve ısıl yaşlanma dayanımının da daha iyi olduğu bilinmektedir. Bu çalışmada Yeni nesil EPDM'lerin işlenebilirlik ve dolgu dağılımı gibi dezavantajlarının giderilmesi amacıyla literatürde olumlu etkileri özetlenen sıvı kauçuklardan faydalanılmıştır.

Yüksek Lisans eğitimimin başlangıcından sonuna kadar her aşamasında değerli katkılarıyla beni yönlendiren, her türlü desteği sağlayan, yardımlarını esirgemeyen, öğrencisi olmaktan gurur duyduğum sayın Danışmanım Doç. Dr. Bağdagül KARAAĞAÇ'a sonsuz teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.

Lisansüstü eğitimim boyunca bilgi birikimleriyle bana katkı sağlayan Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı ile Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı hocalarıma teşekkürlerimi sunarım. Laboratuvar altyapılarını açarak dinamik ölçümlerimin gerçekleştirilmesine olanak tanıyan DRC Kauçuk San. ve Tic. A.Ş.'ye teşekkürü bir borç bilirim.

Hayatımın her evresinde tüm zorlukları benimle göğüsleyen, benim için maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, babam Osman KOÇYİĞİT, annem Selvet KOÇYİĞİT, ailemizin değerli büyüğü babaannem Emine KOÇYİĞİT'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İnançlarını, sevgilerini ve desteklerini çalışmam ve ömrüm boyunca her an üzerimde hissettiğim değerli kardeşlerim Beyza KOÇYİĞİT, Begüm BEYKOZ ve çok değerli dostum Merve CİRİT'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran-2019

Betül KOÇYİĞİT

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR .....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	iiiv
TABLolar DİZİNİ .....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	vii
ÖZET .....	ix
ABSTRACT .....	x
GİRİŞ .....	1
1. TEORİK KISIM .....	3
1.1. Kauçuklar .....	3
1.1.1. Doğal kauçuk .....	4
1.1.2. Sentetik kauçuklar .....	5
1.1.2.1. Stiren bütadien kauçuk (SBR) .....	5
1.1.2.2. Bütadien kauçuk (BR) .....	6
1.1.2.3. Etilen propilen kauçuğu (EPM) ve Etilen propilen dien kauçuk (EPDM) .....	7
1.1.2.4. Nitril kauçuk (NBR) .....	8
1.2. Kauçuk Hamuru Bileşenleri .....	9
1.2.1. Dolgular .....	9
1.2.1.1. Karbon siyahı .....	10
1.2.2. Proses yağları .....	11
1.2.3. Aktivatörler .....	12
1.2.4. Hızlandırıcılar .....	12
1.2.5. Pişiriciler .....	13
1.2.6. Sıvı kauçuklar .....	14
1.3. Kauçuk Hamuru Hazırlamada Kullanılan Ekipmanlar .....	15
1.3.1. Kapalı karıştırıcı (Banbury mixer) .....	15
1.3.2. Açık mil .....	16
1.4. Kauçuk Esaslı Malzemelerin Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler ...	17
1.4.1. Hamur karakterizasyon yöntemleri .....	17
1.4.1.1. Reometre testi .....	17
1.4.1.2. Kauçuk proses analizörü (RPA) .....	18
1.4.2. Vulkanizasyon sonrası karakterizasyon yöntemleri .....	21
1.4.2.1. Çekme testi .....	21
1.4.2.2. Sertlik testi .....	22
1.4.2.3. Kalıcı deformasyon testi .....	22
1.4.2.4. Aşınma testi .....	23
1.4.2.5. Yaşlandırma testi .....	24
2. LİTERATÜR TARAMASI .....	25
3. MALZEME VE YÖNTEM .....	32
3.1. Kullanılan Malzemeler .....	32
3.2. Deneysel Yöntem .....	33

3.2.1. Hamur hazırlama .....	33
3.2.2. Hamur karakterizasyonu .....	36
3.2.2.1. Reometre testi .....	36
3.2.2.2. RPA ile dinamik karakterizasyon .....	36
3.2.3. Vulkanizasyon.....	37
3.2.4. Vulkanizasyon sonrası testler .....	37
3.2.4.1. Çekme testi .....	37
3.2.4.2. Sertlik testi .....	38
3.2.4.3. Kalıcı deformasyon .....	38
3.2.4.4. Aşınma testi .....	38
3.2.4.5. Isıl yaşlandırma testi.....	39
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	40
4.1. LBR 305 ile Hazırlanan Hamurlar .....	40
4.1.1. LBR 305 hamurlarının reolojik özellikleri .....	40
4.1.2. LBR 305 hamurlarının çapraz bağ yoğunluğu.....	42
4.1.3. LBR 305 hamurlarının fiziksel ve mekanik özellikleri .....	44
4.1.4. LBR 305 hamurlarının dinamik özellikleri.....	48
4.2. LIR 290 ile Hazırlanan Hamurlar .....	53
4.2.1. LIR 290 hamurlarının reolojik özellikleri.....	53
4.2.2. LIR 290 hamurlarının çapraz bağ yoğunluğu .....	55
4.2.3. LIR 290 hamurlarının fiziksel ve mekanik özellikleri .....	57
4.2.4. LIR 290 hamurlarının dinamik özellikleri .....	58
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	63
KAYNAKLAR.....	65
KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER .....	70
ÖZGEÇMİŞ.....	71

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Doğal kauçuğun kimyasal yapısı .....	4
Şekil 1.2.	Stiren ve bütadienin kopolimerizasyon reaksiyonu .....	5
Şekil 1.3.	Bütadienin polimerizasyon reaksiyonu .....	7
Şekil 1.4.	Polibütadienin cis ve trans yapıları .....	7
Şekil 1.5.	EPM kauçuğun kimyasal yapısı .....	7
Şekil 1.6.	EPDM kauçuğun kimyasal yapısı .....	8
Şekil 1.7.	Akrilonitril bütadien kauçuk (NBR).....	9
Şekil 1.8.	Karbon siyahının kimyasal yapısı .....	10
Şekil 1.9.	Vulkanizasyon reaksiyonunda çinko oksitin görevi.....	12
Şekil 1.10.	CBS kimyasal yapısı .....	13
Şekil 1.11.	MBT kimyasal yapısı .....	13
Şekil 1.12.	Banbury tip karıştırıcı şematik gösterimi .....	16
Şekil 1.13.	Açık mil .....	16
Şekil 1.14.	Deneysel çalışmada kullanılan MDR cihazı .....	17
Şekil 1.15.	Örnek bir reometre eğrisi.....	18
Şekil 1.16.	Universal test cihazı .....	21
Şekil 1.17.	Sertlik ölçer .....	22
Şekil 1.18.	Kalıcı deformasyon test seti.....	23
Şekil 1.19.	Aşınma test cihazı .....	23
Şekil 3.1.	LBR 305'in kimyasal yapısı .....	33
Şekil 3.2.	LIR 290'ın kimyasal yapısı.....	33
Şekil 4.1.	LBR 305 hamurlarının pişme genliği .....	41
Şekil 4.2.	LBR 305 hamurlarının pişme hız indeksi değerleri .....	42
Şekil 4.3.	LBR 305 içeren hamurların kimyasal CLD ve CE değerleri.....	43
Şekil 4.4.	5 phr proses yağı içeren LBR 305 hamurların kimyasal CLD ve CE değerleri .....	43
Şekil 4.5.	LBR 305 hamurlarında ölçülen toplam çapraz bağ yoğunluğu değerleri .....	44
Şekil 4.6.	LBR 305 vulkanizatların ısıtılma öncesi ve sonrası kopma dayanımları.....	45
Şekil 4.7.	LBR 305 hamurlarının %100 gerilme modülü değerleri.....	46
Şekil 4.8.	LBR 305 hamurlarının oda sıcaklığında ve 70°C de kalıcı deformasyon düzeyleri.....	47
Şekil 4.9.	LBR 305 hamurlarının sertlik sonuçları .....	48
Şekil 4.10.	Referans hamur ve L hamurların Payne testi sonuçları.....	48
Şekil 4.11.	LBR 305 hamurlarında Payne etkisi .....	49
Şekil 4.12.	Referans hamur ve L hamurların Payne testi sonuçları.....	49

Şekil 4.13. Referans hamur ve P5L hamurların Payne testi sonuçları.....	50
Şekil 4.14. L hamurlarına uygulanan frekans taraması ile ölçülen tan delta değerleri .....	50
Şekil 4.15. P5L hamurlarına uygulanan frekans taraması ile ölçülen tan delta değerleri .....	51
Şekil 4.16. LBR 305 hamurlarına vulkanizasyon sonrasında uygulanan frekans taraması ile ölçülen tan delta değerler .....	52
Şekil 4.17. LIR 290 hamurlarının pişme genliği .....	54
Şekil 4.18. LIR 290 hamurlarının pişme hız indeksi değerleri.....	54
Şekil 4.19. LIR 290 içeren hamurların kimyasal CLD ve CE değerleri .....	55
Şekil 4.20. 5 phr proses yağı içeren LIR 290 hamurların kimyasal CLD ve CE değerleri .....	55
Şekil 4.21. LIR 290 hamurlarının toplam çapraz bağ yoğunluğu değerleri.....	56
Şekil 4.22. LIR 290 vulkanizatların ısıtılma öncesi ve sonrası kopma dayanımları.....	57
Şekil 4.23. Referans hamur ve EL hamurların Payne testi sonuçları .....	58
Şekil 4.24. LIR 290 hamurlarının tamamında Payne etkisi .....	58
Şekil 4.25. Referans hamur ve EL hamurların Payne testi sonuçları .....	59
Şekil 4.26. Referans hamur ve P5EL hamurların Payne testi sonuçları .....	59
Şekil 4.27. EL hamurlarına uygulanan frekans taraması ile ölçülen tan delta değerleri .....	60
Şekil 4.28. P5EL hamurlarına uygulanan frekans taraması ile ölçülen tan delta değerleri.....	60
Şekil 4.29. LIR 290 hamurlarına vulkanizasyon sonrasında uygulanan frekans taraması ile ölçülen tan delta değerleri .....	61

## TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Sıvı kauçuk çeşitleri .....	15
Tablo 3.1. Çalışmada kullanılan malzemeler .....	32
Tablo 3.2. LBR 305 takviye edilen hamur formülasyonları .....	34
Tablo 3.3. LIR 290 takviye edilen hamur formülasyonları.....	35
Tablo 4.1. LBR 305 hamurlarının reolojik özellikleri .....	40
Tablo 4.2. LBR 305 ile hazırlanan hamurların karıştırılması sırasında ihtiyaç duyulan bağıl kuvvet değerleri.....	51
Tablo 4.3. LIR 290 hamurlarının reolojik özellikleri .....	53
Tablo 4.4. LIR 290 ile hazırlanan hamurların karıştırılması sırasında ihtiyaç duyulan bağıl kuvvet değerleri.....	61



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

G'	: Depo modülü, (dk)
MH	: Maksimum tork, (dNm)
ML	: Minimum tork, (dNm)
t50	: Vulkanizasyonun %50 gerçekleştiği süre, (dk)
t90	: Optimum vulkanizasyon süresi, (dk)
Tanδ	: Faz açısının tanjantı
Tg	: Camı geçiş sıcaklığı, °C
ts2	: Scorch (ön pişme) süresi, (dk)

### Kısaltmalar

ASTM	: American Society for Testing and Materials (Amerikan Test ve Malzemeler Derneği)
BR	: Butadiene Rubber (Bütadien Kauçuk)
Ca(OH) <sub>2</sub>	: Calcium Hydroxide (Kalsiyum Hidroksit)
CBS	: N-Sikloheksil-2-Benzotiyazol Sülfenamid
CE	: Cure Extent (Pişme Genliği)
CLD	: Crosslink Density (Çapraz Bağ Yoğunluğu)
CRI	: Cure Rate Index (Pişme Hız İndeksi)
DBP	: Dibutyl Phthalate (Dibütil Ftalat)
DCP	: Dicumyl Peroxide (Dikümil Peroksit)
DMA	: Dynamic Mechanical Analysis (Dinamik Mekanik Analiz)
DMTA	: Dynamic Mechanical Thermal Analysis (Dinamik Mekanik Termal Analizör)
DSC	: Differential Scanning Calorimetry (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre)
EPDM	: Ethylene Propylene Diene Monomer (Etilen Propilen Dien Monomer)
EPM	: Ethylene Propylene Monomer (Etilen Propilen Monomer)
E-SBR	: Emulsion Styrene Butadiene Rubber (Emülsiyon Stiren-Bütadien Kauçuk)
FEF	: Fast Extrusion Furnace (Hızlı Ekstruzyon Siyahı)
GPF	: General Purpose Furnace (Genel Amaçlı Fırın Siyahı)
HAF	: High Abrasion Furnace (Yüksek Aşınma Fırın Siyahı)
ISO	: International Organization for Standardization (Uluslararası Standartlar Teşkilatı)
LBR	: Liquid Butadiene Rubber (Bütadien Esaslı Sıvı Kauçuk)
LHPI	: Liquid Hydrogenated Polyisoprene (Sıvı Hidrojene Poli İzopren)
LIR	: Liquid Isoprene Rubber (İzopren Esaslı Sıvı Kauçuk)
LNR	: Liquid Natural Rubber (Sıvı Doğal Kauçuk)
LPB	: Liquid polybutadiene (Sıvı Polibütadien)
LPI	: Liquid Polyisoprene (Sıvı Poliizopren)

LPSB	: Liquid Styrene Butadiene Copolymer (Sıvı Stiren Bütadien Kopolimeri)
MBT	: 2-Mercaptobenzothiazole (2- Merkaptobenzotiazol)
MDR	: Moving Die Rheometer (Hareketli Reometre Kalıpları)
MgO	: Magnesium Oxide (Magnezyum Oksit)
NBR	: Nitrile Butadiene Rubber (Nitril Kauçuk)
NR	: Natural Rubber (Doğal Kauçuk)
ODR	: Oscillating Disc Rheometer (Torsiyon reometreleri)
Phr	: Parts Per of Hundred Rubber (Yüz Kısım Kauçuk Başına)
RPA	: Rubber Process Analyser (Kauçuk Proses Analizörü)
SAF	: Super Abrasion Furnace (Üstün Aşınma Fırın Siyahı)
SBR	: Styrene Butadiene Rubber (Stiren Bütadien Kauçuk)
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
SMR	: Standard Malaysia Rubber (Standart Malezya Kauçuğu)
StAc	: Stearic Acid (Stearik Asit)
SWNT	: Single Walled Nanotube (Tek Duvarlı Karbon Nanotüp)
TSSR	: Temperature Scanning Stress Relaxation (Sıcaklık Taramalı Gerilim Gevşeme)
ULDPE	: Ultra Low Density Polyethylene (Ultra Düşük Yoğunluklu Polietilen)
UV	: Ultraviolet (Ultraviyole)
VOC	: Volatile Organic Compound (Uçucu Organik Bileşen)
ZnO	: Zinc Oxide (Çinko oksit)

## **SIVI KAUCUKLAR İLE HAZIRLANAN EPDM ESASLI MALZEMELERİN ÖZELLİKLERİNİN ÇOK YÖNLÜ DEĞERLENDİRİLMESİ**

### **ÖZET**

Titreşim sönümleyicilerde, şok takozları, köprü mesnetleri, otomobillerin içerisinde kullanılan hareketli parçalar gibi dinamik uygulamalarda tercih edilen temel hammadde doğal kauçuktur. Bununla birlikte, doğal kauçuğun sıcaklık dayanımının ve yaşlanma performansının yetersiz olması, yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen dinamik uygulamalarda kullanımını sınırlamaktadır. Bu durumda yeni nesil yüksek molekül ağırlıklı ve dar molekül ağırlığı dağılımına sahip EPDM tipleri doğal kauçuğa iyi bir alternatif olarak görülmektedir. Moleküler yapısı nedeniyle oldukça güç işlenebilen bu EPDM tiplerinin işlenebilirliğinin geliştirilmesi ve çaprazbağ yapısının iyileştirilmesi kauçuk teknolojisi alanında hem ticari hem de akademik olarak ilgi çeken konulardandır. Kauçuk hamurlarında kullanılan dolguların dağıtılabilmesi ve işlenebilirliğin iyileştirilmesi amacıyla kullanılan proses yağları, hamur içindeki miktarlarına da bağlı olarak son ürün mekanik özelliklerini zayıflatırlar. Son yıllarda, kauçuk matrisle birlikte vulkanize olabilen ve böylece servis sırasında matristen yüzeye göçme eğiliminde olmayıp plastikleştirici etkisini uzun süre koruyabilen sıvı kauçuklar proses yağlarına iyi bir alternatif olarak dikkat çekmektedir. Bu çalışmada, yüksek sıcaklık dinamik uygulamaları için tasarlanmış EPDM esaslı kauçuk hamurlarının işlenebilirliğinin, ticari kodları LBR 305 ve LIR 290 olmak üzere, sırasıyla bütadien kauçuk ve izopren kauçuk yapısında iki farklı sıvı kauçuk tipi ile geliştirilmesi üzerinde çalışılmış, hamur ve vulkanizat özellikleri, hedef uygulamalar göz önünde bulundurularak çok yönlü değerlendirilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Dinamik Özellikler, EPDM, İşlenebilirlik, Sıvı Kauçuk.

## **EXTENSIVE EVALUATION OF EPDM BASED RUBBER COMPOUNDS MODIFIED BY LIQUID RUBBERS**

### **ABSTRACT**

Natural rubber (NR) is the most preferred raw material for many industrial dynamic applications such as anti-vibrating structures, shock mounts, bridge bearings, and automobile parts. However, limited thermal resistance and aging performance of natural rubber restrict its usage in dynamic applications. New generation EPDM types with high molecular weight and narrow molecular weight distribution are considered as a good alternative in this area. Improving processability and crosslink structure of these kind of EPDMs is an emerging issue in rubber technology, both commercially and academically. Traditional process oils are used for filler dispersion in rubber compounding step; but they diminish mechanical performance of the resulting vulcanizates relative to loading ratio. Nowadays, co-vulcanizable liquid rubbers are drawn attention due to their effective plasticizing effect and not to migrate to material surface during service life. In this study, two commercial liquid rubber types, which were LBR 305 (butadiene based) and LIR 290 (isoprene based), have been investigated in terms of processability of EPDM compounds designed for high temperature dynamic applications. Considering their target areas, both compound and vulcanizate properties have been evaluated extensively.

**Keywords:** Dynamic Properties, EPDM, Processability, Liquid Rubber.

## GİRİŞ

Etilen propilen dien kauçuk (EPDM), doymuş ana zincir yapısı sayesinde oksijen, ozon, ultraviyole ışınları gibi bozucu etkilere mükemmel dayanım sergileyen, ısı yaşlanmaya karşı birçok kauçuğa kıyasla daha dayanıklı bir polimerdir. Farklı etilen ve propilen içeriklerinde sentezlenebilmesi, yan dal olarak eklenen dien gruplarının tür ve miktarının çeşitlendirilebilmesi, farklı mekanik özelliklerde ve farklı pişme karakteristiklerine sahip EPDM esaslı malzemelerin üretimine olanak tanır. Uygun EPDM tipinin seçimi ile, hamur hazırlama aşamasında yüksek oranda yağ ve dolgu alabilme kabiliyeti ile göreceli olarak ucuz malzeme üretilebilir. Sayılan çok sayıda faydalı özelliği sayesinde sızdırmazlık elemanları, kapı-pencere profilleri, kaplama membranları, hortum ve kayış üretimi başta olmak üzere çok sayıda malzemenin üretiminde ana matris olarak EPDM tercih edilir. Bununla birlikte, kayıp faktörünün (tan delta) yüksek olması, mekanik özellikleri ve yorulma dayanımının göreceli olarak düşük olması nedeniyle, dinamik uygulamalarda kullanımı sınırlıdır. Oysa EPDM'in, bu amaçla tercih edilen doğal kauçuğa (NR) kıyasla kullanım sıcaklığı yüksek ve yaşlanma direnci daha iyidir. Endüstriyel dinamik uygulamalarda iyi yaşlanma direnci ve yüksek sıcaklık performansı servis koşullarında önemli bir özelliktir. Doğal kauçuğun hizmet koşullarını iyileştirmek için birçok araştırma yapılmış olsa da, henüz EPDM gibi doymuş bir kauçukla kıyaslanabilir yaşlanma özellikleri elde edilememiştir.

NR ile kıyaslanabilir mekanik ve dinamik özellikler elde edebilmek amacıyla, son yıllarda yüksek molekül ağırlıklı ve dar molekül ağırlığı dağılımına sahip yeni nesil EPDM'lerin sentezi üzerine yoğunlaşmıştır. Sınırlı sayıda örneği olmakla birlikte, bu tip EPDM'lere ticari olarak da ulaşılabilmektedir. Modifiye edilmiş moleküler yapısı nedeniyle işlenebilirliğinin ve dolgu dağılımının kötü olması yeni nesil EPDM'lerin en belirgin dezavantajları arasında sayılmaktadır [1].

Hamur hazırlama aşamasında yeterli dispersiyonu sağlamak amacıyla geleneksel uygulamalarda proses yağları kullanılmaktadır. Fakat bu olumlu etkilerinin yanında

hamurdaki yağ miktarı arttıkça son ürünün mekanik özelliklerinde gözlenen kayıp artmaktadır. Son yıllarda, kontrollü polimerizasyon teknikleri ile üretilen sıvı kauçuklar, proses yağlarına alternatif etkin plastikleştiriciler arasında dikkat çekmektedirler. Sıvı kauçuklar, katı kauçuk matris ile birlikte vulkanize olabilmesi sayesinde malzemenin servis ömrü boyunca yüzeye göçme eğiliminde olmayıp, malzemenin esneklik ve yüzey özelliklerinin kaybını engellemektedir. Bununla birlikte, çaprazbağ yapısına katılarak vulkanizattaki çaprazbağ yapısını geliştirme etkileri de söz konusudur [2,3]. Bu tez çalışmasında, dinamik uygulamalar üzere tasarlanmış EPDM esaslı kauçuk hamurları, bütadien ve izopren kauçuk yapısında, sırasıyla LBR 305 ve LIR 290 ticari kodlu sıvı kauçuklar kullanılarak hazırlanmıştır. Sıvı kauçukların EPDM hamurlarının işlenebilirliği, reolojik, mekanik ve dinamik-mekanik özellikleri üzerindeki etkisi çok yönlü olarak değerlendirilmiştir.

Tezin birinci bölümünde kauçuklar ve kauçuk hamuru bileşenleri hakkında bilgi verilmiş, kullanılan ekipmanlar ve kauçuk hamuru karakterizasyon yöntemlerinden bahsedilmiştir. İkinci bölümünde tez çalışmasına kaynak oluşturan literatür özetlenmiştir. Deneysel çalışmada kullanılan malzemeler, hamur hazırlama aşamaları, vulkanizasyon öncesi ve sonrası uygulanan karakterizasyon adımları üçüncü bölümde detaylandırılmıştır. Elde edilen bulgular, LBR 305 ve LIR 290 sıvı kauçuk ile hazırlanan hamurlar için ayrı ayrı olmak üzere dördüncü bölümde değerlendirilmiştir. Tez çalışmasının sonucunda ulaşılan tüm sonuçlar beşinci kısımda özetlenmiştir.

## 1. TEORİK KISIM

Bu bölümde, kauçuk ve kauçuk hamuru bileşenleri hakkında bilgi sunulmuş, tez çalışmasında kullanılan ekipmanlara ve kauçuk hamuru karakterizasyon yöntemlerine değinilmiştir.

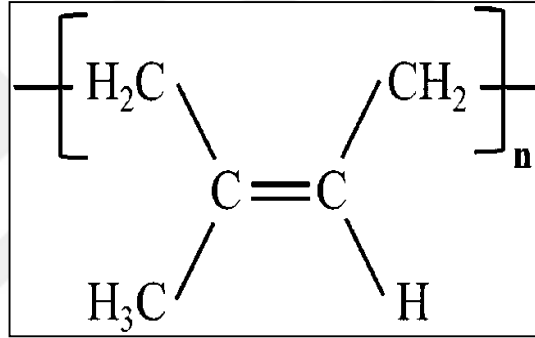
### 1.1. Kauçuklar

Otomotiv sektörü başta olmak üzere vazgeçilmez bir mühendislik malzemesi olarak karşımıza çıkan kauçuk türü malzemeler, günlük yaşantımızda da önemli bir yer kaplamaktadır. Otomobil lastiklerinden contalara, tek kullanımlık eldivenden biberon emziğine kadar sık kullandığımız birçok eşyanın hammaddesi kauçuktur. Kauçuk ve elastomer terimleri aynı anlamda kullanılsa da gerçekte birbirinden farklı anlam taşımaktadırlar. Elastomer, ASTM D-1566:1993 standartlarına göre, uygulanan kuvvetin serbest bırakılmasıyla neredeyse orijinal boyuna hızlıca geri dönebilen makromoleküler malzemeler olarak tanımlanırlar. Kauçuklar ise, çapraz bağlandığında elastomerik özellikler sergileyen, oda sıcaklığında yumuşak katı formda olan, amorf polimerlerdir. Kauçuklar, doğal olarak bazı bitkilerin öz suyundan elde edilebileceği gibi, petrol ve alkolden çıkarak sentetik olarak da elde edilebilmektedir [4].

“Kauçuk” kavramı, Amerika’nın keşfi ile birlikte ortaya çıkmıştır. Kolonicilerin, Amazon yerlilerinin Hevea Brasiliensis ağacından yaptıkları çeşitli top ve kıyafetleri görmesi ve bu malzemeyi günümüz Avrupa’sı ile tanıştırmamasından sonra 1700’lü yılların sonunda “kauçuk” olarak adlandırılan malzeme çeşitli uygulamalarda kullanılmıştır. Kauçukların yaşantımızda yer edinmesini sağlayan esas buluş 1839 yılında Charles Goodyear tarafından kükürt ile vulkanizasyonudur. Vulkanizasyon, kauçuk zincirlerinin birbirine geri dönüşsüz olarak çapraz bağlandığı bir kimyasal reaksiyondur. Vulkanizasyon ile kauçuk artık yapışkan olmayan, çözücülerden etkilenmeyen, sert ve gelişmiş mekanik özelliklere sahip bir malzeme haline gelmektedir [5,6].

### 1.1.1. Doğal kauçuk

Doğal kauçuk, kauçuk ağacının kabuğunun çizilmesi sonucu elde edilen lateks adı verilen süt beyazı sıvıdan elde edilmektedir. Toplanan lateksin yaklaşık %35'i kauçuktur. Lateks halinde kullanımı sınırlı olan doğal kauçuk, uygun yöntemlerle lateksten ayrılarak endüstriyel kullanıma hazır hale getirilir. Doğal kauçuk üretiminin çoğu Asya kıtasından karşılanmaktadır. Amazon ormanlarındaki zengin kauçuk ağaçlarının varlığı sebebiyle başta Brezilya doğal kauçuk ihtiyacını karşılamışsa da günümüzde dünya kauçuk gereksinimi Malezya, Endonezya, Tayland, Hindistan gibi ülkelerden de sağlanmaktadır [6]. Doğal kauçuğun kimyasal yapısı Şekil 1.1'de gösterilmiştir.



Şekil 1.1. Doğal kauçuğun kimyasal yapısı

Camsı geçiş sıcaklığı (Tg) -70°C civarında olan doğal kauçuk, düşük sıcaklıklarda yüksek performans göstermektedir. Doğal kauçuğun kristallenme eğiliminin yüksek olması sayesinde vulkanize olmuş ürünlerinde kalıcı deformasyon düşük, çekme, kopma ve yırtılma dayanımı yüksek, dielektrik ve dinamik özellikleri iyi olmaktadır [5].

Kauçukları, ağaçtan gelen kirlilik miktarına göre sınıflandırmak mümkündür. Bu sınıflandırmaya örnek olarak, Malezya kaynaklı kauçukların SMR-5, SMR-10, SMR-15, SMR-20, SMR-50 şeklinde adlandırılması verilebilir. Adlandırmada verilen sayısal değer arttıkça kauçuğun kirliliği de artmaktadır.

Doğal kauçuğun başlıca kullanım alanı otomobil lastiği üretimi olmakla birlikte kauçuk esaslı mekanik parçalar, ayakkabı tabanı, konveyör bant, hortum, yapıştırıcı imalatı da diğer kullanım alanları arasında sayılmaktadır [6].



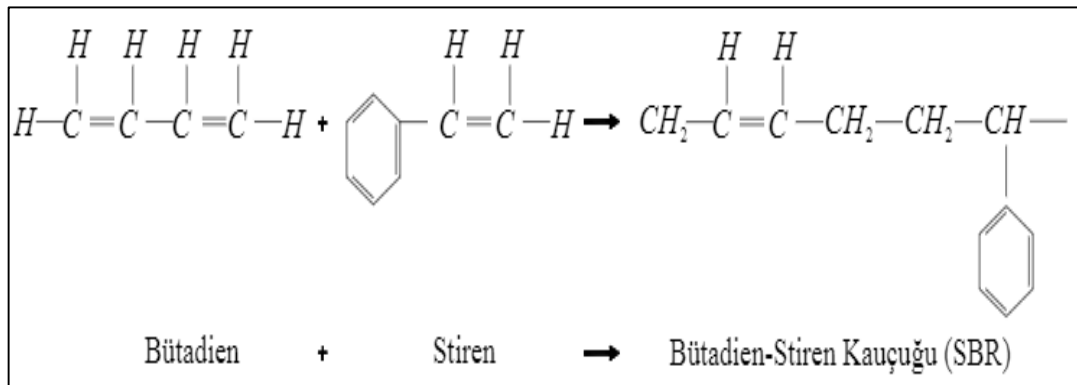
### 1.1.2. Sentetik kauçuklar

Doğal kauçuğa olan talebin günden güne artması ve kaynakların sınırlı olması doğal kauçuğa benzer özellikler sergileyen hammaddelerin bulunması için yapılan çalışmaları hızlandırmıştır. 1950'den bu yana sentetik olarak çok sayıda kauçuk tipi üretilebilmiş olsa da bunların hiçbiri doğal kauçuk ile ulaşılan üstün özellikleri yeterince karşılayamamaktadır. Buna rağmen doğal kauçuğa yakın özellikler sergileyen sentetik kauçukların göreceli olarak ucuz olması ve özelliklerinin sürdürülebilir olması gibi avantajları nedeni ile sentetik kauçuklar da günümüzde vazgeçilemez hammaddeler olarak yerlerini almışlardır [6].

Doğal kauçuğa benzer özellikler gösterebilen malzemeler araştırılırken sayıca çok ve çeşitli özelliklerde sentetik kauçuklar geliştirilmiştir. Sentetik kauçukların en çok tüketilenleri arasında stiren-bütadien kauçuk (SBR), bütadien kauçuk (BR), etilen propilen dien kauçuk (EPDM) ve nitril kauçuk (NBR) sayılabilir [6].

#### 1.1.2.1. Stiren bütadien kauçuk (SBR)

Stiren ve bütadienin rastgele kopolimeri olan SBR, Buna-S ve GR-S olarak da adlandırılmakla birlikte üretimi en fazla gerçekleştirilen sentetik kauçuktur. Almanya'da 1930 yılında Eduard Tchunkur ve Walker Bock tarafından geliştirilmiş ve tüketimi zamanla doğal kauçuk tüketiminin önüne geçmiştir. Çok farklı bileşimlerde üretilebiliyor olmasına rağmen en çok kullanılan SBR tipi %75 bütadien, %25 stiren içeren kopolimeridir. Emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenir (Şekil 1.2)[7].



Şekil 1.2. Stiren ve bütadienin kopolimerizasyon reaksiyonu

250000-800000 aralığında molekül ağırlığına sahip olan SBR, hem sıcak hem de soğuk emülsiyon polimerizasyonu ile üretilebilmektedir. Doğal kauçuktan üstün özellikleri arasında aşınma, yaşlanma ve ısı dayanımlarının daha iyi olması sayılabilir. Kopolimerdeki stiren bütadien oranı değiştirilerek çeşitli özelliklerde SBR elde etmek mümkündür. Otomobil lastiklerinin yolla temas eden sırt kısımları başta olmak üzere, taşıyıcı bant, ayakkabı tabanı ve topuğu, paspas, spor eşyaları, sünger, yapıştırıcı, kablo kılıflama gibi alanlarda da yaygın olarak kullanılmaktadır [6,8].

SBR'nin ozon, oksijen, UV dayanımı doğal kauçuk ile benzer seviyede, doğal kauçuğa kıyasla sıçrama kabiliyeti kötü, fakat ıslak tutuş ve ısı biriktirme özellikleri daha iyidir. SBR'nin alkollere ve seyreltik asitlere dayanımının iyi olmasına rağmen ester ve eterlere, aminlere, ketonlara, fuel oil ve petrol bazlı diğer sıvılara karşı yetersizdir.

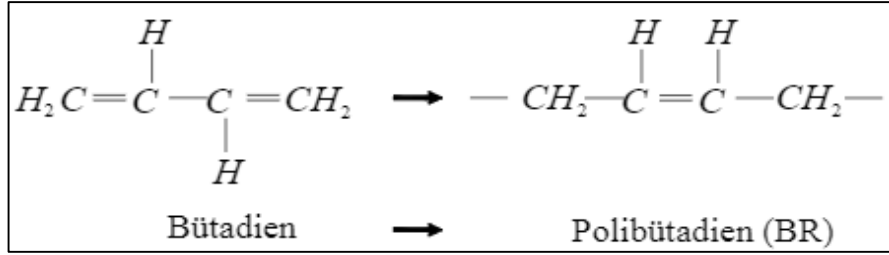
SBR, çeşitli seri kodları ile kullanım alanlarına göre sınıflandırılmıştır. Sırt kauçuğu ve her türlü teknik malzemelerde 1500 serisi, açık renkli teknik malzemelerde 1502 serisi, ekstrüzyon ve kalenderleme için iyi akış özelliği istenen karışımlarda 1507 serisi, kablo ve elektrik malzemelerinde 1509 serisi, fren ve debriyaj balataları, şeffaf bantlar ve yapıştırıcılarda 1573 serisi, açık renkli ve şeffaf malzemelerin kalıplama ve ekstrüzyon adımlarını içeren imalatında 1707 serisi, sırt kauçuğu, konveyör bant ve koyu teknik parçalarda 1712 serisi tercih edilir [8].

#### **1.1.2.2. Bütadien kauçuk (BR)**

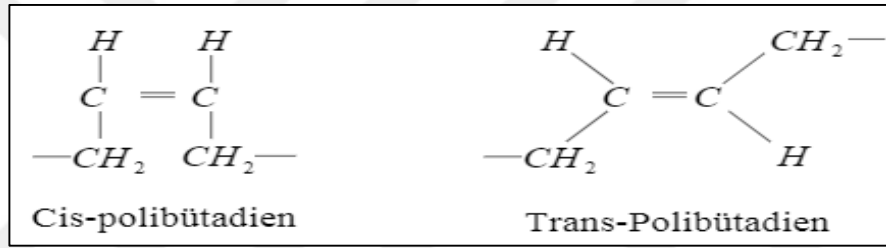
1930'larda 1,3-bütadien monomerinden emülsiyon polimerizasyonu ile üretilen ve SBR'den sonra en çok üretilen sentetik kauçuktur. Ticari polibütadienin molekül ağırlığı 250000-300000 arasında değişiklik göstermekte ve aşınma direnci oldukça yüksektir. BR'nin Tg değerinin düşük (-90°C civarı) olması sebebiyle genelde NR, SBR gibi kauçuklarla karıştırılarak kullanılmaktadır [6,8].

BR kauçuklarının kopma mukavemetinin düşük olması sebebiyle NR ve SBR ile kullanılır. BR'nin düşük Tg değerine sahip olması düşük sıcaklıklarda bile çok iyi elastik özellikler vermesini sağlar. Doğal kauçuğa kıyasla daha az dinamik ısı oluşumuna neden olur. Başta otomobil lastiği üretimi olmak üzere, konveyör bant, ayakkabı tabanı gibi alanlarda da sıkça kullanılır [7].

Polimerizasyonda katalizör olarak alkali metallerin kullanımı ile günümüzdeki BR tipleri ortaya çıkmıştır. Bütadienin polimerizasyonu sırasında cis ve trans yapılar birlikte oluşmaktadır. Cis yapı daha fazla kristallenme eğilimi gösterir [7]. Şekil 1.3 ve Şekil 1.4’te sırasıyla bütadienin polimerizasyon reaksiyonu ve cis ve trans yapıları gösterilmiştir.



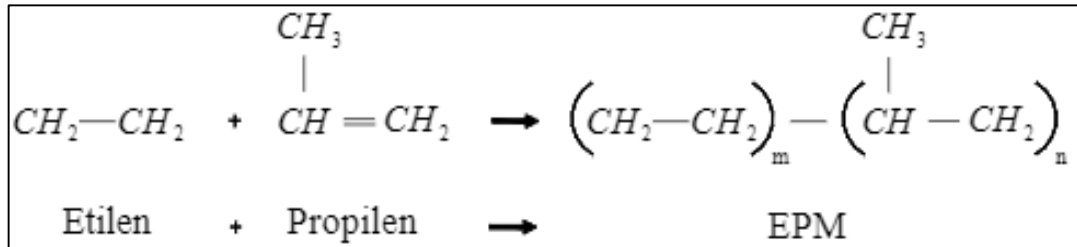
Şekil 1.3. Bütadienin polimerizasyon reaksiyonu



Şekil 1.4. Polibütadienin cis ve trans yapıları

### 1.1.2.3. Etilen propilen kauçuğu (EPM) ve Etilen propilen dien kauçuk (EPDM)

EPM ve EPDM kauçukları 1963 yılında ticari amaçlı ilk defa etilen ve propilenin kopolimerizasyonu ve stereospesifik katalizörlerle oluşturulmuş olup EPM kauçuğunun yapısı Şekil 1.5’de gösterilmiştir [7].

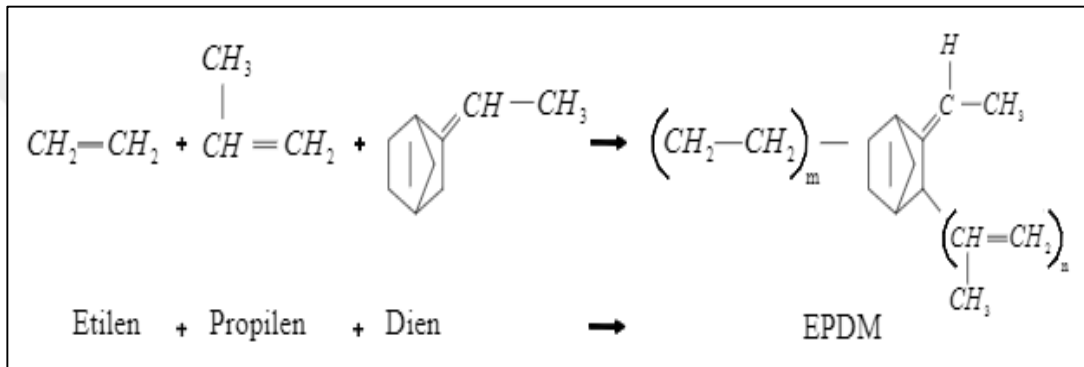


Şekil 1.5. EPM kauçuğun kimyasal yapısı

Zincirlerinde doymamış bağların olmaması EPM’in ozon ve oksijen dayanımının çok iyi olmasını sağlar. Bununla birlikte EPM, kükürt ile vulkanize edilemez. Yapıya doymamış bağ içeren bir monomer katılarak kükürt vulkanizasyonuna elverişli hale

getirilir. Bu hali ile EPDM olarak adlandırılır. EPDM, kükürt ve kükürt verici sistemlerle vulkanize edilebilir. Doymamışlık çoğunlukla yan gruplarda 1,4-hekzadien, 5-etildien-2-norbornen gibi dien grupları ile sağlanır. İlave edilen üçüncü monomer ile farklı vulkanizasyon hızlarına ulaşmak mümkündür [6,9].

Ticari EPDM'in etilen ve dien miktarlarının oranları sırasıyla %45-80 ve %0-15 olarak değişkenlik göstermektedir. Etilen ve propilen miktarının değiştirilmesi ile amorf ve yarı kristalin davranış sergiler. Şekil 1.6'da EPDM'in yapısı verilmiştir [6,7].



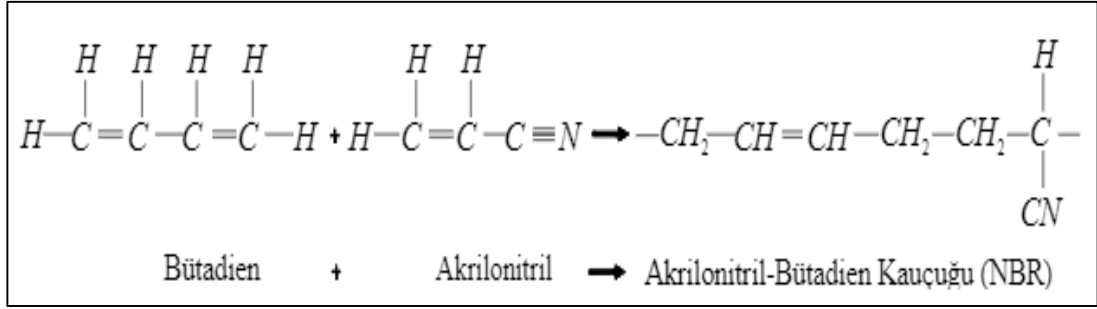
Şekil 1.6. EPDM kauçuğun kimyasal yapısı

EPDM kauçuk, ısı, oksijen, ozon dayanımı sayesinde contalar, kayışlar, çatı kaplama membranları gibi malzemelerin yapımında sıklıkla tercih edilir. Diğer kauçuklarla karıştırılarak hazırlanan harmanlarda son ürünün ozon dayanımının artmasına katkı sağlar [1,6,10].

EPDM'in yüksek oranlarda kil, silis ve karbon karası gibi maliyeti düşük dolgularla yüklenebilmesi maliyeti az olan ürün oluşumunu mümkün kılar. İyi elektriksel özellikler gösterir [11].

#### 1.1.2.4. Nitril kauçuk (NBR)

Akrilonitril ve bütadienin kopolimeri olan NBR, 1930 yılında Almanya'da geliştirilmiş olup kimyasal yapısı Şekil 1.7'de verilmiştir [7].



Şekil 1.7. Akrilonitril bütadien kauçuk (NBR)

NBR'nin yapısındaki polar nitril gruplarının varlığı polimerin yağlara ve çözücülere karşı dirençli olmasını sağlamaktadır. Akrilonitril oranına bağlı olarak nitril kauçuk farklı özellik gösterir. Bu oran ayarlanarak çok çeşitli alanlarda uygulama alanına sahip olan elastomerler oluşturulabilir. Yüksek akrilonitril oranlarında yağ ve çözücülere direncinin artmasının haricinde aşınma ve kopma dayanımı gibi özellikleri de gelişir. Yakıt ve yağ hortumları ve sızdırmazlık elemanlarının yapımında sıkça kullanılır [6].

## 1.2. Kauçuk Hamuru Bileşenleri

İstenilen özelliklerde kauçuk hamuru eldesi için hamur bileşiminde kauçuk dışında dolgu maddeleri, proses kolaylaştırıcılar, koruyucular ve pişiriciler gibi çok sayıda katkı maddesi birlikte kullanılır. Bölüm 1.1.2.3'te, tez çalışmasında polimerik matrisi oluşturan EPDM'e değinilmişti. Bu bölümde ise tez çalışmasında kullanılan sıvı kauçuklar, dolgular, proses yağları, aktivatörler, hızlandırıcılar ve pişiricilerden bahsedilmiştir.

### 1.2.1. Dolgular

Dolgular, polimerlerin maliyetini düşürmek veya diğer özelliklerini iyileştirmek için eklenen katı formdaki maddeler olup hemen hemen kullanımı kauçuğun tarihine dayanmaktadır [6,9,12].

Dolgu maddelerini özgül ağırlığı, tane büyüklüğü, yüzey alanı ve yapı özellikleri ile tanımlamak mümkündür. Özgül ağırlık son ağırlık tespitinde önem taşımaktadır. Tane büyüklüğü azaldıkça yüzey alanı artar ve dolgunun güçlendirme etkisi gelişir. Taneciklerin birbirine eklenmesi sonucu oluşan kümeler sayesinde ise dolgu yapı kazanmaktadır [12].

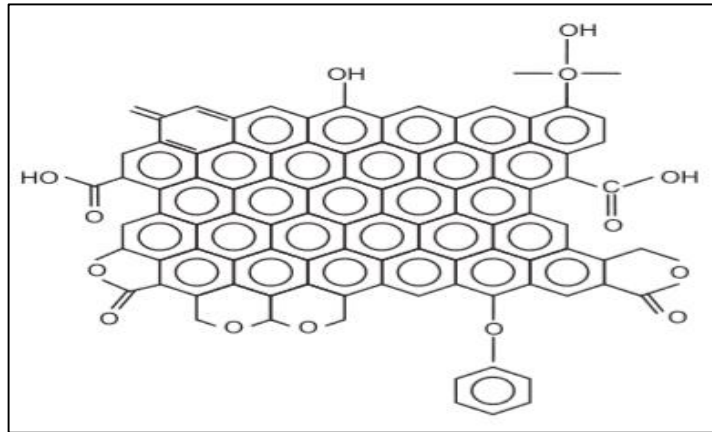
Dolgu maddeleri kullanımında belirli üst limitler mevcuttur. Polimerlerde belirli limit değerlere ulaşıldığında mekanik özelliklerde kayıp, yüksek sertlik gibi sorunlarla karşılaşmaktadır. Dolgu maddelerinin termosetlerde ve bazı termoplastiklerde kullanıldığı oranlar farklılık göstermektedir. Kullanımı yaygın dolgu maddeleri arasında kalsiyum karbonat, silikatlar, karbon karası, odun talaşı, grafit gibi maddeler sayılabilir. Polimerde sadece fiyatı azaltan, diğer özelliklerde pozitif yönde etki oluşturmayan dolgu maddelerine inert, polimerin fiyatının azaltılmasının haricinde fiziksel ve mekanik özelliklerinde kazanım sağlayan dolgu maddelerine ise aktif dolgu maddeleri denilmektedir. Sıklıkla tercih edilen karbon siyahı da aktif dolgu maddeleri kapsamındadır [6].

### 1.2.1.1. Karbon siyahı

Hidrokarbonların ısıl bozundurulması ile üretilir. Eksik yanma sonucunda oluşan karbon siyahı çok ince tanecikli ve çapı 100 nm'den 1 nm'ye kadar değişebilmektedir.

Karbon siyahı, 1904 yılında güçlendirici dolgu olarak keşfinin ardından 1910 yılında lastik sektöründe yer almaya başlamıştır. Üretimi gerçekleştirilen karbon siyahlarının en yaygın kullanımı %70 ile oto lastiği alanındadır. Yıllık 5 milyon ton kadar üretim payına sahip karbon karası kauçuk malzemelerdeki iyileştirici özelliği sebebi ile en çok kauçuk endüstrisinde kullanılmaktadır [12,13].

Zincir şeklinde karbon tanelerinin bağlanmasıyla elde edilen kümeler olan karbon siyahlarının yapısı ve yüzey kimyası Şekil 1.8'de şematize edilmiştir [12].



Şekil 1.8. Karbon siyahının kimyasal yapısı

Karbon karası öncelikle sıvı yakıtların yanması sonucu oluşan isten elde edilse de sonralarda farklı yöntemler geliştirilmiştir. Eski yöntemlerin hem maliyeti fazla hem de kapasiteleri sınırlıdır. Petrol ürünlerinin yakılması ile oluşan karbon siyahlarına fırın siyahları, doğal gazın yakılması ile oluşanlara ise termal siyahlar denilmektedir. Parçacık boyutu yaklaşık 0,8 µm, Mohs skalasına göre 1'den az sertliğe sahip olan fırın karbonunun takviye etme gücü yüksektir [13-15].

Başlangıçta karbon siyahlarının tanımlanmasında kullanım alanları dikkate alınsa da ilerleyen zamanlarda ASTM D-1765 standardına göre tanımlama yapılmıştır. Önceleri HAF (high abrasion furnace), SAF (Super Abrasion Furnace) gibi tanımlanırken ilerleyen zamanlarda standarda uygun olarak 4 haneli bir kodlama geliştirilmiştir [12].

### **1.2.2. Proses yağları**

Proses yağları polimere ya da kauçuk hamurlarına ilave edilir ve genelde dolgu dağılımını kolaylaştırma, karışımı ucuzlatma gibi faydalar sağlar. 5-20 phr eklendiğinde proses yardımcıları olarak kabul görürler. Eklenen yağ ile gerilme direnci ve son ürünün sertliği azalır. Proses yağları, kullanılan polimerlere ya da karbon siyahına kıyasla çok daha ucuz olduğundan hamur maliyetini azaltabilir. Viskozite, modül, sertlik gibi parametreler proses yağları ve karbon siyahından etkilenebilir [13,16].

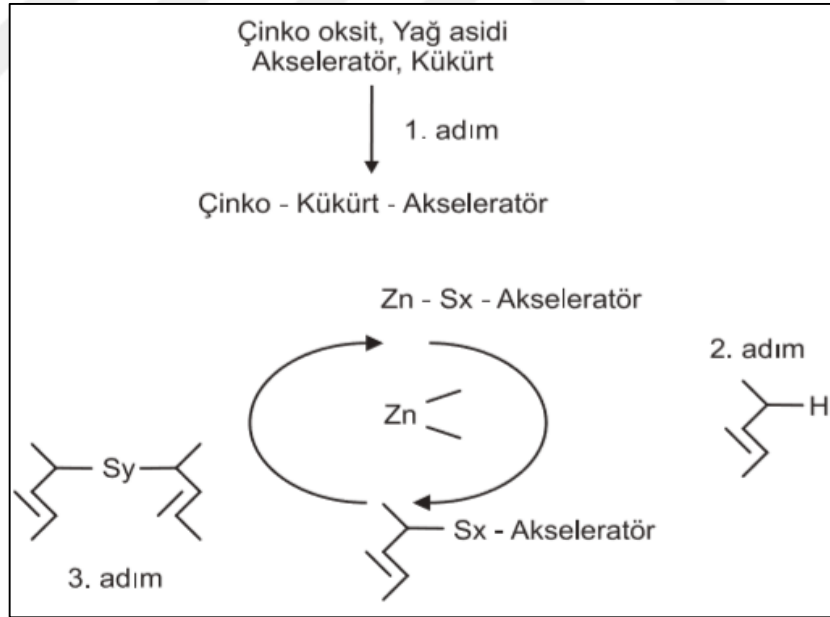
Kauçuk işleme yağları aromatik, naftenik ve parafinik olarak sınıflandırılabilir. Bu yağlar mineral yağlar grubundandır. Aromatik yağlar, fazla doymamış, oksidatif dayanımı zayıf yağlardır. Aromatik yağların yapısında halkalı gruplar içeren kısımlar çoğunluktadır. Naftenik yağlar, yapısında doymuş halkalı yapılar, parafinik yağlar ise düz zincirli hidrokarbonlar içerir. Renk ve koku dağılımı aromatik yağlarda daha çokken, parafinik yağların oksidatif dayanımı diğerlerine göre daha iyidir. Viskozitesi az olan parafinik yağlar moleküllerin içine geçerek iç yağlanmayı sağlamakta ayrıca ısı artışını da engellemektedir. Parafinik ve naftenik yağlar açık renkli olduğundan açık renkli ürünlerin üretiminde tercih edilebilir. Aromatikler yağların koyu renkli olması rengin bozulmasına sebep olabilmektedir [13,17].

### 1.2.3. Aktivatörler

Aktivatörler, hızlandırıcı ile kükürt arasında köprü görevi görerek, hızlandırıcılardan beklenen etkinin alınmasını sağlayan maddelerdir. Aktivatörler türleri ve etkinliği bakımından değişiklik gösterebilirler. Yağ asitleri ve metal oksitleri aktivatör sistemini meydana getiren bileşenlerdir. Metal oksitleri çözmek suretiyle matriste metal iyonlarının etkinliğini göstermesini sağlayan bileşen yağ asitleridir. Şartlara göre MgO ile Ca(OH)<sub>2</sub> gibi aktivatörler de tercih edilebilmektedir [12,18].

En yaygın kullanılan aktivatör çinko oksittir. Çinko oksitin hamurda çözünürlüğünü sağlayan ve aktivatörler grubunda yer alan diğer bileşen de stearik asittir [12,19].

Çinko oksit; çoğunlukla reçetelerde 2-10 phr oranında kullanılır. Önceleri dolgu olarak kullanımına başlanılmış olsa da zamanla önemli bir aktivatör olarak yer edinmiştir. Vulkanizasyon reaksiyonunda çinko oksitin görevi Şekil 1.9'da verilmiştir [12,19].



Şekil 1.9. Vulkanizasyon reaksiyonunda çinko oksitin görevi

### 1.2.4. Hızlandırıcılar

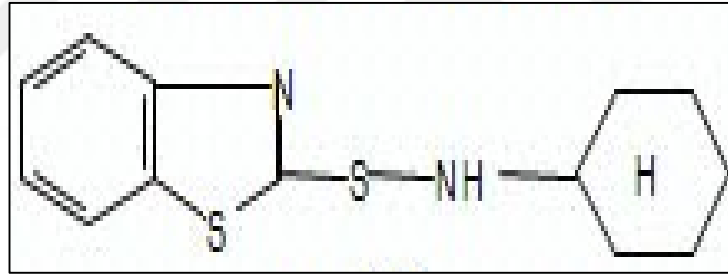
Hızlandırıcılar, kükürt vulkanizasyonu sırasında kauçuk zincirleri ile kükürt arasındaki reaksiyonun hızını ve verimini arttırmak için sisteme eklenirler. Polimer



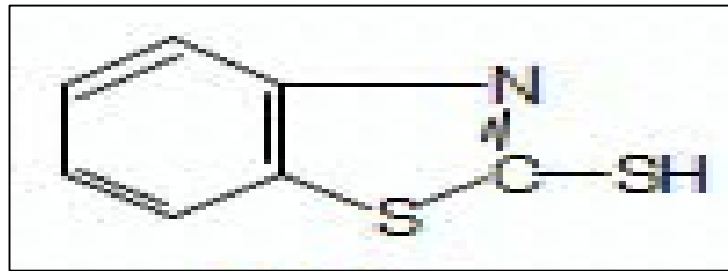
zincirine serbest kükürtü taşır ve zincirle kükürt arasındaki reaksiyonun gerçekleşmesinde görev alırlar [14,18].

Kauçuk hamurlarına farklı hızlandırıcılar eklenerek farklı pişmeye başlama süresi, pişme karakteri ve vulkanizasyon sonrası farklı özellikler elde edilebilir [19].

Hızlandırıcılar yapı olarak uç gruplarında genelde organik birimler, ortalarında ise kükürt bulundurur. İnorganik hızlandırıcılara oranla organik hızlandırıcılar daha çok tercih edilmektedir. Organik hızlandırıcılar, vulkanizasyon için gerekli kükürt miktarını azaltır böylece istenmeyen yan reaksiyonlarla karşılaşılması olasılığı da azalır. Hızlandırıcılar yavaş, orta hızlı ve çok hızlı olarak sınıflandırılabilir. Piyasada çok sayıda hızlandırıcı mevcuttur. Bu tez çalışmasında kullanılan N-sikloheksil-2-benzotiazol sülfenamid (CBS) ve merkaptobenzotiazol (MBT) orta hızlı hızlandırıcılar sınıfındadır. Şekil 1.10 ve Şekil 1.11’de sırasıyla CBS ve MBT’nin kimyasal yapıları gösterilmiştir [12,14,18].



Şekil 1.10. CBS kimyasal yapı



Şekil 1.11. MBT kimyasal yapı

### 1.2.5. Pişiriciler

Vulkanizasyonun önemli bir kısmını pişiriciler oluşturmaktadır. Kükürt, vulkanizasyon ajanlarının, yani pişiricilerin en iyi bilinenidir. Bu tez çalışmasında da pişirici olarak kükürt tercih edilmiştir.

Vulkanizasyon, kükürt ile gerçekleştirilen çapraz bağlanma olayına verilen özel bir isimdir. Kauçuk vulkanizasyonu kükürtle yapılabildiği gibi peroksitler, metal oksitler vb. çapraz bağlayıcılarla da gerçekleştirilebilir. Kauçuk tipine göre çapraz bağlayıcıların etkinliği farklılık göstermektedir. Kükürt; doğal kauçuk ve polibütadien gibi kauçuklar için uygun bir bağlayıcı iken polikloropen için değildir. Kükürt vulkanizasyonu kükürdün iki allotropu ile de mümkündür.

Normal kükürt, bünyesinde sekiz kükürt atomu içerir ve siklik yapıya sahiptir. Kauçukların birçoğunda ve belirli çözücülerde çözünebilir. Diğer allotropu ise normal kükürt birimlerinin bağlanmasıyla oluşan uzun zincirli kimyasaldır. Normal kükürt gibi kauçukta çözünmez [6].

Yüksek konsantrasyonlarda kükürt bulunduran hamurlarda kükürdün çözünmeyen kısmı yüzeye taşınarak yapışma yeteneğinin kötüleşmesi gibi problemlere yol açabilmektedir [9].

#### **1.2.6. Sıvı kauçuklar**

Günümüzde sıvı kauçukları ticari boyutta üreten tek firma Japon Kuraray firmasıdır. İzopren, bütadien ve stiren bazlı, yüksek viskoziteye sahip sıvı sentetik kauçuklar firmanın ticari ürünleri arasındadır. Düşük uçucu organik bileşen (VOC) salımına neden olan, renksiz, şeffaf ve kısmen kokusuz olan sıvı kauçuklar çevre dostu olarak görülmektedir. Molekül ağırlığı geleneksel katı kauçuklara kıyasla düşük olan sıvı kauçuklar diğer kauçuklar gibi vulkanize olabilirler. İşleme ve fiziksel özelliklerde gelişme sağlama amaçlı tercih edilmektedirler [2,3].

Plastikleştiriciler, kauçuk endüstrisinde önemli bir yere sahiptirler. Plastikleştiriciler maliyetin azaltılması, işlenebilirliğin iyileştirilmesi gibi amaçlarla tercih edilirler. Sıvı kauçuklar, geleneksel katı kauçuk ve plastikleştiricilerin arasında bir davranış sergilerler. Sıvı kauçukların katı kauçuklarla vulkanize edilebilmesi plastikleştiricilerde görülen uçuculuk gibi sorunların önüne geçmektedir. Sıvı kauçuklar en çok otomobil lastiklerinin spesifik özelliklerinin geliştirilmesinde kullanılırlar [2]. Tablo 1.1'de ticari olarak ulaşılabilen sıvı kauçuk çeşitleri ve özellikleri özetlenmiştir.

Tablo 1.1. Sıvı kauçuk çeşitleri

Sınıf	Molekül ağırlığı	Özgül ağırlık (g/ml)	Tg (°C)
LIR-30	28.000	0,91	-63
LIR-50	54.000	0,91	-63
LIR-310	32.000	0,92	-63
LIR-390	48.000	0,88	-95
LIR-410	30.000	0,92	-59
UC-102	17.000	0,90	-60
UC-203	35.000	0,90	-60
LIR-290	31.000	0,86	-59
LIR-700	28.000	-	-63
LBR-307	8.000	0,89	-95
LBR-305	26.000	0,90	-95
LNR-352	9.000	0,89	-60
L-SBR-820	8.500	0,95	-14
L-SBR-841	10.000	0,96	-6

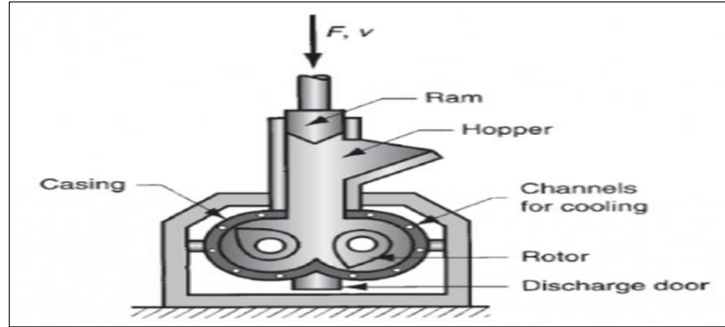
Sıvı kauçuklar, plastikleştiricilerde olduğu gibi zamanla yüzeye göçme eğiliminin oldukça düşük olması, içine katıldığı kauçuk hamurlarında işlenebilirliği iyileştirme özelliklerinin yanısıra düşük Tg değerleri sayesinde soğukta da kauçuksu özellikleri sağlama gibi özel avantajlara da sahiptir. Yüksek molekül ağırlıklı sıvı kauçuklar otomobil lastiklerinde dönme direnci ve ıslak tutuş özelliklerinin geliştirilmesinde, aşınma dayanımının artırılmasında kullanılmaktadırlar. Düşük molekül ağırlığına sahip olan tipleri ise yapıştırıcılarda, kaplama ve dolgu macunlarında etkin bir şekilde kullanılabilirler [3].

### 1.3. Kauçuk Hamuru Hazırlamada Kullanılan Ekipmanlar

#### 1.3.1. Kapalı karıştırıcı (Banbury mixer)

Banbury, kullanımı en yaygın olan karıştırıcılardandır. Şekil 1.12’de tipik bir Banbury karıştırıcı şematik olarak verilmiştir. Besleme hunisine gönderilen kauçuk ve kimyasallar karıştırma bölgesine piston vasıtasıyla ulaştırılır. Karıştırma bölgesi kapalı bir gövde, karıştırıcı rotorlar ve kapaktan oluşmaktadır. Ters yönde ve farklı hızlarda hareket eden rotorlar kayma hareketinin gerçekleşmesini sağlarlar. Karışma işlemi sonrasında kapak açılarak hamur boşaltılır. Banbury karıştırıcıların yatırım maliyetinin yüksek olmasına karşın, büyük miktarda hamuru etkin bir şekilde ve kısa sürede karıştırabilme yeteneği sayesinde oldukça avantajlı bir ekipmandır. Karıştırma

süresi ve karıştırma sıcaklığı hamur kalitesini etkileyen önemli parametrelerdendir [6,20].

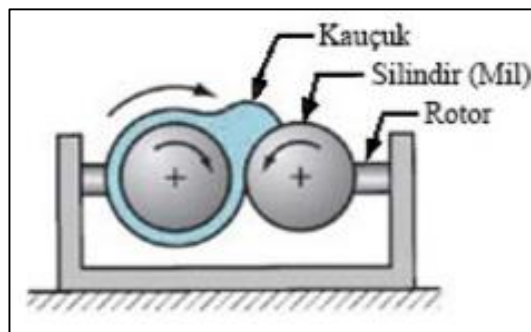


Şekil 1.12. Banbury tip karıştırıcı şematik gösterimi [21]

Banbury karıştırıcıda işlem kapalı bir bölmede gerçekleşmektedir. Mile oranla karıştırma oldukça temiz, hızlı, fiziksel olarak müdahalenin mümkün olmadığı ama operatörün hassasiyetini de azaltan bir karıştırma sağlamaktadır. Ön pişme güvenliği için önem arz eden sıcaklık kontrolü mümkündür [16].

### 1.3.2. Açık mil

Kauçuk hamuru karıştırma metotlarından olan açık mil, farklı hızlara sahip ve birbirinin tersi yönde dönen iki paralel silindirden oluşan basit bir karıştırıcıdır (Şekil 1.13).



Şekil 1.13. Açık mil [22]

Açık milde, kauçuk hamurun ön ısıtılması, soğutulması ve yumuşatılması gibi işlemler de gerçekleştirilebilmektedir. Karıştırma işlemini gerçekleştiren asıl etki farklı hızlarda dönen silindirlerin oluşturduğu kayma gerilmesidir. Açık mil, kauçuk hamuru karıştırmada kullanılan ilk yöntemlerden olsa da Banbury'ye kıyasla daha az

tercih edilir. Endüstriyel boyutlu karışırmalarda Banbury’de oluşturulan hamurların homojenizasyonu ve/veya zaman zaman pişirici sistemin ilavesi amacıyla kullanılmaktadır. Açık milde karıştırma süreleri Banbury’de daha uzundur, işlem kirlidir ve yeterli soğutma her zaman mümkün olmamaktadır [22,23].

#### **1.4. Kauçuk Esaslı Malzemelerin Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler**

##### **1.4.1. Hamur karakterizasyon yöntemleri**

###### **1.4.1.1. Reometre testi**

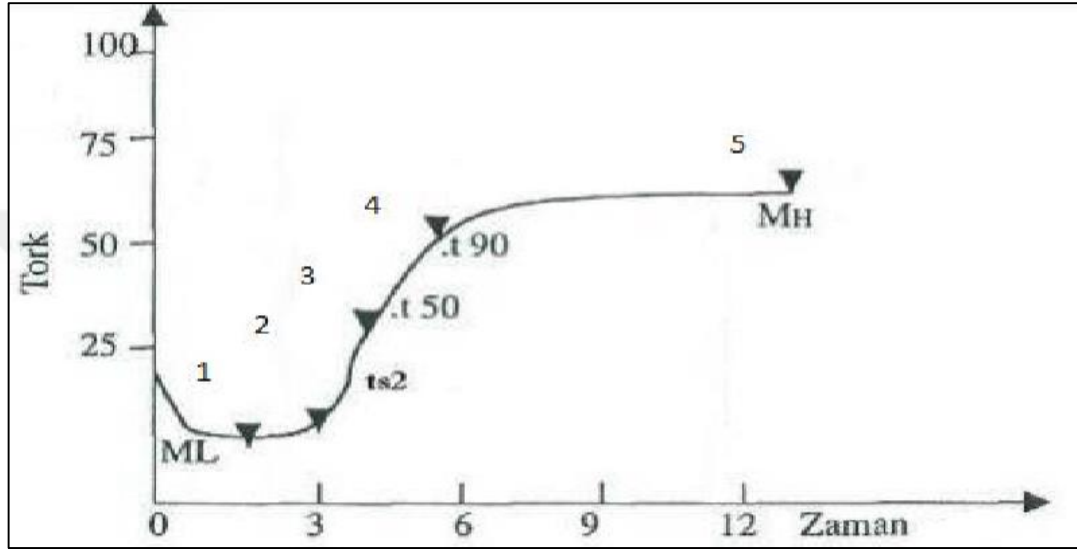
Reometreler, kauçuğun akma özelliklerinden yola çıkılarak vulkanizasyonun takip edildiği cihazlardır. Lineer, torsiyon reometreleri (Oscillating disc rheometer, ODR) ve hareketli kalıp reometreleri (Moving die rheometer, MDR) olmak üzere gruplandırılabilir [24].

ODR cihazda çalışma sıcaklığına ayarlanan alt ve üst kalıp arasındaki boşlukta numune bulunur. Numune içinde rotor salınımla dönme hareketi yapar. MDR cihazda ise çalışılan sıcaklıktaki alt kalıba numune konulur. Rotor mevcut değildir. Sadece alt kalıp hareketlidir. Çapraz bağ yoğunluğunun artmasına bağlı oluşan tork artışı zamana karşı grafiğe geçirilerek pişme eğrileri elde edilir. Pişme eğrileri, her iki reometre tipinde de aynı prensibe göre elde edilir [19,25,26]. Deneysel çalışmada kullanılan Alpha Marka Pioneer model reometre cihazının fotoğrafı Şekil 1.14’te verilmiştir.



Şekil 1.14. Deneysel çalışmada kullanılan MDR cihazı

Şekil 1.15’de standart bir pişme eğrisinde (reometre eğrisi) takibi yapılan önemli parametreler verilmiştir. Eğrideki 1. aşamada kauçukta çapraz bağ oluşumları daha başlamamıştır. Çapraz bağların oluşumu 2 noktası civarında başlar ve 5 noktasına kadar devam eder. 3 noktasında çapraz bağlanma devam etmekte, 4 noktasında ise optimum pişme düzeyine ulaşılmıştır. Birçok uygulamada, 4 noktasında ısıtma işlemi sonlandırılır; malzemenin kendi halinde 5 noktasına gelmesi beklenir.



Şekil 1.15. Örnek bir reometre eğrisi

Reometre eğrisinden okunan ML, MH, ts2, t50, t90 gibi değerler, vulkanizasyonla ilgili önemli bilgiler verir. ML ve MH sırasıyla test sırasında ulaşılan en düşük ve en yüksek tork değerini ifade eder. Pişme bölgesi, ML ile MH arasında devamlı tork artışının olduğu kısımdır. Maksimum tork değerinin %90’ına ulaştığı süre t90, %50’sine ulaştığı süre t50 olarak ifade edilir. Pişme bölgesindeki bir diğer değer ise ts2’dir. ts2, ML değerinin 2 MU üzerindeki tork değerine ulaşılabilmesi için gereken toplam süreyi göstermektedir. ts2, prosesin kontrolü için önemli bir değerdir [16,25,26].

#### 1.4.1.2. Kauçuk proses analizörü (RPA)

Kauçuk proses analizörü, kauçuk malzemelerin hem hamur formunda, hem de vulkanize olduktan sonra dinamik özelliklerin ölçülmesinde kullanılan bir test cihazıdır [27]. Deneysel çalışmada Montech marka R3000 model RPA kullanılmıştır.

RPA ile, izotermal veya izotermal olmayan testlerin gerçekleştirilmesi mümkündür. Ayrıca farklı deformasyon (gerinim) ve frekans koşullarında da ölçüm yapılabilmektedir. Böylelikle birçok dinamik özelliğin takibi eş zamanlı sağlanabilir. Tasarım açısından klasik hareketli reometreler ile benzerlik gösterir. Bu yolla, RPA'da kauçuk malzemelerin sönümleme özellikleri, işlenebilirlikleri, dolgu dağılımı, kalıp ağzında şişme, çapraz bağ yoğunluğu gibi çok sayıda özelliği belirlenebilmektedir. Ayrıca RPA ile ham kauçukların molekül ağırlığı, molekül ağırlığı dağılımı ve dallanma gibi özelliklerinin belirlenmesi de mümkündür [19,28,29].

Payne testi, polimer ile dolgu taneleri arasındaki etkileşim seviyesini belirlemede kullanılan bir yöntem olup, hem hamura hem de vulkanizata uygulanabilmektedir. Dinamik bir test sırasında düşük deformasyonlarda dolgu tanecikleri ve polimer arasında ayrılma gözlenmezken, deformasyon arttırıldıkça dolgu tanecikleri polimer zincirinden ayrılmaya başlar. Bu ayrılma sonucu malzemenin modülü azalmaya başlar. Modüldeki azalma ne kadar fazla ise dolgu tanecikleri ile polimer zincirleri arasındaki etkileşim o kadar zayıf demektir. Malzemenin depo modülünün düşük ve yüksek deformasyon koşullarındaki farkı Payne etkisini ifade eder. Güçlü polimer-dolgu etkileşimi için Payne etkisinin düşük olması arzu edilir.

Bu test sabit frekans ve sıcaklıkta uygulanır. Örnek numune üzerinde belirlenen geniş bir aralıkta gerinim taraması yapılırken depo modül değerleri de kayıt altına alınır. Düşük deformasyon değerlerinde yalnızca kırılma gösteren aglomere dolgu kümelerini bir arada tutan zayıf bağlardır. Yüksek deformasyon değerlerinde ise aglomerat ile kauçuk zincirlerinin oluşturduğu etkileşimler de kırılma gösterir ve depo modülü değerindeki azalma bu nedenle olur.

Frekans taraması da Payne testi gibi hamur ya da vulkanizata uygulanabilen bir test yöntemidir. Hamur üzerinden gerçekleştirilen frekans taraması sırasında elde edilen sönümleme faktörü (tan delta) değerleri işlenebilirliği değerlendirmede kullanılırken, vulkanize olmuş örneğe uygulanan frekans taraması sırasında elde edilen tan delta değerleri malzemenin kullanımı sırasında farklı frekanslardaki sönümleme davranışlarını tahmin etmede faydalı bir araçtır. Hamur formundaki örnekte tan delta

değerlerinin yüksek olması genel olarak kolay işlenebilirliği, vulkanize olmuş örnekte ise düşük tan delta değerleri yüksek elastik performansı işaret eder.

RPA’da hamur ve vulkanizat üzerinden gerçekleştirilen peşpeşe ölçümler ile Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımı uyarınca fiziksel ve kimyasal çapraz bağ yoğunluklarının ayrı ayrı ölçülebilmesi mümkündür [30]. Bu yaklaşım, çaprazbağların fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki farklı şekilde oluştuğunu savunur. Fiziksel çapraz bağlar, hamur hazırlama sonrası oluşan, kauçuktaki zincir takılmaları ve dolgu-polimer etkileşimi kaynaklı oluşan bağlardır. Kimyasal çapraz bağlar ise, vulkanizasyon sırasında yeni oluşan çapraz bağlar olarak tanımlanır. Vulkanizat üzerinden ölçülen görünür çapraz bağ yoğunluğunun Eşitlik 1.1’de verildiği gibi bu iki değer toplamına eşit olduğunu ifade eder.

$$X_{\text{tot}}=X_{\text{chem}}+X_{\text{phy}} \quad (1.1)$$

Eşitlik 1.1’de  $X_{\text{chem}}$  vulkanizasyon esnasında oluşan çapraz bağ yoğunluklarının konsantrasyonu iken  $X_{\text{phy}}$  ise hamurda vulkanizasyondan önce mevcut olan çapraz bağ konsantrasyonudur. Şişme ölçümleri, statik ve dinamik testler ile hesaplanan çapraz bağ yoğunlukları ile  $X_{\text{tot}}$  büyüklüğünün kıyaslanması mümkündür.  $X_{\text{phy}}$  büyüklüğü hamurun çapraz bağ konsantrasyonu olarak düşünülürse plato modülü ile çapraz bağ yoğunluğu ilişkilendirilebilir.

Bu yaklaşıma göre, hamur üzerinden 100°C’de ve sabit %3,5 deformasyon koşullarında 5 Hz frekansta ölçülen depo modülü fiziksel çapraz bağ yoğunluğunun hesaplanmasında kullanılabilir. Bu ölçüm sonrası örnek, RPA’nın kalıbında, seçilen sıcaklık için daha önce belirlenen bir pişme süresince 1,67 Hz sabit frekans ve %7 deformasyon koşullarında vulkanize edilir. Vulkanizasyon sonrası soğutulularak, tekrar 100°C’de ve %3,5 deformasyonda bu kez 0,5 Hz frekansta ölçülen depo modülü değeri ise görünür ya da toplam çaprazbağ yoğunluğunun hesaplanmasında kullanılır. Eşitlik 1.2’de verildiği şekilde kimyasal çapraz bağ yoğunluğu, toplam çapraz bağ yoğunluğu ile fiziksel çapraz bağ yoğunluğunun farkı olarak ifade edilir.

$$X_{\text{chem}}=[G'_{\text{cured}} (@0,5 \text{ Hz})-G'_{\text{uncured}} (@5 \text{ Hz})]/2RT \quad (1.2)$$



## 1.4.2. Vulkanizasyon sonrası karakterizasyon yöntemleri

### 1.4.2.1. Çekme testi

Çekme testi, malzemelerin mekanik özelliklerinin aydınlatılmasında en çok kullanılan karakterizasyon yöntemidir. Çekme testi, universal test cihazı olarak isimlendirilen bir ekipman yardımıyla gerçekleştirilir. Bu testte ölçülen kopma dayanımı, kopma uzaması ve modül gibi özellikler, malzemelerin çalışacağı şartlara ne kadar elverişli olduğu ortaya konur [6,31].

Standartlara uygun geometride hazırlanan numune, testin hedeflenen koşullarda gerçekleştirilebilmesi üzere cihaz çeneleri vasıtasıyla sıkıştırılır. Numuneye, belirli büyüklüğe sahip ilk çekme kuvveti uygulandıktan sonra uygulama, seçilen sabit hızda ve numunenin kopmasına kadar sürdürülür. Polimerin türü, test sıcaklığı, testin hızı gibi faktörler uzama davranışını etkilemektedir. Cihaz tarafından gerilmeye karşı uzama grafiği kaydedilir. Bilgisayar donanımlı universal test cihazları ile gerilim-gerinim eğrileri çok kısa sürelerde çizilmektedir [6,31].

Çekme testi sonuçlarından birçok mekanik özelliğe ulaşılabilir. Bunlar özetle malzemenin kopma, akma ve çekme gerilimleri, akma ve kopma noktalarındaki uzama değerleri, Poisson oranı gibi özelliklerdir [6]. Deneysel çalışmada kullanılan Instron marka universal test cihazının fotoğrafı Şekil 1.16'da verilmiştir.



Şekil 1.16. Universal test cihazı

#### 1.4.2.2. Sertlik testi

Sertlik, katı malzemelerin batmaya karşı gösterdikleri direncin bir ölçüsüdür. Bu testte çoğunlukla kuvvet uygulanır ve kuvvet sonucu oyuntu veya girinti oluşumu gözlenir.

Malzeme cinsine göre test yöntemleri farklılık göstermektedir. Rockwell, Barcol ve Shore sertlik testleri kullanılarak polimerlerin sertlikleri ölçülebilir. Rockwell testi en çok uygulanan sertlik testi olup genelde sert plastiklerde kullanılır. Shore sertlik testi, durometre adı verilen bir aletle ölçülür. Sert bir yüzeye konulan numunenin üzerine çentikleyici ucu getirilerek kuvvet uygulanır ve batma derinliği ölçülerek test gerçekleştirilir. Shore testi, çoğunlukla yumuşak malzemelerde kullanılır. Kauçukların ve yumuşak plastiklerin sertlik ölçümünde tercih edilir. Shore testlerinde ilk batma sertliği ve normal sertlik değerleri genellikle kuvvet uygulama sürelerinden sırasıyla 1 s ve 15 s sonra ölçülen değerlerdir [6]. Deneysel çalışmada kullanılan Zwick marka sertlik ölçerin fotoğrafı Şekil 1.17’de verilmiştir.



Şekil 1.17. Sertlik ölçer

#### 1.4.2.3. Kalıcı deformasyon testi

Kauçuk malzemeler, üzerlerine yük uygulandığında şekil değiştirirler. Sonrasında yük kaldırılrsa bile eski boyutlarına tamamen dönemezler. Boyutlar arasında oluşan bu farklılık kalıcı deformasyon olarak ifade edilir. Kalıcı deformasyon testinde vulkanizatlar silindir biçiminde hazırlanır. Test düzeneğindeki plakalar arasına

yerleştirilir. Numuneler kalınlıklarının %75'ine kadar sıkıştırılarak plakalar sabitlenir. Test süresi tamamlandığında plakalar açılarak numunenin eski haline geri dönme düzeyi ölçülür. Testin sonuçları numune şekli, ön şartlandırma ve deformasyon hızına göre farklılık gösterebilir. Bununla birlikte kalıcı deformasyon, numunenin şekil değiştirme miktarı başlangıç şekli ile oranlanarak hesaplanır [11,32]. Deneysel çalışmada kullanılan kalıcı deformasyon test düzeneğinin fotoğrafı Şekil 1.18'de verilmiştir.



Şekil 1.18. Kalıcı deformasyon test seti

#### 1.4.2.4. Aşınma testi

Aşınma testi, silindirik şeklindeki kauçuk numunenin, aşındırıcı yüzeye sahip test cihazının yüzeyine belli temas basıncı ile sürtünerek hareket etmesi ve bu sıradaki hacim kaybının ölçülmesi prensibine dayanmaktadır. Aşınma direnci numunenin kütlesinde oluşan kayıp ve yoğunluğun yardımı ile hesaplanır. Testin sonucu genellikle hacim kaybı, bazen de kütlede yüzdesel kayıp olarak raporlanır [32,33]. Deneysel çalışmada kullanılan Devotrans marka DVT DA 6 model aşınma test cihazının fotoğrafı Şekil 1.19'da verilmiştir.



Şekil 1.19. Aşınma test cihazı

#### **1.4.2.5. Yaşlandırma testi**

Yaşlandırma testleri, çevre koşullarından etkilenen malzemelerin doymamışlık, zayıf ana zincir yapısı gibi nedenlerle oluşan yaşlanma durumlarının laboratuvar koşullarında hızlandırılmış olarak incelenmesi esasına dayanır. Yaşlandırma testleri ürünün maruz kaldığı koşullar dikkate alınarak gerçekleştirilir. Ürün hava, güneş ve sıcaklık gibi farklı şartlardan etkilenebilir. Laboratuvar ortamında çeşitli özelliklerin analizi gerçekleştirilir. Yaşlanmadan önce ve sonra testler yapılarak sonuçlar arasındaki farklılıklar incelenir [32,34]. Deneysel çalışmada örneklerin ısıtılı yaşlandırılmasında Nüve marka KD 200 model hava sirkülasyonlu etüv kullanılmıştır.

## 2. LİTERATÜR TARAMASI

Bu tez çalışmasına kaynak oluşturan literatür genel olarak EPDM'in dinamik uygulamalarda kullanıldığı çalışmalar ve sıvı kauçukların çeşitli amaçlarla kullanıldığı çalışmalar olmak üzere ayrı ayrı gruplandırılmıştır.

Doğal kauçuk, yüksek elastikiyeti sayesinde dinamik uygulamalarda kullanım için en uygun hammadde olmakla birlikte, özellikle yetersiz ısıl dayanımı nedeniyle yüksek sıcaklık ve oksidatif dayanımın önemli olduğu dinamik uygulamalarda kullanımı sınırlıdır. Doğal kauçuğun ısıl performansını geliştirmek üzere çok sayıda çalışma gerçekleştirilmiştir ve söz konusu uygulamalarda alternatif çözümler aranmaya da devam etmektedir. Simma ve diğ. yaptıkları bir çalışmada lateks formunda iken diimid indirgemesi ile doğal kauçuğa hidrojen bağlayarak ısıl kararlılığını ve yaşlanma direncini artırmayı amaçlamışlardır [35]. Vulkanizasyon sisteminde peroksit, çinko oksit, stearik asit ve hızlandırıcı içeren karışımlar hazırlanmıştır. Modifiye doğal kauçuk oranı birbirinden farklı olan karışımlarda bu oranın artışıyla birlikte parçalanma (dekompozisyon) sıcaklıklarının da yükseldiği görülmüştür. Hidrojenlenmiş doğal kauçuğun daha yüksek ozon direncine sahip olduğu ve yaşlanma sonrasında bile mekanik özelliklerini koruyabildiği gözlemlenmiştir.

Tanrattanakul ve diğ. doğal kauçuk ve ultra düşük yoğunluklu polietilen (ULDPE) içeren yeni kauçuk hamurları geliştirmeye çalışmışlardır [36]. Laboratuvar tipi açık milde iki polimerin üç farklı oranda kullanıldığı hamurlar hazırlanmış, fiziksel ve mekanik özellikleri stiren-bütadien kauçuk (SBR) ile doğal kauçuğun (NR) karıştırılması ile oluşturulan hamurların özellikleri ile karşılaştırılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilen morfolojik analiz sonucu ULDPE'nin NR ile uyumlu olduğu ve bir uyumlaştırıcı kullanımının gerekli olmadığı görülmüştür. NR/ULDPE karışımlarının gerilme özellikleri, yırtılma mukavemeti ve yaşlanma direnci gibi özellikleri NR/SBR karışımlarına oranla daha üstün sonuçlar verirken NR/SBR karışımlarını aşınma ve bükülme-çatlama dirençleri

daha düşük bulunmuştur. Dikünil peroksit ilavesi ile karışımın ULDPE fazının çapraz bağlanabildiği görülmüştür. Çapraz bağlama ile gerilme özellikleri, aşınma ve yaşlanma direncinin arttığı görülmüştür. Mooney viskozitesi, sertlik, esneklik gibi özellikleri NR/SBR ve NR/ULDPE karışımları için benzer seviyelerde ölçülmüştür. ULDPE’de çapraz bağlama ile karışımın aşınma ve yaşlanma direnci geliştirilmiştir.

Vinod ve diğ. alüminyum tozu ile takviye edilmiş doğal kauçuk kompozitlerinin bozunma davranışlarını incelemiştir [37]. Alüminyum tozu ile hazırlanan kompozitlerin HAF, GPF, silika ve asetilen siyahı gibi diğer dolgu maddeleri ile hazırlanan kompozitlerle karşılaştırıldığında ısıl yaşlanmadan sonra mekanik özellik kayıplarının daha az olduğu gözlemlenmiştir. Alüminyum içeren doğal kauçuk vulkanizatlarının 70°C’de 7 gün boyunca yaşlandırılması sırasında yavaş ve sürekli çapraz bağlanma nedeniyle gerilme mukavemetinin hafifçe arttığı, ama uzun süreli yaşlanmada zincir kesilmesi reaksiyonlarının daha baskın olması nedeniyle gerilme mukavemetinin azaldığı ve ozon etkisine karşı daha dirençli oldukları belirtilmiştir. Bu kompozitlerin ayrıca gama ışınlarına karşı da daha dayanıklı olduğu saptanmıştır.

Lopez-Manchado ve diğ. doğal kauçuğa tek duvarlı karbon nanotüplerin (SWNTs) ilavesinin fiziksel ve mekanik özelliklere olan etkilerini araştırmışlardır [38]. Hazırlanan malzemeler dinamik mekanik analiz (DMA), diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve Raman spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. SWNT ilave edilen kompozitlerin sonuçları ile NR/karbon siyahı kompozitlerinin özellikleri karşılaştırılmıştır. Kalorimetrik analiz sonucunda her iki dolgu maddesinde de NR reaksiyon vulkanizasyon üzerinde hızlandırıcı etki yarattığı ama SWNT’ler matris eklendiğinde etkinin daha belirgin olduğu görülmüştür. SWNT ile dolgu matris etkileşimi daha da güçlenmiştir. Dinamik mekanik analiz sonucunda SWNT ilavesinin NR vulkanizasyon reaksiyonunu hızlandırdığı ve nanotüplerin elastomer matris üzerindeki belirgin bir güçlendirici etkisi olduğu sonucuna varılmıştır.

Doymuş ana zincir yapısından dolayı EPDM’in ısıl dayanımı ve ozon direncinin oldukça iyi olduğu bilinmektedir. Yüksek sıcaklığın söz konusu olduğu uygulamalarda EPDM yerinde bir seçimdir. Bununla birlikte dinamik performansının geliştirilmesi gereklidir. Literatürde EPDM’in dinamik özelliklerine değinen çalışmalara rastlamak mümkündür.

Sohn ve diğ. EPDM esaslı malzemelerin dinamik-mekanik özelliklerini Dinamik Mekanik Termal Analizör (DMTA ) ile inceleyerek akustik sensör gibi uygulamalarda kullanımını değerlendirmiştir [39]. Değişik oranlarda silikonkarbür (SiCps), bakır ve alüminyum içeren EPDM karışımlarında pişirici olarak DCP tercih edilmiştir. En düşük  $\tan \delta$  değeri ve en yüksek elastik modül değerleri bakır oranı %20 olan karışımlarda ölçülmüştür. En yüksek  $\tan \delta$  değerini ise SiCps oranı %40 olan karışım vermiştir.

Mao ve diğ. EPDM'in sönümlenme özelliklerini alifatik yapılu bir hidrokarbon reçinesi ile geliştirmeye çalışmışlardır [40]. Dinamik-mekanik analiz sonuçlarında  $\tan \delta$  piklerinin reçine artışı ile daha yüksek sıcaklıklara doğru kaydığı görülmüştür. Mika eklenmesiyle birlikte ise sönümlenme aralığı genişlemiştir. EPDM ile C94 reçine harmanlarının sönümlenme uygulamaları için iyi bir potansiyel olduğu sonucuna varılmıştır. Aynı çalışmada, NBR'nin de kullanıldığı üçlü sistemlerde de mükemmel sönümlenme gözlemlenmiştir. Bu karışımlarda NBR fazının homojen dağılması sonucu camsı geçiş sıcaklığının yükseldiği, bir başka deyişle takviye edici işlev sergilediği gözlemlenmiştir.

Ginic-Markovic ve diğ. EPDM'in viskoelastik özelliklerini DMA ile araştırmıştır [41]. Dolgusuz EPDM ve 138 phr karbon siyahı eklenen EPDM karışımlarına germe modunda gerinim taraması, gerilim gevşemesi, sıcaklık taraması testleri uygulanmıştır. Testler sonucunda dolgu içeren karışımlar lineer olmayan viskoelastik özellik, dolgu içermeyen EPDM ise lineer viskoelastik özellik göstermiştir. Yüksek karbon siyahı kullanımının sonucu oluşan aglomeraların zincirlerin hareketliliğini kısıtlaması sonucu bu davranışın gözlemlendiği açıklanmaya çalışılmıştır.

EPDM'in dinamik özelliklerinin sentez aşamasında geliştirilmesi hedeflenmiş ve bu amaçla Yakın geçmişte Lanxess firması tarafından, ultra yüksek molekül ağırlığına sahip ve dar molekül ağırlığı dağılımı sergileyen yeni nesil EPDM tipleri geliştirilmiştir. Bu EPDM tipleri arasında ticari potansiyel görülen bir çeşidi ile oldukça başarılı sonuçlar alınabilmektedir. Lanxess firması tarafından 2014 yılında yayınlanan ilk çalışmada yeni nesil EPDM ile EPDM çeşitlerinin dinamik özellikleri karşılaştırılmıştır [1]. Van-Gurp-Palman yöntemi ile bulunan minimum faz açıları incelendiğinde yüksek molekül ağırlığına sahip yeni EPDM'in faz açısının diğer

türlere göre düşük olduğu görülmüştür. Yeni geliştirilen EPDM'in faz açısının sektördeki birçok polimerden oldukça düşük olduğu gösterilmiştir. Aynı çalışmada yeni EPDM'in kükürt ve peroksitli formülasyonları ile doğal kauçuğun kükürt ve peroksitli formülasyonlarının dinamik özellikleri karşılaştırılmıştır. Dinamik özelliklerin incelenmesinde RPA, DMA ve MTS yöntemleri kullanılmıştır. Ayrıca numunelere 100°C ile 120°C de uygulanan yaşlandırma testleri sonucunda, NR formülasyonlarında ciddi düşüşler ölçülürken, EPDM formülasyonlarının mekanik özelliklerinde önemli farklılıklar olmadığı görülmüştür. Yüksek oranda kükürt içeren NR, dinamik özellikler açısından en iyi performansı göstermiştir. Yeni nesil EPDM, ya da başka bir ifade ile Ultra EPDM formülasyonlarının dinamik özellikleri NR'dan bir miktar düşük olmasına rağmen, NR ile yarışabilir seviyede ölçülmüştür. Ayrıca çalışmada peroksit ve kükürtle vulkanize olmuş EPDM'lerin dinamik özellikleri açısından aralarında önemli bir fark olmadığı da vurgulanmıştır.

2015 yılında firma tarafından yayınlanan bir diğer çalışma da, farklı kükürt oranlarına sahip %95 EPDM ve %5 NR içeren formülasyonlar üzerine odaklanmaktadır [42]. Çalışmada referans olarak farklı oranlarda kükürt içeren formülasyonlar da hazırlanmıştır. Dinamik özelliklerin ölçümünde RPA ve MTS kullanılmıştır. Dinamik özelliklerin dışında kalıcı deformasyon, yaşlanma, yorulma davranışı, sertlik gibi özellikler de incelenmiştir. Çalışmanın sonucunda NR/EPDM formülasyonlarının vulkanizatların çalışma ömrünü uzattığı görülmüştür. Ayrıca yorulma veya ısıl dayanım gibi özelliklerde taviz vermeden, dinamik uygulamalarda kullanımı mümkün olan formülasyonlara da ulaşılabilmektedir.

Karaağaç ve diğ. NR, geleneksel EPDM ve yeni nesil EPDM'i sıcaklık taramalı gerilim gevşeme (TSSR) ile incelemiştirler [43]. Gerilme özellikleri, çaprazbağ yoğunlukları, karakteristik sıcaklıkları, izotermal ve izotermal olmayan gevşeme davranışlarını tayin etmişlerdir. Çalışmada EPDM bazlı vulkanizatların gerilim gevşemesi özelliklerinin değerlendirilebilmesi, NR/BR bazlı referans hamuru ile iki farklı EPDM'i kıyaslamak için toplamda 7 farklı karışım hazırlanmıştır. TSSR tekniğinin NR ve EPDM elastomerlerinin incelenmesinde hızlı ve pratik bir teknik olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Az miktarda proses yağı kullanılması iyi işlenebilirlik sağladığından servis sıcaklıklarını da iyileştirmiştir. Çalışmanın sonucunda geleneksel EPDM'e kıyasla alternatif EPDM'in lineer zincir yapısı sebebiyle



gelişmiş gerilme mukavemetine sahip olduğu görülmüş ve izotermal olmayan gevşeme testlerindeki karakteristik sıcaklık kaymasının yağ katılmasından kaynaklı daha hızlı bir özellik kaybı olması ile ilişkilendirilmiştir.

Karaağaç ve diğ. başka bir çalışmada ise yeni nesil EPDM'i hedef dinamik uygulamalar için reolojik, mekanik, dinamik-mekanik, yaşlanma gibi davranışları açısından incelemişlerdir [44]. NR, geleneksel EPDM ve özel bir sınıf EPDM kullanılarak toplamda 9 karışım hazırlanmıştır. NR esaslı referans ile EPDM'in servis sıcaklığı ve dinamik performansları kıyaslanmıştır. Alternatif EPDM'in geleneksel NR bazlı formülasyonlara göre yaşlanma sonrası daha az mekanik özellik kaybı sergilemesi önemli bir avantaj olarak değerlendirilmiştir. Ayrıca alternatif EPDM bazlı formülasyonların mükemmel geri tepme değerleri ile daha iyi dinamik performans sergilediği gösterilmiştir. Sonuç olarak EPDM'in uygun zincir yapısı oluşturulabilmesi halinde NR'ye rakip olabileceği ifade edilmiştir.

Ticarileşmeleri ancak yakın geçmişe dayandığından, literatürde sıvı kauçukların kullanıldığı çalışmalara göreceli olarak daha az rastlanmaktadır. Hirata ve diğ. Kuraray tarafından geliştirilen bütadien esaslı sıvı kauçuklar (LBR) ile lastik formülasyonları üzerine çalışmışlardır [45]. Çalışmada, sıvı kauçuklarının farklı formülasyonlarda proses yağına kıyasla yine farklı performanslar sağlayabileceği, proses yağı yanı sıra katkı maddesi olarak da kullanılabileceğinden bahsedilmiştir. Bu durum, sıvı kauçukların katı halde bulunan klasik kauçuklarla birlikte vulkanize olabilmeye yeteneği ile ilişkilendirilmiştir. Sıvı bütadien kauçuğun kış lastiklerinin daha uzun ömürlü olmasına ve düşük yuvarlanma direncine sahip olmasına katkı sağladığı sonucuna varılmıştır.

LIR ile modifiye edilmiş lastik karışımları üzerine az sayıda çalışma mevcuttur. Genellikle işlenebilirliği iyileştirme ve düşük enerji tüketimine katkı sağlaması hedeflenen çalışmalara rastlanmaktadır. Li ve diğ. lastik karışımlarında sıvı izopren kauçuğun (LIR) dinamik mekanik özelliklere etkisini incelemişlerdir [46]. Bu çalışmada DMA kullanılarak sıcaklık taraması gerçekleştirilmiş, sönümleme oranları takip edilmiştir. LIR ilavesi ile E-SBR hamurlarında bağlı kauçuk (bound rubber) içeriği ve vulkanizatların çapraz bağ yoğunluklarında artış olduğu görülmüştür. LIR

eklenmiş E-SBR vulkanizatlarının düşük yuvarlanma direnci ve yüksek ıslak tutuş sergileyebildiği sonucuna varılmıştır.

Nakazono ve diğ. SBR vulkanizatlarının mekanik özelliklerini incelemişlerdir [47]. Araştırmada plastikleştirici olarak sıvı polibütadien kauçuk (LBR) ve sıvı stiren-bütadien kauçuk (LSBR) kopolimerleri ile çalışmışlardır. İki sıvı kauçuk tipinin de SBR'nin ağ yapısında koruyucu etkisinin olduğunu ve vulkanizatların sıcakta kullanımları süresince sabit mekanik özellikler sergilediğini görmüşlerdir. Sıvı kauçukların, SBR esaslı malzemelerin akış özellikleri korunurken, yaşlanma sırasında kararlılığını geliştiren üstün özellikli plastikleştiriciler olduğu sonucuna varılmıştır.

Nakazono ve diğ. tarafından yapılan bir diğer çalışmada SBR vulkanizatlarını sıvı stiren-bütadien kopolimeri (LPSB), sıvı polibütadien (LPB), sıvı poli izopren (LPI), ve sıvı hidrojene poli izopren (LPHI) ile hazırlayıp, geleneksel proses yağları ile hazırlanan muadilleri ile karşılaştırmışlardır [48]. Karakterizasyon amacıyla diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve dinamik mekanik analiz test cihazı (DMA) kullanılmıştır. Sıvı kauçukların SBR hamurlarında plastikleştirici olarak kullanılabilmesi, proses yağı yerine sıvı kauçuk kullanıldığında vulkanizatların ısı yaşlanma sonrası mekanik özellik kayıplarının çok daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durum, sıvı kauçukların kauçuk çapraz bağ yapısına katılması sayesinde ısı yaşlanma sırasında yapıdan ayrılmaması ve etkinliğini devam ettirebilmesine bağlanmıştır. LPI ve LPHI kullanılan vulkanizatlarda zaman içinde faz ayrımı gözlenirken, kimyasal olarak SBR ile uyumlu olan LPSB ve LPB'de ise homojenlik açısından herhangi bir olumsuzluk gözlenmemiştir.

Vecera ve diğ. sıvı polibütadienin inorganik dolgu takviyeli kompozit malzemelerde kullanılabilirliğini incelemişlerdir [49]. Kükürt ile vulkanize edilerek hazırlanan kompozit malzemelerin mekanik özelliklerinin sıvı kauçuk ile iyileştirilebileceğini göstermişlerdir. Ayrıca sıvı polibütadien ile kompozit malzemelerin kimyasal kararlılığının da iyileştirilebildiği ortaya konulmuştur.

He ve diğ. sıvı doğal kauçuğun (LNR) organik ve inorganik kompozitlerde uyumlaştırıcı olarak kullanılabilirliğini araştırmışlardır [50]. Bu amaçla, doğal kauçuk-silika kompozitlerini (W (NR-SiO<sub>2</sub>)) yaş birleştirme teknolojisi ile

hazırlamışlardır. LNR içeriği ve ıslak birleştirme teknolojisinin dolgu dağılımı, termal stabilite, Payne etkisi ve mekanik özellikler üzerindeki etkileri incelenilmiştir. Çalışma sonucunda LNR ilavesinin vulkanizasyon verimini olumlu etkilediği ve kompozitlerde Payne etkisini azalttığını göstermişlerdir. LNR ile hazırlanan vulkanizatların ıslak tutuş ve yuvarlanma direncinde iyileşmeler görülmüştür. Yırtılma ve çekme dayanımlarının da LNR ilavesi ile arttığı sonucuna varılmıştır.

Literatür taramasında özetlendiği gibi dinamik uygulamalarda yeni nesil EPDM'lerin doğal kauçuk yerine kullanılabilirdiği, bu yolla hem dinamik özellikleri hem de ısı dayanımı yeterli malzemeler üretilebildiği görülmüştür. Bununla birlikte, yeni nesil EPDM'lerin yüksek molekül ağırlıkları ve lineer moleküler yapıları nedeni ile işlenebilirlik açısından bazı kısıtlamaları olduğu da bilinmektedir. Bu çalışmada, yeni nesil EPDM'lerin işlenebilirliklerini geliştirmede sıvı kauçukların etkinliği değerlendirilmiştir. Sıvı kauçukların proses kolaylaştırıcı etkilerinin yanısıra, geleneksel proses kolaylaştırıcılardan farklı olarak katı kauçuk matris ile birlikte çapraz bağ yapısına katılabiliyor olması avantajından faydalanılması hedeflenmiştir. Açık literatürde bu kapsamda yapılan bir çalışmaya rastlanamamıştır ve söz konusu boşluğun bu tez çalışması ile doldurulması amaçlanmıştır. Yüksek sıcaklıkta dinamik performans sağlayan yeni nesil EPDM formülasyonları bütadien ve izopren esaslı sıvı kauçuklar kullanılarak modifiye edilmiştir. Hazırlanan formülasyonlar işlenebilirlik, reolojik özellikler, dolgu dağılımı, mekanik özellikler ve çapraz bağ yoğunluğu açısından değerlendirilmiştir.

### 3. MALZEME VE YÖNTEM

#### 3.1. Kullanılan Malzemeler

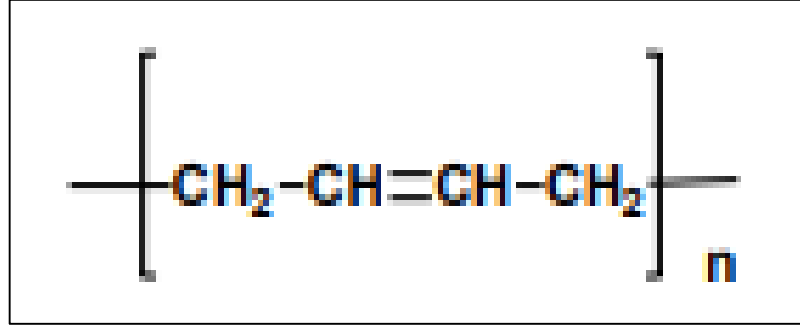
Çalışmada kullanılan malzemeler ve temin edildikleri firmalar Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1. Çalışmada kullanılan malzemeler

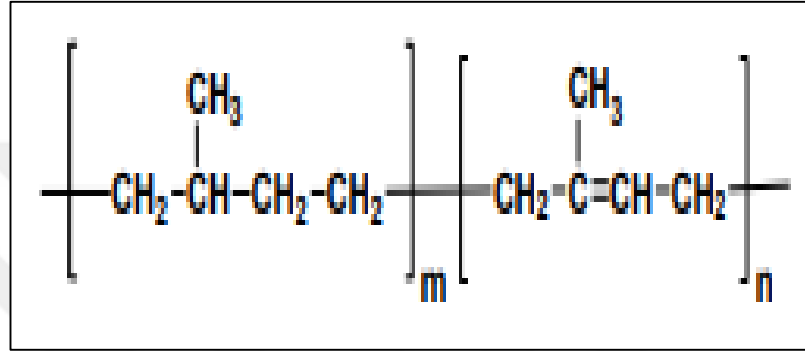
Malzeme	Temin Edilen Firma
EPDM 9565Q	Lanxess
Karbon Karası (FEF N 550)	OMSK
Parafinik Yağ (Octopus P 522)	Petroyağ
LBR 305	Kuraray
LIR 290	Kuraray
Çinko Oksit	RubberChem
Stearik Asit	RubberChem
CBS	RubberChem
MBT	RubberChem
Kükürt	RubberChem

Çalışmada hamur formülasyonlarında kauçuk matris olarak 150°C’de Mooney viskozitesi ML (1+8) 67 MU, etilen, ENB ve yağ oranları sırasıyla %62, %5,5 ve %33,3 olan EPDM (Keltan 9565Q) kullanılmıştır.

LBR 305 ve LIR 290 sıvı kauçuklarının molekül ağırlıkları sırasıyla 26.000 ve 31.000’dir. LBR 305 sıvı kauçuğun 38°C’de viskozite değeri 40 Pa.s ve camsı geçiş sıcaklığı (Tg) -95°C’dir. LIR 290 sıvı kauçuğun 38°C’de viskozite değeri 1.200 Pa.s ve camsı geçiş sıcaklığı (Tg) -59°C’dir. LBR 305 ve LIR 290’ın kimyasal yapıları sırasıyla Şekil 3.1 ve Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.1. LBR 305'in kimyasal yapısı



Şekil 3.2. LIR 290'nin kimyasal yapısı

Dolgu maddesi olarak kullanılan FEF N550 karbon karası,  $39 \pm 6 \text{ m}^2/\text{g}$  yüzey alanına sahip ve DBP değeri  $121 \pm 6 \text{ mg}/100 \text{ L}$ 'dir. Formülasyonlarda kullanılan diğer katkılar ise lastik ve kauçuk sektöründe yaygın olarak kullanılan ticari formlarında RubberChem firmasından temin edilmiştir.

## 3.2. Deneysel Yöntem

### 3.2.1. Hamur hazırlama

Kauçuk hamurları, Met-Gür marka 2 litre brüt hacmi olan dahili karıştırıcı (Banbury) ve açık mil birlikte kullanılarak hazırlanmıştır. Hamur üretiminde kullanılan malzemelerinin tartım işlemi hassas terazide yapılmıştır. Dahili karıştırıcıya ilk önce kauçuklar beslenerek uygun viskoziteye getirilmesi için 2 dakika süresince mastikasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Dolgu amaçlı kullanılan karbon karası ve proses yağı birlikte Banbury içerisine katılarak 1 dakika karıştırılmış, devamında sıvı kauçuklar ilave edilerek 1 dakika daha karıştırılmıştır. Aktivatör amaçlı çinko oksit ile stearik asit de eklenilerek karıştırma işlemine devam edilmiştir. CBS ile MBT hızlandırıcıları ve pişirici olarak kükürt de eklenerek 1 dakika karıştırılarak kauçuk

hamuru hazırlama işlemi tamamlanmıştır. Pişiricilerin kauçuk hamurlarına en son eklenilmesinin sebebi ön pişme güvenliğinin korunabilmesidir. Hazırlanan hamurlar açık milden geçirilerek levha haline getirilmiş ve böylelikle homojenizasyon aşaması da gerçekleştirilmiştir. Tablo 3.2 ve Tablo 3.3’de hazırlanan kauçuk hamurlara ait reçeteler verilmiştir.

Tablo 3.2. LBR 305 takviye edilen hamur formülasyonları

Bileşen	P5	L5	P5L5	L10	P5L10	L15	P5L15
	Miktar(phr)						
EPDM (9565Q)	150	150	150	150	150	150	150
FEF N 550	80	80	80	80	80	80	80
P.Yağ	5	0	5	0	5	0	5
LBR 305	0	5	5	10	10	15	15
LIR 290	0	0	0	0	0	0	0
ZnO	5	5	5	5	5	5	5
StAc	1	1	1	1	1	1	1
CBS	2	2	2	2	2	2	2
ZBEC	0	0	0	0	0	0	0
ZTDP	0	0	0	0	0	0	0
MBT	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Kükürt	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75

Tablo 3.3. LIR 290 ile takviye edilen hamur formülasyonları

Bileşen	P5	EL5	P5EL5	EL10	P5EL10	EL15	P5EL15
	Miktar(phr)						
EPDM (9565Q)	150	150	150	150	150	150	150
FEF N 550	80	80	80	80	80	80	80
P.Yağ	5	0	5	0	5	0	5
LBR 305	0	0	0	0	0	0	0
LIR 290	0	5	5	10	10	15	15
ZnO	5	5	5	5	5	5	5
StAc	1	1	1	1	1	1	1
CBS	2	2	2	2	2	2	2
ZBEC	0	0	0	0	0	0	0
ZTDP	0	0	0	0	0	0	0
MBT	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Kükürt	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75

Çalışmada P5 referans olmak üzere toplam 13 hamur hazırlanmıştır. LBR 305 ve LIR 290 olmak üzere iki farklı sıvı kauçuk ile çalışılmıştır. LBR 305 ile hazırlanan hamurlar L5, L10, L15, P5L5, P5L10 ve P5L15 kodlu hamurlardır. Bu hamurlar sırasıyla 5, 10, 15, 5, 10 ve 15 phr LBR 305 içermektedir. L5, L10, L15 kodlu hamurların bileşiminde parafinik yağ bulunmazken P5L5, P5L10 ve P5L15 kodlu

hamurlarda 5'er phr parafinik yağ bulunmaktadır. EL5, EL10, EL15, P5EL5, P5EL10, P5EL15 kodlu hamurlar ise LIR 290 ile hazırlanmıştır. LBR 305 ile hazırlanan hamurlara benzer şekilde kodlanmıştır. EL5, EL10, EL15 kodlu hamurlar sırasıyla 5, 10 ve 15 phr LIR 290 içermektedir. P5EL5, P5EL10, P5EL15 kodlu hamurlar ise belirtilen oranlarda LIR 290 içermekle birlikte, bu hamurlarda 5'er phr da parafinik yağ bulunmaktadır.

### **3.2.2. Hamur karakterizasyonu**

#### **3.2.2.1. Reometre testi**

Hazırlanan kauçuk hamurlarının reolojik özelliklerinin belirlenmesinde Alpha marka Pioneer model hareketli kalıp reometresi kullanılmıştır. Test, ASTM 5289 standardına göre gerçekleştirilmiş, hamurların optimum pişme süreleri 160°C 'de, 1,67 Hz frekans ve 0,5 °arc deformasyon koşullarında ölçülmüştür. Cihazdan elde edilen tork-zaman grafiklerinden kauçuk hamurlarına ait ML, MH, ts2, t50, t90, pişme genliği (cure extent) ve pişme hız indeksi (cure rate index) gibi reolojik parametreler belirlenmiştir. Pişme süreleri reometre grafiklerinden TechDig 2.0® yazılımı aracılığıyla belirlenmiştir. Her bir hamur için 3 adet numune test edilmiş, reolojik özelliklerin değerlendirilmesinde bu test sonuçlarının ortalamaları kullanılmıştır.

#### **3.2.2.2. RPA ile dinamik karakterizasyon**

Üretilen malzemelerin fiziksel ve kimyasal çapraz bağ yoğunlukları, çeşitli frekanslar için sönümlenme özellikleri ve Payne etkisinin ölçümünde Montech marka RPA 3000 model kauçuk proses analizörü (RPA) kullanılmıştır.

Tez çalışmasında hazırlanan tüm hamurlar için Payne etkisi, 60°C sabit sıcaklık ve 1 Hz sabit frekansta, %1 ile %240 aralığında gerçekleştirilen deformasyon (gerinim) taraması ile ölçülmüştür. Artan deformasyon düzeyine karşı depo modülü değerleri grafiğe geçirilmiş ve modül değerlerindeki değişimin büyüklüğü Payne etkisi ile ilişkilendirilmiştir. Örneklerin fiziksel, kimyasal ve toplam çapraz bağ yoğunlukları Lee-Pawłowski-Coran yaklaşımına göre, RPA'da gerçekleştirilen dinamik ölçümler aracılığıyla hesaplanmıştır. Fiziksel çapraz bağ yoğunluğunu hesaplamak üzere 100°C



sabit sıcaklık ve %3,5 sabit deformasyon koşullarında 5 Hz'teki depo modülü değerleri ölçülmüştür. Örnekler, 160°C'de ve MDR testlerinden belirlenen optimum pişme sürelerince kalıp içerisinde vulkanize edilmiş, vulkanizatların toplam çapraz bağ yoğunluğunu hesaplamak için 100°C sabit sıcaklık ve %3,5 sabit deformasyon koşullarında 0,5 Hz'teki depo modülü değerleri ölçülmüştür. Toplam ve fiziksel çapraz bağ yoğunluğu değerleri arasındaki fark, kimyasal çapraz bağ yoğunluğu olarak raporlanmıştır.

Frekans taraması testleri hamurlara uygulanmış, artan frekanslardaki tan delta değerleri ölçülerek işlenebilirliğin değerlendirilmesinde kullanılmıştır. Ölçümler 100°C sabit sıcaklık ve %7 sabit deformasyon koşullarında 0,1-100 Hz aralığında gerçekleştirilmiştir.

### **3.2.3. Vulkanizasyon**

Vulkanizasyon ve kalıplama işlemi 160°C'de 150 bar basınçta hidrolik sıcak pres ile gerçekleştirilmiştir. Kalıplama işlemi için belirli et kalınlığına sahip çerçeve şeklindeki kalıplar kullanılmıştır. Kalıp içerisine yerleştirilecek hamur miktarını belirlemek üzere çerçeve kalıbın iç hacmi ve ilgili hamurun yoğunluğu dikkate alınmıştır. Yoğunluk ölçümleri ISO 2781 standartlarına göre saf su içerisinde yapılmıştır. Her örnek için 3 numunenin ortalaması alınarak ortalama yoğunluk değerleri hesaplanmıştır. Örnekler, reometre eğrilerinden elde edilen optimum pişme süreleri uyarınca vulkanize edilmiştir. Çeşitli kalınlıklarda ve levha halinde kalıplanan vulkanizatlardan, standart kesme bıçakları yardımıyla örnekler kesilmiş ve vulkanizasyon sonrası malzeme özelliklerinin belirlenmesinde bu örnekler kullanılmıştır.

### **3.2.4. Vulkanizasyon sonrası testler**

#### **3.2.4.1. Çekme testi**

Çekme testi, ASTM D412 standartına göre universal test cihazında gerçekleştirilmiştir. Preste vulkanizasyon sırasında kalıplanan levhalardan papyon şeklinde kesilerek hazırlanan örneklere yaşlanma öncesinde ve sonrasında çekme testi yapılmıştır. Papyon şeklindeki numunelerin kalınlıkları komparatör yardımı ile,

ölçüm bölgesindeki 3 farklı noktadan ölçülerek ortalama kalınlık değerlendirilmiştir. Ekstansometre çenelerine yerleştirilen papyon örnekler 500 mm/dk hızda çekilmiş, paket program yardımı ile kopma dayanımı, modül ve kopmada uzama değerleri belirlenmiştir. Her bir karışım için 5 örneğin ortalama değerleri alınarak rapor edilmiştir.

#### **3.2.4.2. Sertlik testi**

Sertlik testi, Zwick Roell marka test cihazı ile, Shore A ölçüm başlığı kullanılarak ve ASTM D2240 standardı uyarınca gerçekleştirilmiştir. 6 mm kalınlığındaki vulkanizat plakalarından Quantum tezgah matkabı ile kesilen numuneler üzerinden ölçüm yapılmıştır. Kauçuk örnek ile sertlik ölçüm iğnesi 15 saniye kadar temas ettirildikten sonra okunan değer kaydedilmiş, her örnek için 3 farklı noktadan ölçüm yapılmış, her bir hamur için 5 farklı örnek test edilerek 5 örneğin ortalama sertlik değeri raporlanmıştır.

#### **3.2.4.3. Kalıcı deformasyon**

Kalıcı deformasyon özellikleri ASTM D395 Method B'ye göre belirlenmiştir. Komparatör yardımı ile, pişmiş numunelerin ilk kalınlıkları ölçülmüş ve silindirik şeklindeki numuneler plakalar arasına sıkıştırılarak 23°C'de 22 h ve 70°C'de 70 h bekletilmiştir. Her iki bekleme koşulu için de, süre sonunda düzenek açılmış, 30 dakika boyunca relaksasyon sonrası numune kalınlıkları tekrar ölçülmüştür. Her bir örnek için başlangıçtaki ve bekleme süresi sonrasındaki kalınlık değerlerinden yola çıkılarak % kalıcı deformasyon değeri hesaplanmıştır. Her hamur için 5'er örnek test edilmiş ve kalıcı deformasyon değerlerinin ortalamaları rapor edilmiştir.

#### **3.2.4.4. Aşınma testi**

Aşınma miktarlarının tespiti Devotrans marka aşınma test cihazı ile, ASTM D5963 standardına göre yapılmıştır. 6 mm kalınlığındaki silindirik numunelerin aşınma işleminden önce tartımları kaydedilmiştir. Tartımı yapılan numune cihaza takıldıktan sonra cihaz tarafından 40 metre mesafede, cihazın tamburuna takılı olan zımpara yüzey aracılığıyla aşındırılmıştır. Aşınan ve işlem öncesinde yoğunluğu bilinen

numune tekrar tartılarak aşınma kaybı hacimsel ( $\text{mm}^3$ ) türünden hesaplanmıştır. Her hamur için 5'er numune test edilerek sonuçların ortalama değerleri alınmıştır.

#### **3.2.4.5. Isıl yaşlandırma testi**

Örneklerin ısıl yaşlandırma sonrası özelliklerindeki değişimleri belirlemek amacıyla standart boyutlarda kesilen test örnekleri,  $70^\circ\text{C}$ 'de 70 saat boyunca Nüve marka hava sirkülasyonlu etüvde bekletilmiştir. Yaşlanmış örneklere çekme ve sertlik testleri uygulanmıştır. Yaşlanma sonrası özellikleri başlangıçtaki özellikleri ile kıyaslanarak kayıplar belirlenmiştir.



## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tablo 3.2 ve Tablo 3.3’de bileşimleri verilen, LBR 305 ve LIR 290 sıvı kauçukları ile hazırlanan hamurların reolojik, fiziksel, mekanik ve dinamik özellikleri bu bölümde değerlendirilmiştir. Davranışlarının birbirinden oldukça farklı olduğu düşünülen LBR ve LIR hamurları ayrı başlıklar altında raporlanmıştır.

### 4.1. LBR 305 ile Hazırlanan Hamurlar

#### 4.1.1. LBR 305 hamurlarının reolojik özellikleri

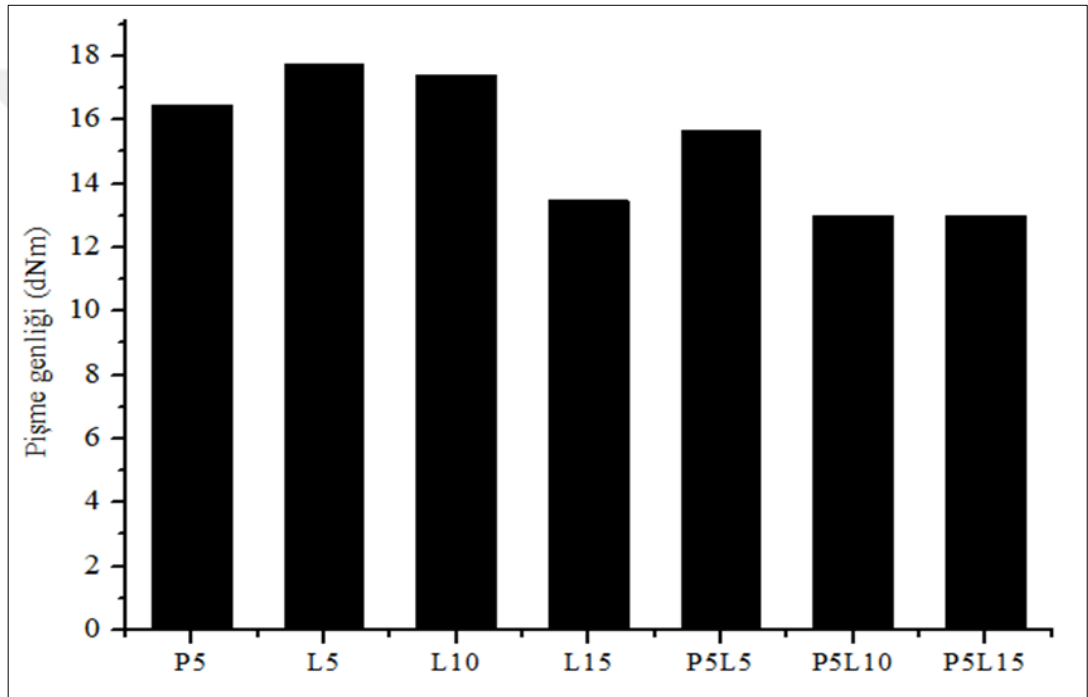
LBR 305 hamurlarının 160°C’de elde edilen reometre eğrileri değerlendirilmiş, önemli reolojik özellikleri Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. LBR 305 hamurlarının reolojik özellikleri

Reçete Kodu	P5	L5	P5L5	L10	P5L10	L15	P5L15
ML (dNm)	4,19	4,21	3,82	4,00	3,65	3,34	3,22
MH (dNm)	20,66	21,95	19,48	21,40	16,63	16,80	16,21
ts2 (dk)	1,48	1,16	1,23	1,08	1,22	1,30	1,24
t90 (dk)	5,44	3,86	3,61	3,73	3,82	3,29	3,10
Pişme genliği (dNm)	16,47	17,74	15,66	17,40	12,98	13,46	12,99
Pişme hız indeksi (CRI, dk <sup>-1</sup> )	25,27	37,08	41,96	37,74	38,41	50,34	53,67

ML değerleri incelendiğinde, yalnızca LBR 305'in kullanıldığı formülasyonlarda L10 sınırını aştıktan sonra hızlı bir viskozite düşüşü göze çarpmaktadır. LBR 305 ve parafinik yağın birlikte kullanıldığı hamurların ise tamamında oldukça düşük viskozite değerlerine ulaşılabildeği görülmektedir. Bir başka ifade ile, LBR 305'in proses yağı ile birlikte kullanıldığında, çok daha etkin bir viskozite düşüşü sağladığı söylenebilir.

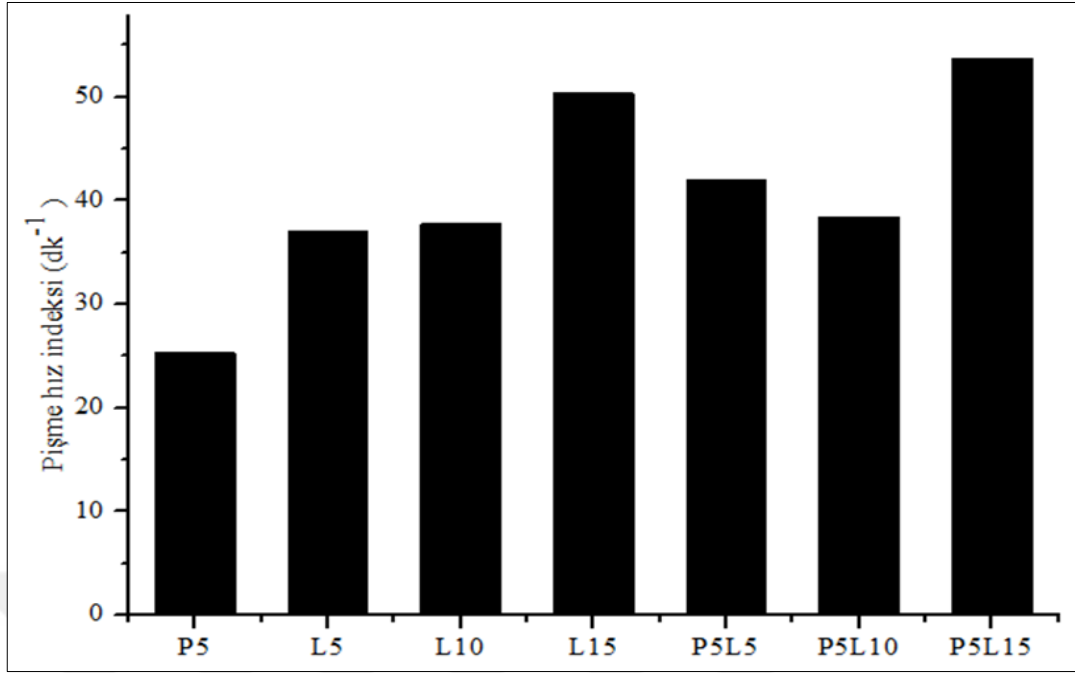
LBR 305 ile hazırlanan hamurların ve referans numunenin pişme genliği değerleri Şekil 4.1'de görsel olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 4.1. LBR 305 hamurlarının pişme genliği

LBR 305 kullanımı ile L5 ve L10 hamurlarında pişme genliğinin, bir başka ifade ile çapraz bağlanma düzeyinin referans hamura kıyasla daha yüksek olduğu, L10 sınırından sonra L15 hamurunda ise beklenen çapraz bağlanma düzeyine ulaşamadığı görülmektedir. Bu durum, L15 hamurunda pişme hızının diğer hamurlara kıyasla belirgin şekilde yüksek olmasına (Şekil 4.2) ve dolayısıyla çapraz bağlanma veriminin düşmesine bağlanmıştır.

LBR 305 ile hazırlanan hamurların pişme hız indeksleri Şekil 4.2'de görsel olarak ifade edilmiştir.

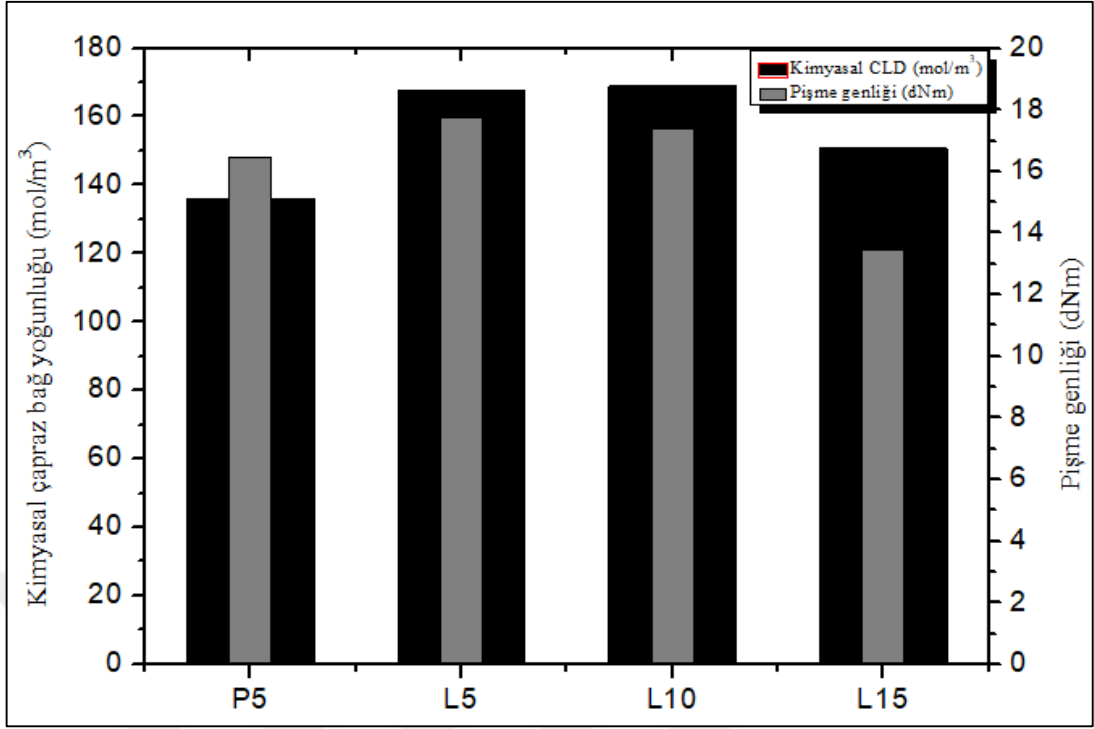


Şekil 4.2. LBR 305 hamurlarının pişme hız indeksi değerleri

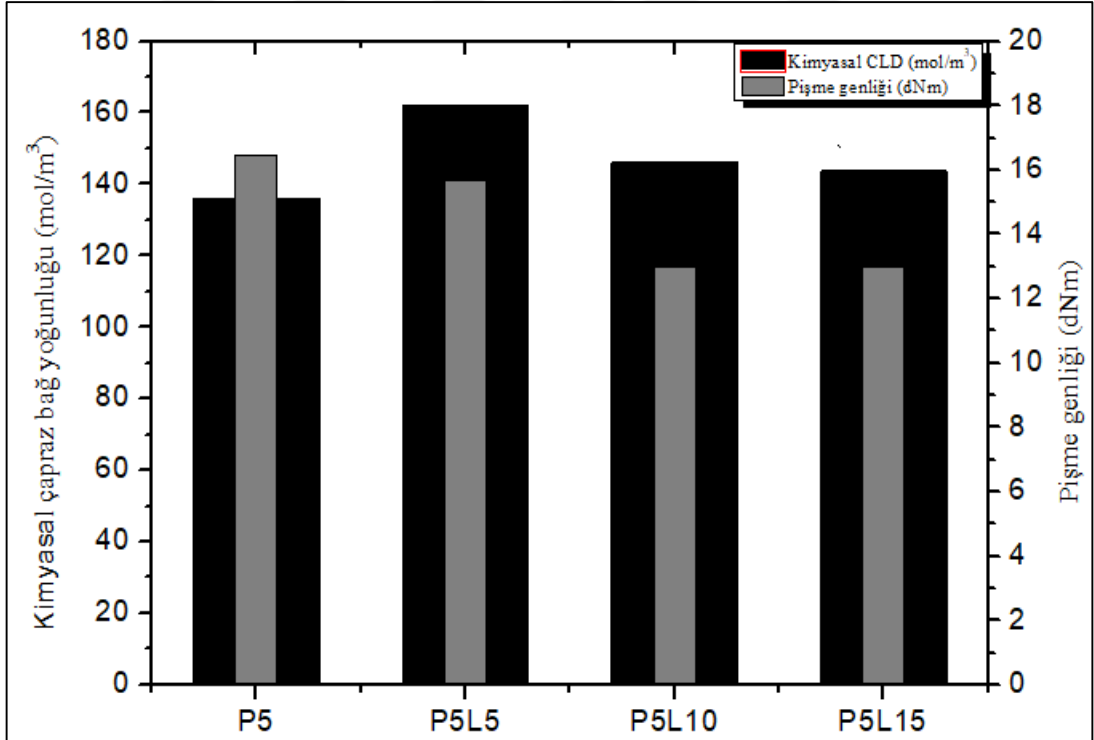
Sadece sıvı kauçuk içeren hamurlarda, LBR 305 kullanımı ile pişme hızının sistematik olarak arttığı görülmektedir. LBR 305'in parafinik yağ ile birlikte kullanımı durumunda da küçük sapmalar dışında aynı eğilim söz konusudur. Proses yağı ve sıvı kauçuk birlikte kullanıldığında vulkanizasyon hızını tek başına kullanım durumuna kıyasla %15 kadar daha fazla arttırdığı da görülmektedir. Bu durum, proses yağının pişiricilerin dağılımında olumlu etkisine bağlanmıştır. Bununla birlikte bu görüşün farklı testler aracılığı ile de desteklenmesi gerektiği düşünülmektedir.

#### 4.1.2. LBR 305 hamurlarının çapraz bağ yoğunluğu

Bu bölümde, LBR 305 hamurlarının Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımına göre hesaplanan çapraz bağ yoğunluğu değerleri ve çapraz bağ yoğunluğunun fiziksel ve kimyasal çapraz bağlar tarafından paylaşımı değerlendirilmiştir. Şekil 4.3'te sadece LBR 305 kullanılan hamurların kimyasal çapraz bağ yoğunlukları pişme genliği değerleri ile birlikte verilmiştir. Aynı değerlendirme LBR 305 ile birlikte proses yağı kullanılan hamurlar için yapılmış ve sonuçlar Şekil 4.4'te paylaşılmıştır.



Şekil 4.3. LBR 305 içeren hamurların kimyasal CLD ve CE değerleri

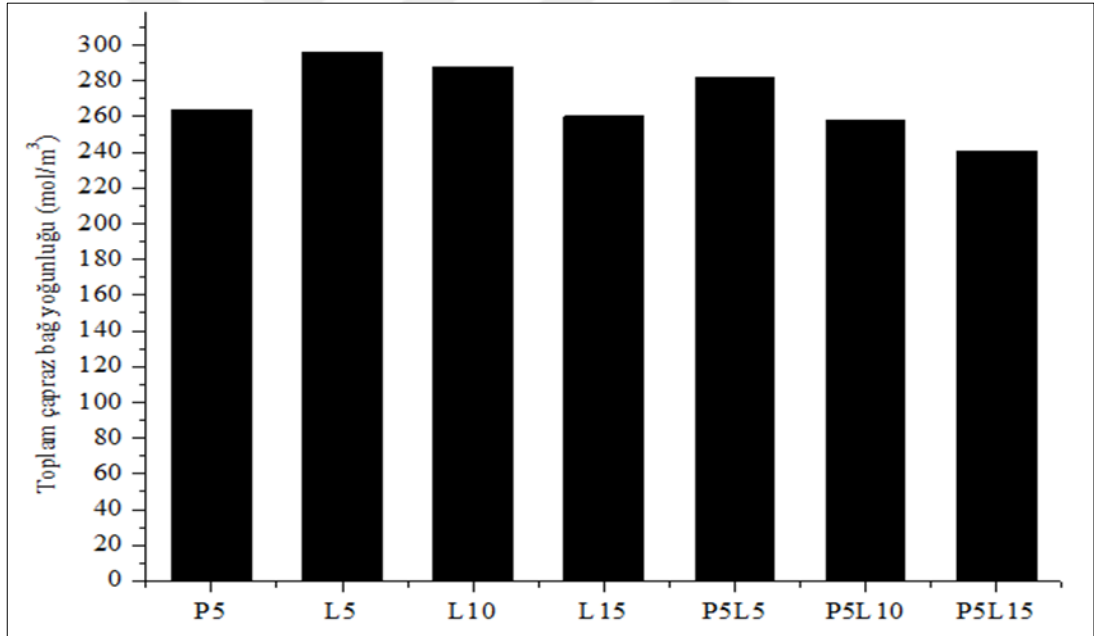


Şekil 4.4. 5 phr proses yağı içeren LBR 305 hamurların kimyasal CLD ve CE değerleri

Şekil 4.3 ve Şekil 4.4 birlikte değerlendirildiğinde, reometre eğrilerinden elde edilen bulgularla örtüştüğü görülmektedir. Sadece sıvı kauçuk ile hazırlanan hamurlarda 10

phr oranına kadar pişme genliğine paralel olarak kimyasal çapraz bağ yoğunluğu değerlerinin de arttığı görülmektedir. Pişme hızının belirgin şekilde yüksek olduğu L5 hamurunda ölçülen azalan pişme genliği, benzer değişim gösteren kimyasal çapraz bağ yoğunluğu verisi ile de desteklenmektedir. Hatta, L5 hamuru için kimyasal çapraz bağ yoğunluğundaki düşüş, pişme genliğindeki düşüştan daha belirgindir.

Şekil 4.5'te sadece LBR 305 hamurlarının tamamına ait toplam çapraz bağ yoğunluğu değerleri verilmiştir. Buna göre, 10 phr'a kadar sıvı kauçuk içeren tüm hamurlarda ölçülen toplam çapraz bağ yoğunluğu değerleri referans hamurdan daha yüksektir. Bu durum, 5 ve 10 phr LBR 305 kullanımı ile EPDM esaslı hamurların dinamik performansının da geliştirilebileceğini işaret etmektedir; olumlu bir bulgu olarak değerlendirilmiştir.

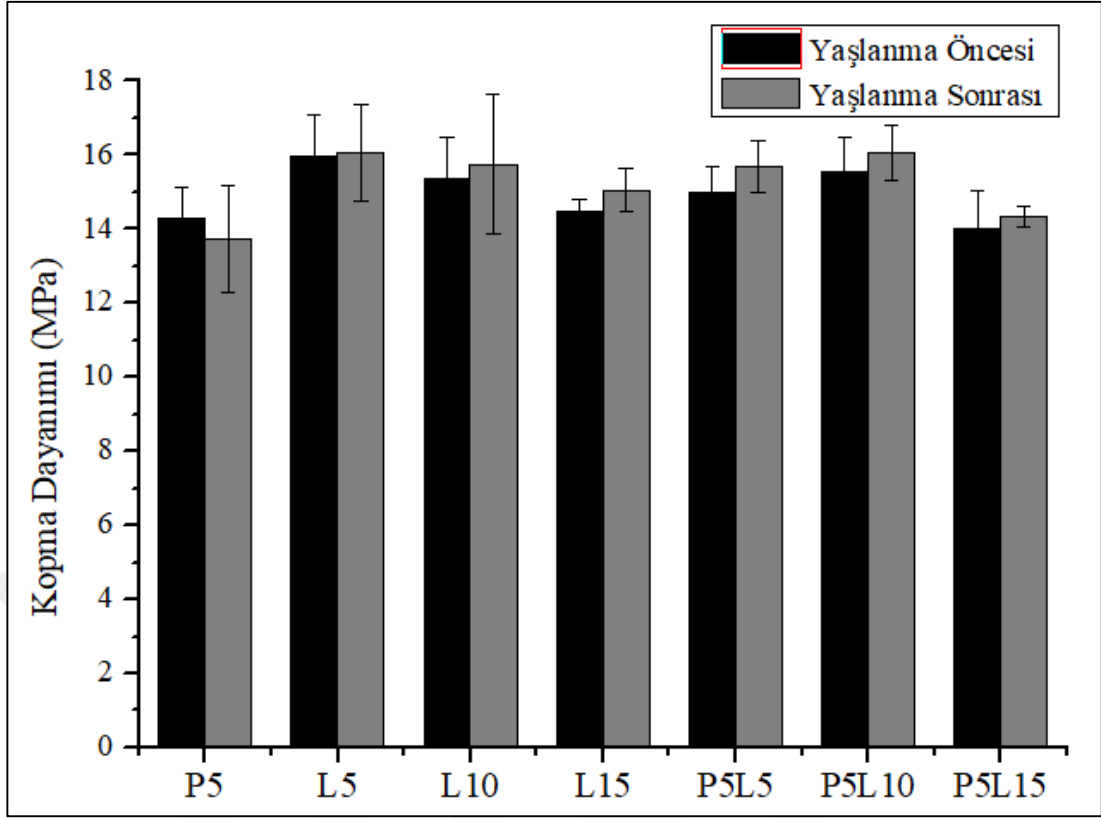


Şekil 4.5. LBR 305 hamurlarında ölçülen toplam çapraz bağ yoğunluğu değerleri

#### 4.1.3. LBR 305 hamurlarının fiziksel ve mekanik özellikleri

LBR 305 içeren vulkanizatların ısıl yaşlanma öncesi ve sonrası kopma dayanımı değerleri Şekil 4.6'da verilmiştir.



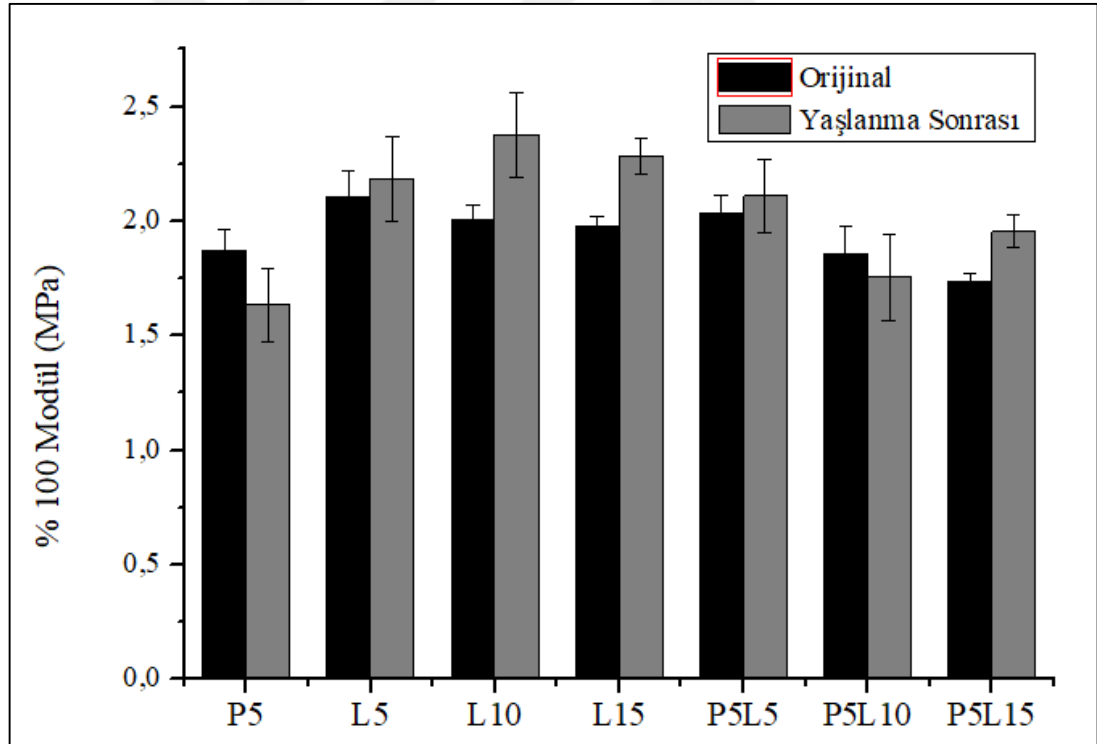


Şekil 4.6. LBR 305 vulkanizatların ısı yaşlanma öncesi ve sonrası kopma dayanımları

Sıvı kauçuk kullanımının, vulkanizat kopma dayanımını, proses yağı varlığından bağımsız olarak geliştirdiği görülmektedir. Örneğin, L5 kodlu vulkanizatın kopma dayanımı referans vulkanizattan 2 MPa daha yüksek ölçülmüştür. Bununla birlikte, LBR 305'in 10 phr'dan fazla kullanıldığı durumda reolojik özelliklerde ve çapraz bağ yoğunluğu değerlerinde olduğu gibi, mekanik özelliklerde de diğer LBR 305 oranlarına kıyasla gerileme görülmektedir.

Proses yağı içeren hamurlarda, sadece sıvı kauçuk içeren hamurlara kıyasla, beklendiği şekilde, bir miktar daha düşük kopma dayanımı elde edilmiştir. Şekil 4.6'dan çıkarılan diğer bir sonuç da sıvı kauçuk içeren tüm vulkanizatlar için ısı yaşlanma sırasındaki eğilimin değişiyor olmasıdır. Referans hamurda ısı yaşlanma sonucu kopma dayanımında küçük bir kayıp görülürken, sıvı kauçuk içeren tüm vulkanizatların yaşlanma sonrasında daha yüksek kopma dayanımı sergiledikleri göze çarpmaktadır. Bu durum, ana kauçuk matrinden farklı molekül ağırlığına ve doymamışlık seviyesine sahip olan sıvı kauçukların, yaşlandırma sırasında ilave pişme (post-cure) etkisine bağlanmaktadır[51].

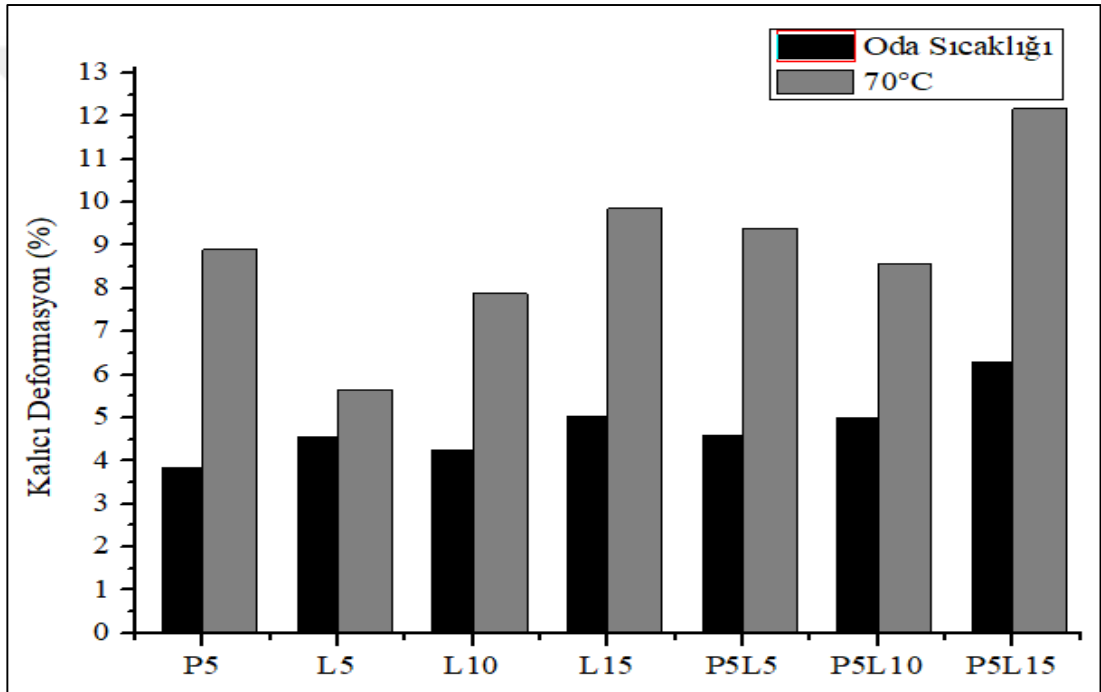
Referans ve LBR 305 hamurlarını % 100 gerilmedeki modül değerleri Şekil 4.7’de verilmiştir. Sadece sıvı kauçuk içeren hamurların tamamında kopma orijinal modül değeri referanstan yüksektir; önceki deneysel bulgularda olduğu gibi, LBR 305’in toplam çapraz bağ yoğunluğunu arttıran yöndeki etkisini işaret etmektedir. Yaşlanma sırasındaki ilave pişme davranışı, gerilme modülü değerlerinde, kopma dayanımı değerlerinde olduğundan daha etkilidir. Örneğin L10 hamurunda yaşlanma sırasında kopma dayanımı artışı %2,52 iken, gerilme modülündeki artış %18,65’tir. Modüldeki yüksek artış ile birlikte kopma dayanımının da artış yönünde değişmesi, oluşan ilave çapraz bağların ağırlıklı olarak polisülfidik yapıda olabileceğini düşündürmektedir [52]. Dolayısıyla LBR 305 kullanılarak üretilen malzemelerin kalıcı deformasyon düzeylerinin dikkatle izlenmesi gerektiği unutulmamalıdır. LBR 305’in proses yağı ile birlikte kullanımı durumunda ise beklendiği şekilde yağ varlığının gerilme modülünü azaltan etkisi gözlenmiştir.



Şekil 4.7. LBR 305 hamurlarının %100 gerilme modülü değerleri

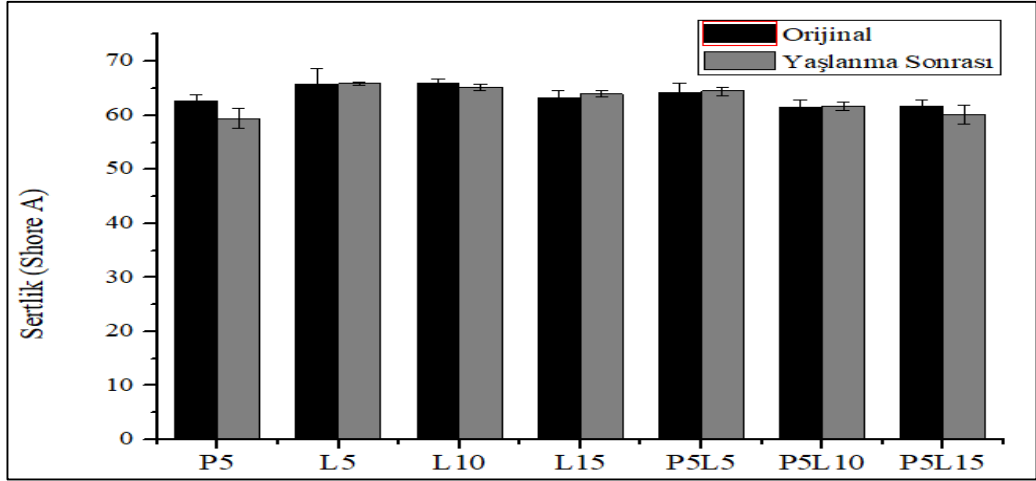
LBR 305 hamurlarının oda sıcaklığında ve 70°C’de gerçekleştirilen kalıcı deformasyon testi sonuçları Şekil 4.8’de verilmiştir. 10 phr’a kadar LBR 305 yüklemesinde oda sıcaklığındaki kalıcı deformasyon miktarının hafifçe artış gösterdiği, 15 phr LBR 305 içeren vulkanizatlarda ise kalıcı deformasyonda

farkedilebilir bir artışa neden olduğu görülmektedir. Gerilme modülü ve kopma dayanımı özelliklerinin birlikte değerlendirilmesiyle ortaya koyulan LBR 305'in polisülfidik yapılı ilave çapraz bağlar oluşturduğu sonucu, kalıcı deformasyon artışı ile de doğrulanmaktadır. LBR 305 ve proses yağının birlikte kullanılması ile kalıcı deformasyon miktarının da daha belirgin hale geldiği de görülmüştür. İlave pişme (post-cure) davranışı sayesinde L5 ve L10 vulkanizatlarında yüksek sıcaklıkta kalıcı deformasyonun referans vulkanizata göre %30 kadar daha az olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, proses yağı varlığında hazırlanan hamurlar için sistematik bir değişimin olduğunu söylemek mümkün değildir.



Şekil 4.8. LBR 305 hamurlarının oda sıcaklığında ve 70°C'de kalıcı deformasyon düzeyleri

LBR 305 ile hazırlanan hamurların pişme sonrası (orijinal) ve yaşlanma sonrası sertlik değerleri Shore A cinsinden Şekil 4.9'da verilmiştir. Artan çapraz bağ yoğunluğunun L serisi hamurlarda 1-3 Shore A aralığında küçük bir sertlik artışına neden olduğu görülmektedir. Parafinik yağ ilavesi durumunda ise sertlik referans değerlere düşmektedir. Yaşlanma ile sertlik değişimi olmaması, önemli bir avantaj olarak değerlendirilmektedir.

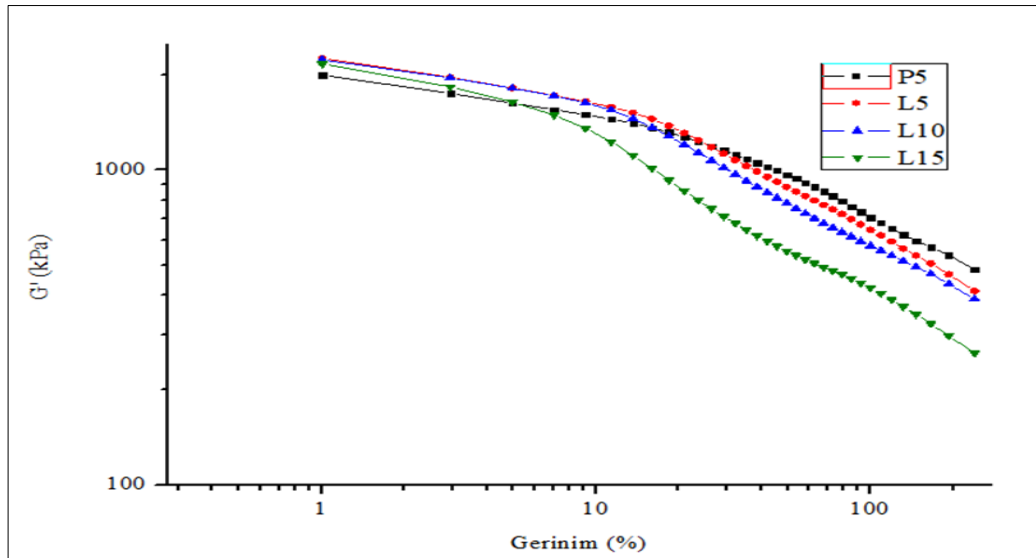


Şekil 4.9. LBR 305 hamurlarının sertlik sonuçları

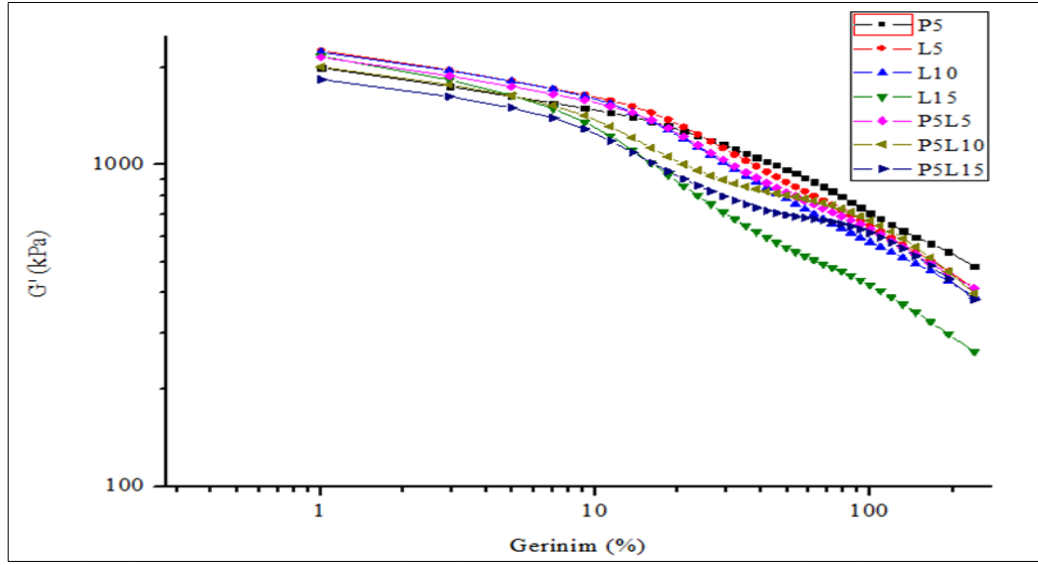
#### 4.1.4. LBR 305 hamurlarının dinamik özellikleri

Bu çalışmada hamur ve vulkanizatların dinamik özellikleri RPA cihazı ile belirlenmiştir. Gerinim taraması ile Payne etkisi, frekans taraması ile ise örneklerin elastik davranışları değerlendirilmiştir.

Tüm hamurlar için sabit 60°C ve 1 Hz frekansta %1 ile %240 aralığında gerçekleştirilen gerinim taraması sırasında ölçülen depo modülü değerleri gerinim miktarına göre Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’de verilmiştir. Bu değişim ile Payne etkisi değerlendirilmiştir. Verilen gerinim aralığındaki değişimin yanı sıra Payne etkisi, modül kaybı türünden de sayısal olarak Şekil 4.12 ve Şekil 4.13’de verilmiştir.

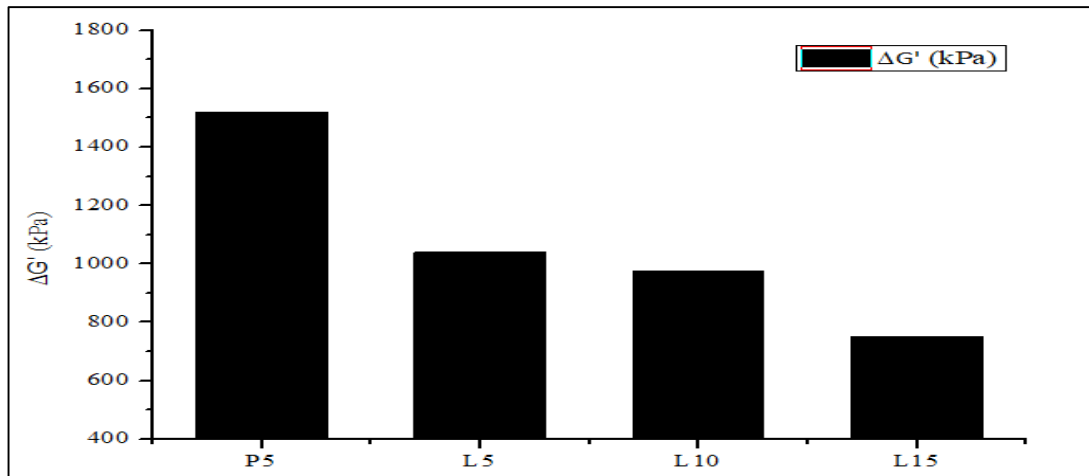


Şekil 4.10. Referans hamur ve L hamurların Payne testi sonuçları

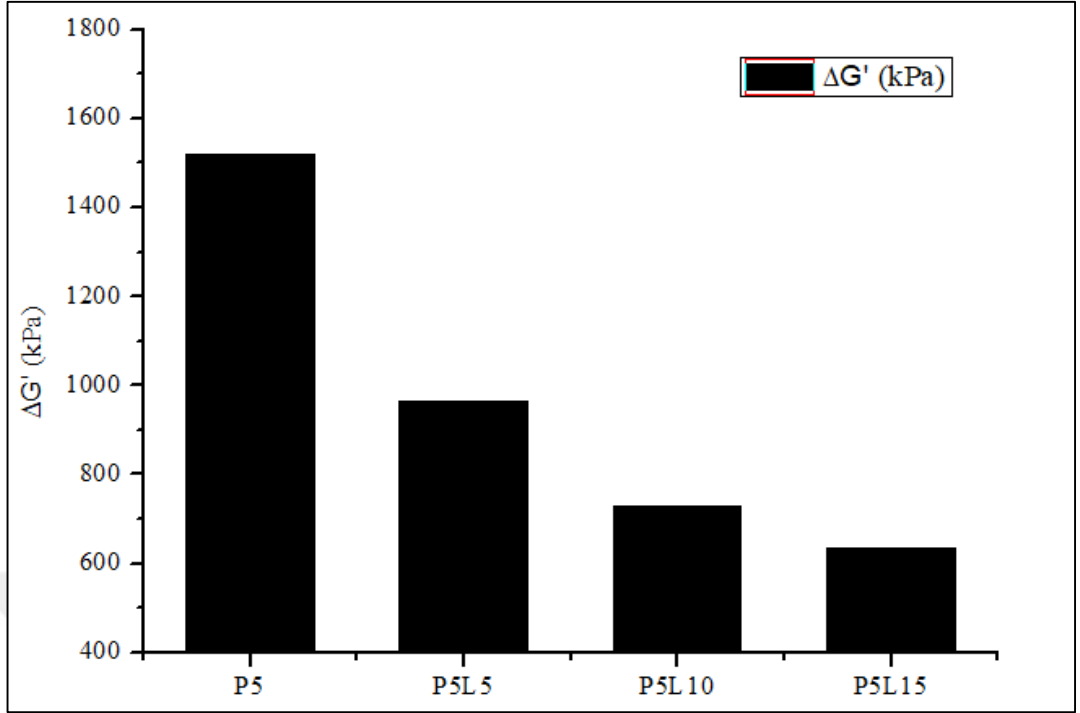


Şekil 4.11. LBR 305 hamurlarında Payne etkisi

Şekil 4.10 ve Şekil 4.12 değerlendirildiğinde, LBR 305 ilavesi ile Payne etkisinde sistematik bir düşüş göze çarpmaktadır. Bu durum, LBR 305'in işlenebilirliği iyileştirmek yoluyla dolgu dağılımı ve polimer-dolgu etkileşimini iyileştirdiğini işaret etmektedir. Proses yağı ile birlikte kullanıldığında (Şekil 4.11 ve Şekil 4.13) Payne etkisinin L hamurlarına kıyasla daha düşük seyrederek polimer-dolgu etkileşimini daha yüksek düzeyde iyileştirdiği görülmektedir. Bu durum, dolgu matrisinin dağıtılmasında sıvı kauçuk ve proses yağının birlikte kullanımının daha etkili olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, proses yağı varlığında diğer reolojik özelliklerin ve pişme sonrası mekanik özelliklerin L hamurlarına kıyasla daha az geliştirilebildiği de bir gerçektir.

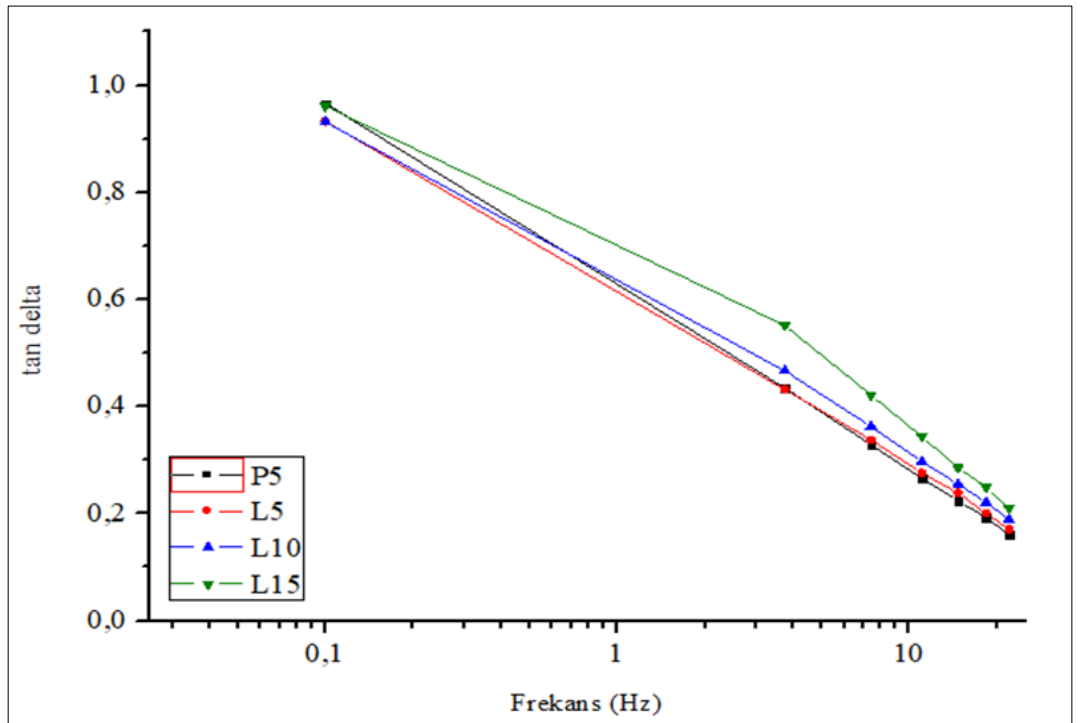


Şekil 4.12. Referans hamur ve L hamurların Payne testi sonuçları

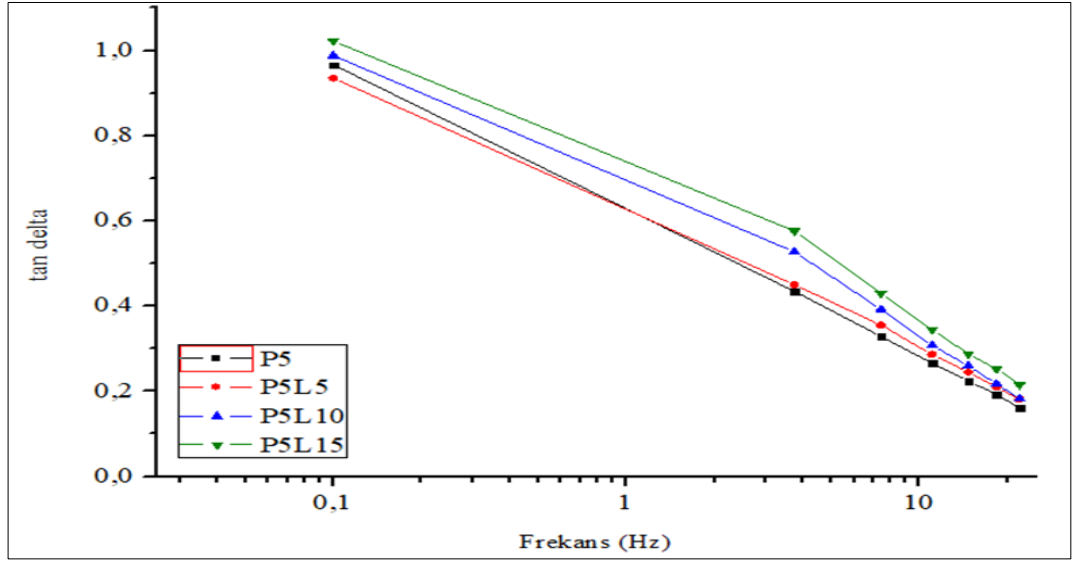


Şekil 4.13. Referans hamur ve P5L hamurların Payne testi sonuçları

LBR 305 sıvı kauçuk ile hazırlanan hamurlar için gerçekleştirilen frekans taraması sırasında ölçülen tan delta değerleri Şekil 4.14 ve Şekil 4.15’de verilmiştir.



Şekil 4.14. L hamurlarına uygulanan frekans taraması ile ölçülen tan delta değerleri



Şekil 4.15. P5L hamurlarına uygulanan frekans taraması ile ölçülen tan delta değerleri

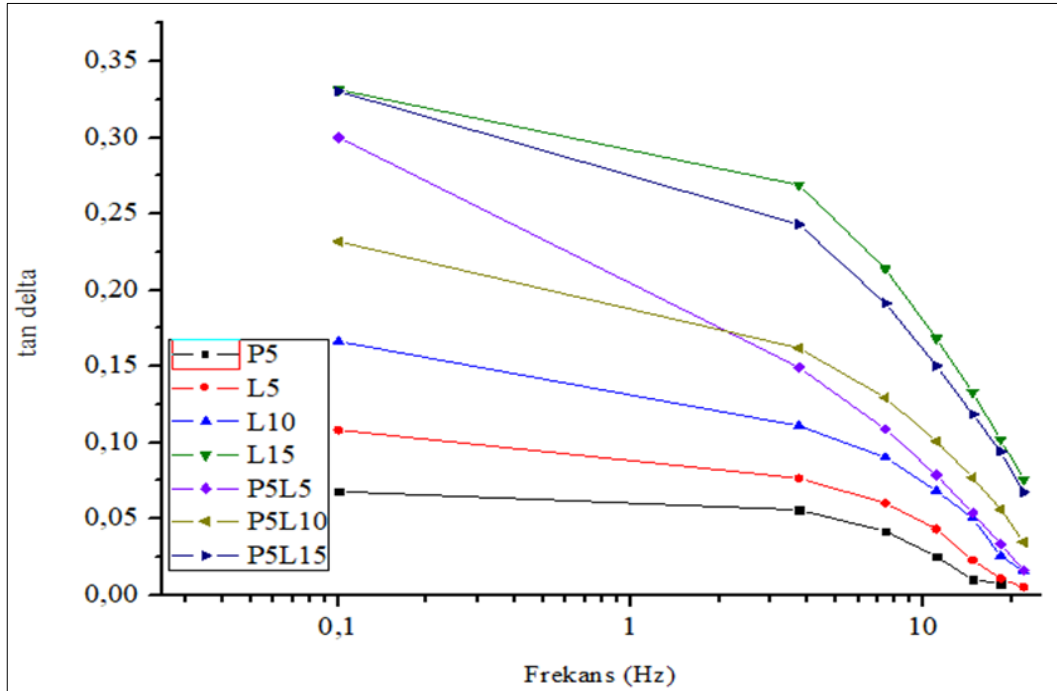
Hamur üzerinden farklı frekanslarda ölçülen tan delta değerlerinden hamur işlenebilirliği hakkında bilgi edinilebilmektedir [53]. Ayrıca, dinamik testin uygulandığı deformasyon (%7) ve frekans (değişen düzeylerde, Hz) koşullarının çarpımı ile, sayısal olarak karıştırıcı ekipmanın kayma hızı ile doğru orantılı bir katsayı elde edilmektedir. Kayma hızı, ekipmanda hamurun karıştırılması sırasında uygulanan kuvvet ve dolayısıyla harcanan enerji ile ilişkilendirilebilir. Buradan hareketle, frekans taraması deneyleri, 3 farklı karıştırma hızında (X, 3X ve 6X), en yüksek kuvvete ihtiyaç duyan hamura 100 indisi verilerek suretiyle, diğer tüm hamurların ihtiyaç duyduğu karıştırma kuvveti bağıl olarak hesaplanmış ve Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.2. LBR 305 ile hazırlanan hamurların karıştırılması sırasında ihtiyaç duyulan bağıl kuvvet değerleri

Karıştırma hızı	P5	L5	L10	L15	P5L5	P5L10	P5L15
X	100	100,7	93,1	78,8	96,6	82,4	75,4
3X	100	96,4	89,4	77,3	92,8	86,3	77,1
6X	100	94,1	84,8	76,4	88,6	88,1	74,6

Buna göre sıvı kauçuk ilavesi, her karıştırma hızında karıştırıcı ekipmanın enerji düzeyini azaltmaktadır. 5 phr proses yağı ile birlikte kullanıldığında ise her LBR 305 oranında için harcanan kuvvetin daha da az olduğu görülmektedir. Karıştırma hızının artmasıyla LBR 305 varlığı çok daha belirgin bir avantaj olarak göze çarpmaktadır. Özetle, sıvı kauçuk ilavesi ile hamurun işlenebilirliğinin iyileştiği, arzu edildiğinde daha yüksek oranlarda dolgu ile kolay karıştırılabilir bir özellik kazandığı görülmektedir. Bu bulgular, Payne etkisi değerlendirmeleri ile de uyusmaktadır.

LBR 305 kullanılarak hazırlanan tüm hamurların vulkanizasyon sonrası artan frekanslarda ölçülen tan delta değerleri de Şekil 4.16'da verilmiştir. Vulkanize olmuş örnekler üzerinden gerçekleştirilen frekans taramasında ise tan delta değerlerinin ne kadar düşük olursa malzemenin elastik karakterinin o düzeyde baskın olduğu bilinmektedir [54]. Bu testte, önceki bulguların ve beklentinin tersine LBR 305 ilavesinin malzemenin elastik kısmının artışına katkıda bulunmadığı sonucu çıkmaktadır. Statik testlerin tamamında referansa kıyasla daha yüksek çapraz bağ yoğunluğunun ölçüldüğü L ve P5L hamurlarında, dinamik koşullarda bu özelliğin doğrulanamaması ilginç bir sonuç olarak değerlendirilmiş, tez çalışmasının devamında gerçekleştirilecek ek analizlerle aydınlatılması planlanmıştır.



Şekil 4.16. LBR 305 hamurlarına vulkanizasyon sonrasında uygulanan frekans taraması ile ölçülen tan delta değerleri



## 4.2. LIR 290 ile Hazırlanan Hamurlar

### 4.2.1. LIR 290 hamurlarının reolojik özellikleri

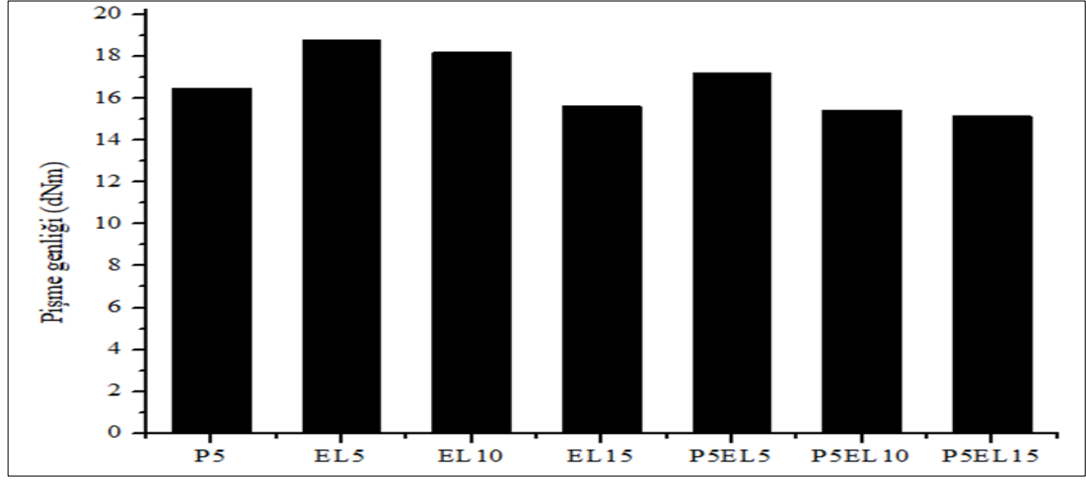
LIR 290 kullanılarak hazırlanan hamurların 160°C’de çekilen reometre eğrilerinden elde edilen önemli reolojik özellikler Tablo 4.3’te verilmiştir. Hamur viskozitesinin, LBR 305 hamurlarında olduğu gibi, sıvı kauçuk varlığında belirgin düşüş gösterdiği, proses yağı ve sıvı kauçuğun birlikte kullanımı durumunda daha da düşük viskozite değerleri elde edilebildiği görülmüştür.

LBR 305 ile hazırlanan hamurların ve referans numunenin pişme genliği değerleri Şekil 4.1’de görsel olarak değerlendirilmiştir.

Tablo 4.3. LIR 290 hamurlarının reolojik özellikleri

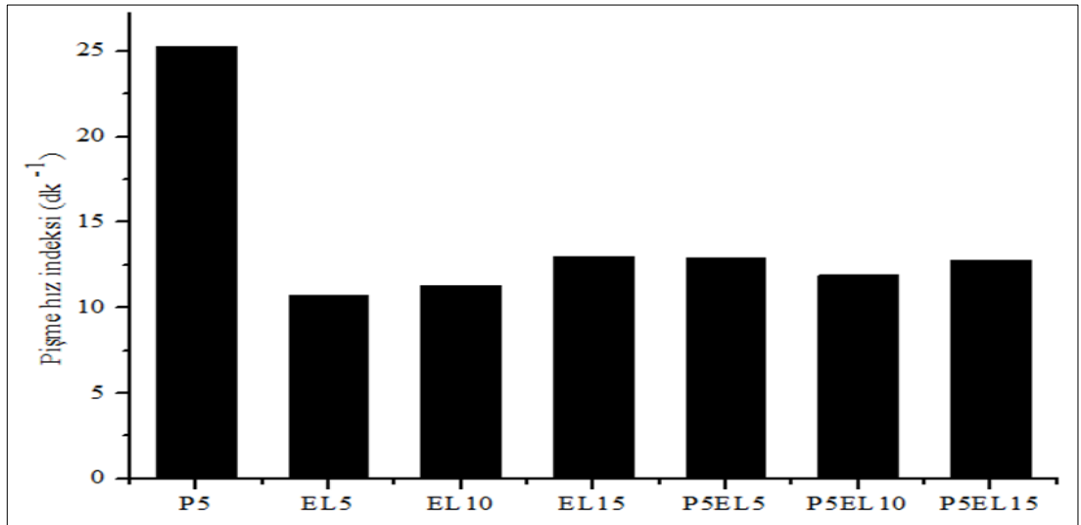
Reçete Kodu	P5	EL5	P5EL5	EL10	P5EL10	EL15	P5EL15
ML (dNm)	4,19	3,94	3,91	3,95	3,61	3,79	3,43
MH (dNm)	20,66	22,72	21,10	22,14	19,04	19,41	18,58
ts2 (dk)	1,48	1,40	1,60	1,57	1,88	1,71	1,76
t90 (dk)	5,44	10,75	9,34	10,41	10,29	9,41	9,60
Pişme genliği (dNm)	16,47	18,78	17,19	18,19	15,43	15,62	15,15
Pişme hız indeksi (CRI, dk <sup>-1</sup> )	25,25	10,70	12,92	11,31	11,90	12,98	12,75

LIR 290 ile hazırlanan hamurların ve referans numunenin pişme genlikleri Şekil 4.17’de verilmiştir. LIR 290 sıvı kauçuğun düşük düzeylerde (5-10 phr) kullanım durumunda çapraz bağlanma düzeyini artırdığı görülmektedir. Artan kullanım oranlarında ise (15 phr) bu etkinin söz konusu olmadığı dikkat çekmektedir.



Şekil 4.17. LIR 290 hamurlarının pişme genliği

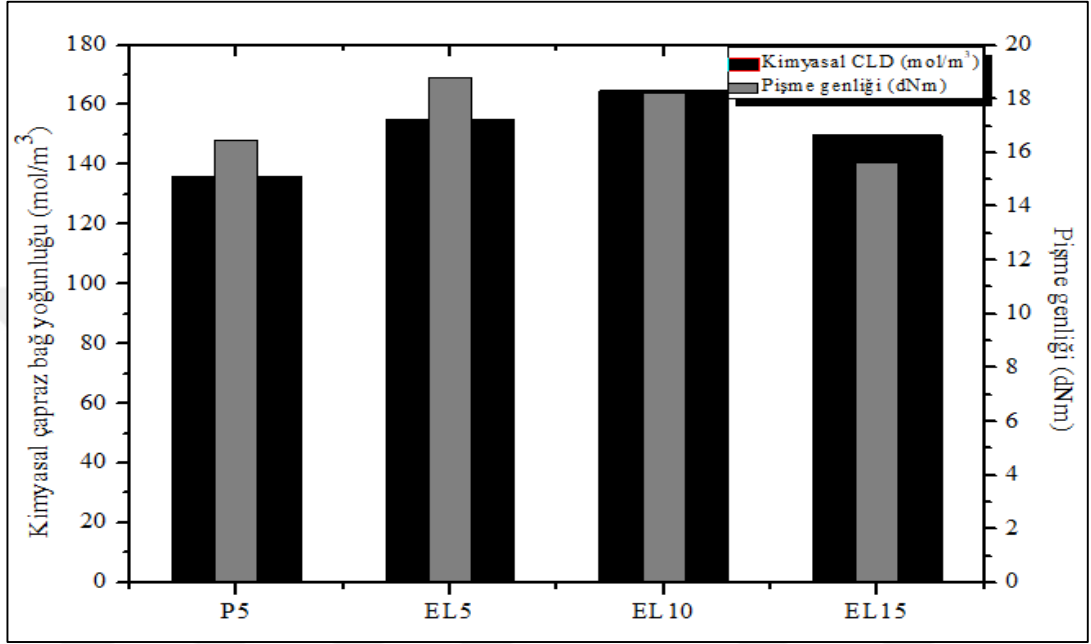
LIR 290 sıvı kauçuk ile hazırlanan karışımların pişme hız indeksi değişimi Şekil 4.18’de verilmiştir. Bu hamurların tamamında pişme hızının P5 referansına kıyasla belirgin şekilde düşük olduğu görülmektedir. Bu durum, LIR-290’ın yüksek reaktivitesi nedeniyle hamur içindeki kükürt ve hızlandırıcıları hızlı bir şekilde tüketmesine ve ana matrisin vulkanizasyonunu geciktirmesine bağlanmaktadır [55]. LIR-290 kullanımı durumunda, EPDM esaslı hamur bileşiminde yer alan pişirici miktarının artırılması gerektiği, sistematik bir değişimin yakalanamaması göz önünde bulundurularak bu değişikliğin mutlaka sıvı kauçuğun stokiyometrik oranı da dikkate alınarak uygulanması gerektiği sonucuna varılmıştır.



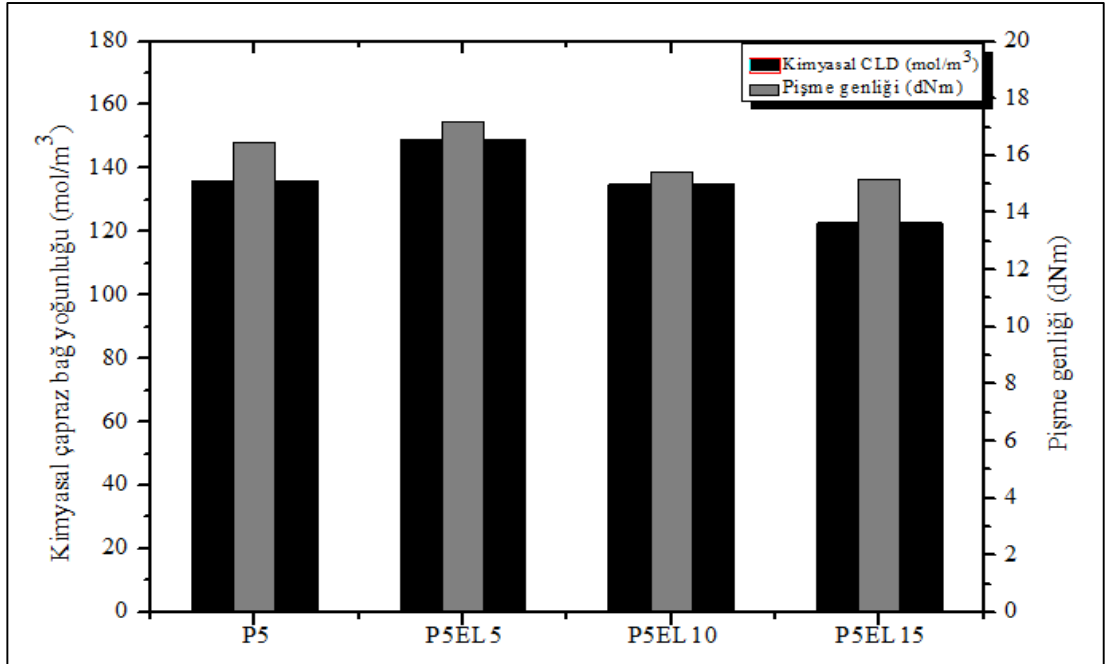
Şekil 4.18. LIR 290 hamurlarının pişme hız indeksi değerleri

#### 4.2.2. LIR 290 hamurlarının çapraz bağ yoğunluğu

LIR 290 içeren hamurların pişme genliği ve Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımına göre ölçülen kimyasal çapraz bağ yoğunluğu değerleri Şekil 4.19 ve Şekil 4.20’de birlikte verilmiştir.



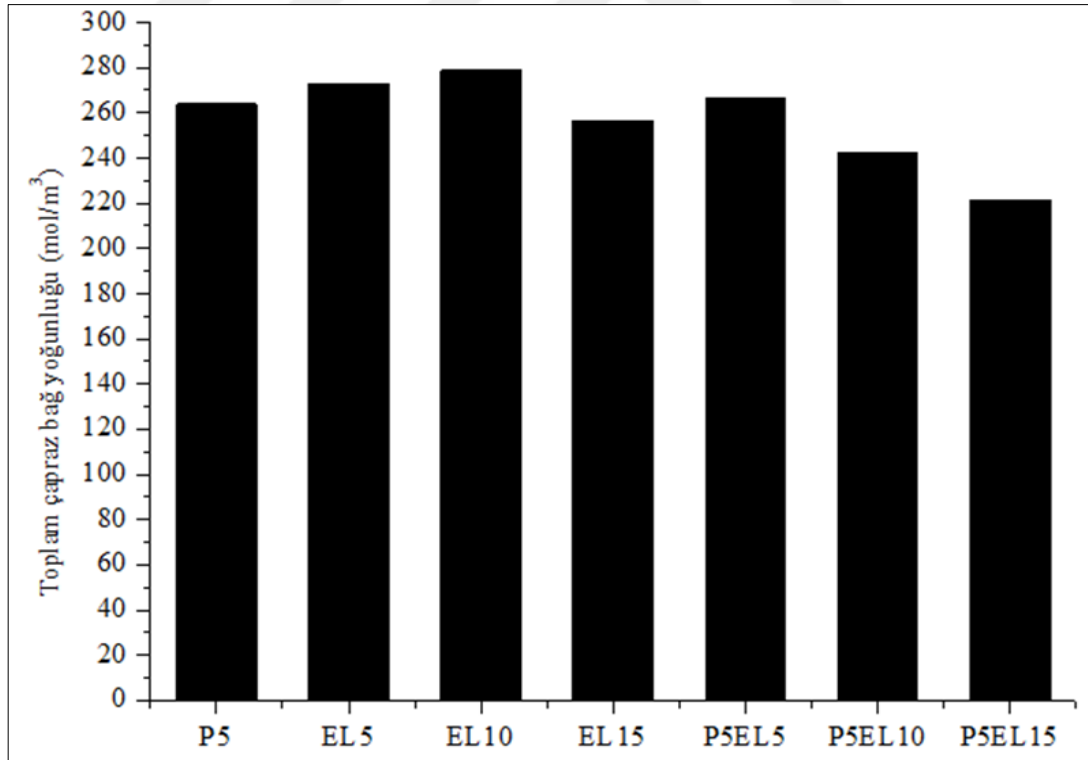
Şekil 4.19. LIR 290 içeren hamurların kimyasal CLD ve CE değerleri



Şekil 4.20. 5 phr proses yağı içeren LIR 290 hamurların kimyasal CLD ve CE değerleri

Her iki grup hamurda da kimyasal çapraz bağ yoğunluğu ve pişme genliği arasında oldukça yüksek bir benzerlik elde edilebilmiştir. LBR 305 hamurlarında da aynı büyüklükler arasında gözlenen benzerlik, Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımının vulkanizasyon sırasında oluşan çapraz bağların oldukça başarılı şekilde ayırıldığını doğrulamaktadır. Vulkanizatların kimyasal çapraz bağ yoğunlukları kıyaslandığında, düşük oranlarda sıvı kauçuk kullanımında hafif bir artış elde edilebildiği, proses yağı ilavesinin ise beklendiği şekilde çapraz bağ yoğunluğuna olumsuz etkisi olduğu görülmektedir.

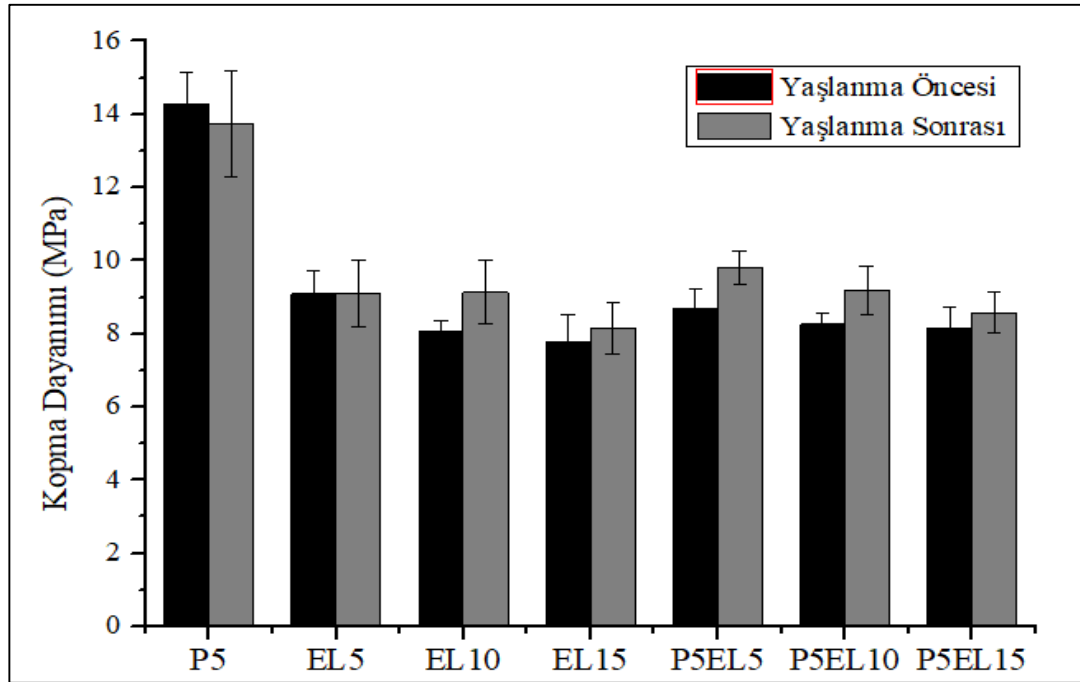
LIR 290 sıvı kauçuk ile hazırlanan hamurların toplam çapraz bağ yoğunluğu değerleri toplu olarak Şekil 4.21’de verilmiştir. Toplam çapraz bağ yoğunlukları her iki grup hamur için de kimyasal çapraz bağ yoğunluğu değişimine benzer bir eğilimde değişmektedir. Bu durum, LIR 290 ilavesinin, hamurlarda dolgu etkileşimi ve uzun zincir dolanmaları ile ilişkilendirilebilen fiziksel çapraz bağ yoğunluklarında ölçülebilen bir değişime neden olmadığını göstermektedir.



Şekil 4.21. LIR 290 hamurlarının toplam çapraz bağ yoğunluğu değerleri

#### 4.2.3. LIR 290 hamurlarının fiziksel ve mekanik özellikleri

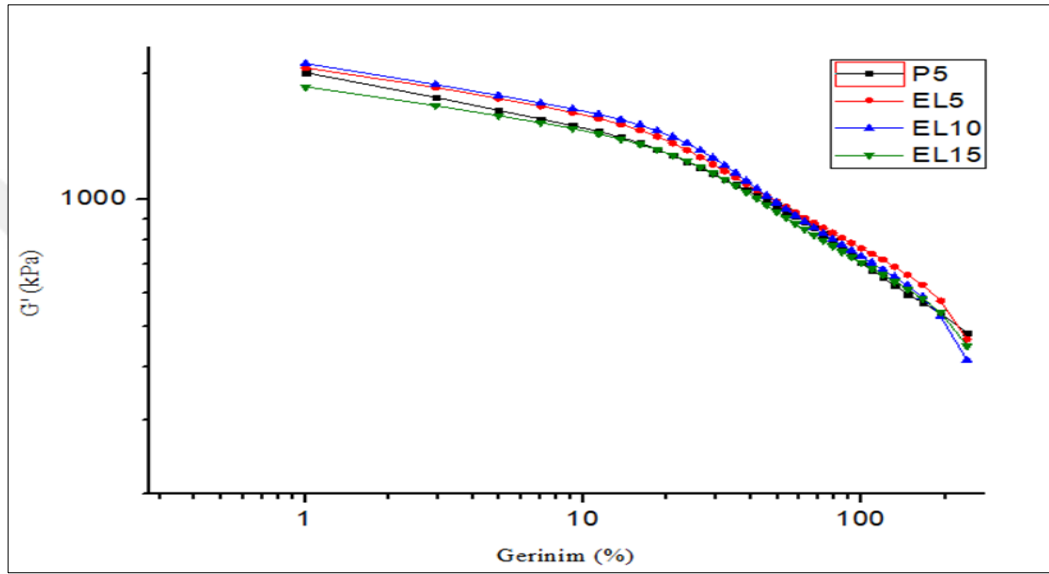
LIR 290 sıvı kauçuk ile hazırlanan vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma dayanımları Şekil 4.22’de verilmiştir. Şekilden, tüm hamurlarda mekanik performansın referansa kıyasla belirgin şekilde düştüğü görülmektedir. Bu bulgu, genel olarak bakıldığında LIR 290 ilavesinin oluşan çapraz bağ miktarında hafif bir artışa neden olmasına rağmen, oluşan çapraz bağ tipleri üzerinde etkili olduğunu düşündürmektedir. Tüm hamurların pişme hızlarında gözlenen keskin düşüş de çapraz bağlama mekanizmasının değişimini işaret etmektedir. Bununla birlikte, referans vulkanizatın ısıl yaşlanma sonrası kopma dayanımında kayıp olmasına rağmen LIR 290 varlığında da LBR 305 içeren vulkanizatlarda olduğu yaşlanma ile mekanik özelliklerin geliştiği görülmektedir. Bu bulgu, diğer sıvı kauçuk türünde olduğu gibi yaşlanma sırasında gerçekleşen ilave pişme olayını işaret etmektedir. Tüm etkiler birlikte değerlendirildiğinde, vulkanizatların başlangıç kopma dayanımlarındaki ciddi düşüş nedeni ile, LIR 290 ilavesini, çalışılan EPDM formülasyonları ve hamur hazırlama yöntemi için işlenebilirliğin iyileştirilmesinde uygun bir çözüm olarak değerlendirmek mümkün değildir. Bu nedenle, diğer fiziksel ve mekanik özelliklerin değerlendirilmesine gerek duyulmamıştır.



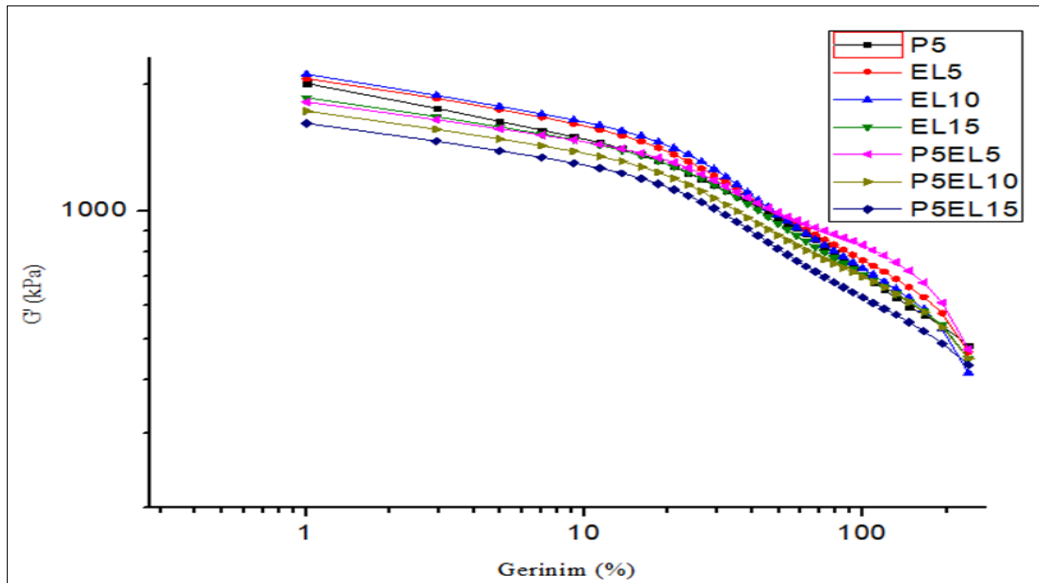
Şekil 4.22. LIR 290 vulkanizatların ısıl yaşlanma öncesi ve sonrası kopma dayanımları

#### 4.2.4. LIR 290 hamurlarının dinamik özellikleri

Tüm hamurlar için sabit 60°C ve 1 Hz frekansta %1 ile %240 aralığında gerçekleştirilen gerinim taraması sırasında ölçülen depo modülü değerleri gerinim miktarına göre Şekil 4.23 ve Şekil 4.24’de verilmiştir. Bu değişim ile Payne etkisi değerlendirilmiştir. Verilen gerinim aralığındaki değişimin yanı sıra Payne etkisi, modül kaybı türünden de sayısal olarak Şekil 4.25 ve Şekil 4.26’da verilmiştir.

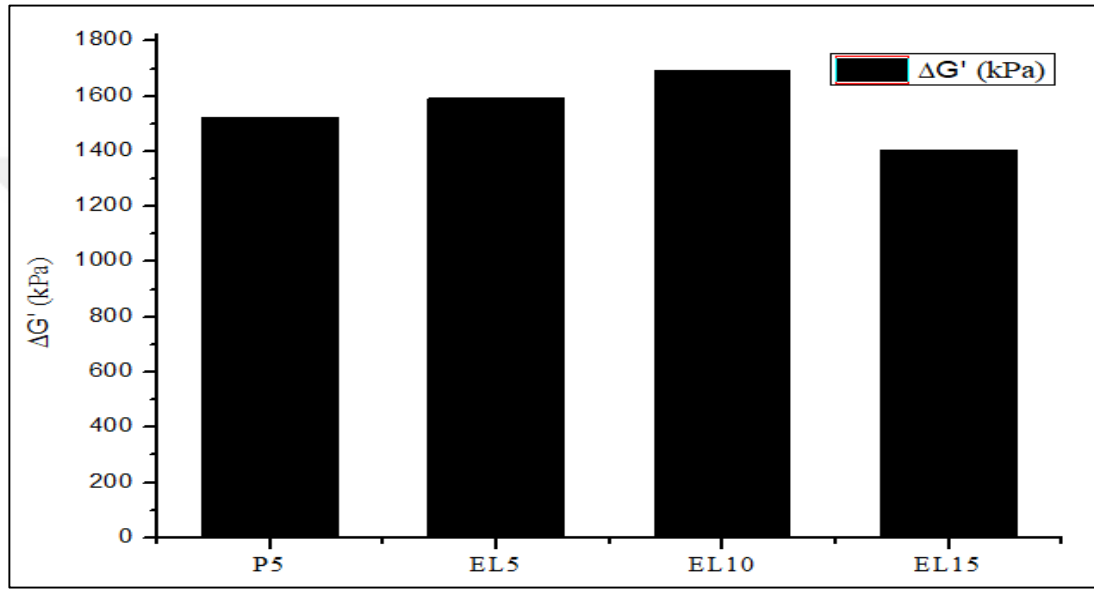


Şekil 4.23. Referans hamur ve EL hamurlarının Payne testi sonuçları

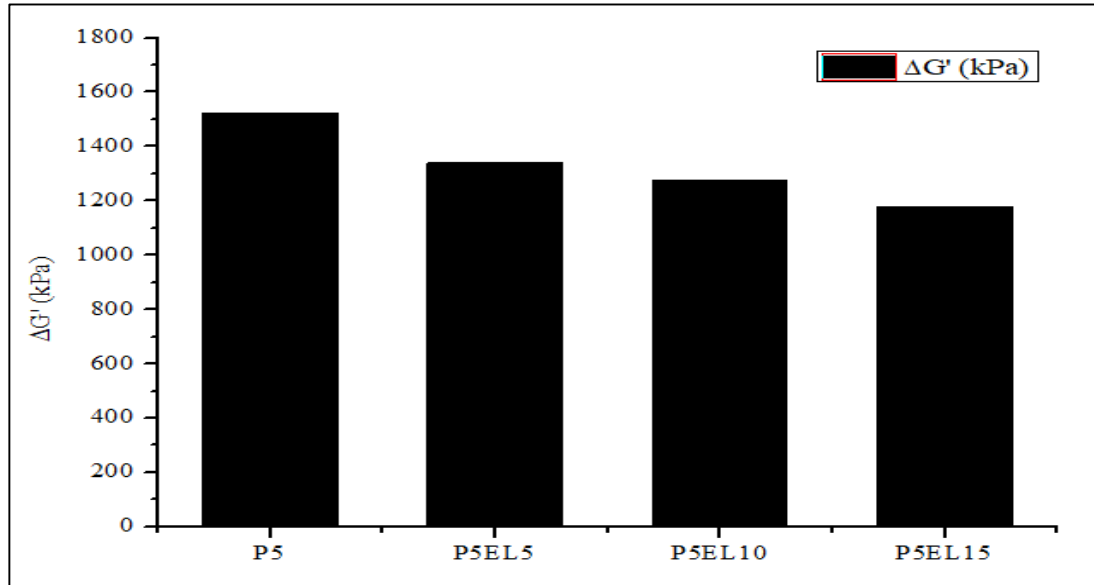


Şekil 4.24. LIR 290 hamurlarının tamamında Payne etkisi

Şekil 4.25’de görüldüğü şekilde, LIR 290 sıvı kauçuğun tek başına kullanıldığı durumda EL15 formülasyonu dışında Payne etkisinde bir gelişme gözlenememiştir. Parafinik yağ ile birlikte kullanılan ikinci grup hamurlarda ise dolgu-polimer etkileşiminde sistematik bir iyileşme dikkat çekmektedir. LIR 290’ın tek başına plastikleştirici olarak kullanılması durumunda, ana kauçuk matris ile uyumsuzluk sergilediği ve bu uyumsuzluğun dolgu dağılımı ve dolgu-polimer etkileşiminde beklenen iyileşmeyi sönümlendiği düşünülmektedir.

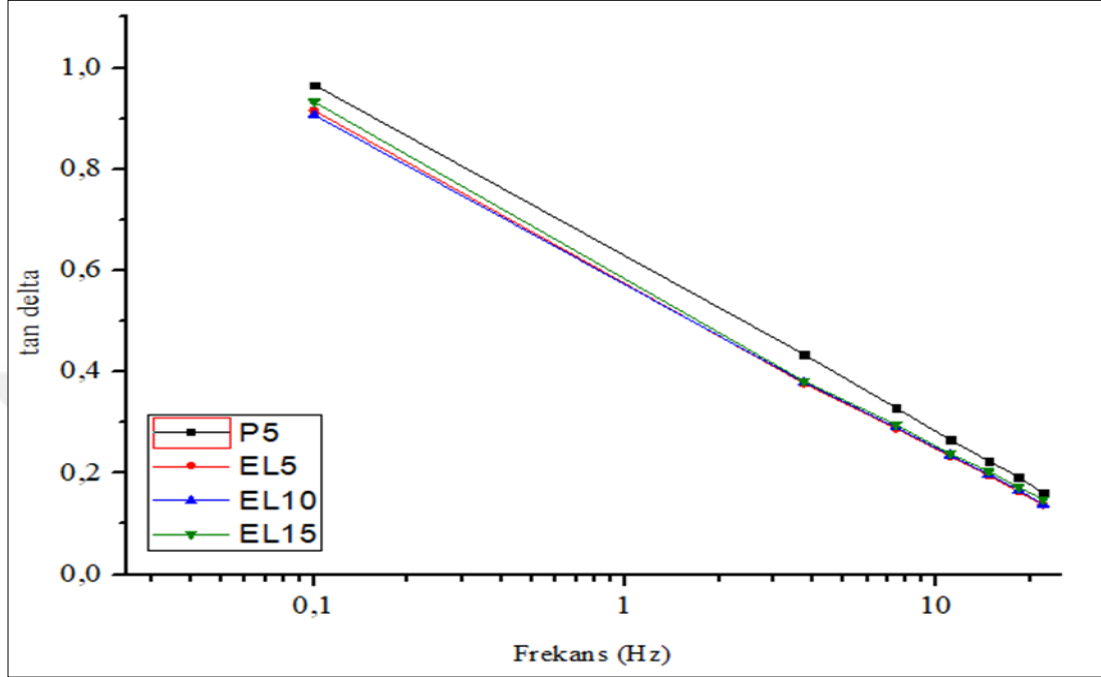


Şekil 4.25. Referans hamur ve EL hamurların Payne testi sonuçları

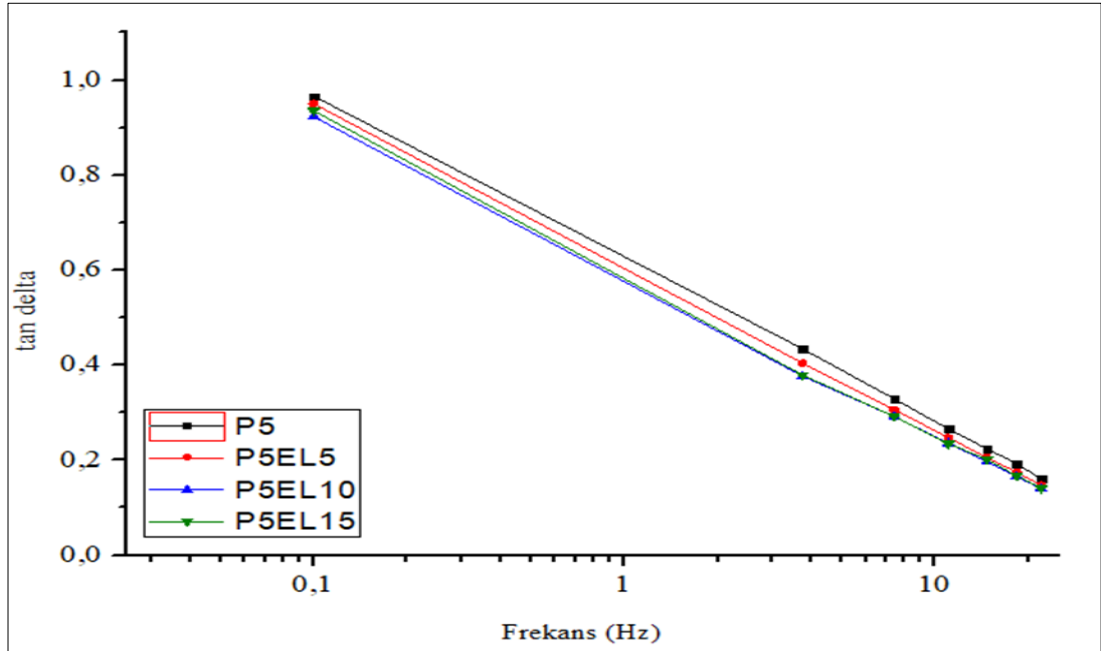


Şekil 4.26. Referans hamur ve P5EL hamurların Payne testi sonuçları

Hamur üzerinden ölçülen tan delta değerleri 0,1-20 Hz frekans aralığı için Şekil 4.27 ve Şekil 4.28'de, vulkanizasyon sonrası tan delta değişimi ise aynı frekans aralığı için Şekil 4.29'da verilmiştir.

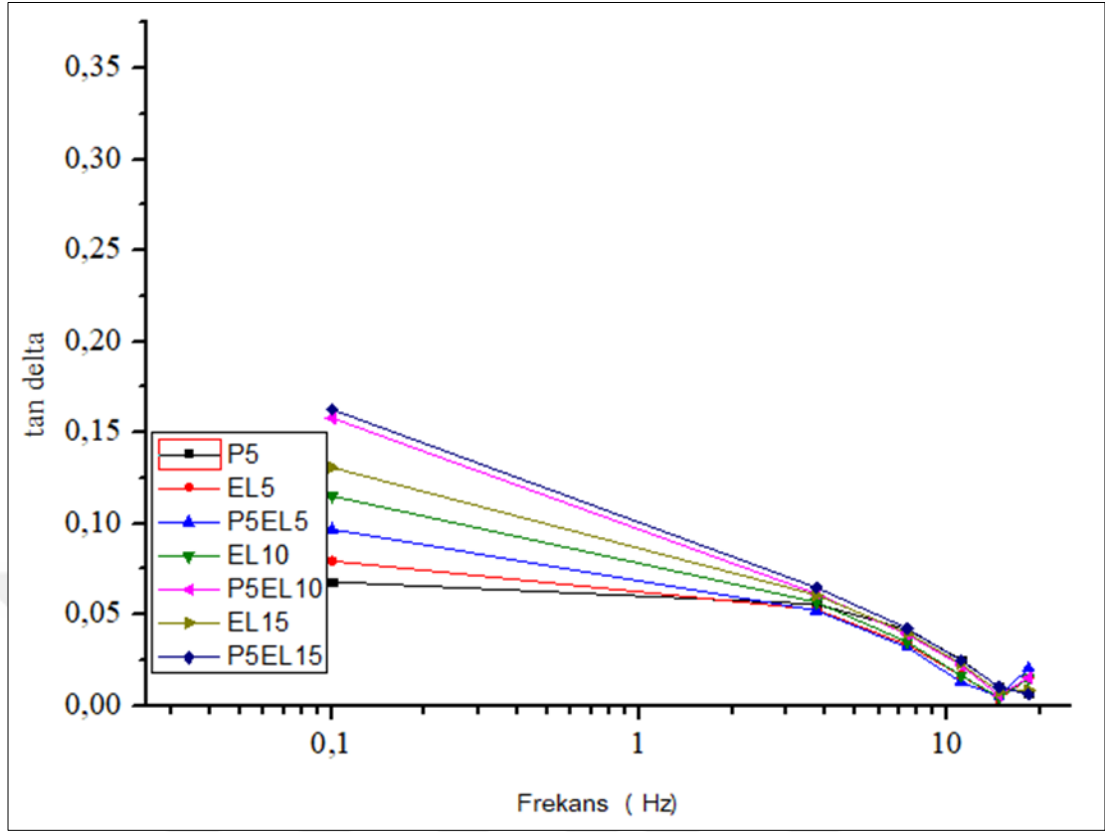


Şekil 4.27. EL hamurlarına uygulanan frekans taraması ile ölçülen tan delta değerleri



Şekil 4.28. P5EL hamurlarına uygulanan frekans taraması ile ölçülen tan delta değerleri





Şekil 4.29. LIR 290 hamurlarına vulkanizasyon sonrasında uygulanan frekans taraması ile ölçülen tan delta değerleri

Şekil 4.27 ve 4.28'den, çalışılan frekans aralığında, sıvı kauçuğun tek başına ya da proses yağı ile kombine olarak kullanımı durumunda işlenebilirliği ile ilgili herhangi bir etkisi gözlenememiştir. Bunun üzerine, LIR 290 ile hazırlanan hamurlar için de Bölüm 4.1'de olduğu gibi karıştırma hızına bağlı olarak karıştırma kuvvetleri bağlı olarak değerlendirilmiş ve Tablo 4.4'de verilmiştir.

Tablo 4.4. LIR 290 ile hazırlanan hamurların karıştırılması sırasında ihtiyaç duyulan bağlı kuvvet değerleri

Karıştırma hızı	P5	EL5	EL10	EL15	P5EL5	P5EL10	P5EL15
X	100	115,16	114,5	113,8	107,5	115,2	114,6
3X	100	113,9	112,8	111,4	107,5	112,8	113,2
6X	100	116,7	116,2	108,1	109,2	114,1	113,9

Tablo 4.4'den, LIR 290 ilavesi ile referans hamurun işlenebilirliğinde bir iyileşme olmadığı görülmektedir. Payne testinden görülen ve az miktarda artan dolgu-polimer etkileşiminin bu bulgu ile birlikte değerlendirilmesi mümkün olmamıştır.

Vulkanize olmuş örneklerde de (Şekil 4.29), gerçek durumda hareketli parçaların dinamik performansı ile ilişkilendirilebilecek ortalama frekanslardaki tan delta değerlerine de LIR 290'ın olumlu ya da olumsuz bir etkisinden bahsedilememiştir.



## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, yüksek sıcaklık dinamik uygulamaları için tasarlanmış yeni nesil EPDM esaslı kauçuk hamurlarının işlenebilirliğinin ve çapraz bağ yapısının, ticari kodları LBR 305 ve LIR 290 olan ve sırasıyla bütadien ve izopren kauçuk yapısında iki farklı sıvı kauçuk tipi ile geliştirilmesi üzerinde çalışılmıştır. Hamur ve vulkanizat özellikleri, hedef uygulamalar göz önünde bulundurularak çok yönlü değerlendirilmiştir. Bulgular, LBR 305 içeren hamurlar ve LIR 290 içeren hamurlar olmak üzere gruplandırılarak verilmiştir. Her iki grup için de plastikleştirici olarak sıvı kauçuklar tek başına ve proses yağı ile kombine olarak kullanılarak muhtemel sinerjik etki de değerlendirilmiştir.

LBR 305 ile hazırlanan hamurlarda oldukça etkin bir viskozite düşüşü sağlanabilmiştir. Bunun yanısıra 10 phr kullanıma kadar çapraz bağlanma düzeyinin geliştiği, pişme hızının ise sistematik ve belirgin şekilde arttığı gözlenmiştir. Bu bulgular, LBR 305'in dolgu ve pişirici dağılımındaki olumlu katkısına bağlanmıştır. Çapraz bağlanma düzeyi ile ilgili reometre testlerinden elde edilen bulgular ile RPA aracılığı ile ölçülerek Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımı uyarınca hesaplanan kimyasal çapraz bağ yoğunluğu bulguları arasında oldukça iyi bir bağlanım (korelasyon) elde edilebilmiştir. Artan çapraz bağ yoğunluğu, geliştirilen hamur formülasyonlarının dinamik performansını artırıcı yönde etkisi göz önünde bulundurularak olumlu değerlendirilmiştir. LBR 305'in, polimer-dolgu etkileşimi geliştirerek vulkanizatların mekanik dayanımını geliştirdiği ve yaşlanma sırasında ek çapraz bağların oluşumu ile mekanik dayanım kaybını azalttığı görülmüştür. Bununla birlikte, LBR 305 içeren vulkanizatlar üzerinden gerçekleştirilen dinamik testlerde, artan çapraz bağ yoğunluğuna paralel olarak beklenen düşük tan delta değerleri elde edilememiştir. Bu durumun açıklanması amacıyla tez çalışmasının devamında dinamik özelliklerin daha detaylı çalışılmasına karar verilmiştir.

LIR 290 kullanılarak hazırlanan hamurlarda da viskozitenin sıvı kauçuk varlığında belirgin düşüş gösterdiği, proses yağı ve sıvı kauçuğun birlikte kullanımı durumunda işlenebilirliğin daha da geliştirilebildiği görülmüştür. LBR 305 hamurlarına benzer şekilde LIR 290'ın da çapraz bağ yoğunluğunu arttırıcı yönde etki ettiği, fakat proses yağı ile birlikte kullanım durumunda bu etkinin elde edilemediği görülmüştür. Bu grup hamurlarda pişme hızının belirgin düşüşü, LIR 290'ın yüksek reaktivitesine ve kükürt ile girdiği reaksiyonlar ile ana matrisin vulkanizasyonunu geciktirmesine bağlanmıştır. LIR-290 kullanımı durumunda, EPDM esaslı hamur bileşiminde yer alan pişirici miktarının arttırılması gerektiği, sistematik bir değişimin yakalanamaması göz önünde bulundurularak bu değişikliğin mutlaka sıvı kauçuğun stokiometrik oranı da dikkate alınarak uygulanması gerektiği sonucuna varılmıştır. Çapraz bağların önemli bölümünün sıvı kauçuk tarafında olduğu düşüncesi, bu grup vulkanizatların zayıf mekanik özellikleri ile desteklenmiştir.

Genel olarak değerlendirildiğinde, dinamik uygulamalar için geliştirilen yeni nesil EPDM esaslı hamurların işlenebilirliğinin geliştirilmesinde plastikleştirici olarak proses yağına ilave veya alternatif olarak sıvı kauçuk kullanımının önemli katkılar sağladığı görülmektedir. Plastikleştirici etkisinin yanı sıra uygun sıvı kauçuk seçimi ile gelişmiş mekanik özellikler elde edilebilmesi de avantaj olarak değerlendirilmektedir. Sağlanan faydanın arttırılabilmesi için sıvı kauçuk seçiminde kauçuğun kimyasal yapısı, molekül ağırlığı ve reaktivite gibi özelliklerin de mutlaka göz önünde bulundurulması önerilmektedir.

## KAYNAKLAR

- [1] Spanos P., Beelen J., NR Replacement by Ultra High Molecular Weight EPDM in Dynamic Application, *186th Technical Meeting of the Rubber Division ACS*, Nashville, 14-16 October 2014.
- [2] Motoda, S., Moriguchi, N., Kuwahara, S., Hirata, K., Sasaki, H., Koda, D., Liquid Rubber Utility in Tire Formulation, *The International Rubber Conference*, Kitakyushu, Japan, 24-28 October 2016.
- [3] <https://www.elastomer.kuraray.com/klr/>, (Ziyaret tarihi:20 Ekim 2018).
- [4] Vahapoğlu V., Kauçuk Türü Malzemeler: Sınıflandırma, Derleme Makalesi, *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **4(1)**, 2013, 25-34.
- [5] Santini R., *Effect of Natural Filler on the Characterization of Natural Rubber*, Phd Thesis, Malaysia Pahang University, Faculty of Chemical&Natural Resources Engineering, Pahang, 2010.
- [6] Saçak, M., *Polimer Teknolojisi*, 3. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 2014.
- [7] Vahapoğlu V., Kauçuk Türü Malzemeler II: Sentetik Kauçuk, *Karadeniz Teknik University Journal of Science and Engineering*, 2006, **9(1)**, 44-55.
- [8] Kervan F., Ultra Hızlı Pişirme (UHP) Üretim Yönteminin Geleneksel Pişirme Üretim Yöntemleriyle Karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2010, 269480.
- [9] Simpson R.B., *Rubber Basics*, 1.st ed., Rapra Technology Limited, United Kingdom, 2002.
- [10] El-Sabbagh H., Compatibility Study of Natural Rubber and Ethylene-Propylene-Diene Rubber Blends, *Applied Polymer Science*, 2003, **90(1)**, 93-100.
- [11] Dick J., *Rubber Technology Compounding and Testing for Performance*, 1.st ed., Hanser Publishers, Munich, 2001.
- [12] Babapour A., Doğal Kauçuk/Bütadien Kauçuk Esaslı Silecek Lastiği Malzemelerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2013, 346083.

- [13] Rodgers B., Waddell H., Rubber Compounding, Editors: Cohen P., D'Sidocky M., *Eyclopedia of Polymer Science and Technology*, 3.rd ed., Wiley - Blackwell, United Kingdom, 612-699, 2004.
- [14] Ciesielski A., *An Introduction to Rubber Technology*, 1.st ed., Rapra Technology Limited, United Kingdom, 1999.
- [15] Carraher C. E., *Polymer Chemistry*, 6th ed., Marcel Dekker, USA, 2003.
- [16] Dick J., *Rubber Technology Compounding and Testing for Performance*, 1. Ed., Hanser Publishers, Munich, 2001.
- [17] Yumuşatıcılar ve Testleri, [http://megep.meb.gov.tr/mte\\_program\\_modul/moduller\\_pdf/Yumu%C5%9Fat%C4%B1c%C4%B1lar%20Ve%20Testleri.pdf](http://megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/moduller_pdf/Yumu%C5%9Fat%C4%B1c%C4%B1lar%20Ve%20Testleri.pdf), (Ziyaret tarihi: 23 Ekim 2018).
- [18] Heideman G., Datta R.N., Noordermeer J.W., Baarle, B., Activators in Accelerated Sulfur Vulcanization, *Rubber Chemistry and Technology*, 2004, **77**(3), 512-541.
- [19] Sarıaslan S., Epdm Bazlı Kauçuk Karışımlarına Farklı Bitkisel Yağların Etkisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Osmaniye, 2017,486750.
- [20] Demirtaş M., Alev Geciktirici Katkı Maddelerinin Kauçuk Malzemelerde Mekanik ve Yanma Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karabük Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Karabük, 2012, 309200.
- [21] Shaping Processes for Rubber Products, <https://me-mechanicalengineering.com/shaping-processes/>, (Ziyaret tarihi: 23 Nisan 2019).
- [22] Groover M. P., *Fundamentals of Modern Manufacturing Materials, Processes, and Systems*, 4th ed., John Wiley & Sons Inc., Hoboken, USA, 2010.
- [23] Buchheim W., Baranwal Ph.D. K. C., May R., Samples R., Wilborn M., Lituri R., Deforte J., DeMello J., *The Design Guide for Bonding Rubbers and Thermoplastic Elastomers Volume 2.*, 1.st ed., Henkel Corporation, Rocky Hill U.S.A., 2005.
- [24] Khang, T.H., Ariff, Z. M., Vulcanization Kinetics Study of Natural Rubber Compounds Having Different Formulation Variables, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2011, DOI:10.1007/s10973-011-1937-3.
- [25] ASTM D 5289–95, Standard Test Method for Rubber Property Vulcanization Using Rotorless Cure Meters, *ASTM International*, Newyork, 2001.
- [26] ISO 6502, Rubber – Guide to The Use of Curemeters, *The International Organization for Standardization*, Switzerland, 1999.

- [27] Dick J.S., Pawlowski H., Rubber Characterization by Applied Strain Variations Using the Rubber Process Analyzer, Rubber Division, Chicago, USA, 19-22 Nisan 1994.
- [28] Dick J., *Basic Rubber Testing*, 1st ed., West Conshohocken, USA, 2003.
- [29] Harris M., Piersol G., Mechanical Properties of Rubber, Editors: Schaefer C., *Shock and Vibration Handbook*, 5th ed., MC-Graw Hill, New York, 1-18, 2002.
- [30] Lee S., Pawlowski H., Coran A.Y., Method for Estimating the Chemical Crosslink Densities of Cured Natural Rubber and Styrene-Butadiene Rubber, *Rubber Chemistry and Technology*, 1994, **67**(5), 854-864.
- [31] Yıldız S., Polilaktik Asitin Silikon Kauçukla Toklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2012, 323188.
- [32] Kışioğlu İ., Tank Paletlerinde Kullanılan Kauçukların İmalatı ve Uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2003, 142995.
- [33] ISO/DIS 4649, Rubber Vulcanized or Thermoplastic: Determination of Abrasion Resistance Using a Rotating Cylindrical Drum Device, *The International Organization for Standardization*, Switzerland, 2016.
- [34] DIN 53508, Accelerated Ageing of Rubber, *Deutsches Institut für Normung*, Berlin, 2000.
- [35] Simma K., Rempel L., Prasassarakich P., Improving Thermal and Ozone Stability of Skim Natural Rubber by Diimide Redection, *Polymer Degradation and Stability*, 2009, **94**(11), 1914–1923.
- [36] Tanrattanakul V., Udomkichdecha W., Development of Novel Elastomeric Blends Containing Natural Rubber and Ultra-Low-Density Polyethylene, *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, **82**(3), 650-660.
- [37] Vinod V.S., Varghese S., Kuriakose B., Degradation Behaviour of Natural Rubber-Aluminium Powder Composites: Effect of Heat, Ozone and High Energy Radiation, *Polymer Degradation and Stability*, 2001, **75** (3),405-412.
- [38] Lo'pez -Manchado M. A., Biagiotti J., Valentini L., Kenny J. M. Dynamic Mechanical and Raman Spectroscopy Studies on Interaction Between Single-Walled Carbon Nanotubes and Natural Rubber, *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, **92**(5),3394-3400.
- [39] Sohn S., Kim S., Hong H., Kim K., Dynamical Mechanical Properties of Particle – Reinforced EPDM Compozites, *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, **87**(10), 1595-1601.
- [40] Mao X., Xu S., Wu C., Dynamical Mechanical Properties of EPDM Rubber Blends, *Polymer Plastic Technology and Engineering*, 2008, **47**(2), 209-214.

- [41] Markovic G., Dutta K., Dimopoulos M., Choudhury R., Matisons J.G., Viscoelastic Behaviour of Filled and Unfilled EPDM Elastomer, *Thermochimica Acta*, 1999, **1**(357), 211–216.
- [42] Spanos P., Beelen J., Gögelein C., Duin M., Aar N., Formulating Ultra High Molecular Weight EPDM to Match NR Fatigue and Dynamic Performance, *188th Technical Meeting of the Rubber Division ACS*, Cleveland, 12-15 October 2015.
- [43] Karaağaç B., Cengiz S.C., Bayram T., Şen M., Identification of Temperature Scanning Stress Relaxation Behaviors of New Grade Ethylene Propylene Diene Elastomers, *Wiley*, 2018, DOI: 10.1002/adv.21973.
- [44] Bayram T., Karaağaç B., Konyalı H., Evaluating Ethylene Propylene Diene Monomer Rubber for Dynamic Applications Instead of Natural Rubber, *Eskişehir Technical Univ. J. of Sci. and Tech. A – Appl. Sci. and Eng.*, 2019, **20**(1), 121-132.
- [45] Hirata K., Moriguchi N., Sasaki H., Koda D., Uehara Y., Chapman B., Tran H., Voogt J., Eppler R., Liquid Rubber Utility in Tire Formulation, *Rubber World*, 2016, **254**(6), 19-23.
- [46] Li Z., Ren W., Chen H., Ye L., Zhang Y., Effect of Liquid Isoprene Rubber on Dynamic Mechanical Properties of Emulsion-Polymerized Styrene/Butadiene Rubber Vulcanizates, *Society of Chemical Industry*, DOI10.1002/pi.3198.
- [47] Nakazono T., Matsumoto A., Mechanical Properties and Thermal Aging Behavior of Styrene-Butadiene Rubbers Vulcanized Using Liquid Diene Polymers as the Plasticizer, *Journal of Applied Polymer Science*, DOI 10.1002/app.31483.
- [48] Nakazono T., Ozaki A., Matsumoto A., Phase Separation and Thermal Aging Behavior of Styrene-Butadiene Rubber Vulcanizates Using Liquid Polymers as Plasticizers Studied by Differential Scanning Calorimetry and Dynamic Mechanical Spectroscopy, *Journal of Applied Polymer Science*, DOI 10.1002/app.33165.
- [49] Vec'erča M., Prokupek L., Machotova J., Šnuparek J., Some Properties of Composites Based on Vulcanized Liquid Polybutadiene Matrix and Inorganic Particulate Fillers, *Journal of Applied Polymer Science*, DOI: 10.1002/app.38126.
- [50] Fan H., Yuan T., Li C., Sun L., Shuangquan L., Interfacial Interactions and Properties of Natural Rubber–Silica Composites with Liquid Natural Rubber as a Compatibilizer and Prepared by a Wet-Compounding Method, *Journal of Applied Polymer Science*, DOI: 10.1002/app.46457.
- [51] He E., Wang S., Tang L., Li J., The Portion Effect of LNBR on the Tribological and Characteristic Properties of Nitrile-butadiene Rubber,



*International Conference on Advances in Energy, Environment and Chemical Science (AEECS 2016)*, Çin, 23-24 Nisan 2016.

- [52] Erkek S., Karbon Siyahı/Yağ ve Karbon Siyahı/Dolgu Maddesi Oranının Farklı Vulkanizasyon Sistemlerinde Epdm, Nbr ve Sbr Elastomerlerinin Fiziko-Mekaniksel Özellikleri Üzerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2007, 178503.
- [53] Zaeimoedin T.Z., Yong K.C., Capillary Rheometer: A Practical Rheological Test Instrument for Both Natural and Synthetic Rubbers, *Journal of Rubber Research*, 2012, **15**(1), 46-63.
- [54] MonTech Rubber Testing Solutions, <https://www.rubber-testing.com/solutions>, (Ziyaret tarihi: 29 Nisan 2019).
- [55] Maeda M., Böhm R., Liquid rubber (LIR), A Crosslinkable Plasticiser, *Rubber Fibres Plastics International*, 2009, **3**(4), 152-156.

## KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER

- [1] **Koçyiğit B.**, Karağaç B., Ultra High Weight EPDM with Enhanced Crosslink Structure, *RubberCon 2018*, Istanbul, 10-11 May 2018.



## ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında Kocaeli'nin İzmit ilçesinde doğdu. İlköğretim ve ortaöğretimini Kocaeli'de farklı okullarda tamamladı. 2008 yılında Lise öğrenimini Derince 19 Mayıs YDA Lisesi'nde tamamladı.2009 yılında girdiği Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 2013 yılında mezun oldu.2016 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimine başladı.

