

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**SICAKLIK DAYANIM PERFORMANSI GELİŞTİRİLMİŞ EPDM  
ESASLI MALZEME GELİŞTİRİLMESİ**

**ÖZGE YILDIRIM**

**KOCAELİ 2019**

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ**  
**ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**SICAKLIK DAYANIM PERFORMANSI GELİŞTİRİLMİŞ**  
**EPDM ESASLI MALZEME GELİŞTİRİLMESİ**

**ÖZGE YILDIRIM**

**Doç. Dr. Bağdagül KARAAĞAÇ**  
**Danışman, Kocaeli Üniversitesi**

**Doç. Dr. Ayşe AYTAÇ**  
**Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi**

**Prof. Dr. Murat ŞEN**  
**Jüri Üyesi, Hacettepe Üniversitesi**



**Tezin Savunulduğu Tarih: 15.01.2019**

## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Yönlendirmeleri ve verdiği desteği ile her zaman yardımcı olan, birlikte çalışmaktan gurur duyduğum, çok değerli danışman hocam Doç. Dr. Bağdagül Karaağaç'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Değerli bölüm başkanımız Doç. Dr. Güralp Özkoç başta olmak üzere tüm bölüm hocalarıma eğitim hayatım boyunca bana verdikleri emek için teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma boyunca sunduğu imkân ve destek için Tekno Kauçuğa ve verdikleri motivasyonla her zaman yanımda olan sevgili çalışma arkadaşlarım; Tuğba Köktürk, Rasim Kahraman, Deniz Ergün, Gökhan Olgaç'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca bana güvenleri ile beni cesaretlendiren annem Seçil Yıldırım ve babam Nihat Yıldırım'a; hem eğitim hem özel hayatımda karşılaştığım her zorlukta destekçim olan çok kıymetli teyzem Tülin Ergün'a; verdiği motivasyon ve manevi destek için kardeşim Müge Yıldırım'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Şubat – 2019

Özge YILDIRIM

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR .....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
TABLolar DİZİNİ .....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	vii
ÖZET.....	viii
ABSTRACT .....	ix
GİRİŞ .....	1
1. GENEL BİLGİLER .....	3
1.1. Etilen-Propilen-Dien Kauçuğu (EPDM).....	3
1.2. Reçineler .....	4
1.2.1. Fenol-formaldehit reçineleri .....	5
1.2.2. Metilen donör reçineler.....	7
1.2.3. Petrol türevi reçineler .....	7
1.3. Pişirici Sistem.....	7
1.3.1. Kükürt vulkanizasyonu .....	8
1.3.1.1. Kükürt .....	8
1.3.1.2. Aktivatörler.....	8
1.3.1.3. Hızlandırıcılar .....	9
1.3.1.4. Geciktirici ve yavaşlatıcılar .....	10
1.3.2. Peroksit vulkanizasyonu.....	10
1.3.3. Diğer vulkanizasyon sistemleri.....	12
1.3.3.1. Fenolik vulkanizasyon ajanları, benzokinon.....	13
türevleri ve bismaleimidler .....	13
1.4. Kauçuklarda Bozunma .....	14
1.4.1. Degradasyon kimyası.....	15
1.4.2. Antidegradantlar .....	16
1.5. Lignin .....	16
2. LİTERATÜR TARAMASI.....	19
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	24
3.1. Malzemeler.....	24
3.2. Yöntem .....	25
3.2.1. Karışım hazırlama .....	25
3.2.2. Reolojik özelliklerin ölçülmesi .....	26
3.2.3. Test plakalarının hazırlanması .....	27
3.2.4. Dinamik özelliklerin ölçülmesi.....	27
3.2.4.1. Frekans taraması .....	29
3.2.4.2. Sıcaklık taraması .....	29
3.2.4.3. Payne Testi .....	29
3.2.4.4. Lee-Pawlowski Coran modeliyle çaprazbağ.....	30
yoğunluğu hesabı .....	30
3.2.5. Fizikomekanik özelliklerin ölçülmesi.....	30
3.2.5.1. Çekme testi.....	30

3.2.5.2. Sertlik testi .....	30
3.2.6. Yaşlandırma sonrası özelliklerin ölçülmesi.....	31
3.2.6.1. Havada yaşlandırma .....	31
3.2.6.2. Kalıcı deformasyon .....	31
3.2.7. Termal özelliklerin ölçülmesi .....	32
3.2.7.1. TGA .....	32
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	33
4.1. Reolojik Özelliklerin Değerlendirilmesi .....	33
4.2. Dinamik Özelliklerin Değerlendirilmesi .....	34
4.2.1. Frekans taraması.....	34
4.2.1.2. Sıcaklık taraması .....	38
4.2.1.3. Payne testi .....	42
4.2.1.4. Lee-pawlowski-coran modeliyle çaprazbağ.....	45
yoğunluğu hesabı .....	45
4.3. Mekanik Özelliklerin Değerlendirilmesi.....	48
4.3.1. Sertlik sonuçlarının değerlendirilmesi .....	48
4.4. Yaşlandırma Sonuçlarının Değerlendirilmesi .....	50
4.4.1. Yaşlandırma sonrası özelliklerin incelenmesi .....	50
4.4.2. Yaşlandırma sonrası kalıcı deformasyon sonuçlarının.....	53
değerlendirilmesi .....	53
4.5. Vulkanizatların Termogravimetrik Analiz ile Değerlendirilmesi .....	54
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	57
KAYNAKLAR .....	58
KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER .....	61
ÖZGEÇMİŞ .....	62

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. EPM'in kimyasal yapısı.....	3
Şekil 1.2. EPDM'in kimyasal yapısı.....	3
Şekil 1.3. Novolak reçinenin elde edilişi.....	6
Şekil 1.4. Resol reçinenin elde edilişi.....	6
Şekil 1.5. HVA-2 (N, N'-m-fenilenbismaleimid) reçinesinin kimyasal..... yapısı.....	13 14
Şekil 1.6. Ligninin kimyasal yapısı.....	17
Şekil 1.7. Lignini oluşturan monomer blokları: p-kumaril alkol, koniferil..... alkol sinapil alkol.....	18 18
Şekil 3.1. MonTech MDR 3000 Basic cihazı.....	27
Şekil 3.2. RPA cihazı.....	29
Şekil 3.3. Çekme test cihazı.....	30
Şekil 3.4. Sertlik test cihazı.....	31
Şekil 3.5. Etüv.....	31
Şekil 3.6. TGA cihazı.....	32
Şekil 4.1. Peroksit reçetelerinde frekans-depo modülü ilişkisi.....	35
Şekil 4.2. Peroksit reçetelerinde frekans-kayıp modül ilişkisi.....	35
Şekil 4.3. Peroksit reçetelerinde frekans-kayıp faktörü ilişkisi.....	36
Şekil 4.4. Kükürt reçetelerinde frekans-depo modülü ilişkisi.....	37
Şekil 4.5. Kükürt reçetelerinde frekans-kayıp modül ilişkisi.....	37
Şekil 4.6. Kükürt reçetelerinde frekans-kayıp faktörü ilişkisi.....	38
Şekil 4.7. Peroksit reçetelerinde sıcaklık-depo modülü ilişkisi.....	39
Şekil 4.8. Peroksit reçetelerinde sıcaklık-kayıp modül ilişkisi.....	39
Şekil 4.9. Peroksit reçetelerinde sıcaklık-kayıp faktörü ilişkisi.....	40
Şekil 4.10. Kükürt reçetelerinde sıcaklık-depo modülü ilişkisi.....	41
Şekil 4.11. Kükürt reçetelerinde sıcaklık-kayıp modül ilişkisi.....	41
Şekil 4.12. Kükürt reçetelerinde sıcaklık-kayıp faktörü ilişkisi.....	42
Şekil 4.13. Peroksit reçetelerinde Payne Etkisi.....	43
Şekil 4.14. Kükürt reçetelerinde Payne etkisi.....	43
Şekil 4.15. Peroksit reçetelerinde Lee-Pawlowski-Coran modeliyle..... hesaplanan fiziksel çaprazbağ yoğunlukları.....	45 45
Şekil 4.16. Peroksit reçetelerinde Lee-Pawlowski-Coran modeliyle..... hesaplanan toplam çaprazbağ yoğunlukları.....	45 45
Şekil 4.17. Peroksit reçetelerinde Lee-Pawlowski-Coran modeliyle..... hesaplanan kimyasal çaprazbağ yoğunlukları.....	46 46
Şekil 4.18. Kükürt reçetelerinde Pawlowski metoduyla hesaplanan fiziksel..... çaprazbağ yoğunlukları.....	47 47
Şekil 4.19. Kükürt reçetelerinde Pawlowski metoduyla hesaplanan toplam..... çaprazbağ yoğunlukları.....	47 47
Şekil 4.20. Kükürt reçetelerinde Pawlowski metoduyla hesaplanan..... kimyasal çaprazbağ yoğunlukları.....	48 48
Şekil 4.21. Peroksit reçetelerinin sertlik değerleri.....	49
Şekil 4.22. Kükürt reçetelerinin sertlik değerleri.....	49

Şekil 4.23. Peroksit reçetelerinin orijinal ve yaşlanma sonrası kopma.....	50
mukavemetleri.....	50
Şekil 4.24. Peroksit reçetelerinin orijinal ve yaşlanma sonrası kopma.....	51
uzamaları.....	51
Şekil 4.25. Kükürt reçetelerinin orijinal ve yaşlanma sonrası kopma.....	52
mukavemetleri.....	52
Şekil 4.26. Kükürt reçetelerinin orijinal ve yaşlanma sonrası kopma.....	52
uzamaları.....	52
Şekil 4.27. Peroksit vulkanizasyon sisteminde farklı sıcaklıklardaki kalıcı.....	53
deformasyon değerleri.....	53
Şekil 4.28. Kükürt vulkanizasyon sisteminde farklı sıcaklıklardaki kalıcı.....	54
deformasyon değerleri.....	54
Şekil 4.29. Peroksit vulkanizasyonu ile hazırlanan vulkanizatların TGA.....	55
termogramları.....	55
Şekil 4.30. Kükürt vulkanizasyonu ile hazırlanan vulkanizatların TGA.....	56
termogramları.....	56

## TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Reçine Tipleri .....	5
Tablo 1.2. Hızlandırıcıların sınıflandırılması.....	9
Tablo 1.3. Peroksitlerin Sınıflandırılması .....	11
Tablo 1.4. Kauçukların bozunmasına sebep olan faktörler.....	14
Tablo 3.1. Deneysel çalışmada kullanılan malzemeler.....	24
Tablo 3.1. (Devamı) Deneysel çalışmada kullanılan malzemeler.....	25
Tablo 3.2. Peroksit vulkanizasyon sistemi için hazırlanan hamur .....	26
formülasyonları .....	26
Tablo 3.3. Kükürt vulkanizasyon sistemi için hazırlanan hamur .....	26
formülasyonları .....	26
Tablo 4.1. Peroksit içeren hamurların reolojik özellikleri.....	33
Tablo 4.2. Kükürt içeren hamurların reolojik özellikleri .....	34
Tablo 4.3. Şekil 4.29'te verilen TGA termogramlarından önemli veri .....	55
noktaları.....	55
Tablo 4.4. Şekil 4.30'te verilen TGA termogramlarından önemli veri .....	56
noktaları.....	56



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

G'	: Depo Modülü
G''	: Kayıp Modülü
Tan D	: Faz açısının tanjantı
T <sub>5</sub>	: Ağırlıkça %5'lik kayba ulaşılan termal ayrışma sıcaklığı
T	: Ağırlıkça %10'lik kayba ulaşılan termal ayrışma sıcaklığı

### Kısaltmalar

ASTM	: American Society for Testing and Materials (Amerikan Test ve Malzemeler Derneği)
ACM	: Alkyl Acrylate Copolymer (Poliakrilik Kauçuk)
ACN	: Acrylonitrile (Akrilonitril)
AEM	: Ethylene Acrylic Rubber (Etilen-akrilik Kauçuk)
BR	: Butadiene Rubber (Polibütadien Kauçuk)
CLD	: Çaprazbağ Yoğunluğu
CM	: Chlorinated Polyethylene Rubber (Klorlanmış Polietilen)
CO	: Epichlorohydrin Rubber (Epiklorohidrin Kauçuk)
CSM	: Chlorosulfonated Polyethylene (Klorosülfolanmış Polietilen)
CR	: Chloroprene Rubber (Kloropren Kauçuk)
DPTT	: Dipentametilenthiuramtetrasulfide
DTDM	: Morfolin Disulfid
ECO	: Ethylene Oxide Copolymer (Epiklorohidrin/etilen Oksit Kopolimeri)
EPDM	: Ethylene Propylene Diene Monomer Rubber (Etilen-Propilen-Dien Kauçuğu)
FEF	: Fast Extrusion Furnace (Hızlı ekstruzyon siyahı)
FKM	: Floroelastomer
HVA-2	: N, N'-m-fenilenbismaleimid
HXNBR	: Hydrogenated Acrylonitrile-Butadiene Rubber (Karboksilli Akrilonitril-Bütadien Kauçuk)
IIR	: Isobutylene-isoprene Rubber (Bütül Kauçuk)
IPPD	: N-izopropil-N'-fenil-p-fenilendiamin
ISO	: International Organization for Standardization (Uluslararası Standartlar Teşkilatı)
MDR	: Moving die rheometer (Rotorsuz (hareketli kalıp) reometreler)
NBR	: Nitrile butadiene rubber (Nitril Kauçuk)
NR	: Natural Rubber (Doğal Kauçuk)
PVC	: Polyvinyl Chloride (Polivinil Klorür)
RPA	: Rubber Process Analyser (Kauçuk Proses Analizörü)
SBR	: Styrene -Butadiene-Rubber (Stiren-Bütadien Kauçuk)
TBzTD	: Tetrabenzil Tiuram Disulfid
TMQ	: Poli-1,2-dihidro-2,2,4-trimetil kinolin
TMTD	: Tetrametil Tiuram Disulfid
VMQ	: Vinyl Methyl Silicone Rubber (Vinil Metil Silikon Kauçuk)

## SICAKLIK DAYANIM PERFORMANSI GELİŞTİRİLMİŞ EPDM ESASLI MALZEME GELİŞTİRİLMESİ

### ÖZET

Günümüzde özellikle otomotiv endüstrisi, sıkı yasal düzenlemeler nedeniyle yeni nesil otomobillerde kauçuk esaslı malzemelerin ısıl direncine odaklanmıştır. Yüksek performanslı motorlar ve hibrit araçlar gibi tasarım kısıtlaması olan ürünlerde diğer mühendislik malzemeleri ile uyumlu çalışabilecek özelliklerde kauçuk parçaların kullanılması önemlidir. Doymuş yapı sayesinde EPDM kauçuk, özellikle peroksit ile vulkanize edildiğinde orta-yüksek sıcaklık uygulamalarında yaşlanma dayanımı açısından oldukça başarılıdır. Bununla birlikte, sürekli kullanım sıcaklığı 120°C'lerin üzerine çıktığında beklenen performansı sergileyememektedir. Alternatif koajan ve antioksidanların birlikte kullanımı, çaprazbağ yapısının modifiye edilerek kararlılığı artırılması hem sıcaklık dayanımını hem de ısıl yaşlanma direncini geliştirebilecek adımlardır.

Bu çalışmada; alternatif koajan olarak HVA-2 ve lignin içeren EPDM hamurları üretilmiş, peroksit ve kükürt vulkanizasyonu sistemleri kullanılarak hedef yüksek sıcaklık uygulamaları için reolojik, mekanik özellikler ve ısıl yaşlanma davranışı açısından incelenmiştir. Kauçuk hamurları, önce 1,5 L brüt hacme sahip kapalı mikserde ve daha sonra açık milde karıştırılarak hazırlanmıştır. Reolojik özellikleri ve pişme karakteristikleri reometre eğrilerinin değerlendirilmesiyle belirlenmiştir. Belirlenen optimum pişme süreleri esas alınarak hidrolik preste vulkanize edilen plakalardan standart kesme bıçaklarıyla test örnekleri hazırlanmıştır. Çekme testi ile mekanik özellikler, sertlik ve kalıcı deformasyon ölçümleri ile fiziksel özellikler belirlenmiştir. Tüm testler, farklı yaşlandırma koşullarında bekletilen örnekler için gerçekleştirilerek, ısıl yaşlanma davranışları aydınlatılmıştır.

Koajan kullanımının peroksit ve kükürtlü vulkanizasyon sistemlerindeki etkilerinin farklı olduğu görülmüştür. HVA-2 kullanılarak gerçekleştirilen peroksit vulkanizasyonu ile yüksek çaprazbağ yoğunluğu elde edilebildiği, lignin varlığında ise kükürtlü pişirme sistemlerinde ısıl dayanımın önemli ölçüde iyileştirilebildiği sonucuna varılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** EPDM, Koajan, Vulkanizasyon, Yüksek Sıcaklık Dayanımı.

## **FORMULATING EPDM TO RESISTANCE HIGH TEMPERATURE**

### **ABSTRACT**

Nowadays, especially the automotive industry has been focused on heat resistance of rubber-based materials, in new generation automobiles because of new regulations. It is important to use rubber parts that are compatible with other engineering materials in products with design constraints such as high-performance motors and hybrid vehicles.

Because of saturated structure EPDM rubber has good resistance to medium-high level of heat, especially in peroxide cure. Nevertheless, peroxide cured EPDM could not able to exceed above the 120°C temperatures. Synergistic use of alternative coagents can improve upon this property by increasing the crosslink density and stability of the network by altering the crosslink composition.

In this study; EPDM compound containing HVA-2 and lignin as an alternative coagent has been studied in terms of rheological, mechanical, aging properties for targeting high-temperature applications, in details.

Rubber compounds were prepared in a 1.5 L internal mixer and a two-roll mill, subsequently. Rheological characteristics and curing characteristics were determined by the evaluation of rheometer curves. Based on the determined optimum curing times, test specimens were prepared with standard cutting blades from plates vulcanized in the hydraulic press. Mechanical properties were determined by tensile test and physical properties determined by hardness and compression set measurements. All tests were performed for samples kept under different aging conditions and their thermal aging behavior was elucidated.

**Keywords:** EPDM, Coagent, Vulcanization, High Temperature Resistance.

## GİRİŞ

Kauçuklar günlük hayatımızda çok çeşitli uygulamalarda karşımıza çıkmaktadır. Hem kolay erişilebilir olması hem de çok sayıda ve farklı performans gereksinimlerini karşılayabilmeleri nedeni ile sentetik kauçukların kullanımı doğal kauçuğa kıyasla daha yaygındır. Malzeme teknolojilerindeki hızlı ilerleme, kauçuk malzemelerin de dahil olduğu kombine sistemlerde yüksek performanslı sentetik kauçuk kullanımının önemli ölçüde artmasını da beraberinde getirmiştir. Ayrıca kauçuk malzemelerden beklentilerimiz de gitgide artmaktadır. Bu beklentilerin arasında, bu durum araştırmacıları sentetik kauçukların sentezi kadar hamur bileşimi tasarlama ve hamur hazırlama aşamalarında yeni hazırlama aşamalarında da gelişme kaydetmeye zorlamaktadır [1].

Otomotiv, imalat sanayi üretimindeki payı, ihracat, ekonomiye sağladığı net döviz girdisi, istihdam kapasitesi, rekabet edebilirlik, yatırımlar, dışa açıklık ve makro-ekonomik büyüklükler açısından Türkiye'nin önde gelen sektörlerinden biridir. Önümüzdeki dönemde otomotiv sektörünün konumunu geliştirebilmesi ve küresel rekabet gücünü arttırabilmesi için bu sektörde ileri teknoloji kullanımı ve katma değeri yüksek bir yapıya dönüşümünü sağlaması bir gerekliliktir. Otomotiv sektöründe arzu edilen ilerlemenin sağlanabilmesi, gelişen motor teknolojileri ile birlikte ortaya çıkan kompakt ve sofistike tasarımlar, otomobillerde kullanılan kauçuk esaslı malzemelerin hafif ve ekonomik olmak şartıyla birlikte yüksek sıcaklığa dayanıklı olmasını da gerektirmektedir. Otomotiv haricinde çok sayıda uygulamada da benzer talepler söz konusudur.

Isıl dayanım açısından kauçuklar değerlendirilirse;

Floroelastomer (FKM) > Vinil Metil Silikon Kauçuk (VMQ) > Poliakrilik Kauçuk (ACM) > Etilen-akrilik Kauçuk (AEM) > Etilen-Propilen-Dien Kauçuğu (EPDM) > Epiklorohidrin Kauçuk (CO)/ Epiklorohidrin/etilen Oksit Kopolimeri (ECO) ≈ Klorlanmış Polietilen (CM) > Klorosülfolanmış Polietilen (CSM) ≈ Nitril Kauçuk

(NBR) > Kloropren Kauçuk (CR) > Stiren-Bütadien Kauçuk (SBR) > Doğal Kauçuk (NR) şeklinde bir sıralama yapılabilir [2]. Bu sıralama aynı zamanda maliyet ve mekanik özellikler açısından bakıldığında da benzer bir eğilim göstermektedir. Hafif, ekonomik ve dayanıklı kauçuk malzeme üretiminde ilk akla gelen hammadde EPDM'dir. Bununla birlikte EPDM'in sürekli çalışma sıcaklığı, kullanılan pişirici sisteme ve hamur bileşenlerine de bağlı olarak 110°C civarındadır [2]. EPDM esaslı malzemelerin çalışma sıcaklığının, uzun süreli ısı etkisine ve zorlu hava koşullarına dayanma performansının geliştirilmesi, uzun süredir kauçuk bilim ve teknolojisinin önemli çalışma konularından biri olmuştur.

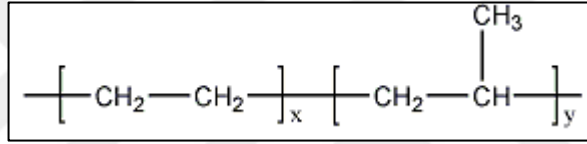
Bu çalışmanın amacı; EPDM esaslı malzemelerin ısı dayanımını geliştirmek üzere hamur bileşiminin çok yönlü olarak değerlendirilmesidir. Çalışma temel olarak peroksit ve kükürlü pişirme sistemleri olmak üzere iki ana kısımdan oluşmaktadır. Her iki pişirme sisteminde de yeni nesil sinerjik antioksidanların etkinliği değerlendirilmiş, çaprazbağ yapısının modifikasyonu için farklı koajan ve reçine sistemleri kullanılmıştır. Ayrıca, daha önce literatürde EPDM hamurlarının özelliklerinin geliştirilmesinde değerlendirilmemiş olan ham lignin, her iki pişirme sisteminde de hamur bileşimine farklı oranlarda katılarak malzeme özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Tüm hamur bileşimleri için reolojik, fiziksel, mekanik, dinamik özellikleri çalışılmış, artan sıcaklık ve sürelerde ısı yaşlandırma sonrası bu özelliklerdeki değişimler değerlendirilmiştir.

Tez kapsamında birinci bölümde EPDM'in ve EPDM karışımında kullanılan diğer kimyasalların temel özellikleri, ısı uygulamalardaki gereksinimleri ortaya koymak için gerekli olan temel bozunma kavramları ve çalışmada kullanılan cihazların çalışma prensipleri hakkında bilgi verilmiştir. İkinci bölümde literatürde EPDM'in ısı dayanımının geliştirilmesi üzerine yapılan çalışmalar özetlenmiş, üçüncü bölümde çalışmada kullanılan malzemeler tanıtılmış, karışım hazırlama ve karakterizasyon yöntemleri hakkında detaylı bilgiler verilmiştir. Dördüncü bölümde bulgular paylaşılmış ve sonuçlar tartışılmıştır. Beşinci bölümde ise çalışmada elde edilen tüm sonuçlar özetlenmiştir.

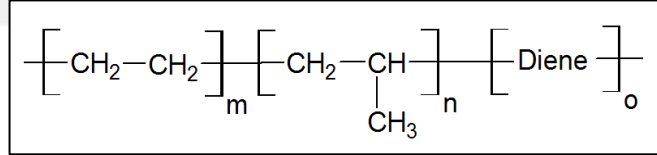
## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1. Etilen-Propilen-Dien Kauçuğu (EPDM)

EPDM, ticari olarak ilk kez 1963 yılında Amerika Birleşik Devletleri'nde üretilmeye başlanmıştır. Temel çıkış noktası etilen-propilen kauçuğu (EPM) olmuştur. EPM'in tamamen doymuş yapıda olması ve çoğu kauçuk gibi ve bunlarla birlikte kükürt ile vulkanize edilememesi nedeniyle, polimerizasyon sırasında ortama eklenen bir dien monomeri ile, doymamışlık içeren bir terpolimer olan EPDM sentezlenmiştir. EPM ve EPDM'in kimyasal yapıları Şekil 1.1 ve Şekil 1.2'de verilmiştir [3].



Şekil 1.1 EPM'in kimyasal yapısı



Şekil 1.2 EPDM'in kimyasal yapısı

EPDM, etilen-propilen-dien kauçuğu için ASTM ve IISR tarafından yapılan bir kısaltmadır. Burada; "E" ve "P" sırasıyla etilen ve propileni, "D", kükürt vulkanizasyonu için doymamışlık bölgesi sağlayan ve konjuge olmayan bir dien grubunu belirtir. "M" ise, polimerin polimetilen omurgasına sahip olduğunu ifade eder [3].

EPDM'in karakteri, polimerdeki etilenin propilene oranına bağlı olarak büyük ölçüde değişir. İdeal özelliklerdeki bir etilen-propilen kopolimeri, ağırlıkça %40 oranında

etilen ve ağırlıkça %60 oranında propilen içerir. Bu bileşimdeki polimerler amorfudur. Bununla birlikte, ticari polimerler genellikle ağırlıkça %50 ile %80 aralığında etilen içerir. Etilen miktarı %70-80 civarında olduğunda yarı-kristalin bir davranış sergiler [3].

EPDM kauçuklarda etilen miktarı artarsa;

- Kristallik artar
- Mekanik dayanım ve sertlik artar
- Kalıcı deformasyon özellikleri gelişir
- Düşük sıcaklık özellikleri kötüleşir

Propilen miktarı artarsa;

- Amorfluk artar
- Proses edilmesi kolaylaşır
- Esneklik artar
- Düşük sıcaklık özellikleri artar

EPDM kauçuklar genellikle kapalı mikserlerde işlenirler ve karıştırmada “ters-yüz (upside-down)” adı verilen karıştırma tekniği tercih edilir [4].

EPDM vulkanizatlarının mekanik özellikleri kullanılan dolgu tipine ve miktarına bağlı olarak değişir. Göreceli olarak düşük kopma dayanımına sahiptirler. Isı etkisinde yaşlanma NBR ve SBR'den daha iyidir. Ozon, UV, oksijen ve radyasyon ile yaşlanmaya karşı oldukça dayanıklıdır. Düşük sıcaklık özellikleri NR gibi esnek zincir yapısına sahip kauçuklar ile karşılaştırılabilecek seviyededir [4,5]. Yalıtma özellikleri yüksek sıcaklıkta ve yüksek sıcaklıklarda yaşlanma sonrasında bile iyidir [4].

## 1.2 Reçineler

Reçineler kauçuk endüstrisinde yapışkanlık arttırıcı, vulkanizasyon ajanı ve takviye edici olarak kullanılmaktadır. Yapışkanlık arttırıcı reçineler en kapsamlı gruptur. Fenolformaldehit reçineler, termoreaktif reçineler ve çözücüyle kürlenmiş reçineler genellikle yüksek sıcaklık direnci için bütül kauçuk gibi polimerlerin

vulkanizasyonunda kullanılır. Takviye edici reçineler fenolformaldehit, novolak reçineler ve stiren reçineleri içerir. Tablo 1.1’de üç temel reçine türü listelenmiştir [2].

Tablo 1.1. Reçine tipleri

<b>Piştirici reçineler</b>	<b>Takviye Edici Reçineler</b>	<b>Yapışkanlaştırıcı Reçineler</b>
Fenol formaldehit	Fenol formaldehit	Fenol formaldehit
Resol tipi reçineler	Novalak tipi reçineler	Novalak tipi reçineler
	Yüksek stiren içerikli reçineler	Hidrokarbon reçineler
	Metilen donörler	Rosin türevleri
	Resorsinol reçineleri	Fenol-asetilen kondenzasyon reçineleri
	Resorsinol-formaldehit reçineleri	Terpen türevleri
	Polibutadien reçineler	Kumaron inden reçineleri
	Stiren-akrilonitril reçineler	Tall yağı türevleri
	Poli (vinil-klorür) reçineler	

### 1.2.1 Fenol-formaldehit reçineleri

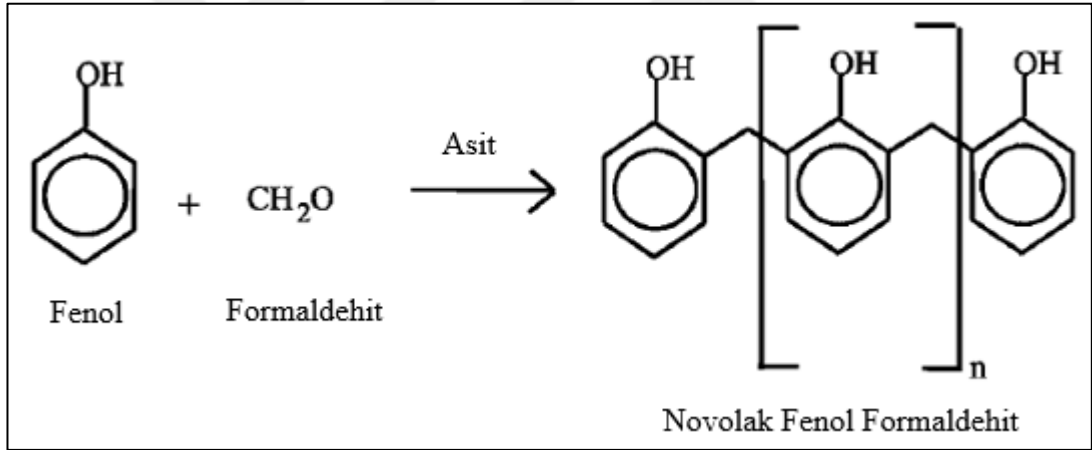
Fenol-formaldehit reçineleri kauçuk endüstrisinde uzun zamandır yapışkanlık arttırıcı, vulkanizasyon ajanı veya takviye edici olarak kullanılmaktadır. Yüksek sertlik ve rijitliğe ihtiyaç duyulan kauçuk hamurlarında fenolik takviye reçineleri bulunur. Fenolik piştirici reçineleri, bütül iç lastiklerinin vulkanizasyonunda, hava yastıklarında,



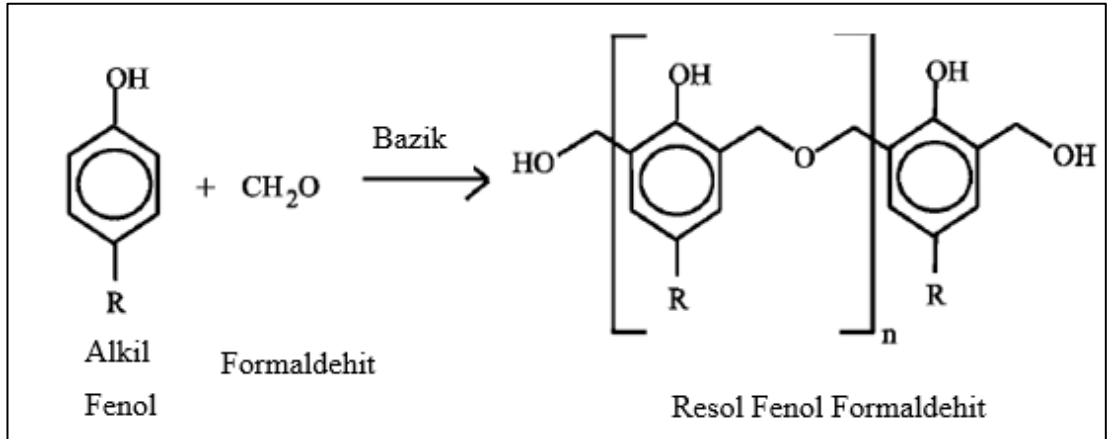
termoplastik elastomer (TPE) malzemelerin ve yüksek ısı direnci gerektiren ürünlerin iyileştirilmesinde kullanılır [2].

Fenol-formaldehit reçineleri, kimyasal olarak iki ana gruba ayrılabilir: novolaklar ve resoller. Novolak reçineleri asidik koşullar altında fenolün formaldehit ile reaksiyonundan elde edilir. Burada fenol, bir alkilfenol veya fenol ve alkilfenolün bir kombinasyonu olabilir. Novolak reçineleri, bir metilen donörü ile çaprazbağlanmadıkça yüksek sıcaklıklarda yumuşayan termoplastik reçinelerdir. Yapışkanlaştırıcı ve takviye edici reçineler, novolak reçinelerin varyasyonlarıdır.

Resol reçineler, bazik koşullar altında fenolün formaldehit ile reaksiyonundan elde edilir. Burada fenol genellikle bir alkilfenoldür. Resol reçineleri termoreaktiftir. Yapıştırıcı ve pişirici reçineler, resol reçinelerdeki farklı varyasyonlardan üretilmektedir [2]. Şekil 1.3'de novolak reçinelerin, Şekil 1.4'te de resol reçinelerin sentez tepkimeleri verilmiştir [2].



Şekil 1.3. Novolak reçinenin elde edilişi



Şekil 1.4. Resol reçinenin elde edilişi

### **1.2.2. Metilen donör reçineler**

Heksametilenetetramin (HMT) ve heksametoksümetilomelamin (HMMM) gibi metilen donör reçineleri, fenol-formaldehit ve novolak takviye reçineleri termoset ve takviye edici hale getirmek için birlikte kullanılır. HMT ve HMMM ayrıca resorsinol formaldehit reçineleri, saf resorsinol ve diğer resorsinol bazlı reçineleri çaprazbağlamak için de kullanılır. Resorsinol bazlı reçineler esas olarak, kaplama hamurlarının; pirinç kaplı tel veya polyester, naylon, aramid gibi resorsinol-formaldehit-latekse (RFL) daldırılmış kumaşlara yapışmasını desteklemek için kullanılır. Kauçuk endüstrisinde kullanılan birçok metilen donörü vardır, ancak HMT ve HMMM en çok kullanılanlardır [2].

### **1.2.3. Petrol türevi reçineler**

Hidrokarbon bazlı reçineler, vulkanize edilmemiş kauçuk hamurlarında ekonomik yapışkanlaştırıcı olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Hidrokarbon reçineler esas olarak petrolden türetilir ve alifatik, aromatik ve hidrojene reçineler ve rosin bazlı reçinelerle hidrokarbon reçinelerinin kombinasyonlarını içerir. Genel olarak, hidrokarbon reçineleri iyi bir ilk yapışkanlık sağlar; ancak yüksek nem koşulları ve uzun süreli yapışkanlık için fenol-formaldehit novolak reçineleri kadar iyi değildir. Kumaron inden reçineleri de petrol bazlı reçinelerdir [2].

### **1.3. Pişirici Sistem**

Vulkanizasyon, bir kauçuk hamurunun mekanik özelliklerini geliştirmek, ısı, soğuk veya çözücülere karşı dayanımını arttırmak için gerçekleştirilen çaprazbağlama işlemine verilen özel bir addır. Bu işlem, çoğunlukla elementel kükürt, organik peroksitler, organik reçineler, metal oksitler veya üretanlar gibi vulkanize edici maddeler ile ve ısı etkisinde gerçekleştirilir. Başlangıçta ağırlıklı olarak viskoz yapıda olan kauçuk, vulkanizasyon sonrasında üç boyutlu elastik bir ağa dönüştürür [2]. Vulkanizasyon, ilk olarak 1839'da Charles Goodyear tarafından keşfedilmiştir. Kauçuklar için kullanılan pişirme sistemlerini kükürt, peroksit ve diğer pişirici sistemler olmak üzere 3 grupta incelemek mümkündür [6].

### **1.3.1. Kükürt vulkanizasyonu**

#### **1.3.1.1 Kükürt**

Kükürt, aktivatörler (metal oksitler ve yağ asitleri) ve organik hızlandırıcılarla birlikte en yaygın kullanılan vulkanize edici maddedir. Bu maddeler esas olarak, doğal kauçuk (NR), stiren butadien kauçuk (SBR) ve polibütadien kauçuk (BR) gibi genel amaçlı kauçuklar ile kullanılırlar. Bu kauçukların ortak özelliği, temel olarak ana zincirinde doymamışlık (çift bağlar) içermesidir. Kükürt vericiler, vulkanizatların termal ve oksidatif yaşlanma direncini arttırmak için elementel kükürdünün bir kısmı veya tamamı ile yer değiştirilerek kullanılır. Ayrıca kasma olasılığını azaltmak, vulkanizasyon ve işleme özelliklerini iyileştirmek için de kullanılabilirler [2].

#### **1.3.1.2. Aktivatörler**

Aktivatörler, organik hızlandırıcıların aktive edilmesi için kullanılan hem inorganik hem de organik yapıda olabilen kimyasallardır. Çinko oksit en yaygın kullanılan inorganik aktivatördür. Nadiren olmakla birlikte bu amaçla kurşun ve magnezyum oksitler de kullanılabilir. Stearik asit ise genel olarak tercih edilen organik bir aktivatördür. Günümüzde pişirici sistem olarak kükürt vulkanizasyonu tercih edilen formülasyonlar çinko oksit ve stearik asit kombinasyonunu içermektedir [2].

Çinko oksidin tamamen etkili olması için stearik asidin, hızlandırıcı sistemle reaksiyona girebilecek bir formda bulunması gerekir. Bu, parçacık boyutunun çok ince olması gerektiği veya çinkonun çözünebilir bir formda olması gerektiği anlamına gelir. Çoğu doğal kauçuk ve bazı sentetik kauçuklar, hızlandırıcılarla reaksiyona girebilen çözünebilir çinko tuzları oluşturmak için gerekli yağ asitlerini yapılarında içerirler. Kauçuk, bu yağ asidini içermiyorsa ya da içerdiği miktar yeterli değilse, 1 ila 4 phr arası stearik asit veya benzer bir yağ asidi hamur bileşimine eklenir. Özetle yağ asidi, kauçuk hamurunun viskozitesini azaltmak ve mevcut çinkoyu çözmek için bir plastikleştirici veya kayganlaştırıcı görevi görür [1].

#### **1.3.1.3. Hızlandırıcılar**

Hızlandırıcılar fonksiyonlarına göre tipik olarak birincil veya ikincil hızlandırıcılar olarak sınıflandırılır. Birincil hızlandırıcılar genellikle kayda değer bir scorch

gecikmesi, hızlı vulkanizasyon ve iyi modül geliştirme etkisi verirler. İkincil hızlandırıcılar ise genellikle çok hızlı ya da çok yavaş vulkanizasyona neden olurlar.

Organik hızlandırıcıların gelişimi 1900'lü yılların başına kadar uzansa da bugünün birincil hızlandırıcıları hala tiazoller ve sülfenamidlerdir. Sülfenamidler; 2,2-Dibenzothiazole disulfide (MBTS) veya 2-Mercaptobenzothiazole (MBT) aminlerle verdiği reaksiyon ürünleridir. Sülfenamidlere örnek olarak, N-cyclohexyl-2-benzothiazolesulphenamide (CBS), N-tert.-butyl-2-benzothiazol sulfenamide (TBBS), N-Oxydiethyl-2-benzthiazolsulfenamid (MBS) ve N, N-Dicyclohexyl-2-benzothiazolsulfeneamide (DCBS)'dir. Aminlerdeki farklılıkların etkileri, scorch güvenliği ve vulkanizasyon hızlarındaki farklılıklara yansımaktadır [2].

Tipik ikincil hızlandırıcılar DPG, DOTG, TMTD, TMTM, ZMDC ve ZBPD'dir. Tablo 1.1'de hızlandırma etkilerine göre farklı hızlandırıcı sınıfları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. İkincil hızlandırıcılar nadiren tek başlarına kullanılırlar; genellikle vulkanizasyon hızının hassas olarak ayarlanması amacıyla birincil hızlandırıcılarla birlikte kullanılırlar. Bununla birlikte, bu uygulama genellikle daha kısa scorch güvenliği ile sonuçlanır [2].

Tablo 1.2. Hızlandırıcıların sınıflandırılması

Sınıf	Vulkanizasyon Hızı	İsim
Aldehit-Aminler	Yavaş	
Guanidinler	Orta	DPG, DOTG
Tiazoller	Orta-hızlı	MBT, MBTS
Sulfenamidler	Hızlı-gecikmeli etki	CBS, TBBS, MBS, DCBS
Sulfenimidler	Hızlı-gecikmeli etki	TBSI
Ditiofosfatlar	Hızlı	ZBPD
Tiuramlar	Çok Hızlı	TMTD, TMTM, TBZTD
Ditiokarbomatlar	Çok Hızlı	ZDMC, ZDBC

#### 1.3.1.4. Geciktirici ve yavaşlatıcılar

Geciktiriciler, kükürt vulkanizasyonunda kullanıldığında, diğer özelliklerde nispeten az değişiklikle daha uzun scorch güvenliği sağlayan malzemelerdir. Salisilik asit, benzoik asit ve ftalik anhidrit gibi asidik materyaller, öncelikle tiyazol bazlı vulkanizasyon sistemleri ile geciktirici olarak kullanılır. Bu malzemeler, bazı uygulamalarda, scorch gecikmesini uzatmak için son derece verimlidir, ancak vulkanizasyon hızını düşürürler. Asidik geciktiriciler genellikle sülfenamid hızlandırıcıları ile etkili değildir ve bunun yerine aktivatör olarak işlev görebilirler. Ön vulkanizasyon yavaşlatıcılarının gelişimi ve ticarileşmesi, N-cyclohexylthiophthalimide (CTP)'nin sentezlenmesi, scorch kontrolü için kauçuk sektöründe devrim yaratmıştır. CTP, diğer hamur özelliklerini önemli ölçüde etkilemeden scorch güvenliği sağlar. CTP'nin kullanımını sınırlayan tek aşırı seviyelerde (0,5 phr veya daha yüksek) oranda kullanıldığında yüzeyde kismaya neden olmasıdır. Pratik uygulamalarda bu derece yüksek miktarlarda kullanılmaz [2].

#### 1.3.2. Peroksit vulkanizasyonu

Organik peroksitler, bir veya daha fazla oksijen-oksijen (R-OO-R) bağına sahip bileşiklerdir. Bu kimyasal bileşiklerin ticari olarak kullanım amacı serbest radikaller üretmektir. Bu serbest radikaller, elastomerlerde hidrojen koparma ve/veya çift bağlara ilave olarak istenen çaprazbağ yapısını meydana getirir. Peroksidin yapısı, termal ve kimyasal kararlılığını ve ayrıca üretilen serbest radikallerin enerji seviyesini etkiler [2].

Bir polimerin peroksit ile çaraz bağlanma reaksiyonu üç aşamadan oluşur. İlk aşamada termal enerji peroksit molekülündeki oksijen-oksijen çift bağını kırarak iki tane radikal oluşturur (homolitik ayrışma). İkinci aşamada bu radikaller polimer zincirindeki hidrojen atomlarını uzaklaştırarak polimer radikalleri oluşmasını sağlarlar (hidrojen soyutlama). Son aşamada ise bu iki polimer radikali çaprazbağlanır (radikal bağlanması) [7].

Peroksit vulkanizasyonu, scorch olmadan depolama imkânı, reversiyon olmadan yüksek vulkanizasyon sıcaklıklarında uygulama, basit hamur formülasyonu, yüksek vulkanizasyon sıcaklıklarında bile düşük kalıcı deformasyon, vulkanizatların iyi

elektriksel özellikleri, yüksek sıcaklıklarda iyi ısıl kararlılık, hamur renginin değişmemesi gibi avantajlarından dolayı tercih edilir [6].

Yedi ana organik peroksit sınıfı vardır: diaçil peroksitler, peroksidikarbonatlar, peroksiesterler, peroksisitler, dialkil peroksitler, hidroperoksitler ve keton peroksitler. Tablo 1.3'de gösterilmiştir. Bu ana sınıfların hepsi ticari olarak Luperox ticari ismi altında ABD, ATOFINA Chemicals, Inc., olan en büyük organik peroksit üreticisi tarafından üretilmektedir [2].

Tablo 1.3. peroksitlerin sınıflandırılması

Organik Peroksit Sınıfı	Yapı	10h yarı ömrü
Diaçil Peroksitler	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OO}-\text{C}-\text{R} \end{array}$	21-75°C
Peroksidikarbonatlar	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{RO}-\text{C}-\text{OO}-\text{C}-\text{OR} \end{array}$	49-51°C
t-Alkil peroksiesterler	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OO}-(\text{tert R}) \end{array}$	38-107°C
Peroksiketaller	$\begin{array}{c} \text{R}'' \quad \text{OO}-(\text{tert R}) \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{R}' \quad \text{OO}-(\text{tert R}) \end{array}$	92-112°C
Dialkil Peroksitler	$(\text{tert R}')-\text{OO}-(\text{tert R}'')$	115-131°C
Tert-Alkil Hidroperoksitler	$(\text{tert R})-\text{OOH}$	Uygulanamayan
Keton peroksitler	$\begin{array}{c} \text{R}' \quad \text{R}' \\   \quad   \\ \text{HOO}-\text{C}-\text{OO}-\text{C}-\text{OOH} \\   \quad   \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$	Uygulanamayan

Çaprazbağlama ve polimer modifikasyonu için organik bir peroksit seçerken dikkat edilmesi gereken hususlar şunlardır:

- Yarı ömür,
- Minimum vulkanizasyon zamanı,

- SADT (Kendiliğinden hızlanan bozunma sıcaklığı),
- Maksimum depolama sıcaklığı,
- Serbest radikal enerjileri,
- Scorch kontrolü ve verimliliğini arttırmak için yüksek performanslı “HP” peroksitler [2].

Elastomerlerin çaprazbağlanması için en yaygın kullanılan peroksitler, dialkil peroksitler, t-butil Peroksiketaller ve bazı Diaçil ve Peroksi-ester tipi peroksitlerdir. Bu çaprazbağlayıcı peroksitler, Varox ticari ismi altında kauçuk endüstrisinin en büyük distribütörü olan R. T. Vanderbilt Company Inc.'den temin edilebilir [2].

Peroksit yarı ömrü ve ısıl bozunma hızı, vulkanizasyon sistemi için hangi peroksitin en doğru olduğunun belirlenmesinde önemli özelliklerdir. Kauçukların çaprazbağlanmasında peroksitin bozunma kinetiği, reaksiyonun sıcaklık profilini ayarlamakta göz önünde bulundurulması gereken önemli bir parametredir. Peroksitin yarılanma ömrü (decomposition half life), peroksitin %50'sinin bozunmasını tamamladığı süreyi ifade eder. Bu süre, tipik bir reometre eğrisi üzerindeki Tc50 (dk) veya nihai vulkanizasyonun %50'sine ulaşma zamanı ile ilgilidir. Tc90 (dk) ise yaklaşık olarak yarı ömrün 4 katı olup, peroksitin yaklaşık %90'ının bozunduğu zaman ile ilişkilendirilebilir. Peroksit vulkanizasyonunda minimum vulkanizasyon süresi, ilgili sıcaklıkta yarı ömrün on katı olmalıdır [2].

SADT, taşıma ya da depolama sırasında peroksitin kendiliğinden bozunmaya başladığı en düşük sıcaklıktır. Maksimum depolama sıcaklığı, peroksitin serbest oksijen içeriğinde altı ay boyunca değişiklik olmayacağı sıcaklıktır. Maksimum depolama sıcaklığı, ürünün kalitesi ve üretim prosesi ile ilgilidir. Oda sıcaklığında depolama, elastomer çaprazbağlama endüstrisinde kullanılan peroksitler için öncelikli bir gereksinimdir [2].

### **1.3.3 Diğer vulkanizasyon sistemleri**

Kükürt, kükürt verici veya peroksitin kullanılmadığı diğer vulkanizasyon sistemlerinden bu başlık altında bahsedilebilir. Kinon dioksim, polimetilol tipi

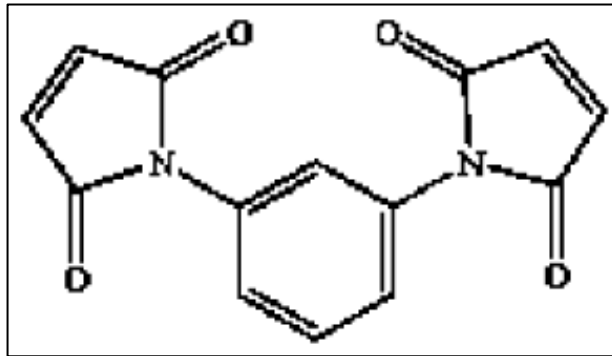
fenolikreçineler, di ve triizosiyanat gibi kimyasallar ve klorlu bileşikler ile de vulkanizasyon gerçekleştirilebilir [6].

### 1.3.3.1. Fenolik vulkanizasyon ajanları, benzokinon türevleri ve bismaleimidler

Dien kauçuklar, fenol-formaldehit reçinesi gibi fenolik bileşiklerin etkisi ile vulkanize edilebilir. Fenolik pişiriciler, benzoquinonedioxime ve m-fenilbismaleimid, özellikle ısıl kararlılığın gerekli olduğu durumlar için başvurulan vulkanizasyon ajanlarıdır [6].

Koajanlar vulkanizasyona olan katkılarına göre sınıflandırılır. 1. tip koajanlar hem vulkanizasyon hızını hem de çaprazbağlanma düzeyini arttıran, tipik olarak katılma reaksiyonları yoluyla çok reaktif radikaller oluşturan polar, çok fonksiyonlu ve düşük molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Bu monomerler, polimer zincirleri üzerinde polimerleştirilebilir veya aşılabilir. 2. tip koajanlar daha az reaktif radikaller oluştururlar ve sadece çaprazbağlanma düzeyine katkıda bulunurlar. Temel olarak hidrojen koparılması yoluyla radikal oluştururlar. 1.tip koajanlar, çok fonksiyonlu akrilat ve metakrilat esterlerini ve bismaleimidleri içerir. Şekil 1.5'te N, N'-m-fenilenbismaleimid (HVA-2) reçinesinin kimyasal yapısı verilmiştir. Akrilik ve metakrilik asitin çinko tuzları da bu sınıfa aittir. 2.tip koajanlar arasında, allilik siyanürler, izosiyanüratlar ve ftalatlar, dienlerin homopolimerleri ve kopolimerleri ve vinil aromatikler yer alabilir [8].

1.tip koajanların çoğu, sadece homopolimerize olur ve radikal katılma reaksiyonları yoluyla aktif çaprazbağlar oluştururlar. Sonuçta daha yüksek çaprazbağ yoğunluğu verirler [8].



Şekil 1.5. HVA-2(N, N'-m-fenilenbismaleimid) reçinesinin kimyasal yapısı [8]



#### 1.4. Kauçuklarda Bozunma

Tüm polimerik malzemeler oksijen, sıcaklık, UV vb. gibi bozucu ortamlara maruz kaldığında zarar görürler. Bu faktörler, polimerlerin teknik özelliklerinde önemli değişikliklere neden olur. Servis performansını düşürür ve/veya antioksidanların mevcut olmadığı durumda servis ömrünü kısaltır. Tablo 1.4'de kauçukların bozunmasına sebep olan faktörler listelenmiştir [9].

Tablo 1.4. Kauçukların bozunmasına sebep olan faktörler

Bozunma tipi	Hızlandırıcı ya da başlatıcı	Bozunma sebebi	Sonuç
Isıl yaşlanma	Isı	Oksijen	Mekanik özellikler ve elastikiyette kayıp
Işık ve havaya bağlı yaşlanma	Işık, UV, ısı, nem gibi çevresel faktörler	Oksijen	Yüzeyde bozunma, kopma dayanımı ve elastikiyette kayıp
Çözülebilir metal iyonlarının oksidasyonu	Cu, Mn, Fe, Co & Ni iyonları	Oksijen	Kopma dayanımı ve elastikiyette hızlı düşüş
Esneme yorulması çatlakları	Kesikli mekanik deformasyon	Oksijen, ozon	Çatlak oluşumu (Çatlak görünümü kompleks)
Ozon çatlakları	Sürekli / kesikli deformasyon	Ozon	Uzatma yönüne dik yönde belirgin çatlaklar

Ana zincirde çift bağ içeren kauçukların vulkanizatları, havadaki oksijenle etkileşime girer. Bunun sonucu oksijenin kauçuğa bağlanması ya da oksidasyon ürünlerinin oluştuğu gözlenir. Oksijene maruz kalma sırasında, aktif radikaller üzerinden yürüyen zincir reaksiyonları gerçekleşir. Oksidasyonun ilk ürünü olan hidroperoksitler, tekrar serbest radikal oluşturup zincir reaksiyonu başlatabilirler.

Birçok ağır metal bileşiğinin kauçukta oksidasyona sebep olan katalitik etkileri bulunmaktadır. Doğal kauçuk için bu metaller %0,001 oranında bile olsa oksidasyonu hızlandırır.

Ozon çatlağı oluşum hızı ürüne uygulanan gerilim, ozon konsantrasyonu, sıcaklık ve havadaki neme bağlıdır. Kauçuklar için belirli bir kritik değer (nem, sıcaklık, ozon konsantrasyonu ya da uygulanan kuvvet) geçilmediği sürece ozon çatlağı oluşmaz. Ozon, çift bağlarla etkileşime geçerek zincir kırılmasına sebebiyet verir. Zincir kırılması sonucu deformasyon yönüne dik yönde çatlaklar oluşur [2].

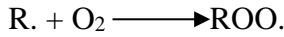
#### 1.4.1. Degradasyon kimyası

Kauçukların polimerizasyonu, işlenmesi veya kullanımı sırasında serbest radikallerin (R.) oluşumu polimer bozunmasının ilk aşamasıdır ve bozunma sürecinin "başlaması" olarak adlandırılır. Şema 1'de de görüldüğü gibi, ısı, ışık, mekanik stres gibi etkilerle radikal oluşumu gerçekleşebilir.



Şema 1. Bozunma sırasında radikal oluşumu

Bir sonraki adım olan "Büyüme", atmosferik oksijenin, peroksi radikalleri (ROO.) oluşturmak üzere serbest radikallerle (R.) reaksiyona girdiği ikinci aşamadır. Şema 2'de görülmektedir.



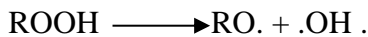
Şema 2. Peroksi radikallerinin serbest radikallerle reaksiyona girmesi

Peroksi radikali ayrıca kararsız hidroperoksitler (ROOH) oluşturmak için polimerin kararsız H atomu ile de reaksiyona girebilir.



Şema 3. Peroksi radikallerinin H atomu ile reaksiyona girmesi

Hidro peroksitler, alkoksi ve hidroksil radikalleri oluşturmak üzere hemolitik bölünme ile hızlı bir şekilde parçalanabilir. Bu durumda, polimerin bozunması da hızlanır.



Şema 4. Hidro peroksitlerin bölünmesi

Bozunma sürecinin “Yayılma” aşaması, başlatma aşamasına göre çok daha hızlıdır. Bu oto-katalitik oksidasyon reaksiyonu, kararlı ürünlerin oluşumu ile “Sonlanma” gerçekleşene kadar ilerler [10].

#### **1.4.2. Antidegradantlar**

Vulkanizatı ozon, ısı, ışık, esneme yorulması gibi yaşlanma unsurlarına karşı koruyarak servis süresini uzatan malzemelerdir. 4 grupta sınıflandırılabilir [2].

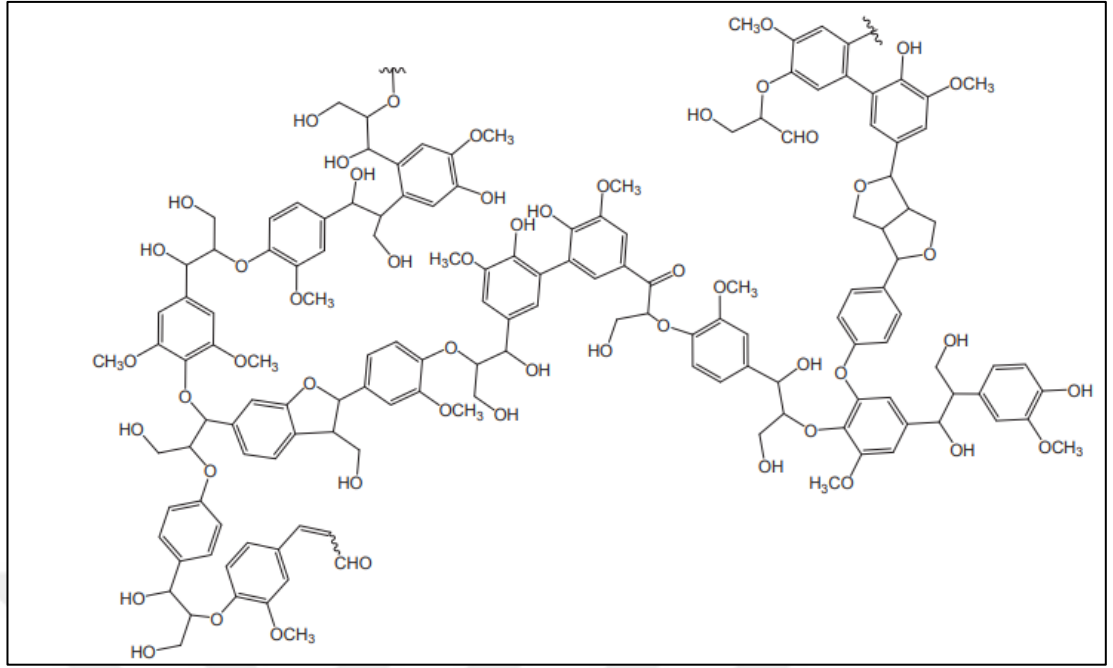
- Renk veren antioksidan ve antiozonatlar

- Renk vermeyen antioksidan ve antiozonatlar

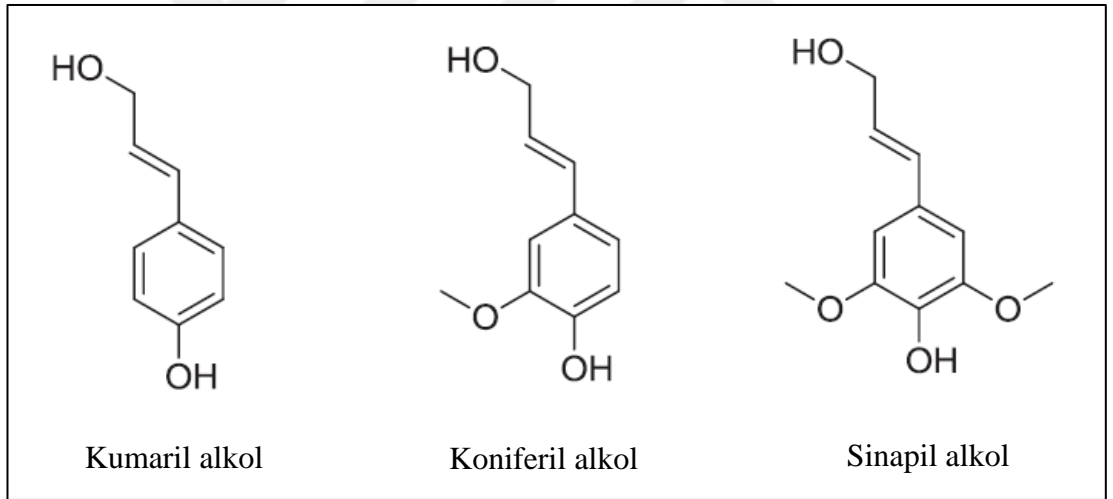
- Wakslar

#### **1.5. Lignin**

Lignin, Latince odun (lignum) kelimesinden türetilmiştir. İlk olarak Candolle tarafından 1819 yılında tanımlanmıştır. Lignin, koniferil, sinapil ve p-kumaril alkol olmak üzere üç monomerin bir enzim aracılığıyla dehidrojenatif polimerizasyonundan elde edilen amorf, polifenolik bir malzeme olarak tanımlanabilir. Lignin ve lignini oluşturan üç temel monomer bloğunun kimyasal yapıları Şekil 1.6 ve Şekil 1.7’de verilmiştir. Odunun başlıca selülozik bileşeni olan lignin, kısmen fenol-formaldehit reçinelerine benzerlik gösteren karmaşık fenolik bir polimerdir. Molekül ağırlığı ortalama 20000 civarındadır [11].



Şekil 1.6. Ligninin kimyasal yapısı



Şekil 1.7. Lignini oluşturan monomer blokları: p-kumaril alkol, koniferil alkol ve sinapil alkol

Lignin fiziksel ve kimyasal özellikleri, elde edildiği ağacın türü, botanik kökeni, ağacın hasat edildiği bölge ve izolasyon prosesine göre değişiklik gösterir [12]. Farklı kaynaklardan elde edilen ligninler yapı, ortalama molekül ağırlığı ve polidispersite bakımından büyük ölçüde farklılık gösterir. Ancak, hepsi iki ortak özelliği paylaşırlar; Bunlar her zaman katı parçacıklar halindedir ve hepsi farklı oranlarda olsa da fenolik ve alifatik hidroksi grupları taşırlar. Bu nedenle, polimerik malzemelerde dolgu ve

katkı maddesi veya makromonomerler olarak, spesifik özelliklerinin dikkatlice değerlendirilmiş olması koşuluyla kullanılabilirler [13,14].



## 2. LİTERATÜR TARAMASI

Allen, normal kükürt, kükürt verici ve peroksit vulkanizasyon sistemlerinin etkilerini ayrıntılı olarak incelemiştir [15]. Normal kükürt sistemi, 168 saatlik yaşlanma periyotlarında 150 °C'de başarısız olurken 175°C'de numuneler kırılğan bir hale gelmiştir. Kükürt verici ve peroksit sistemleri, 125 °C ve 150 °C'de kabul edilebilir seviyede koruma sağlamış, ancak bu sistemler bile, 175 °C'de 168 saat yaşlanma sonrası gerekli olan maksimum %50 uzama kaybını karşılayamamıştır.

Mitra ve arkadaşları asidik bir ortamda koajan varlığında peroksit ile çaprazbağlanan EPDM'nin zamana bağlı kimyasal bozunmasını incelemiştir [16]. Daha yüksek molekül ağırlığı ve daha uzun yan dallar içeren EPDM, daha düşük seviyede ve/veya dallanmış düşük molekül ağırlıklı EPDM ile kıyaslandığında, aynı şartlar altında daha az çaprazbağlandığı için daha yüksek kimyasal bozunmaya maruz kalmıştır.

Jose ve arkadaşları EPDM ve CIIR harmanlarının reaktif fenolik reçine ile vulkanizasyonu üzerine çalışmışlardır [17]. Reaktif reçinenin çaprazbağlanma üzerine etkisini araştırmak için EPDM/CIIR harmanlarının mekanik özelliklerini incelemiştirlerdir. Karşılaştırma yapmak için ayrıca konvansiyonel pişirici sistem içeren örnekler de hazırlamışlardır. Harmanların morfolojisinin yanı sıra termal ve buhar altında yaşlanma direnci de rapor edilmiştir. Fenolik reçine kullanılan pişirici sistemin üstün mekanik özellik ve çok iyi termal yaşlanma dayanımı sağladığı görülmüştür. Yüksek sıcaklıkta kullanım için tasarlanmış ürünler için bu sistemin kullanımının uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Çalışmada fenolik reçine olarak SP 1045 kullanılmıştır. Mekanik özelliklerde gözlemlenen artışın fenolik yapının fazlar arasında ilave çaprazbağlar oluşturması olduğu düşünülmüştür. Ayrıca fenolik reçinenin yığın yapısı sebebi ile pişiricilerin göçünü engellediği ifade edilmiştir. Kırılmış yüzeylerin morfolojik analizi sonucu gözlemlenen sürekli faz, yüksek yaşlanma direnci hakkında elde edilen bulguları desteklemiştir.

Zhao ve arkadaşları düşük maliyetli EPDM / SBR harmanları için uygun bir vulkanizasyon sistemi geliştirmek için çalışmalar yaptı [18]. EPDM / SBR esaslı

hamurlarda peroksit vulkanizasyon sistemine koajan olarak az miktarda kükürdün ilave edilmesinin, tüm mekanik özellikler üzerinde kaydadeğer bir pozitif etkiye sahip olduğunu belirtmişlerdir. Bununla birlikte, yüksek sıcaklıktaki yaşlanma özelliklerinin, saf EPDM hamurları ile karşılaştırılabilir olmadığı da görülmüştür.

Abdel-Aziz ve arkadaşları farklı peroksit türlerinin etkisi, vulkanizasyon karakteristikleri, sıcaklık ilişkisi ve EPDM formülasyonlarının mekanik özelliklerini incelemişlerdir [19]. Peroksit, kükürt ve iyonlaştırıcı radyasyonla vulkanize edilen EPDM kauçuğunun mekanik özellikleri karşılaştırılmıştır. Peroksit olarak Luperox Di içeren örneklerin, Peroksimon DC SC içeren örneklere göre daha iyi özelliklere sahip olduğu gözlenmiştir. Luperox Di ile bağlanan EPDM'in gerilme mukavemeti değerleri, kükürtle bağlanan numunelerinkinden çok daha yüksek ölçülmüştür. EPDM hamurlarının radyasyonla modifiye edilmiş formülasyonları, kimyasal olarak vulkanize edilmiş hamurlarla kıyaslandığında üstün mekanik özellikler sergilemiştir.

Kato ve arkadaşları yüksek LOI değerli, ısıya dayanıklı, alev geçirmez EPDM formülasyonları üzerine çalışmışlardır. [20]. Formülasyonlarda pişirici sistem olarak iki tür hızlandırıcı, organik peroksit ile birlikte modifiye edilerek kullanılmıştır. En iyi sonuç 2,5 phr DCP; 1 phr TAIC ve 0,5 phr HVA-2 içeren formülasyonda görülmüştür.

Ning ve arkadaşları çalışmalarında çinko dimetakrilat (ZDMA) ve 2-sülfürbenzimidazol (MB) / N4 (fenilfenil) -maleimid (MC) sinejistik antioksidan sistemini EPDM'in peroksit vulkanizasyonunda, yüksek sıcaklık uygulamalarında termo oksidatif yaşlanma direncini geliştirmek amacıyla kullanmıştır [21]. Karşılaştırma amacı ile antioksidan içermeyen kontrol örneği, geleneksel antioksidan formülü, MB / MC antioksidan kombinasyonu ve saf ZDMA da incelenmiştir. Sonuç olarak, yüksek sıcaklıktaki mekanik özelliklerde meydana gelen değişim, MB / MC / ZDMA antioksidan sistemi ile en düşük ölçülmüştür. Ayrıca yapısal analiz sonuçları, EPDM'in oksidasyon seviyesinin, MB / MC / ZDMA antioksidan kombinasyonunu kullanarak 180 °C'de 216 saat yaşlandırıldıktan sonra diğer sistemlerden çok daha düşük olduğunu ortaya koymuştur. Buna ek olarak, MB / MC / ZDMA antioksidan sistemi içeren EPDM örneklerinin yüzeyleri 180°C'de 216 saat yaşlandırma sonrasında pürüzsüz iken, diğer antioksidan sistemlerinde ciddi çatlaklar oluşmuştur.

Lignin, kauçuk esaslı malzemelerdeki çoklu takviye etkileri nedeniyle, yıllardır literatürde geniş çapta yer bulmuştur. Sagajlo, ligninin doğal kauçuk için bir bileşen olarak kullanılabileceğini özetlemiştir [22]. Birlikte çöktürülen doğal kauçuk-lignin karışımlarının hazırlanması ve özellikleri araştırılmıştır. Hafif oksidasyonun öncelikle ligninin moleküler yapısında ciddi bir değişiklik olmaksızın karboksil gruplarının oluşmasına neden olduğu görülmüştür. Vulkanizasyonun, ligninin liyofil özelliklerini arttırdığı ve bu durumda kauçuğu takviye edici özelliğinin de geliştiği ifade edilmiştir.

Griffith ve arkadaşları, lignin ve çeşitli metal oksitlerle hazırlanan doğal kauçuk vulkanizatların ortalama sıcaklık düzeylerinde ısıl yaşlanmasını incelemiştir [23]. Çalışma sonucunda kurşun oksit ve lignin içeren vulkanizatların yaşlanma sonrası mekanik özelliklerdeki düşüşü %20 kadar azalttığı görülmüştür.

Asrul ve arkadaşları, ligninin doğal kauçuk vulkanizatlarının yağ direnci üzerine etkisini araştırmışlardır [24]. Doğal kauçuk, diğer sentetik kauçuklara kıyasla daha düşük yağ dayanımı sergilemektedir. Bu çalışmada, lignin gibi polifenolik yapıya sahip bir doğal malzemenin yağ dayanımına katkısı üzerine odaklanılmıştır. Lignin doğal kauçuk lateksine dolgu olarak ilave edilmiştir. Elde edilen örneklerin mekanik özellikleri, yağ direnci ve yüzey morfolojileri incelenmiştir. %2 lignin yüklemesi yapılan örnekte yağ direncindeki iyileşmenin ölçülebilir seviyede olduğu görülmüştür. Kopma mukavemeti %10 lignin ilavesi ile %60, %12 lignin ilavesi ile ise %73 artış sergilemiştir.

Gregorova ve arkadaşları, ligninin SBR esaslı malzemelerdeki potansiyel uygulamalarını değerlendirmiştir [25]. Ligninin fiziksel ve mekanik özellikler üzerindeki etkisini, aktivite katsayılarının ölçülmesi yoluyla belirlenmiştir; buna göre ligninin takviye edici dolgu grubunda değerlendirilebileceği sonucuna varılmıştır. 20 phr lignin içeren hamurdan vulkanizasyon sonrası izole edilen lignini FTIR ile yapısal analizi sonucu, kükürt ile etkileşmiş olduğu, bir başka deyişle çaprazbağ yapısına katıldığı görülmüştür. SBR hamurlarında 20-0 phr oranında lignin kullanılması durumunda kopma dayanımı ve gerilme modülü gibi önemli özelliklerinin önemli ölçüde iyileştiği görülmüştür.



Xu ve arkadaşları ligninin EPDM esaslı hamurlarda bağlayıcı ajan olarak kullanımının vulkanizat mekanik ve termal özelliklerindeki etkisinin gözlenmesi üzerine çalışmışlardır [26]. Lignin, ham ligninin nitrik asitte çökertilmesi ile toz hale getirilmiş ve hamurlara toz formda ilave edilmiştir. Çalışmada, karşılaştırma amacıyla, lignin yerine bağlayıcı olarak vinil trietoksi silan (VTS) kullanılan malzeme özellikleri de ölçülmüştür. Örneklerin karakterizasyonunda mekanik testlerin yanısıra TGA ve SEM analizleri de gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, lignin kullanılan malzemelerin mekanik özelliklerinin diğer formülasyonlara göre daha iyi olduğu ve daha yüksek ısı kararlılığına sahip oldukları görülmüştür. SEM analizinde, lignin partikülleri ile EPDM partikülleri arasındaki kohezyonun oldukça iyi olduğu gözlemlenmiştir. Ağırlıkça %1,5 lignin kullanımı ile, EPDM esaslı malzemelerin kopma mukavemeti, uzama, ve sertlik değerleri sırasıyla %32,71, %17,65, ve %9,26 daha yüksek, kalıcı deformasyonu ise %32,14 daha düşük ölçülmüştür.

Yu ve arkadaşları SBR lateks ve lignin sulu çözeltisini birlikte koagüle etmiş, daha sonra novolak epoksi reçinesini (F51), eriyik birleştirme yöntemi ile SBR/lignin harmanlarına ilave etmişlerdir. F51, gerçekleştirilen FTIR testi sonuçlarından da görüldüğü gibi, kauçuk vulkanizasyon sırasında ligninin OH grupları ile reçinedeki epoksi veya COOH gruplarının halka açılma reaksiyonu yoluyla etkilemiştir. Sadece FTIR analizi sonuçları değil, reometre eğrilerinden elde edilen pişme genliği değerleri, Kür SEM analizindeki homojen yüzey morfolojisi, tek camsı geçiş sıcaklığı gözlenmesi ve iyileşen dinamik özellikler de ligninin hem SBR fazı ile hem de epoksi reçine fazı ile kimyasal olarak etkileştiğini doğrulamaktadır. SBR/lignin/F51 harmanlarından hazırlanan vulkanizatlarda sertlik, gerilme modülü ve yırtılma direnci değerleri, kontrol formülasyonuna kıyasla çok daha yüksek ölçülmüştür. Ayrıca termal analiz sonuçları hem lignin hem de F51 reçine yapısının SBR esaslı malzemelerin ısı kararlılığını belirgin şekilde geliştirdiği görülmüş; buradan hareketle, benzer kimyasal yapıdaki tüm kauçukların bu iki katkı maddesinden benzer faydaları görebileceği önerilmiştir.

Yu ve arkadaşları tarafından 2016 yılında yapılan araştırmada, lignin/silika hibrit dolgu maddesinin doğal kauçuğu takviye etmedeki başarısı incelenmiştir [28]. Silika/lignin oranının NR vulkanizatların çeşitli mekanik özellikleri üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla değişen lignin/silika oranlarında altı farklı NR reçetesi

hazırlanmış, sonuçlar birlikte değerlendirilerek optimum lignin/silika oranı belirlenmiştir. Ligninin matrise eklenmesi ile Payne etkisinde düşüş, hamur işlenebilirliğinde iyileşme, yaşlanma eğiliminde azalma ve esneme yorulması sonucu oluşan çatlaklarda belirgin şekilde iyileşme görülmüştür. Tüm özelliklerin optimum olduğu bileşimin, 20 phr lignin ile 30 phr silikanın birlikte kullanıldığı hamur bileşimi olduğu sonucuna varılmıştır.



### 3. MALZEME VE YÖNTEM

Bu çalışmada, endüstriyel olarak uygulanabilir bir EPDM hamur formülasyonu esas alınarak, bu formülasyon temelinde ısıl dayanımının geliştirilmesi amacıyla hamur bileşiminde gerçekleştirilebilecek modifikasyonlar çok yönlü olarak değerlendirilmiştir. Peroksit ve kükürt vulkanizasyonunda sinerjik antioksidanların etkinliği değerlendirilmiş, çaprazbağ yapısının modifikasyonu için farklı koajan ve reçine sistemleri kullanılmıştır. Aynı amaçla ham lignin de ele alınmıştır.

#### 3.1. Malzemeler

Tablo 3.1’de deneysel çalışmada kullanılan malzemelerin tedarikçileri ve genel özellikleri verilmiştir.

Tablo 3.1. Deneysel çalışmada kullanılan malzemeler

Malzeme	Temin Edilen Firma	Genel Özellikleri
EPDM (KELTAN 2650)	Lanxess	Mooney viskozitesi: 25±4 @125°C ML (1+4) Etilen Oranı: 50,9 - 55,1 % ENB Oranı: 5,4 - 6,6 %
Karbon siyahı (FEF N 550)	OMSK	DBP:121±6 mg /100 L Yüzey alanı: 39±6m <sup>2</sup> /g
Ağır Parafinik yağ	Shell	Viskozite @40°C: 512 mm <sup>2</sup> /s Yoğunluk: 903 kg/m <sup>3</sup>
Peroksit (Perkadox 14-40)	Akzo Nobel	Yoğunluk: 1,65 g/cm <sup>3</sup>
Lignin	Çaycuma Kraft Üretim Tesisleri	Nem @125°C: 3%
GMF(Benzoquinonedioxime)	Cosmos Chemicals	Yoğunluk: 1,49 g/cm <sup>3</sup>
HVA-2	Actmix	Yoğunluk: 1,44 g/cm <sup>3</sup>
SP1055	SI Group	Yoğunluk: 1,05 g/cm <sup>3</sup>
MB2	Lanxess	Yoğunluk: 1,3 g/cm <sup>3</sup>

Tablo 3.1. (Devamı) Deneysel çalışmada kullanılan malzemeler

CBS 80	Deltegran	Aktif madde: %78-82
ZBEC 80	Deltegran	Aktif madde: %78-82
ZDTP 50	MLPC	Yoğunluk: 1,10- 1,30 g/cm <sup>3</sup>
Stearik asit	Natoleo/Wilmar- Oleochemicals	Erime noktası: 55-58 °C
IPPD	Kemai Chemicals	Erime noktası: min. 70 °C
TMQ	Kemai Chemicals	Yumuşama noktası: 80- 100°C
Çinko oksit (ZnO)	Metal Oksit Kimya	ZnO içeriği: %99,9
S 80	Deltegran	Aktif madde: %78-82

## 3.2. Yöntem

### 3.2.1. Karışım hazırlama

Kauçuk hamurları Werner&Pfleiderer marka 1,5 L hacimli dahili karıştırıcı (banbury) ve açık mil yardımı ile hazırlanmıştır. Dahili karıştırıcıya öncelikle kauçuklar beslenmiş, iki dakika karıştırma sonrasında koruyucu ve aktivatör olarak kullanılan kimyasallar eklenerek düşürme sıcaklığına kadar karıştırmaya devam edilmiştir. Hamur 120°C düşürme sıcaklığında mikserden açık mile alınarak pişirici kimyasallar ilave edilmiş ve homojenizasyon sağlanmıştır.

Çalışılan hamur bileşimleri peroksit ve kükürt vulkanizasyon sistemi olarak iki gruba ayrılmış, Tablo 3.2 ve Tablo 3.3’de verilmiştir. REF-P hamuru, vulkanizasyon sistemi için sadece peroksit kullanılarak hazırlanan kontrol hamurunu temsil etmektedir. Çinko oksit özellikle yüksek sıcaklık direnci elde etmek için, stearik asit ise çinko oksiti çözmek ve böylece yeterli dispersiyon elde edebilmek için kullanılmıştır. Lignin içeren formülasyonlar EPL grubu olarak adlandırılmıştır. EPH-2 ve EPP-2 kodları EPL-2 reçetesinde lignin yerine koajan içeren hamurları, EPM serisi ise antioksidan MB-2 ve ligninin sinerjistik etkisini incelemek amacıyla hazırlanan hamurları temsil etmektedir.

Tablo 3.2. Peroksit vulkanizasyon sistemi için hazırlanan hamur formülasyonları

	REF-P	EPL-05	EPL-2	EPL-5	EPH-2	EPP-2	EPM-1	EPM-2	EPLM
Keltan 2650	100	100	100	100	100	100	100	100	100
FEF N550	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Ağır Parafinik Yağ	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Çinko Oksit	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Stearik Asit	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Lignin	-	0,5	2	5	-	-	-	-	2
MB2	-	-	-	-	-	-	1	2	2
HVA-2	-	-	-	-	2	-	-	-	-
SP-1055	-	-	-	-	-	2	-	-	-
Perkadox 14-40	5	5	5	5	5	5	5	5	5

Kükürt vulkanizasyon sistemi için karışım formülasyonları Tablo 3.3'te verilmiştir. Bu sistem için hazırlanan karışımlarda da peroksit vulkanizasyon sistemi ile benzer bir adlandırma kullanılmıştır.

Tablo 3.3. Kükürt vulkanizasyon sistemi için hazırlanan hamur formülasyonları

	REF-S	EAL-05	EAL-2	EAL-5	EL-2	ELR-2
Keltan 2650	100	100	100	100	100	100
FEF N550	50	50	50	50	50	50
Ağır Parafinik Yağ	10	10	10	10	10	10
Çinko Oksit	5	5	5	5	5	5
Stearik Asit	2	2	2	2	2	2
Lignin	-	0,5	2	5	2	2
CBS 80	2	2	2	2	-	2
ZBEC 70	1,5	1,5	1,5	1,5	-	-
ZTDP 50	1,5	1,5	1,5	1,5	-	-
S80	2	2	2	2	2	2

### 3.2.2. Reolojik özelliklerin ölçülmesi

Hamurların vulkanizasyon sırasındaki reolojik özelliklerini belirlemek için Montech marka MDR 3000 Basic döner kalıp reometresi (Moving die rheometer, MDR)

kullanılmıştır. Testler ISO 6502 standardına göre ve 190°C’de gerçekleştirilmiş, ML, MH, ts2, t50, t90, pişme genliği (cure extent), pişme hız indisi (cure rate index, CRI) özellikleri ölçülmüştür. Reometre eğrilerinden yola çıkılarak test plakalarının hazırlanması için gerekli olan vulkanizasyon süreleri hesaplanmıştır. Kullanılan reometre, Şekil 3.1’de görülmektedir. Her formülasyondan 3 numune test edilmiştir ve reolojik özellikler bu üç testin ortalaması alınarak raporlanmıştır.



Şekil 3.1. MonTech MDR 3000 Basic reometre cihazı

### 3.2.3. Test plakalarının hazırlanması

Test plakaları Panstone marka hidrolik pres ile 190°C’de, basınç altında, test standartlarına uygun boyutlardaki kalıplarda ve reometre eğrilerinden belirlenen optimum pişme sürelerine göre vulkanize edilerek hazırlanmıştır. Gerçekleştirilecek tüm testler için Gibitre marka standart kesme bıçakları yardımıyla ilgili standarda uygun geometride test örnekleri kesilmiştir.

### 3.2.4. Dinamik özelliklerin ölçülmesi

Dinamik özelliklerin ölçülmesi amacı ile kauçuk proses analizörü (rubber process analyzer, RPA) test cihazı kullanılmıştır. Alpha marka RPA2000 model RPA test cihazı Şekil 3.2’de gösterilmektedir. RPA test cihazı ile vulkanizasyon sırasında,

öncesinde ve sonrasında kompleks modül,  $\tan \delta$ , elastik modül, kayıp modül gibi önemli dinamik özellikler ölçülmüştür.

Detaylı bir inceleme için sabit gerinimde frekans tarama, sabit frekansta gerinim tarama ve Payne etkisi ölçümleri gerçekleştirilmiş, Pavlowski metodu [29] kullanılarak çaprazbağ yoğunluğu hesaplanmıştır. Test prosedürleri ASTM D6204-12 standardı esas alınarak gerçekleştirilmiştir.

#### **3.2.4.1 Frekans taraması**

Testi başlatmadan önce hamur, 80 °C, 0,01 Hz ve %7 deformasyonda 5 dk boyunca şartlandırılmıştır. Test numuneleri önce vulkanize edilmiş; ardından 80°C sıcaklık ve %7 gerinimde 0,01-33 Hz arası frekansta kompleks modül ve  $\tan \delta$  değerleri ölçülmüştür.

#### **3.2.4.2 Sıcaklık taraması**

Metotta teste başlamadan önce 25 °C, 1 Hz ve %7 deformasyonda 5 dk şartlandırma (bekleme) tanımlanmıştır. 1 Hz'te ve %7 deformasyonda, 25-150 °C arası sıcaklık taraması sırasında  $G'$ ,  $G''$  ve  $\tan \delta$  değerleri ölçülmüştür.

#### **3.2.4.3 Payne testi**

Payne etkisi 85 °C ve 1 Hz'de ölçülmüştür. Payne etkisi, özellikle karbon karası ve silika gibi takviye edici dolgu maddeleri içeren kauçuk hamurlarının değişen deformasyona bağlı olarak dinamik modül özelliğinin değişimi ile ilişkilendirilir. Bir başka anlatımla, malzemenin mikro yapısındaki deformasyona bağlı değişikliklere, yani bitişik dolgu gruplarını birbirine bağlayan zayıf fiziksel bağların kırılmasına bağlanabilir. Bu nedenle, deformasyona karşı modül ölçümü, düşük gerinim bölgesinde dolgu yüklemesi, dolgu dispersiyonu ve dolgu-dolgu etkileşimini ve daha yüksek gerinimde polimer-dolgu etkileşimini anlamak ve ölçmek için gereklidir.



Şekil 3.2. RPA cihazı

#### 3.2.4.4 Lee-Pawlowski-Coran modeliyle çaprazbağ yoğunluğu hesabı

Bu yöntem Lee ve Pawlowski tarafından geliştirilmiş olan, RPA kullanılarak fiziksel ve kimyasal çaprazbağ yoğunluklarının (CLD) ayrı ayrı hesaplanmasına olanak tanıyan çok yararlı bir yöntemdir [29].

Çaprazbağ yoğunluğu hesaplanırken fiziksel ve kimyasal etkileşimler doğrudan toplayarak ifade edilebilir.

$$X_{\text{toplam}} = X_{\text{kimyasal}} + X_{\text{fiziksel}} \quad (3.1)$$

Toplam CLD = Kimyasal CLD + Fiziksel CLD

$X_{\text{fiziksel}}$ : Fiziksel bağlardan dolayı oluşan başlangıç CLD+bağlı kauçuk

$X_{\text{kimyasal}}$ : Vulkanizasyonda oluşan kimyasal CLD

$X_{\text{toplam}}$ : Toplam CLD

$X_{\text{fiziksel}}$  vulkanize olmamış numuneden 5 Hz, 100 °C ve %3,5 deformasyon koşullarında ölçülen depo modülü değeri kullanılarak hesaplanır.  $X_{\text{toplam}}$  ise aynı sıcaklık ve deformasyon koşullarında, 0,5 Hz'de vulkanize olmuş numuneden ölçülen depo modülü değeri kullanılarak Eşitlik 3.2 yardımıyla hesaplanır.  $X_{\text{kimyasal}}$  toplam CLD ile fiziksel CLD arasındaki farktır ve vulkanizasyon sırasında oluşan çaprazbağları temsil eder.



$$X_{\text{kimyasal}} = [G'_{\text{vulkanize}}(@0,5 \text{ Hz}) - G'_{\text{çığ}}(@5 \text{ Hz})] / 2RT \quad (3.2)$$

$$G'_{\text{vulkanize}}(@0,5 \text{ Hz}) : X_{\text{toplaml}}$$

$$G'_{\text{çığ}}(@5 \text{ Hz}) : X_{\text{fiziksel}}$$

### 3.2.5. Fizikomekanik özelliklerin ölçülmesi

#### 3.2.5.1. Çekme testi

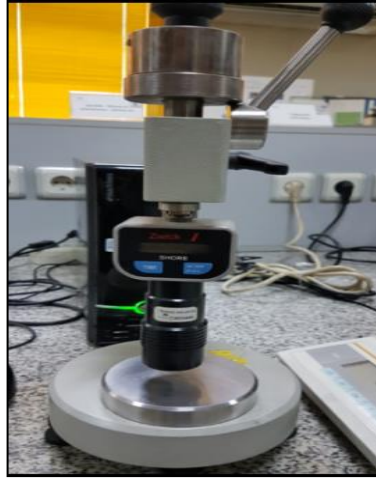
Çekme testi, Şekil 3.3'de görseli bulunan Zwick marka çekme cihazı ile oda sıcaklığında ve 500 mm/dk çekme hızı ile ISO 37 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Test sırasında S1 tipi numune kullanılmış ve kalınlıklar bir komparatör yardımı ile okunmuştur. Paket program yardımıyla karışımların kopma dayanımı, uzama ve modül değerleri hesaplanmıştır. Her bir karışımdan 5 numune test edilmiş ve ortalamaları test sonucu olarak kaydedilmiştir.



Şekil 3.3. Çekme test cihazı

#### 3.2.5.2. Sertlik testi

Sertlik testi, DIN ISO 7619-1 standardına göre oda sıcaklığında yapılmıştır. Kullanılan Zwick marka test cihazı Şekil 3.4'de gösterilmiştir. Test sonuçları Shore A skalasında raporlanmıştır.



Şekil 3.4. Sertlik test cihazı

### 3.2.6. Yaşlandırma sonrası özelliklerin ölçülmesi

#### 3.2.6.1. Havada yaşlandırma

Numunelere 70°C, 100°C, 120°C ve 150°C’de 70 saat yaşlandırma sonrası çekme ve sertlik testleri yapılmıştır. Yaşlandırma, Nüve marka etüv yardımı ile DIN 53508’e uygun şekilde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan cihaz Şekil 3.5’te verilmiştir.



Şekil 3.5. Etüv

#### 3.2.6.2. Kalıcı deformasyon

Numunelerin kalıcı deformasyon özellikleri ISO 815 Tip B’ye göre ölçülmüştür. 6,3±0,3 mm kalınlığındaki numunelerin ilk kalınlık ölçümleri bir komparatör yardımı ile ölçülmüş, numuneler %25 sıkıştırma uygulanarak 23°C, 70°C, 100°C, 120°C ve 150°C’de 70 saat ısıl yaşlandırmaya tabi tutulmuştur. Sonrasında numunelerin

kalınlıkları tekrar ölçülerek kalıcı deformasyon hesaplanmıştır. Her hamur için 3'er numune test edilmiş ve ortalamaları raporlanmıştır.

### 3.2.7. Termal özelliklerin ölçülmesi

#### 3.2.7.1. TGA

Sabit hızla ısıtılan bir malzemenin kütledeki değişimi sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak ölçmeye yarayan bir tekniktir. TGA analizi ile; test edilen malzemenin bileşimi, ısıl kararlılığı, bozunma kinetiği ve oksidatif kararlılığı belirlenebilir. TGA analizinde test edilen örnek, cihazın hassas terazisi içine konarak TGA fırınına sevk edilir. Örnek istenilen sıcaklıkta tutulurken veya programlanmış sıcaklığa ısıtılırken örnek kütlede meydana gelen değişimler kaydedilir. TGA analizleri Mettler Toledo marka TGA cihazı ile incelenmiştir. Analizler azot ortamında gerçekleştirilmiştir. Kullanılan cihaz Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.6. TGA cihazı

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Reolojik Özelliklerin Değerlendirilmesi

Çalışmanın bu bölümünde üretilen tüm karışımların 190°C’de reolojik özellikleri ölçülmüştür. Peroksit vulkanizasyon sistemi hazırlanan reçetelerinin reoloji sonuçları Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1’de görüldüğü üzere, ligninin en belirgin etkisi viskoziteyi artırma eğilimidir. HVA-2 katılmasıyla birlikte çaprazbağlanma reaksiyonu hızlanmış ve çaprazbağlanma düzeyi de artmıştır. Bununla birlikte, halojenle aktifleştirilmiş bir reçine olan SP-1055’in karışımın viskozitesini düşürdüğü, peroksidin çaprazbağlanma reaksiyonunu gözle görülür bir biçimde engellediği ve çaprazbağlanma hızını düşürdüğü görülmüştür. MB-2 miktarının artırılmasının reolojik özelliklerde kaydadeğer bir etkisini olmamasına rağmen lignin ile birlikte kullanıldığında viskoziteyi bir miktar artırırıp çaprazbağlanma hızını azalttığı gözlenmiştir.

Tablo 4.1. Peroksit içeren hamurların reolojik özellikleri

	REF-P	EPL-05	EPL-2	EPL-5	EPH-2	EPP-2	EPM-1	EPM-2	EPLM
ML (dNm)	1,09	1,12	1,22	1,27	1,23	0,98	1,06	1,09	1,18
MH (dNm)	25,96	25,03	25,18	24,97	27,29	17,31	21,91	22,11	25,40
ts2 (dk)	0,38	0,40	0,40	0,40	0,33	0,53	0,43	0,42	0,40
t90 (dk)	2,12	2,20	2,23	2,25	1,80	2,97	2,22	2,18	2,31
Pişme Genliği (dNm)	24,87	23,91	23,96	23,70	26,06	16,33	20,85	21,02	24,22
Pişme hız indisi (CRI)	57,47	55,56	54,64	54,05	68,03	40,98	55,87	56,82	52,36

Pişirici sistem olarak kükürt içeren hamurların reolojik özellikleri Tablo 4.2’de verilmiştir.

Ligninin, kükürtlü vulkanizasyon sistemi için reolojik özellikler üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Bununla birlikte, EL-2 ve ELR-2 hamurlarının

vulkanizasyon hızının daha düşük olduğunu, EL-2 hamurunun hızlandırıcı sistemi içermemesi dolayısıyla beklendiği şekilde çalışılan sürelerde vulkanizasyonunun tamamlanamadığı görülmüştür.

Tablo 4.2. Kükürt içeren hamurların reolojik özellikleri

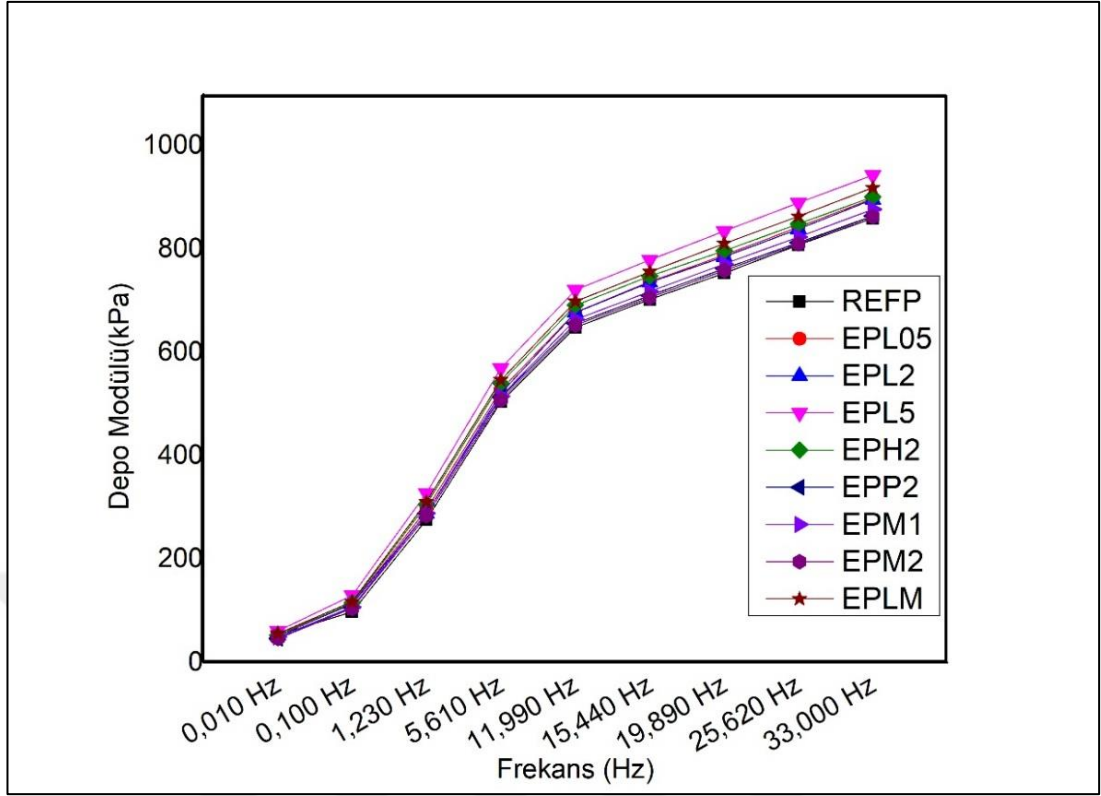
	REF-S	EAL-05	EAL-2	EAL-5	EL-2	ELR-2
ML (dNm)	0,92	0,94	1,02	1,01	1,00	0,93
MH (dNm)	22,86	22,13	22,30	19,22	21,81	21,47
ts2 (dk)	0,57	0,52	0,47	0,42	1,45	0,78
t90 (dk)	1,52	1,37	1,38	1,37	21,17	2,78
Pişme Genliği (dNm)	21,94	21,19	21,28	18,21	20,81	20,54
Pişme hız indisi (CRI)	105,26	117,65	109,89	105,26	5,07	50,00

## 4.2. Dinamik Özelliklerin Değerlendirilmesi

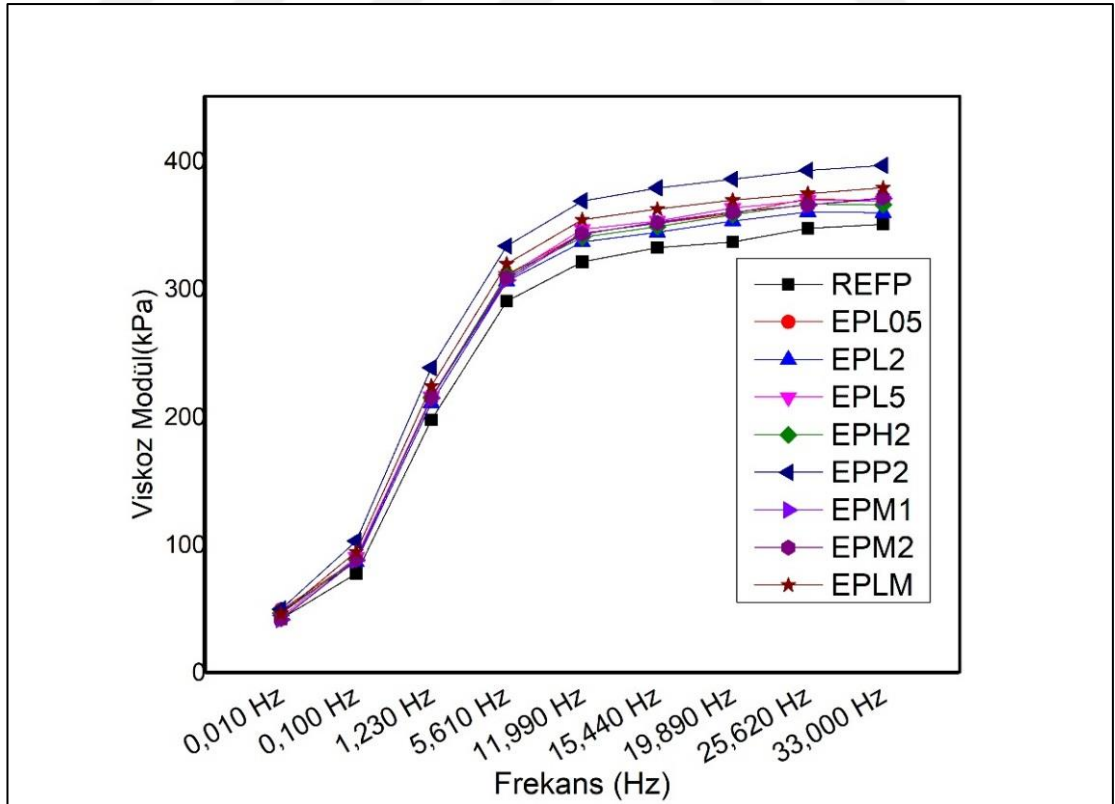
### 4.2.1. Frekans taraması

Peroksit reçetelerinin, 80°C sıcaklık ve %7 gerinimde 0,01-33 Hz arası frekansta ölçülen depo modülü, viskoz modül ve tan  $\delta$  değerleri sırasıyla Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te verilmiştir.

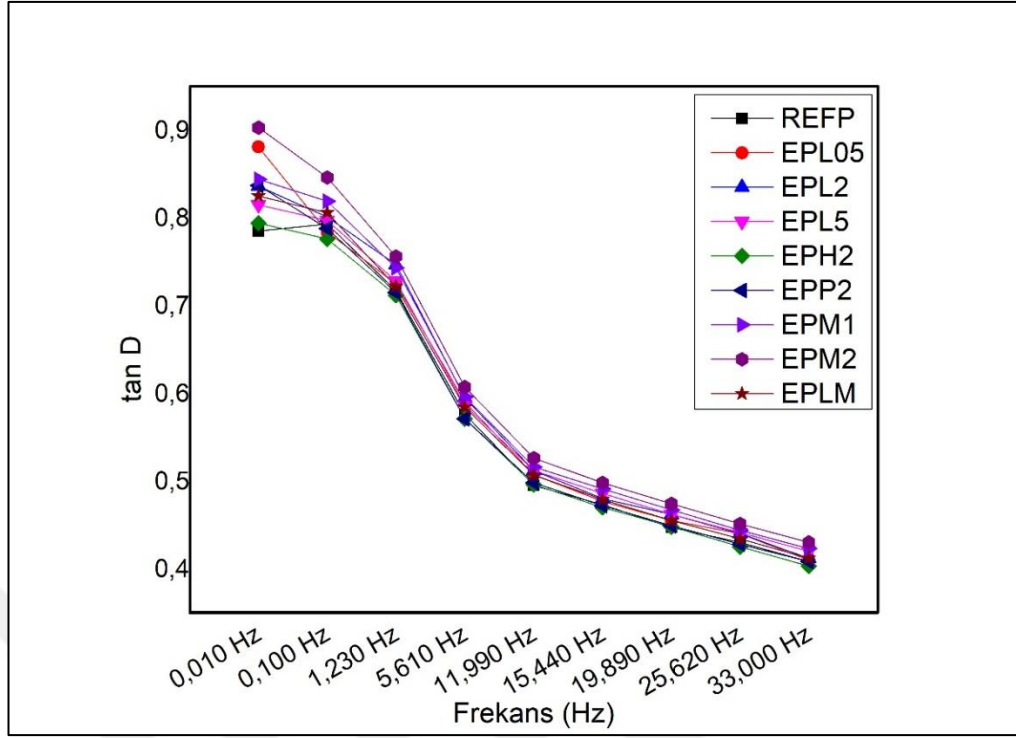
Frekans taraması sonuçları değerlendirildiğinde, çalışılan formülasyonların birçoğunun, geniş bir frekans aralığında benzer dinamik davranışlar sergilediği görülmektedir. Bununla birlikte, HVA-2 içeren EPH-2 kodlu hamur, reolojik özellikleri destekler nitelikte, yüksek çaprazbağlanma düzeyi nedeniyle diğerlerinden daha yüksek depo modülü ve düşük tan delta değeri vermiştir. Artan oranlarda lignin kullanımı durumunda depo modülündeki artışa rağmen elastik yapıda belirgin bir değişim görülmemektedir.



Şekil 4.1. Peroksit reçetelerinde frekans-depo modülü ilişkisi



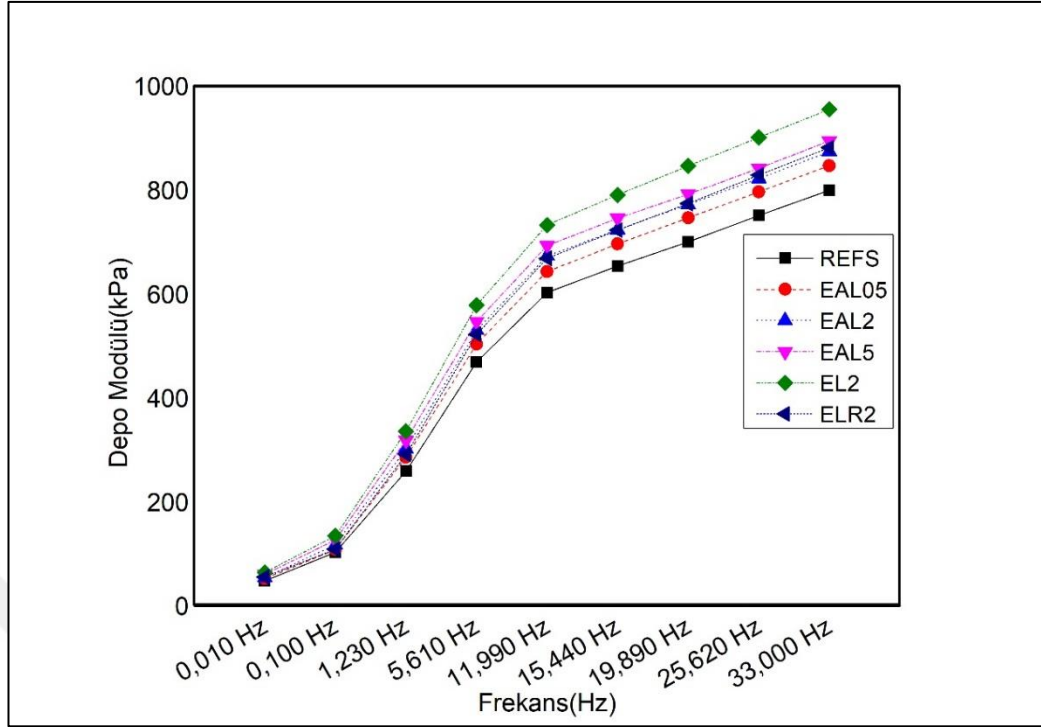
Şekil 4.2. Peroksit reçetelerinde frekans-kayıp modül ilişkisi



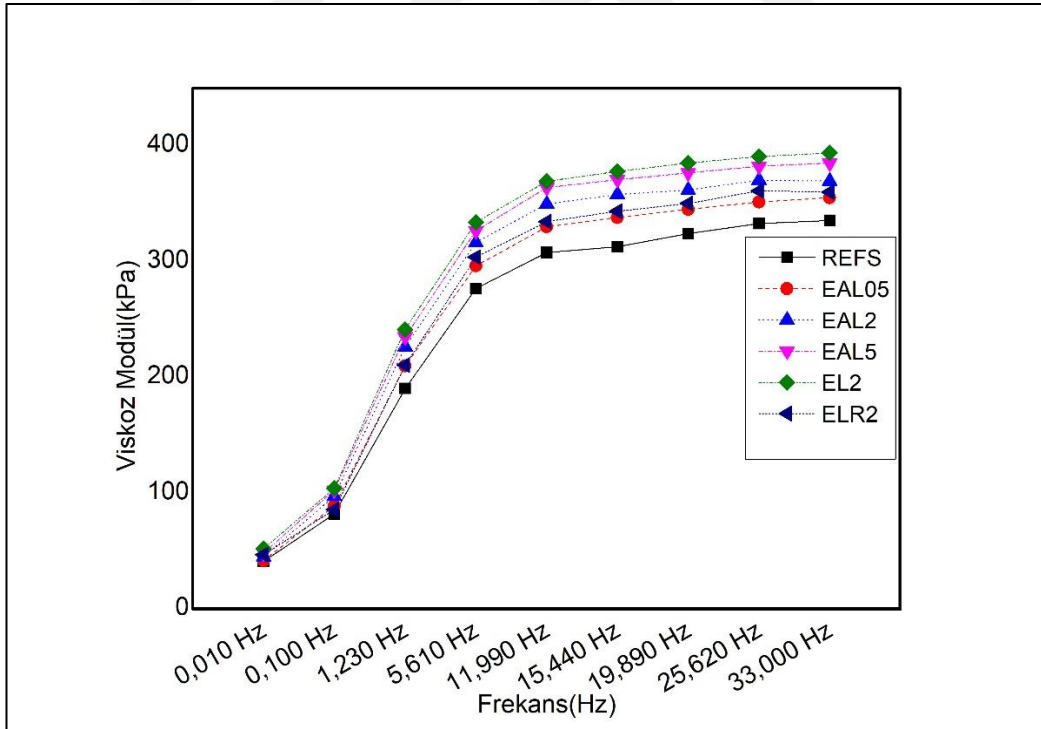
Şekil 4.3. Peroksit reçetelerinde frekans-kayıp faktörü ilişkisi

Kükürt reçetelerinin, 80°C sıcaklık ve %7 gerinimde, 0,01-33 Hz arası frekansta ölçülen depo modülü, viskoz modül ve  $\tan \delta$  değerleri sırasıyla Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da verilmiştir.

Kükürtlü vulkanizasyon sisteminde, referans EPDM formülü üzerinde yapılan modifikasyonların, peroksitli sisteme göre daha belirgin etkileri olduğu görülmektedir. Yapılan modifikasyonların hiçbiri, malzemenin elastik karakteri üzerinde etkili bulunmazken, dinamik modülün tamamında farklı olduğu görülmüştür. Lignin varlığında, hamur içindeki miktarına da bağlı olarak depo, hem de viskoz modülde sistematik bir artış söz konusudur. Bu artış, tüm frekans bölgeleri için aynı yöndedir.

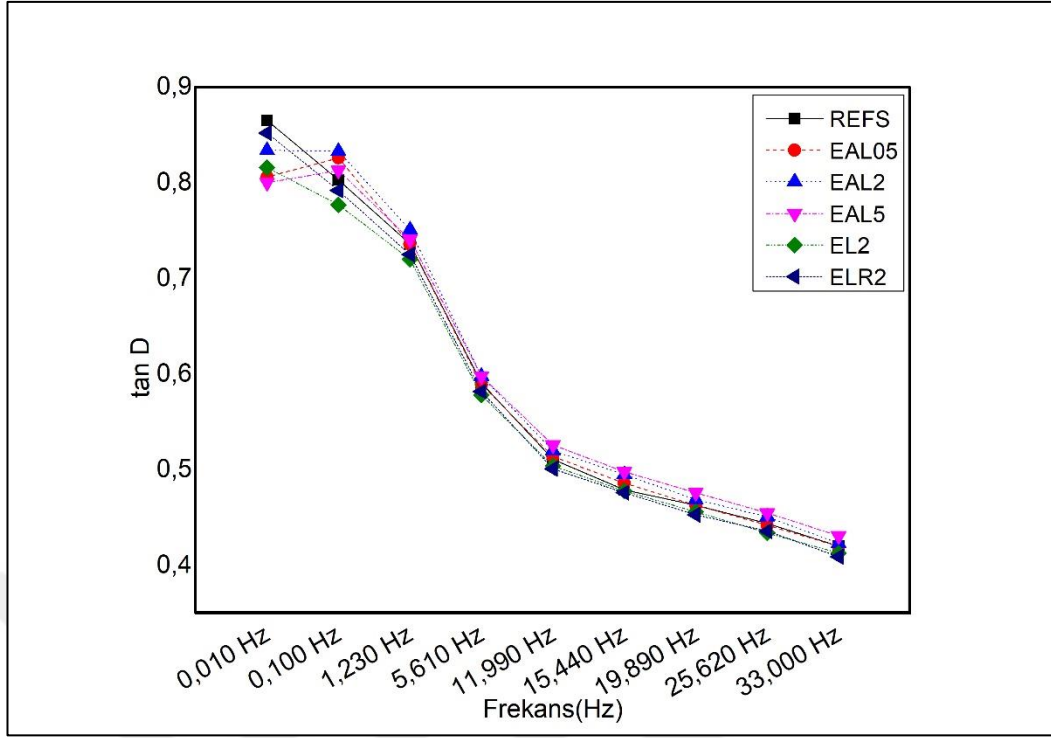


Şekil 4.4. Kükürt reçetelerinde frekans-depo modülü ilişkisi



Şekil 4.5. Kükürt reçetelerinde frekans-kayıp modül ilişkisi



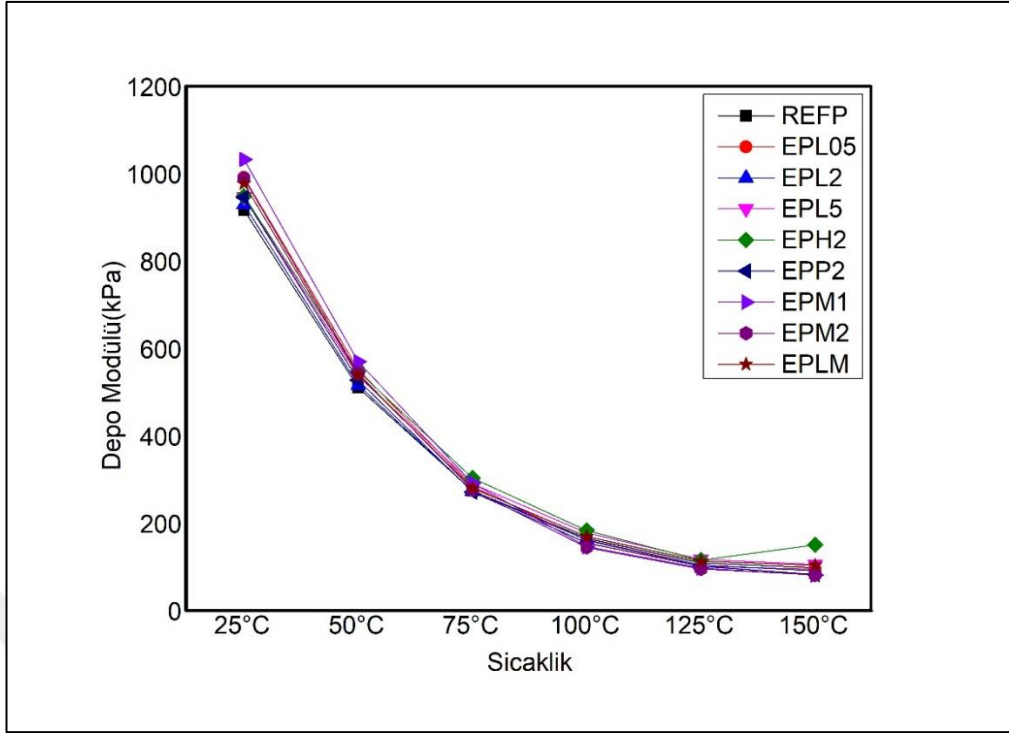


Şekil 4.6. Kükürt reçetelerinde frekans-kayıp faktörü ilişkisi

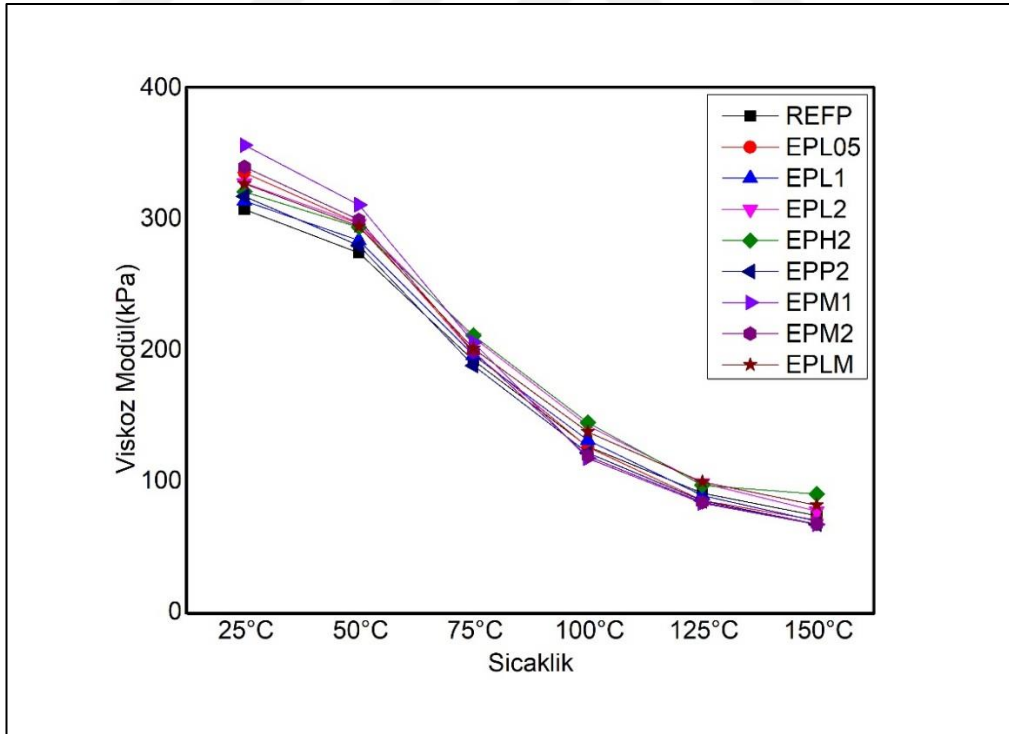
#### 4.2.1.2. Sıcaklık taraması

Peroksit reçetelerine 1 Hz ve %7 deformasyonda, 25-150 °C arası sıcaklık taraması sonucunda ölçülen  $G'$ ,  $G''$  ve tan delta ilişkileri sırasıyla Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da verilmiştir.

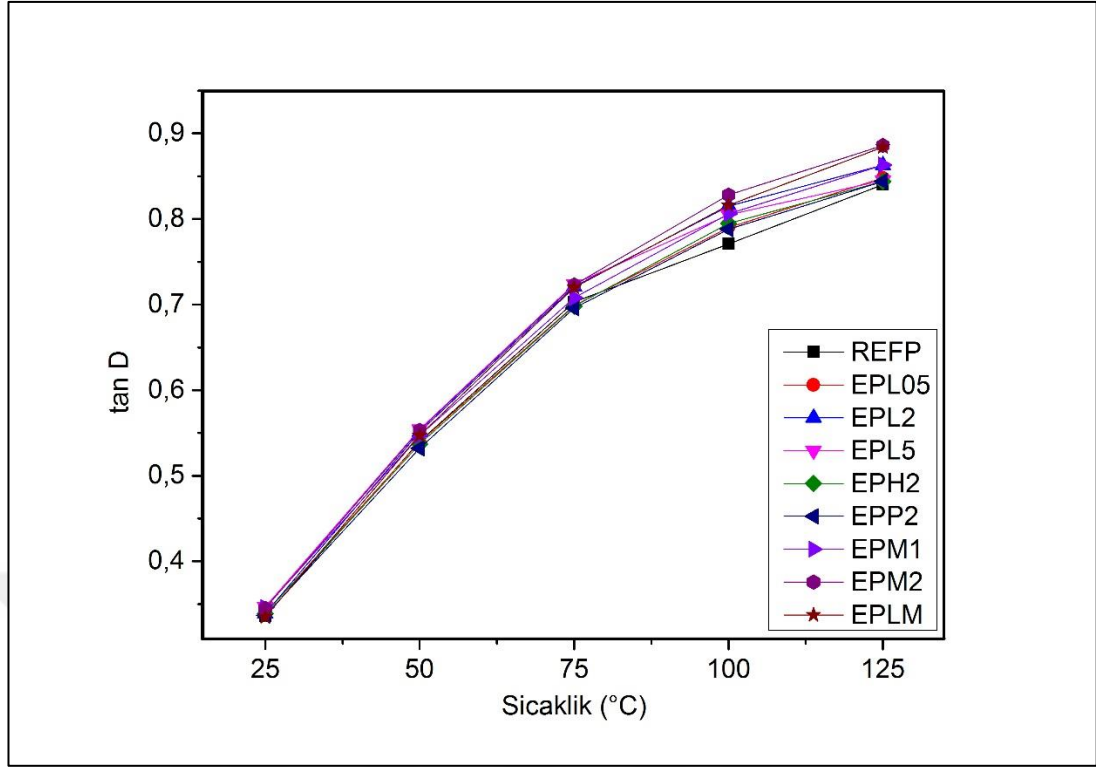
Peroksitle vulkanize edilen hamurlarda, EPM-2 hamurunda yüksek sıcaklıklarda hem depo hem de viskoz modüldeki artış lignin ve antioksidan MB-2 arasında yüksek sıcaklıklardaki sinerjik etki göze çarpmaktadır. Bununla birlikte, çalışılan sıcaklık aralığında dinamik özelliklerin, tüm modifikasyonlarda elastikiyette hafif bir azalma dışında, neredeyse sabit kaldığı görülmektedir.



Şekil 4.7. Peroksit reçetelerinde sıcaklık-depo modülü ilişkisi



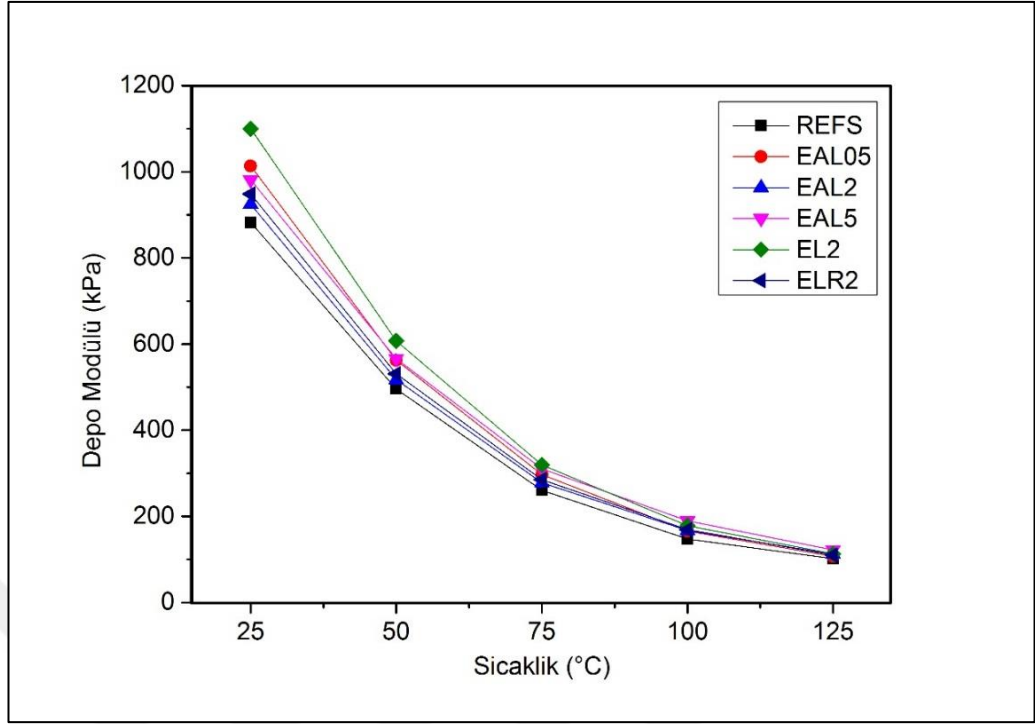
Şekil 4.8. Peroksit reçetelerinde sıcaklık-kayıp modül ilişkisi



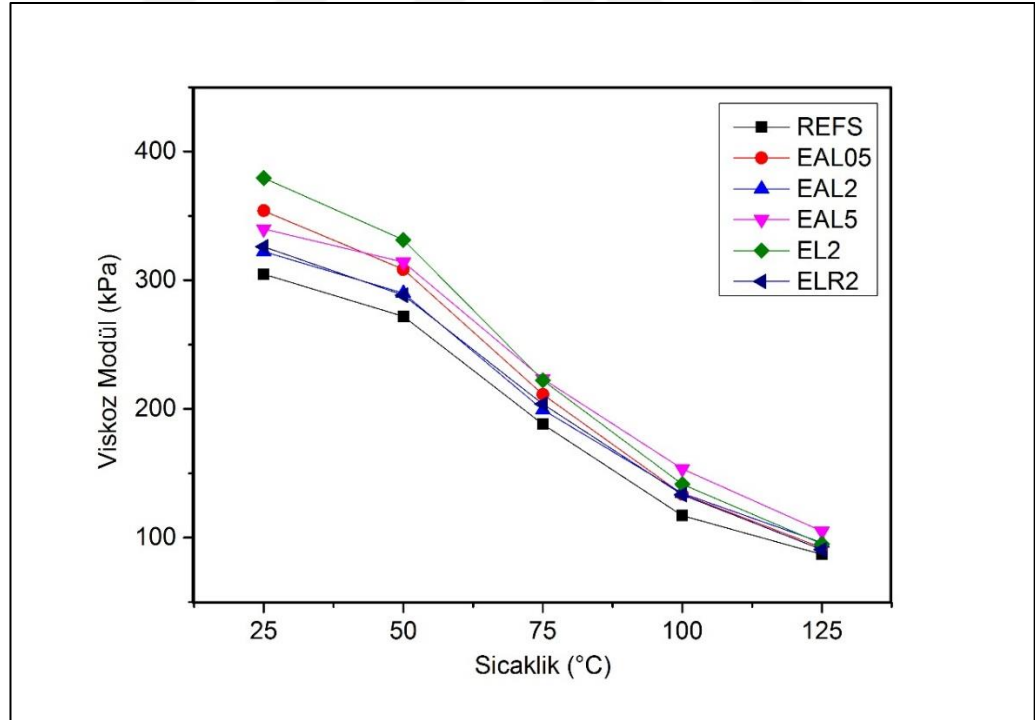
Şekil 4.9. Peroksit reçetelerinde sıcaklık-kayıp faktörü ilişkisi

Kükürtlü vulkanizatların 1 Hz'te ve %7 deformasyonda, 25-150 °C arası sıcaklık taraması sırasında ölçülen  $G'$ ,  $G''$  ve  $\tan \delta$  değerleri sırasıyla Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de verilmiştir.

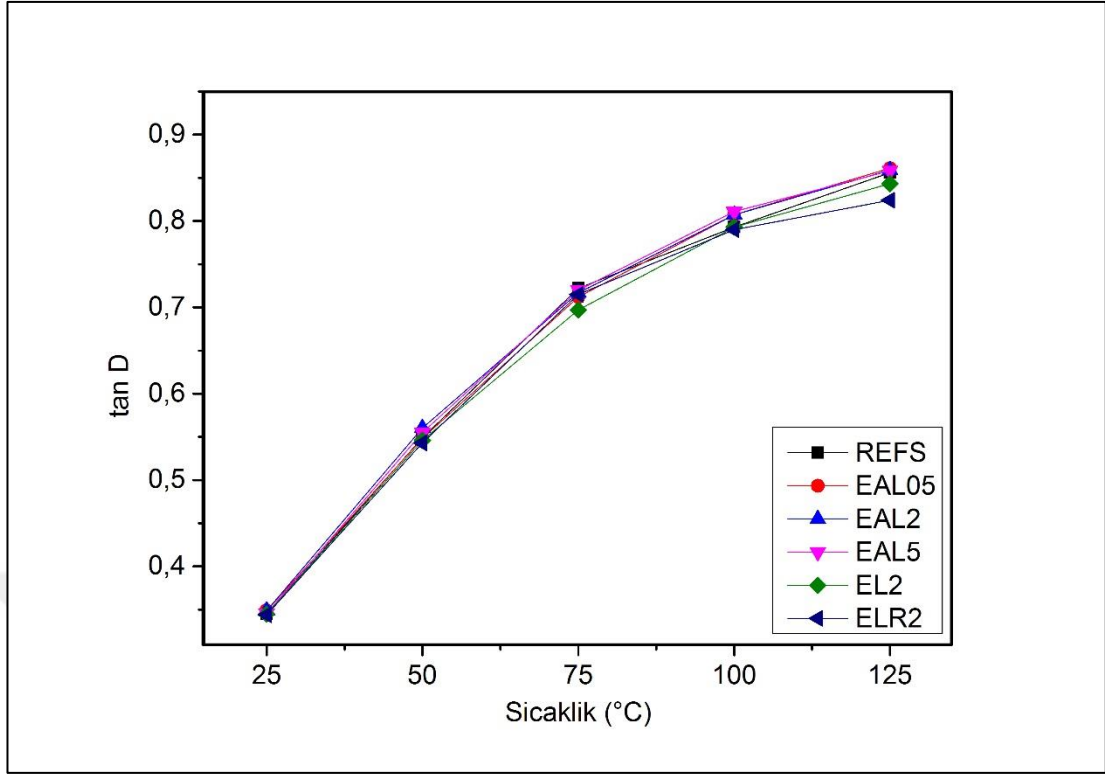
Sıcaklık taraması sonuçları da frekans taraması sonuçlarına benzer şekilde, kükürtlü vulkanizatlarda daha belirgin farklar sergilemektedir. Vulkanizatların  $\tan \delta$  değerlerinde, bir başka deyişle elastik karakterinde sıcaklıkla gerçekleşen değişim tüm formülasyonlar için oldukça benzerdir. Bu durum, önemli bir avantaj olarak düşünülmektedir. Lignin içeren tüm vulkanizatların dinamik modülünde artış görülmektedir. Bununla birlikte hem lignin içeren vulkanizatlarda hem de alternatif pişirme sistemi ile hazırlanan vulkanizatta yüksek dinamik modül, yüksek sıcaklıklarda, düşük sıcaklıklardaki kadar belirgin değildir.



Şekil 4.10. Kükürt reçetelerinde sıcaklık-depo modülü ilişkisi



Şekil 4.11. Kükürt reçetelerinde sıcaklık-kayıp modül ilişkisi



Şekil 4.12. Kükürt reçetelerinde sıcaklık-kayıp faktörü ilişkisi

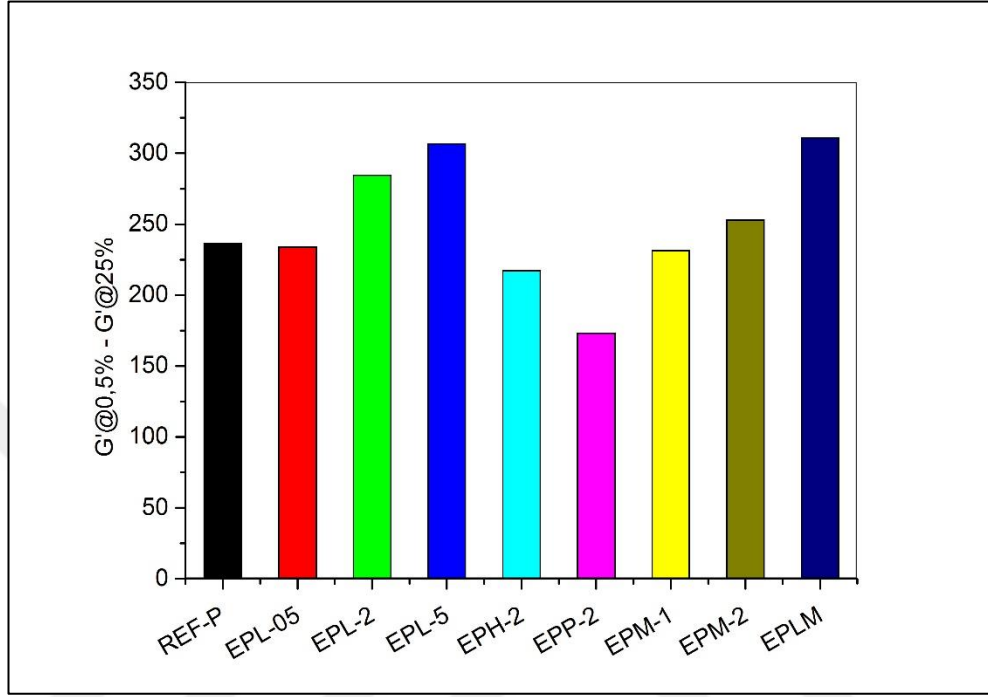
#### 4.2.1.3. Payne testi

Payne etkisi, Bölüm 4.2.1.3’de anlatıldığı gibi 85 °C ve 1 Hz’te ölçülmüştür. Sonuçlar ASTM D6201’e göre %0,5 ve %25 deformasyonlar için depo modülü değerleri arasındaki fark olarak Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’de verilmiştir.

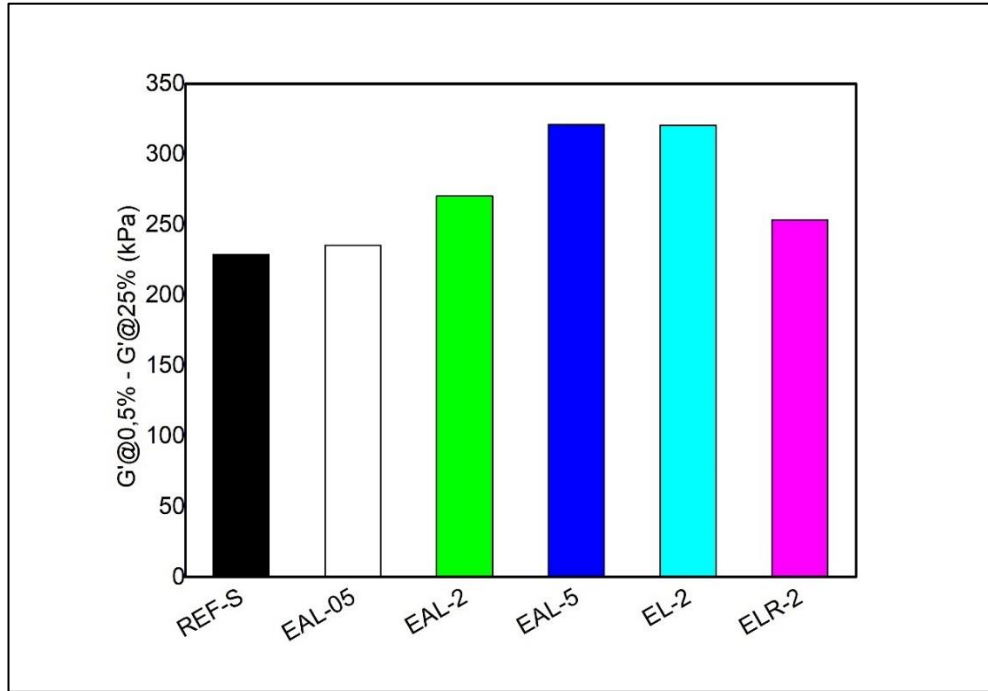
Hamur içerisinde dolgu iyi dağılmaz ve aglomerasyon eğiliminde olursa ve/veya dolgu-polmer etkileşimi zayıf ise, malzemeye uygulanan gerinim seviyesi arttıkça yapı içerisinde ayrılmalar oluşur. Bu duruma ‘‘Payne etkisi’’ denir. Payne etkisinin sonucunda, yüksek ve düşük gerinimlerdeki depolama modülleri arasındaki fark daha büyük olur.

Şekil 4.13’den de görüleceği üzere, bazı sapmalar dışında lignin miktarının artmasıyla Payne etkisinin de arttığı görülmektedir. Hazırlanan tüm peroksit formülasyonları içerisinde %0,5 ve %25 deformasyon için depo modülü değerleri arasındaki en düşük fark EPP-2 reçetesinde oluşmaktadır. Modül düşüşünde %30 kadar bir azalma sağlayarak, reçine esaslı koajan kullanımının, kauçuk-dolgu matrisi etkileşiminde kaydadeğer bir iyileşme sağladığı söylenebilir.

Şekil 4.14'den de görüleceği üzere, kükürt vulkanizasyonu sisteminde, lignin kullanımının kauçuk-dolgu matrisi etkileşimine olumlu katkısının olmadığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.13. Peroksit reçetelerinde Payne etkisi

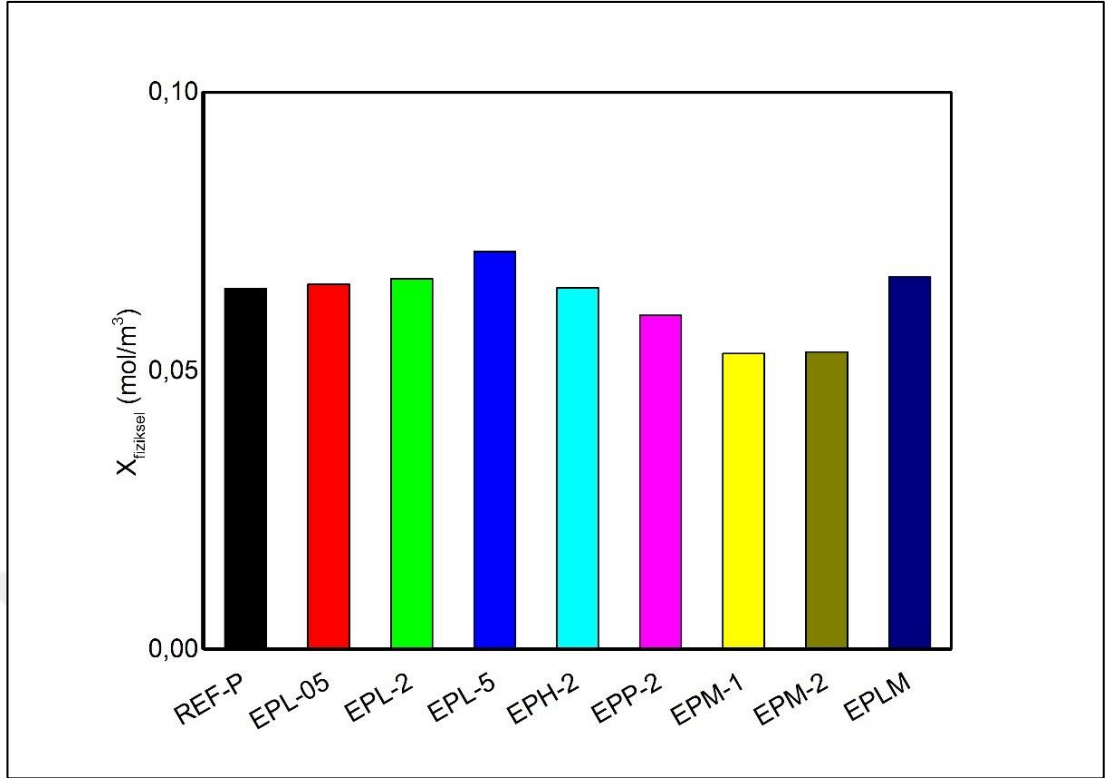


Şekil 4.14. Kükürt reçetelerinde Payne etkisi

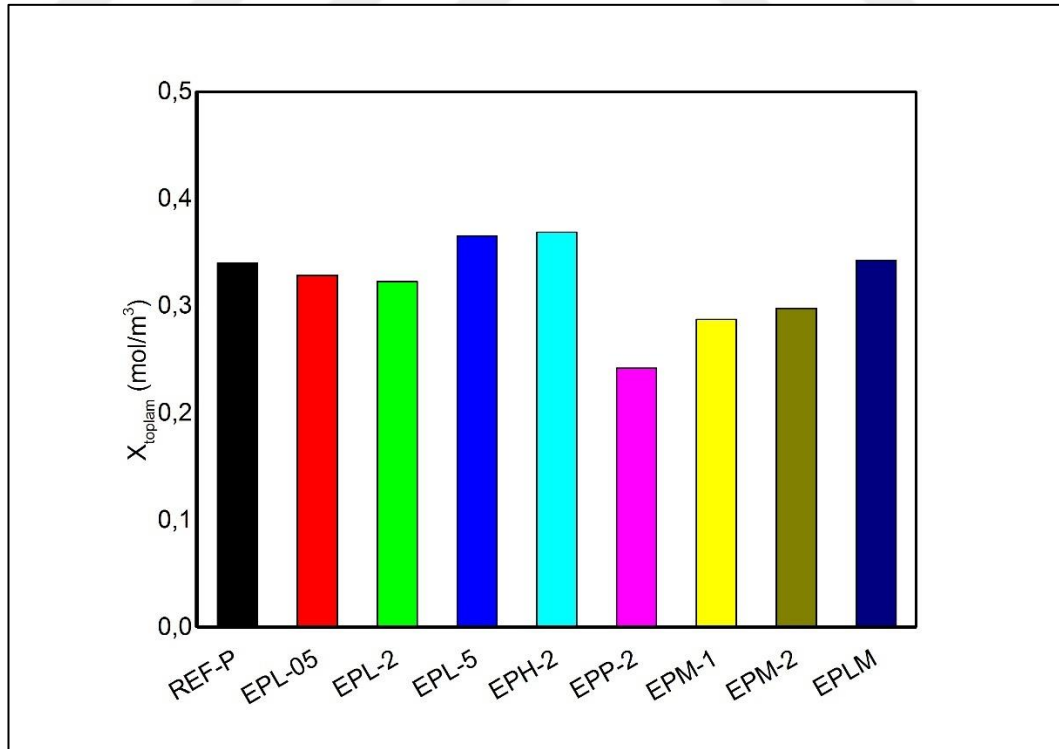
#### 4.2.1.4. Lee-pawlowski-coran modeliyle çaprazbağ yoğunluğu hesabı

Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımına göre fiziksel, kimyasal ve toplam çaprazbağ yoğunlukları RPA cihazı kullanılarak, Bölüm 3.2.4.1'de anlatılan prosedüre göre hesaplanmıştır. Peroksit reçetelerinde fiziksel, toplam ve kimyasal çaprazbağ yoğunlukları sırasıyla Şekil 4.15, Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'te verilmiştir.

Reçine esaslı koajan kullanımının, kauçuk-dolgu etkileşiminde kayda değer bir iyileşme sağladığı, Payne etkisini %30 civarında düşürdüğü görülmüştü. Aynı reçete için kimyasal çaprazbağ yoğunluğunun referans reçeteye göre %35 daha düşük ölçülmesi dikkat çekici bir bulgu olmuştur. Her iki bulgu birlikte değerlendirildiğinde, halojen ile aktifleştirilmiş reçinenin kauçuk ve dolgu matrisleri arasında bir uyumlaştırıcıdan ziyade plastikleştirici gibi davranarak, fazlar arası etkileşimi iyileştirdiği düşünülmüştür. Artan kimyasal çaprazbağ yoğunluğu ve yüksek modül değeri birlikte değerlendirildiğinde, N, N'-m-fenil dimaleimid'in (HVA-2) EPDM'in peroksit vulkanizasyonu için güçlü bir koajan olduğu söylenebilir. Bununla birlikte, elde edilen çaprazbağ yapısı vulkanizatın beklenenin üzerinde rijit olmasına neden olmuş, bu etkinin kullanımını sınırlayıcı olabileceği düşünülmüştür.

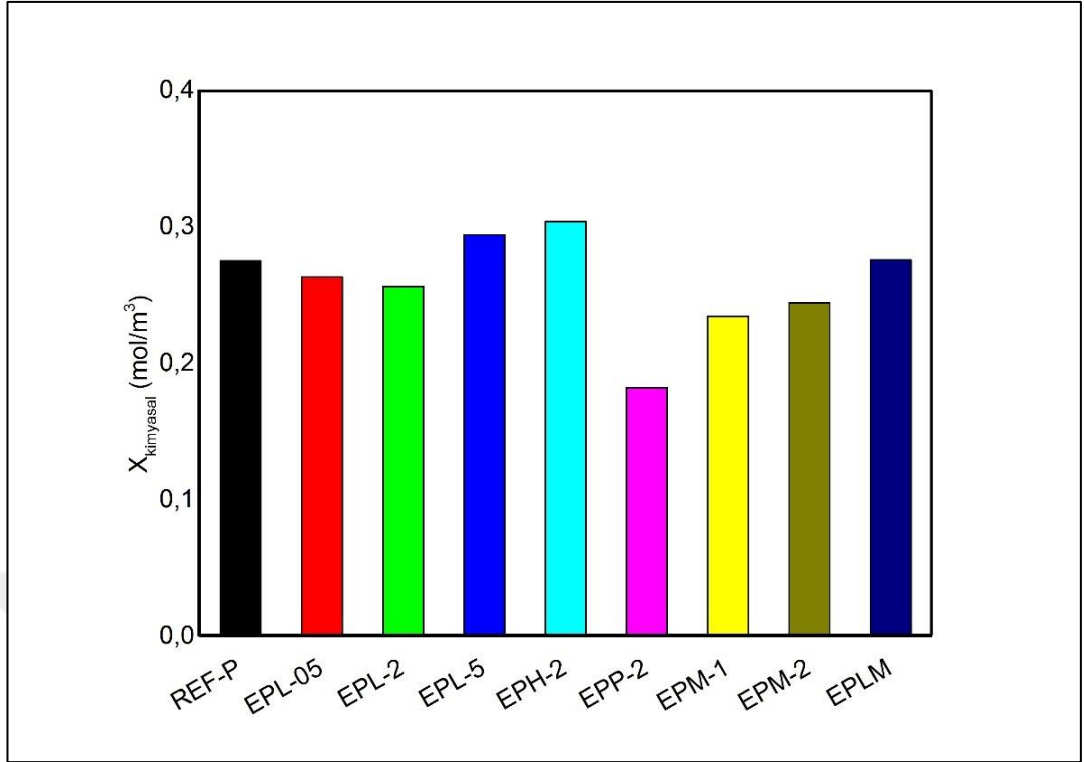


Şekil 4.15. Peroksit reçetelerinde Lee-Pawlowski-Coran modeliyle hesaplanan fiziksel çaprazbağ yoğunlukları



Şekil 4.16. Peroksit reçetelerinde Lee-Pawlowski-Coran modeliyle hesaplanan toplam çaprazbağ yoğunlukları

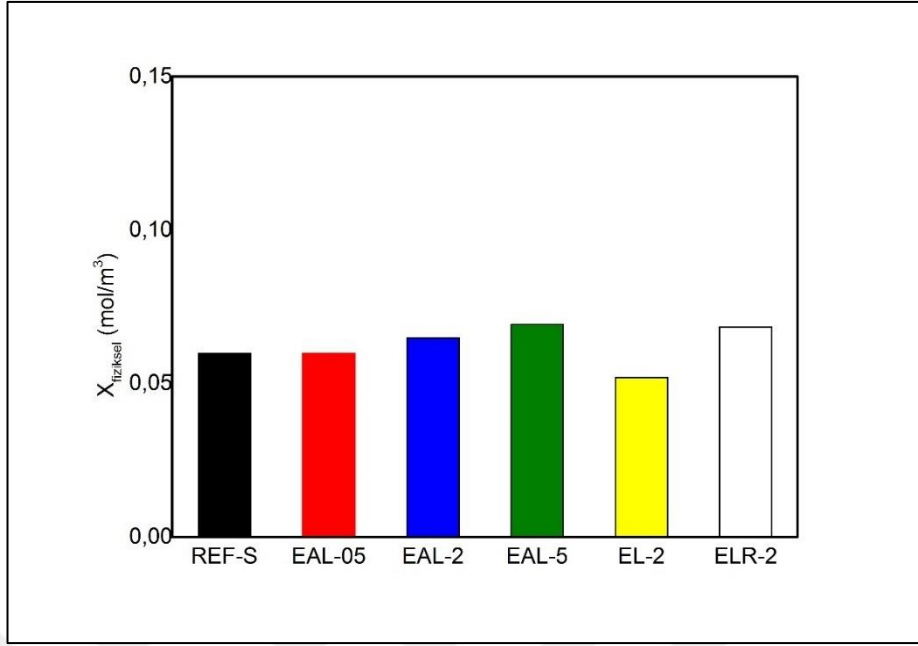




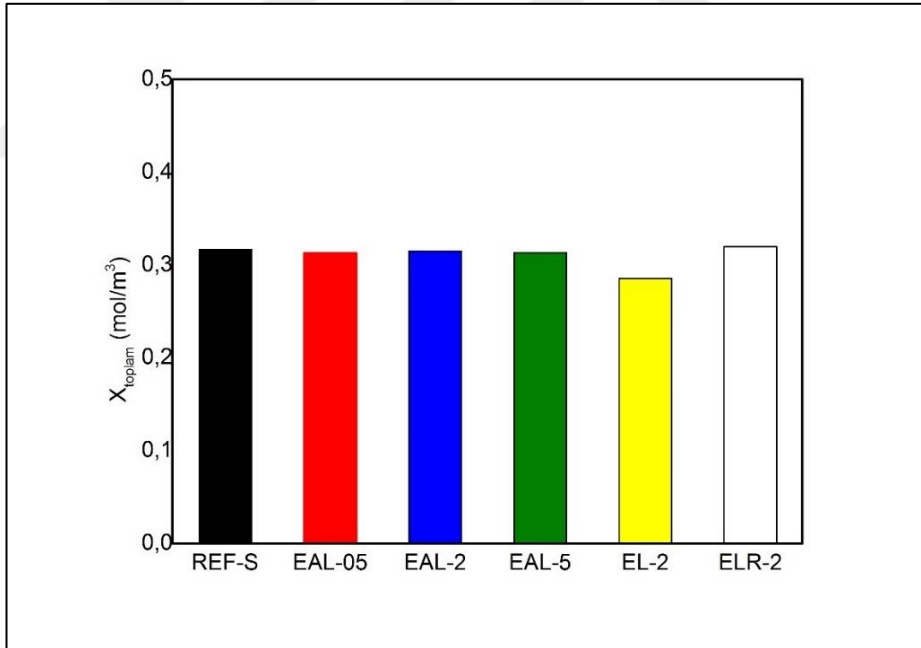
Şekil 4.17. Peroksit reçetelerinde Lee-Pawlowski-Coran modeliyle hesaplanan kimyasal çaprazbağ yoğunlukları

Kükürt reçetelerinde Lee-Pawlowski-Coran modeliyle hesaplanan çaprazbağ yoğunlukları Şekil 4.18, Şekil 4.19 ve Şekil 4.20’te verilmiştir.

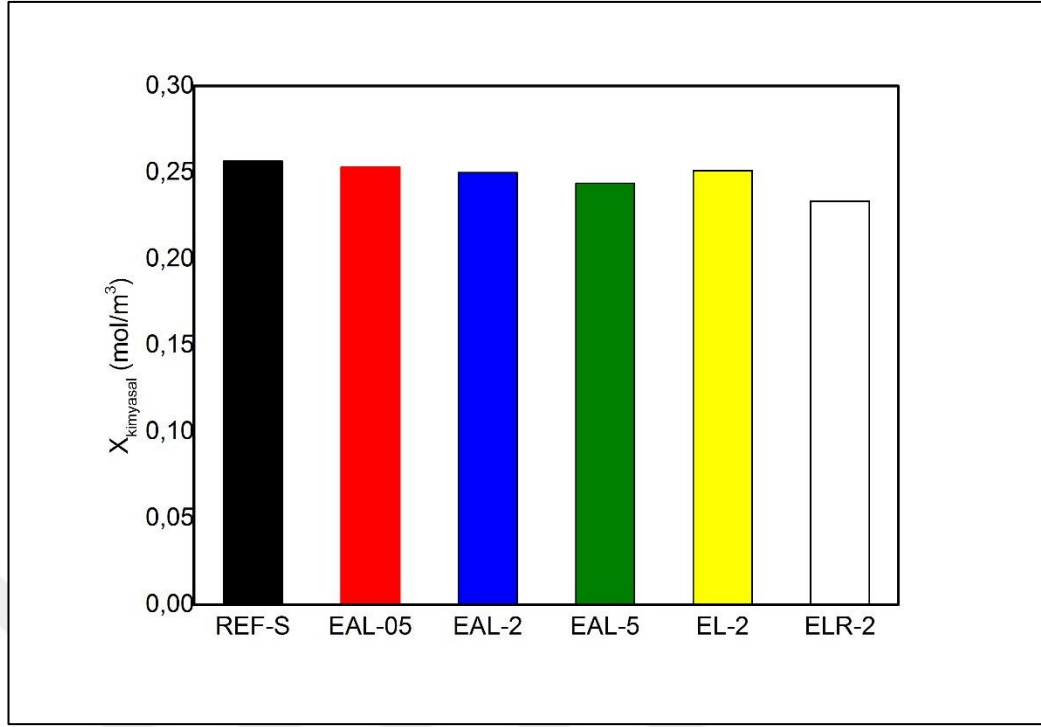
Sonuçlar değerlendirildiğinde lignin miktarındaki artışın çaprazbağ yoğunlukları üzerinde bir etkisi olmadığı görülmüştür.



Şekil 4.18. Kükürt reçetelerinde Lee-Pawlowski-Coran modeliyle hesaplanan fiziksel çaprazbağ yoğunlukları



Şekil 4.19. Kükürt reçetelerinde Lee-Pawlowski-Coran modeliyle hesaplanan toplam çaprazbağ yoğunlukları



Şekil 4.20. Kükürt reçetelerinde Lee-Pawłowski-Coran modeliyle hesaplanan kimyasal çaprazbağ yoğunlukları

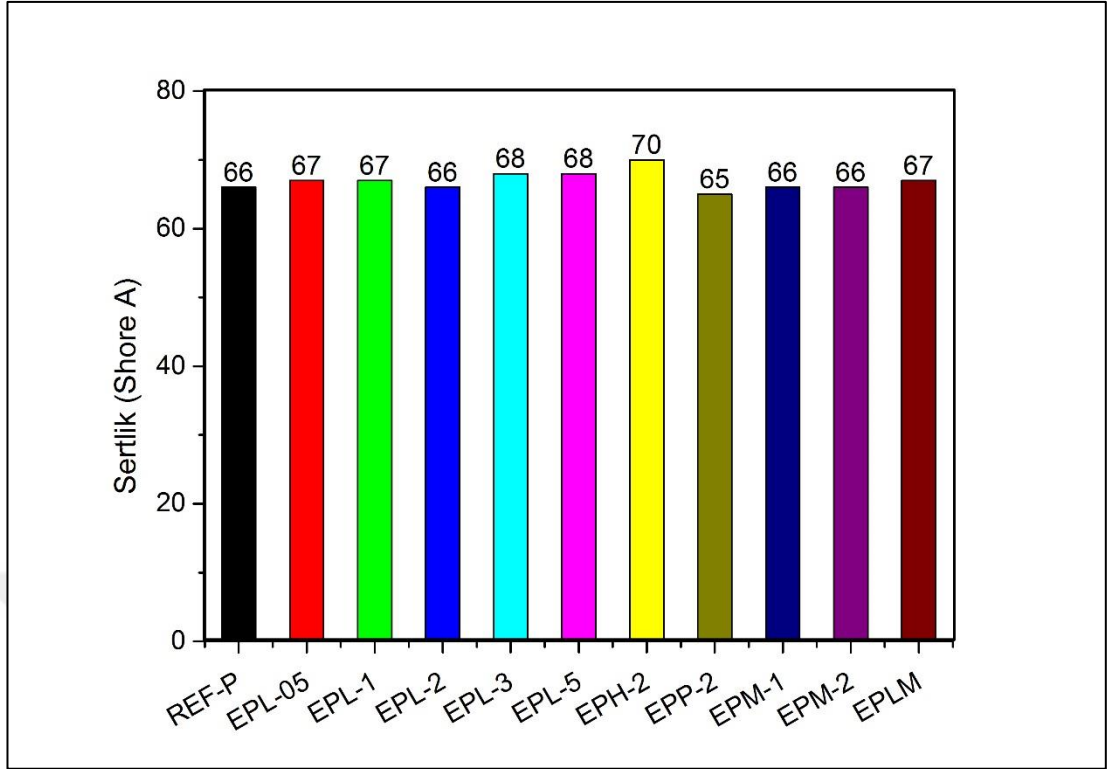
### 4.3. Mekanik Özelliklerin Değerlendirilmesi

#### 4.3.1. Sertlik sonuçlarının değerlendirilmesi

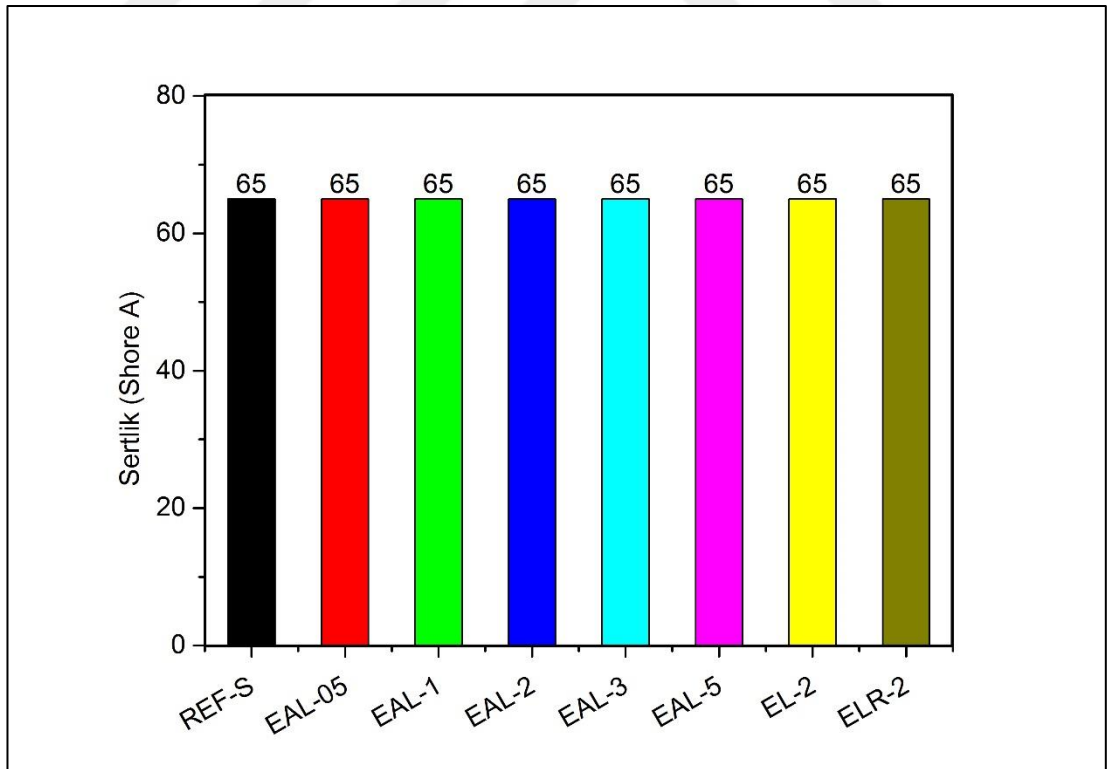
Hazırlanan hamurların vulkanizasyon sonrası sertlik değerleri Şekil 4.21 ve Şekil 4.22’de verilmiştir.

Sertlik sonuçları incelendiğinde HVA-2 reçinesinin kullanıldığı formülasyonda çaprazbağ yoğunluğunun diğerlerinden fazla olması nedeniyle sertlik değerinin yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Sertlik testi sonuçları Lee-Pawłowski-Coran modeliyle hesaplanan çaprazbağ yoğunluğu verilerini de desteklemektedir.

Kükürt vulkanizasyon sistemi ile hazırlanan karışımların sertlik değerlerinde ise bir değişiklik gözlenmemiştir.



Şekil 4.21. Peroksit reçetelerinin sertlik değerleri



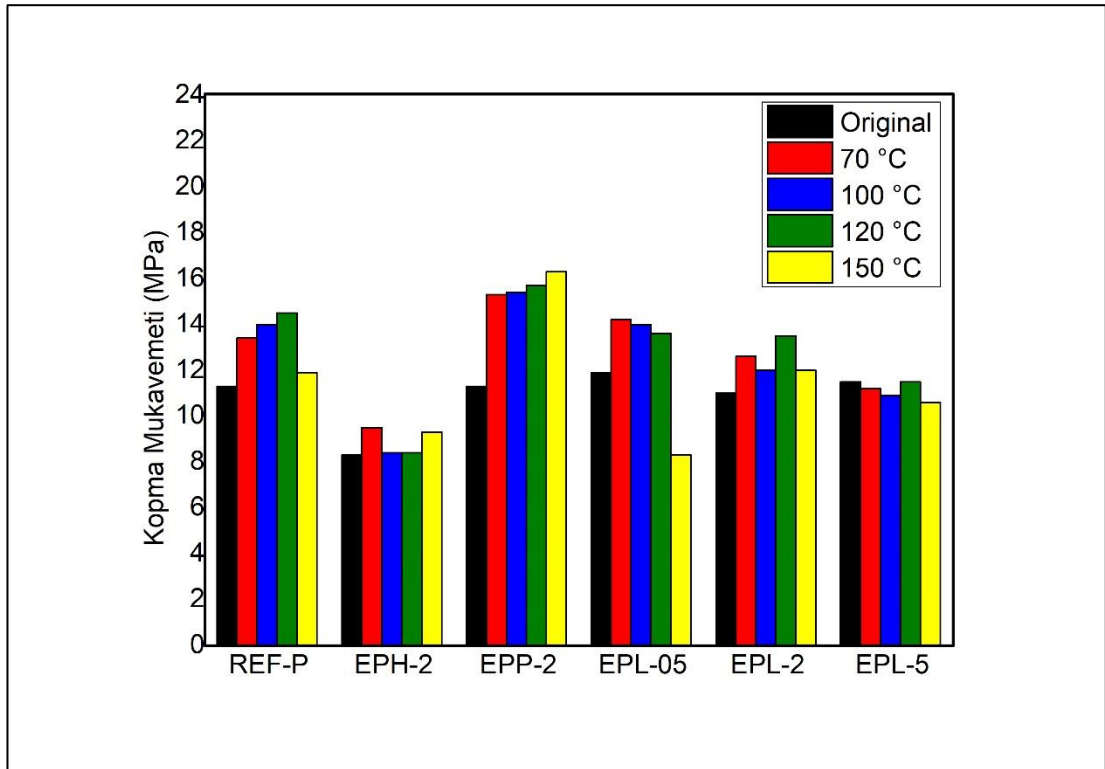
Şekil 4.22. Kükürt reçetelerinin sertlik değerleri

#### 4.4. Yaşlandırma Sonuçlarının Değerlendirilmesi

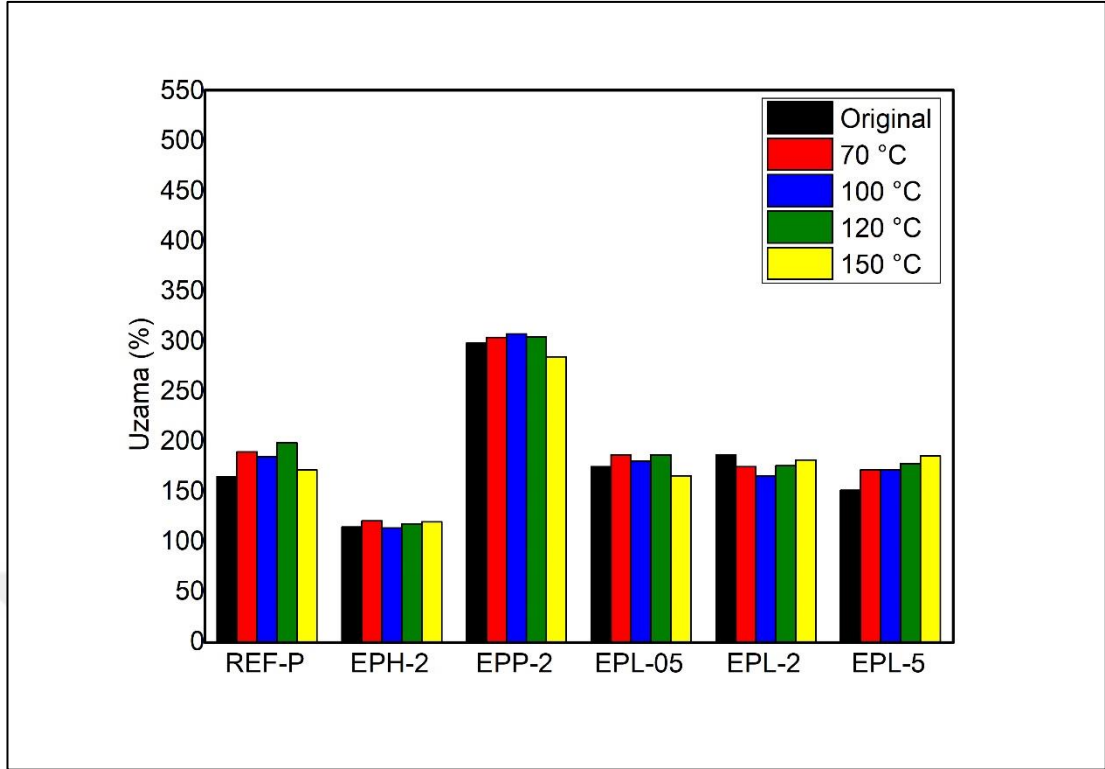
##### 4.4.1. Yaşlandırma sonrası özelliklerin incelenmesi

Peroksitle pişirilen vulkanizatlarda orijinal ve yaşlanma sonrası mekanik test sonuçları Şekil 4.23 ve 4.24'da gösterilmektedir.

Hamurlarda ne lignin ne de halojenle aktifleştirilmiş reçine kullanımı, orijinal (yaşlanma öncesi) kopma mukavemetini ve kopma uzamasını önemli ölçüde etkilememiştir. Bununla birlikte, bismaleimid varlığının, mekanik özellikleri olumsuz etkilediği görülmektedir. Bu durum, bismaleimid varlığında gerçekleşen yüksek çaprazbağ düzeyinin ve dolayısıyla yüksek gerilme modülünün malzemeyi kırılma hızına bağlanmaktadır. Şekil 4.23 ve 4.24 birlikte değerlendirildiğinde, kopma mukavemetindeki düşüşün, kopma uzamasındaki düşüşe kıyasla daha az olması bu sonucu destekler niteliktedir. Peroksit ile çaprazbağlanan vulkanizatlarda, ısı yaşlandırma sonrası dayanım artışı, post-cure etkisine bağlanmıştır. Yüksek miktarda lignin katılması durumunda, post-cure etkisiyle ligninin yaşlanma geciktirici etkisinin baskılandığı görülmektedir.



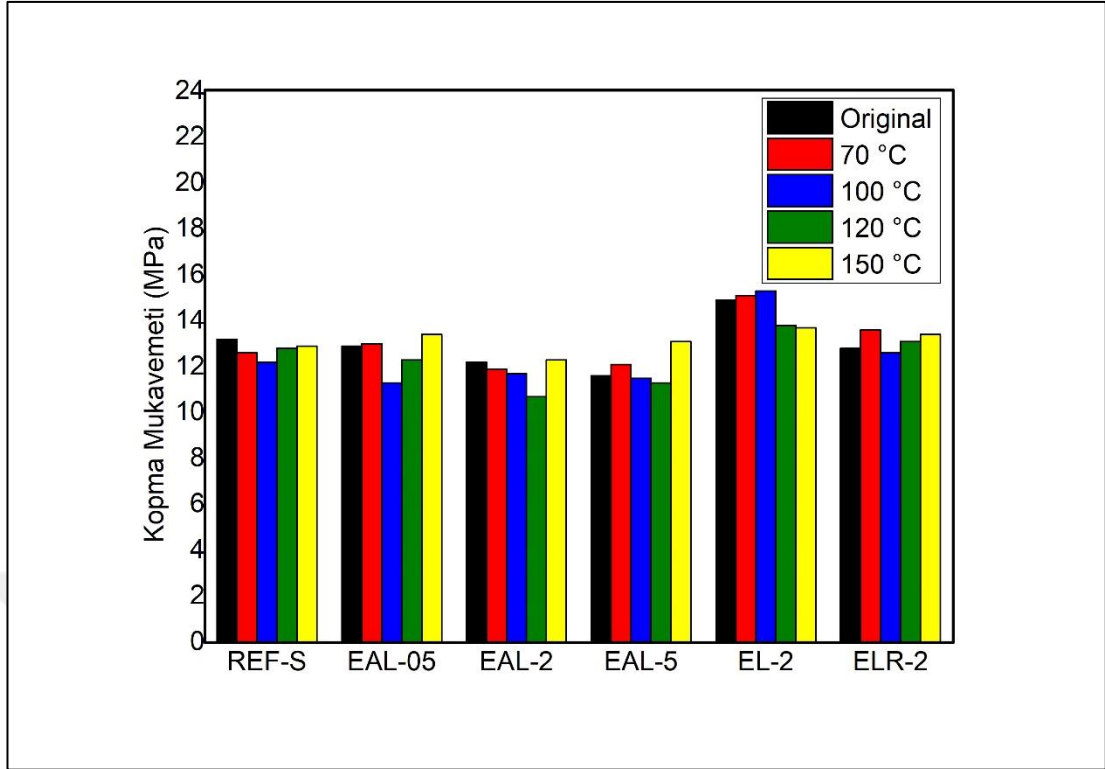
Şekil 4.23. Peroksit reçetelerinin orijinal ve yaşlanma sonrası kopma mukavemetleri



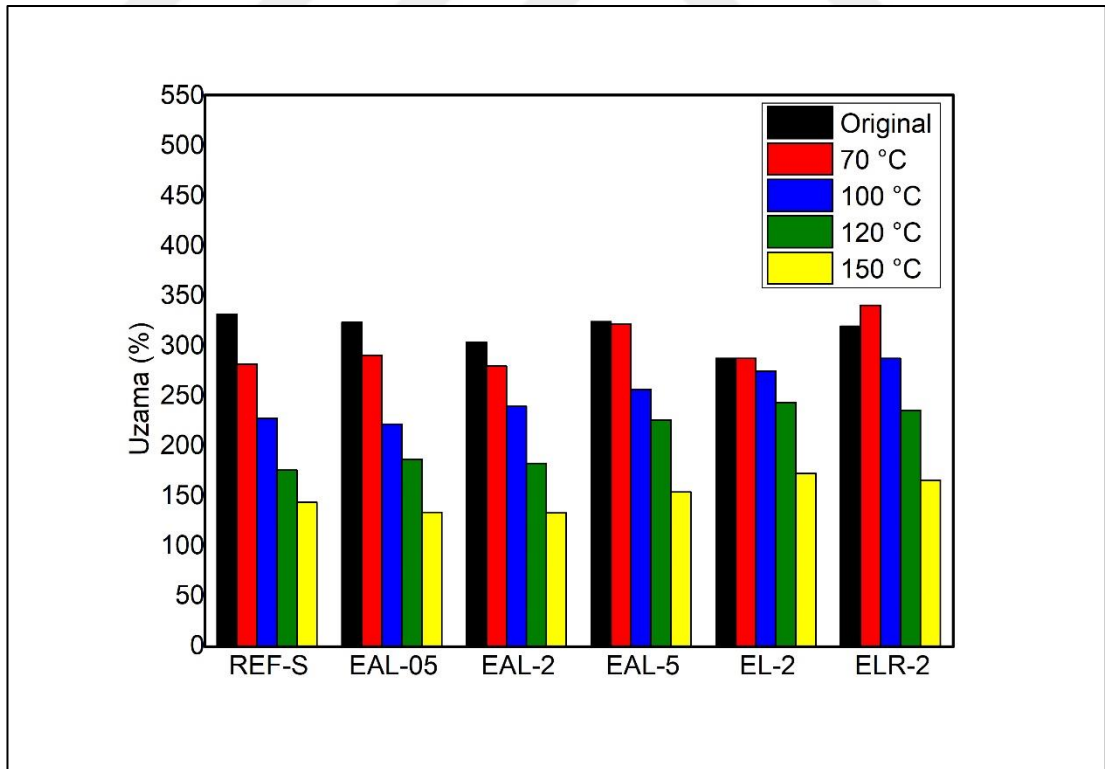
Şekil 4.24. Peroksit reçetelerinin orijinal ve yaşlanma sonrası % uzamaları

Kükürt ile çaprazbağlanan vulkanizatların orijinal ve yaşlanma sonrası mekanik test sonuçları Şekil 4.25 ve 4.26'da gösterilmektedir.

Test sonuçlarına bakılarak iki temel değerlendirme yapmak mümkündür. Birincisi, yavaş ve etkili çaprazbağlama nedeniyle EL-2 kodlu vulkanizatın yüksek orijinal modüle sahip olduğudur. İkincisi ise yüksek miktarda lignin kullanılan reçetelerin ve alternatif vulkanizasyon sistemlerinin (EL-2 ve ELR-2) ısıl dayanımlarının göreceli olarak yüksek olduğudur. Bu davranış sırasıyla lignin ve etkili, yavaş vulkanizasyon reaksiyonunun oluşturduğu kararlı çaprazbağ yapısıyla yaşlanmayı geciktirmesine bağlanabilir.



Şekil 4.25. Kükürt reçetelerinin orijinal ve yaşlanma sonrası kopma mukavemetleri



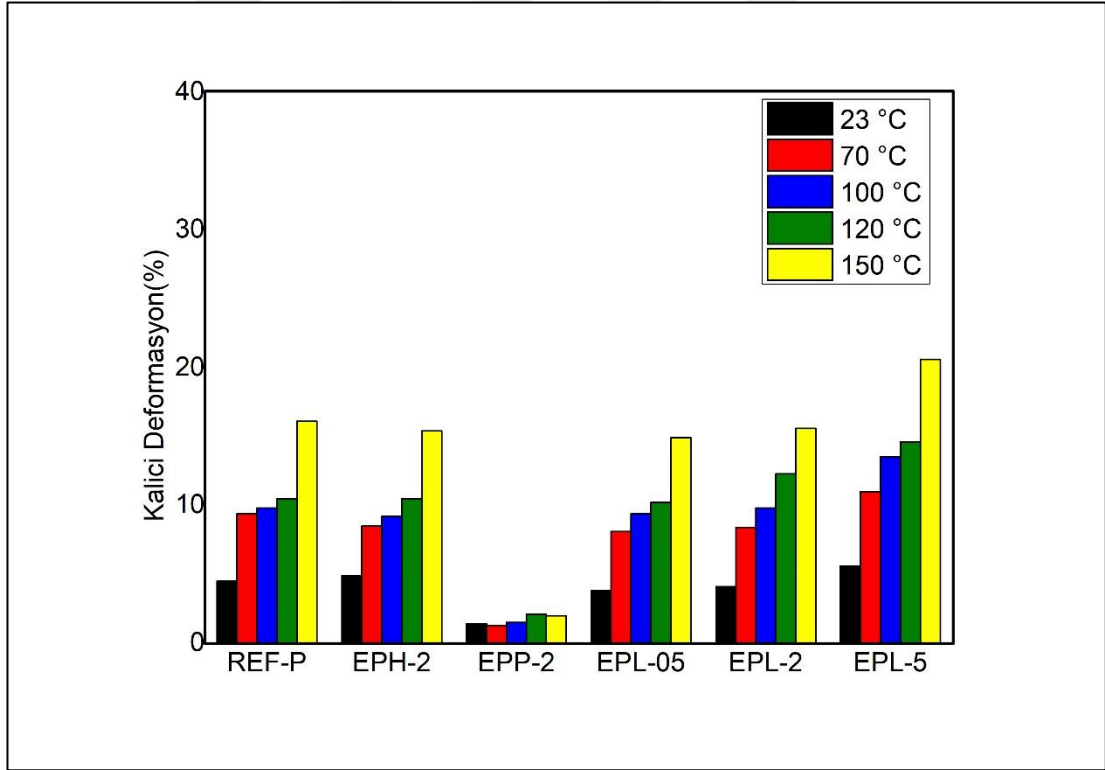
Şekil 4.26. Kükürt reçetelerinin orijinal ve yaşlanma sonrası kopma uzamaları

#### 4.4.2. Yaşlandırma sonrası kalıcı deformasyon sonuçlarının değerlendirilmesi

23°C, 70 °C, 100 °C, 120 °C ve 150 °C 70 saat yaşlandırmada yapılan kalıcı deformasyon test sonuçları Şekil 4.27 ve Şekil 4.28’de gösterilmiştir.

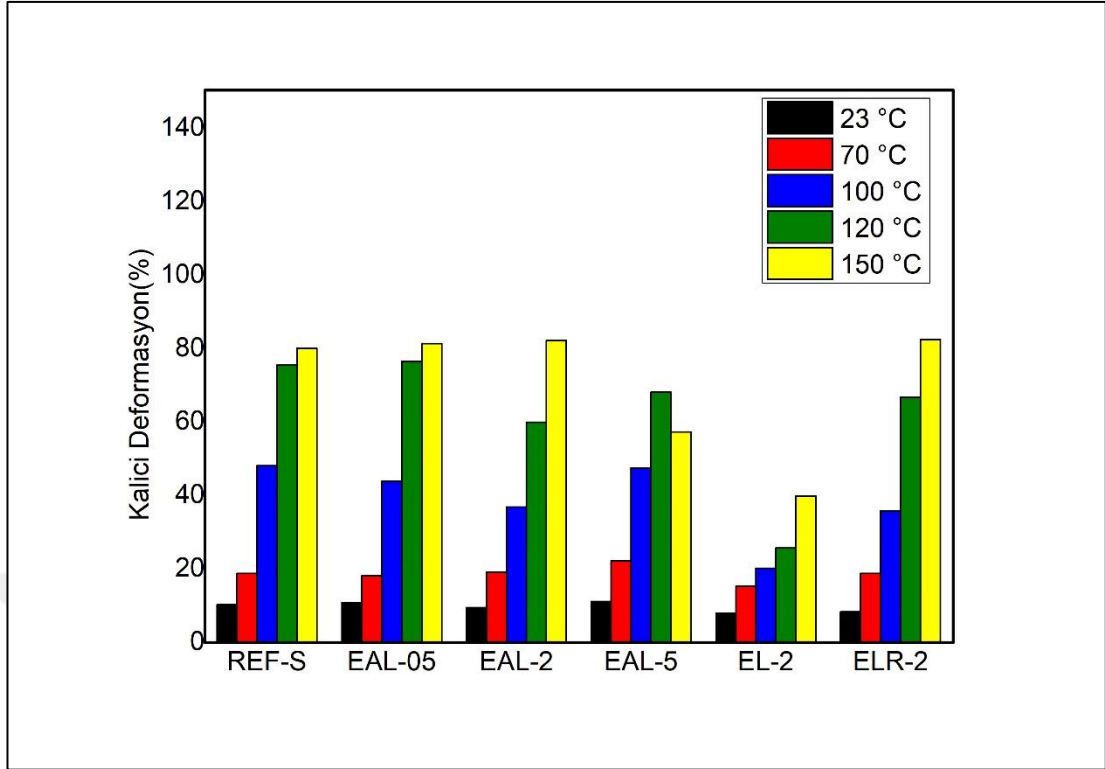
Şekil 4.27’den görüleceği üzere en iyi kalıcı deformasyon özellikleri EPP-2 reçetesinde gözlemlenmiştir. EPP-2’nin bu özelliklerinde oluşan ağ yapının etkisinin olduğu söylenebilir. Artan lignin miktarının düşük sıcaklıktaki kalıcı deormasyon özelliklerine etkisi olmadığı halde yüksek sıcaklıklarda bir miktar olumsuz etkisi olduğu söylenebilir.

EL-2 reçetesi en yüksek kalıcı deformasyon dayanımına sahip olduğu görülmektedir. Buradan yola çıkarak kükürt ve lignin kompozisyonunun iyi çalıştığı fakat formülasyona hızlandırıcı eklenmesi durumunda lignin ile hızlandırıcı sisteminin birbirinin etkinliğini azaltarak olumsuz etkilediği söylenebilir.



Şekil 4.27. Peroksit vulkanizasyon sisteminde farklı sıcaklıklardaki kalıcı deformasyon değerleri





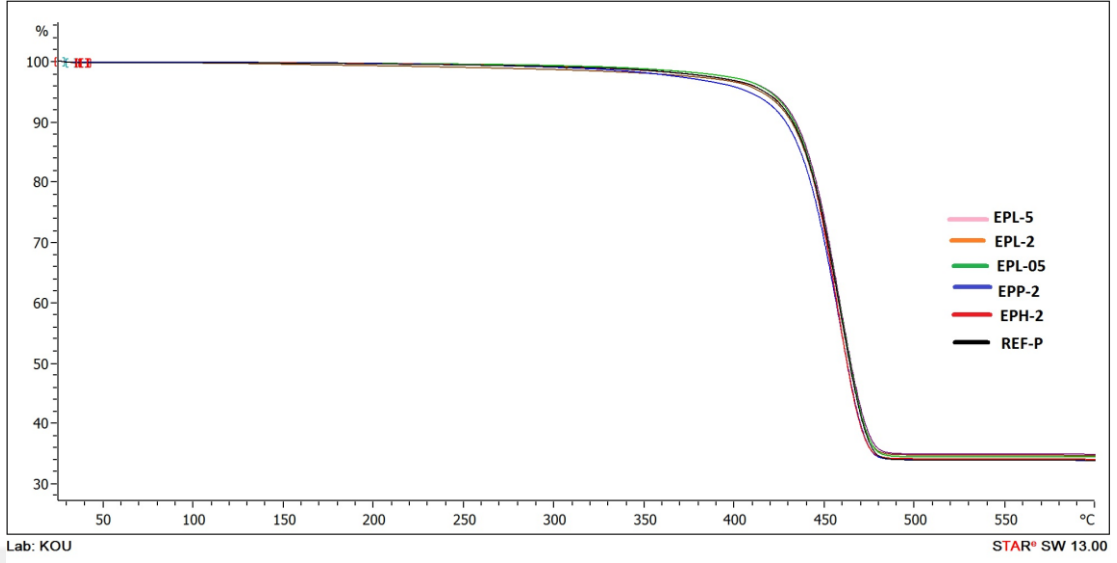
Şekil 4.28. Kükürt vulkanizasyon sisteminde farklı sıcaklıklardaki kalıcı deformasyon değerleri

#### 4.5. Vulkanizatların Termogravimetrik Analiz ile Değerlendirilmesi

Vulkanizatların ısıl kararlılığını incelemek için gerçekleştirilen TGA termogramları, peroksit reçeteleri için Şekil 4.29'da kükürt reçeteleri için Şekil 4.30'da verilmiştir. Önemli veri noktaları yine peroksit ve kükürt reçeteleri için sırasıyla Tablo 4.3'te ve Tablo 4.4'te paylaşılmıştır.

Her iki veri grubu incelendiğinde, bu serideki karışımların ısıl kararlılığının referans karışım (REF-S) ile kıyaslandığında arttığı görülmektedir. Bu etki aynı zamanda lignin oranı ile de ilgilidir. En belirgin iyileşme, EL-2 vulkanizatına ait termogramda görülmüştür. Bu sonuç hem lignin ilavesi ile hem de alternatif vulkanizasyon sistemi ile çok daha kararlı çaprazbağ yapısının elde edilebildiğini göstermiştir.

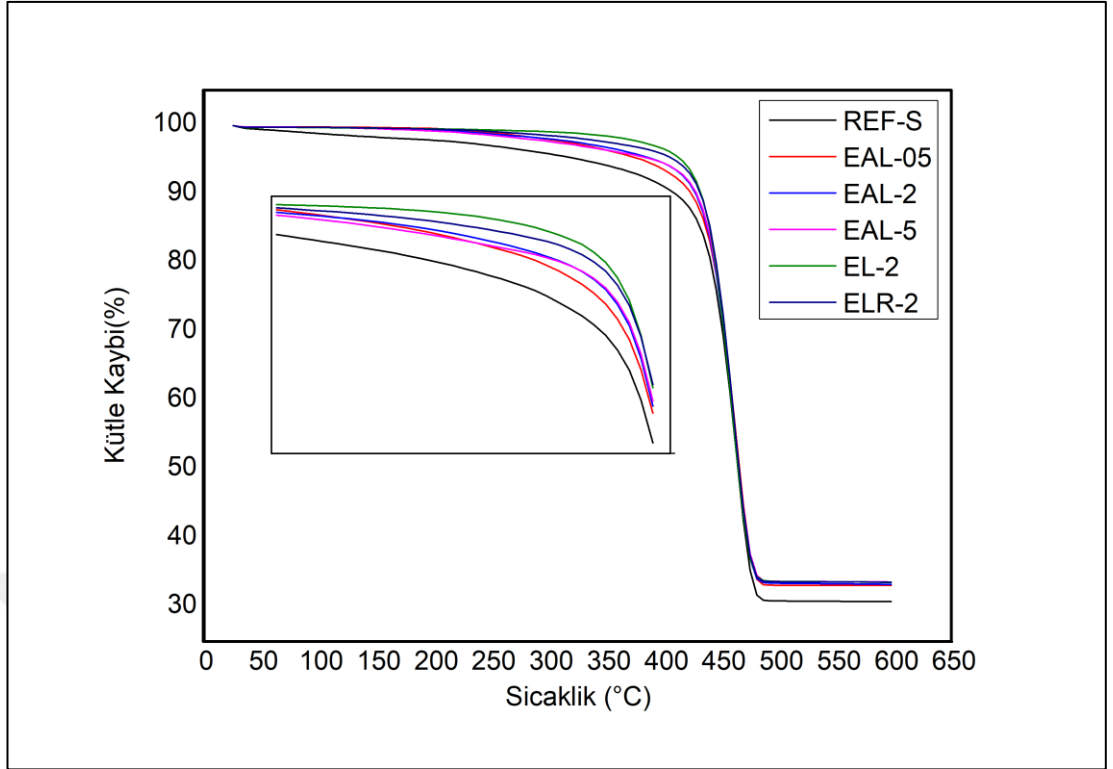
Şekil 4.29 ve Tablo 4.3'te bakılarak, peroksit ile vulkanize edilmiş vulkanizatlar arasında termal kararlılıkta dikkate değer bir fark olmadığı görülmüştür.



Şekil 4.29. Peroksit vulkanizasyonu ile hazırlanan vulkanizatların TGA termogramları

Tablo 4.3. Şekil 4.29’da verilen TGA termogramlarından önemli veri noktaları

Reçete	REF-P	EPH-2	EPP-2	EPL-05	EPL-2	EPL-5
T <sub>5</sub> (°C)	415,8	415,7	407,0	418,5	419,1	413,9
T <sub>10</sub> (°C)	432,0	431,8	427,8	432,4	433,6	431,3



Şekil 4.30. Kükürt vulkanizasyonu ile hazırlanan vulkanizatların TGA termogramları

Tablo 4.4. Şekil 4.30’da verilen TGA termogramlarından önemli veri noktaları

Reçete	REF-S	EAL-05	EAL-2	EAL-5	EL-2	ELR-2
T <sub>5</sub> (°C)	328,6	381,0	392,0	390,8	414,5	408,7
T <sub>10</sub> (°C)	409,5	423,7	427,2	427,8	431,8	431,3

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, yüksek sıcaklık uygulamaları için kullanılabilir özellikte EPDM vulkanizatları geliştirilmesi amaçlanmıştır. Peroksit ve kükürt pişirme sistemleri için alternatif koajan ve antioksidan kullanımı ve pişirme sisteminde gerçekleştirilen modifikasyonlar sonrası reolojik, mekanik, dinamik özellikler ve yaşlanma davranışı incelenmiştir.

Peroksitli pişirme sisteminde, koajan kullanımı ile viskozitenin istenen yönde değiştirilebileceği, halojenli koajan kullanımının peroksitle çaprazbağlanma reaksiyonunu sınırladığı, HVA-2 ile ise daha verimli ve hızlı çaprazbağlanma elde edilebildiği görülmüştür. Kükürt vulkanizasyonunda koajan kullanımı reolojik özellikler üzerinde daha az etkili bulunmuştur.

Reçine esaslı koajan kullanımı ile kauçuk-dolgu etkileşiminin iyileştirilmesi yoluyla Payne etkisinin azaltılabildiği, artan kimyasal çaprazbağ yoğunluğu ve yüksek modül değeri birlikte değerlendirildiğinde, HVA-2'nin EPDM'in peroksit vulkanizasyonu için güçlü bir koajan olduğu söylenebilir. Bununla birlikte, elde edilen çaprazbağ yapısı vulkanizatın beklenenin üzerinde sert olmasına neden olmuş, bu etkinin kullanımını sınırlayıcı olabileceği düşünülmüştür.

Peroksit ile çaprazbağlanan vulkanizatlarda, ısıl yaşlandırma sonrası dayanım artışı, post-cure etkisine bağlanmıştır. Kükürt vulkanizasyonunda ligninin çaprazbağ yapısını daha kararlı hale getirdiği ve yaşlanmayı geciktirdiği görülmüştür. Termogravimetrik analiz ile elde edilen bulgular, benzer şekilde, kükürt vulkanizasyonunda ligninin, malzemenin yüksek sıcaklıktaki bozunma şeklini önemli ölçüde değiştirdiğini işaret etmektedir.

## KAYNAKLAR

- [1] Tao Z., Viriyabanthorn N., Ghumman B., Barry C., Mead J., Heat Resistant Elastomers, *Rubber Chemistry and Technology*, 2005, **78**, 489.
- [2] Dick J., *Rubber Technology Compounding and Testing for Performance*, 2nd ed., Hanser Publishers, Munich, 2009.
- [3] Bhowmick A. K., Stephens H. L., *Handbook of Elastomers*, 2nd ed., Marcel Dekker, New York, 2001.
- [4] Rodgers B., Waddell H., Rubber Compounding, Editors: Cohen P., D'Sidocky M., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 3rd ed., Wiley Blackwell, United Kingdom, 612-670, 2004.
- [5] Ciesielski A., *An Introduction to Rubber Technology*, 1st ed., Rapra Technology Limited, United Kingdom, 1999.
- [6] Datta R., *Rubber Curing Systems*, 1st ed., Rapra Technology Limited, Shawbury, 2002.
- [7] Dlużneski P. R., Peroxide Vulcanization of Elastomers, *Rubber Technology and Chemistry*, 2001, **74**, 451-492.
- [8] Zurina M., Ismail H., Ratnam C.T., The Effect of HVA-2 on Properties of Irradiated Epoxidized Natural Rubber (ENR-50), Ethylene Vinyl Acetate (EVA), and ENR-50/EVA Blend, *Polymer Testing*, 2008, **27**, 480-490.
- [9] Gent A.N., *Engineering with Rubber: How to Design Rubber Components*, 2nd ed., Hanser Publishers, Munich, 2012.
- [10] Li G.Y., Koenig J.L., A Review of Rubber Oxidation, *Rubber Chemistry and Technology*, 2004, **78**, 355-390.
- [11] Chung H., Washburn N.R., Extraction and Types of Lignin, Editors: Faruk O., Mohini S., *Lignin in Polymer Composites*, 1st Edition, William Andrew Publications, Oxford, 2016, 13-26.
- [12] Bajpai P., *Carbon Fibre from Lignin*, 1st Edition, Springer Nature, Switzerland, 2017.
- [13] Berry B.C., Viswanathan T., Lignosulfonic Acid-Doped Polyaniline (Ligno Pani™) - A Versatile Conducting Polymer, Editors: Hu T.Q., *Chemical Modification, Properties, and Usage of Lignin*, 1st Edition, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 21-40, 2002.

- [14] Gandini A., Belgacem M.N., Guo Z., Montanari S., Lignins as Macromonomers for Polyesters and Polyurethanes, Editors: Hu T.Q., *Chemical Modification, Properties, and Usage of Lignin*, 1st Edition, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 57-80, 2002.
- [15] Allen R. D., Improving the High Temperature Performance of EPDM, *Journal of Elastomers and Plastics*, 1985, **17**, 150-164.
- [16] Mitra S., Ghanbari S.A., Kingshott P., Rehmeier H.K., Abildgaard H., Almdal K., Chemical Degradation of Crosslinked Ethylene-Propylene-Diene Rubber in An Acidic Environment Part II Effect of Peroxide Crosslinking in The Presence of a Coagent, *Polymer Degradation and Stability*, 2006, **91**, 81-93.
- [17] Sunil J.T., Anoop A.K., Joseph R., On the Mechanical Properties of EPDM/CIIR Blends Cured with Reactive Phenolic Resin, *International Journal of Polymeric Materials*, 2010, **59**, 488-497.
- [18] Zhao J, Ghebremeskel G, Peasely J. Properties Of EPDM/SBR Blends Cured with Peroxide and Sulphur Coagent, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 2001, **54**, 223-228.
- [19] Abdel-aziz M.M., Basfar A.A., Mofti S., Comparative Studies on Sulphur, Peroxide and Radiation Vulcanization of EPDM rubber, *Seventh Conference of Nuclear Sciences & Applications*, Cairo, Egypt, 6-10 February 2000.
- [20] Kato H., Adachi H., Fujita H., Innovation in Flame and Heat Resistant EPDM Formulations, *Rubber Chemistry and Technology*, 1983, **56**, 287-298.
- [21] Ning N., Ma Q., Zhang Y., Zhang L., Wu H., Tian M., Enhanced Thermos-Oxidative Aging Resistance of EPDM At High Temperature by Using Synergistic Antioxidants, *Polymer Degradation and Stability*, 2014, **102**, 1-8.
- [22] Sagajllo I., Lignin as A Compounding Ingredient for Natural Rubber, *Proceedings of the Third Rubber Technology Conference*, London, 22-25 June 1954.
- [23] Griffith T.R., MacGregor D.W., Aids in Vulcanization of Lignin-Natural Rubber Coprecipitates, *Industrial and Engineering Chemistry*, 1953, **45**, 380-388.
- [24] Asrul, M., Othman M., Zakaria M., Fauzi M.Z., Lignin Filled Unvulcanized Natural Rubber Latex: Effects of Lignin on Oil Resistance, Tensile Strength, And Morphology of Rubber Films, *International Journal of Engineering Science Invention*, 2013, **2**, 38-43.
- [25] Kosikova B., Gregorova A., Sulfur-Free Lignin as Reinforcing Component of Styrene-Butadiene Rubber, *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, **97**, 924-929.
- [26] Xu G., Yan G., Zhang J., Lignin as Coupling Agent in EPDM Rubber: Thermal and Mechanical Properties, *Polymer Bulletin*, 2015, **72**, 2389-2398.

- [27] Yu P., He H., Jiang C., Wang D., Jia Y., Zhou L., Jia D.M., Reinforcing Styrene Butadiene Rubber with Lignin-Novolac Epoxy Resin Networks, *Express Polymer Letters*, 2015, **9**, 36-48.
- [28] Yu P., He H., Jia Y., Shenghui T., Jian C., Wang D., A Comprehensive Study on Lignin as A Green Alternative of Silica in Natural Rubber Composites, *Polymer Testing*, Doi: 10.1016/j.polymertesting.2016.07.014.
- [29] 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**, 854-864.



## KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER

- [1] **Yıldırım Ö.**, Karağaç B., Konyalı H., Improved Crosslink Structure and Thermal Resistance of EPDM Formulations, *13th Fall Rubber Colloquium*, Hannover, 6-8 November 2018.





## ÖZGEÇMİŞ

1994 yılında İstanbul Kadıköy ilçesinde doğdu. Orta öğretimini ve lise öğretimini Tuzla ilçesinde tamamladı. 2012 yılında Ertuğrul Kurdoğlu Anadolu lisesinden mezun olduktan sonra Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği bölümünde üniversite eğitime başladı. 2016-2017 öğretim yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Ana Bilim Dalında yüksek lisans öğretimine başladı.

