

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ  
ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**EPOKSİDE DOĞAL KAUÇUĞUN KOAJAN VARLIĞINDA  
VULKANİZASYONU**

**SENA EZGİ SELÇUK**

**KOCAELİ 2019**

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

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**  
**ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

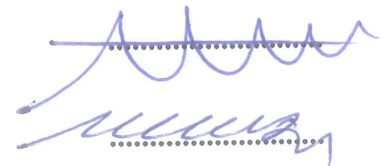
**EPOKSİDE DOĞAL KAUÇUĞUN KOAJAN VARLIĞINDA**  
**VULKANİZASYONU**

**SENA EZGİ SELÇUK**

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

**Doç.Dr. Mehmet KODAL**  
**Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi**

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



**Tezin Savunulduğu Tarih: 20.06.2019**

## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Günümüzde hızla ilerleyen teknoloji ile birlikte kauçuk ürünlerin üretim süreçleri gelişmektedir. Reçinelerin ve koajanların yaygın olarak kullanılması kauçuklar üzerinde uygulama alanlarının gelişmesinde büyük katkı sağlamaktadır.

Doğal kauçuk ve epokside doğal kauçuk başta lastik sanayinde olmak üzere birçok ürünle beraber kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında doğal kauçuk, epokside doğal kauçuk ve iki bu iki kauçuğun birlikte kullanıldığı harmanlarının reçine varlığında vulkanizasyonu incelenmiştir.

Lisans eğitimindeki tez çalışmalarım esnasında bilgi birikimimi ve vizyonumu genişleten, daha sonrasında yüksek lisans eğitimimde her türlü desteği ve tecrübelerini paylaşan, ilgi alakasını ve sabrını eksik etmeyen çalışmaktan büyük onur duyduğum sevgili Doç. Dr. Bağdagül Karaağaç hocama teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca derslerini aldığım ve tecrübelerinden faydalandığım sevgili Güralp Özkoç ve Mehmet Kodal hocama teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarımın çeşitli kısımlarında bana yardımcı olan sevgili Burak Kılıç, Samet Dursun ve Nazlı Yazıcı'ya bu süreçte yanımda olan sevgili Gizem Urtekin ve Beste Özcan'a arkadaşlıkları için teşekkür ederim.

Son olarak her türlü doğrularım ve yanlışlarımda benim yanımda olan, desteklerini ve sevgilerini asla benden esirgemeyen annem Emine Selçuk'a babam Vedat Selçuk'a ve ablam Merve Aladağ'a ve sevgili dostlarıma sonsuz teşekkür ederim.

Haziran-2019

Sena Ezgi SELÇUK

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR .....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
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 .....	3
1.1.2. Epokside doğal kauçuk .....	4
1.1.3. Diğer kauçuklar.....	6
1.2. Kauçuk Hamuru Bileşenleri .....	9
1.2.1. Dolgu maddeleri .....	9
1.2.1.1. Aktif dolgu maddeleri.....	9
1.2.1.2. Yarı aktif dolgu maddeleri.....	11
1.2.1.3. İnaktif dolgu maddeleri.....	11
1.2.2. Proses yağları.....	11
1.2.3. Koruyucular .....	12
1.2.4. Aktivatörler .....	14
1.2.5. Hızlandırıcılar .....	14
1.2.6. Dipenta metilen tiuram tetrasülfid (DPTT) .....	16
1.2.7. Pişiriciler.....	16
1.2.7.1. Kükürt.....	16
1.2.8. Reçineler ve koajanlar .....	17
1.2.9. N, N'-M-fenilen bismaleimid (HVA-2).....	20
1.3. Kauçuk Hamuru Hazırlama ve Karakterizasyon.....	21
1.3.1. Kauçuk hamuru hazırlama .....	21
1.3.1.1. Dahili karıştırıcı (Banbury).....	21
1.3.1.2. Çift silindirli açık mil.....	22
1.3.1.3. Ekstrüder.....	23
1.3.1.4. Sıcak pres.....	23
1.3.2. Hamur ve elastomer karakterizasyonu.....	24
1.3.2.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC).....	24
1.3.2.2. Hareketli kalıp reometresi (MDR).....	25
1.3.2.3. Kauçuk proses analizörü (RPA) .....	26
1.3.2.4. Termogravimetrik analiz (TGA).....	27
1.3.2.5. Çekme test cihazı.....	28
1.3.2.6. Sertlik.....	29
1.3.2.7. Aşınma direncinin ölçülmesi .....	29
1.3.2.8. Yağ dayanımı.....	30

1.3.2.9. Sıcaklık taramalı gerilim gevşemesi (TSSR) testi.....	31
1.3.3. Çaprazbağ yoğunluğu ölçümü ve kullanılan yöntemler .....	32
1.3.3.1. Şişme deneyleri ile çaprazbağ yoğunluğu hesaplama .....	32
1.3.3.2. TSSR'dan elde edilen gerilim-gevşeme eğrileri üzerinde çaprazbağ yoğunluğu hesaplama.....	34
1.3.3.3. Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımına göre çaprazbağ yoğunluğu ölçümü.....	36
2. LİTERATÜR TARAMASI.....	38
2.1. ENR-50 Üzerine Yapılan Çalışmalar .....	38
2.2. HVA-2 ile Yapılan Çalışmalar .....	41
3. MALZEMELER, YÖNTEM VE DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	43
3.1. Malzemeler.....	43
3.2. Hamur Hazırlama .....	43
3.3. Hamur Karakterizasyonu ve Vulkanizasyon .....	45
3.4. Vulkanizatlara Uygulanan Karakterizasyon Yöntemleri .....	46
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	48
4.1. DSC ile Çapraz Bağlanma Sıcaklığının Belirlenmesi.....	48
4.2. MDR ile Belirlenen Pişme Karakteristiği ve Reolojik Özellikler.....	49
4.3. RPA ile Ölçülen Dinamik Test Sonuçlarının Değerlendirilmesi .....	51
4.3.1. Hamur ve vulkanizatlarda frekans taraması.....	51
4.3.2. Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımına göre hesaplanan çaprazbağ yoğunlukları .....	53
4.4. Vulkanizatların Isıl Kararlılıkları .....	55
4.5. Vulkanizatların Fiziksel Özellikleri .....	57
4.6. Vulkanizatların Mekanik Özellikleri.....	58
4.7. Vulkanizatların Yağda Şişme Davranışları .....	60
4.8. Sıcaklık Taramalı Gerilim Gevşeme Testi Sonuçları.....	60
4.9. Şişme Deneyi ile Belirlenen Çaprazbağ Yoğunlukları.....	67
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	69
KAYNAKLAR .....	71
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER .....	78
ÖZGEÇMİŞ .....	79

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Doğal kauçuğun kimyasal yapısı.....	3
Şekil 1.2.	Peroksi formik asit ile ENR sentezi .....	5
Şekil 1.3.	Bütadien konfigürasyonları .....	7
Şekil 1.4.	Poliizoprenin cis ve trans konfigürasyonları .....	7
Şekil 1.5.	Bütül kauçuğun polimerizasyon reaksiyonu .....	8
Şekil 1.6.	EPDM kauçuğun polimerizasyonu .....	9
Şekil 1.7.	Karbon siyahı partiküllerin aggrega hali .....	10
Şekil 1.8.	TMQ'nun kimyasal yapısı.....	13
Şekil 1.9.	IPPD'nin kimyasal yapısı.....	13
Şekil 1.10.	Çinko varlığında gerçekleşen kükürt vulkanizasyonu .....	14
Şekil 1.11.	Allilik hidrojenler .....	16
Şekil 1.12.	S <sub>8</sub> kükürt halkasının açılması .....	17
Şekil 1.13.	Kükürt vulkanizasyonunda ortaya çıkan çeşitli kimyasal yapılar .....	17
Şekil 1.14.	Fenolik reçine ve izopren kauçuğun reaksiyonu .....	18
Şekil 1.15.	HVA-2'nin kimyasal yapısı .....	20
Şekil 1.16.	Banbury karıştırıcı .....	22
Şekil 1.17.	Açık mil sistemi .....	22
Şekil 1.18.	Kauçuk ekstrüderi .....	23
Şekil 1.19.	Hidrolik sıcak pres .....	23
Şekil 1.20.	DSC cihazının kesit alanı .....	24
Şekil 1.21.	DSC termogramından elde edilen ısıl geçişler .....	25
Şekil 1.22.	Standart pişme eğrisi .....	25
Şekil 1.23.	RPA'de uygulanan sinusoidal gerininin gösterimi .....	27
Şekil 1.24.	TGA termogramı .....	27
Şekil 1.25.	Papyon örnek.....	28
Şekil 1.26.	Elastomerik malzeme için gerilim-gerinim eğrisi.....	28
Şekil 1.27.	Sertlik ölçümünün şematik.....	29
Şekil 1.28.	Aşınma test cihazının şematik gösterimi.....	30
Şekil 1.29.	Test düzeneği.....	30
Şekil 1.30.	Zaman bağlı gerilim gevşeme eğrisi .....	31
Şekil 1.31.	TSSR metre cihazı.....	34
Şekil 1.32.	TSSR eğrisinin izotermal olmayan fazı .....	35
Şekil 1.33.	Tüm TSSR eğrisi.....	35
Şekil 4.1.	Hamurların DSC termogramları.....	49
Şekil 4.2.	Tüm hamurlara ait reometre eğrileri .....	50
Şekil 4.3.	Pişmemiş hamurlar için frekans tanδ ilişkisi.....	52
Şekil 4.4.	Pişmiş hamurlar için frekans tanδ ilişkisi.....	53

Şekil 4.5.	Tüm hamurlara ait TGA termogramları .....	55
Şekil 4.6.	Tüm hamurlara ait DTGA termogramları .....	56
Şekil 4.7.	Tüm hamurların yaşlanma öncesi ve sonrası sertlik değerleri .....	57
Şekil 4.8.	Tüm vulkanizatların aşınma kayıpları (%).....	58
Şekil 4.9.	Tüm vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma dayanımı sonuçları .....	59
Şekil 4.10.	NR, ENR ve NR/ENR vulkanizatlarının mutlak izotermal durulma eğrileri .....	61
Şekil 4.11.	NR, ENR ve NR/ENR vulkanizatlarının normalize edilmiş izotermal durulma eğrileri.....	62
Şekil 4.12.	NR, ENR ve NR/ENR vulkanizatlarda izotermal olmayan durulma .....	63
Şekil 4.13.	NR, ENR ve NR/ENR vulkanizatlarının normalize edilmiş izotermal olmayan durulma eğrileri .....	63
Şekil 4.14.	HVA-2 içeren vulkanizatların izotermal olmayan gerilim sıcaklık eğrileri .....	65
Şekil 4.15.	HVA-2 içeren vulkanizatların izotermal olmayan normalize edilmiş gerilim sıcaklık eğrileri.....	66

## TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Epokside doğal kauçuğun ticari kullanım alanları .....	6
Tablo 1.2. Katalizör tiplerine göre elde edilen polibütadien konfigürasyonları.....	7
Tablo 1.3. Karbon karalarının tipik sınıflandırılması .....	11
Tablo 1.4 . Mineral yağlar ve kauçuklarla sağladıkları uyum .....	12
Tablo 1.5. Kauçuk sektöründe yaygın olarak kullanılan hızlandırıcıların yapıları ve genel özellikleri .....	15
Tablo 1.6. Fenolik reçine tipleri .....	19
Tablo 3.1. Deneysel çalışmada kullanılan malzemeler .....	43
Tablo 3.2. Kauçuk hamuru bileşenleri .....	44
Tablo 4.1. Tüm hamurların şişme özellikleri .....	49
Tablo 4.2. Pawlowski-Lee-Coran yaklaşımına göre hesaplanan çaprazbağ yoğunlukları .....	54
Tablo 4.3. Tüm vulkanizatlara ait TGA termogramlarından elde edilen önemli veriler .....	56
Tablo 4.4. Tüm hamurların şişme dereceleri .....	60
Tablo 4.5. Kükürtlü pişirme sistemleri için yaşlanma öncesi ve yaşlanma sonrası TSSR değerleri .....	64
Tablo 4.6. HVA-2 içeren hamurlar için TSSR değerleri .....	67
Tablo 4.7. Vulkanizatların şişme ölçümleri ile hesaplanan çaprazbağ yoğunlukları .....	68



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

d	: Yoğunluk, (g/cm <sup>3</sup> )
Ea	: Aktivasyon enerjisi, (kJ/mol)
Hz	: Frekans
K	: Hız sabitini (1/dk)
MH	: Maksimum tork değeri, (dNm)
ML	: Minimum tork değeri, (dNm)
n	: Reaksiyon mertebesi
R	: Universal gaz sabiti
R <sup>2</sup>	: Bağlanım katsayıları
t <sub>90</sub>	: Optimum Vulkanizasyon süresi, (dk)
tanδ	: Kayıp faktör
T <sub>c</sub>	: Kristallenme sıcaklığı, (°C)
T <sub>ç</sub>	: Çaprazbağlanma sıcaklığı, (°C)
T <sub>g</sub>	: Camsı geçiş sıcaklığı (°C)
T <sub>m</sub>	: Erime sıcaklığı, (°C)
ts <sub>2</sub>	: Ön pişme (scorch) süresi, (dk)
V <sub>e</sub>	: Çaprazbağ yoğunluğu, (mol/cm <sup>3</sup> )
X	: Polimer-çözücü etkileşim parametresini
Λ	: Gerinim
σ <sub>0</sub>	: Durulma başlangıç değeri

## Kısaltmalar

ASTM	: American Society for Testing and Materials (Amerika Test Materyalleri Topluluğu)
CBS	: N-Sikloheksil -2-benzotiyazol Sülfenamid
CR	: Cloroprene Rubber (Kloropren Kauçuk)
CRI	: Cure Rate Index (Pişme Hız indeksi)
DPTT	: Dipenta Metilen Tiuram Tetrasülfid
DSC	: Differential Scanning Calorimeter (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre)
ENR	: Epoxidized Natural Rubber (Epokside Doğal Kauçuk)
EPDM	: Etylene Propylene Diene Rubber (Etilen Propilen Dien)
FEF	: Fast Extrusion Furnace (Hızlı Ekstrüzyon Siyahı)
FTIR	: Fourier Transform Infrared (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)
HAF	: High Abrasion Furnace (Yüksek Aşınma Fırın Siyahı)
HVA-2	: N,N'-M-Penilen bismaleimid
IR	: Isopren Rubber (İzopren Kauçuk)
ISO	: International Organization for Standardization (Uluslararası Standartlar Teşkilatı)
UIPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (International Union of Pure and Applied Chemistry)

MBT	: Merkpto Benzo Tiazol
MDR	: Moving Die Rotameter (Hareketli Kalıp Reometresi)
NBR	: Nitrile Butadiene Rubber (Akrilonitril- Bütadien Kauçuk)
NR	: Natural Rubber (Doğal Kauçuk)
Phr	: Per Hundred Percent
RPA	: Rubber Process Analyzer (Kauçuk Pres Analizörü)
SBR	: Styrene Butadien Rubber (Stiren-Bütadien Kauçuk)
SIR	: Standard Indian Rubber (Standart Endonezya Kauçuk)
TGA	: Termogravimetric Analysis (Termogravimetrik Analiz)
TMQ	: 2,2,4-Trimetil -1,2-Dihidrokinolin
TSSR	: Temperature Scanning Stress Relaxation (Sıcaklık Taramalı Gerilim Gevşeme)
UV	: Ultraviyole



## EPOKSİDE DOĞAL KAUCUĞUN KOAJAN VARLIĞINDA VULKANİZASYONU

### ÖZET

Epokside doğal kauçuk (ENR), doğal kauçğun (NR) asetik asit veya peroksi asetik asit ile kontrollü modifikasyonu ile üretilen yarı-sentetik bir kauçuk türüdür. Epokside formuna dönen NR molekül sayısı epoksidasyon seviyesini belirtmekte ve ticari olarak en yaygın kullanılanlar sırasıyla molce %25 ve %50 epoksi içeren ENR-25 ve ENR-50'dir. ENR, polimer ana zinciri üzerinde rastgele dizilimde bulunan epoksi gruplarının varlığı kauçğun polaritesini, böylelikle yağlara karşı direncini ve yapışma kabiliyetini artırır. Bununla birlikte düşük çaprazbağlanma kabiliyeti ve zayıf mekanik özellikleri kullanımını sınırlamaktadır. Bu çalışmada NR ve ENR'nin, koajan olarak N,N'-m-fenilen bismaleimid (HVA-2) varlığında vulkanizasyonu çalışılmıştır. Kullanılan alternatif pişirme sistemlerinin, NR ve ENR'nin özelliklerini geliştirmedeki başarısı araştırılmıştır. Hamurların pişme öncesinde reolojik ve dinamik özellikleri, pişme sonrasında fiziksel, mekanik ve ısıl özellikleri incelenmiştir. Şişme ölçümleri, Lee-Pawłowski-Coran yaklaşımı ve sıcaklık taramalı gerilim gevşeme (TSSR) analizleri ile çaprazbağ yoğunlukları belirlenmiş, yine TSSR analizleri ile yüksek sıcaklık performansları kıyaslanmıştır.

Koajan varlığında hem doğal kauçuk, hem de epokside doğal kauçuktan, ortalama %30 daha yüksek çaprazbağ yoğunluklu vulkanizatlar elde edilebildiği, ENR vulkanizasyonunda, hem kullanılan hızlandırıcılar, hem de HVA-2'nin epoksi halka açılması reaksiyonları ile ana zincirdeki çaprazbağlanmayı daha fazla geliştirdiği görülmüştür. HVA-2 varlığında vulkanize edilen hamurların bozunma sıcaklıklarının referanslarına kıyasla 20°C kadar ileriye kaydığı, ısıl yaşlandırma ile fiziksel ve mekanik özelliklerdeki kaybın da azaldığı sonucuna varılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Doğal Kauçuk, Epokside Doğal Kauçuk, HVA-2, Isıl Dayanım, Vulkanizasyon.

## **EPOXIDIZED NATURAL RUBBER VULCANIZATION IN THE PRESENCE OF CO-AGENT**

### **ABSTRACT**

Epoxidized natural rubber (ENR) is produced by controlled chemical modification of natural rubber (NR) with acetic acid or peroxy formic acid. The number of NR that forms epoxy structure indicates the level of epoxidation; 25% and 50% (mol/mol) epoxy containing ENR, which are respectively called ENR-25 and ENR-50, are commercially available grades. Oil resistance and adhesion properties of ENR are superior against NR due to random arrangement of the epoxy groups on the main chain of the polymer. However, its low crosslinking ability and poor mechanical properties restrict its usage in wide-range applications. In this study, vulcanization of NR and ENR in the presence of co-agent N,N'-m-phenylene bismaleimide (HVA-2) was investigated. Effects of alternative vulcanization systems on improving NR and ENR vulcanizate properties were evaluated.

Rheological and dynamic properties for unvulcanized compounds, physical, mechanical, and thermal properties for the vulcanizates were studied. Crosslink density calculations were performed by using swelling measurements, Lee-Pawlowski-Coran approach, and temperature scanning stress-relaxation (TSSR) experiments. Besides, high temperature performance of the vulcanizates were evaluated from TSSR spectrums.

HVA-2 induced vulcanization of both NR and ENR provided almost 30% higher crosslink density. Additional accelerators and HVA-2 had more dominant effects on ENR due to epoxy ring-opening reactions during crosslinking. Thermal decomposition of these vulcanizates shifted to 20°C higher temperatures. Besides, it was concluded that physical and mechanical property retentions after thermal aging were reduced by co-agent induced vulcanization, for both NR and ENR.

**Keywords:** Natural Rubber, Epoxidized Natural Rubber, HVA-2, Thermal Stability, Vulcanization.

## GİRİŞ

Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliğine (IUPAC) göre kauçuklar, esnek olan polimer grubunun bir üyesidir [1]. Düşük elastisite modülü ve visko elastik davranışı sergileyen kauçuklar, beyaz eşya, ayakkabı tabanı, araç lastikleri, izolasyon malzemeleri üretiminde sıkça kullanılmaktadır. Geniş kullanım alanına sahip olan kauçukların üretim verimini arttırmak, performans özelliklerini iyileştirmek ve maliyetini düşürmek amacıyla üzerinde yapılan çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır. Üzerinde çalışılacak malzemenin istenilen performansı gösterebilmesi için hamur bileşenleri, vulkanizasyon prosesi, malzemenin çalışma sıcaklığı, mekanik ve dinamik özellikleri, kullanım ömrü ve maruz kaldığı bozucu etkilere karşı dayanımı çok önemlidir. Kullanılan kauçuk hamuru bileşimi içerisinde bulunan dolgu tipi sağlamlık ve esneklik üzerinde etkilidir; proses yağı ise dolgunun matris içinde homojen olarak dağılmasını sağlar [2].

Doğal kauçuk (NR) vulkanize olmadan yüksek çığ dayanıma, vulkanize olduktan sonra ise yüksek kopma dayanımı, yüksek yırtılma ve aşınma dayanımı gibi mükemmel mekanik özelliklere sahiptir. Titreşim sönümlenme davranışı ve elastikliği yüksek olan doğal kauçuğun ozon, oksijen, UV (ultraviyole) ışınlarına karşı dayanımı düşüktür ve yüksek sıcaklıklarda kullanımı uygun değildir. Yağ ve polar olmayan sıvılara karşı dayanımı oldukça düşük olan doğal kauçuğun gaz geçirgenliği de kötüdür [2]. Epokside doğal kauçuk (ENR), doğal kauçuğun bu özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla üretilen yarı-sentetik bir kauçuktur. İlk kez 1980 yılının sonlarına doğru piyasaya sürülen epokside doğal kauçuk Malezya kökenli Kumpulan Guthrie firması tarafından üretilmiştir. Epokside doğal kauçuk, doğal kauçuğun formik peroksi asit veya asetik asitin kontrollü modifikasyonu ile elde edilmiştir. Epokside doğal kauçukta epoksi grupları ana zincir üzerindeki çift bağların bazılarının açılması yoluyla katıldığı için doymamışlık doğal kauçuğa kıyasla azalır. [3- 5].

Epokside doğal kauçuğun ısıl dayanımının doğal kauçuğa göre daha iyi olduğu, yağ direncinin polar özellikteki kauçuklara yakın olduğu ve gaz geçirgenliğinin de oldukça

düşük olduğu bilinmektedir. Ayrıca malzemeye ıslak tutuş ve yüksek sönümleme özelliği kazandıran epoksi grupları gerilme esnasında kristallenme kabiliyeti, yüksek camsı geçiş sıcaklığı, yeterli seviyede kopma dayanımı, yorulma ve darbe direnci sergilemektedir [3].

Kauçuk hamurunun elastik özelliğe sahip malzeme haline dönüştürülebilmesi için hamur bileşiminde hızlandırıcı ve pişirici katkı maddeleri kullanılır. Bu katkıların miktarları, hamurdaki diğer bileşenlere kıyasla daha düşük seviyelerdedir. Pişirici ve hızlandırıcıların birbirine stokiometrik olarak oranı, malzemenin çaprazbağ yoğunluğunu ve uzunluğunu belirlemede büyük öneme sahiptir. Bu nedenle malzemenin performans özellikleri de pişirici sistemden etkilenir.

Çalışmanın ilk aşamasında kükürlü pişirme sistemi ile NR, ENR ve NR/ENR hamurları hazırlanmıştır. Bu hamurların reolojik ve dinamik özellikleri belirlenmiş, vulkanizasyon sonrası ısıl, mekanik ve gerilim-gevşeme analizleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir. İlk aşamada hazırlanan hamurlardan alınan sonuçlar doğrultusunda çalışmanın ikinci aşamasında aynı hamurların koajan olarak N,N'-M-Penilen bismaleimid (HVA-2) varlığında vulkanizasyon karakteristikleri ve vulkanizasyon sonrası özellikleri kıyaslanmıştır. Son aşamada ise HVA-2 varlığında ve farklı hızlandırıcı oranlarında yeni vulkanizasyon sistemleri kullanılarak ENR-50 vulkanizasyonu aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Tezin birinci bölümünde kauçuk hamur bileşenleri sınıflandırılmış, deneysel çalışmada kullanılan ekipmanlar ve çalışma prensipleri anlatılmıştır. İkinci bölümde literatürde epoksida doğal kauçuk ve HVA-2 ile yapılan çalışmalar özetlenmiştir. Üçüncü bölümde deneysel çalışmada kullanılan malzemeler ve deneysel koşullar detaylandırılmıştır. Dördüncü bölümde deneysel çalışma sonucunda elde edilen bulgular değerlendirilmiştir. Son bölümde ise tez çalışması genel hatları ile değerlendirilmiş ve bulgular özetlenmiştir.

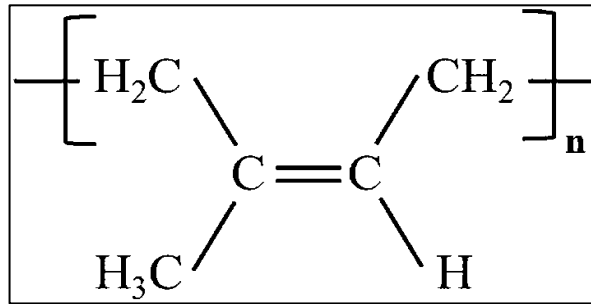
## 1. TEORİK KISIM

### 1.1. Kauçuklar

Kauçuklar, günlük hayatta yaygın olarak kullanılan ve elastomerler grubunda bulunan mühendislik malzemeleridir. American Society for Testing and Materials (ASTM) D1566:1993 standartında elastomerler, “çekildiğinde en az boyunun iki katına uzayan ve uygulanan kuvvetin ortadan kaldırılmasıyla neredeyse eski haline hemen geri dönebilen malzemeler” olarak tanımlanmaktadır [6]. Kauçuklar çapraz bağlanmamış ama çapraz bağlanabilme özelliklerine sahip, elastik özellik gösteren malzemelerdir. Yüksek kayma gerilimi ve düşük Young’s modülüne sahip olan kauçuklar, yüksek sıcaklık ve belirli kuvvet altında akış özelliği sergileyebilir. Bu kısımda, kauçuk sektöründe sıkça kullanılan kauçuk türlerinden bahsedilmiştir [2, 3, 5].

#### 1.1.1. Doğal kauçuk

Ticari amaçlı kullanılan doğal kauçuk; Endonezya, Vietnam, Malezya gibi tropikal iklimlerde yetişen Hevea Brasiliensis ağacından elde edilmektedir. Hevea Brasiliensis ağacına açılan kanaldan alınan sıvıya lateks denilmektedir. Akan lateksin koagüle edilmesiyle katı faz ayrılır, suyu uzaklaştırıldıktan sonra kurutulur ve balya halinde satılmak üzere hazır hale getirilir [7]. Faraday tarafından 1829 yılında doğal kauçuğun formülünün  $C_5H_8$  olduğu, kimyasal yapısının Şekil 1.1’deki gibi poli-cis-1,4-izopren şeklinde olduğu açıklanmıştır.



Şekil 1.1. Doğal kauçuğun kimyasal yapısı

Molekül ağırlığı ortalama 200.000-400.000 g/mol ve molekül yapısı %99 cis olan doğal kauçuğun polimer zincirinde 3.000-5.000 izopren bulunmaktadır [8-11].

Doğal kauçuğun yapısında bulunan çift bağlar, kükürtle çapraz bağlanmayı sağlarken ozon ve oksijene karşı dayanıksız olmasına da neden olur. Çalışma sıcaklığı -50°C ile 80°C arasında değişen doğal kauçuk, 80°C'nin üzerinde sağlamlığını kaybetmektedir. Doğal kauçuğun camsı geçiş sıcaklığı -70°C'de olduğu için düşük sıcaklıklarda yüksek performans göstermektedir. Yüksek derecede kristallenme özelliği gösteren doğal kauçuk yüksek elastiklik, yüksek çekme dayanımı, iyi dinamik özellikler, yüksek yırtılma dayanımı, düşük kalıcı deformasyon, kötü yağ dayanımı özelliklerine sahiptir ve NR'ın dezavantajları genellikle sentetik kauçuklarla birlikte kullanılarak giderilmeye çalışılmaktadır. Doğal kauçuk içeren çoğu ürün kükürt, peroksit, kükürt verici sistemler, radyasyon ve izosiyanatlar ile vulkanize edilebilir.

Farklı kaynaklardan tedarik edilen doğal kauçuk, kimyasal yapıları aynı olmasına rağmen ağaçtan gelen kirlilik miktarları ve üretim yöntemlerinden dolayı farklılık gösterebilmektedir. En yaygın kullanılan doğal kauçuk tipleri, SIR (Standart Endonezya Kauçuğu), SMR (Standart Malezya Kauçuğu), SVR (Standart Vietnam Kauçuğu) şeklinde isimlendirilmektedir [12- 17].

NR sayılan iyi özelliklerinden dolayı; başta araç lastiklerinde, conta ve darbe tutucularında, motor takozları (titreşim sönümleme) gibi birçok sanayi alanına uygulanabilmektedir [17].

### **1.1.2. Epokside doğal kauçuk**

Epokside doğal kauçuk ilk olarak, Malezya'daki Kumpulan Guthrie Berhad firması, Tun Abdul Razak Laboratuvarı, Kauçuk Araştırma Enstitüsü ve Üreticileri Birliği tarafından 1980'li yılların sonlarına doğru piyasaya sürülmüştür. Doğal kauçuğun, formik asit veya peroksi formik asitle kontrollü modifikasyonu sonucu Şekil 1.2'deki gibi elde edilmektedir [3- 5].

Epoksidasyon sırasında epoksilenmiş NR moleküllerinin miktarı epoksidasyon sayısını belirtir ve bu sayı %1-%90 arasında değişiklik göstermektedir. Endüstride en sık epoksi içeriği molce %10, %25 ve %50 olan ve sırasıyla ENR-10, ENR-25 ve ENR-50 olarak adlandırılan kauçuklar kullanılmaktadır [5]. Epoksi miktarında olan





Tablo 1.1. Epokside doğal kauçuğun ticari kullanım alanları

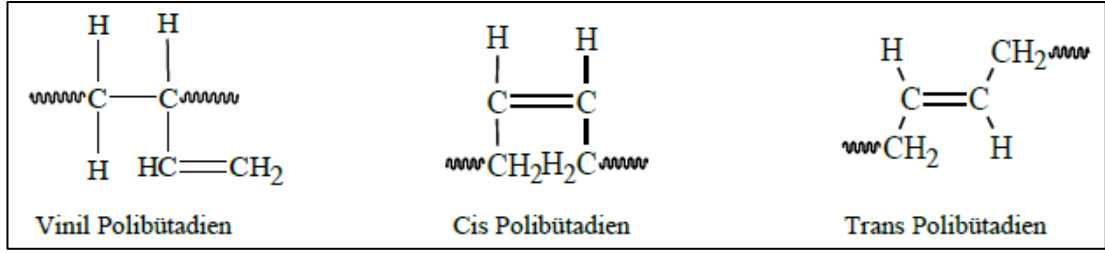
Özellik	Uygulama Alanları
Islak tutuş, düşük dönme direnci	Lastikler, kaymaz döşemeler, spor ayakkabısı tabanları
Yağ dayanımı, yüksek dayanım	Hortumlar, contalar, patlayıcı önleyiciler, bağlantı parçaları
Camsı geçiş sıcaklığı (T <sub>g</sub> ), epoksidasyon miktarı ile değişen ortam sıcaklığı	Kaplama ve boyamalar
Silika ve pigment takviyesi	Kozmetik, renk kodlaması
Sönümleme	Titreşim önleyici ve diğer mühendislik uygulamaları
Adezyon	Yapıştırıcılar, PVC konveyör bantların kaplaması
Düşük gaz geçirgenliği	İç lastik torbası, iç lastik tüpleri, lastik gömlekleri

### 1.1.3. Diğer kauçuklar

Hızla gelişen teknolojiyle birlikte, ürün özelliklerinin tek bir kauçuktan karşılanamaması ve kauçuklara olan talebin artması nedeniyle pek çok kauçuk türü geliştirilmiştir. İsoopren kauçuk (IR), Stiren-Bütadien kauçuk (SBR), Kloropren kauçuk (CR), Etilen-Propilen dien kauçuk (EPDM), Akrilonitril- Bütadien kauçuk (NBR), Bütadien kauçuk (BR), Akrilik kauçuk (ACM) ve Bütil kauçuk (IIR) gibi farklı kauçuk türleri yaygın olarak kullanılmaktadır [11, 18, 19].

1930 yılında geliştirilen SBR, genelde 75/25 oranda stiren/bütadien kullanılarak çözelti ve emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilmektedir. SBR üretiminde soğuk kopolimerizasyon 5°C'de, sıcak polimerizasyon 50°C'de gerçekleşmektedir. Elastikiyet, yırtılma dayanımı, iyi kalıcı deformasyon özellikleri, yüksek sıcaklık ve oksijen dayanımına sahip, ancak düşük sıcaklıklara karşı dayanımı kötüdür. Polar olmayan sıvılara, yakıt ve yağlara karşı dayanıksızdır. Sıcak polimerizasyon ile üretilen SBR iyi renk tutma özelliğine sahip olduğu için genellikle mekanik parçalarda, soğuk polimerizasyon ile üretilen SBR ise iyi fiziksel özelliklere sahip olduğu için araç lastiklerinde kullanılmaktadır [11, 20, 21-24].

1930'lu yıllarda emülsiyon polimerizasyon ile üretilen bütadien kauçuk, 1954'lerde üretimini çözelti polimerizasyonuna bırakmıştır. Bütadien kauçuğun polimerleşmesi sonucu üç tip konfigürasyon oluşabilmektedir ve yapıları Şekil 1.3'de gösterilmektedir.



Şekil 1.3. Bütadien konfigürasyonları

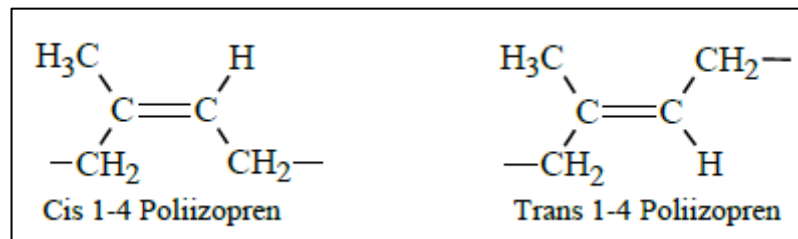
Katalizör tiplerine göre ağırlıklı olarak hangi polibütadien tipinin elde edildiği Tablo 1.2’de gösterilmiştir.

Tablo 1.2. Katalizör tiplerine göre elde edilen polibütadien konfigürasyonları

Katalizör	Cis (%)	Trans (%)	Vinil (%)
Neodimiyum	98	1	1
Kobalt	96	2	2
Nikel	96	3	1
Titanyum	96	3	4
Lityum	10-30	20-60	50-70

Bütadien kauçuğun kopma dayanımı düşük, aşınma dayanımı yüksektir. Camsı geçiş sıcaklığı düşük olduğu için, düşük sıcaklıklarda elastik özellik vermektedir. Bütadien kauçuk yaygın olarak araç lastiği üretiminde, bunun yanında, hortum, ayakkabı tabanı, yer döşemesi, konveyör bant ve golf toplarının üretiminde kullanılmaktadır [11, 18, 23, 24].

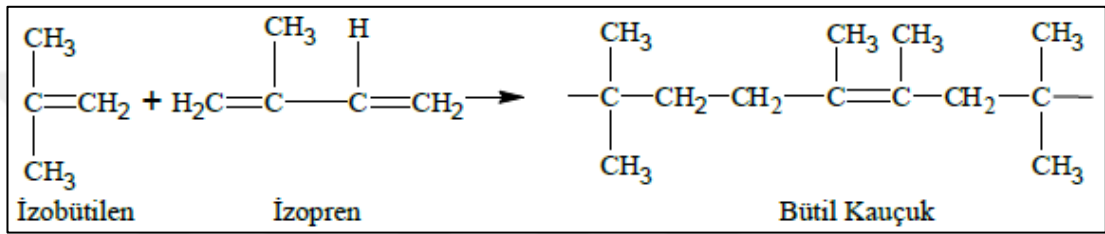
İzopren kauçuk, yeni lityum ve Ziegler-Natta katalizörlerinin bulunması sonucu elde edilmiştir. İzoprenin yapısında bulunan çift bağ iki farklı konfigürasyona yol açar. Eğer -CH<sub>2</sub> grupları zincirde aynı yönde bağlı olursa cis-konfigürasyonu, ters yönde bağlı olursa trans-konfigürasyonu olarak adlandırılmaktadır. Cis konfigürasyonu izopren kauçuğu elastik, trans konfigürasyonu ise sert kristalin bir polimer verir (Şekil 1.4) [11].



Şekil 1.4. Poliizoprenin cis ve trans konfigürasyonları

İzopren kauçuk kolay karıştırılan, kalıplama ve kalenderleme özelliği iyi olan bir kauçuk türüdür. Düşük histeresis kaybı olan izopren kauçuk kokusuz ve açık renklidir. %60'ı otomobil lastiği, biberon emziği, konveyör bant ve conta üretimi gibi alanlarda kullanılır [11, 18, 21, 24].

Bütıl kauçuk, izobütülen ve izopren monomerlerinden elde edilen bir kopolimerdir ve izobütülen izopren kauçuğu olarak Şekil 1.5'deki gibi gösterilmektedir. Az miktarda izopren, izobütülen içerisine -157°C'de katılmaktadır ve elde edilen kopolimer yüksek oranda doymamış yapıdadır.



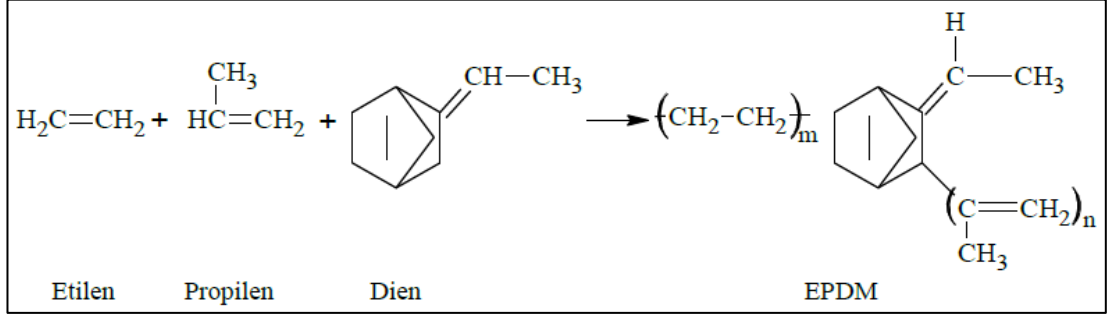
Şekil 1.5. Bütıl kauçuğun polimerizasyon reaksiyonu

Doymamışlık oranına göre bütıl kauçuğun kullanım alanları da değişmektedir. En yaygın kullanılan bütıl kauçuğun doymamışlık oranı molce 1,5-2,0 arasında değişmektedir ve hızlı vulkanizasyon sağlamaktadır. Düşük gaz geçirgenliği, ozon, hava ve neme olan iyi dayanımı bütıl kauçuğun üstün özelliklerindedir. Bütıl kauçuk sıklıkla iç lastik üretiminde, lastik pişirme torbalarında, düşük voltaj izolasyon malzemelerinde ve spor malzemelerinde kullanılmaktadır.

Yapıda bulunan çift bağların, krom ve brom gibi halojenlerle reaksiyona girmesiyle bromo-bütıl ve kloro-bütıl kauçukları üretilebilmektedir. Halojenlerle hazırlanan bütıl kauçuğun, kimyasal, ısı ve ozon dayanımı daha iyidir [11, 18, 19, 22, 23].

1963 yılında, katalizörlerin kullanımı ve etilen ve propilenin kopolimerizasyonu ile EPM ve EPDM kauçukları üretilmeye başlanmıştır. EPM tipi kauçuk etilen ve propilen monomerinin kopolimerizasyonu ile üretilen, doymuş yapıda olan bir kauçuktur. Bu nedenle ozon ve oksijene karşı dayanımı oldukça yüksektir. EPM'in yapısında çift bağ olmamasından dolayı sadece peroksit ve radyasyon ile vulkanize edilebilmektedir.

Terpolimer yapısında olan EPDM ise etilen ve propilenin, bir dien monomeri ile birlikte polimerizasyona sokulması yoluyla üretilmektedir. Şekil 1.6'da EPDM eldesi için izlenen reaksiyon gösterilmiştir.



Şekil 1.6. EPDM kauçuğun polimerizasyonu reaksiyonu

EPDM kauçuğun ana zinciri üzerinde çift bağ bulunmamasından dolayı, ısı, ışık, ozon, oksijene dayanımı oldukça yüksektir. Elektrik yalıtkanlığı iyi ve petrol türevli yağlara dayanımı kötü olan EPDM kauçuk, genelde beyaz eşyalarda kullanılan kauçuk parçaların üretiminde, kapı, cam, sünger fitillerinde, ısıtma hortumlarında ve konveyör kayışlarının üretiminde kullanılmaktadır [11, 18, 21-24].

## 1.2. Kauçuk Hamuru Bileşenleri

### 1.2.1. Dolgu maddeleri

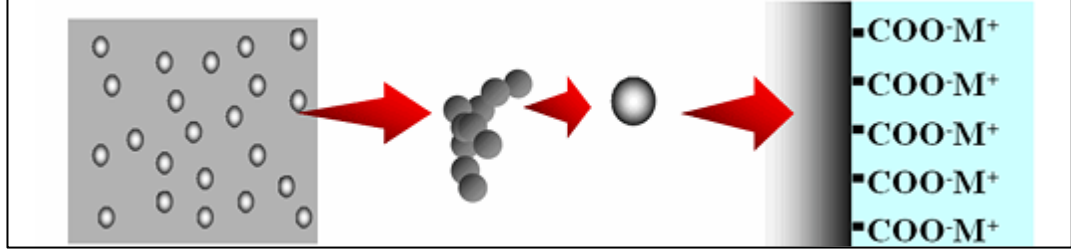
Kullanımları kauçuklar kadar eski olan dolgular, kauçuklara toz halinde katılmaktadırlar. Dolgular, kauçuk hamurlarına güçlendirici ve/veya ucuzlatıcı olarak katılabilirler. Kauçuk hamurunun fiziksel ve mekanik özelliklerini artırıp, işlenebilirliğini geliştirirler. Dolgu maddeleri özgül ağırlığı, yapı özelliği, tanecik büyüklüğü, kül miktarı, nem miktarı ile tanımlanmaktadır.

Dolgu maddeleri aktif, yarı aktif ve inaktif dolu maddeleri olmak üzere sınıflandırılmaktadır.

#### 1.2.1.1. Aktif dolgu maddeleri

Aktif dolgu maddeleri arasında karbon siyahları ve silikalar yer alır. Karbon siyahları bu amaçla en çok kullanılan dolgu maddeleridir. Karbon siyahı, Şekil 1.7'de gösterildiği şekilde agregalar halinde bulunmaktadır ve tanecik büyüklüğü, yüzey

alanı, yapısı, ve kimyasal karakteristiği kauçuk hamurlarına olan etkileri belirlemektedir [25].



Şekil 1.7. Karbon siyahı partiküllerin aggrega hali [25]

Karbon siyahları, kauçuk hamurlarında modül, sertlik, hamur viskozitesi ve elektrik iletkenliği artışına neden olmaktadır. Karbon siyahları, üç farklı proses ile elde edilmektedir. Üretim yöntemlerinden biri kanal prosesidir ve gazın hava ile kontrollü yakılması ile gerçekleşir. İkinci yöntem fırın prosesidir; gaz veya sıvı yakıtın hava ile refraktör ocaklarda yakılması şeklinde uygulanır. Son üretim yöntemi ise termal prosestir; gazın veya yağın önceden ısıtılan refraktör ocaklardan geçirilerek yakılması esasına dayanır [10, 18, 24].

Karbon karasının kauçuk hamurunda güçlendirici etkisinin olabilmesi için matris içinde homojen dağılması gerekmektedir. Küçük partikül boyutu ve bu sayede yüksek yüzey alanı olan karbon karalarının kauçuk hamurunda topaklanma eğilimi olduğu içinde matris içinde dağıtılması zordur. Büyük tanecik boyutunda olan karbon karaları büyük boşluklar içerdiği için, kauçuk matriste boşluklara kolayca difüze olabirler ve homojen dağılım sağlarlar [26].

Kırktan fazla karbon karası türü bulunmaktadır ve temelde ASTM D-1765 standartına göre sınıflandırılırlar. En önemli ve en sık kullanılan karbon karaları Tablo 1.3'de gösterilmektedir.

Karbon karalarının adlandırmalarında kullanılan S (slow) harfi vulkanizasyon hızını azaltan, N (neutral) harfi vulkanizasyon hızına etki etmeyen ve F (fast) harfi ise vulkanizasyon hızını artıran yöndeki karbon siyahlarını ifade etmektedir [10, 27].

Tablo 1.3. Karbon karalarının tipik sınıflandırılması

ASTM Türü	Adı	Parça Boyu(nm)	Toplam Boyu (nm)	Yüzey alanı (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
N110	SAF	17±7	54±26	143
N220	ISAF	21±9	65±30	117
N330	HAF	31±13	86±44	80
N339	-	26±11	75±34	90
N351	-	31±14	89±47	75
N550	FEF	53±28	139±71	41
N660	GPF	63±36	145±74	34
N762	SRF	110±53	188±102	21
N990	MT	246±118	376±154	9

### 1.2.1.2. Yarı aktif dolgu maddeleri

Kısmen dayanım artırıcı olarak kullanılan yarı aktif dolgu maddeleri olarak sodyum alüminyum silikat, talk ve kil kullanılmaktadır. Yarı aktif dolgu maddelerinde en sık karşılaşılan kaolin, sertlik, aşınma ve kopma dayanımı özelliklerini kısmen iyi etkilemektedir [20, 27].

### 1.2.1.3. İnaktif dolgu maddeleri

Kullanıldığı karışımda maliyeti düşürme amaçlı kullanılan inaktif dolgu maddeleri genellikle hamura yüksek oranda katılmaktadır. Dayanım artırıcı etkisi olmayan inaktif dolgu maddelerinden en sık kullanılan kimyasallar kalsiyum karbonattır [10, 11, 18, 27].

### 1.2.2. Proses yağları

Doğal yağlar kauçuk hamurlarında 150 yıldır kullanılmaktadır. Petrol kökenli mineral yağların yanında hayvansal ve bitkisel kökenli yağlar da kauçuk hamurlarında kullanılabilir.

Proses yağları kauçuklarla reaksiyona girmeden, dolgunun dağıtılabilmesinde ve hamur ekstrüzyon performansının iyileştirilmesinde etkilidir. Proses yağları, malzemenin fiziksel özelliklerini iyileştirip, vulkanizatın sertliğini ve hamurun maliyetini düşürmektedir. Ayrıca proses yağlarının hamurdaki kauçukla arasındaki polarite farkı, uyum için oldukça önemlidir. Tablo 1.4'te mineral yağ tipleri ve uyumlu oldukları kauçuk tipleri eşleştirilerek verilmiştir [17].

Tablo 1.4. Mineral yağlar ve kauçuklarla sağladıkları uyum

	<b>NR</b>	<b>SBR</b>	<b>EPDM</b>	<b>BR</b>	<b>NBR</b>
<b>Aromatik</b>	+	+	-	+	+
<b>Naftanik</b>	+	+	+/-	+	+/-
<b>Parafinik</b>	+	+	+	+	-

Proses yağları; aromatik, naftanik ve parafinik olmak üzere üç farklı şekilde sınıflandırılabilir. Aromatik yağların yapısı halkalı gruplardan oluşur ve içerdikleri doymamış bağlardan dolayı yüksek reaktiviteye sahiptirler. Bu nedenle oksidatif dayanımları düşüktür; bulunduğu hamurun yapışkanlığı artırıp hamura çok fazla koku ve renk vermektedirler. Naftanik yağlar, doymuş halkalı yapılardan oluşmaktadır. Parafinik yağların yapısı büyük ölçüde düz zincirli hidrokarbonlardan oluşmaktadır ve oksidatif dayanımları diğer yağlara göre daha yüksektir. Naftanik ve parafinik yağlar buldukları malzemeye daha az koku ve renk verirler [28].

### 1.2.3. Koruyucular

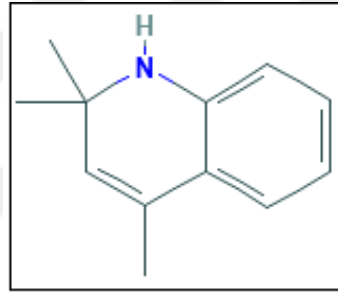
Kauçuk malzemeler her doğal malzeme gibi zaman içerisinde oksijen ve ozonla reaksiyona girip kısmen ya da tamamen bozulabilmektedir. Bozulma sonucunda malzemenin fiziksel özelliklerinde çatlama, kırılma, sertleşme gibi değişimler meydana gelir ve kullanım ömrü azalır. Kauçuk ürünlerin yaşlanma faktörlerinden korunması ya da etkisinin azaltılabilmesi için, hamur hazırlama sırasında bileşime koruyucu kimyasallar eklenir [29].

Tüm kauçuklar kullanım esnasında maruz kaldığı etkiler sonucunda bozulmaya başlar. Ancak bazı kauçuklar yapılarında bulunan ana zincir üzerindeki doymamışlıktan dolayı oksidasyona karşı oldukça dirençsizdir. Oksijen, kauçuk matrisine iki şekilde etki eder. İlk etki, oksijenin ana zincirdeki doymamışlıklarla reaksiyona girmesi sonucunda ana zincir kesilmeleridir. Zincir kesilmesi sonucunda malzemenin molekül ağırlığı düşer ve bunun sonucunda fiziksel ve mekanik özellikler kötüleşir. Diğer etki ise, oksijenin ısı ve ışık varlığında çaprazbağların kırılması ve malzemenin elastik özelliklerini kaybedip oluşan yeni kısa bağlar sonucu sertliğinin artmasıdır. Kauçuk matrisine katılan koruyucular antioksidanlar, antiozonantlar ve vakslar olarak üç farklı grupta incelenmektedir [30].

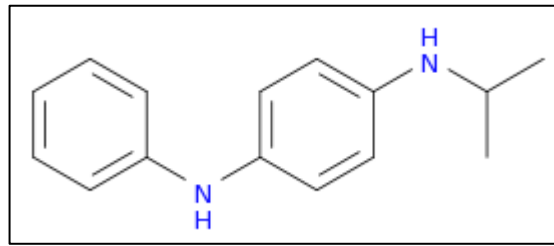


Antioksidanlar çok küçük oranlarda (1-2 phr) kullanılan ve kauçuk matrisindeki oksidasyon hızını azaltan katkılardır [31]. Antioksidanlar genelde fenol, amin ve organosülfür yapılarıdır. Amin yapılı antioksidanlar, çoğu kauçuk malzemede oksidatif bozunmayı uzun süre önlemektedir, ancak rengin önemli olduğu ürünlerde boyayıcı etkisi olduğu için tercih edilmezler [32].

Antioksidan ve antiozonant sınıfında olan parafenilendiaminler (PDD'ler), kauçuk esaslı ürünleri başta ozon olmak üzere ısı, oksijen ve metal iyonlarından korumaktadırlar. Kauçuk sektöründe en sık kullanılan antioksidanlar TMQ, IPPD, 6PPD, DOPD, DTPD, ODP, ADPA'dır. Bu tez kapsamında hamur bileşiminde iki tip antioksidan kullanılmıştır. Bu antioksidanlardan ilki Şekil 1.8'de gösterilen 2,2,4-trimetil-1,2-dihidrokinon (TMQ) ve diğeri Şekil 1.9'da verilen N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamin (IPPD)'dir.



Şekil 1.8. TMQ'nun kimyasal yapısı [33]



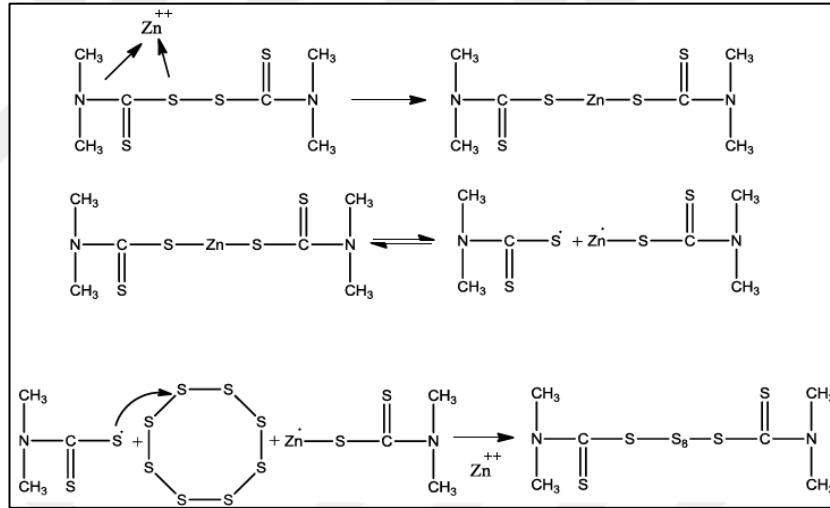
Şekil 1.9. IPPD'nin kimyasal yapısı [34]

Vakslar, koruyucular içindeki son gruptur. Vakslar matrisin yüzeyinden sürekli olarak kauçuk malzemenin yüzeyine geçerek konsantrasyon dengesini sağlayan film tabakası oluştururlar. Sıklıkla, düşük ve yüksek molekül ağırlıklı parafinler ile mikrokristalin vaksların karışımı sonucu oluşan statik koruyucu vakslar kullanılmaktadır. Mikrokristalin vakslar, parafin vakslara göre yüksek sıcaklıklarda ve uzun dönemde iyi koruma sağlamaktadır [35- 37].

#### 1.2.4. Aktivatörler

Kauçuk hamur içerisinde çok sayıda bileşen vardır. Bu bileşenlerin birbirleri ile etkileşimi vulkanizasyon mekanizmasının karmaşık olmasına neden olur. Birbirini tetikleyen reaksiyonlar aynı anda meydana gelmektedir. Vulkanizasyon reaksiyonunun ilerlemesinde kullanılan temel bileşenler aktivatörler, hızlandırıcılar ve pişiricilerdir. En yaygın kullanılan aktivatörler çinko oksit ve stearik asittir [31].

Çinko oksit, vulkanizasyonu kimyasal yolla etkilemektedir. Çinko atomları, hızlandırıcıları aktifleyip açılan kükürt halkalarıyla birleşmesini ve sonucunda aktif kükürtleyicilerin oluşmasını sağlar. Çinko varlığında oluşan aktif kükürtleyiciler kontrollü kükürt salarlar ve zincirler arasında kükürt çaprazbağlarının oluşmasını sağlar. Şekil 1.10'da çinko varlığında oluşan vulkanizasyon reaksiyonu gösterilmektedir [9, 31, 38]



Şekil 1.10. Çinko varlığında gerçekleşen kükürt vulkanizasyonu

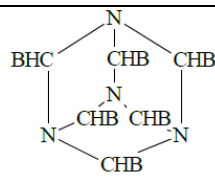
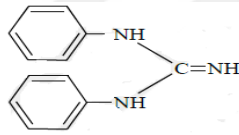
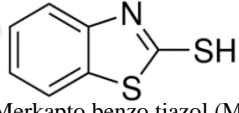
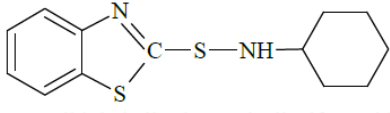
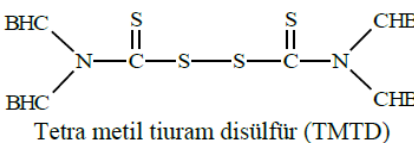
Çinko oksit, kauçuk hamurlarındaki katkılarından bir diğeri de ısı etkisinde kararlılığını arttırmıştır. Bu sebeple kükürt vulkanizasyonunun yanında peroksit ve reçine vulkanizasyonlarında da çinko oksit ve metal oksitlerin kullanıldığı çalışmalara rastlanmaktadır [39-41].

#### 1.2.5. Hızlandırıcılar

Hızlandırıcıların temel görevi, serbest halde bulunan kükürdü polimer zincirine taşıyarak polimer zinciri ile kükürdün reaksiyonunun gerçekleşmesini sağlamaktır. Bu

şekilde vulkanizasyon hızı artar vulkanizasyonun gerçekleşme süresi kısalmır. Hızlandırıcılar tek başlarına ya da farklı hızlandırıcılar ile birlikte kullanılabilir; bu sayede ön pişme ve vulkanizasyon süresi ayarlanabilir. Hızlandırıcılar kükürdün etkisini artırarak, daha az kükürt kullanımı sonucunda oluşabilecek yan reaksiyonların azalmasını ve oluşan ürünün mekanik ve dinamik özelliklerinin iyileştirilmesini sağlamaktadır.

Tablo 1.5. Kauçuk sektöründe yaygın olarak kullanılan hızlandırıcıların yapıları ve genel özellikleri

Adı	Örnek	Özellikler
Aldehid Aminler	 <p>Hekzametilen tetramin (HMT)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-NR ve diğer sentetik kauçuklar için birincil hızlandırıcı</li> <li>-Kendiliğinden vulkanize olabilen yapıştırıcılarda kullanılmaktadır.</li> </ul>
Guanidinler	 <p>1,3 Difenil guanidin (DPG)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Thiazoller, sülfanamidlerde ikincil hızlandırıcılar</li> </ul>
Benzothiazol	 <p>Merkapto benzo thiazol (MBT)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-NR ve diğer sentetik kauçuklar için birincil hızlandırıcı</li> <li>-Genel amaçlı kullanım</li> </ul>
Sülfanamidler	 <p>N-sikloheksil-2 benzotiazilsülfanamid (CBS)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Orta hızlandırıcı</li> <li>-Güvenli proses edilebilirlik</li> </ul>
Tiuramlar	 <p>Tetra metil tiuram disülfür (TMTD)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Hızlı vulkanizasyon için uygun</li> <li>-IIR ve CR tipi kauçuklar için güvenli</li> <li>-Ultra hızlandırıcı</li> </ul>

Bazı kükürt vericiler de hızlandırıcı olarak kullanılabilir. Kontrollü kükürt salınımı ile mono ve disülfidik çaprazbağlar oluşmaktadır. Böylece düşük kalıcı deformasyona sahip ve ısı özelliği iyi olan vulkanizatlar elde edilebilir. Kauçuk sektöründe yaygın olarak kullanılan hızlandırıcıların yapıları ve genel özellikleri Tablo 1.5'te gösterilmektedir [26-29].

### 1.2.6. Dipenta metilen tiuram tetrasülfid (DPTT)

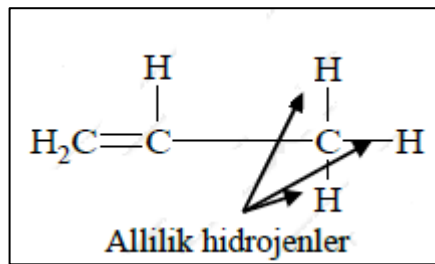
DPTT, tiuramlar sınıfında yer almaktadır. Tiuramlar ultra hızlı hızlandırıcılardır. NR, BR, SBR, NBR ve diğer yüksek doymamışlık içeren kauçuklar üzerinde, ayrıca kükürlü pişirme sistemlerinde büyük ölçüde doymuş yapıdaki IIR ve EPDM kauçuklarda birincil hızlandırıcı olarak kullanılmaktadırlar. Tiuramlar ikincil hızlandırıcılarla yani 0,05-0,4 phr oranlarda tiazol ve sülfenamidlerle birlikte kullanılabilirler. İkincil hızlandırıcılarla birlikte kullanıldıklarında pişme süresi azalır, yüksek çaprazbağ yoğunluğu elde edilir. Tiuramlar kükürt olmadığında vulkanizasyon ajanı olarak kullanıldıklarında 2,5-3,0 phr aralığında kullanılır. Tiuramlar vulkanizata yüksek çekme dayanımı, yüksek modül değeri, düşük kopmada uzama, yüksek geri dönme direnci ve düşük yırtılma direnci özellikleri verir [29, 32].

### 1.2.7. Pişiriciler

#### 1.2.7.1. Kükürt

Günümüzde kauçuk esaslı mühendislik malzemelerinin en önemli özelliklerinden biri vulkanize olabilmeleridir. Vulkanizasyon, kauçuk zincirlerinin fonksiyonel gruplarının seçilen uygun pişirme ajanları ile reaksiyona girerek matris içerisinde üç boyutlu ağları oluşturması olarak bilinmektedir [46].

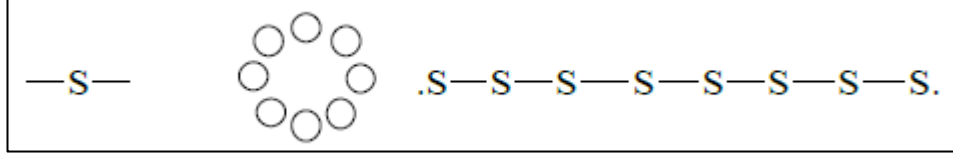
Kükürdün kauçuk ile çaprazbağlanması Şekil 1.11'deki gibi yapıdaki çift bağa komşu karbona bağlı hidrojenler (allilik hidrojen) üzerinde gerçekleşir.



Şekil 1.11. Allilik hidrojenler

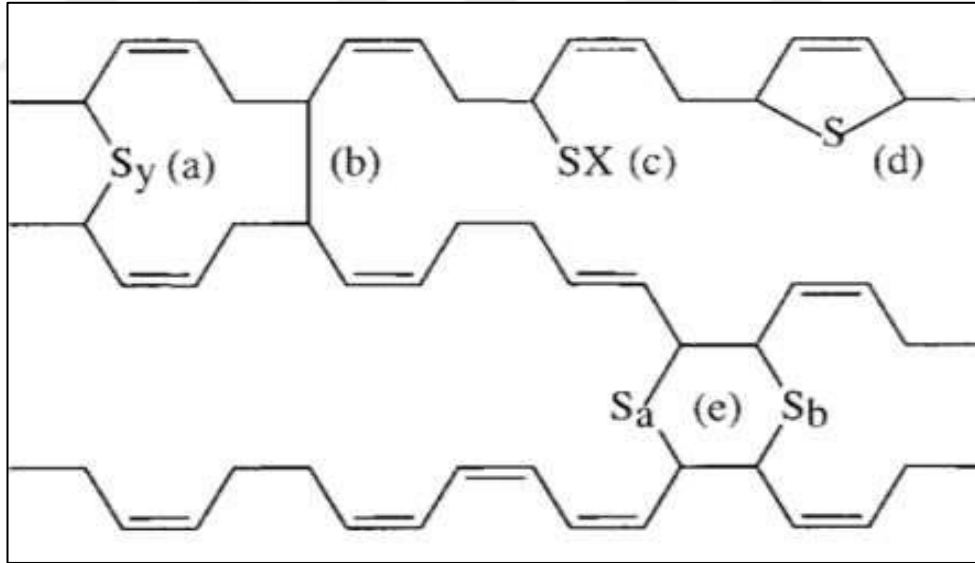
Allilik hidrojen sayısı ile vulkanizasyonun aktivasyon enerjisi ters orantılıdır. Vulkanizasyonda kullanılan kükürt, çözünür ve çözünmez olmak üzere iki şekilde kullanılmaktadır. S<sub>8</sub> kükürt halkası olarak ifade edilmektedir. Çözünür kükürtün (S<sub>8</sub>

kükürt halkaları), vulkanizasyon esnasında kükürt bağlarını oluşturabilmesi için Şekil 1.12'deki gibi açılması ve aktif kükürtlerin oluşması gerekmektedir [28].



Şekil 1.12. S<sub>8</sub> kükürt halkasının açılması

Vulkanizasyon reaksiyonları üç kategoride incelenebilir: Birincisi aktif kükürtleyici türü oluşturan reaksiyonları içeren hızlandırıcı kimyası, ikincisi çaprazbağları oluşturan reaksiyonları içeren çaprazbağlayıcı kimyası ve sonuncusu çaprazbağın kısılması veya bozunmasına neden olan reaksiyonların çaprazbağlanma sonrası kimyasıdır. Kükürt ile vulkanize edilen bir malzemenin kimyasal bağlarının yapıları Şekil 1.13'teki gibi gösterilmektedir. Şekilde a kükürt çapraz bağlarını, b karbon-karbon çapraz bağını, c sarkıt hızlandırıcılı kükürdü (x hızlandırıcı kısmıdır), d halkalı kükürdü ve olefin zincirlerindeki komşu çaprazbağlarını göstermektedir [47-48].



Şekil 1.13. Kükürt vulkanizasyonunda ortaya çıkan çeşitli kimyasal yapılar

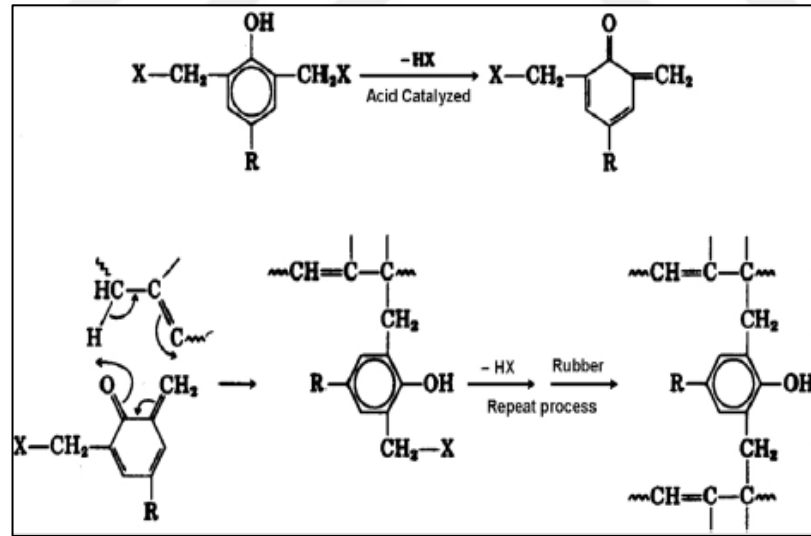
### 1.2.8. Reçineler ve koajanlar

Farklı vizkoziteye sahip kauçukları aynı karışım içerisinde kullandığımızda karışım ya tam olarak sağlanamamakta ya da karıştırma zamanı uzamaktadır. Çeşitli özellikleri olan reçineler bu şekilde birbiriyle zor karışabilen kauçuklar arasında homojenliği sağlayarak karıştırma işlemini kolaylaştırmaktadırlar. Reçineler karışımın çiğ

yapışkanlığını arttırmak, viskozitesini düşürmek, fiziksel özelliklerini optimize etme amacıyla kullanılan malzemelerdir. Kullanım alanlarına göre reçineler; yapışkanlık artırıcı, güçlendirici ve pişirici reçineler olmak üzere sınıflandırılmaktadırlar [15-17].

Fenol formaldehit reçineleri, genelde yüksek molekül ağırlığı olan ve yüksek yumuşama sıcaklığına sahip reçinelerdir. Yüksek Tg değeri olan fenolik reçinelerin aromatik içeriği yüksektir ve ısıya dayanıklıdırlar. Çok iyi yapışma özelliğine sahip oldukları için yüksek sıcaklık ve nemde iyi performans gösterirler. Katıldıkları karışımın özelliklerini iyileştirmek amacıyla dolgularla birlikte kullanılmaktadırlar. Zayıf asitlere, kimyasal maddelere karşı dirençli, neme dayanıklıdır. Fenolik reçineler kauçuk ve metal arasındaki yapışmayı arttırmaktadır.

Fenolik reçineler malzemenin sertlik, çekme dayanımı, yırtılma dayanımı, aşınma ve şişme direnci gibi özelliklerini arttırmaktadır; ancak yüksek yüklem oranlarında uzama değerlerini azaltmaktadırlar. Reçinenin hidroksil ya da metilol grupları, elastomerlerin doymamış grupları ile reaksiyona girmektedir. Fenolik reçine ve izopren kauçuğun reaksiyonu Şekil 1.14'deki gibi gösterilmektedir [44].



Şekil 1.14. Fenolik reçine ve izopren kauçuğun reaksiyonu

Fenolik reçineler novalak ve resol olmak üzere ikiye ayrılmaktadır Tablo 1.6'daki gibi özelliklere sahiptir. Resol reçine tipi baz katalizör altında oluşmaktadır ve pişirici olarak kullanılmaktadır [45].

Tablo 1.6. Fenolik reçine tipleri

<b>Katalizör</b>	<b>Reçine Tipi</b>	<b>Fiziksel Hal Durumu</b>	<b>Ürün Kararlılığı</b>
<b>Baz</b>	Resole	Sıvı, Katı çözelti	Sınırlı
<b>Asit</b>	Novalak	Katı hal	Kararlı

Kauçuk endüstrisinde kullanılan fenolik reçineler, yapıştırıcı (kıvamlı hale getirme), takviye edici (sağlamlığı artırma), pişirici ve bağlayıcı olmak üzere farklı şekillerde kullanılabilir. Takviye edici fenolik reçineler katıldıkları kauçuk karışımlarının aşınma direncini, yırtılma dayanımını, sertliğini arttırmakta ısı ve yağa karşı direncini iyileştirmektedirler. Pişirici fenolik reçine tipleri, nispeten düşük doymamışlık derecesi içeren bütül kauçuk ile sıkça kullanılmaktadır. Hidrokarbon yapıdaki reçineler, hamurdaki çığ yapışkanlığı artırma ve maliyeti düşürme amaçlı kullanılan reçinelerdir. Ancak uzun süreli kullanımlarda nemli ortamlarda fenolik reçineler kadar etkili değildirler [24-45].

Kinonlar ardarda çift bağ ve siklik karbonil gruplarından oluşan konjuge yapıdaki reçine tipleridir. Kinonların en basit üyeleri 1,2 benzokinon ve 1,4 benzokinondur. Bu basit üyelere benzen halkasının eklenmesiyle polisiklik kinonlar meydana gelmektedir. Yaygın olarak düşük doymamış yapıdaki kauçuklar ile beraber kullanılırlar. Kinondioksim reçine ile elde edilen ürünler yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklıdır [45].

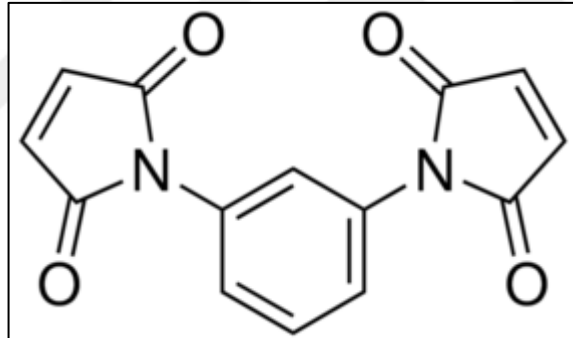
Formaldehit reçineler, formaldehit ile amino grupların yani melamin, üre ve benzoguanin bileşikleri arasındaki reaksiyon ile oluşmaktadır. Bu reçinelerin genel adlandırılması “amin reçine” şeklindedir. Elde edilen reçineler alkollerle reaksiyona girerek reçinenin hidrokarbon çözücülerde çözünür hale gelmesi sağlanır. Ayrıca çaprazbağlanma esnasında diğer reçineler üzerindeki hidroksil ve karboksil grupları ile reaksiyona girerler. En temel olarak kullanılan amin reçineler üre formaldehit, melamin formaldehit ve fenilenbismaleimid olmak üzere gruplandırılmaktadır [44-46].

Üre formaldehit reçineler, üre ve formaldehitin çaprazbağlanması sonucu oluşmaktadır. Üre formaldehit reçineler oda sıcaklığında katalizör ya da kürleyici ile beraber kullanarak istenilen kaplama malzemesine dönüşebilen malzemelerdir. Genel olarak fenolik reçineler ile karşılaştırıldığında ucuz, açık renkli ve kokusuzdur;

yüksek ısı ve elektrik direnci özelliklerine sahiptirler [44]. Melamin formaldehit reçineler, formaldehitin disiyanamid ile reaksiyona girmesi sonucu oluşmaktadır. Genelde otomotiv endüstrisinde kullanılan melamin formaldehit reçineler üre formaldehit reçinelere kıyasla kimyasallara karşı daha dirençlidirler. Maleimid reçineler pişirici reçineler arasındadır ve yüksek su direnci, mükemmel kalıcı deformasyon direnci ve ısı dayanım gibi özellikler sergilemektedirler. Maleimid yapıdaki reçinelerin en önemli özelliği, pişmiş kauçuğun fiziksel özelliklerinin pişme sıcaklığından bağımsız olması ve gerildiğinde kristallenmeyi etkilememesidir [46-47].

### 1.2.9. N, N'-M-fenilen bismaleimid (HVA-2)

HVA-2'nin ampirik formülü  $C_{14}H_8N_2O_4$ 'dir ve amin yapılu reçine grubuna aittir. HVA-2'nin kimyasal yapısı Şekil 1.15'teki gibi gösterilmektedir. HVA-2 reçinesi genellikle doymamış kauçuklar ile kullanılmaktadır ve katıldığı kauçuk hamurunun yaşlanma dayanımını iyileştirmektedir [47].



Şekil 1.15. HVA-2'nin kimyasal yapısı

Kauçuk hamurlarına en fazla 5 phr katılan HVA-2, literatüre göre genelde NR ve EPDM kauçukları ile kullanılmaktadır. Kauçuklar tek başlarına ya da diğer kauçuk ve plastiklerle beraber kullanılmaktadırlar [46]. HVA-2 ENR-50 ile beraber kullanıldığında, artan sıcaklıklarda ısı kapasitesi, entalpi, entropi ve iç enerji özellikleri artmakta ancak Gibbs serbest enerjisi azalmaktadır [48]. Erime viskozitesi, çekme dayanımı, kopmada uzaması HVA-2 varlığında artış göstermektedir. Yapılan çalışmalarda HVA-2 ilavesi ile malzemelerin şişme derecesinin azaldığı, jel içeriğinin ise arttığı görülmektedir [44]. Çaprazbağlı bir kauçuğun şişme derecesi polimer zincirlerinin ortalama uzunluğu ile orantılıdır. HVA-2'li pişirme sistemlerindeki C-C



çaprazbağları kısa ve güçlüdür. Bu nedenle HVA-2'li karışımların çaprazbağ yoğunlukları daha yüksek ölçülmektedir [47-49].

HVA-2, ara yüzey gerlimini azaltıp kopolimer verecek şekilde farklı polimer radikallerinin kombinasyonlarını destekleyen çok fonksiyonlu radikal alıcı olarak da kullanılabilir [47]. Bu mekanizma ara yüzey yapışmasını artırarak plastiklerde düşük sıcaklıklarda izod darbe dayanımını arttırmaktadır [47-49].

### **1.3. Kauçuk Hamuru Hazırlama ve Karakterizasyon**

#### **1.3.1. Kauçuk hamuru hazırlama**

Kauçuk hamuru hazırlanırken, kullanılan malzemelerin ve elde edilmek istenen malzeme özelliklerini göz önünde bulundurmak gerekmektedir. Bu amaçla genellikle dahili karıştırıcı (Banbury, mikser) kullanılmaktadır. Kauçuk hamuru dahili karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra birbirine paralel olan iki silindiri açık milden geçirilerek son homojenizasyonu gerçekleştirilir ve kolay kalıplanabilecek şekilde plaka haline getirilir [23-50].

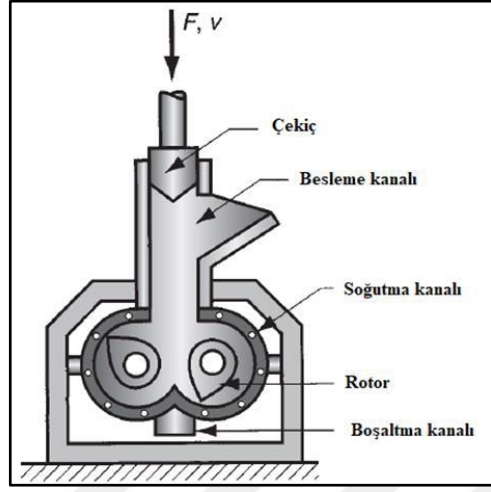
##### **1.3.1.1. Dahili karıştırıcı (Banbury)**

Banbury'ler, bir diğer ismiyle dahili karıştırıcılar büyük ölçekte üretim yapılabilen, homojen karışmış harmanlar hazırlayan, daha az enerji, iş ve üretim maliyeti olan büyük ölçekteki makinalardır. Dahili karıştırıcı üç ana kısımdan oluşur. Bu kısımlar motor, besleme ve karışım ünitesi şeklindedir. Banbury'nin ana bölümleri Şekil 1.16'da gösterilmiştir [13].

Banbury'ye besleme ünitesinden beslenen bileşenler bir piston yardımıyla karışım ünitesinde sıkıştırılırlar ve teğetsel çalışan bıçakların arasında yüksek kayma gerilmesine maruz bırakılırlar. Karıştırma ünitesi kapalıdır ve karıştırıcı rotorlardan oluşur. Belirli bir sürenin sonunda Banbury'ye beslenen malzeme karıştırma ünitesinin altındaki kapaktan alınır. Karışma esnasında sıcaklığın, rotor hızının ve karıştırma zamanının kontrol altında tutulması önemlidir [15].

Banbury, açık mülle kıyaslandığında hamurun daha hızlı oluşmasını sağlar. Banbury'de yapılan karıştırma işlemi daha temiz gerçekleşir ancak karışım kapalı bir

ortam içerisinde gerçekleştiği için açık milde olduğu gibi yapılan karışımların fiziksel kontrolü yapılamaz [13].

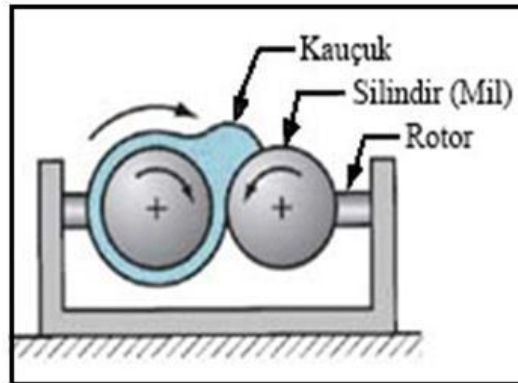


Şekil 1.16. Banbury karıştırıcısı

### 1.3.1.2. Çift silindirli açık mil

Açık mil, iki paralel silindirden oluşmaktadır ve kauçuk hamurun karıştırılmasını, yumuşatılıp soğumasını sağlamaktadır. Kauçuk hamuru hazırlamada kullanılan ilk ekipman açık mildir. Ancak tek seferde oluşturulan hamur miktarının az, işlem süresinin uzun ve sürecin kirli olması sebebiyle dahili karıştırıcı sistemi daha çok tercih edilmektedir.

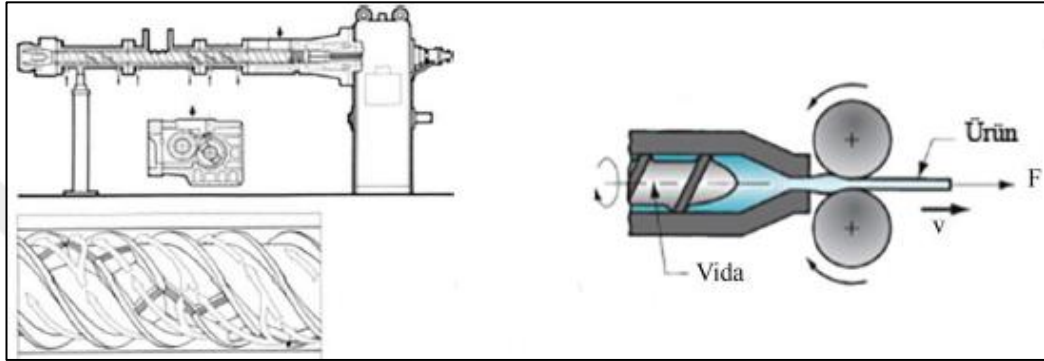
Açık mildeki silindirler Şekil 1.17’de gösterildiği gibi, birbirinden zıt yönde ve farklı hızlarda dönerek içerisine atılan malzemelerin karıştırılmasını sağlayan sistemlerdir. Hamurun oluşmasını sağlayan etki, silindirlerin farklı hızlarda dönmesi sonucu oluşan kayma gerilmesidir [21-23].



Şekil 1.17. Açık mil sistemi

### 1.3.1.3. Ekstrüder

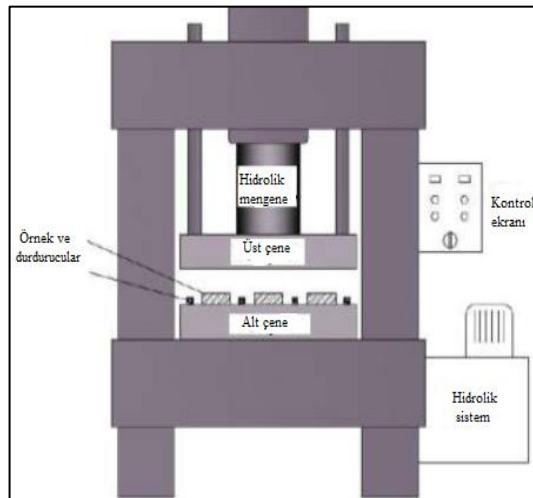
Ekstrüder sözcüğü dilimize İngilizce'den geçmiştir ve kelime anlamı “vida baskısı”dır. Ekstrüder, tek başına kauçuk hamuru hazırlamada kullanılamaz; önceden hazırlanan hamurun homojenleştirilmesi ve şekillendirilmesini amaçlar. Ekstrüzyon işleminde asıl amaç kauçuk hamurunu Şekil 1.18’de gösterildiği gibi sabit çapı olan silindir içinde, vidanın dönüşü ile vida dişleri arasından vida sonundaki çıkışa aktarmaktır.



Şekil 1.18. Kauçuk ekstrüderi

### 1.3.1.4. Sıcak pres

Tüm polimerik malzemelere (elastomer, termoset, termoplastik) şekil vermek amacıyla kullanılan bir ekipmandır. Diğer polimerik malzemelerden farklı olarak elastomerlerde sıcak pres, vulkanizasyonun gerçekleştirilmesinde kullanılmaktadır. Sıcak pres, düz iki levha arasında konulan kalıpların ısıtılmasında kullanılır. Sıcak pres şematik gösterimi Şekil 1.19’daki gibidir.



Şekil 1.19. Hidrolik sıcak pres

Çalışması, vulkanizasyon sıcaklığına geldiğinde plakalar arasına yerleştirilen kauçuk malzemenin pişme süresi boyunca belli bir basınç altında pişirilmesi şeklindedir. Pişirme süresi tamamlandığında plakaların arasından alınan kauçuk malzeme ya su içine daldırılarak, ya da metal bir yüzeye temas ettirilerek soğuması beklenir [42-43].

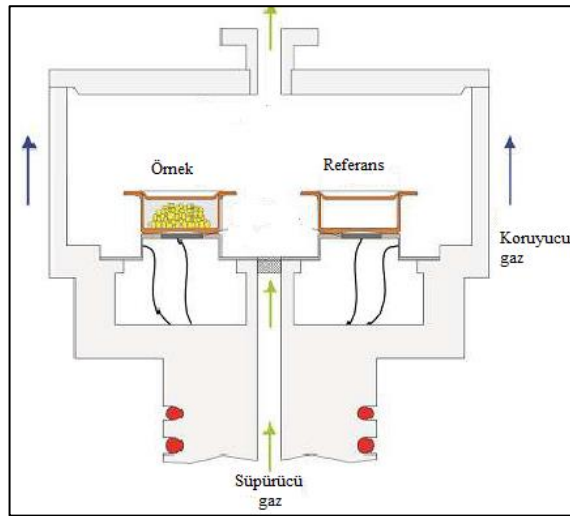
### 1.3.2. Hamur ve elastomer karakterizasyonu

Bu kısımda tez çalışmasında kullanılan karakterizasyon yöntemleri ve kullanılan cihazlar hakkında bilgiler verilmiştir.

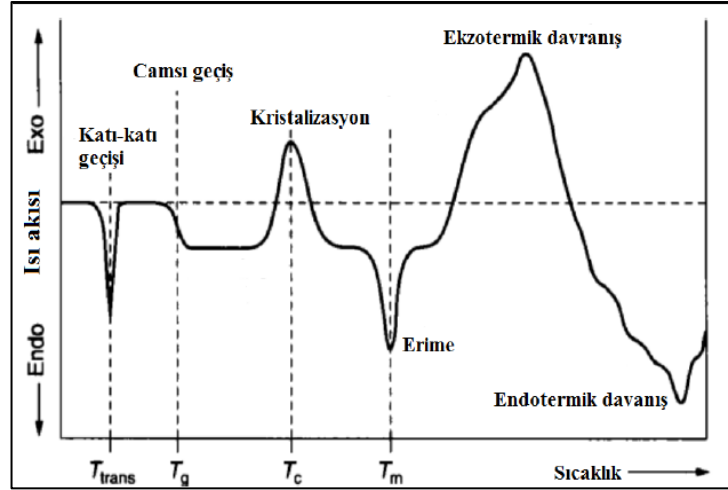
#### 1.3.2.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), kontrollü ısıtma sırasında aynı sıcaklıkta tutulmaya çalışılan referans ve numunenin ısı akısını inceleyen termal analiz metodudur. DSC, numunenin camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ), erime sıcaklığı ( $T_m$ ), çaprazbağlanma sıcaklığı ( $T_c$ ), kristallenme sıcaklığı ( $T_c$ ) gibi spesifik özelliklerini ve bu geçişler sırasındaki entalpi değişimini ( $\Delta H$ ) belirlemede kullanılır [44]. DSC cihazında numunenin test haznesi Şekil 1.20’de gösterilmektedir. DSC’de boş referans numune kabının (DSC pan) ve ağırlığı bilinen örneğin yer aldığı kabın konulduğu iki hazne vardır [45].

Analiz esnasında numuneye aktarılan ısı akısı referansa aktarılan ısı akısından fazla olursa endotermik (pozitif), daha az olursa ekzotermik (negatif) sinyal ölçülür. DSC cihazından elde edilen termogram için tipik bir örnek Şekil 1.21’de gösterilmiştir [45].



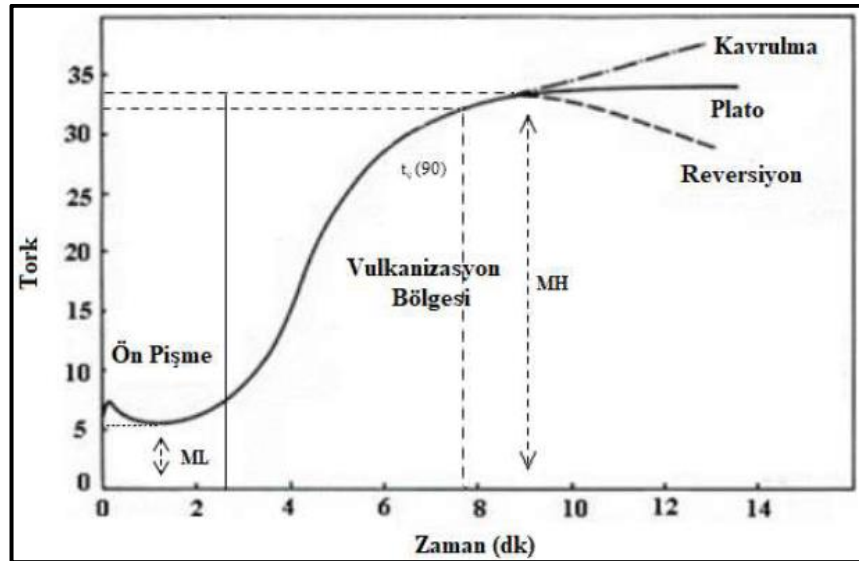
Şekil 1.20. DSC cihazının kesit alanı



Şekil 1.21. DSC termogramından elde edilen ısıl geçişler

### 1.3.2.2. Hareketli kalıp reometresi (MDR)

Kauçuk hamurlarının pişme sürelerini ve pişme özelliklerini belirlemek amacıyla hareketli kalıp reometresi kullanılır. Bu ekipmanda, kauçuk hamurların pişirme sırasındaki akma davranışından standart pişme eğrileri elde edilir. Reometre kauçuk hamuruna belirlenen sıcaklık ve basınçta salınım gerilimi uygular [50-51]. Reometrenin uyguladığı gerilim sonucunda, çaprazbağ yoğunluğundaki artışın sonucu olarak torktaki artış, zamanın fonksiyonu olarak ölçülür ve cihaz tarafından Şekil 1.22'deki gibi grafiğe geçirilir.



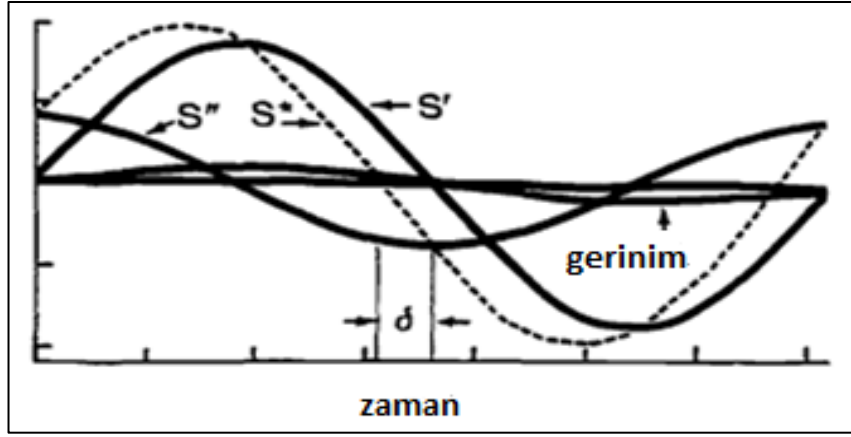
Şekil 1.22. Standart pişme eğrisi

Pişme eğrisinde gösterilen minimum tork değeri (ML) karışımın vizkozitesi ile ilgilidir. Reometrede test ilerledikçe kauçuk hamuru vulkanize olmaya başlar ve tork değeri artar.  $t_{2, ML}$  değerinin 2 Mooney birimi üstü değere gelmesi için gereken süredir ve hazırlanan karışımın ön pişme (scorh) süresini ifade eder.  $t_{90}$ , MH-ML değerinin %90'ına ulaşması için gereken süredir. Grafikteki eğrinin plato kısmına gelmesi ise karışımdaki pişmenin gerçekleştiğini ve oluşabilecek tüm çapraz bağların oluştuğunu ifade eder. Eğrideki bu nokta maksimum tork (MH) değerini gösterir. Bazı kauçuk hamurlarında ısıtma süresi uzadığında reversiyon meydana gelebilir. Reversiyona neden olan olaylar temel olarak zincir kesilmesi ve çaprazbağ kırılması sayılabilir. Bu durum, pişme tamamlandıktan sonra tork değerinin düşmesi ile sonuçlanır. Kürkürtlü pişirme sistemlerinde kauçuk hamurlarda uzun süreli pişme yapılırsa kavrulma (marching cure) denilen durum meydana gelebilir. Kavrulma olayı tork değerinin artışı ile kendini gösterir ve temel nedeni vulkanizasyon sırasında meydana gelen polisülfidik çaprazbağların parçalanarak yeni mono ve disülfidik çaprazbağların oluşmasıdır. Peroksitli pişirme sistemlerinde de kavrulma gözlenebilir. Burada kavrulmanın nedeni bozunmaya devam eden peroksitin yeni çaprazbağlar oluşturmasıdır [13-52-53].

### **1.3.2.3. Kauçuk proses analizörü (RPA)**

RPA, elastomerler için tasarlanmış bir test cihazıdır. Çalışma prensibi, cihaza konulan numuneye uygulanan sinusoidal torsiyonel gerininin sonucunda elde edilen sinusoidal torkun ölçülmesine dayanır. Tork ile beraber malzemelerin viskoelastik özellikleri de ölçülür [15].

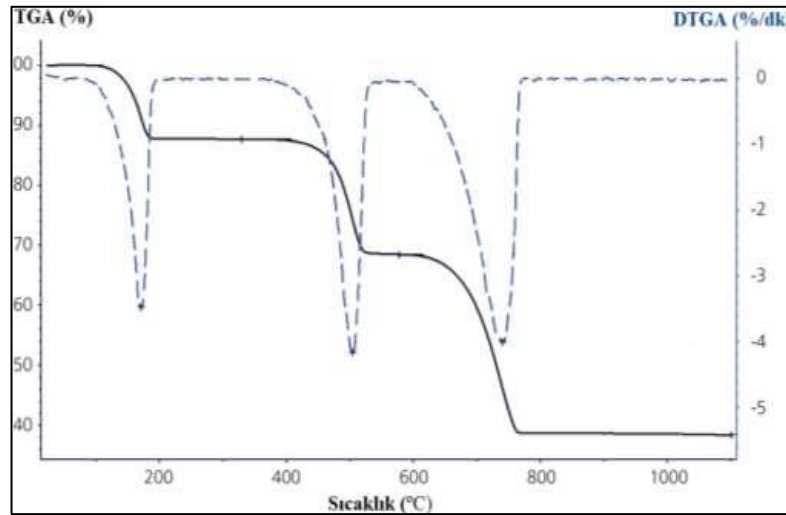
RPA'nın dizaynı reometrelere benzer, ancak reometrelerden farklı olarak izotermal olmayan koşullarda da çalışabilir. RPA'nın robotik motoru farklı frekans, sıcaklık ve gerinimde tarama yapabilir. Numuneye uygulanan farklı sinusoidal gerinimler numunenin zıt uçlarından elektronik cihaz ile ölçülür. Başlangıç ve bitiş gerinimi arasında olan açısal uzaklık, elektronik ve mekanik yöntemlerle ölçülür. Oluşan gerilim ve sinusoidal gerinim zamanın fonksiyonu olarak Şekil 1.23'deki gibi grafiğe aktarılır [54-55].



Şekil 1.23. RPA'de uygulanan sinusoidal gerininin gösterimi

#### 1.3.2.4. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz (TGA), numunenin kontrollü bir şekilde ısıtılması esnasında kaybettiği ağırlığı sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçme prensibine dayanır [45]. TGA'da numunenin ağırlık kaybı sabit hızda sıcaklığın fonksiyonu ya da sabit sıcaklıkta zamanın fonksiyonu olmak üzere iki şekilde ölçülmektedir. TGA'nın kullanım amacı genellikle malzemelerin ısıl kararlılığının değerlendirilmesi, dekompozisyon modeli ve kompozisyon analizi ile polimerleri tanıma şeklinde gerçekleştirilmektedir [56].

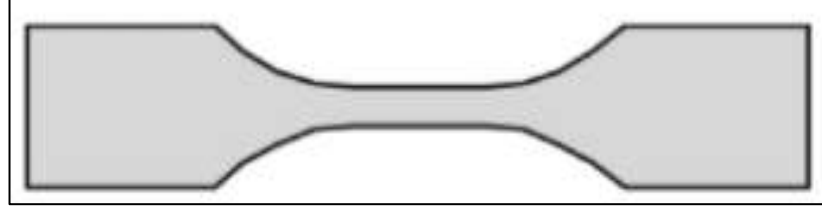


Şekil 1.24. TGA termogramı

Numunenin analizi bittiğinde Şekil 1.24'deki gibi TGA termogramı elde edilmektedir. Elde edilen TGA termogramı, bozunma hızı, bozunma sıcaklığı, bozunma reaksiyonları sonucunda gerçekleşen ağırlık kayıpları hakkında bilgi vermektedir [57].

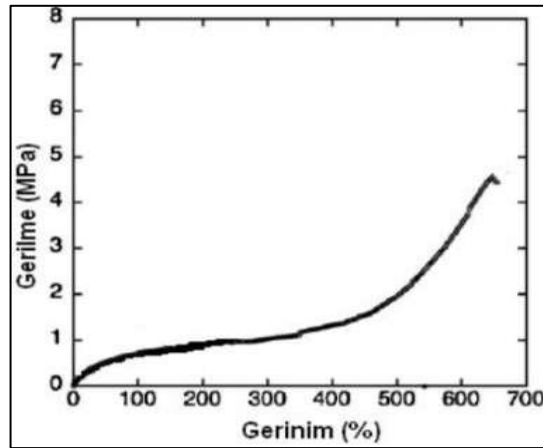
### 1.3.2.5. Çekme test cihazı

Çekme test cihazı, malzemelerin statik (durgun) deformasyon altında gösterdikleri tepkiyi belirlemek amacıyla kullanılır. Ekstansometre, sabit alt çene ve hareketli üst çeneden oluşmaktadır. Şekil 1.25'deki gibi çekme test standartlarına göre hazırlanan papyon örnek, çekme test cihazının iki çenesi arasına yerleştirilir [58].



Şekil 1.25. Papyon örnek

Numune genellikle ASTM D 412 ya da International Organization for Standardization (ISO 37) standartlarına göre sabit bir çekme hızında deformasyona maruz bırakılmakta ve bu deformasyona gösterdiği direnç ölçülmektedir [15]. Çekme test cihazı tarafından gerilmeye uzama verileri kaydedilir ve numune kopana kadar test devam eder. Çekme testi sonucunda numunenin elastik modülü, kopmada uzama değeri ve çekme dayanımı gibi özellikleri elde edilir. Çekme testi sonunda Şekil 1.26 elde edilen eğri altında kalan alan, numunenin kopana kadar absorbladığı enerjiyi vermektedir [59-60].



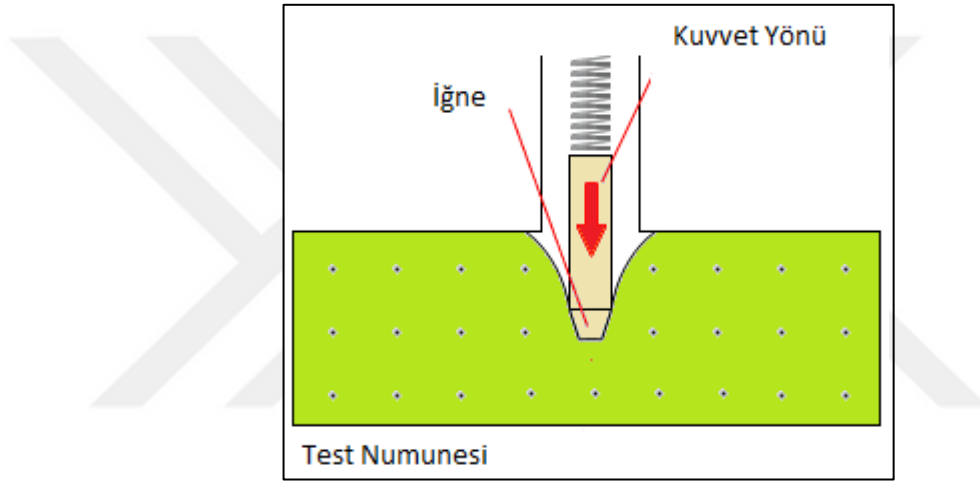
Şekil 1.26. Elastomerik malzeme için gerilim-gerinim eğrisi



### 1.3.2.6. Sertlik

Sertlik ölçümü, numunenin daha sert bir malzemeye kıyaslanmasına (aşınma, çizilme ve delinme) dayanmaktadır. Bir diğer ifade ile, numunenin daha sert bir malzemenin batmasına karşı gösterdiği dirençtir [61].

Sert bir iğne ile vulkanizat numuneye uygulanan deformasyona, numunenin gösterdiği direnç ölçülmektedir. Eğer iğneye uygulanan kuvvet yay yardımı ile uygulanıyorsa yöntemin adı “Durometre”dir. ISO 7619 standartına göre sertlik testi uygulanmaktadır. Sertlik testinin şematik gösterimi Şekil 1.27’de gösterilmiştir [15].



Şekil 1.27. Sertlik ölçümünün şematik

### 1.3.2.7. Aşınma direncinin ölçülmesi

Bu test prensip olarak, 6 mm kalınlığındaki silindirik malzemenin 40 m uzunluğundaki aşındırıcı yüzeye belirli bir basınçla sürtünmesi esasına dayanmaktadır. Test numunesinin hacim kaybından yola çıkılarak aşınma direnci hesabı yapılır. Şekil 1.28’de aşınma test cihazının şematik gösterimi verilmektedir [62].

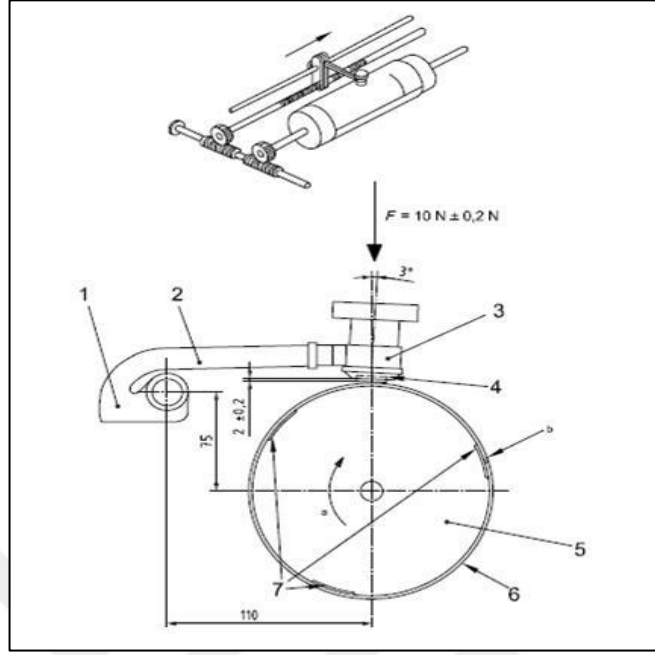
Aşınma değeri Denklem (1.1) kullanılarak hesaplanır;

$$\text{Aşınma (mm}^3\text{)} = \frac{W_1 - W_2}{d} \times 10^{-3} \quad (1.1)$$

$W_1$ : Test numunesinin aşınma öncesi ağırlığı (g)

$W_2$ : Test numunesinin aşınma sonrası ağırlığı (g)

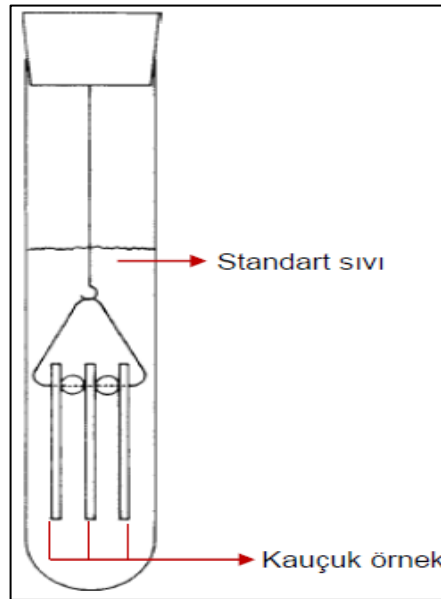
d: Yoğunluk ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) ifade etmektedir.



Şekil 1.28. Aşınma test cihazının şematik gösterimi

### 1.3.2.8. Yağ dayanımı

Yağ dayanımı ölçümü, belirlenen sıcaklık ve zaman parametrelerinde numunelerin sıvılar ile etkileşimini belirleyen bir test yöntemidir. Ölçüm için test numunesinin boyutları  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  olacak şekilde içinde test sıvısı olan kaba birbirlerine değmeyecek şekilde Şekil 1.29'da gösterildiği şekilde daldırılmaktadır [63].



Şekil 1.29. Test düzeneği

Belirlenen sıcaklık ve süre boyunca bekletilen test numuneleri oda sıcaklığına alınarak soğumaları beklenir. Yüzeyinden fazla yağ ya da yabancı maddeler temizlendikten sonra Denklem (1.2)'deki gibi tekrarlanan üç örneğin ortalaması alınıp yağ dayanımı hesaplanmaktadır.

$$\Delta M (\%) = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \times 100 \quad (1.2)$$

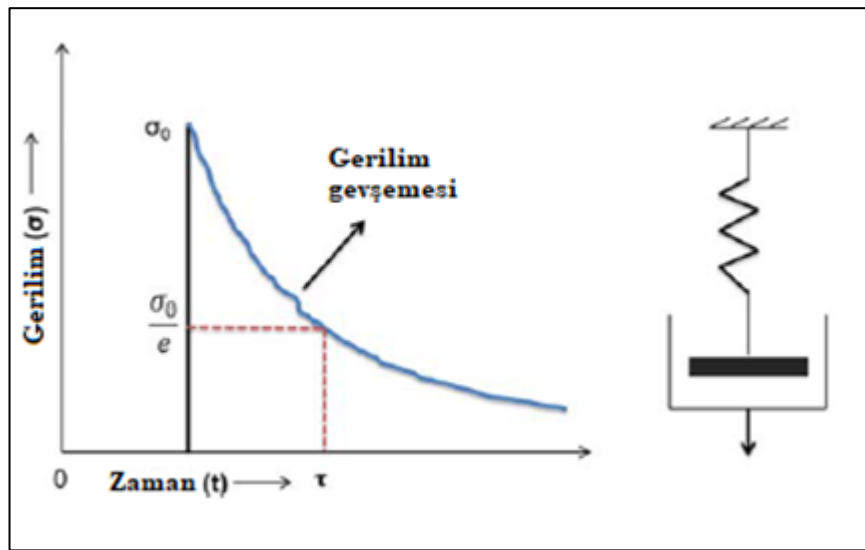
$\Delta M$ = Ağırlık değişimi

$M_1$ : Örneğin ilk ağırlığı

$M_2$ : Örneğin yağa daldırıldıktan sonra ölçülen ağırlığı ifade etmektedir.

### 1.3.2.9. Sıcaklık taramalı gerilim gevşemesi (TSSR) testi

Viskoelastik özellikteki polimerler, sabit gerinim altında tutulduklarında zamanla bu gerinimi devam ettirebilmek için daha az miktarda gerilime ihtiyaç duymaya başlarlar. Bu olaya gerilim gevşemesi denir. TSSR yönteminde öncelikle izotermal koşulda test numunesine önceden belirlenen sabit bir deformasyon uygulanır ve zamanın fonksiyonu olarak kuvvet ölçülür. Gerilim gevşemesi süreci, Şekil 1.30'de gösterildiği gibi basit Maxwell modelindeki gibi kuvvetin zamana bağlı fonksiyonunun katlanarak azalması olarak açıklanabilir [64].



Şekil 1.30. Zaman bağlı gerilim gevşeme eğrisi

Sabit sıcaklıktaki zamana bağılı gerilim  $\sigma(t)$ , Denklem (1.3)'deki gibi ifade edilebilir;

$$\sigma(t) = E_{izo}(t) \varepsilon_0 \quad (1.3)$$

$E_{izo}(t)$ : Zamana bağılı modül

$\varepsilon_0$ : İzotermal koşulda uygulanan gerinimi ifade etmektedir.

TSSR yönteminde ikinci bir tarama şekli de izotermal olmayan gerilim taramasıdır. Örnek, ayarlanabilen bir hızla (Örneğin 2°C/dk) ısıtılır. Ulaşılabilecek sıcaklık kauçuk esaslı malzemeler için en çok 300°C'dir. Bu sırada da gerilim, zamana ve sıcaklığa karşı kaydedilir. Bu sırada elde edilen gerilim değişimi profilinden, malzemenin ısıl dayanımı ve çaprazbağ yoğunluğu gibi ek bilgiler elde edilebilir.

### 1.3.3. Çaprazbağ yoğunluğu ölçümü ve kullanılan yöntemler

#### 1.3.3.1. Şişme deneyleri ile çaprazbağ yoğunluğu hesaplama

Kauçukların çaprazbağ yoğunluklarının hesaplanması Flory-Rehner eşitliğine dayanmaktadır. Flory-Rehner, bir diğer tanımıyla denge hacim şişme eşitliği, kauçukların belirlenen çözücü içerisinde şişmesi prensibine dayanmaktadır. Elastik toparlanma kuvvetleri, çaprazbağlanma noktaları arasında yer alan polimer zincirlerinin uzunluğu ile ters orantılıdır. Bu sebeple, çözücü içerisinde şişmenin fazla olduğu örneklerin çaprazbağ yoğunluğu daha düşük olmaktadır. Şişme ölçümü metodunda, kauçuk örnek belirlenen çözücüde bir süre bekletilir. Çözücü içerisindeki şişme oranına göre kauçuğun örneğin çapraz bağ yoğunluğu Denklem (1.4)'de verilen Flory-Rehner eşitliği ile hesaplanmaktadır;

$$V_e = \frac{-[\ln(1-V_2) + V_2 + XV_2^2]}{[V_s V_2^{\frac{1}{3}} \frac{V_2}{2}]} \quad (1.4)$$

$V_e$  = Çaprazbağ yoğunluğu (mol/cm<sup>3</sup>)

$V_2$  = Şişmiş örneğin hacim fraksiyonu

$V_s$  = Çözücünün molar hacim fraksiyonu (cm<sup>3</sup>/mol)

$X$  = Polimer-çözücü etkileşim parametresini ifade etmektedir.

Çaprazbağ yoğunluğu ölçülecek olan numune, içerdiği katkı maddelerinden arındırılmak amacıyla 24 h boyunca aseton içerisinde ekstrakte edildikten sonra etüvde kurutulur. Numune oda sıcaklığına geldiği anda tartılır ( $W_{in}$ ). Şişme derecesinin belirlenebilmesi için numune polimer-çözücü etkileşim parametresi ( $X$ ) bilinen bir çözücüde 72 h boyunca ekstrakte edilmektedir. Şişme süresi sona erdiğinde numune oda sıcaklığına getirilip üzerindeki fazla çözücü kurulandıktan sonra tartım yapılmaktadır ( $W_s$ ). Şişmiş numune, etüvde sabit bir tartıma gelene kadar kurutulur. Etüvden çıkarılan numune oda sıcaklığına geldiğinde tartılmaktadır ( $W_{ds}$ ) [65]. Şişme derecesi, Denklem (1.5) ile hesaplanmaktadır;

$$Q = \frac{W_s}{W_{ds}} - 1 \quad (1.5)$$

Şişme derecesi kullanılarak, şişmiş numunenin hacim fraksiyonu ( $W_2$ ) Denklem (1.6) ile hesaplanmaktadır;

$$W_2 = \frac{1}{1+Q} \quad (1.6)$$

Denklem (1.7)'den şişmiş numunedeki çözücünün hacim fraksiyonu bulunmaktadır;

$$W_1 = 1 - W_2 \quad (1.7)$$

Denklem (1.6) ve (1.7)' den hesaplanan ağırlık fraksiyonları polimer ( $d_1$ , g/cm<sup>3</sup>) ve çözücünün ( $d_2$ , g/cm<sup>3</sup>) yoğunluğuyla birleştirilerek Denklem (1.8) 'de gösterilen şişmiş örnekteki polimerin hacim fraksiyonuna ( $V_2$ ) geçilmektedir;

$$V_2 = \frac{\frac{W_2}{d_2}}{\frac{W_1}{d_1} + \frac{W_2}{d_2}} \quad (1.8)$$

Polimer-çözücü etkileşim parametreleri ( $X$ ) kullanılan kauçuğa bağlı olarak literatürden bulunmaktadır.

Flory-Rehner metodu, teorik olarak kauçukların çaprazbağ yoğunluğunu hesaplamada kullanılan en doğru metottur. Ancak metodun uygulanmasının uzun sürmesi, tartımların hassas olması, uygulamanın gücü ve tekrarlanabilirliğindeki eksikliklerden dolayı dezavantajları da beraberinde getirmektedir.

Flory-Rehner metodunda dolgunsuz kauçuklar üzerinde hesaplama yapıldığında sonuçlar oldukça hassas olabilmektedir. Ancak genelde kauçuklar takviye edici dolgularla beraber kullanılmaktadırlar. Bu sebeple, dolguların çaprazbağlı ağ içerisine yerleşmesi, dolgunun yüzeyinin kauçuktaki zincirlerle fiziksel ve kimyasal etkileşimi örneğin çaprazbağ yoğunluğunun ölçümünü etkilemektedir [66].

### 1.3.3.2. TSSR'dan elde edilen gerilim-gevşeme eğrileri üzerinde çaprazbağ yoğunluğu hesaplama

TSSR'da çaprazbağ yoğunluğu Şekil 1.31'de gösterilen Brabender marka cihaz tarafından yapılmaktadır. Numune elektrikle ısıtılan test odasına yerleştirilip ön gerinime maruz bırakılmaktadır [67]. Enstitüde TSSR ile ölçülen çaprazbağ yoğunluğu ölçümü %50 gerinim altında yapılmaktadır. Test ilk olarak oda sıcaklığında yani izotermal şartta ve ön gerinimde iki saat kadar bekletilmektedir. Bu esnada, numuneyi sabit gerinimde tutabilmek için gerilim değerleri zamana karşı kaydedilir. İzotermal periyodun bitmesi ile testin anizotermal periyodu başlamaktadır. Numune, belirlenen bir hızla belirli bir sıcaklığa kadar ısıtılmaya başlatılır. Bu esnada, gerilim değerleri zamana ve sıcaklığa karşı kaydedilmektedir.



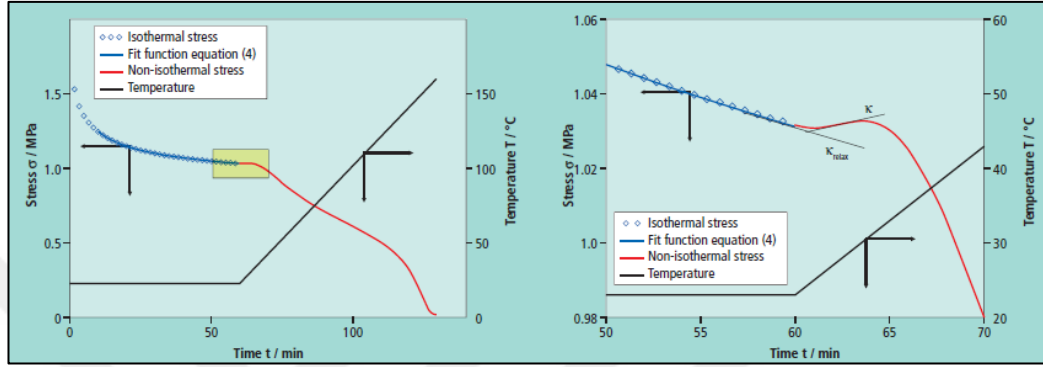
Şekil 1.31. TSSR metre cihazı

İzotermal ve izotermal olmayan periyodları gösteren bir TSSR eğrisi Şekil 1.32'de ve anizotermal fazın ayrıntılı gösterildiği TSSR eğrisi Şekil 1.34'de de gösterilmiştir. Anizotermal fazın eğrisinin altındaki alan TSSR indeksidir ve indeks ne kadar büyükse test örneği o kadar kauçuksu özellik sergilemektedir. TSSR-İndeks (TI) değeri, Denklem (1.9) ile ölçülmektedir. Denklemdeki  $T_x$  sıcaklığı,  $F/F_0$  kuvvet oranının,  $F_0$  başlangıç kuvvetine göre % x oranında azaldığı sıcaklığı gösterir;

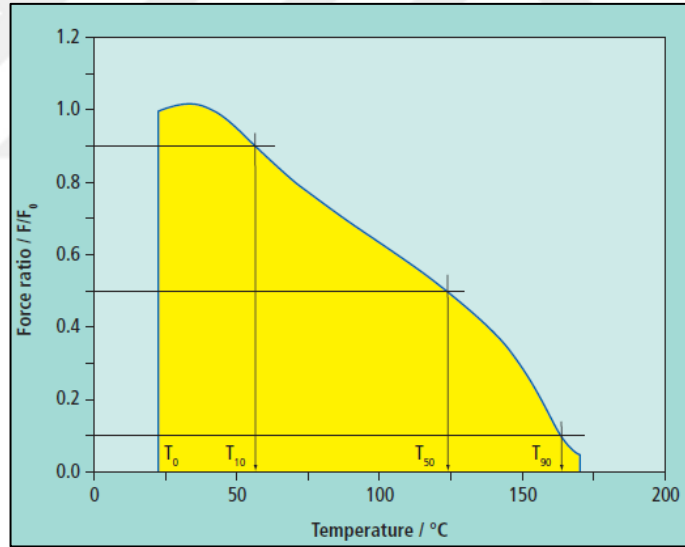
$$TI = \frac{\int_{T_0}^{T_{90}} \frac{F}{F_0} dT}{T_{90} - T_0} \quad (1.9)$$

TI= TSSR İndeks değeri,

$F_0$  =Başlangıç kuvveti. [67-68].



Şekil 1.32. TSSR eğrisinin izotermal olmayan fazı



Şekil 1.33. Tüm TSSR eğrisi

$T_{10}$ ,  $T_{50}$  ve  $T_{90}$  sıcaklık limitleri, test numunesinin ısıl dayanımı hakkında fikir verir. İzotermal olmayan faz başlangıcında, gevşeme eğrisi artan sıcaklığın etkisiyle yükselme sergiler. Bu yükselme bölgesinin eğimi, kauçuk elastisite teorisine göre çaprazbağ yoğunluğu ( $V_e$ ) ile ilişkilidir ve Denklem (1.10) ile hesaplanmaktadır;

$$\kappa = \left( \frac{d\sigma}{dT} \right)_\lambda = V_e R (\lambda - \lambda^{-2}) \quad (1.10)$$

$\kappa$ =Sıcaklık katsayısı,

$(d\sigma/dT)_\lambda$ =sabit gerinim altında denge geriliminin sıcaklığa göre türevi,

R=Universal gaz sabiti,

$\lambda$ = Gerinim değerini ifade etmektedir.

### 1.3.3.3. Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımına göre çaprazbağ yoğunluğu ölçümü

RPA ile çaprazbağ yoğunluğu hesabı, vulkanizasyon öncesinde hamurdaki fiziksel etkilerle oluşan çaprazbağların yoğunluğunun, vulkanizasyon anında oluşan kimyasal çaprazbağların yoğunluğundan ayrı değerlendirilmesine dayanmaktadır [69]. Kimyasal ve fiziksel etkileşimler toplandığında, doğrudan çaprazbağ yoğunluğu Denklem (1.11)'deki gibi ifade edilebilmektedir.

$$X_{\text{toplam}}=X_{\text{kimyasal}}+X_{\text{fiziksel}} \quad (1.11)$$

$X_{\text{toplam}}$ = Toplam çaprazbağ yoğunluğu,

$X_{\text{kimyasal}}$ =Vulkanizasyon esnasında oluşan çaprazbağların yoğunluğu,

$X_{\text{fiziksel}}$ =Vulkanizasyon öncesinde olan çaprazbağların yoğunluğunu ifade etmektedir.

$X_{\text{int}}$ 'in büyüklüğü, pişmemiş liener polimerlerde çaprazbağ yoğunludur. Mesela, çaprazbağ yoğunluğu plato modülü ile ilgilidir, ağ yapısını veya sınırlarını etkiler ve Denklem (1.12)'deki gibi hesaplanmaktadır;

$$G_N^0 = g_N \cdot v_{\text{int}} \cdot RT \quad (1.12)$$

$G_N^0$ = Hamurdaki frekanstan bağımsız segmentin (plato bölgesinde) depo modülü ( $G'$ ),

$g_N$ =Teoriden gelen faktör değeridir (front factor),

R=Universal gaz sabiti,

T=Mutlak test sıcaklığı,

$v_{\text{int}}$ =Hamurun başlangıçtaki çaprazbağ yoğunluğunu ifade etmektedir.



Üç fonksiyonlu çaprazbağlanma noktaları dikkate alınıp zincir uçlarının etkisi ihmal edilirse Denklem (1.13) ortaya çıkmaktadır.

$$v_{int}=2X_{int} \quad (1.13)$$

Denklem (1.13), denklem (1.12)'deki gibi düzenlenirse; ortaya Eşitlik (1.14)'deki denklem yazılmaktadır;

$$G_N^0 = g_N \cdot 2X_{int} \cdot RT \quad (1.14)$$

$X_{phy}$ 'yi hesaplayabilmek için kauçuk elastisite teorisinden sıfır frekans anındaki eşdeğer depo modülü esas alınır. Bu ilişki Denklem (1.15)'deki gibi ifade edilmektedir;

$$G_e = g_e \cdot 2X_{phy} \cdot RT \quad (1.15)$$

$g_e$ = Serbestçe hareket eden ağyapı için değer 0,5 ve uçları sabit ağyapı için değer 1'dir. Böylece Denklem (1.16) elde edilir;

$$G_e = G_x + G_N^0 \quad (1.16)$$

$G_x$ =Vulkanizasyon esnasındaki kimyasal çaprazbağların modüle katkısı,

$G_N^0$ =Çaprazbağ yapısındaki fiziksel dolanmaları göstermektedir [69].

Ayrıca tüm hamurların çaprazbağlanma derecesi Denklem (1.17) ile elde edilmektedir;

$$\vartheta = \frac{g}{Mc} \quad (1.17)$$

$\vartheta$ = Çaprazbağ yoğunluğu,

$Mc$ = Çaprazbağlanma derecesi,

$g$  = Yoğunluğu ifade etmektedir.

## 2. LİTERATÜR TARAMASI

Tez kapsamında yapılan literatür taraması iki farklı başlık altında toplanmıştır. İlk grupta ENR-50 üzerinde yapılan çalışmalar özetlenmiştir. İkinci grupta ise, tez çalışmasında pişirici sistemin geliştirilmesinde kullanılan HVA-2 ile yapılan çalışmalara yer verilmiştir. Bu grupta HVA-2'nin farklı polimer grupları üzerindeki etkilerinin değerlendirildiği çalışmalar anlatılmaktadır.

### 2.1. ENR-50 Üzerine Yapılan Çalışmalar

Noriman ve arkadaşları ENR-50'nin Stiren Bütadien Kauçuk/Geri Dönüştürülmüş Akrilonitril Bütadien Kauçuk (SBR/NBRr) karışımı üzerine olan etkisini incelemişlerdir [70]. SBR/NBRr hamurları açık milde 5 farklı bileşimde hazırlanmıştır ve ENR-50 oranı 10 phr'da sabit tutulmuştur (85/5/10, 75/15/10, 65/25/10, 55/35/10 ve 40/50/10). Hazırlanan hamurların pişme özellikleri, mekanik özellikleri, DSC kullanılarak ısıl özellikleri, Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) ile incelenen yapısal özellikleri ve SEM kullanılarak morfolojik özellikleri çalışılmıştır. Pişme özelliklerine bakıldığında ENR-50 ilavesi ile hazırlanan hamurların  $t_2$  ve  $t_{90}$  sürelerinin ENR-50 içermeyen hamurlara göre daha düşük olduğu gözlenmiştir. Ayrıca ENR-50 ilavesiyle hazırlanan hamurlarda maksimum tork değerinde ( $M_H$ ) artış ve minimum tork değerinde ( $M_L$ ) düşüş olduğu görülmüştür. Bununla birlikte ENR-50 içeren hamurların işlenebilirliğinin daha kolay olduğu sonucuna varılmıştır. ENR-50 ilavesiyle hamurların kopma dayanımı ve %100 modül değerlerinde iyileşme görülmüş, ancak kopmada uzama ve geri tepme özellikleri kötüleşmiştir. ENR-50 ilavesi ile ciddi oranda artan çaprazbağ yoğunluğunun malzeme üzerindeki olumlu etkileri SEM analizinde de gözlenerek doğrulanmıştır.

Ahmad ve arkadaşları, geri dönüştürülmüş NBR temelli eldivenlerin üretiminde karışımın kolaylığı ve maliyetin düşük olması nedeniyle ENR-50 kullanımını değerlendirmişlerdir [71]. ENR/NBRr hamurları açık milde farklı yükleme oranlarında (95/5, 90/10, 85/15, 75/25 ve 65/35) hazırlanmıştır. Hazırlanan hamurlar

üzerinde mekanik ve morfolojik testler yapılmıştır. ENR-50'nin NBRr ile karışımı sonucu elde edilen tüm hamur bileşimlerinde tüm çekme özelliklerinin (kopma dayanımı, modül ve kopmada uzama) iyileştiği görülmektedir. ENR-50 oranındaki artışa bağlı olarak gerilme modülünün de arttığı görülmüştür. Kırılma yüzeylerinden bakılan SEM görüntülerine göre ENR/NBRr karışımının arasındaki yapışma bu iki kauçuk türünün birbiri ile uyumlu olduğunu göstermektedir.

Hazwani Syaza ve arkadaşları, farklı oranlarda hazırlanan ENR-50/NBRr hamur karışımının sertlik ve şişme özelliklerini incelemiştirlerdir [72]. Hamurlar farklı NBRr yükleme oranlarında açık milde hazırlanmıştır. Karışımındaki NBRr oranının artması ile çaprazbağ yoğunluğundaki artışa bağlı olarak sertlik değerinde artış meydana gelmiştir. Genel olarak bakıldığında ENR-50 ve NBRr'da bulunan polar grupların varlığı hamurların sertlik ve şişme davranışlarını iyileştirmektedir.

Prasertsri ve arkadaşları, karbon siyahı ve kalsiyum karbonat ile hazırlanan ve farklı oranlarda ENR/EPDM bileşimlerinden oluşan hamurların mekanik, dinamik, morfolojik özelliklerini ve yakıtta şişme direncini incelemiştirlerdir [73]. Çalışılan ENR/EPDM oranları 100/0, 70/30, 50/50, 30/70, 0/100 şeklindedir. Hamurların pişme, mekanik, morfolojik ve şişme özelliklerinin belirlenebilmesi için kullanılan test ortamları gasol 91, dizel ve motor yağıdır. Mooney viskozitesinin ve pişme süresinin ENR miktarı arttıkça azaldığı, pişme hız indeksinin ve çaprazbağ yoğunluğunun ise arttığı görülmüştür. Hamur içerisindeki ENR miktarı arttıkça kopma dayanımı artış göstermiştir. İki kauçuk tipinin birbiri ile uyumlu ve karışabilir olması hamurların Tg değerindeki artışı açıklamaktadır. ENR/EPDM hamurlarının dizel yakıt ve motor yağı içerisindeki şişme dereceleri ENR ile azalmıştır; ancak gasol 91 yağı ile artmıştır. Bunun sonucunda bu tip kauçuk hamurlarının farklı yakıt direnci özelliklerinden dolayı farklı otomotiv uygulamalarında kullanılabileceği öngörülmüştür.

Sarkawi ve arkadaşları, kamyon sırt lastiği için silika ile güçlendirilmiş ENR'nin özelliklerini araştırmışlardır [74]. Polimer-dolgu etkileşimi açısından değerlendirildiğinde ENR ve silikanın oldukça güçlü bir etkileşim sergilediği ve karbon siyahı ile hazırlanan referans hamurlardan daha iyi kopma uzama ve modül değerleri verdiği görülmüştür. Dinamik özellikleri incelendiğinde silika dolgulu ENR

hamurlarının tan delta değerinin yüksek olduğu, yüksek ıslak tutuş ve düşük dönme direnci özelliği gösterdiği grlmştir.

Xu ve arkadaşları, ENR-40 üzerinde farklı oranlardaki silika ilavesinin etkisini incelemişlerdir [75]. Hazırlanan hamurların reolojik özellikleri, çaprazbağ yoğunluğu, mekanik özellikleri ve dinamik mekanik özellikleri incelenmiştir. FTIR ve NMR sonuçlarına göre ENR silika arasında arayüz etkileşiminin olduğu ve epoksi grupları ile Sİ-OH grupları arasında hidrojen bağlarının olduğu gözlenmiştir. Hamur içerisinde silanın dağılımı SEM ile incelenmiştir. Silika miktarındaki artış ile minimum ve maksimum tork değerlerinin arttığı grlmştir. Bu durum kauçuğun işlenebilirliğinin silika varlığından olumsuz yönde etkilendiğini göstermektedir. Silika miktarı arttıķa hamurların gerilme mukavemeti, yırtılma mukavemeti, %100 gerilme modülü ve sertlik değeri artmış, ancak kopma uzamasında düşüş grlmştir. Dinamik mekanik analiz sonuçlarına bakıldığında ENR-silika hamurlarında Tg değerlerinde azalan bir trend göze çarpmaktadır. Silika miktarının artışı ile hamurun termal oksidasyon kararlılığı zayıflamıştır.

Lu ve arkadaşları, karışamayan ENR-50 ve EPDM kauuklarını farklı sıcaklıklarda karıştırmışlar ve bu hamurları farklı karakterizasyon çalışmalarına tabi tutmuşlardır. [76]. Dinamik mekanik analiz sonuçlarında farklı iki tepe noktası olduğu, SEM ve TEM analizlerinde de morfolojik olarak bu iki kauçuğun moleküler boyutta karışmadığı grlmştir. Enerji dağılım spektrometresi analizinde, vulkanizasyon öncesi ve sonrasında iki faz gözlenmiştir.

Kinasih ve arkadaşları, farklı epoksidasyon derecelerinde (%10, %20, %30, %40 ve %50) ENR ile hazırlanan hamurları etkin vulkanizasyon sistemi ile pişirmiş ve n-pentandaki dayanımını incelemişlerdir [77]. Hamurların pişme özellikleri, mekanik özellikleri, şişme özellikleri incelenmiş, FTIR ve NMR analizleri ile yapıları aydınlatılmıştır. Hamurların camsı geçiş sıcaklıkları ise DSC ile llmştir. Epoksidasyon derecesindeki artışın ENR esaslı vulkanizatların n-pentandaki dayanımını arttırdığı grlmştir. Kalıcı deformasyon ve ıslık yaşlanma direncinin de artan epoksidasyon derecesiyle arttığı raporlanmıştır. Sertlik ve kopma dayanımı özelliklerinin ise epoksidasyon derecesinden etkilenmediği grlmştir [77].

## 2.2. HVA-2 ile Yapılan Çalışmalar

Halimatuddahlia ve arkadaşları bir çalışmada, PP/EPDM/NR üçlü karışımına HVA-2'nin etkisini incelemişlerdir [78]. Karışım 180°C'de çalışan laboratuvar tip bir karıştırıcıda 50 rpm rotor hızında hazırlanmıştır. HVA-2 içeren ve içermeyen PP/EPDM/NR karışımlarına mekanik, termal ve morfolojik testler yapılmıştır. HVA-2 ilavesi ile maksimum tork değeri, kopma dayanımı ve gerilme modülü artmıştır; ancak kopmada uzama değeri tam tersi bir davranış sergilemiştir. Karışımın % kristalinite değeri HVA-2 ilavesi ile artmıştır. SEM sonuçlarında kauçuk fazda çaprazbağların oluştuğu ve HVA-2'nin PP/EPDM/NR karışımının özelliklerini iyi yönde iyileştirdiği gözlenmiştir.

Muhammed ve arkadaşları, 60/40 oranda NR/LLDPE karışımının HVA-2 varlığında radyasyonla çaprazbağlanmasını incelemişlerdir [79]. Karıştırma prosesi 120°C'de 50 rpm karıştırma hızında ve 13 dakikada gerçekleştirilmiştir. Karışımların jel içeriği, kopma dayanımı, sertlik ve darbe testi sonuçları incelenmiştir. HVA-2 varlığından en çok etkilenen özelliğin kopma dayanımı olduğu görülmüştür. 60/40 oranda NR/LLDPE karışımında optimum HVA-2 oranı 2 phr olarak bulunmuştur. Bu oran için kopma dayanımının 17,2 MPa'dan 19 MPa'a çıkarılabildiği raporlanmıştır.

Awang ve arkadaşları, atık lastik (WTP) ve polipropilen (PP) karışımına dikünil peroksit (DCP) ve HVA-2 eklenmesi sonucu karışımların çekme dayanımlarını, şişme dirençlerini, morfolojik ve ısıl özelliklerini incelemişlerdir [80]. Her iki katkının da karışımın çekme özelliklerini, şişme direncini ve ara yüzey yapışmasını etkilediği görülmüştür. DCP ve HVA-2'nin varlığı atık lastiğin polipropilen içerisindeki dağılımını iyileştirdiği, ara yüzeydeki yapışmayı geliştirerek hem yağda hem de toluen içindeki şişme direncini arttırdığı görülmüştür.

Ismail ve arkadaşları ENR, etilen vinil asetat (EVA) ve ENR-50/EVA karışımlarının HVA-2 varlığındaki davranışlarını incelemişlerdir [81]. HVA-2 etkisinin ENR-50 içinde, EVA'ya göre daha anlamlı olduğu görülmüştür. HVA-2 ilavesi ENR-50 ve ENR-50/EVA karışımlarında hem çaprazbağ yoğunluğunu ciddi şekilde arttırmış, hem de arayüzey yapışmasını geliştirmiştir. Bu uyumlaştırıcı etki, aynı karışımların kopma dayanımlarında da belirgin bir artış olduğunu göstermiştir.

Kahar ve arkadaşları, HVA-2'nin yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE)/doğal kauçuk (NR)/termoplastik taptoka nişasta (TPS) karışımları üzerindeki özelliklerini incelemişlerdir [82]. Karışımlar iki grup halinde hazırlanmıştır. İlk grupta %5-%10-%20-%30 oranlarda TPS ile HVA-2'siz karışımlar, ikinci grupta ise sabit 70/30 oranında HDPE/NR ile HVA-2 ilaveli karışımlar yer almaktadır. HDPR/NR/TPS karışımlarının kopma dayanımı, Young modülü, kopmada uzama değerleri, karışımına HVA-2'nin ilavesi ile önemli ölçüde gelişme göstermiştir. Kopmada uzama değerlerinin 1,4 MPa, 2,3 MPa, 3,4 MPa ve 5,1 MPa iken sırasıyla 15 MPa, 12 MPa, 9,7 MPa, 7,87 MPa'a yükseldiği görülmüştür.

Bu çalışmanın en önemli özgün değeri, NR, ENR-50 ve bu iki kauçuğun birlikte kullanıldığı harmanlarının vulkanizasyonunda HVA-2'nin kullanılacak olmasıdır. Literatürde HVA-2 varlığında yapılan vulkanizasyon çalışmalarında hızlandırıcı kullanılmadan yapılan herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Literatürde HVA-2 varlığında yapılan vulkanizasyon çalışmalarında, hızlandırıcı kullanılmadan kükürt verici ilaveli herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.

### 3. MALZEMELER, YÖNTEM VE DENEYSSEL ÇALIŞMALAR

#### 3.1. Malzemeler

Bu tez çalışmasında kauçuk matris olarak, Muang Mai Guthrie Public Company (Tayland) firmasına ait, molce %50 epoksi içeren ENR-50 kodlu epoksidede doğal kauçuk ve Endonezya'dan alınan SIR20 kodlu doğal kauçuk kullanılmıştır. Dolgu maddesi olarak kullanılan karbon siyahı ASTM kodlu N330'dur ve Volgograd firmasından temin edilmiştir. Proses yağı olarak Petroyağ (Türkiye) firmasından temin edilen Vivatec 500 kodlu aromatik yağ kullanılmıştır. Kullanılan diğer hamur bileşenleri, kauçuk ve lastik sanayisinde yaygın olarak kullanılan kimyasallardır ve farklı firmalardan temin edilmişlerdir. Tez kapsamında kullanılan malzemeler Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Deneysel çalışmada kullanılan malzemeler

<b>Malzeme</b>	<b>Temin Edilen Firma/Ticari Kodu</b>
<b>Doğal Kauçuk</b>	Vietnam Kökenli/SIR20
<b>Epoksidede Doğal Kauçuk</b>	Muang Mai Guthrie Public Company
<b>Karbon Siyahı</b>	Volgograd/N330
<b>Aromatik Yağ</b>	Petroyağ / Vivatec 500
<b>Çinko Oksit</b>	RubberChem
<b>Stearik Asit</b>	RubberChem
<b>IPPD</b>	RubberChem
<b>TMQ</b>	RubberChem
<b>Ozon Wax</b>	RubberChem
<b>CBS</b>	Lanxess Chemistry
<b>Kükürt</b>	RubberChem
<b>DPTT</b>	Vestco
<b>PVI</b>	RubberChem
<b>HVA-2</b>	Actmix

#### 3.2. Hamur Hazırlama

Tez çalışması kapsamında hazırlanan hamurlar üç grupta ele alınmıştır. Birinci grupta kükürtlü pişirme sistemi ile NR, ENR-50 ve bu kauçukların 50/50 oranında

harmanlanması ile hazırlanan hamur formülasyonları yer almaktadır. Bu harmanların ısıl, reolojik ve mekanik testleri yapılmıştır ve elde edilen sonuçlar değerlendirilerek ikinci grup hamur formülasyonlarının belirlenmesinde yol gösterici olmuştur. İkinci grup hamurlar, aynı bileşim ve aynı vulkanizasyon sistemlerine, koajan olarak 5 phr HVA-2 eklenmesi ile elde edilen hamurlardan oluşmaktadır. Bu hamurların vulkanizasyon karakteristikleri de üçüncü grup hamur formülasyonlarının belirlenmesinde dikkate alınmıştır. Üçüncü grupta ise HVA-2 varlığında, hızlandırıcı tip ve oranlarında birtakım değişiklikler yapılarak alternatif vulkanizasyon sistemlerinin etkinlikleri değerlendirilmiştir.

Kauçuk hamurları, 2 L hacimli Met-Gür marka Banbury tipi laboratuvar mikseri ile karıştırıldıktan sonra açık milden geçirilerek levha haline getirilmiştir. Hazırlanan hamurların bileşimleri Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.2. Kauçuk hamuru bileşenleri

Malzeme (phr)	NR	ENR	NR/ENR	NR-H	ENR-H	NR/ENR-H	ENR-HV1	ENR-HV3	ENR-HV4
NR	100	0	50	100	0	50	0	0	0
ENR-50	0	100	50	0	100	50	100	100	100
Karbon Karası	55	55	55	55	55	55	55	55	55
Aromatik 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
IPPD <sup>a</sup>	2	2	2	2	2	2	2	2	2
TMQ <sup>b</sup>	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Ozon Wax	2	2	2	2	2	2	2	2	2
CBS <sup>c</sup>	2	2	2	2	2	2	-	-	-
Kükürt	2	2	2	2	2	2	2	0,5	2
DPTT <sup>d</sup>	-	-	-	-	-	-	-	2	2
PVI <sup>e</sup>	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
HVA-2	-	-	-	5	5	5	5	5	5

<sup>a</sup>N-İzopropil-N-fenil-p-fenilendiamin,

<sup>b</sup>2,2,4-Trimetil -1,2-dihidrokinolin

<sup>c</sup>N-Sikloheksil -2-benzotiyazol sülfenamid

<sup>d</sup>Dipentametilentiyuram tetrasülfid

<sup>e</sup>N-Siklohegziltio fitilalimid



İlk aşamada kauçukların uygun viskoziteye gelmesi için 25 rpm’de 2 dakika mastikasyon yapılmış, daha sonrasında mikserde aynı anda dolgu ve proses yağı atılarak 30 rpm’de 1 dakika boyunca tüm bileşenler karıştırılmıştır. Bu hamurun üzerine aktivatörler ve koruyucular Tablo 3.2’deki sırayla eklenerek 30 saniye daha karıştırılmıştır. Ön pişmenin engellenmesi amacıyla pişiriciler ve hızlandırıcılar hamura en son eklenmiştir. Bu hali ile hamur 30 rpm’de 1 dakika daha karıştırılmış ve hamur sıcaklığı 70°C civarında ölçülmüştür.

### **3.3. Hamur Karakterizasyonu ve Vulkanizasyon**

Hamurların ısıl analizleri Mettler Toledo marka ve DSC 1 Star System model diferansiyel taramalı kalorimetre ile cihazı kullanılarak yapılmıştır. Hazırlanan kauçuk hamurlarının çaprazbağlanma sıcaklıkları 25°C’den 250°C’ye 10°C/dk ısıtma hızı ve azot gazı (süpürücü gaz) ile belirlenmiştir.

Hamurların reolojik özellikleri ve pişme karakteristikleri Alpha Technologies Pioner döner kalıp reometresi (MDR) ile ölçülmüştür. Testler sırasında ASTM D5289 standardı izlenmiştir. Bu yöntemde, numune salınım yapan iki çene arasına yerleştirilir. Sabit sıcaklıkta numunenin sergilediği tork değerindeki artış zamanının bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirilir. Ölçülen özellikler arasında minimum tork, maksimum tork, ön pişme süresi (ts2) ve optimum pişme süresi (t90) yer almaktadır. Bu veriler kullanılarak hamurların pişme hız indeksi (CRI) ve pişme genliği (CE) değerleri hesaplanmıştır [83].

Hamurlar DSC’den belirlenen çaprazbağlanma sıcaklığı ve bu sıcaklıkta MDR’den okunan optimum pişme süresi uyarınca, sıcak preste aynı sıcaklıkta ve 150 bar basınçta vulkanize edilmiştir. Vulkanizasyon, mekanik testlerin yapılacağı örnekleri hazırlamak üzere 2 ve 6 mm kalınlıktaki plaka kalıplarda gerçekleştirilmiştir. Örnekler, bu plakalardan, standart kesme bıçakları yardımıyla çıkarılmıştır.

Hamurların dinamik özellikleri, Alpha Technologies RPA2000 kauçuk proses analizörü ile test edilmiştir. İşlenebilirliğin değerlendirilmesi amacıyla kauçuk hamurunda frekans taraması yapılmıştır. Frekans taraması pişmemiş örnek üzerinde 100°C’de, 0,1-33 Hz aralığında ve %7 deformasyonda (gerinim) gerçekleştirilmiş ve

frekansa karşı  $\tan \delta$  değerleri kaydedilmiştir. Aynı ölçüm, örnek cihaz kalıbında vulkanize edildikten sonra da gerçekleştirilmiştir. Vulkanizat üzerinde ölçülen, frekansa karşı  $\tan \delta$  değerleri malzemenin elastik performansını değerlendirmede kullanılmıştır. Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımına göre kimyasal ve fiziksel çaprazbağ yoğunluğu değerleri ayrı ayrı ölçülmüştür. Bu yöntemde, kauçuk hamurun depo modülü 100°C’de, 5 Hz’de %3,5 gerinimde 5 dakika boyunca ölçülür. Bu süredeki ortalama depo modülü değeri kullanılarak fiziksel çaprazbağ yoğunluğu Eşitlik 1.13 ile hesaplanmıştır. Devamında hamur, daha önce seçilen sıcaklıkta ve MDR’den ölçülen optimum pişme süresince vulkanize edilir. Vulkanizat üzerinden yine 100°C ve %3,5 gerinimde, bu kez 0,5 Hz’de ortalama depo modülü değeri Eşitlik 1.15 ile toplam çaprazbağ yoğunluğunun hesaplanmasında kullanılır (Eşitlik 1.15).

#### **3.4. Vulkanizatlara Uygulanan Karakterizasyon Yöntemleri**

Hamurların ısıl kararlılığı Mettler Toledo marka TGA cihazı ile yapılmıştır. Azot ortamında numuneler 25°C’den 600°C’ye 10°C/dk hızla ısıtılmıştır.

Çekme testi Instron marka 3345 Model üniversal test cihazı ile, ASTM D412 standardına göre ve 500 mm/dk çekme hızında yapılmıştır. Test öncesinde örnekler 2 mm kalınlığındaki vulkanize olmuş plakalardan kesilerek hazırlanmıştır. Numune kalınlıkları komparatör yardımıyla okunmuştur ve her bir hamurdan 5 numune test edilerek, ortalama sonuçlar raporlanmıştır. Çekme testinden elde edilen sonuçlar kopma dayanımı, kopmada uzama, %100 uzamadaki gerilme modülü değerleridir.

Vulkanize olmuş örneklerin sertlikleri, Zwick marka durometre ile, ASTM D2240 standardına göre Shore A türünden ölçülmüştür. Her hamur için 5 farklı numunenin sertlik ölçümleri yapılmış ve ortalaması raporlanmıştır.

Aşınma testi, Devotrans marka aşındırma cihazı ile, ASTM D5963 standartına göre yapılmıştır. Aşındırma silindiri 400 mm uzunluğundadır ve aşındırma basıncı 5-10 N arasındadır. 16 mm çapında ve 6 mm kalınlığında olan numune, tartıldıktan sonra 2 mm’lik kısmı aşındırıcı silindir ile temas edecek şekilde aşındırma cihazına yerleştirilir. Dönen silindir üzerinde 40 m (42 tur) boyunca aşındırılır. Test sonrasında tekrar tartılan ve yoğunluğu bilinen numunenin hacim kaybı raporlanır. Her

numuneden 5 örnek test edilmiş ve Eşitlik 1.1 kullanılarak hesaplanan test sonuçlarının ortalaması aşınma kaybı olarak raporlanmıştır.

Tüm hamurlar için ısıl yaşlanma dayanımının belirlenmesi için, vulkanize olmuş örnekler 25°C'de 22 h, 70°C'de 70 h ve 100°C'de 70 h boyunca hava sirkülasyonlu etüvde bekletilmiş, sertlik ve çekme testleri tekrarlanmıştır. Hamurların yaşlanma sonrası özellikleri, yaşlanma öncesi aynı özelliklerin düzeyleri ile kıyaslanarak yaşlanma dayanımı değerlendirilmiştir.

Vulkanize olmuş örneklerin yağda şişme düzeylerinin değerlendirilmesi için 2x2 cm boyutlarında örnekler, içinde 70°C'de test sıvısı olan kaba birbirlerine değmeyecek şekilde yerleştirilmiştir. Bu şekilde 70 h boyunca bekletilen test numuneleri, test süresinin bitimindeoda sıcaklığına alınıp şartlandırılmıştır. Yüzeyinden fazla yağ temizlendikten sonra Eşitlik 1.2'teki gibi hesaplanan yağ dayanımı değerleri 3 paralel örnek için ortalama alınarak raporlanmıştır.

Tez kapsamında hazırlanan hamurların gerilim gevşeme davranışları, Brabender marka TSSR-metre ile, ASTM G154-05 standartına göre ölçülmüştür. Numune kalınlığı 2 mm'dir. Numune, cihazın haznesine yerleştirildikten sonra %50 gerinim uygulanmış, bu halde ve 30°C'de 2 saat bekletilmiştir. Bekleme sırasında gerilim gevşemesi nedeniyle azalan kuvvet, başlangıç kuvvetine oranlanarak izlenmiştir. Devamında aynı numune 200°C'ye 2°C/dk hızda ısıtılmış, bu sırada yine kuvvet değerlerindeki değişim izlenmiştir. Numunenin ısıtılmanın başladığı ilk anki davranışı, kauçuk elastisite teorisinden yola çıkılarak çaprazbağ yoğunluğunun hesaplanmasında kullanılmıştır [67,68]. Ayrıca ısıtma sırasındaki kuvvet düşüşünden de malzemenin sıcaklık dayanımının değerlendirilmesinde yararlanılmıştır.

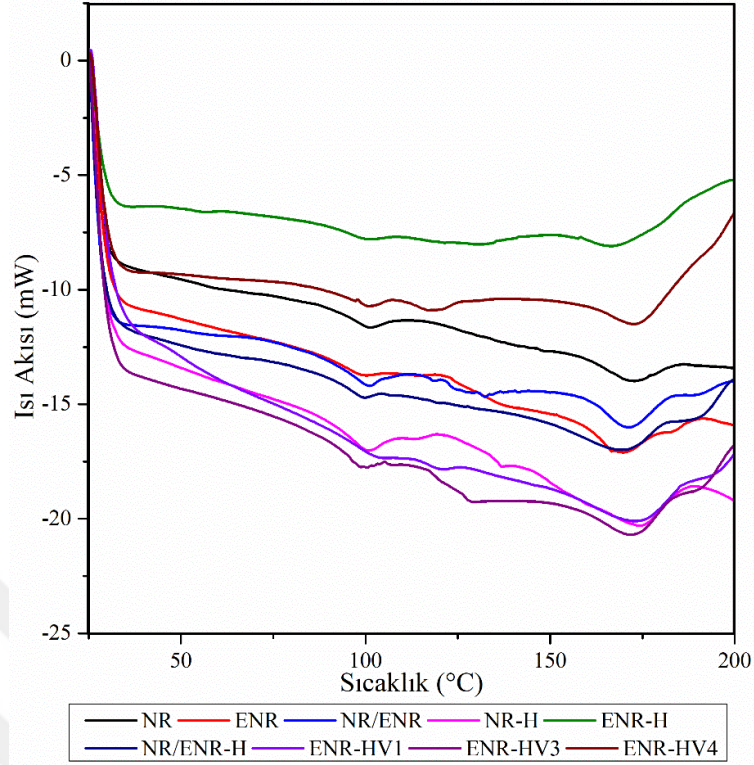
Tüm vulkanizatlarda çaprazbağ yoğunluğu ölçümleri, ASTM D 6814-2 standardına göre şişme oranlarından faydalanılarak Flory-Rehmer Eşitliği (Eşitlik 1.4) ile hesaplanmıştır. Her hamur bileşimi için 3 örnekten hesaplanan çaprazbağ yoğunluğu değerleri raporlanmıştır. İlk olarak hamurlar aseton içerisinde bir gün boyunca ekstrakte edilmiştir ve asetonun çıkartıldıktan sonra 70°C'de etüvde kurutulmuştur. Polimer-çözücü etkileşim parametresi bilinen çözücü içerisinde üç gün boyunca bekletilmiştir. Şişme dengesine ulaşan hamurlar üzerindeki fazla çözücü alındıktan sonra tartılmıştır. Son aşamada numuneler tekrar 70°C'de etüvde kurutulmuştur ve tartılmıştır.

#### **4. BULGULAR VE TARTIŞMA**

Tez çalışması kapsamında hazırlanan hamurlar üç grupta ele alınmıştır. Birinci grupta kükürtlü pişirme sistemi ile NR, ENR-50 ve bu kauçukların 50/50 oranında harmanlanması ile hazırlanan hamur formülasyonları yer almaktadır. Bu harmanların ısıl, reolojik ve mekanik testleri yapılmıştır ve elde edilen sonuçlar değerlendirilerek ikinci grup hamur formülasyonlarının belirlenmesinde yol gösterici olmuştur. İkinci grup hamurlar, aynı bileşim ve aynı vulkanizasyon sistemlerine, koajan olarak 5 phr HVA-2 eklenmesi ile elde edilen hamurlardan oluşmaktadır. Bu hamurların vulkanizasyon karakteristikleri de üçüncü grup hamur formülasyonlarının belirlenmesinde dikkate alınmıştır. Üçüncü grupta ise HVA-2 varlığında, hızlandırıcı tip ve oranlarında birtakım değişiklikler yapılarak alternatif vulkanizasyon sistemlerinin etkinlikleri değerlendirilmiştir. Tüm hamurlar için DSC ile belirlenen pişme sıcaklıklarında çekilen reometre eğrilerinden vulkanizasyon karakteristikleri belirlenmiştir. RPA ile işlenebilirliğin belirlenmesi için hamur üzerinden, elastik performansın belirlenmesi için ise vulkanizat üzerinden frekans taraması gerçekleştirilmiştir. RPA ile ayrıca Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımı uyarınca fiziksel ve kimyasal çaprazbağ yoğunlukları ayrı ayrı hesaplanmıştır. Belirlenen pişme sıcaklığında optimum pişme sürelerince pişirilen vulkanizatların ısıl, fiziksel ve mekanik özellikleri belirlenmiş, yaşlanma sonrası bu özelliklerdeki değişimler ortaya koyulmuş, çaprazbağ yoğunlukları ölçülmüş ve sıcaklık taramalı gerilim-gevşeme davranışları incelenmiştir.

##### **4.1. DSC ile Çapraz Bağlanma Sıcaklığının Belirlenmesi**

Hazırlanan hamurların ortak ve en uygun çapraz bağlanma sıcaklıklarının belirlenebilmesi amacıyla 25°C'den 250°C'ye 10°C/dk ısıtma hızında DSC termogramları elde edilmiştir. Tüm hamurlara ait termogramlar Şekil 4.1'de verilmiştir. DSC termogramlarında ilerleyen sıcaklıklarda gözlenen ekzotermik piklerin ortak bölgesi olan 160°C'nin, tüm hamurlar için ortak en uygun vulkanizasyon sıcaklığı olarak alınabileceği görülmektedir.



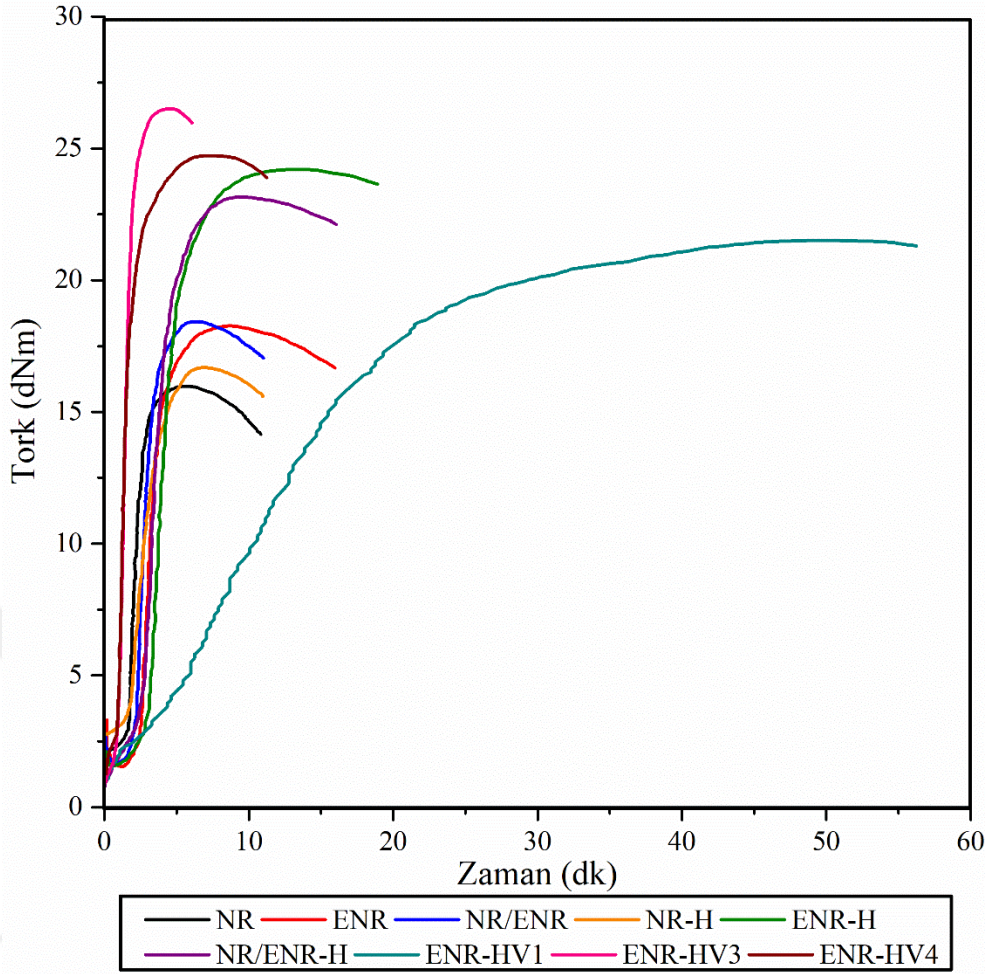
Şekil 4.1. Hamurların DSC termogramları

#### 4.2. MDR ile Belirlenen Pişme Karakteristiği ve Reolojik Özellikler

Hazırlanan hamurların pişme karakteristikleri ve reolojik özellikleri MDR tipi reometre kullanılarak belirlenmiştir. Tüm hamurlar için 160°C’de elde edilen reometre eğrileri Şekil 4.2’de gösterilmektedir. Reometre eğrilerinden okunan önemli reolojik özellikler ve bu özelliklerin değerlendirilmesiyle hesaplanan pişme hız indeksi (CRI) ve pişme genliği (CE) değerleri ile birlikte Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. Tüm hamurların pişme özellikleri

Malzeme	ML (dNm)	MH (dNm)	t <sub>90</sub> (dk)	Pişme Genliği (dNm)	CRI (dk <sup>-1</sup> )
NR	2,09	16,26	3,09	14,17	76,14
ENR	1,33	18,84	4,64	17,51	46,51
NR/ENR	1,55	18,56	3,86	17,01	59,06
NR-H	2,46	16,84	4,35	14,38	39,58
ENR-H	1,05	24,39	6,36	23,33	27,57
NR/ENR-H	1,41	23,19	5,38	21,78	34,05
ENR-HV1	1,54	21,92	26,23	20,37	4,44
ENR-HV3	0,79	26,08	2,52	25,29	77,32
ENR-HV4	1,04	24,93	2,17	23,89	60,00



Şekil 4.2. Tüm hamurlara ait reometre eğrileri

$M_L$  değeri hazırlanan hamurun viskozitesi hakkında bilgi vermektedir. Deneysel çalışmada kullanılan ENR-50'nin viskozitesi, NR'a göre daha düşüktür. Bu durum, ENR-50'nin daha kolay işlenebildiğini işaret etmektedir. NR ve ENR'nin eşit oranda harmanlanması ile elde edilen hamurların viskoziteleri de beklendiği şekilde her iki kauçuk ile hazırlanan hamurların ortalama seviyelerindedir. Aynı pişirme sisteminin kullanıldığı NR, ENR ve NR/ENR kodlu hamurların pişme genlikleri kıyaslandığında, ENR-50 varlığının pişme düzeyini belirgin şekilde arttırdığı görülmektedir. ENR-50 içerisinde, NR'a oranla %50 daha az doymamışlık bulunmasına rağmen daha yüksek pişme düzeylerinin elde edilebilmesi, epoksi halkalarının vulkanizasyon sırasında açılarak vulkanizasyona katıldığını işaret etmektedir. Pişme hız indeksi değerleri incelendiğinde ise aynı 3 hamur için, ENR-50 oranına paralel olarak vulkanizasyon hızının da düştüğü gözle çarpmaktadır. Pişme genliği verileri ile birlikte değerlendirildiğinde, düşük vulkanizasyon hızlarının, epoksi halkalarının

vulkanizasyona katılma mekanizmasının aktif hızlandırıcı kompleksleri ile reaksiyona girerek bu türleri daha erken tüketmesi ve böylece NR vulkanizasyonuna kıyasla daha düşük olması şeklinde değerlendirilmiştir. Epoksi halkalarının açılmasında hızlandırıcı komplekslerinin etkili olabileceği daha önce literatürde rastlanan çalışmalarda da ifade edilmektedir [84, 85].

HVA-2 eklenmesiyle, sadece NR matrinden oluşan NR-H kodlu hamurun pişme genliğinde önemli bir değişiklik gözlenmemiş, pişme hızı ise yaklaşık yarısına düşmüştür. ENR-H hamurunda da pişmenin yavaşladığı görülmektedir; ancak bu yavaşlama NR-H hamuruna kıyasla çok daha azdır. Aynı hamurun pişme genliğini incelendiğinde, %30'un üzerinde bir artış olduğu, bu artışın ayrıca NR/ENR-H hamurunda da orantılı bir şekilde gözlemlendiği dikkati çekmektedir. Buradan, HVA-2'nin ENR'nin çapraz bağlanmasında etkili bir koajan olarak görev yaptığı açıkça anlaşılmaktadır. HVA-2'nin yapısındaki primer amin yapısının epoksi halka açılması reaksiyonunda etkili olduğu, halka açılması sonucu oksijen köprüleri üzerinden ek çaprazbağlar oluştuğu düşünülmektedir [78,84].

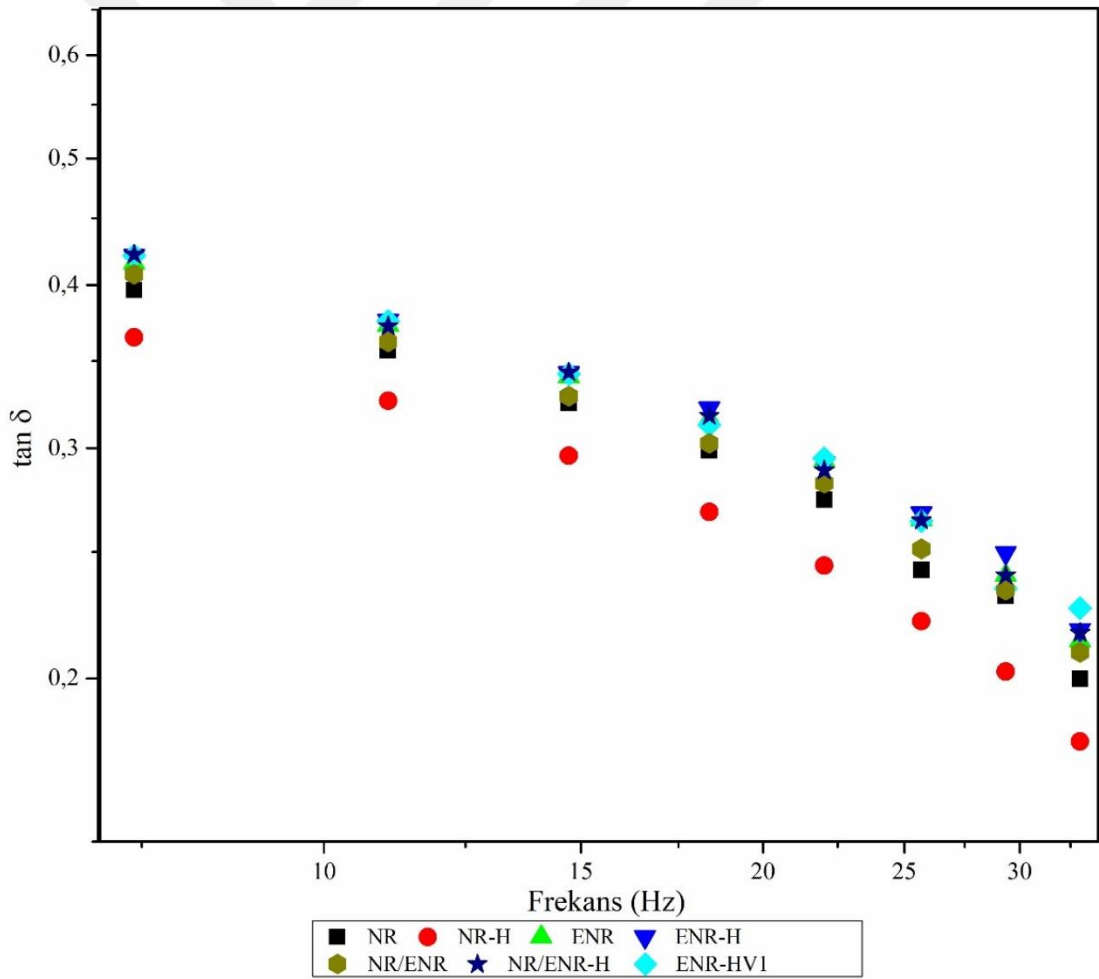
Üçüncü grup hamurlar olarak ele alınan ENR-HV1, ENR-HV3 ve ENR-HV4 hamurlarında pişirici sistemde yapılan değişiklikler sırasıyla hızlandırıcıların bileşimden tamamen çıkarılması, CBS yerine aynı oranda DPTT kullanılması ve kükürdün 2 phr'den 0,5 phr'ye düşürülmesi, son olarak da CBS içermeyen hamur bileşiminde DPTT ve kükürdün 2 phr olarak kullanılmasıdır. ENR-HV1 kodlu hamur, hızlandırıcı içermemesi nedeniyle oldukça geç pişme vermektedir, bunun yanında ise çapraz bağlanma düzeyinin ENR-H hamuruna kıyasla artış göstermediği görülmektedir. Kükürt verici sistemin uygulandığı ENR-HV3 hamurunda hem çapraz bağlanma düzeyi hem de pişme hızı oldukça yüksek bir seviyeye çekilebilmiştir. Öyle ki, kükürt miktarının 2 phr'ye arttırıldığı ENR-HV4 hamurunda bile elde edilen pişme hızı ve genliği ENR-HV3 hamurundaki kadar yüksek değildir.

### **4.3. RPA ile Ölçülen Dinamik Test Sonuçlarının Değerlendirilmesi**

#### **4.3.1. Hamur ve vulkanizatlarda frekans taraması**

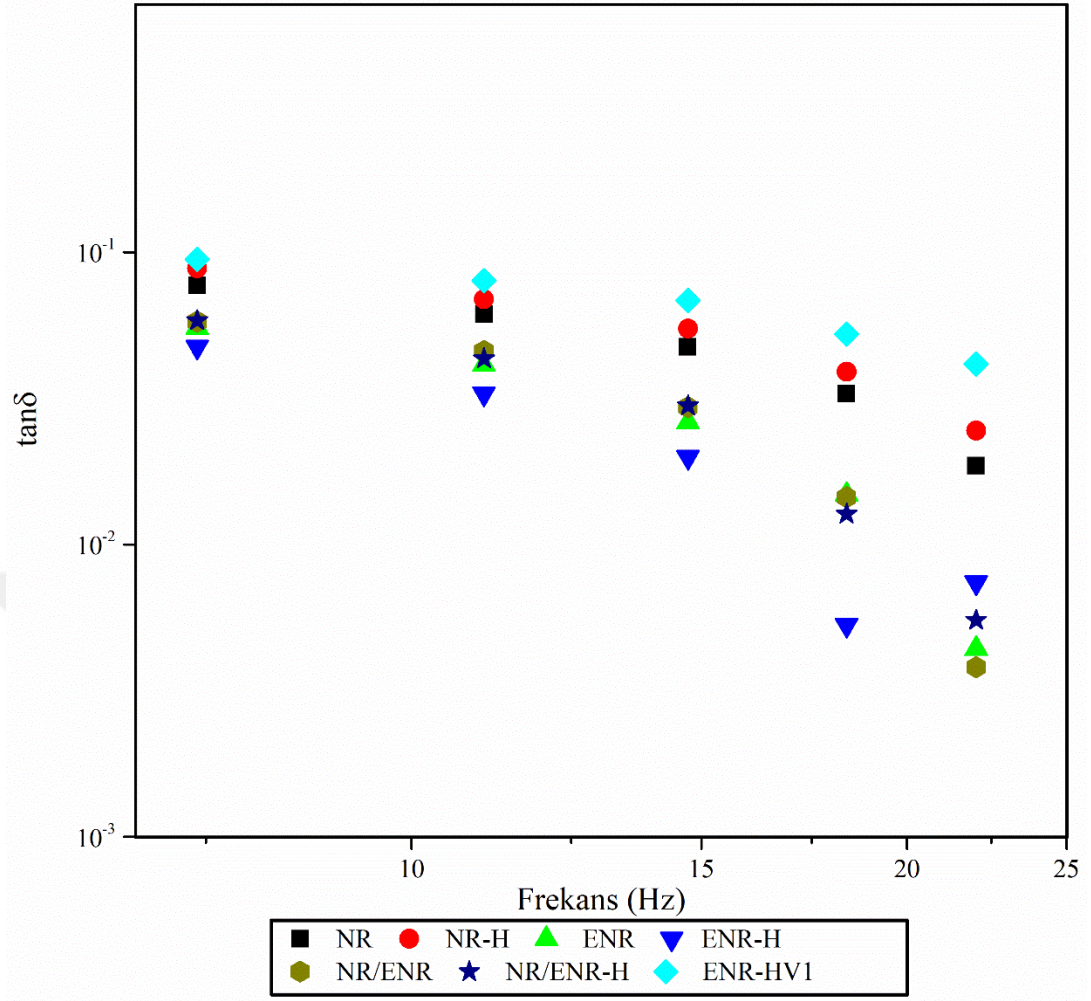
Tüm hamurlar için pişme öncesinde gerçekleştirilen, 0,1-33 Hz aralığındaki frekans taraması sonuçları Şekil 4.3'te verilmiştir. Hamur üzerinden ölçülen  $\tan \delta$  değerlerinin

hamurun işlenebilirliği ile orantılı olduğu değerlendirilerek, pişirici sistemden bağımsız olarak ENR ilavesinin, kullanılan NR tipi için hamur hazırlama aşamasını bir miktar kolaylaştırdığı görülmektedir. Ayrıca, bu avantajın yüksek frekanslarda, bir başka deyişle yüksek karıştırma hızlarında daha belirgin olduğu söylenebilir. Aynı hamurlar RPA kalıbında vulkanize edildikten sonra 0,1-33 Hz aralığında frekans taramasına tabi tutulmuş ve sonuçlar Şekil 4.4'te verilmiştir. Burada, frekans taramasında ölçülen  $\tan \delta$  değerlerinin malzemelerin elastik özellikleri ile ters orantılıdır. Genel olarak ENR'nin elastik performansının NR'dan zayıf olduğu görülmektedir. HVA-2 eşliğinde çaprazbağlanarak hazırlanan NR-H örneğinin elastik karakteri, artan çaprazbağ yoğunluğu ile iyileşme göstermiştir. Bununla birlikte ENR'nin HVA-2 varlığında çapraz bağlanması ile hazırlanan örneklerde ise NR'daki kadar çarpıcı bir avantaj görülmemektedir.



Şekil 4.3. Pişmemiş hamurlar için frekans  $\tan \delta$  ilişkisi





Şekil 4.4. Pişmiş hamurlar için frekans tan $\delta$  ilişkisi

#### 4.3.2. Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımına göre hesaplanan çaprazbağ yoğunlukları

RPA'da pişmemiş ve pişmiş hamurların fiziksel, kimyasal ve toplam çaprazbağ yoğunlukları Tablo 4.2'de verilmiştir. Fiziksel çaprazbağ yoğunlukları, beklendiği gibi hamur hazırlama aşamasındaki değişimlere bağlı olduğu düşünülen küçük sapmalar dışında tüm hamurlar için oldukça yakın seyretmektedir. Dikkat çeken en belirgin sonuç, HVA-2 ile hazırlanan NR hamurunda fiziksel çaprazbağ yoğunluğunun artmasıdır. Bu durum, koajan kullanımının dolgu-polimer etkileşimini de olumlu yönde etkilemiş olmasına bağlanmaktadır. Bununla birlikte, bu bulguyu desteklemek üzere farklı analizler yapılması gerektiği düşünülmektedir. Pişirici sistem performansı ile ilişkilendirilebilen kimyasal çaprazbağ yoğunluklarının ise bağlı değerlendirildiğinde Tablo 4.1'de verilen pişme genliği değerleri ile uyumlu olduğu

görülmektedir. H kodlu hamurlarda vulkanizasyon sırasında oluşan çaprazbağların miktarı, fiziksel çaprazbağ yoğunluklarının yakın seyretmesi dolayısıyla da toplam (görünür) çaprazbağ yoğunlukları belirgin şekilde yüksek olarak ölçülmüştür.

Tablo 4.2. Pawlowski-Lee-Coran yaklaşımına göre hesaplanan çaprazbağ yoğunlukları

	<b>Kimyasal çaprazbağ yoğunluğu (mol/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Fiziksel çaprazbağ yoğunluğu (mol/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Toplam çaprazbağ yoğunluğu (mol/m<sup>3</sup>)</b>
<b>NR</b>	162,9	63,8	226,8
<b>ENR</b>	178,1	76,0	254,1
<b>NR/ENR</b>	179,2	69,6	249,3
<b>NR-H</b>	176,2	73,3	249,5
<b>ENR-H</b>	250,7	67,5	318,2
<b>NR/ENR-H</b>	243,3	54,9	298,2
<b>ENR-HV1</b>	278,5	62,5	341,1
<b>ENR-HV3</b>	345,6	47,2	392,8
<b>ENR-HV4</b>	289,1	50,8	360,8

Tüm hamurların çaprazbağlar arası molekül ağırlıkları, Denklem 1.17'ye göre hesaplanmıştır ve Tablo 4.3'te verilmektedir. Burada çaprazbağ yoğunluğu yüksek olan hamurların çaprazbağlar arası molekül ağırlığının düşük olduğu görülmektedir.

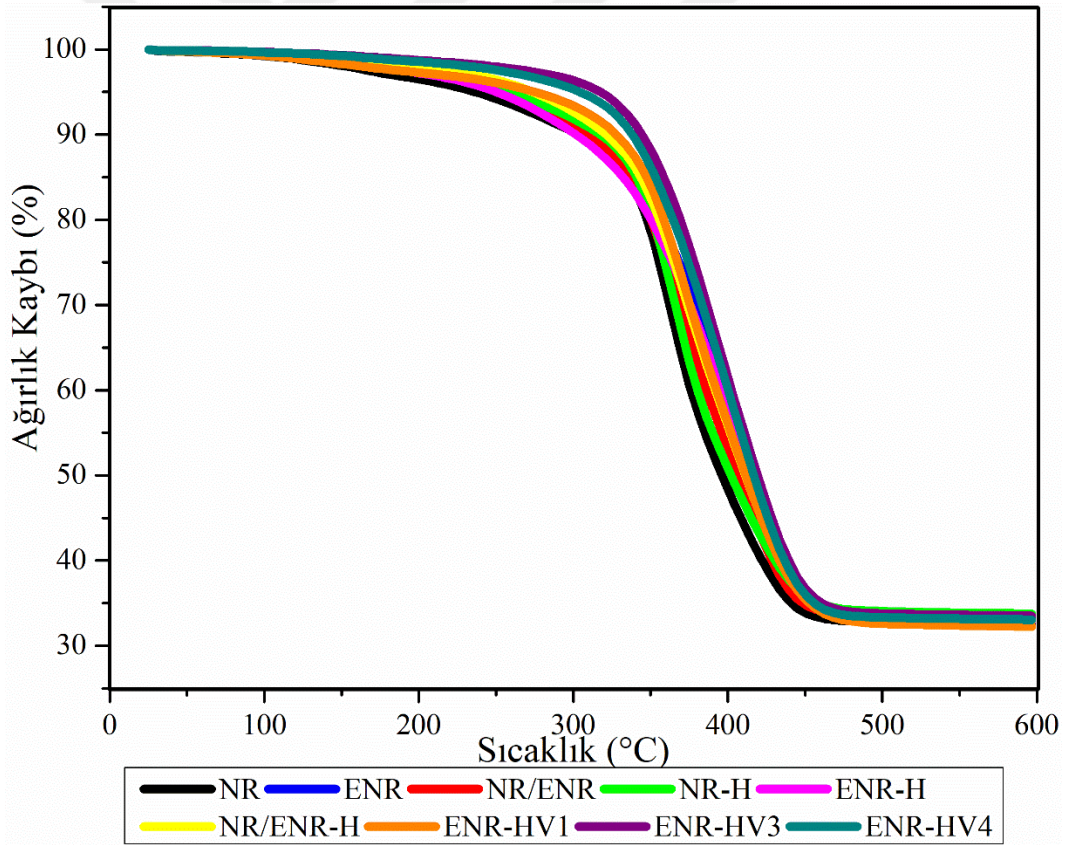
Tablo 4.3. Pawlowski-Lee-Coran yaklaşımına göre hesaplanan çaprazbağlar arası molekül ağırlıkları

	<b>Hamurların yoğunlukları (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Toplam çaprazbağ yoğunluğu (mol/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Çaprazbağlar arası molekül ağırlığı (x10<sup>-3</sup>) (g/mol)</b>
<b>NR</b>	1,117	226,8	4,9
<b>ENR</b>	1,174	254,1	4,6
<b>NR/ENR</b>	1,138	249,3	4,5
<b>NR-H</b>	1,115	249,5	4,4
<b>ENR-H</b>	1,162	318,2	3,6
<b>NR/ENR-H</b>	1,154	298,2	3,8
<b>ENR-HV1</b>	1,189	341,1	3,4
<b>ENR-HV3</b>	1,188	392,8	3,1
<b>ENR-HV4</b>	1,182	360,8	3,3

#### 4.4. Vulkanizatların Isıl Kararlılıkları

Tez çalışması kapsamında hazırlanan tüm hamurların vulkanizasyon sonrası ısı kararlılıkları TGA cihazı ile incelenmiştir. Şekil 4.5’de tüm hamurlara ait TGA termogramları, Şekil 4.6’da tüm hamurlara ait DTGA termogramları gösterilmektedir.

Tüm örneklerin ısıl bozunması tek aşamada ve genel olarak bakılırsa 220°C ile 420°C arasında gerçekleşmiştir. En düşük bozunma sıcaklığına sahip olan örnek NR kodlu örnektir. Bununla birlikte, HVA-2 ile birlikte vulkanize edilen NR-H kodlu örneğin bozunma sıcaklığının 20°C kadar ileriye kaymış olduğu hem Şekil 4.5’den, hem de Tablo 4.4’ten açıkça görülmektedir. Bu durum, HVA-2 ile hazırlanan NR esaslı vulkanizatların referanslarından daha yüksek ısıl kararlılık sergilediğinin bir göstergesidir ve önemli bir bulgu olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 4.5. Tüm hamurlara ait TGA termogramları

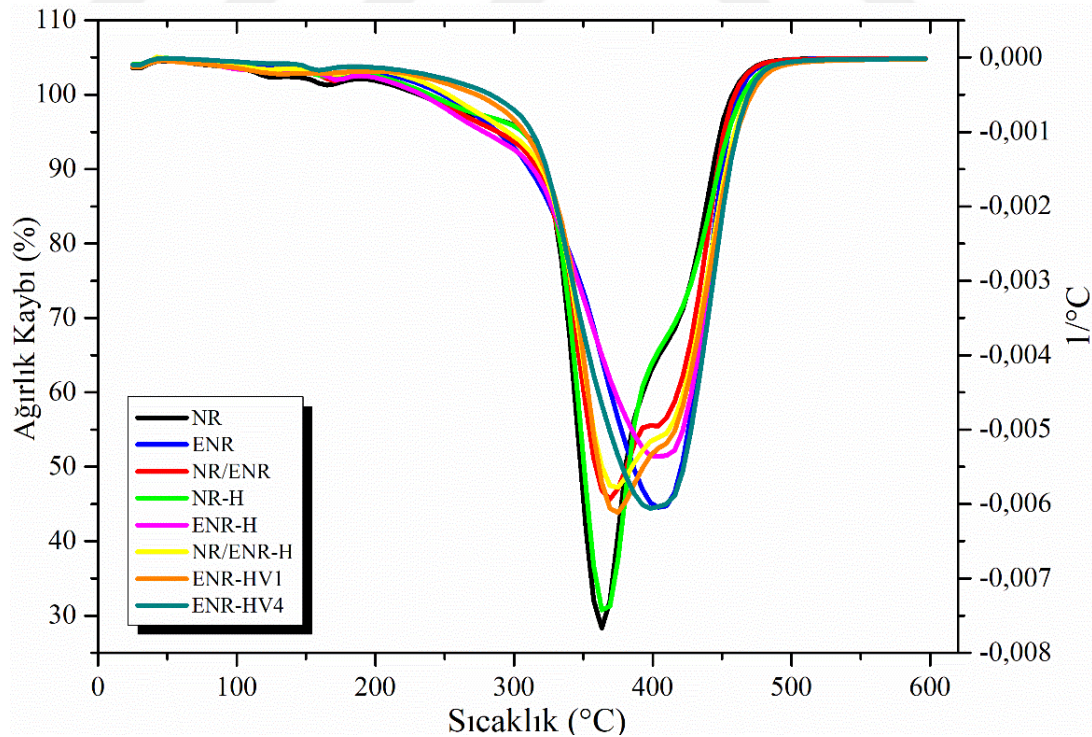
ENR kodlu örneklerde gözlenen ısıl kararlılık, %5 ve %10 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklıklar esas alınarak değerlendirildiğinde, alternatif pişirme sistemlerinin

kullanımıyla belirgin şekilde geliştiği, bu gelişmenin vulkanizatların çaprazbağ yoğunlukları ile orantılı olduğu görülmektedir.

HVA-2'nin kimyasal yapısı (Şekil 1.15) göz önüne alınırsa, çaprazbağ yapısına katılabildiği sürece kauçuk malzemede bir ısı bariyeri olarak görev alabileceği, bozunma sırasında matrisin daha fazla enerjiye ihtiyaç duymasını sağlayacağı anlaşılmaktadır. Bu bulgu Alwaan, Bijirami ve Ismail'in yaptığı çalışmalarda yapılan değerlendirmeleri doğrular niteliktedir [80,85,86].

Tablo 4.4. Tüm vulkanizatlara ait TGA termogramlarından elde edilen önemli veriler

	$T_{d5}$ (°C)	$T_{d10}$ (°C)	Kül Miktarı (%)	$t_{deg-pik}$ (°C)
<b>NR</b>	236,47	303,22	32,68	363,88
<b>ENR</b>	264,97	314,79	33,40	406,24
<b>NR/ENR</b>	256,30	308,60	33,44	368,58-404,49
<b>NR-H</b>	260,16	317,79	33,74	365,92
<b>ENR-H</b>	250,17	301,52	32,92	402,88
<b>NR/ENR-H</b>	273,64	321,13	32,99	373,90-408,92
<b>ENR-HV1</b>	275,4	327,80	32,24	374,34
<b>ENR-HV3</b>	317,49	344,37	33,50	394,49
<b>ENR-HV4</b>	304,21	338,05	33,06	397,39

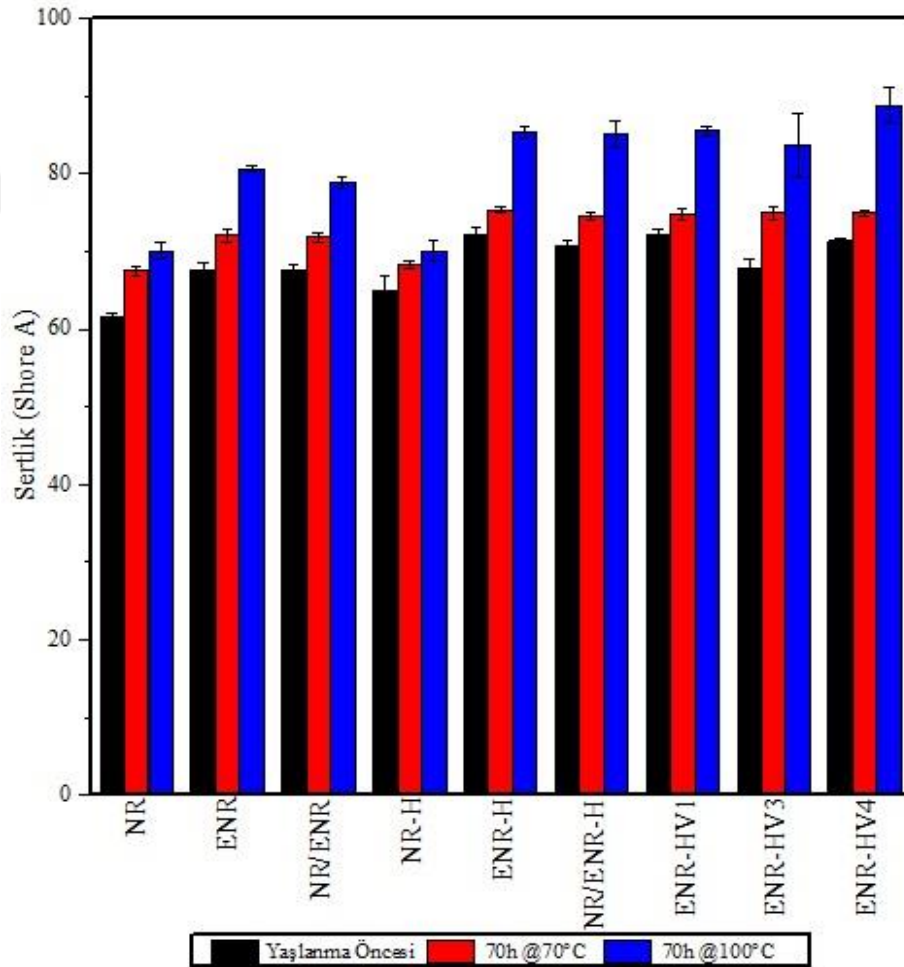


Şekil 4.6. Tüm hamurlara ait DTGA termogramları



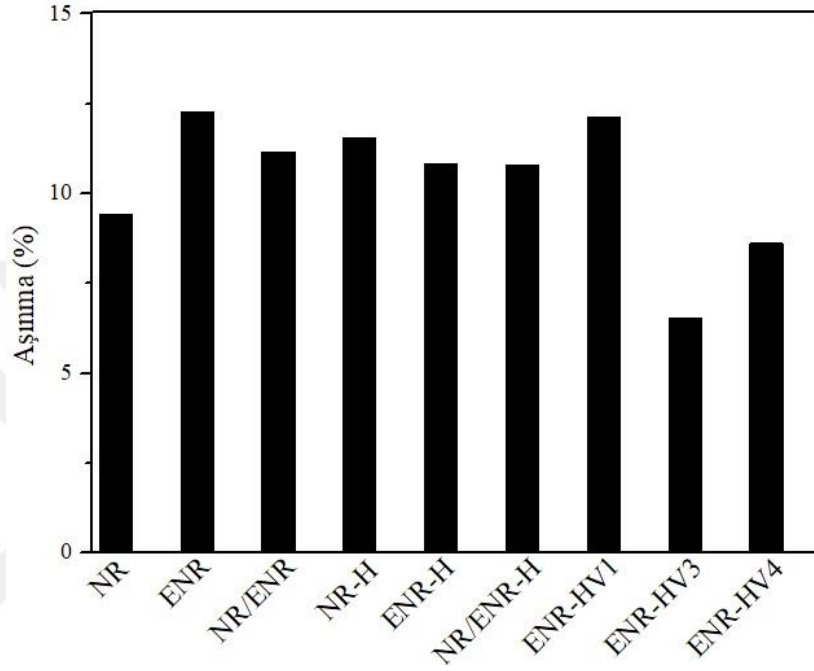
#### 4.5. Vulkanizatların Fiziksel Özellikleri

Tüm hamurların yaşlanma öncesi, 70°C’de 70 saat ve 100°C’de 70 saat ısı yaşlandırma sonucu ölçülen sertlik değerleri Shore A türünden Şekil 4.7’da karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Tüm hamurlar birlikte değerlendirildiğinde ENR’nin NR’dan daha yüksek sertlikte olduğu görülmektedir. Tüm hamurlarda yaşlanma sıcaklığının artması sonucu sertliğin de arttığı görülmektedir. NR ve NR-H kodlu örnekler kıyaslandığında, TGA termogramlarından da görüldüğü gibi HVA-2’nin NR için ısı yaşlanmayı yavaşlattığı, dolayısıyla yaşlanma sonrası özellik kaybını azalttığı anlaşılmaktadır. Aynı durum ENR hamurlarında 70°C yaşlandırma koşulunda da geçerlidir; ancak yaşlanma sıcaklığı 100°C’ye çıkarıldığında sertliğin daha çok arttığı görülmektedir. Bu durum, ilerleyen bölümlerde belirtileceği şekilde, HVA-2 varlığında oluşan ek çapraz bağlanmalara (post-cure) bağlanmaktadır [46,87].



Şekil 4.7. Tüm hamurların yaşlanma öncesi ve sonrası sertlik değerleri

Tüm hamurların aşınma dayanımı testi sonuçları Şekil 4.8’de verilmiştir. Burada dolgu ve lastikleştirici tip ve oranlarının aynı olmasından dolayı, temel olarak karşılaştırılması gereken değişken kauçuk tipleridir. Pişirme sistemleri kaynaklı sertlik değişimlerinin neden olduğu küçük farklılıklar dışında NR ve ENR’nin aşınma performansının oldukça benzer olduğu söylenebilir.

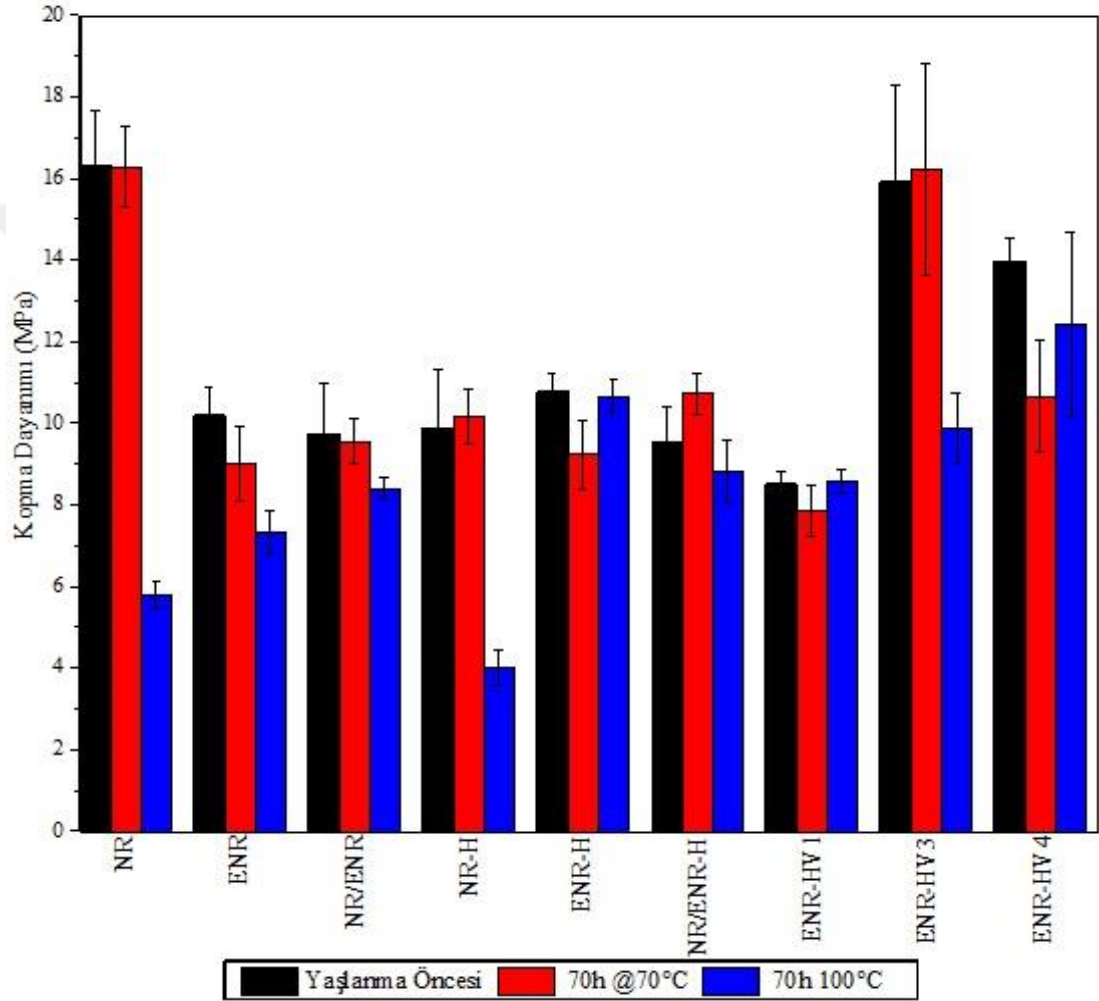


Şekil 4.8. Tüm vulkanizatların aşınma kayıpları (%)

#### 4.6. Vulkanizatların Mekanik Özellikleri

Tüm vulkanizatlara yaşlanma öncesi, 70°C’de 70 saat ve 100°C’de 70 saat ısı yaşlandırma sonrası yapılan çekme testleri sonucu elde edilen kopma dayanımı değerleri Şekil 4.9’da verilmiştir. Orijinal kopma dayanımları değerlendirildiğinde, ENR içeren tüm örneklerde, NR esaslı örneklerle kıyasla kaydadeğer bir mekanik performans kaybının olduğu görülmektedir. Bu durum ortam sıcaklıklarında kullanım için ENR adına bir dezavantaj olarak değerlendirilebilir. DPTT ile hazırlanan ENR-HV3 ve ENR-HV4 hamurları için bu kayıp büyük ölçüde giderilebilmiştir. Kükürt verici sistem ile gerçekleştirilen vulkanizasyona rağmen yüksek kopma dayanımı elde edilebilmesi, aynı zamanda DPTT varlığında oluşan çaprazbağların klasik kükürt vericilerle kıyaslandığında daha esnek bir yapıda olduğu sonucunu göstermektedir. Benzer bulgu, Niyogi tarafından yapılan çalışma sonuçlarıyla da örtüşmektedir [32].

Isıl yaşlanma sonrası kopma dayanımı değerlendirildiğinde, NR ve ENR için farklı tabloların ortaya koyulduğu görülmektedir. 70°C’de gerçekleştirilen yaşlanma sonrasındaki özellik kaybı NR ve ENR için benzer seviyelerde olmasına rağmen, sürekli kullanım sıcaklığı en çok 90°C olarak kabul edilen NR’ın tek başına kullanıldığı bileşimlerde 100°C’de yaşlandırma sonrasında kopma dayanımı değişiminin kabul edilebilir seviyede olmadığı görülmektedir.



Şekil 4.9. Tüm vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma dayanımı sonuçları

Yüksek çaprazbağ yoğunluğu elde edilen NR-H örneği için de aynı durum söz konusudur. ENR içeren örneklerde orijinal kopma dayanımının NR içerenlere kıyasla daha düşük olmasına rağmen, her iki sıcaklıkta da yaşlanma sonrası kayıpların da düştüğü, 100°C’de yaşlanma sonrası, daha önce sertlik testi sonuçlarından da görüldüğü gibi ilave çaprazbağ oluşumu (post-cure) etkisiyle belirgin düzeyde iyileşmiş kopma dayanımı değerleri elde edildiği görülmektedir. 0,5 phr gibi oldukça

düşük oranda kükürt kullanılan ENR-HV3 örneğinde 100°C yaşlanma sonrası kopma dayanımının düşmesi kükürt eksikliği nedeniyle post-cure etkisinin gözlenememesine bağlanmaktadır.

#### 4.7. Vulkanizatların Yağda Şişme Davranışları

Hazırlanan hamurların, sıcaklık ve zaman gibi tanımlanan koşullarda sıvılarla etkileşimini belirleme amacıyla yağ dayanım ölçümleri yapılmıştır. Tüm hamurlar ASTM D471 standartına göre IRM-902 referans yağında 70°C’de üç gün boyunca bekletilmiştir. Test süresi tamamlandıktan sonra hamurların ağırlık değişimleri hesaplanmıştır ve şişme dereceleri Tablo 4.4’de verilmiştir. İlk olarak, sadece NR ve sadece ENR esaslı örneklerin şişme düzeylerindeki büyük fark göze çarpmaktadır. Pişirici sistemin değişmesiyle kauçukların yağ dayanımında ölçülebilir bir değişim olmamıştır. Tablo 4.5’te dikkat çeken başka bir bulguda, iki kauçuk tipinin eşit oranlarda harmanlandığı NR/ENR örneklerinde yağ dayanımının fraksiyonel olarak beklenenden %40 civarında daha iyi olmasıdır. Bu bulgu, yağ dayanımının doğal kauçuktan daha iyi olduğu bilinen ENR’nin küçük oranlarla harmanlanması durumunda bile doğal kauçuğun yağ dayanımını sinerjik olarak geliştirebileceğini işaret etmektedir ve önemli bir bulgu olarak değerlendirilmiştir.

Tablo 4.5. Tüm hamurların şişme dereceleri

Malzeme	$\Delta M$ (%)
NR	22,34
ENR	0,26
NR/ENR	8,73
NR-H	22,78
ENR-H	0,31
NR/ENR-H	7,32
ENR-HV1	0,45
ENR-HV3	0,37
ENR-HV4	0,31

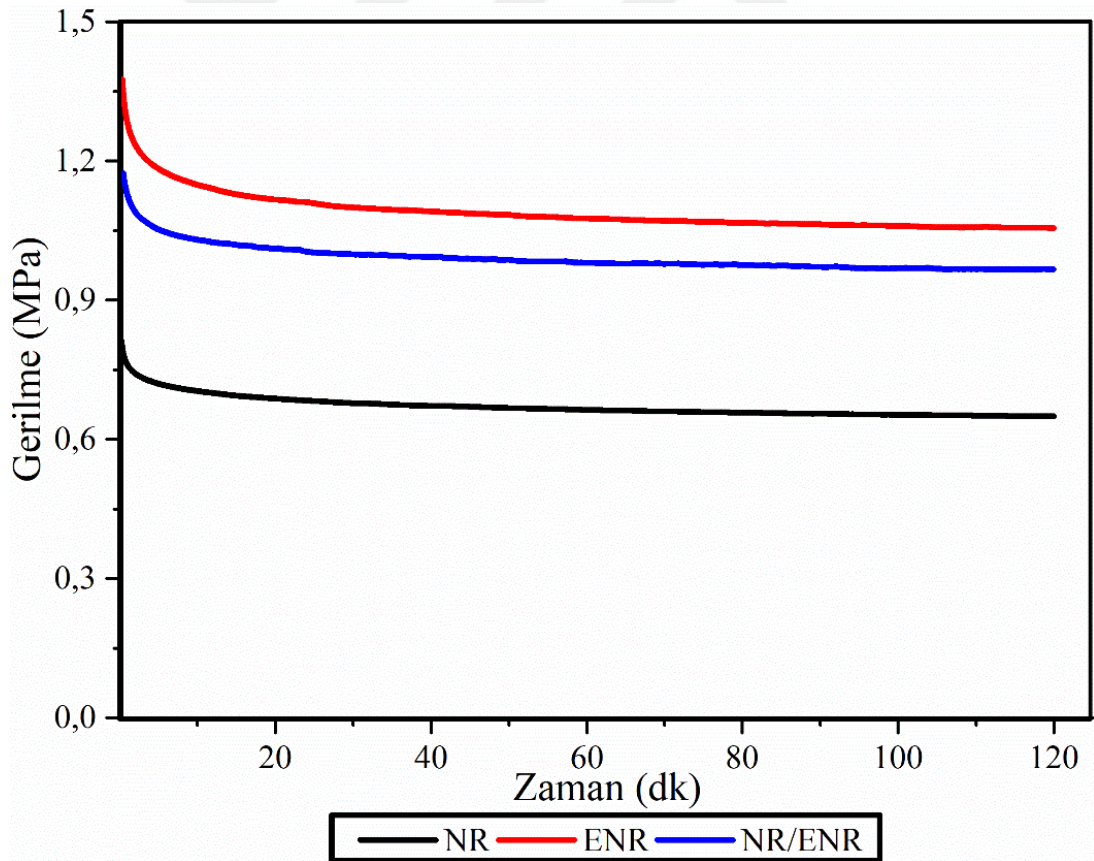
#### 4.8. Sıcaklık Taramalı Gerilim Gevşeme Testi Sonuçları

Tez kapsamında hazırlanan hamurların termo-mekanik özelliklerinin aydınlatılması için hamurların gerilim altındaki durulma özellikleri, TSSR cihazı ile incelenmiştir. Orjinal örnekler ve 70°C’de 70 saat ısıtılıp yaşlandırmaya tabi tutulmuş örnekler izotermal ve izotermal olmayan koşullarda gerilim-gevşeme özellikleri açısından



değerlendirilmiştir. Test iki aşamada oluşmaktadır. İlk aşamada numune izotermal şartlarda (30 °C) %50 oranda uzatılarak 2 saat boyunca bekletilmiştir. Test sırasında, bu deformasyonu sabit tutabilmek için harcanan ve azalma eğiliminde olan gerilme değerleri zamana karşı grafiğe geçirilmiştir. İkinci aşamada %50 deformasyon koşulları devam eden numune 30 °C'den 200°C'ye 2 °C/dk hızla ısıtılmıştır ve bu sırada yine gerilme değişimi, bu kez sıcaklığa bağlı olarak raporlanmıştır. Test bitiminde cihazın ölçtüğü normalize kuvvet-sıcaklık grafiğinin altında kalan TSSR indeksini vermektedir.

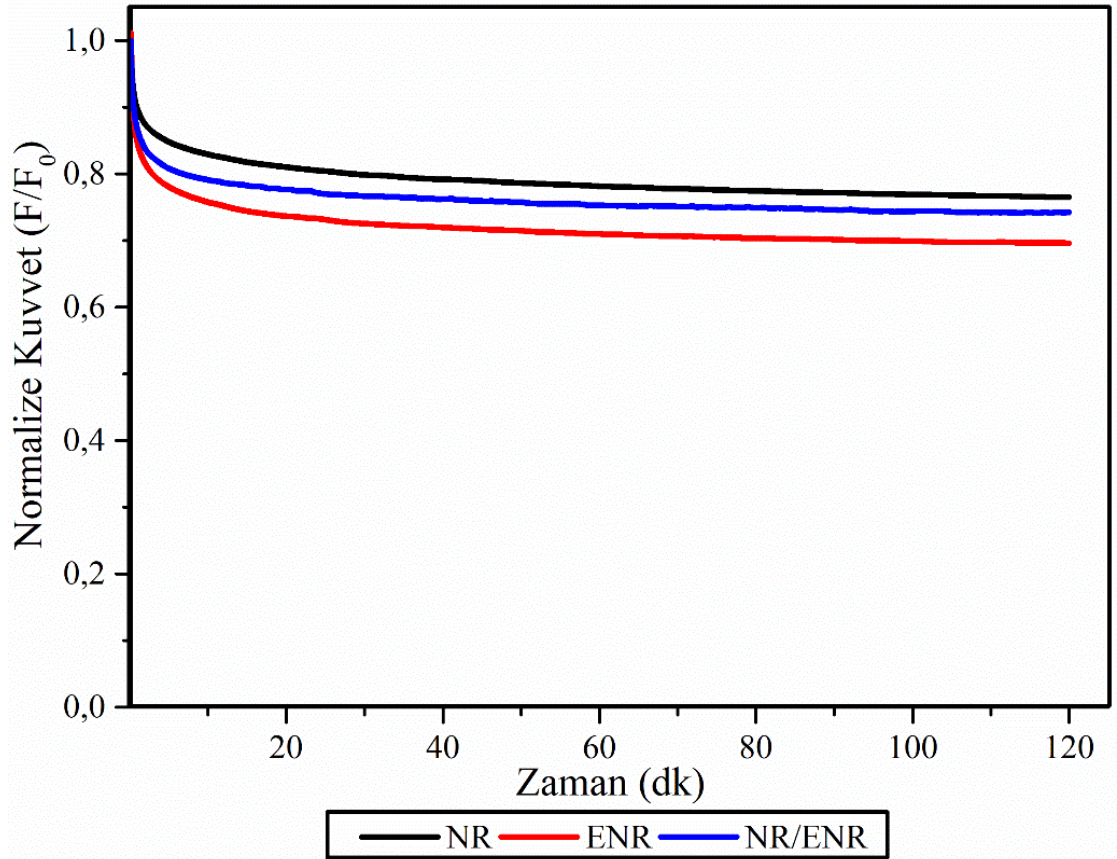
Şekil 4.10'da kükürt kullanılarak hazırlanan NR, ENR ve NR/ENR hamurlarının mutlak izotermal durulma eğrileri gösterilmiştir. Grafiğe bakıldığında elastomerin boyunu %50 uzatabilmek için uygulanan gerilmenin en fazla ENR hamuruna ait olduğu görülmektedir. Gerilme değerlerinin vulkanizatların çapraz bağlanma düzeyleri ve toplam çaprazbağ yoğunluklarıyla paralellik sergilediği görülmektedir.



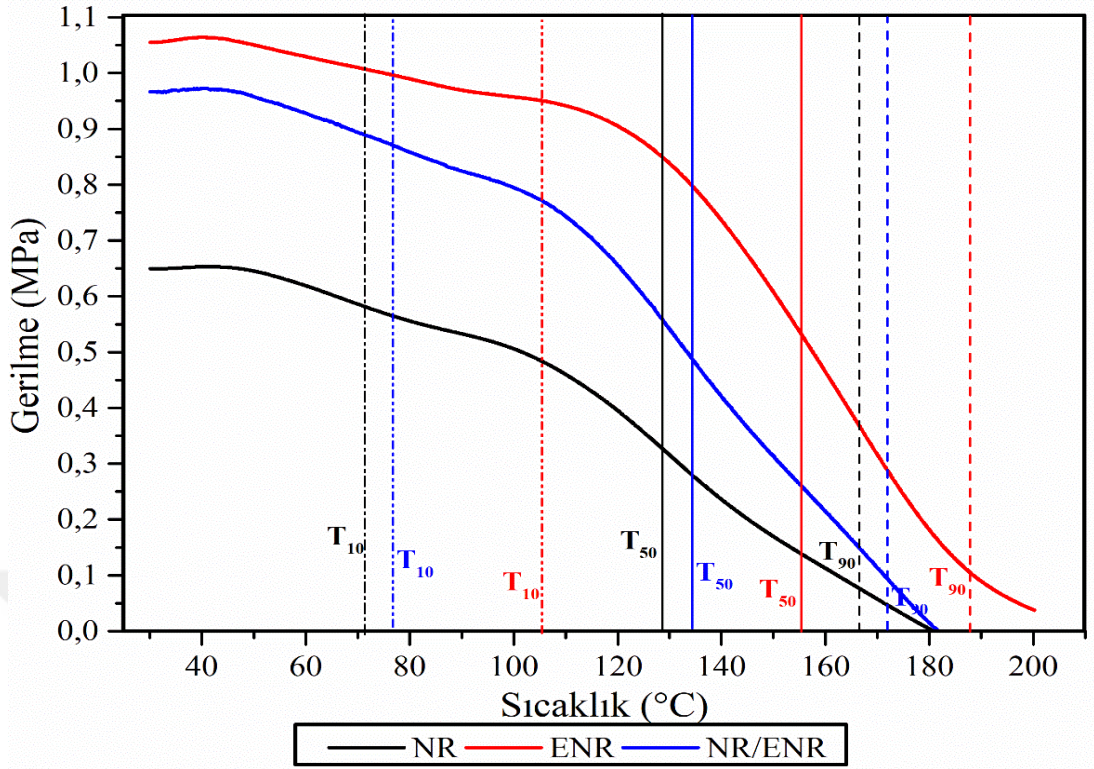
Şekil 4.10. NR, ENR ve NR/ENR vulkanizatlarının mutlak izotermal durulma eğrileri

Şekil 4.11’de hazırlanan NR, ENR ve NR/ENR hamurlarının normalize edilen izotermal durulma eğrileri gösterilmiştir. Şekil 4.10’daki grafiğe bakıldığında 30°C’deki izotermal şartlarda durulmanın, Şekil 4.9’da ölçülen gerilme düzeyleri ile tam tersi bir eğilim gösterdiği görülmektedir. Bu durum, NR ve ENR’nin kendine özgü karakterlerini ortaya koymaktadır.

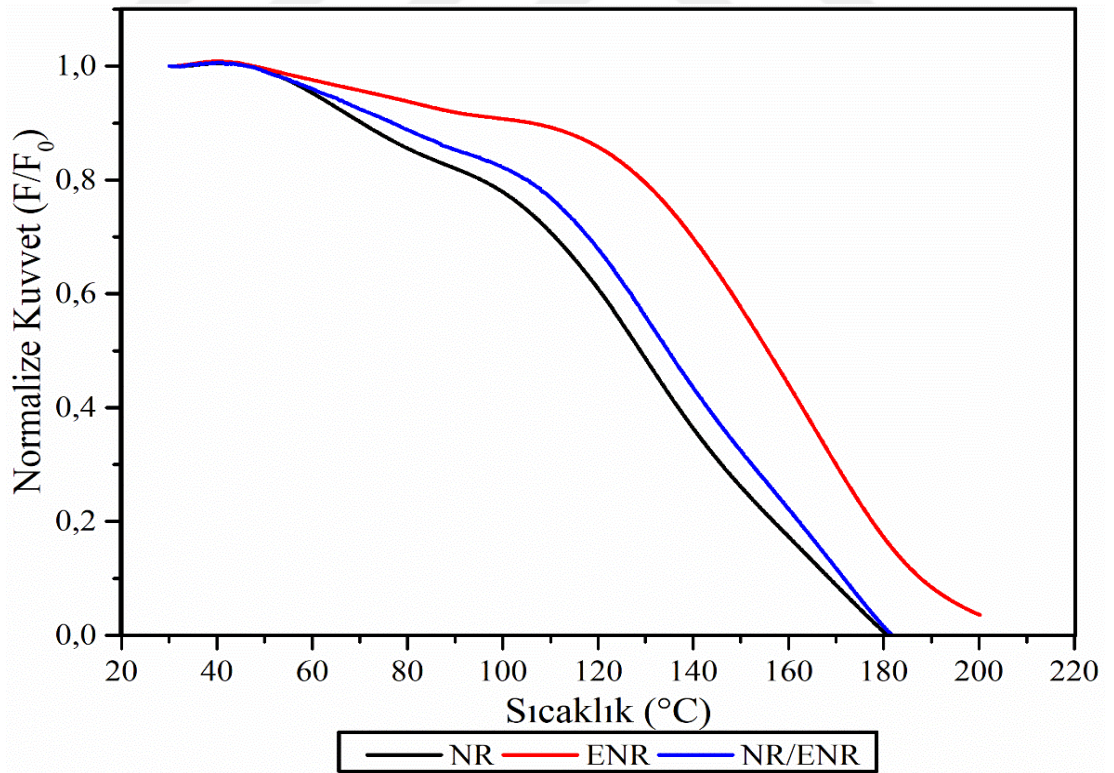
İzotermal durulma tamamlandıktan sonra, izotermal olmayan durulma aşamasında NR, ENR ve NR/ENR hamurlarının mutlak gerilme-sıcaklık eğrileri Şekil 4.10’daki gibi, normalize edilmiş gerilme-sıcaklık eğrileri Şekil 4.11’deki gibidir. Şekil 4.11 üzerinde üç vulkanizat için de T10, T50 ve T90 karakteristik sıcaklıkları işaretlenmiştir. Bu sıcaklıklar, verilen oranda modül kaybının gerçekleştiği sıcaklık değerlerini ifade etmektedir ve Tablo 4.6’da detaylandırılmıştır.



Şekil 4.11. NR, ENR ve NR/ENR vulkanizatlarının normalize edilmiş izotermal durulma eğrileri



Şekil 4.12. NR, ENR ve NR/ENR vulkanizatlarının izotermal olmayan durulma eğrileri



Şekil 4.13. NR, ENR ve NR/ENR vulkanizatlarının normalize edilmiş izotermal olmayan durulma eğrileri



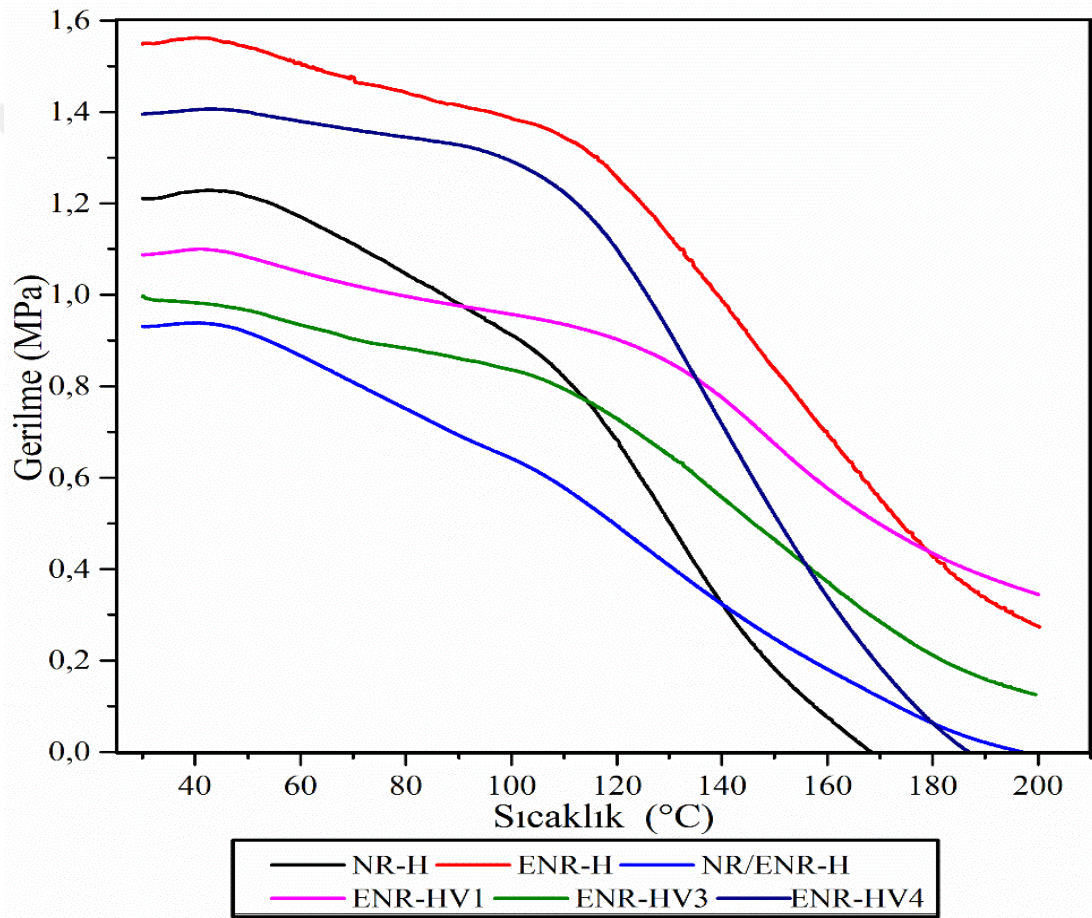
Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'deki eğriler incelendikten sonra vulkanizatların durulma davranışlarına ait parametreler ve karakteristik sıcaklıklar Tablo 4.6'de verilmiştir. Tüm veriler birlikte değerlendirildiğinde, 70°C'de 70 h yaşlandırmanın incelenen vulkanizatların izotermal olmayan durulma davranışlarına önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Sadece ısıl dayanımı göz önünde bulundurulduğunda NR esaslı vulkanizatların yaşlanma sonrasında modül kaybına uğraması beklenirken, TSSR testinde sergilediği davranışın tam tersi yönde olduğu görülmektedir. Bu testin, diğer statik yaşlandırma testlerinden temel farkı %50 gerilme altında uygulanıyor olmasıdır. Bu koşullarda doğal kauçuğun kristallenme eğiliminde olması nedeniyle ısı etkisindeki davranışının farklılaştığı görülmektedir. Bu bulgunun detaylı değerlendirilmesi için farklı analiz teknikleriyle ek çalışmalar yapılması gerektiği açıktır.

ENR içeren vulkanizatların karakteristik sıcaklıklarının, içerdiği ENR oranı ile paralel olarak artış gösterdiği, bu bulgunun hem yaşlanma sonrası mekanik testlerin hem de TGA ile gerçekleştirilen analizlerin sonuçları ile örtüştüğü görülmektedir. Çaprazbağ yoğunluğunun izotermal olmayan durulma başlangıç gerilmesi ( $\sigma_0$ ) ile doğru orantılı olduğu bilinmektedir. Tablo 4.6 incelendiğinde ENR örneğinin çaprazbağ yoğunluğunun diğer örneklerden daha yüksek olduğu, bu sonucun gerek pişme genliği, gerekse de Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımına göre hesaplanan çaprazbağ yoğunluğu sonuçlarını destekler nitelikte olduğu görülmektedir. Hamurların TSSR-İndeks (TI) değerleri Denklem (1.9)'a göre hesaplandı. Bu değer malzemenin ne kadar elastik yapıda olduğunu göstermektedir. İndeks değeri 1'e yaklaştıkça malzemenin elastikliğinin arttığını dolayısıyla mükemmel bir yapıda olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.6. Kükürtlü pişirme sistemleri için yaşlanma öncesi ve yaşlanma sonrası TSSR değerleri

	Yaşlandırma koşulları	$\sigma_0$ (MPa)	T <sub>10</sub> (°C)	T <sub>50</sub> (°C)	T <sub>90</sub> (°C)	TSSR-İndeks
<b>NR</b>	-	0,65	70,4	129,0	168,7	0,68
<b>NR</b>	70°C, 70 saat	0,83	86,6	134,5	176,0	0,71
<b>ENR</b>	-	1,05	106,2	155,7	187,8	0,76
<b>ENR</b>	70°C, 70 saat	1,13	104,4	152,4	188,9	0,75
<b>NR/ENR</b>	-	0,97	76,9	134,8	171,7	0,70
<b>NR/ENR</b>	70°C, 70 saat	1,28	88,0	134,2	170,2	0,72

NR, ENR ve NR/ENR örneklerinden, izotermal durulma davranışlarının ayırdedici olmaması nedeniyle, HVA-2 etkisinin değerlendirilmesinde sadece izotermal olmayan durulma davranışları karşılaştırılmıştır. Şekil 4.14 ve Şekil 4.15’de sırasıyla, izotermal olmayan durulma sırasında elde edilen gerilme-sıcaklık eğrileri ve normalize edilmiş gerilme-sıcaklık eğrileri görülmektedir. İki eğrinin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen durulma parametreleri ve karakteristik sıcaklıklar Tablo 4.7’de verilmiştir. Tabloda ayrıca, Şekil 4.14 ve Şekil 4.15’de yer alan vulkanizatların yaşlanma sonrası izotermal olmayan gerilme-durulma testlerinin sonuçları da yer almaktadır.

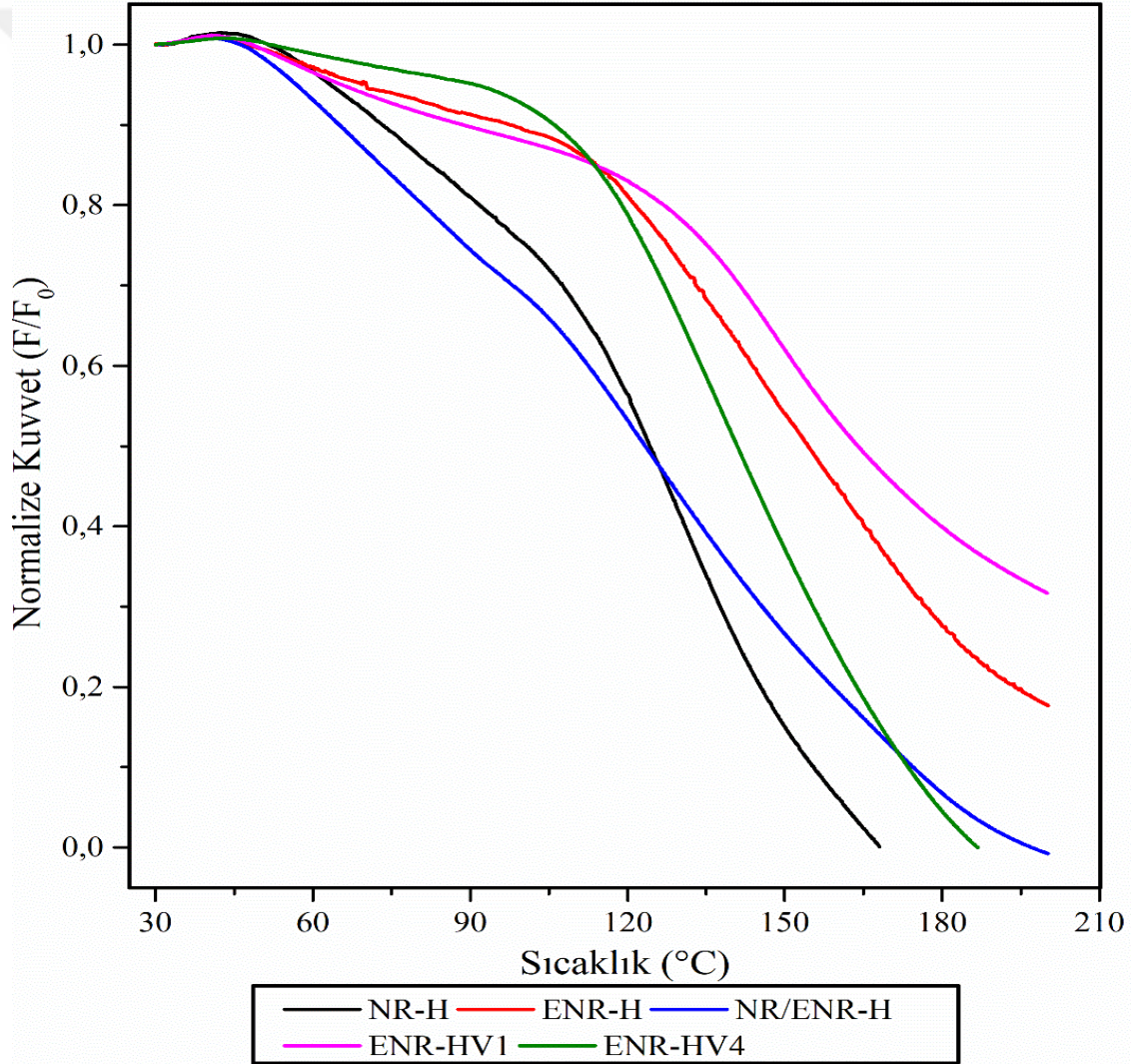


Şekil 4.14. HVA-2 içeren vulkanizatların izotermal olmayan gerilim sıcaklık eğrileri

Şekil 4.14’te, NR ve ENR gruplarının kıyaslanmasıyla, ENR esaslı vulkanizatların daha yüksek sıcaklıklara kadar modüllerini büyük ölçüde koruyabildikleri görülmektedir. Yaşlandırılmamış ve yaşlandırılmış örnekler kendi aralarında değerlendirildiğinde, HVA-2 varlığının, küçük sapmalar dışında yaşlanmış örneklerde izotermal olmayan durulma davranışlarını iyileştirdiği, malzemenin yüksek sıcaklıklara dayanım performansının yaşlanma ile geliştiği görülmektedir. Bu durum,

ancak yaşlanma sırasında oluşan ek ve kararlı çaprazbağlar ile açıklanabilir. HVA-2'nin post-cure etkisi bulgusunun TSSR test sonuçları ile de desteklendiği söylenebilir. ENR-HV3 kodlu vulkanizatta uygulanan DPTT eşlikli pişirme sisteminin yaşlanma sırasında ek çaprazbağ oluşumunu desteklediği görülmektedir. ENR-HV4 örneğinde bu etkinin gözlenememesinin nedeninin, yüksek oranda kükürt kullanımı nedeniyle oluşan daha az kararlı çaprazbağlar olduğu düşünülmektedir.

TSSR cihazından elde edilen çaprazbağ yoğunlukları Tablo 4.8'de verilmektedir. Pişme genliği, Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımı testlerinden ölçülen çaprazbağ yoğunluğu değerleri ile orantılı olduğu görülmektedir.



Şekil 4.15. HVA-2 içeren vulkanizatların izotermal olmayan normalize edilmiş gerilim sıcaklık eğrileri

Tablo 4.7. HVA-2 içeren hamurlar için TSSR değerleri

	Yaşlandırma koşulları	$\sigma_0$ (MPa)	T <sub>10</sub> (°C)	T <sub>50</sub> (°C)	T <sub>90</sub> (°C)	TSSR-İndeks
<b>NR-H</b>		1,21	73,3	124,3	155,6	0,69
<b>NR-H</b>	70°C, 70 saat	0,91	86,7	128,7	159,2	0,73
<b>ENR-H</b>		1,55	97,7	154,5	-	0,71
<b>ENR-H</b>	70°C, 70 saat	1,25	92,3	155,2	-	0,71
<b>NR/ENR-H</b>		0,93	65,1	123,5	174,5	0,63
<b>NR/ENR-H</b>	70°C, 70 saat	1,38	80,0	146,7	-	0,66
<b>ENR-HV1</b>		1,09	88,6	164,0	-	0,75
<b>ENR-HV1</b>	70°C, 70 saat	1,45	78,9	145,2	-	0,67
<b>ENR-HV3</b>		1,00	72,5	146,2	-	0,66
<b>ENR-HV3</b>	70°C, 70 saat	1,36	90,7	147,1	194,5	0,69
<b>ENR-HV4</b>		1,40	106,1	141,0	173,6	0,76
<b>ENR-HV4</b>	70°C, 70 saat	1,37	72,2	160,5	-	0,72

Tablo 4.8. Vulkanizatların TSSR cihazından hesaplanan çaprazbağ yoğunlukları

Hamur kodu	Çaprazbağ Yoğunluğu(mol/m <sup>3</sup> )
<b>NR</b>	102,1
<b>ENR</b>	127,4
<b>NR/ENR</b>	115,8
<b>NR-H</b>	123,9
<b>ENR-H</b>	148,6
<b>NR/ENR-H</b>	133,1
<b>ENR-HV1</b>	149,7
<b>ENR-HV3</b>	153,7
<b>ENR-HV4</b>	155,9

#### 4.9. Şişme Deneyi ile Belirlenen Çaprazbağ Yoğunlukları

Pişme genliği, Lee-Pawłowski-Coran yaklaşımı ve TSSR testlerinden ölçülen /değerlendirilen çaprazbağ yoğunluğu değişimini desteklemek amacıyla yaklaşık eşit ağırlıklarda alınan vulkanizatların tamamına şişme testleri uygulanmış, Flory-Rehner denklemi uyarınca çaprazbağ yoğunlukları hesaplanmıştır. Bu yöntemle ölçülen çaprazbağ yoğunluğu değerleri ve Denklem 1.17'den hesaplanan çaprazbağlar arası molekül ağırlıkları Tablo 4.9'da verilmiştir. Ölçülen çaprazbağ yoğunlukları genel olarak değerlendirildiğinde bağıl olarak diğer yöntemlerle elde edilen bulgularla örtüşmektedir. Ayrıca çaprazbağ yoğunluğu yüksek olan hamurların çaprazbağlar arası molekül ağırlıklarının düşük olduğu görülmektedir.

Tablo 4.9. Vulkanizatların şişme ölçümleri ile hesaplanan çaprazbağlar arası molekül ağırlıkları

<b>Hamur kodu</b>	<b>Çaprazbağ Yoğunluğu (mol/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Hamurların Yoğunlukları (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Çaprazbağlar Arası Molekül Ağırlığı (x10<sup>-3</sup>)</b>
<b>NR</b>	163,7	1,117	6,83
<b>ENR</b>	180,1	1,174	6,51
<b>NR/ENR</b>	240,1	1,138	4,74
<b>NR-H</b>	174,3	1,115	6,41
<b>ENR-H</b>	209,7	1,162	5,54
<b>NR/ENR-H</b>	260,4	1,154	4,43
<b>ENR-HV1</b>	331,2	1,189	3,59
<b>ENR-HV3</b>	337,1	1,188	3,52
<b>ENR-HV4</b>	360,6	1,182	3,28



## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu yüksek lisans tezinde, doğal kauçuk (NR), ve epokside doğal kauçuğun (ENR), koajan olarak N,N'-m-fenilen bismaleimid (HVA-2) varlığında vulkanizasyonu çalışılmıştır. Oluşturulan alternatif pişirme sistemlerinin, NR ve ENR'nin özelliklerini geliştirmedeki başarısı araştırılmıştır. Çalışmanın ilk aşamasında kükürtlü pişirme sistemi ile NR, ENR ve NR/ENR hamurları hazırlanmıştır. Bu hamurların reolojik ve dinamik özellikleri belirlenmiş, vulkanizasyon sonrası ısı, mekanik ve gerilim-gevşeme analizleri yapılmış, elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir. İlk aşamada hazırlanan hamurlardan alınan sonuçlar doğrultusunda çalışmanın ikinci aşamasında aynı hamurların HVA-2 varlığında vulkanizasyon karakteristikleri ve vulkanizasyon sonrası özellikleri kıyaslanmıştır. Son aşamada ise HVA-2 varlığında ve farklı hızlandırıcı oranlarında yeni vulkanizasyon sistemleri kullanılarak ENR vulkanizasyonu aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Koajan varlığında hem doğal kauçuk, hem de epokside doğal kauçuktan, ortalama %30 daha yüksek çaprazbağ yoğunluklu vulkanizatlar elde edilebildiği görülmüştür. ENR vulkanizasyonunda, hem kullanılan hızlandırıcılar, hem de HVA-2'nin epoksi halka açılması reaksiyonları ile ana zincirdeki çapraz bağlanmayı daha fazla geliştirdiği, fakat pişmeyi yavaşlattığı sonucuna varılmıştır. Dipentametilen tiuram tetrasülfid (DPTT) ve HVA-2'nin birlikte kullanıldığı alternatif pişirici sistemde ise çaprazbağ yoğunluğu ile birlikte reaksiyon hızı da artırılabilmiştir. Çaprazbağ yoğunluğu ölçümleri şişme, Lee-Pawłowski-Coran yaklaşımı ve sıcaklık taramalı gerilim-gevşeme analizi olmak üzere farklı tekniklerle yapılarak sonuçların reometre eğrilerinden alınan pişme genliği sonuçları ile örtüştüğü görülmüştür.

Tüm örneklerin ısı bozunması tek aşamada ve genel olarak bakılırsa 220°C ile 420°C arasında gerçekleşmiştir. Referans NR hamuru, HVA-2 varlığında vulkanize edildiğinde bozunma sıcaklığının 20°C kadar ileriye kaydığı, ENR hamurları için de aynı durumun geçerli olduğu, ısı kararlıdaki iyileşmenin çaprazbağ yoğunluğu ile orantılı olduğu görülmüştür. Isı dayanımdaki iyileşme hem TSSR test sonuçları ile de

doğrulanmıştır. Isl yaşlandırma ile fiziksel ve mekanik özelliklerdeki kayıp, her iki kauçuk türünde de koajan eşlikli vulkanizasyon ile azaltılabilmektedir. Aynı durum ENR hamurlarında da geçerlidir. Ayrıca yaşlanma sıcaklığı artırıldığında ilave pişme (post-cure) etkisi nedeniyle ısı yaşlanmanın avantaja dönüştüğü de söylenebilir.



## KAYNAKLAR

- [1] McNaught A. D., Wilkinson A., *Compendium of Chemical Terminology: IUPAC Recommendations*, Blackwell Science, Oxford, 1997.
- [2] Sommer J., Editor: Hanser Verlag, *Troubleshooting Rubber Problems*, 3rd ed., Munich, 2013.
- [3] Mascia L., Clarke J., Seong K., Sien K., Russo P., Cure Efficiency of Dodecyl Succinic Anhydride as a Cross-Linking Agent for Elastomer Blends Based on Epoxidized Natural Rubber, *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, **132**(7), 41448.
- [4] Tanjung F., Hassan A., Hasan M., Use of Epoxidized Natural Rubber As a Toughening Agent in Plastics, *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, **132**(1), 42270.
- [5] Hoon C., Epoxidised Natural Rubber (ENR-50) Stabilized Gold and Platinum Organosols, *Master of Science*, Malaysia, 2006.
- [6] ASTM D1566-15, Standard Terminology Relating to Rubber, *ASTM International*, West Conshohocken, 2015.
- [7] Savran Ö., Elastomer Teknolojisi, 1. Basım, *Kauçuk Derneği Yayınları*, 2001.
- [8] 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.
- [9] Kamarah S., Effect of Natural Filler on the Characterization of Natural Rubber, Bachelor Thesis, Universiti Malaysia Pahang, Faculty of Chemical & Natural Resources Engineering, Malaysia, 2010.
- [10] Babapour A., Doğal Kauçuk/Bütadien Kauçuk Esaslı Silecek Lastiği Malzemelerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, 2013.
- [11] Vahapoğlu V., Kauçuk Türü Malzemeler 1 Doğal Kuaçuk, *C.B.Ü. Fen Bilimleri Dergisi*, 2007, **39**(3), 57-70.
- [12] Visakh P. M., Thomas S., Chandra A. K., Mathew A. P., *Advances in Elastomers I: Blends and Interpenetrating Networks*, Springer, Berlin, 2013.

- [13] Ciesielski A., *An Introduction to Rubber Technology*, Rapra Technology Ltd, UK, 1999.
- [14] Chandrasekaran V. C., *Essential Rubber Formulary: Formulas for Practitioners*, William Andrew Pub, New York, 2007.
- [15] Dick J. S., *Rubber Technology: Compounding and Testing for Performance*, Hanser, Munich, 2009.
- [16] Simpson R. B., *Rubber Basics*, Rapra Technology Ltd., UK, 2002.
- [17] Hofmann W., *Rubber Technology Handbook*, 1st ed., Hanser Publishers, Munich, 1989.
- [18] Hamed G.R., Bölüm-2: Malzeme ve Kauçuk Terkipleri, Editör: Gent A. N., Nalbant G., *Kauçuk ile Mühendislik*, 2.nci basım, Hanser Publications, Münih, 7-21, 2006.
- [19] Kim J. H., Cho U. R., Synthesis and Characterization of Acrylic Rubber, *The 18th International Conference on Composite Materials*, Jeju, Korea, 21-26 August 2011.
- [20] Nakazono T., Anri O., Akikkazu M., 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.
- [21] Buchheim W., Baranwal 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.
- [22] Wang S., Ver Strate G. W., Lohse D. J., Wang S., Galiatsatos V., Zhang R., Acrylonitrile Butadiene Elastomers, Polychloroprene, Ethylene-Propylene-Diene Monomer Elastomers, Poly(Isobutylene) Butyl Rubber Halobutyl Rubber Styrene-Butadiene Elastomers, Editor: Mark J. E., *Polymer Data Handbook*, 3rd ed., Oxford University Press, Cincinnati, USA, 1999, **600**(383-384), 1999.
- [23] Groover M. P., *Fundamentals of Modern Manufacturing Materials Processes, and Systems*, 4th ed., John Wiley & Sons Inc., Hoboken, USA, 2010.
- [24] Dean J. A., Polymers, Rubbers, Fats, Oils, and Waxes, Editor: Esposito R., *Lange's Handbook of Chemistry*, 5th ed., McGraw-Hill Inc., San Francisco, USA, 1999, **10**(1-10), 73.

- [25] Roland C., Reinforcement of Elastomers, *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, 2016, **1**(1), 1-10.
- [26] Morton M., *Rubber Technology*, Springer-Science-Business Media, Ohio, 1999.
- [27] Brentinand R., Sarnacke P., Rubber Compounds and Materials, *Rubber Compounds- A Market Oppotunity Study*, 1st ed., Omni Tech International Ltd., Midland, 28-38, 2011.
- [28] Rodgers B., *Rubber Compounding: Chemistry and Applications*, 2nd ed., CRC press, New York, 2015.
- [29] Niyogi U. K., *Polymer Sciens, Polymer Additives and Compounding – Additives for Rubber*, 1st ed., Division of Material Science Shri Ram Institute for Industrial Research, Delhi, 2007.
- [30] Ciullo P.A., Hewitt N., *The Rubber Formulary*, 1st ed., Noyes Publication, New York, 1999.
- [31] Heideman G., Datta R.N., Noordermeer J.W., Baarle, B., Activators in Accelerated Sulfur Vulcanization, *Rubber Chemistry and Technology*, 2004, **77**(3), 512-541.
- [32] Li G.Y., Koenig J.L., FTIR Imaging of Oxidation of Polyisoprene 2. The Role of N-phenyl-N'-dimethyl-butyl-p-phenylenediamine Antioxidant, *Polymer Degradation and Stability*, 2003, **81**(3), 377-385.
- [33] [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2\\_2\\_4-Trimethyl-1\\_2-dihydroquinoline#section=Top](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2_2_4-Trimethyl-1_2-dihydroquinoline#section=Top) (Ziyaret tarihi: 08.11.2018)
- [34] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/101-72-4#section=Top> (Ziyaret tarihi: 08.11.2018)
- [35] Dick J. S., *How to Improve Rubber Compounds*, 2nd ed., Hanser Publishers, Munich, Germany, 2014.
- [36] Sulekha P. B., Joseph R., Madhusoodanan K. N., Thomas K. T., New Oligomer-Bound Antioxidants for Improved Flex Crack Resistance and Ozone Resistance, *Polymer Degradation and Stability*, 2002, **77**, 403-416, 2002
- [37] Yanez-Pacios A., Martin-Martinez J. M., Surface Modifications and Adhesion of Vulcanization Rubber Containing an Excess of Paraffin Wax Treated with 2 wt% Trichloroisocyanuric Solution at Different Temperature, Award for Excellence in Adhesion Science Symposium, Florida, USA, 3-6 March 2013.

- [38] Mark J.E., Erman B., Roland M., *The Science and Technology of Rubber*, 4th ed., Academic press, Waltman, 2013.
- [39] Da Costa H. M., Visconte L. L. Y., Nunes R. C. R., Furtado C. R. G., Rice Hush Ash Filled Natural Rubber III. Role of Metal Oxides in Kinetics of Sulphur Vulcanization, *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, **90**(6), 1519-1531.
- [40] Gonzalez L., Rodriguez A., Marcos A., Chamorro C., Crosslink Reaction Mechanisms of Diene Rubber A., Marcos A., Chamorro C., Crosslink Reaction Mechanisms of Diene Rubber with Dicumyl Peroxide, *Rubber Chemistry and Technology*, 1996, **69**(2), 203-214.
- [41] Lorenz O., Parks C.R., The Crosslinking Efficiency of Some Vulcanizing Agents in Natural Rubber, *Journal of Polymer Science*, 1961, **50**(154), 299-312.
- [42] Brüning K., In-situ Structure Characterization of Elastomers During Deformation and Fracture, *Springer*, Swiss, 2014.
- [43] Brown R., *Handbook of Polymer Testing-Physical Methods*, Marcel Dekker, New York, 1999.
- [44] Höhne G. W. H., Hemminger W. F., Flammersheim H. J., *Differential Scanning Calorimetry*, *Springer Berlin Heidelberg*, Berlin, 2003.
- [45] Nairn J. A., *Polymer Characterization*, University of Utah Press Utah, 2003.
- [46] Kysela G., Hudec I., Alexy P., *Manufacturing & Processing of Rubber*, 1st ed., Pearson, Slovakia, 2010.
- [47] Kruželák J., Sýkora R., Hudec I., Sulphur and Peroxide Vulcanisation of Rubber Compounds: Overview, *Chemical Papers*, 2016, **70**(12), 1533-1555.
- [48] Nieuwenhuizen P. J., Reedijk J., van Duin M., McGill W. J., Thiuram and Dithiocarbamate Accelerated Sulphur Vulcanization from the Chemist's Perspective; Methods, Materials and Mechanisms Reviewed, *Rubber Chemistry and Technology*, **70**(3), 368-429, 1997.
- [49] Hassan A., Wahit M. U., Chee C. Y., Mechanical and Morphological Properties of PP/NR/LLDPE Ternary Blend- Effect of HVA-2, *Polymer Testing*, 22, 281-290, 2003.
- [50] ISO 2393:2014 Rubber Test Mixes-Preparation, Mixing and Vulcanization-Equipment and Procedures, *International Standard Organization*, 4th ed., Switzerland, 2014.

- [51] Uzan G., Styrene -Butadiene Rubber / Halloysite Nanotubes Nanocomposite Modified by Itaconic Acid, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2013, 352422
- [52] ISO 6502, Rubber – Guide to The Use of Curemeters, *The International Organization for Standardization, Switzerland*, 1999.
- [53] ASTM D 5289–95, Standard Test Method for Rubber Property – Vulcanization Using Rotorless Cure Meters, *ASTM International*, New York, 2001.
- [54] Harris M., Piersol G., Mechanical Properties of Rubber, Editors: Schaefer C., *Shock and Vibration Handbook*, 5. Edition, MC-Graw Hill, New York, 2002.
- [55] Dick J., *Basic Rubber Testing*, 1. Edition, ASTM International, West Conshohocken, 2003.
- [56] Wunderlich B., *Thermal Analysis of Polymeric Materials*, Springer Science & Business Media, Berlin, 2005.
- [57] Xanthos M., Todd D. B., Plastic Processing, içinde *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 3rd ed., John Wiley and Sons Inc., New York, 2005.
- [58] Davis J. R., *Tensile Testing*, 2nd ed., ASM International, USA, 2004
- [59] Stephen R., Thomas S., *Rubber Nanocomposites. Preparation, Properties, and Applications*, John Wiley & Sons, Singapore, 2010.
- [60] Brostow W., Singh R. P., Mechanical Performance of Plastics, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons Inc., New York, 2005.
- [61] <http://hbogm.meb.gov.tr/modulerprogramlar/kursprogramlari/metal/moduller/sertlikolcmeyontemleri.pdf>. (Ziyaret Tarihi: 02 Ekim 2018).
- [62] ISO 4649-Rubber, Vulcanized or Thermoplastic - Determination of Abrasion Resistance Using a Rotating Cylindrical Drum Device, *The International Organization for Standardization, London*, 2010.
- [63] Burches B. J., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley and Sons Inc., 2005, **8**, 189-222.
- [64] Chatterjee T., Vennemann N., Naskar, K., Temperature Scanning Stress Relaxation Measurements: A Unique Perspective for Evaluation of the Thermomechanical Behavior of Shape Memory Polymer Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, **135**(1), 45680.

- [65] Croll S. G., Application of the Flory–Rehner Equation and the Griffith Fracture Criterion to Paint Stripping, *Journal of Coatings Technology and Research*, 2010, **7**(1), 49.
- [66] Orwoll R. A., Pamela A. A., *Polymer–Solvent Interaction Parameter  $\chi$  Physical Properties of Polymers Handbook 2*, 1st ed., Williamsburg, 2007.
- [67] Fremuth K., Vennemann N., Determination of Crosslink Density of TPVs and Conventional Elastomers by Means of Rapid TSSR-Meter Tests, Faculty of Engineering and Computer Science University of Applied Sciences Osnabrück, Germany, 2012.
- [68] Şen M., Hayrabolulu H., Radiation Synthesis and Characterisation of the Network Structure of Natural/Synthetic Double-Network Superabsorbent Polymers, *Radiation Physics and Chemistry*, 2012, **81**(9), 1378-1382.
- [69] Lee S., Pawłowski 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.
- [70] Noriman N. Z., Ismail H., Rashid A. A., Characterization of Styrene Butadiene Rubber/Recycled Acrylonitrile-Butadiene Rubber (SBR/NBRr) blends: The Effects of Epoxidized Natural Rubber (ENR-50) as a Compatibilizer, *Polymer Testing*, 2010, **29**, 200-208.
- [71] Ahmad H. S., Ismail H., Rashid A. A., Tensile Properties and Morphology of Epoxidized Natural Rubber/Recycled Acrylonitrile-Butadiene Rubber (ENR 50/NBRr) Blends, *Procedia Chemistry*, 2016, **19**, 359-365.
- [72] Ahmad H. S., Ismail H., Rashid A. A., Hardness and Swelling Behavior of Epoxidized Natural Rubber/Recycled Acrylonitrile-Butadiene Rubber (ENR 50/NBRr) Blends, *Proceeding of the 3rd International Conference of Global Network for Innovative Technology*, 2016, 1865, 040002-1-040002-5, DOI: 10.1063/1.4993344.
- [73] Prasertsri S., Kurakanok K., Sukkapan N., Physico-Mechanical Properties and Automotovie Fuel Resistance of EPDM/ENR Blends Containing Hybrid Fillers, *Journal Polymer Research*, 2016, **23**, 228-238.
- [74] Sarkawi S.S., Aziz A.K.C., Rahim R.A., Ghani R.A., Kamaruddin A.N., Properties of Epoxidized Natural Rubber Tread Compound: The Hybrid Reinforcing Effect of Silica and Silane System, *Polymers & Polymer Composites*, 2016, **24**, 775-782.
- [75] Xu T., Jia Z., Wang S., Chen Y., Luo Y., Jia D., Peng Z., Self-Croslinkable Epoxidized Natural Rubber-Silica Hybridis, *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, **134**, 44605-44615.



- [76] Lu X., Huang R., Li H., Long J., Jiang Z., Preparation of an Elastomer with Broad Damping Temperature Range Based on EPDM/ENR Blend, *Journal of Elastomers & Plastics*, DOI: 10.1177/0095244317698737.
- [77] Kinasih N. A., Fthurrohman M. I., Winarto D.A., Swelling Behaviour in N-pentane and Mechanical Properties of Epoxidized Natural Rubber with Different Epoxide Content, *Material and Science*, DOI: 10.1088/1757-899X/223/1/012002.
- [78] Halimatuddahlia H. I., Akil H. M., The Effect of HVA-2 Addition on the Properties of PP-EPDM-NR Ternary Blends, *Journal of Elastomers and Plastics*, DOI: 10.1177/0095244305046487.
- [79] Muhammed N. H., Abdullah I., Mohd D. H., Effect of Electron Beam Irradiation on Natural Rubber Liner Low Density Polyethylene Blends with M-Phenylenebismaleimidi, *Sains Malaysiana*, 2011, **40**(7), 685-689.
- [80] Awang M., Ismail H., Preparation and Characterization of Polypropylene/Waste Tyre Dust Blends with of DCP and HVA-2 (PP/WTD<sub>p</sub>-HVA<sub>2</sub>), *Polymer Testing*, 2008, **27**, 321-329.
- [81] 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.
- [82] Kahar A. W. M., Ismail H., Othman N., Properties of HVA-2 Vulcanized High Density Polyethylene/Natural Rubber/Thermoplastic Tapioca Starch Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, DOI: 10.1002/app.38471.
- [83] Uzan G., Uyanık N., Karaağaç B., Itaconic Acid Modified Halloy-site/Carbon Black Dual Filler System in Styrene Butadiene Rubber Nanocomposites, *Elastomer and Plastics*, Kocaeli, 2016.
- [84] Saeb M. R., Bakhshandeh E., Khonakdar H. A., Mader E., Scheffler C., Heinrich G., Cure Kinetics of Epoxy Nanocomposites Affected by MWCNTs Functionalization: A Review, *The Scientific World Journal*, DOI: 10.1155/2013/703708.
- [85] Alwaan I. M., Hassan A., Jawaid M., Effect of Natural Rubber/ Epoxidized Natural Rubber (90/10) on Mechanical and Thermal Properties of Linear Low Density Polyethylene, *Journal of Polymer Materials*, 2013, **30**, 117-130.
- [86] Bijarimi M., Ahmad S., Rasid R., Mechanical, Thermal and Morphological Properties of Poly(lactic acid)/Epoxidized Natural Rubber Blends, *Journal of Elastomers & Plastics*, DOI: 10.1177/0095244312468442.
- [87] Datta R. N., A review on Heat and Reversion Resistance Compounding, *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*, Netherlands, 2003.

## KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

- [1] **Selçuk S. E.**, Karaağaç B., Durul M., Sarıatur T., Yıldırım Ö., Kullanım Ömrü Tayini Metodu ile Kınanın Doğal Kauçuk Esaslı Karışımların Yaşlanma Dayanımı Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi, 6. Ulusal Polimer Bilim ve Teknolojisi Kongresi, Ankara, 4-7 Eylül, 2016.
- [2] **Selçuk S. E.**, Karaağaç B., Co-agent Induced Vulcanization of Epoxidized Natural Rubber, RubberCon 2018, Istanbul, 10-11 May, 2018.
- [3] **Selçuk S. E.**, Karaağaç B., Koajan Varlığında Pişirilen Epokside Doğal Kauçuk Vulkanizatların Gerilim-Gevşeme Davranışları, 7. Ulusal Polimer Bilim ve Teknolojisi Kongresi, Eskişehir, 9-12 Eylül, 2018.
- [4] **Selçuk S. E.**, Karaağaç B., Erenkaya M., Yetişken Ö., Evaluating Vulcanization Systems for Natural Rubber/Epoxidized Natural Rubber Based Compounds, IRC2019, London, 3-5 September, 2019 (Sunulacak).

## ÖZGEÇMİŞ

1994 yılında Ankara'nın Altındağ ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğretimini Kütahya'da, lise eğitimini Afyonkarahisar'da tamamladı. 2012 yılında Afyonkarahisar Ali Çağlar Anadolu Lisesinden mezun olduktan sonra 2012 yılında Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde üniversite eğitime başladı. 2016 yılında lisans eğitimini tamamladıktan sonra 2016-2017 öğretim yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümünde yüksek lisans eğitime başladı. 2018 Eylül tarihinden itibaren Kocaeli Üniversitesi bünyesinde TÜBİTAK Proje Asistanı ve 2018 Mayıs tarihinden itibaren TÜPRAŞ AVEVA Projesinde Proje Asistanı olarak görev almaktadır.