

**POLİ(EPİKLOROHİDRİN-KO-(ETİLEN OKSİT)-KO-
(ALLİL GLİSİDİL ETER)) ESASLI VE SİLİKA DOLGULU
KOMPOZİT ELASTOMERLERİN HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU**

**PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLY
(EPICHLOROHYDRIN-CO-ETHYLENE OXIDE-CO-
ALLYL GLYCIDYL ETHER) BASED AND SILICA
FILLED COMPOSITE ELASTOMERS**

ARTA BABAPOUR

PROF. DR MURAT ŞEN

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı için Öngördüğü

DOKTORA TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2024

Bu tez, sevgi dolu babam ve annemin anısına ithaf edilmiştir. Onları her geçen gün daha çok özliyorum, ancak bu çalışmayı tamamlamamda sağladıkları destek ve dostça teşviklerini hatırlamak beni her zaman mutlu edecektir.



ÖZET

POLİ (EPİKLOROHİDRİN-KO-(ETİLEN OKSİT)-KO-(ALLİL GLİSİDİL ETER)) ESASLI VE SİLİKA DOLGULU KOMPOZİT ELASTOMERLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Arta BABAPOUR

Doktora, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Murat ŞEN

Ocak 2024, 135 sayfa

Bu tezin amacı, modifiye edilmiş ve edilmemiş silikaların Poli(epiklorohidrin-ko-etilen oksit-ko-allil glisidil eter) P(ECH-ko-EO-ko-AGE) ya da endüstride bilinen genel adıyla GEKO temelli elastomerlerin özellikleri üzerindeki etkisinin belirlenmesidir. P(ECH-ko-EO-ko-AGE) polimeri epiklorohidrin, etilen oksit ve allil glisidil monomerlerinden elde edilen gelişigüzel bir terpolimerdir. GEKO esaslı elastomerler, polimeri oluşturan her monomerin farklı özellikleri nedeniyle eşsiz birçok özelliğe sahiptir. Bir elastomerin ana zincir yapısında bulunan çeşitli fonksiyonel grupların yanı sıra karışımlarında kullanılan dolgu maddesinin türü, miktarı ile de farklı özellikler sergilediği bilinmektedir.

Bu tez çalışmasında poli(epiklorohidrin-ko-etilen oksit-ko-allil glisidil eter) terpolimeri karışımları farklı silika türleri kullanılarak hazırlanmıştır. Dolgu miktarının elastomerin özelliklerine etkisini incelemek için silanlanmış ve silanlanmamış silika türleri 20 phr ve 40 phr oranlarında kullanılmıştır. Hazırlanan karışımların pışme ve reolojik özellikleri, mekanik özellikleri, sıkıştırma deneyleri, sıcaklık taramalı gerilme durulma davranışları ve dinamik mekanik ile sönümlleme özellikleri değerlendirilmiştir.

Dolgu maddesi olarak, yüzeyleri silan grupları ile modifiye edilmiş silika türleri olan Coupsil 6109, Coupsil 8113 ve Coupsil VP6411 ile modifiye edilmemiş Ultrasil VN2 ve Ultrasil VN3 silikalar kullanılmıştır. Ultrasil VN2 ve Ultrasil VN3 arasındaki fark Ultrasil VN3'ün yüzey alanıdır. Ultrasil VN3, Ultrasil VN2'den daha yüksek yüzey alanına sahiptir. Coupsil 6109, Ultrasil VN2'nin Si-69 organosilan ile modifiye edilmiş ürünüdür, Coupsil VP6411, Ultrasil VN2'nin Si-264 organosilan ile modifikasyonu sonunda elde edilmiştir. Coupsil 8113 ise Ultrasil VN3'ün Si-69 organosilan ile modifiye ürünüdür.

Tez çalışmasında, reçetelerde diğer yardımcı kimyasalların oranı sabit tutularak silika oranı ve tipi değiştirilerek bir dizi hamur sistemi hazırlanmıştır. Pişme ve reolojik özellikleri incelendiğinde GECO elastomerlerinin hazırlanmasında modifiye edilmiş silika türlerinin kullanılmasıyla elastomerlerin pişme özelliklerinin ve reolojik özelliklerinin değiştiği görülmüştür. Silika taneciklerinin boyutlarının reolojik özellikler ve ağ yapısı üzerindeki etkileri de ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir.

Elastomerlerin mekanik test çalışmaları ile silika katkısının kauçuk matrisin güçlendirilmesi üzerindeki etkisini ortaya koymuştur. Silika eklenmesi, kopma dayanımı, kopmadaki uzama ve elastik modül değerlerinin artmasına neden olmuştur. Elastomerlerin döngülü sıkıştırma davranışları evrensel test cihazı ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, modifiye edilmiş silikaların, modifiye edilmemiş silikalara kıyasla daha düşük oranda bağıl histerezis kaybına sahip olduğunu göstermektedir. Bu durum, enerji kaybını azaltma ve mekanik verimliliği artırma potansiyellerini vurgulamaktadır. Bir başka deyişle modifiye edilmiş silikaların elastik özellikleri modifiye edilmemişlere göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Durulma sürecinde, modifiye edilmemiş silikaların, modifiye edilmiş silikalara kıyasla daha fazla gerilim azalması yaşadığı gözlenmiştir. Bu sonuç, silikalara yapılan özel modifikasyonların, silikaların durulmaya karşı direncini artırarak zamanla mekanik özelliklerini koruma yeteneklerinin artması sağlamıştır. Farklı silika türleri ile hazırlanan 20 phr silika içeren karışımların tan delta değerlerine yönelik yapılan incelemede, Si-69 silan ile modifiye edilmiş silika türleri içeren elastomerlerin tan delta değerlerinin, Si-69'un daha fazla sisteme kükürt vererek daha yüksek çapraz bağ yoğunluğuna ulaşmasını sağladığı için diğer elastomerlerden daha düşük olduğu belirlenmiştir. Ek olarak, Payne etkisi analizlerinde, modifiye edilmemiş silikaların (VN2 ve VN3) depo modülü (G') değerleri, modifiye edilmiş silikalara göre daha yüksek bulunmuştur. Ancak, 20 phr silika içeren karışımlarda modifiye edilmiş ve edilmemiş

silikalar arasındaki depo modülü (G') değişimi çok belirgin değildir. Genel olarak, bulgular, modifiye edilmiş ve edilmemiş silikaların GECO elastomerinin mekanik ve performans özellikleri üzerinde önemli etkilere sahip olduğunu göstermiş, istenen malzeme özellikleri için silika içeriğinin optimize edilmesine yönelik önemli bilgiler sağlamıştır.

Anahtar Kelimeler: Poliepişlorohidrin, GECO, Silika, Elastomer, Silan, Modifiye silika, Si-69, Si-264, Sönümleme



ABSTRACT

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLY (EPICHLOROHYDRIN-CO-(ETHYLENE OXIDE)-CO-(ALLYL GLYCIDYL ETHER)) BASED AND SILICA FILLED COMPOSITE ELASTOMERS

Arta BABAPOUR

Doctor of Philosophy, Department of Polymer Science and Technology

Supervisor: Prof. Dr. Murat ŞEN

January 2024, 135 pages

The aim of this thesis is to investigate the impact of modified and unmodified silicas on the properties of elastomers based on Poly(epichlorohydrin-co-ethylene oxide-co-allyl glycidyl ether) or P(ECH-co-EO-co-AGE), commonly known name in the industry as GECO. The P(ECH-co-EO-co-AGE) polymer is a random terpolymer derived from the monomers epichlorohydrin, ethylene oxide, and allyl glycidyl. GECO-based elastomers exhibit unique characteristics due to the diverse properties of each monomer comprising the polymer. It is recognized that, in addition to various functional groups present in the main chain structure of the elastomer, the type and quantity of filler material used in compounds contribute to different properties.

Within the scope of this thesis, compounds of poly(epichlorohydrin-co-ethylene oxide-co-allyl glycidyl ether) terpolymer were prepared using different types of silica. Silanized and non-silanized silica types were used at ratios of 20 phr and 40 phr to examine the effect of filler content on the properties of the elastomer. The prepared compounds were evaluated for curing and rheological properties, mechanical characteristics, compression

tests, temperature-dependent stress relaxation behaviors, and dynamic mechanical properties.

The composite elastomers were prepared and characterized using silica types modified with silane groups, including Coupsil 6109, Coupsil 8113, and Coupsil VP6411, as well as unmodified Ultrasil VN2 and Ultrasil VN3 silicas, serving as filler materials. The key distinction between Ultrasil VN2 and Ultrasil VN3 lies in the surface area, where Ultrasil VN3 possesses a higher surface area than Ultrasil VN2. Coupsil 6109 is a product obtained by modifying Ultrasil VN2 with Si-69 organosilane, while Coupsil VP6411 is the result of modifying Ultrasil VN2 with Si-264 organosilane. On the other hand, Coupsil 8113 is a product derived from modifying Ultrasil VN3 with Si-69 organosilane.

In this thesis, the silica ratio and type were systematically altered in the formulations while maintaining a constant proportion of other auxiliary chemicals. The investigation of curing and rheological properties revealed notable changes in the characteristics of elastomers when modified silica types were employed in preparing GECO elastomers. The influence of silica particle size on the modification of rheological properties and network structure has been intricately analyzed in the context of this thesis. This exploration sheds light on the intricate relationship between silica characteristics and the fundamental properties of elastomeric compounds.

Mechanical testing studies on elastomers have revealed the impact of silica fillers on reinforcing the rubber matrix. The addition of silica has increased tensile strength, elongation at break, and elastic modulus values. Cyclic compression behaviors of elastomers were investigated using a universal testing machine. The results indicate that modified silicas exhibit a lower level of relative hysteresis loss compared to unmodified silicas. This highlights the potential to reduce energy loss and enhance mechanical efficiency. In other words, the findings suggest that modified silicas possess superior elastic properties compared to their unmodified counterparts. During the relaxation process, it was observed that unmodified silicas experienced a greater stress reduction compared to modified silicas. This result indicates that specific modifications applied to silicas enhance their resistance to relaxation, contributing to preserving mechanical properties over time.

In the investigation of tan delta values for compounds containing 20 phr of different silica types, it was determined that elastomers containing silicas modified with Si-69 silane

exhibit lower tan delta values than other elastomers. This is attributed to Si-69 contributing more sulfur to the system, leading to a higher cross-link density and, consequently, lower tan delta values in elastomers with silicas modified by Si-69 than in other elastomers. Additionally, in Payne effect analyses, the storage modulus (G') values of unmodified silicas (VN2 and VN3) were higher than modified silicas. However, in compounds containing 20 phr of silica, the change in storage modulus (G') between modified and unmodified silicas is not very pronounced. In general, the findings indicate that both modified and unmodified silicas significantly affect the mechanical and performance properties of GECCO elastomer, providing crucial insights for optimizing silica content to achieve desired material characteristics.

Keywords: Poly(epichlorohydrin), GECCO, Elastomer, Silica, Silane, Modified silica, Si-69, Si-264, Damping

TEŞEKKÜR

Bu tezin tamamlanması, birçok özel insanın desteği ve teşviki olmadan mümkün olmazdı. Bu nedenle, bu fırsatı kullanarak, beni birçok yolda destekleyenlere minnettarlığımı ifade etmek isterim.

Tez sürecindeki özenli rehberliği ve değerli bilgisiyle yolumu aydınlatan sayın Prof. Dr. Murat Şen'e içten teşekkürlerimi sunarım. Sadece akademik alanda değil, aynı zamanda yüksek değerleriyle bu süreci benim için özel ve anlam dolu kılarak yaşattığı deneyim için teşekkür ederim.

Ayrıca, tez sürecimdeki her aşamada gösterdikleri anlayış, bilgi ve deneyim paylaşımı için Prof. Dr. Hatice Kaplan Can ve Doç. Dr. Bağdagül Karaağaç'a da teşekkür etmek istiyorum.

Aynı laboratuvarı paylaşmaktan onur duyduğum, birlikte birçok güzel anı biriktirdiğim çalışma arkadaşlarım Öğretim Görevlisi Dr. Davut Aksüt ve Araştırma Görevlisi Zühra Çınar'a da teşekkürlerimi iletiyorum.

Arta BABAPOUR

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xix
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xxi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1. Kauçuklar	5
2.1.1. Doğal Kauçuklar	6
2.1.2. Sentetik Kauçuklar	7
2.1.2.1 Epiklorohidrin Kauçuklar (CO, ECO, GECO).....	8
2.2. Dolgular.....	11
2.2.1. Karbon Siyahları	11
2.2.2. Silikalar	13
2.3. İşleme Yardımcıları.....	18
2.4. Vulkanizasyon.....	19
2.5. Sıcaklık Taramalı Gerilme Durulma (TSSR).....	21
2.6. Elastomer Test Sistemi ile Dinamik Mekanik Analiz	24
2.7. Payne Etkisi.....	27
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	29
3.1. Kimyasal Malzemeler	29
3.2. Karışımların Hazırlanması ve Karakterizasyonu	31
3.2.1. Karışımların Reçeteleri	31

3.2.2. Karışımların Hazırlanması	33
3.2.3. Karışımların Pişme Özelliklerinin İncelenmesi	34
3.2.4. Test Plaklarının Hazırlanması	35
3.2.5. Sertlik Ölçümleri	35
3.2.6. Mekanik Analizler	36
3.2.7. Kauçuk Proses Analizörü (RPA)	38
3.2.8. Elastomer Dinamik Mekanik Analizleri	38
3.2.9. Dinamik Mekanik Yertzley Ossilografi (DMYO) Analizleri	39
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	42
4.1. Silika Boyutu, Miktarı ve Yüzey Modifikasyonunun GECO Hamurlarının Vulkanizasyon Özelliklerine Etkisi	42
4.2. Silika Boyutu, Miktarı ve Yüzey Modifikasyonunun GECO Elastomerlerin Mekanik Özellikleri Üzerindeki Etkileri	51
4.3. Silika Boyutu, Miktarı ve Yüzey Modifikasyonunun GECO Elastomerlerin Enerji Sönümleme Kapasitesi Üzerindeki Etkileri	59
4.4. Elastomerlerin Sıcaklık Taramalı Gerilim Durulma Davranışlarının TSSR Tekniği ile İncelenmesi	79
4.5. Silika Boyutu, Miktarı ve Yüzey Modifikasyonunun Payne Etkisi Üzerindeki Etkisi	98
4.6. Silika Boyutu, Miktarı ve Yüzey Modifikasyonunun Dinamik Mekanik Özellikleri Üzerindeki Etkisi	101
4.7. Elastomerlerin Dinamik Özelliklerinin Dinamik Mekanik Yertzley Ossiloskopi (DMYO) ile incelenmesi	116
5. TOPLU SONUÇLAR	129
6. KAYNAKLAR	132
ÖZGEÇMİŞ	136

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Doğal kauçuk toplanma işlemi.....	6
Şekil 2.2. Doğal kauçuk kimyasal yapısı.	7
Şekil 2.3. ECH ve PECH'nin kimyasal yapısı.....	8
Şekil 2.4. Epiklorohidrin polimer yapıları.	9
Şekil 2.5. Örnek karbon siyahı yapısı	12
Şekil 2.6. Silikaların karakteristik yapıları.....	13
Şekil 2.7. Silika yüzeyinde bulunan siloksan ve silanol grupları.....	14
Şekil 2.8. Bifonksiyonel organosilan birleştirici ajanın kimyasal yapısı.	15
Şekil 2.9. Si-69 ve Si-264'ün kimyasal yapıları.	15
Şekil 2.10. Silanizasyonun mekanizması.	16
Şekil 2.11. Silika-polimer bağlanması.	16
Şekil 2.12. Vulkanizasyon işlemi.....	19
Şekil 2.13. Zisnet F-PT ve PECH arasındaki çapraz bağlanma mekanizması.....	21
Şekil 2.14. Sıcaklığa bağlı olarak normalize kuvvet.....	23
Şekil 2.15. DMA'da gerilme-gerinim ilişkisi.....	24
Şekil 2.16. Payne etkisi.....	28
Şekil 3.1. a) HAAKE Rheomix OS Lab Mikseri, b) Roller tip miller.....	34
Şekil 3.2. MDR 2000-B hareketli kalıp reometresi.....	34
Şekil 3.3. Brabender Polystat200T hidrolik pres.....	35
Şekil 3.4. Sertlik ölçer (Shore A).....	35
Şekil 3.5. Zwick Z010 evrensel test cihazı.....	36
Şekil 3.6. Çekme deneyi için kullanılan kalıp.....	36
Şekil 3.7. ISO 37 Tip 2 standardına göre örnek şekli.....	37
Şekil 3.8. Zwick Z010 evrensel test cihazı ve sıkıştırma test aparatı.....	37
Şekil 3.9. Sıkıştırma deneyi için kullanılan örnek kalıp ve boyutları.....	37
Şekil 3.10. RPA test cihazı.....	38
Şekil 3.11. Dinamik mekanik test cihazı.....	39
Şekil 3.12. DMYO-V test cihazı.....	40

Şekil 4.1. Ultrasil VN2 kullanılarak hazırlanan kauçuk hamurlarının 190°C'deki MDR kür eğrileri.....	43
Şekil 4.2. Ultrasil VN3 kullanılarak hazırlanan kauçuk hamurlarının 190°C'deki MDR kür eğrileri.....	43
Şekil 4.3. Coupsil 6109 kullanılarak hazırlanan kauçuk hamurlarının 190°C'deki MDR kür eğrileri.....	44
Şekil 4.4. Coupsil 8113 kullanılarak hazırlanan kauçuk hamurlarının 190°C'deki MDR kür eğrileri.....	44
Şekil 4.5. Coupsil VP6411 kullanılarak hazırlanan kauçuk hamurlarının 190°C'deki MDR kür eğrileri.	45
Şekil 4.6. 20 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan kauçuk hamurlarının 190°C'deki MDR kür eğrileri.	46
Şekil 4.7. 40 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan kauçuk hamurlarının 190°C'deki MDR kür eğrileri.	46
Şekil 4.8. Ultrasil VN2 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin gerilim-gerinim eğrileri.	52
Şekil 4.9. Ultrasil VN3 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin gerilim-gerinim eğrileri.	52
Şekil 4.10. Coupsil 6109 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin gerilim-gerinim eğrileri.	53
Şekil 4.11. Coupsil 8113 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin gerilim-gerinim eğrileri.	53
Şekil 4.12. Coupsil VP6411 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin gerilim-gerinim eğrileri.....	54
Şekil 4.13. 20 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin gerilim-gerinim eğrileri.	54
Şekil 4.14. 40 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin gerilim-gerinim eğrileri.	55
Şekil 4.15. Ultrasil VN2 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin 10 döngülü %50 sıkışma-gerilim eğrileri.	60
Şekil 4.16. Ultrasil VN3 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin 10 döngülü %50 sıkışma-gerilim eğrileri.	61

Şekil 4.17. Coupsil 6109 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin 10 döngülü %50 sıkışma-gerilim eğrileri.....	61
Şekil 4.18. Coupsil 8113 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin 10 döngülü %50 sıkışma-gerilim eğrileri.....	62
Şekil 4.19. Coupsil VP6411 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin 10 döngülü %50 sıkışma-gerilim eğrileri.	62
Şekil 4.20. 20 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin 10 döngülü %50 sıkışma-gerilim eğrileri.	63
Şekil 4.21. 40 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin 10 döngülü %50 sıkışma-gerilim eğrileri.	63
Şekil 4.22. Ultrasil VN2 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin %50 sıkışma sırasında absorpladığı enerjinin döngü sayısı ile değişimi.	65
Şekil 4.23. Ultrasil VN3 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin %50 sıkışma sırasında absorpladığı enerjinin döngü sayısı ile değişimi.	65
Şekil 4.24. Coupsil 6109 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin %50 sıkışma sırasında absorpladığı enerjinin döngü sayısı ile değişimi.	66
Şekil 4.25. Coupsil 8113 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin %50 sıkışma sırasında absorpladığı enerjinin döngü sayısı ile değişimi.	66
Şekil 4.26. Coupsil VP6411 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin %50 sıkışma sırasında absorpladığı enerjinin döngü sayısı ile değişimi.	67
Şekil 4.27. 20 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin %50 sıkışma sırasında absorpladığı enerjinin döngü sayısı ile değişimi.	67
Şekil 4.28. 40 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin %50 sıkışma sırasında absorpladığı enerjinin döngü sayısı ile değişimi.	68
Şekil 4.29. Ultrasil VN2 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin %50 sıkışma sırasında bağıl histerezisin döngü sayısı ile değişimi.	70
Şekil 4.30. Ultrasil VN3 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin %50 sıkışma sırasında bağıl histerezisin döngü sayısı ile değişimi.	71
Şekil 4.31. Coupsil 6109 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin %50 sıkışma sırasında bağıl histerezisin döngü sayısı ile değişimi.	71
Şekil 4.32. Coupsil 8113 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin %50 sıkışma sırasında bağıl histerezisin döngü sayısı ile değişimi.	72

Şekil 4.33. Coupsil VP6411 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin %50 sıkışma sırasında bağlı histerezisin döngü sayısı ile değişimi.	72
Şekil 4.34. 20 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin %50 sıkışma sırasında bağlı histerezisin döngü sayısı ile değişimi.	73
Şekil 4.35. 40 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin %50 sıkışma sırasında bağlı histerezisin döngü sayısı ile değişimi.	73
Şekil 4.36. Silika ile Cl içeren CR kauçuğundaki olası hidrojen bağlarının gösterimi. .	75
Şekil 4.37. Ultrasil VN2 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin %50 sıkıştırılması için gerekli gerilim değerinin döngü sayısı ile değişimi.	75
Şekil 4.38. Ultrasil VN3 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin %50 sıkıştırılması için gerekli gerilim değerinin döngü sayısı ile değişimi.	76
Şekil 4.39. Coupsil 6109 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin %50 sıkıştırılması için gerekli gerilim değerinin döngü sayısı ile değişimi.	76
Şekil 4.40. Coupsil 8113 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin %50 sıkıştırılması için gerekli gerilim değerinin döngü sayısı ile değişimi.	77
Şekil 4.41. Coupsil VP6411 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin %50 sıkıştırılması için gerekli gerilim değerinin döngü sayısı ile değişimi.	77
Şekil 4.42. 20 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin %50 sıkıştırılması için gerekli gerilim değerinin döngü sayısı ile değişimi.	78
Şekil 4.43. 40 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin %50 sıkıştırılması için gerekli gerilim değerinin döngü sayısı ile değişimi.	78
Şekil 4.44. Ultrasil VN2 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin gerilim- zaman eğrileri.	79
Şekil 4.45. Ultrasil VN3 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin gerilim- zaman eğrileri.	80
Şekil 4.46. Coupsil 6109 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin gerilim- zaman eğrileri.	80
Şekil 4.47. Coupsil 8113 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin gerilim- zaman eğrileri.	81
Şekil 4.48. Coupsil VP6411 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin gerilim- zaman eğrileri.	81
Şekil 4.49. 20 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin gerilim- zaman eğrileri.	82

Şekil 4.50. 40 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin gerilim- zaman eğrileri.	82
Şekil 4.51. Ultrasil VN2 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin normalize kuvvet- zaman eğrileri.	85
Şekil 4.52. Ultrasil VN3 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin normalize kuvvet- zaman eğrileri.	85
Şekil 4.53. Coupsil 6109 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin normalize kuvvet- zaman eğrileri.	86
Şekil 4.54. Coupsil 8113 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin normalize kuvvet- zaman eğrileri.	86
Şekil 4.55. Coupsil VP6411 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin normalize kuvvet- zaman eğrileri.	87
Şekil 4.56. 20 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin normalize kuvvet- zaman eğrileri.	87
Şekil 4.57. 40 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin normalize kuvvet- zaman eğrileri.	88
Şekil 4.58. Ultrasil VN2 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin gerilim- sıcaklık eğrileri.	89
Şekil 4.59. Ultrasil VN3 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin gerilim- sıcaklık eğrileri.	89
Şekil 4.60. Coupsil 6109 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin gerilim- sıcaklık eğrileri.	90
Şekil 4.61. Coupsil 8113 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin gerilim- sıcaklık eğrileri.	90
Şekil 4.62. Coupsil 8113 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin gerilim- sıcaklık eğrileri.	91
Şekil 4.63. 20 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin normalize gerilim- sıcaklık eğrileri.	91
Şekil 4.64. 40 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin normalize gerilim- sıcaklık eğrileri.	92
Şekil 4.65. Ultrasil VN2 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin normalize kuvvet- sıcaklık eğrileri.	92

Şekil 4.66. Ultrasil VN3 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin normalize kuvvet-sıcaklık eğrileri.	93
Şekil 4.67. Coupsil 6109 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin normalize kuvvet-sıcaklık eğrileri.	93
Şekil 4.68. Coupsil 8113 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin normalize kuvvet-sıcaklık eğrileri.	94
Şekil 4.69. Coupsil VP6411 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin normalize kuvvet-sıcaklık eğrileri.	94
Şekil 4.70. 20 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin normalize kuvvet- sıcaklık eğrileri.	95
Şekil 4.71. 40 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin normalize kuvvet- sıcaklık eğrileri.	95
Şekil 4.72. 20 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan pişmemiş hamurların depo modülü ile gerinimin değişimi.	100
Şekil 4.73. 40 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan pişmemiş hamurların depo modülü ile gerinimin değişimi.	101
Şekil 4.74. Ultrasil VN2 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin iletilebilirlik – frekans eğrisi.	104
Şekil 4.75. Ultrasil VN3 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin iletilebilirlik – frekans eğrisi.	104
Şekil 4.76. Coupsil 6109 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin iletilebilirlik – frekans eğrisi.	105
Şekil 4.77. Coupsil 8113 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin iletilebilirlik – frekans eğrisi.	105
Şekil 4.78. Coupsil VP6411 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin iletilebilirlik – frekans eğrisi.	106
Şekil 4.79. 20 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin iletilebilirlik – frekans eğrisi.	106
Şekil 4.80. 40 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin iletilebilirlik – frekans eğrisi.	107
Şekil 4.81. Ultrasil VN2 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin $\tan \delta$ değerlerinin frekansla değişimi.	108

Şekil 4.82. Ultrasil VN3 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin $\tan \delta$ değerlerinin frekansla değişimi.	109
Şekil 4.83. Coupsil 6109 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin $\tan \delta$ değerlerinin frekansla değişimi.	109
Şekil 4.84. Coupsil 8113 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin $\tan \delta$ değerlerinin frekansla değişimi.	110
Şekil 4.85. Coupsil VP6411 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin $\tan \delta$ değerlerinin frekansla değişimi.	110
Şekil 4.86. 20 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin $\tan \delta$ değerlerinin frekansla değişimi.	111
Şekil 4.87. 40 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin $\tan \delta$ değerlerinin frekansla değişimi.	111
Şekil 4.88. Ultrasil VN2 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin direngenliğinin frekansla değişimi.	113
Şekil 4.89. Ultrasil VN3 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin direngenliğinin frekansla değişimi.	113
Şekil 4.90. Coupsil 6109 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin direngenliğinin frekansla değişimi.	114
Şekil 4.91. Coupsil 8113 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin direngenliğinin frekansla değişimi.	114
Şekil 4.92. Coupsil VP6411 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin direngenliğinin frekansla değişimi.	115
Şekil 4.93. 20 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin direngenliğinin frekansla değişimi.	115
Şekil 4.94. 40 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin direngenliğinin frekansla değişimi.	116
Şekil 4.95. Doğal frekansta titreşen bir malzemenin yer değişiminin ve kuvvet değerinin zamanla sinüzoidal değişimi.	117
Şekil 4.96. Referans elastomerlerin DMYO deneylerine ait zamanla sinüzoidal değişen yer değişimi ve kuvvet eğrileri.	118
Şekil 4.97. Ultrasil VN2 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin DMYO deneylerine ait zamanla sinüzoidal değişen yer değişimi ve kuvvet eğrileri.	118

Şekil 4.98. Ultrasil VN3 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin DMYO deneylerine ait zamanla sinüzoidal değişen yer değişimi ve kuvvet eğrileri.	118
Şekil 4.99. Coupsil 6109 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin DMYO deneylerine ait zamanla sinüzoidal değişen yer değişimi ve kuvvet eğrileri.	119
Şekil 4.100. Coupsil 8113 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin DMYO deneylerine ait zamanla sinüzoidal değişen yer değişimi ve kuvvet eğrileri.	119
Şekil 4.101. Coupsil VP6411 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin DMYO deneylerine ait zamanla sinüzoidal değişen yer değişimi ve kuvvet eğrileri.	119
Şekil 4.102. Ultrasil VN2 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin DMYO deneyi sonuçlarına ait gerilim-gerinim eğrileri.	120
Şekil 4.103. Ultrasil VN3 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin DMYO deneyi sonuçlarına ait gerilim-gerinim eğrileri.	121
Şekil 4.104. Coupsil 6109 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin DMYO deneyi sonuçlarına ait gerilim-gerinim eğrileri.	121
Şekil 4.105. Coupsil 8113 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin DMYO deneyi sonuçlarına ait gerilim-gerinim eğrileri.	122
Şekil 4.106. Coupsil VP6411 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin DMYO deneyi sonuçlarına ait gerilim-gerinim eğrileri.	122
Şekil 4.107. 20 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin DMYO deneyi sonuçlarına ait gerilim-gerinim eğrileri.	123
Şekil 4.108. 40 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin DMYO deneyi sonuçlarına ait Gerilim-Gerinim Eğrileri.	123
Şekil 4.109. 20 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin Dinamik Mekanik Yertzley Ossilografi (DMYO) deneyi sonuçlarına ait tan Delta Değerleri.	124
Şekil 4.110. 40 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin Dinamik Mekanik Yertzley Ossiloskopi (DMYO) deneyi sonuçlarına ait tan delta değerleri.	124
Şekil 4.111. DMYO deneylerinde, gerilim-gerinim eğrilerinde hesaplanan histerezisin yöntemi. a) yükleme eğrisi b) boşalma eğrisi	125
Şekil 4.112. 20 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin (DMYO) deneyi sonuçlarına ait histerezis kaybı değerleri.	125

Şekil 4.113. 40 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin (DMYO)	
deneyi sonuçlarına ait histerezis kaybı değerleri.....	126
Şekil 4.114. 20 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin (DMYO)	
deneyi sonuçlarına ait birinci döngünün maksimum gerilim değerleri.....	127
Şekil 4.115. 40 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin (DMYO)	
deneyi sonuçlarına ait birinci döngünün maksimum gerilim değerleri.....	127



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Poli(epiklorohidrin) elastomerlerin özellikleri [2].	10
Çizelge 2.2. Tez kapsamında kullanılan silikaların EVONİK firması tarafından yayınlanan özellikleri.	18
Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasalların isimleri, kullanım amaçları, kısaltmaları ve moleküler yapıları.	29
Çizelge 3.2. Ultrasil VN2 etkisini incelemek için hazırlanan karışımların formülasyonları.	31
Çizelge 3.3. Ultrasil VN3 etkisini incelemek için hazırlanan karışımların formülasyonları.	31
Çizelge 3.4. Coupsil 6109 etkisini incelemek için hazırlanan karışımların formülasyonları.	32
Çizelge 3.5. Coupsil 8113 etkisini incelemek için hazırlanan karışımların formülasyonları.	32
Çizelge 4.1. Ultrasil VN2 kullanılarak hazırlanan kauçuk hamurlarının reometre eğrilerinden elde edilen kür parametreleri.	48
Çizelge 4.2. Ultrasil VN3 kullanılarak hazırlanan kauçuk hamurlarının reometre eğrilerinden elde edilen kür parametreleri.	48
Çizelge 4.3. Coupsil 6109 kullanılarak hazırlanan kauçuk hamurlarının reometre eğrilerinden elde edilen kür parametreleri.	49
Çizelge 4.4. Coupsil 8113 kullanılarak hazırlanan kauçuk hamurlarının reometre eğrilerinden elde edilen kür parametreleri.	49
Çizelge 4.5. Coupsil VP6411 kullanılarak hazırlanan kauçuk hamurlarının reometre eğrilerinden elde edilen kür parametreleri.	49
Çizelge 4.6. 20 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan kauçuk hamurlarının reometre eğrilerinden elde edilen kür parametreleri.	50
Çizelge 4.7. 40 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan kauçuk hamurlarının reometre eğrilerinden elde edilen kür parametreleri.	51
Çizelge 4.8. Ultrasil VN2 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin mekanik özellikleri.	56
Çizelge 4.9. Ultrasil VN3 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin mekanik özellikleri.	56

Çizelge 4.10. Coupsil 6109 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin mekanik özellikleri.	56
Çizelge 4.11. Coupsil 8113 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin mekanik özellikleri.	57
Çizelge 4.12. Coupsil VP6411 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin mekanik özellikleri.	57
Çizelge 4.13. 20 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin mekanik özellikleri.	59
Çizelge 4.14. 40 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin mekanik özellikleri.	59
Çizelge 4.15. 20 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin gerilim-zaman eğrilerinden elde edilen TSSR parametreleri.	84
Çizelge 4.16. 40 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin gerilim-zaman eğrilerinden elde edilen TSSR parametreleri.	84
Çizelge 4.17. 20 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin gerilim-sıcaklık eğrilerinden elde edilen TSSR parametreleri.	97
Çizelge 4.18. 40 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin gerilim-sıcaklık eğrilerinden elde edilen TSSR parametreleri.	98
Çizelge 4.19. 20 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan pişmemiş hamurların Payne etkisi sonuçları.	100
Çizelge 4.20. 40 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan pişmemiş hamurların Payne etkisi sonuçları.	101
Çizelge 4.21. 20 phr farklı silika türleri kullanılarak Hazırlanan elastomerlerin doğal frekans değerleri.	103
Çizelge 4.22. 40 phr farklı silika türleri kullanılarak Hazırlanan elastomerlerin doğal frekans değerleri.	103

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

τ	Durulma Zaman Sabiti
$H'(\tau)$	Durulma Spektrumu
ε_0	Uygulanan Gerinim
$\sigma(t)'$	Gözlemlenebilir Gerilim
λ_0	Başlangıç Deformasyon Oranı
T10	Başlangıçtaki kuvvetin %10 oranında azaldığı sıcaklık
T50	Başlangıçtaki kuvvetin %50 oranında azaldığı sıcaklık
T90	Başlangıçtaki kuvvetin %90 oranında azaldığı sıcaklık
ν	Çapraz Bağ Yoğunluğu
R	Evrensel Gaz Sabitini
T	Mutlak Sıcaklık
ω	Açısal Frekans
ε	Döngüsel Gerinim
δ	Faz Açısı
E^*	Kompleks modülü
E'	Depo modülü
E''	Kayıp modülü
G'	Kayma depo modülünü
G''	Kayma kayıp modülünü
σ	t zamanındaki gerilme
Hz	Hertz

ML	Minimum Tork (dNm)
MH	Maksimum Tork (dNm)
Δ Tork	Maksimum ve Minimum Tork Arasındaki Fark (dNm)
ts ₂	Ön Pişme Süresi (dakika)
t ₉₀	Pişme Süresi (dakika)
CRI	Pişme Hız İndeksi (dk-1)

Kısaltmalar

ECH	Epiklorohidrin
PECH	Poliepioklorohidrin
SBR	Stiren Bütadien Kauçuk
CB	Karbon Siyahı
NR	Doğal kauçuk
NBR	Nitril Kauçuk
BR	Bütadien Kauçuk
CR	Kloropren Kauçuk
EPDM	Etilen-Propilen-Dien Kauçuk
CO	Epiklorohidrin Homopolimer
ECO	Epiklorohidrin-Etilen Oksit Kopolimer
GECO	Epiklorohidrin-Etilen Oksit-Allil Glisidil Eter Terpolimer
AROP	Aniyonik Halka Açılım Polimerizasyonu
AGE	Allil Glisidil Eter
EO	Etilen Oksit
Si-69	Bis-(3-trietoksisililpropil) tetrasülfid
Si-264	3-Thiocyanatopropyltriethoxysilane
PIB	Poliizobütilen
ETU	Ethylene Tiyoüre

TESPT	Bis-(3-trietoksisililpropil) tetrasülfid
NBO	Naftenik Siyah Yağ
TDQ	Trimetil Dihidrokinolinler
DPG	Difenil Guanidin
TMT	2,4,6-Trimerkapto-s-triazin
TTS	Zaman-Isıl Üst Pozisyon
PHR	Yüz Birim Kauçuk İçin Ağırlıkça Oran
TSSR	Sıcaklık Taramalı Gerilme Durulma
MDR	Hareketli Kalıp Reometresi
ISO	Uluslararası Standardizasyon Örgütü
ASTM	Amerikan Test ve Malzeme Kurumu
RPA	Kauçuk Proses Analizörü
DMA	Dinamik mekanik analiz
UTM	Universal Test Makinesi
RPA	Kauçuk Proses Analizörü

1. GİRİŞ

Polimer bilimi ve mühendisliği, günümüzde geniş bir uygulama yelpazesine sahip olan önemli bir araştırma alanıdır. Polimerler genel olarak büyük molekül ağırlıklı bileşenlerdir ve tekrarlanan monomer birimlerinden oluşurlar. Elastomerler, polimerlerin elastik özellikleri gösteren bir alt sınıfını temsil eder. Esas olarak bu malzemelerin karakteristik özelliği, deformasyona uğradıklarında orijinal şekillerine geri dönebilmeleridir. Elastomerler, esneklik, dayanıklılık ve çeşitli kimyasal özellikler açısından benzersiz bir malzeme sınıfını temsil ederler. Bu malzemeler, geniş bir endüstriyel uygulama yelpazesine sahip olup, özellikle dayanıklılık ve sönüm özellikleri nedeniyle çeşitli mühendislik alanlarında tercih edilmektedir [1]. Poli(epiklorohidrin) (PECH), alkil klorür yan grupları içeren bir polieterdir. Bu benzersiz kimyasal yapı, PECH'e avantajlı özelliklerin bir kombinasyonunu sağlar. Bunlardan biri düşük geçirgenliğidir, bu da gaz veya sıvıların geçişine karşı dirençli olmasını sağlar. PECH ayrıca yağlara, yakıtlara ve ozona karşı mükemmel direnç gösterir, aynı zamanda düşük sıcaklıklarda esnekliğe sahiptir.

Bu istenilen özelliklerinden dolayı, PECH otomotiv endüstrisinde bir elastomer olarak geniş bir kullanım alanı bulmuş, yakıt hortumları, emisyon boru sistemleri, hava kanalları, contalar ve diyafram gibi çeşitli bileşenlerde kullanılmaya başlanmıştır. PECH'in otomotiv uygulamalarında karşılaşılan zorlu koşullara dayanma yeteneği, kimyasal bozulmaya karşı direnci ile birleştiğinde, bu özel kullanımlar için önümüzdeki yıllarda daha fazla tercih edilen bir malzeme haline geleceği beklenmektedir [2].

Elastomerlerin performans özelliklerini (örneğin, sertlik, dayanıklılık, çekme özellikleri) iyileştirmek, uzun ömürlü hizmet sağlamak ve nihai ürün maliyetini düşürmek amacıyla dolgu maddeleri ile karıştırılması rutin bir uygulamadır. Kauçuk ve dolgu maddeleri arasında bir etkileşim olduğu bilinmektedir. Bu etkileşime bağlı olarak, dolgu maddeleri aktif (takviye edici) ve pasif (takviye etmeyen) gruplara ayrılır. Silika (Si) ve karbon siyahı (CB), kauçuk endüstrisinde uzun yıllardır takviye edici dolgu maddeleri olarak kullanılmaktadır [3]. Bu takviye dolgu maddeleri ile kauçuk arasındaki etkileşim, kauçuk karışımların genel performansını ve mekanik özelliklerini önemli ölçüde etkiler, bu da kauçuk formülasyonu ve işleme süreçlerinde kritik bir faktördür.

Karbon siyahı ve silika gibi dolgu maddeleri, kauçuk esaslı karışımlara eklenerek, genellikle dayanıklılığı artırmak ve diğer mekanik özellikleri iyileştirmek amacıyla kullanılır [4]. Ancak, dolgu kullanımı bazı durumlarda sınırlamalara neden olabilir, özellikle yüksek sıcaklıklarda dolgulu elastomerlerin kırılma dayanıklılığı her zaman azalır. Ayrıca, gelişmiş malzemelerde, dolgu maddelerinin biyolojik uyumluluk açısından yetersiz olduğu bulunmuştur; bazı dolgu maddeleri toksiktir ve renk bozabilir. Bu engelleri aşmak için birçok açıdan dolgu maddesi kullanım stratejisini belirlemek gerekiyor. Dolgu maddelerin güçlendirmenin derecesini etkileyen faktörler arasında dolgu partikül boyutu (veya özgül yüzey alanı), dolgu yapısı ve dolgu yüzey kimyası gibi etmenler bulunmaktadır.

Karbon siyahının takviye edici etkisi, 20. yüzyılın başından beri kauçuk mühendisliğinde yaygın bir şekilde kullanılmıştır. Ancak, karbon siyahının takviye edici etkisi, uygun araştırma araçlarının geliştirilmesi ve sentetik kauçukların zorlu uygulamalarda artan kullanımı gibi faktörler nedeniyle 1940'larda bilimsel bir ilgi konusu haline gelmiştir.

Silikanın takviye edici dolgu maddesi olarak kullanımı, 1970'lerde silanlarla yapılan yüzey işlemlerinin avantajları fark edildiğinde başlamıştır [5]. Karbon siyahından sonra en çok kullanılan dolgu maddesi silikadır. Silika partiküllerinin kauçuk matrisindeki dağılımı, kompozitin mekanik özelliklerini, çekme dayanımını, modülü ve yırtılma direncini önemli ölçüde etkileyebilir. Silika partikülleri kauçuk matrisinde iyi bir şekilde dağıldığında, takviye dolgu maddeleri olarak davranabilir ve kompozitin mekanik özelliklerini artırabilir. Öte yandan, partiküller zayıf bir şekilde dağıldığında, gerilim konsantratörleri gibi davranabilir ve kompozitin erken bir şekilde başarısız olmasına neden olabilir.

Dağılımın yanı sıra, silika partikülleri ile kauçuk matrisi arasındaki arayüzey bağlanma da son derece önemlidir. Partiküller ile matris arasında güçlü bir arayüzey bağlantısı, gerilimin kauçuk matrisinden partiküllere daha etkili bir şekilde iletilmesini sağlayarak mekanik özellikleri artırabilir. Aynı zamanda, partiküllerin gerilimden dolayı matrisin içinden ayrılmasını önleyerek elastomerin performansında azalmaya neden olabilecek durumları engelleyebilir.

Elastomerlerde takviye dolgu maddesi olarak kullanılan silikanın yüzey özellikleri çeşitli sorunlara neden olabilir. Silika yüzeyinde yüksek nem içeriği bulunduğundan, kauçuk içinde hızlı bağlanma ve dağılım konusunda zorluklar ortaya çıkabilir. Silika, yüksek özgül yüzey enerjisine sahip olması nedeniyle karbon siyahına kıyasla aglomerat oluşturma eğilimindedir [6]. Karbon siyahına kıyasla, silikanın daha zayıf dolgu-polimer etkileşimleri ve daha güçlü dolgu-dolgu etkileşimleri vardır [2]. Silika dolgulu kauçuklarda, güçlü dolgu-dolgu etkileşimleri silan birleştirici ajan kullanılarak telafi edilir. Silika-silan reaksiyonu, silika partikülü etrafında hidrofobik bir kabuk oluşturur, bu da özgül yüzey enerjisindeki azalma nedeniyle dolgu-dolgu ağlarının oluşumunu engeller. Birleştirici ajanın kullanımı, silika dolgulu kauçukların mekanik özelliklerinde önemli iyileştirmelere yol açmaktadır.

Diğer yandan, silika, genellikle alkali koşulları gerektiren kauçuğun sülfür vulkanizasyonunu etkisizleştiren asidik yüzey silanol gruplarına sahiptir. Ayrıca, silikanın hidrofilik doğası, karışım ve dağılım davranışını zorlaştırır. Bu sorunları aşmak için genellikle bir silan birleştirici ajan kullanılır, bu da polimerin dispersiyonunu ve bağlanmasını iyileştirmeye yardımcı olur. Bu da ikincil dolgu yapılarının veya reaglomerasyonun oluşumunu azaltır [7].

Birleştirici ajanın seçimi, silika dolgu maddesinin kauçuk matrisindeki dispersiyonunu ve bağlanmasını, aynı zamanda son ürünün vulkanizasyon davranışını ve mekanik özelliklerini etkileyebilir. Belirli bir uygulama için en uygun silan birleştirici ajanın seçimi hala karmaşık bir görevdir. Bu, kauçuk matrisinin kimyasal yapısı, kullanılan dolgu türü ve miktarı, işleme koşulları ve son ürünün istenen özellikleri gibi çeşitli faktörlere bağlıdır [8, 9].

Bu tezin temel amacı, silika boyutu, miktarı ve yüzey modifikasyonunun poli (epiklorohidrin-ko-etilen oksit-ko-allil glisidil eter) endüstrideki adıyla GEKO olarak bilinen elastomerlerin mekanik ve dinamik mekanik özellikleri üzerindeki etkilerinin incelenmesidir. Silika dolgu maddesinin elastomer matrisindeki dispersiyonu, bağlanması, vulkanizasyon davranışı ve son ürünün mekanik özellikleri üzerindeki etkilerin detaylı bir şekilde araştırılması bu çalışmanın ana odak noktasını oluşturmuştur. Elde edilecek veriler, GEKO elastomerlerinde silika kullanımının optimize edilmesine, malzeme performansının iyileştirilmesine ve endüstrideki uygulamalarında daha etkili kullanımına katkıda bulunacaktır.

Bu tez kapsamında, silan ile modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş silika türleri kullanılmıştır. Modifiye edilmiş silika türleri için kullanılan silan birleştirici ajanlar Si-69 ve Si-264 olmuştur. Bu silan bağlayıcı ajanlar, kauçukların belirli uygulamalarındaki gereksinimlere ve istenen özelliklere bağlı olarak seçilmiştir. Si-69 genellikle lastik yanak bileşenleri için bağlayıcı ajan olarak kullanılırken, Si-264 kontaklar ve contalar gibi yüksek performanslı uygulamalarda tercih edilmektedir. Si69 ve Si264, kauçuk bileşenlerinde silika dolgu maddeleri için yüzey modifikatörleri olarak yaygın olarak kullanılan organosilan birleştirici ajanlardır. Si69, diğer adıyla bis(3-trietoksisililpropil) tetrasülfür iken, Si-264, 3-Thiocyanatopropyltrietoksisilane olarak bilinen farklı organosilan birleştirici ajanlardır. İki ajan arasındaki fark, yapılarındaki kükürt atomlarının sayısındadır. Si69'da dört kükürt atomu bulunur (tetrasülfür), Si264'te ise tek kükürt atomu bulunur (monosülfür). Bu kükürt içeriğindeki fark, silika dolgu maddeleri için yüzey modifikatörleri olarak reaktivite ve performanslarını etkileyebilir.

Çalışmada, Evonik Industries tarafından sağlanan Ultrasil VN3 ve Ultrasil VN2 gibi modifiye edilmemiş silikalar kullanılmıştır. Ayrıca, Coupsil 6109, Coupsil 8113 ve Coupsil VP6411 gibi modifiye edilmiş silika türleri de kullanılmıştır. Coupsil 6109, Si69 ile modifiye edilmiş UltrasilVN2'nin bir formu iken, Coupsil 8113, Si69 ile modifiye edilmiş Ultrasil VN3'ün bir formudur ve Coupsil VP6411, Si264 ile modifiye edilmiş Ultrasil VN2'nin bir formudur. Genel olarak, bu çalışma, farklı silika dolgu maddelerinin poli(epiklorohidrin) temelli elastomerlerin kurlenme davranışı, mekanik özellikleri, sönümleme özellikleri, termal durulma özellikleri ve dispersiyon karakteristikleri üzerindeki etkilerini kapsamlı bir şekilde ortaya koymak amacıyla yapılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Kauçuklar

Elastomerler, çeşitli endüstriyel uygulamalarda ve günlük yaşamda önemli bir rol oynayan, dikkate değer özellikleriyle bilinen bir polimer sınıfını oluşturur. Elastomerler, kuvvete maruz kaldıklarında büyük ölçüde uzayabilen ve bu kuvvet kaldırıldığında orijinal boyutlarına geri dönebilen malzemelerdir. Elastomerler, otomotiv endüstrisinden tıbbi cihazlara, tüketici ürünlerinden elektronik ve elektrik mühendisliğine, inşaattan petrol ve gaz sektörüne, havacılık endüstrisine kadar geniş bir yelpazede yaygın olarak kullanılmaktadır [10].

Kauçuk malzemeler, yıllarca süren zengin bir geçmişe sahip olmuş ve önemli gelişmeler ve yeniliklerle dolu bir tarih sunmuştur. Doğal kauçuk, antik medeniyetlere kadar uzanan bir kullanım geçmişine sahiptir. Özellikle Olmek ve Aztek gibi Mesoamerikan kültürleri, kauçuktan elde edilen lateksi keşfeden ilk topluluklar arasında yer almaktadır. Bu kültürler, kauçuğu oyun topları dahil olmak üzere çeşitli amaçlar için kullanmışlardır. Kauçukla ilk Avrupalı teması, Christopher Columbus'un seyahatleri sırasında gerçekleşmiştir.

Elastomer tarihindeki önemli dönem taşlarından biri, Charles Goodyear'ın vulkanizasyonu keşfi olmuştur. Charles Goodyear, 1839'da kauçuğu sülfürle karıştırdığında, bu işlemin malzemenin dayanıklılığını ve esnekliğini artırdığını keşfetmiştir.

20. yüzyılın başlarında sentetik elastomerlerin gelişimi, doğal kauçukun sınırlamalarını aşmak ve özellikle endüstriyel ihtiyaçlara cevap verebilmek amacıyla gerçekleşmiştir. Fritz Hofmann tarafından 1909'da geliştirilen neopren, ticari başarı elde eden ilk sentetik kauçuktur. Daha sonra, styrene-butadiene rubber (SBR) ve nitril rubber (NBR) gibi diğer sentetik elastomerlerin geliştirilmesine yol açan ilerlemeler yaşanmıştır. Son yıllarda, polimer kimyasındaki ve malzeme bilimindeki ilerlemeler, özel özelliklere sahip yüksek performanslı elastomerlerin geliştirilmesine öncülük etmektedir.

Elastomerler, kimyasal yapılarına, polimerleşme yöntemlerine ve belirli fonksiyonel grupların varlığına dayanarak sınıflandırılmaktadır. Elastomerler, kaynaklarına göre doğal ve sentetik olarak sınıflandırılır.

2.1.1. Doğal Kauçuklar

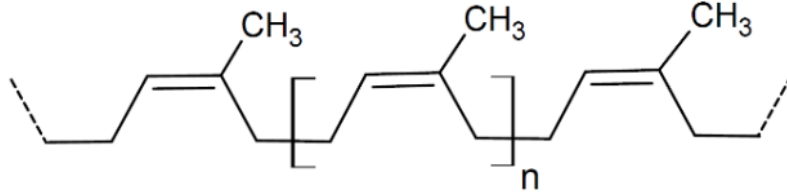
"Caoutchouc," Güney Amerika yerlilerinin doğal kauçuğa verdikleri, 'ormanın gözyaşları' anlamına gelen bir terimdir. Doğal kauçuk, dirençli ve çok yönlü bir malzeme olarak, insanlık tarihinde önemli bir rol oynamıştır. Doğal kauçuk, önemli bir doğal kaynaktır ve birçok bitki türü tarafından üretilir. Ancak ticari olarak kullanılan doğal kauçuk genellikle para kauçuk ağacından elde edilir. Bu ağaç türüne *Hevea brasiliensis* denir. Ana doğal kauçuk üreticileri genellikle Güneydoğu Asya bölgesinde bulunmaktadır. Doğal kauçuk elde etmek için kauçuk ağaçlarından lateksin hasat edilmesi bir süreç gerektirir. Bu süreç genellikle ağaçların 5 ila 7 yıl boyunca büyümesini beklemeyi içerir. Ağaçlar olgunlaştıkça, lateks adı verilen sıvı, ağaç kabuğundaki bir kavite içinde birikecek şekilde salgılanır. Hasat, genellikle ağaç kabuğuna derin çizikler yaparak gerçekleştirilir ve bu şekilde lateks toplanır. Bu hasat süreci, ağaçların sağlığını ve uzun ömürlülüğünü korumak için dikkatlice yönetilir. Ayrıca, ağaçlardan elde edilen kauçuk lateksi, uzun bir süre boyunca devam edebilir ve hasat işlemi genellikle 20 ila 25 yıl sürebilir [11]. Şekil 2.1.'de doğal kauçuk toplanma işlemi gösterilmektedir. Doğal kauçuk, yüksek çekme dayanımı, güçlü yırtılma direnci, üst düzey elastisite ve düşük ısı birikimi gibi yüksek performansa sahip bir biyomalzeme olarak nitelendirilir [12].



Şekil 2.1. Doğal kauçuk toplanma işlemi.

Para kauçuk ağacından alınan kauçuk lateksi, sulu bir kolloidal dispersiyondur. Doğal kauçuğun partikül boyutu yaklaşık olarak 0.02 ila 3.0 μm arasında değişir ve genellikle küresel şekle sahiptir. Kauçuk lateksi, yağlar, yağ asitleri, lipitler, steroller, mineral

madde ve karbonhidratlar gibi küçük miktarlarda içerik içerir [13-15]. PH değeri yaklaşık 6.5-7.0 arasındadır. Doğal kauçuğun temel yapısal bileşeni cis-1,4-poliizoprendir. Şekil 2.2.'de doğal kauçuğun kimyasal yapısı gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Doğal kauçuk kimyasal yapısı.

2.1.2. Sentetik Kauçuklar

Sentetik kauçuklar, doğal kauçuk benzeri elastomer özelliklere sahip olan laboratuvar ortamında üretilen sentetik polimerlerdir. Bu kauçuk türleri, genellikle petrol türevi olan monomerlerin polimerleştirilmesiyle üretilir.

Sentetik kauçukların üretime başlamasının temelinde, doğal kauçuk kaynaklarının sınırlı olduğu ve endüstriyel talebin arttığı faktörler yatmaktadır. Doğal kauçuk, genellikle belirli coğrafi bölgelere özgü kauçuk ağaçlarından elde edilen bir kaynaktır ve bu kaynak sınırlıdır. Büyüyen endüstriyel talep, özellikle otomotiv ve inşaat sektörlerinde, doğal kauçuk talebini artırmıştır. Bu durum, sentetik kauçuk üretimine olan ihtiyacı teşvik etmiştir. Ayrıca, sentetik kauçuklar özel özelliklere sahip olabilir ve belirli endüstriyel ihtiyaçları karşılamak amacıyla özelleştirilebilir. Bunun yanı sıra, ülkelerin kauçuk tedarikini kontrol etme ve dışa bağımlılığı azaltma amacı, sentetik kauçuk üretimini destekleyen bir başka faktördür.

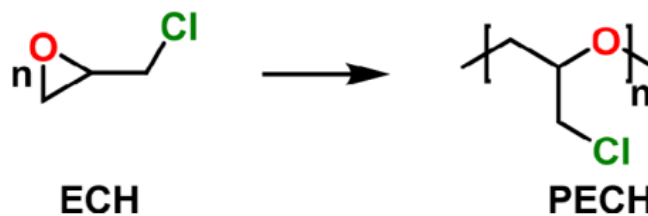
Öne çıkan bazı sentetik kauçuk türleri arasında Stiren-Bütadien Kauçuk (SBR) yer alır ki genellikle lastik üretiminde tercih edilir ve mükemmel aşınma direnci ile yol tutuşu sağlar. Polibütadien Kauçuk (BR), düşük sıcaklık performansı nedeniyle özellikle lastik endüstrisinde kullanılır. Nitril Bütadien Kauçuk (NBR), yağa dayanıklılığı ile bilinir ve mekanik contalar, hortumlar gibi yağla temas eden uygulamalarda kullanılır. Kloropren kauçuk (Neopren) (CR), iyi hava, ozon ve kimyasal dirence sahip olup genellikle kauçuk contalar ve hortumlar için tercih edilir. Etilen-Propilen-Dien Kauçuk (EPDM), mükemmel hava, ozon ve sıcaklık direncine sahiptir ve otomotiv contaları, su hortumları ve yalıtım malzemelerinde yaygın olarak kullanılır.

Poliepiklorohidrin bazlı hidrin elastomerleri (CO/ECO/GECO), günümüzde önemli endüstriyel uygulamalarda tercih edilen elastomer türlerinden biridir. Bu elastomerler, ısıya, yağa ve yakıta karşı direnç gösterirken aynı zamanda dikkate değer düşük sıcaklık esnekliği ve ayarlanabilir sönümlenme özellikleri sunarlar. Özellikle otomotiv, havacılık ve enerji sektörlerinde geniş bir kullanım alanına sahiptirler. CO/ECO/GECO elastomerlerinin dayanıklılığı ve çok yönlü özellikleri, modern endüstriyel gereksinimleri karşılamak ve çeşitli zorlu koşullarda güvenilir performans sağlamak adına önemli avantajlar sunar.

2.1.2.1 Epiklorohidrin Kauçuklar (CO, ECO, GECO)

Şekil 2.3'te görüldüğü gibi PECH, maliyeti uygun ve fonksiyonel bir monomer öncüsü olan epiklorohidrinin (ECH) halka açılım polimerizasyonu yoluyla sentezlenir. İzotaktik, yarı-kristalin PECH, ilk kez 1954 yılında Dow Chemical için Pruitt ve Baggett tarafından sentezlenmiş [16-18] Ataktik, amorf PECH ise daha sonrasında 1957 yılında Hercules, Inc için EJ Vandenberg tarafından sentezlenmiştir [3]. Sonraki malzemeler ve onların kopolimerleri, BF Goodrich tarafından Hydrin® elastomerleri adı altında ticarileştirilmiştir. İlk sentezinden günümüze kadar geçen onlarca yılda, PECH ve PECH türevli malzemeler, uygun maliyeti, işlevselliği, kimyasal dayanıklılığı ve esnekliği nedeniyle polimer elektrolitler, gaz ayırma ve iyon değişim membranları gibi çeşitli uygulamalarda artan bir şekilde kullanılmaktadır [19-21].

ECH, alkil klorür yan grubu nedeniyle polimerleşmesi zor bir monomerdur ve bu durum, aniyonik halka açılım polimerizasyonu (AROP) gibi geleneksel epoksi polimerleşme yöntemleri ile uyumsuzdur. Gelişmeler, kontrollü kompozisyon, mimari ve moleküler ağırlığa sahip PECH homo, ko ve terpolimerlerinin üretilmesini sağlamış ve bu durum, bu benzersiz polimerle ilgili ilgiyi yeniden canlandırmıştır.

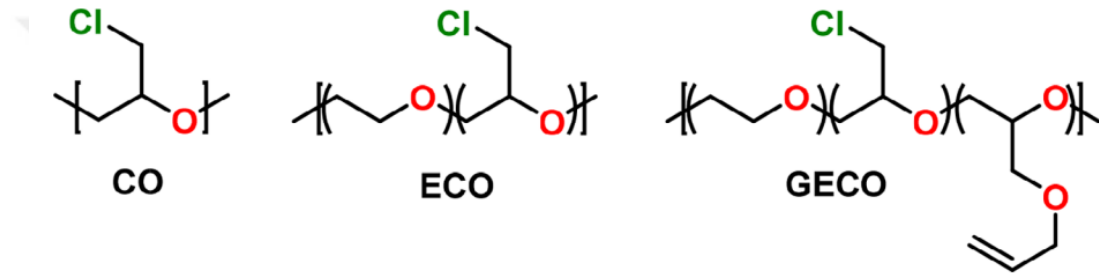


Şekil 2.3. ECH ve PECH'nin kimyasal yapısı.

Bu elastomerik malzemeler, Hydrin® elastomerleri olarak bilinmektedir. Zeon Chemicals tarafından üretilen Hydrin® elastomerleri, epiklorohidrin (ECH) ile etilen

oksit (EO) ve alil glisidil eter (AGE) gibi bir veya daha fazla monomeri içerir. Bu malzemelerin sentezi, elastomerlerin istenilen özelliklere sahip olmasını sağlar, böylece endüstriyel uygulamalarda geniş bir kullanım alanı bulabilirler.

Poliepiklorohidrinler, homopolimer CO, kopolimer GCO, ECO ve terpolimer GEEO olmak üzere üç ana grupta sınıflandırılır. Homopolimer CO, sadece epiklorohidrin monomerini içerir. Kopolimer GCO, epiklorohidrin ve alil glisidil eter (AGE) monomerlerinin bir kombinasyonudur. ECO, epiklorohidrin ve etilen oksit (EO) monomerlerinin bir kopolimeridir. GEEO ise epiklorohidrin, etilen oksit ve alil glisidil eter (AGE) monomerlerini içeren bir terpolimerdir. Bu grupların her biri benzersiz yapı ve özelliklere sahiptir. Şekil 2.4, her bir polimerin yapısını göstermektedir.



Şekil 2.4. Epiklorohidrin polimer yapıları.

Poli(epiklorohidrin) homopolimeri, Yakıt direnci ve düşük gaz geçirgenliği sergileyerek klima hortumları, contalar, petrol sahası ve rafineri gibi yakıt direnci gerektiren uygulamalarda ideal bir tercihtir.

Kopolimer, etilen oksit içerir ve yan gruptaki klor miktarının azalması ve ana zincirdeki oksijen varlığı nedeniyle iyi bir hareketlilik sağlar. Bu durum, düşük sıcaklık performansı, yakıt direnci, hava koşullarına dayanıklılık ve yaşlanma direnci ile sonuçlanır, bu da çoğu otomotiv uygulamasında tercih edilen bir polimer haline getirir.

Terpolimer, az miktarda alil glisidil eter (AGE) içeren bir yan gruba sahiptir ve düşük sıcaklık performansı, çok iyi yakıt, ozon ve hava koşullarına dayanıklılık sergiler; ayrıca, daha iyi bir geri dönüş direncine sahiptir. AGE'nin eklenmesi, daha geniş bir vulkanizasyon sistemi yelpazesi için olanak tanır. Elastomerlerin karakteristik özellikleri, Çizelge 2.1'de ayrıntılı olarak sunulmuştur [2].

Poli(epiklorohidrin) elastomerlerin özellikleri ve uygulamaları hakkında literatürde çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmalardan birisi, farklı pişirme ajanlarının poli(epiklorohidrin-ko-etilen oksit) (CO) ve poli(epiklorohidrin-ko-etilen oksit-ko-alil

glisidil eter) (GECO) elastomerlerin sönümlene özelliklerine olan etkisini incelemiştir. Araştırmada, Soydaş ve Şen pişirme ajanları etilen tiyoüre (ETU) ve 2,4,6-Trimercaptos-triazin (TMT) 'nin hidrin esaslı elastomerlerin mekanik ve sönümlene özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, CO ve GECO elastomerlerinde ETU'nun yerine TMT kullanımının, mekanik özelliklerin önemli ölçüde artmasına neden olduğunu, ancak sönümlene davranışının değişmediğini kanıtlamışlardır [22]. Şen ve diğer araştırmacılar tarafından gerçekleştirilen bir diğer çalışmada, epiklorohidrin (ECH) temelli bir dizi polimer olan poli(epiklorohidrin) (CO) homopolimer, poli(epiklorohidrin-ko-etilen oksit) (ECO) kopolimer ve poli(epiklorohidrin-ko-etilen oksit-ko-allil glisidil eter) (GECO) terpolimerleri üzerinde iyonlaştırıcı radyasyonun etkileri incelenmiştir [23]. Soto-Oviedo ve De Paoli, poli(epiklorohidrin-ko-etilen oksit) polimerinin UV radyasyonu altındaki davranışını inceleyen bir diğer çalışmadır. Çalışmada, kararlı kılınmamış poli(epiklorohidrin-ko-etilen oksit) polimerinin fotodegradasyonu, hızlandırılmış yaşlanma koşullarında değerlendirilmiştir. Işınma çalışmalarının sonunda, polimerin ortalama moleküler ağırlığının ilk 2 saatlik ışınma süresi boyunca üstel bir şekilde azaldığı ve rastgele zincir kırılması sergilediği gözlenmiştir [24]. Mahaling, ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada geliştirilmiş bir Zn-ion kaplı nanosilika dolgu, poli(epiklorohidrin-ko-etilen oksit-ko-allil glisidil eter) için vulkanizasyon aktivatörü ve güçlendirici dolgu olarak test edilmiştir. Bu çalışmada, ZnO'nun yerine Zn-ion kaplı nanosilika dolgu kullanılarak bu nanodolgunun çift rolünün incelenmesi amaçlanmıştır. Zn-ion kaplı nanosilika dolgu, dışarıdan eklenen ZnO'dan daha iyi bir güçlendirici ve kütleme ajanı olduğunu kanıtlamıştır [25].

Çizelge 2.1. Poli(epiklorohidrin) elastomerlerin özellikleri [2].

Özellikler	ECH	GCO	ECO	GECO
ECH, Ağırlıkça%	100	92	68	65-76
Klor, Ağırlıkça%	38	35	26	24-29
Etilen oksit, Ağırlıkça%	0	0	32	13-31
Allil Glisidil Eter, Ağırlıkça %	0	7	0	3-11
Özgül Ağırlık	1,36	1,24	1,27	1,27
Mooney viskozitesi ML (1+4) @100 °C	40-80	60	40-130	50-100
Tg, °C	-22	-25	-40	-38

ZEON firması, çeşitli uygulamaların belirli ihtiyaçlarını karşılamak üzere tasarlanmış çeşitli Hydrin® homopolimerleri, kopolimerleri ve terpolimerleri sunmaktadır. Polimerin ana zinciri, klorometil gruplarını (Zeon firmasının H ve C türleri) ve doymamış bağları (Zeon firmasının T türleri) içerir; bu gruplar polimerin kurlenmesine hizmet eder ve aynı zamanda gaz ve yakıt geçirgenliğine karşı mükemmel dirence katkı sağlar. Tez kapsamında ZEON firmasının T3108 tipi elastomer kullanılmıştır.

2.2. Dolgular

Son ürün maliyetini azaltmak ya da polimerin teknik özelliklerini geliştirmek için ilave edilen katı halde maddelerine dolgu maddesi denir. Başlangıçta, dolgu maddeleri kauçuk ürünlerini daha ucuz hale getirmek için kauçuğa eklenmiştir. Daha sonra, belirli dolgu maddelerinin eklenmesinin sonucunda karışımlarının özelliklerini olumlu bir şekilde etkilediği görülmüştür. Bu nedenle, kauçuk ve dolgu maddesinin arasında bir etkileşimin olduğu bilinmektedir. Etkileşime bağlı olarak dolgu maddeleri, aktif (güçlendirici) ve aktif olmayan (takviye edici olmayan) gruplarına ayrılır.

Dolgu maddeleri elastomerlerde yaygın bir şekilde kullanılır (birçok uygulama için esastır) ve genellikle karbon veya inorganik kökenli küçük sert partiküllerdir. Genel amaçlı elastomerlerde kullanılan başlıca dolgu maddeleri karbon siyahı, çöktürülmüş silikalar, kil ve doğal karbonatlardır. Ayrıca çöktürülmüş kalsiyum karbonatların ve alüminyum hidroksit gibi sentetik alev geciktirici dolgu maddelerinin önemli kullanımı bulunmaktadır. Fümelenmiş silika, silikon elastomerlerde önemli bir rol oynamaktadır. Parça büyüklüğü, şekil ve yüzey aktivitesi, güçlendirme yeteneğini belirleyen önemli faktörlerdir [26]. Küçük boyut, yüksek yapı ve yüksek yüzey aktivitesi genellikle en iyi özellik karışımını sağlamaktadır. Karbon siyahları, yüzey özellikleri sayesinde hidrokarbon polimerleri ile güçlü bir etkileşim oluşturabilmektedir. Diğer dolgu maddeleri ise genellikle aynı etkiyi elde etmek için bağlayıcı ajanların eklenmesini gerektirmektedir.

2.2.1. Karbon Siyahları

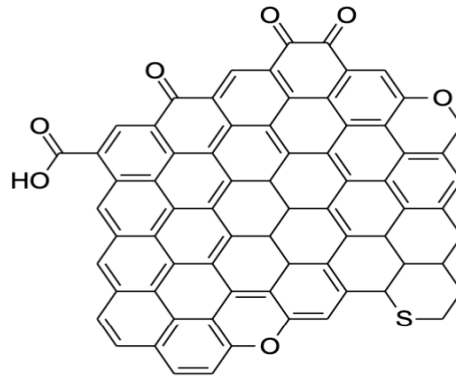
Karbon siyahının kauçuk karışımlarına eklenmesi, yırtılma direnci ve çekme direnci de dahil olmak üzere çeşitli fiziksel özelliklerin iyileştirilmesine katkı sağlar. Karbon siyahı, kauçuk formülasyonlarında güçlendirici bir dolgu madde olarak görev yapar, malzemenin genel performansını ve dayanıklılığını artırır. Karbon siyahları, kauçuk esaslı

karişımların sertliğini ve viskozitesini arttırır ve tüm dolgu maddeleri arasında en etkili katkı maddelerinden biri olarak kabul edilir.

Termal siyahı, fırın siyahı ve kanal siyahı, üretim süreçlerine göre adlandırılan üç ana karbon siyahı tipidir. Fırın siyahı şu anda en yaygın kullanılan karbon siyahı türüdür. Sanayi kullanımı için yaygın olarak bulunan karbon siyahlarının ortalama parçacık boyutları; 10 nm ile 500 nm arasında değişmektedir. Lastik endüstrisinde parçacık boyutlarının dağılımı, mekanik özellikleri ve performansı etkilediği için önemlidir. Son zamanlarda, parçacık boyutu ve dağılımı, karbon siyahlarının güçlendirme kapasitesi için en temel fiziksel özellikler olarak kabul edilmeye devam etmektedir. Bu, doğrudan mineral öğütme veya basit çöktürme yoluyla elde edilen partiküler dolgu maddelerinin genellikle büyük parçacık boyutlarından dolayı güçlendirici dolgu maddeleri olarak sınıflandırılmamasının nedenidir.

Genellikle, uygulanan güçlendirici olmayan dolgu maddeleri sadece modülde hafif bir iyileşme getirirken kırılma özelliklerinde keskin bir düşüşe neden olur [27, 28]. Karbon siyahının güçlendirme kapasitesi, agregalardan değil, içindeki her bir bireysel partikülden belirlenir. Parçacık boyutu azaldıkça, karbon siyahının kauçuk karişımlarındaki dispersiyon yeteneği artabilir, böylece arayüzey genişletilir ve dolayısıyla daha iyi bir güçlendirme performansına yol açabilir.

Karbon siyahı yüzeyinde birçok fonksiyonel grup bulunabilir. Bunlar, asit-baz reaksiyonu ve hidrojen bağlanması dahil olmak üzere çeşitli iner- ve intra-moleküler etkileşimleri desteklediği bilinmektedir. Karbon siyahı yüzeyinde bulunan tipik bazı fonksiyonel gruplar, şekil 2.5'te gözükmektedir. Karbon siyahının yüzey enerjisi yüksek olduğundan dolayı [4] partikülleri yüksek dolgu-kauçuk etkileşimine ve düşük dolgu-dolgu etkileşimine sahiptir, bu da daha zayıf dolgu ağlarına neden olur.

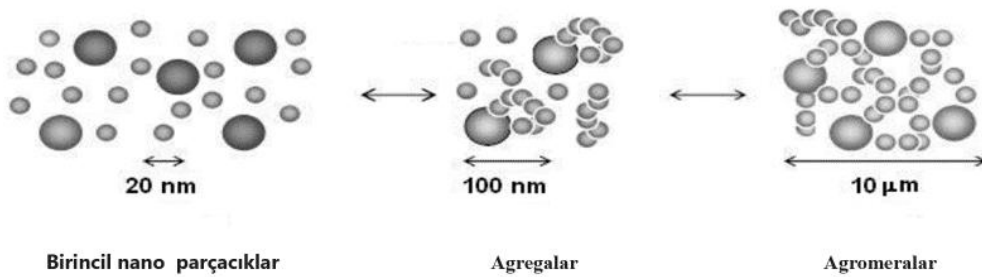


şekil 2.5.  rnek karbon siyahı yapısı

2.2.2. Silikalar

Karbon siyahından sonra en çok kullanılan dolgu maddesi silikalardır. Cam eritme fırınlarında yüksek sıcaklıkta eritilen silis, önce katı sodyum silikata, daha sonra su ile çözülerek sodyum silikata dönüştürülür. Sodyum silikat, sülfürik asitle tepkimeye girerek, amorf silikayı oluşturur. Ortamdan süzülerek ayrılan silika, kurutma ve öğütme işlemlerinden geçirilir.

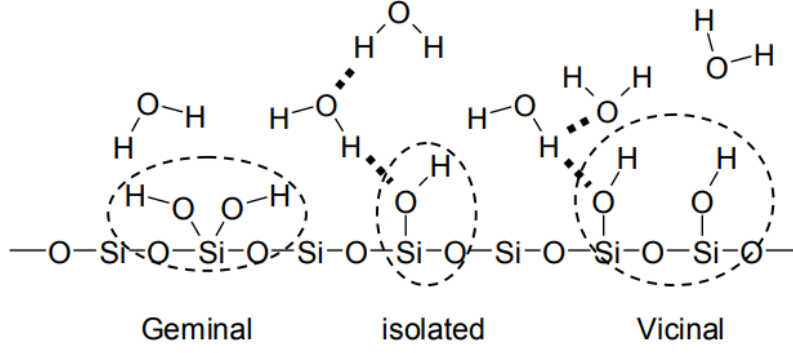
Belirli bir CAS numarası ile tanımlanan amorf çökeltilmiş silika, lastik endüstrisinde kullanımının yanı sıra, kozmetik, kâğıt, beslenme ve sağlıkla ilgili birçok uygulamada kullanılmaktadır [29, 30]. Amorf çökeltilmiş silikanın dünya üretiminin üçte biri lastik üretiminde kullanılmaktadır [4]. Amorf çökeltilmiş silika, vitreous silikattan üretilir. Vitreous silikat suda çözülür ve asittik ortamda bir reaktörde karıştırılarak amorf silika elde edilir [30, 31]. Bu çökeltme sırasında, çok kısa bir ömre sahip birincil nano ölçekli parçacıklar (yaklaşık 2 ila 40 nm arasında) oluşur [32]. Bununla birlikte, kovalent küvete bağlı olarak aggergasyon sonucunda bu parçacıklar (yaklaşık 100 ila 500 nm boyutunda) kümelenir [33]. Bağların doğası gereği, agregalar standart koşullar altında ayrıştırılamaz. Agregalar daha sonra elektrostatik olarak birbirine bağlanarak 1 ila 40 μm arasında aglomeralar oluşturur [33]. Silikaların karakteristik yapıları Şekil 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2.6. Silikaların karakteristik yapıları.

Silika yüzeyi siloksan ve silanol gruplarından oluşur (Şekil 2.7) Silika yüzeyinde bulunan silanol grupları, hidroksil grubuna bağlı olarak üç farklı türe ayrılabilir;

- İzole silanol: grubu Bir silikon atomunda tek bir hidroksil grubu,
- Bitişik silanol grubu: Komşu silikon atomları üzerinde iki hidroksil grubu,
- Geminal silanol grubu: Aynı silikon atomu üzerinde iki hidroksil grubu

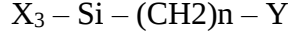


Şekil 2.7. Silika yüzeyinde bulunan siloksan ve silanol grupları.

Elastomerlerde takviye maddesi olarak kullanılan çöktürülmüş, silikanın yüzey özellikleri çeşitli sorunlara yaratmaktadır. Silikanın yüzeyinde bulunan yüksek orandaki nem içeriğinden dolayı kauçuk içerisinde dağılımında zorluklar yaşanmaktadır. Silika yüksek spesifik yüzey enerjisi nedeniyle karbon siyahına kıyasla aglomerat oluşturma eğilimindedir [6]. Silika karbon siyahına kıyasla, daha zayıf dolgu-polimer etkileşimleri ve daha güçlü dolgu-dolgu etkileşimlerine sahiptir [4]. Geleneksel silika, genellikle renkli kauçuk karışımlarında beyaz dolgu olarak kullanılmıştır, örneğin ayakkabı tabanları gibi uygulamalarda. Ancak, bu kullanım 1970'lerde çift fonksiyonlu silanların bağlayıcı madde olarak tanıtılana kadar sınırlıydı. Günümüzde, silikanın araç lastiği sırtlarında güçlendirme olarak kullanılması mümkündür. Bu değişim, Michelin'in "Yeşil Lastik" adlı lastik inovasyonu ile başlamış ve Rhodia'dan alınan silika ile Degussa'dan alınan silanın birleşimi ile mümkün olmuştur [34].

Organofonksiyonel silan, çeşitli uygulamalarda kullanılan özel bir kimyasaldır. Organik aktivite ve silikon reaktivitesinin benzersiz bir birleşimine sahip olan bu kimyasal, kaplamalar, yapıştırıcılar, contalar, elastomerler, elektronik malzemeler, fiberglas ve döküm kum bağlayıcıları gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Ayrıca, birçok ileri teknoloji ve yenilikçi teknolojide önemli bir rol oynamaktadır. Bifonksiyonel organosilan birleştirici ajan, organo-fonksiyonel ve silikon-fonksiyonel yapıları aracılığıyla polimer matrisini silika gibi inorganik maddelere kimyasal olarak bağlayabilme özelliğine sahiptir. Bifonksiyonel organosilan birleştirici ajan iki işlevi yerine getirir; bir ucu hidrofilik silika yüzeyi ile birleşirken, diğer ucu hidrofobik polimer veya kauçuk ile birleşir. Bu nedenle, birleştirici ajan, silika ile kauçuk arasında bir bağlantı köprüsü görevi görür ve silikanın kauçuktaki takviyesini artırır.

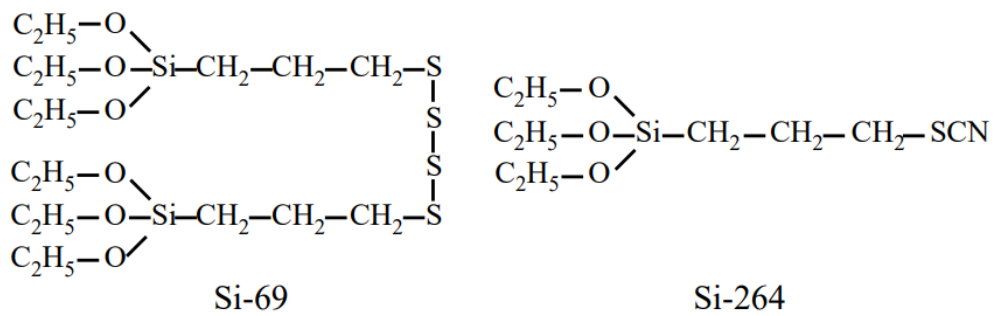
Bifonksiyonel organosilan birleştirici ajanın kimyasal yapısı şekil2.8 de verilmiştir. X, silikon fonksiyonel grubu veya inorganik yüzeylerle reaksiyona giren hidroliz edilebilir gruplardır örneğin (-OCH₃, -OC₂H₅, -OC₂H₄OCH₃) Y, bir polimer matrisi ile bağ oluşturan Organofonksiyonel gruptur. Bu gruba örnek olarak: (-SH, -NH₂, -Cl, -CH=CH₂, -N=C=O) verilebilir [35].



Şekil 2.8. Bifonksiyonel organosilan birleştirici ajanın kimyasal yapısı.

Silika-silan reaksiyonu ile silika partikülü etrafında hidrofobik bir kabuğun oluşması, dolgu-dolgu ağı oluşumunu spesifik yüzey enerjisinin azalması nedeniyle engeller. Birleştirme maddesinin kullanılmasıyla silika dolgulu kauçukların mekanik özelliklerinde dikkate değer gelişmeler elde edilir. Birleştirme ajanları, lastik-silika karışımına farklı şekillerde dahil edilebilir. Bunlar, kauçuk karışımına eklenmeden önce silika dolgu ile önceden karıştırılabilir veya önceden reaksiyona girebilir. Alternatif olarak, birleştirme ajanları, silika ile kauçuk karışımına doğrudan karıştırma aşamasında eklenir. Günümüzde, çeşitli tipte silan birleştirme ajanları ticari olarak geliştirilmiştir. Bu nedenle, bunların farklı kauçukların özelliklerinin üzerindeki rolünü incelemek için kapsamlı çalışmalar yapılmaktadır.

Yaygın olarak kullanılan iki tür silan birleştirme ajanı, yani bis-(3-trietoksisililpropil) tetrasülfid (Si-69) ve 3-tiyosiyanatopropil trietoksi silan (Si-264), kimyasal yapıları Şekil 2.9'da gösterilmiştir.



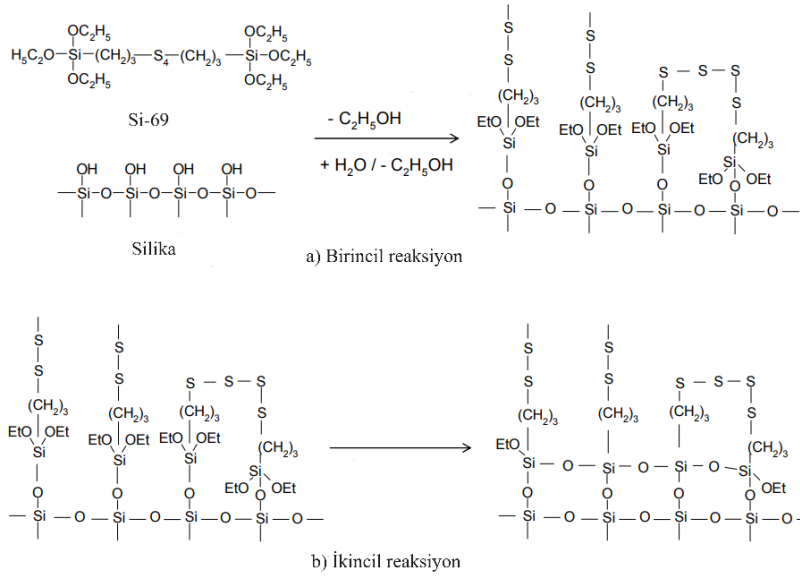
Şekil 2.9. Si-69 ve Si-264'ün kimyasal yapıları.

Silan kimyası, etoksi grupları ve Si-69 (TESPT)'deki polisülfür gibi iki reaktif bölge nedeniyle karmaşıktır. Silan ve silika arasındaki reaksiyon, "silanizasyon" olarak adlandırılan bu süreç, birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir.

Silanizasyonun reaksiyon mekanizması, Şekil 2.10(a) ve (b)'de şematik olarak özetlenmiştir. İlk adım, silanın alkoxy grubunun silika yüzeyindeki silanol grupları ile reaksiyonudur. Birincil reaksiyon için iki olası mekanizma, Şekil 2.10(a)'da gösterildiği gibi rapor edilmiştir:

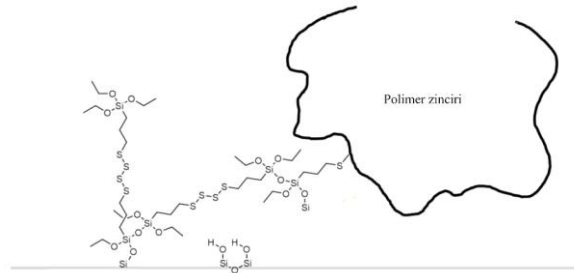
- I. Silika üzerindeki silanol gruplarının Si-69 (TESPT)'nin alkoxy grubu ile doğrudan reaksiyonu ve
- II. Alkoks grubunun hidrolizi ile gerçekleşir.

Birincil reaksiyonun ardından, Şekil 2.10(b)'de gösterildiği gibi silika yüzeyindeki silanların tepkimeye girmemiş etoksi grupları tarafından ikincil bir kondensasyon, yani ikincil reaksiyon gerçekleşir. İkincil reaksiyonun reaksiyon hızı, birincil reaksiyonunkine kıyasla oldukça yavaştır [36].



Şekil 2.10. Silanizasyonun mekanizması.

Diğer aşamada, silika polimer zinciri ile bağ kurarak, kauçuk ile silika arasında güçlü bir etkileşim oluşturulabilir. Bu süreç Şekil 2.11'de şematik olarak gösterilmiştir [37, 38].



Şekil 2.11. Silika-polimer bağlanması.

Silika ve kauçuk arasındaki etkileşim ve kauçuk özellikleri üzerindeki etkileri uzun yıllardır yoğun bir şekilde araştırılmıştır. Birçok yayınlanmış makale, çöktürülmüş silikanın klorosülfonatlı polietilen (CSM), epoksidize doğal kauçuk (ENR) ve karboksile edilmiş nitril kauçuk (XNBR) gibi fonksiyonelleştirilmiş polimerlerle birincil kimyasal bağlar aracılığıyla güçlü bir etkileşimde bulunabileceğini ortaya koymuştur [39-41].

Silan bağlayıcı ajanının silika takviyesindeki etkinliğini artırmadaki rolünü incelemek için birçok girişimde bulunulmuş olmasına rağmen, çoğu yayınlanan çalışma NR ve SBR gibi fonksiyonel olarak etkin olmayan kauçuklarda gerçekleştirilmiştir [42-44]. Polikloropren (CR) ve PECH gibi fonksiyonel olarak etkin kauçuklarda silan bağlayıcı ajanının rolü konusundaki çalışmalar oldukça sınırlıdır. Son zamanlarda, silika ile CR'nin güçlü etkileşim oluşturabileceği bildirilmiştir, yani, CR ile silikanın allilik klor atomları ile silanol grupları arasındaki kimyasal etkileşim yoluyla kendiliğinden çapraz bağlanabileceği gözlenmiştir. [45]. Literatürde PECH içindeki silika miktarı, türü ve farklı yüzey modifikasyonlarının araştırılması konusunda açık yapılmış bir çalışma olmadığı için yürütülecek bu tez çalışmasının hem bilimsel hem de teknolojik anlamda bilim dünyasına önemli katkılar sağlayacağı düşünülmektedir.

Tez kapsamında kullanılan ticari silika türleri, Evonik firmasından temin edilmiştir. Bu farklı silika türlerinin karakteristik özellikleri, Çizelge 2.2'de listelenmiştir.

ULTRASİL®VN2, kauçuk endüstrisinde beyaz takviye dolgusu olarak kullanılmak üzere çökeltilmiş silika türüdür. Ultrasil VN2 silika tipi Ultrasil VN3'e kıyasla daha düşük bir özgül yüzey alanına sahiptir.

ULTRASİL®VN3, kauçuk endüstrisinde beyaz takviye dolgusu olarak kullanılmaktadır. Yüzey alanı Ultrasil VN2 kıyasla Daha Yüksek.

COUPSİL®6109, Ultrasil VN2 yüzeyi bis-(3-trietoksisililpropil) tetrasülfid (Si-69) organosilan ile modifiye edilmiş silikadır. Coupsil 6109, kauçuk karışımlarda takviye dolgu maddesi olarak kullanılır.

COUPSİL®8113, Evonik tarafından üretilen Coupsil 8113, Ultrasil VN3 yüzeyi bis-(3-trietoksisililpropil) tetrasülfid (Si-69) organosilan ile modifiye edilmiş bir takviye dolgu maddesidir.

COUPSİL®VP6411, Evonik'ten Coupsil VP6411, kauçuk karışımlarda takviye edici dolgu görevi görür. 100 kısım Ultrasil VN2 ile 11 kısım organosilan Si-264[3Tiyosiyanatopropiltriethoksisilan] karışımından elde edilir.

Çizelge 2.2. Tez kapsamında kullanılan silikaların EVONİK firması tarafından yayınlanan özellikleri.

Silika Tipi	Yığın Yoğunluk g/l, ISO787-11	Özgül Yüzey Alanı (N2) m ² /g, ISO 9277	pH, ISO787-9	Kükürt Miktarı %
ULTRASIL®VN2	190	130		
ULTRASIL®VN3	270	180		
COUPSIL® 6109	220		7.2	2.0
COUPSIL® 8113	220		6.6	2.6
COUPSIL® VP6411	220		7.2	1.15

2.3. İşleme Yardımcıları

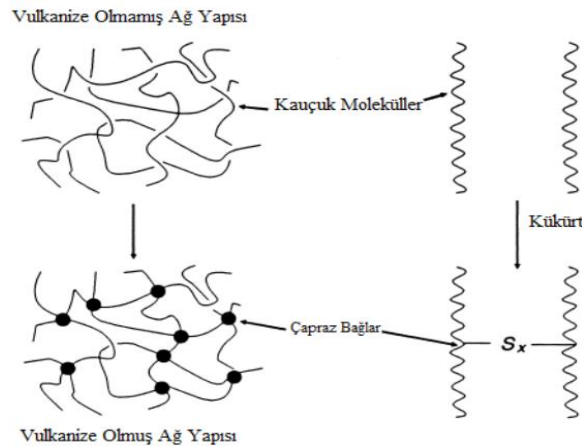
Kauçuk endüstrisinde, yağlar elastomer karışımlarının işlenebilirliği artırmak ve genel performanslarını optimize etmek için yaygın olarak kullanılır. Bu yağlar genellikle mineral yağlar olarak adlandırılır ve ham petrolden elde edilirler. Mineral yağlar, elastomer karışımlarına eklenerek kauçuğun işlenebilirliğini artırır, esneklik ve yumuşaklık katarak mekanik özellikleri iyileştirir. Ayrıca, doğal kaynaklı yağlar da kullanılabilir, ancak genellikle daha maliyetlidir. Bitkisel yağlar, özellikle soya fasulyesi, hintyağı veya kanola gibi bitkilerden elde edilir ve elastomerlere doğal bir yumuşaklık ve esneklik kazandırabilir. Ayrıca, belirli uygulamalara yönelik özel yağlar da kullanılabilir. Bu özel yağlar, düşük sıcaklık performansını artırmak veya kimyasal direnç sağlamak gibi belirli gereksinimleri karşılamak için seçilebilir. Bu yağlar, elastomer karışımlarının işlenmesini ve nihai ürünlerin performansını etkileyen kritik bileşenlerdir. Doğru yağ seçimi, elastomerin özelliklerini belirlemede kritik bir faktördür ve endüstri spesifik gereksinimlere göre ayarlanabilir. Elastomer karışımlarına eklenen yağlar, genellikle çeşitli avantajlar sağlar. İlk olarak, yağlar işlenebilirliği artırarak malzemenin şekillendirilmesi, kalıplanması veya ekstrüzyon gibi işlemleri daha kolay hale getirebilir. Ayrıca, elastomerin esnekliğini ve yumuşaklığını artırarak genel mekanik performansını iyileştirirler. Sıcaklık direncini artırabilir ve düşük sıcaklıklardaki performansı optimize edebilirler. Kimyasal dirence katkı sağlayarak çeşitli kimyasal ortamlarda kullanıma uygun hale getirebilirler. Yağlar aynı zamanda elastomer karışımlarının yüzey kalitesini artırabilir, nihai ürünün estetik görünümünü iyileştirebilirler. Ancak, doğru yağın seçimi

ve uygun miktarın belirlenmesi önemlidir, çünkü aşırı yağ ilavesi karışımın mukavemetini azaltabilir veya diğer mekanik özellikleri olumsuz etkileyebilir. Bu nedenle, kullanılacak uygulamaya bağlı olarak doğru formülasyonun belirlenmesi büyük önem taşır [39, 40].

Başarılı bir polimer uyumluluğu için, yağ ve polimer arasında benzer moleküler birimlerin yanı sıra uygun viskozite, moleküler ağırlık ve polarite seviyeleri gerekmektedir.

2.4. Vulkanizasyon

Vulkanizasyon, elastomerlerin fiziksel özelliklerini artırmak amacıyla kullanılan bir kimyasal işlemdir. Bu süreçte, elastomer molekülleri arasında çapraz bağlar oluşur. Elastomerin yapısına göre vulkanizasyon yöntemi seçilir. Doymuş bir elastomer, örneğin poliizobütilen (PIB), peroksit veya diğer uygun kimyasal ajanlarla vulkanize edilebilir. Ancak, doymamış bir elastomer, örneğin doğal kauçuk veya stiren-bütadien kauçuk (SBR), kükürt vulkanizasyonu ile vulkanize edilir. Çapraz bağlar, elastomer zincirlerini birbirine bağlayarak üç boyutlu bir ağ yapısı oluşturur. Bu çapraz bağlar, elastomerin mekanik dayanıklılığını artırır, kopma mukavemetini, çekme dayanımını ve yırtılma direncini güçlendirir. Aynı zamanda elastomerin termal ve kimyasal direncini artırarak geniş bir sıcaklık aralığında ve çeşitli ortamlarda kullanılmasını sağlar. Bu süreç, lastik endüstrisi ve elastomer tabanlı ürünlerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Kükürt ile vulkanizasyon süreci Şekil 2.12'de şekil olarak gösterilmiştir. Bu diyagramda, polimer zincirleri çizgilerle ve çapraz bağlar ise siyah dairelerle gösterilmiştir. Polimer zincirleri arasında çapraz bağlar oluşturabilen malzemeler genellikle çapraz bağlayıcılar olarak tanımlanır.



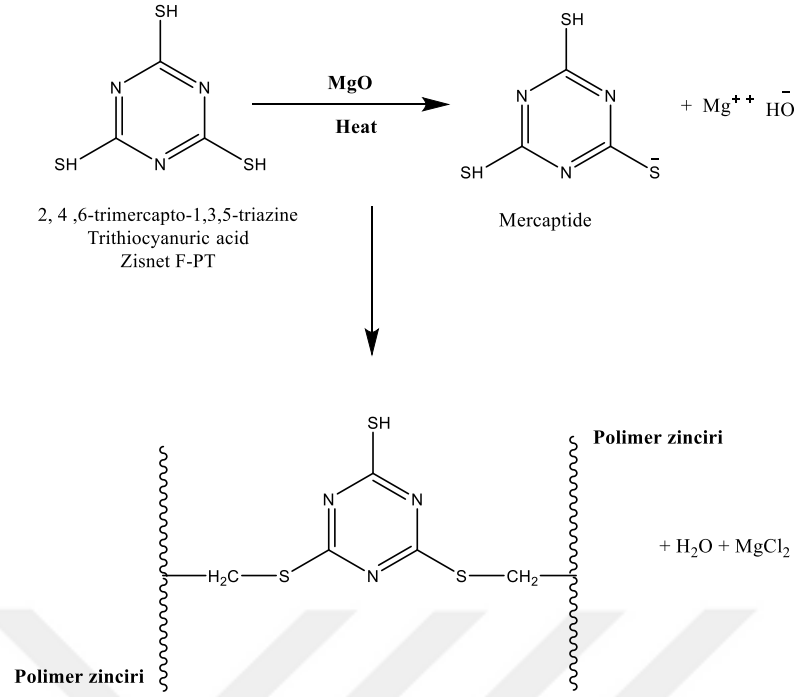
Şekil 2.12. Vulkanizasyon işlemi.

Charles Goodyear, 1839'da vulkanizasyon sürecini icat ederek kauçuğun özelliklerini önemli ölçüde iyileştiren ilk kişiydi. Bu süreç, kauçuğun kükürtle ısıtılmasını içerir ve 1841'de Massachusetts, Springfield'de başarıyla uygulanmıştır. Bir yıl sonra Thomas Hancock, İngiltere'de temel olarak aynı süreci kullanarak bu yeniliği benimsemiştir. Ancak, vulkanizasyon süreci uzun sürdüğü ve elastomerlerin yaşlanma sorunlarına neden olduğu için geliştirmeye ihtiyaç duyulmuştur.

Bu gelişmelerin ardından, vulkanizasyon sürecini hızlandırmak ve daha etkili hale getirmek amacıyla hızlandırıcılar kullanılmaya başlanmıştır. Hızlandırıcılar, kauçuğun vulkanizasyon sürecini hızlandırarak kürlenme sürelerini kısaltmış ve aynı zamanda kauçuğun son özelliklerini geliştirmiştir. Farklı tipte ve özellikte birçok hızlandırıcı, endüstriyel uygulamalarda geniş bir kullanım alanına sahiptir. Buda, kauçuk malzemelerin çeşitli sektörlerde daha etkili ve çeşitli şekillerde kullanılmasını sağlamıştır.

Homopolimer (CO) ve kopolimer (ECO) tamamen doymuş olduğu için klor içeren polimerlerle (örneğin kloropren) benzer bir vulkanizasyon sistemine ihtiyaç duyarlar. GCO ve GECO polimerleri, içerdikleri doymamış alil yan zinciri sayesinde hem halojenle uyumlu vulkanizasyon sistemleri hem de kükürt ile kolayca vulkanize edilebilirler. Epiklorohidrin elastomerleri için genellikle özel kür sistemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Etilen Tiyoüre (ETU) ve kurşun oksit, kullanılan kür sistemidir; ancak, değişen çevresel düzenlemeler, kurşunsuz kür sistemlerinin kullanımına yol açmıştır. Etilen Tiyoüre, kanserojen bir madde olarak bilinir. Ayrıca, kurşunun zihinsel sağlık üzerindeki olumsuz etkisi, kullanımını ortadan kaldırmasına neden olmuştur. 1990'ların başlarında başlayan çalışmalar, kurşunsuz ve toksik olmayan kür sistemlerinin geliştirilmesine yol açmıştır [41].

Epiklorohidrin elastomerleri için üç kullanılabilir kür sistemi şunlardır: triazin (Zisnet F-PT), tiyadiazol (Echo MPS) ve bis-fenol (Dynamar 5157/5166). Triazin (Zisnet F-PT) kürleyici kullanıldığında, DPG (diphenyl guanidine) bir hızlandırıcı olarak kullanılır. Yaygın olarak kullanılan, Zisnet F-PT ve epiklorohidrin arasındaki çapraz bağlanma mekanizması, Şekil 2.13'te gösterilmiştir.



Şekil 2.13. Zisnet F-PT ve PECH arasındaki çapraz bağlanma mekanizması.

2.5. Sıcaklık Taramalı Gerilme Durulma (TSSR)

Mekanik gerilme durulması (gevşemesi), elastomerlerin en önemli özelliklerinden biridir. Tanım gereği, gerilim durulması, sabit bir gerinimde gerilimin azalması olarak bilinir ve bu, fiziksel ve kimyasal olayların bir kombinasyonu sonucunda meydana gelir.

Fiziksel durulma, gerilim altında moleküler ağın yeniden oryantasyonu, zincir dolanmalarının ayrılması ve yeniden düzenlenmesi, aynı zamanda serbest zincir uçlarının hareketleri ile ilişkilidir. Bu hareketler, gerilimin uygulandığı anlarda hızlı başlar, ancak zamanla yavaşlayarak kauçuk elastik plato oluşturur.

Maxwell modeline göre tanımlanan durulma zaman sabiti (τ), stresin σ_0/e değerine düşene kadar geçen zamandır. Burada, σ_0 , başlangıç anında örnek üzerine sabit gerinim uygulandığında başlangıç stresini temsil eder. Ancak bu model, elastomerlerin karmaşık davranışını açıklamada yetersiz kalır.

Lineer viskoelastisite teorisinde, durulma sürecini tanımlamak için genelleştirilmiş Maxwell modeli kullanılır. Durulma modülü E_{iso} , durulma isotherm koşullar altında gerçekleştiğinde zamanın bir fonksiyonudur ve şu şekilde ifade edilir (eşitlik 2.1) [42]

$$E_{iso}(t) = E_{\infty} + \int_{-\infty}^{\infty} H'(\tau) \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} d\ln\tau \quad (2.1)$$

Durulma modülü, gözlemlenebilir gerilim $\sigma(t)$ 'nin uygulanan gerinim ε_0 'e bölünmesiyle hesaplanabilir. Durulma spektrumu $H'(\tau)$, modelin durulma zaman sabitlerinin τ olasılığını tanımlayan sürekli bir fonksiyondur.

E_∞ sabiti, Eşitlik 3.5'e eklenir ve genellikle viskoelastik katılar için normal olarak gözlemlenen sıfırdan farklı bir denge durumuna ulaşmasına izin verir.

Alfrey kuralına göre, $\tau = t$ noktasın' da gevşeme spektrumunun değeri, Eşitlik 2.2 ile elde edilir.

$$H'(\tau) = -\left(\frac{dE_{iso}}{d \ln t}\right)_{t=\tau} = -t \cdot \left(\frac{dE_{iso}}{dt}\right)_{t=\tau} \quad (2.2)$$

Tüm fonksiyonu, tek bir gerilme durulması ölçümü ile belirlemek pratikte imkansızdır, çünkü durulma spektrumu zamana bağlıdır. Zaman-ısı üst pozisyon (TTS) prensibine dayalı olarak bir ana eğri oluşturmak için farklı sıcaklıklarda yapılan bir dizi ölçüm yapılmalıdır. İşte burada, sabit bir sıcaklık artış hızıyla tek bir deneyin fikri yardımcı olmuştur.

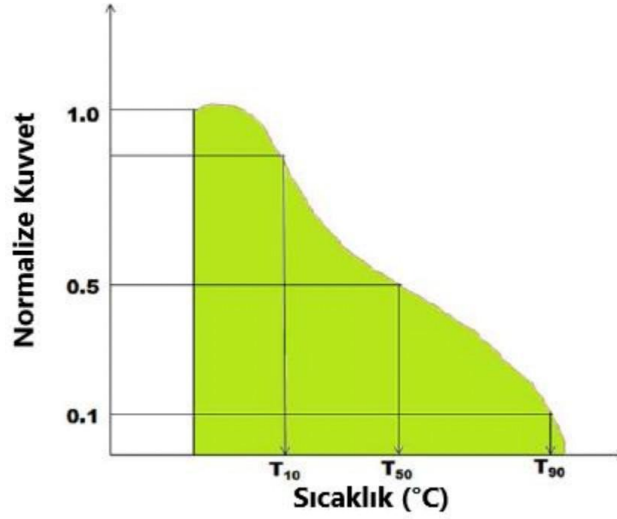
Vennemann ve arkadaşları, son zamanlarda tek bir gevşeme ölçümü ile tüm fonksiyonu belirlemenin bir yolunu bulmak amacıyla sıcaklık taramalı gerilme durulması (TSSR) adlı alternatif bir stratejiyi tanıtmışlar. Geleneksel izotermal testlere karşı, TSSR ölçümleri sırasında sıcaklık sabit tutulmaz, ancak sabit bir ısıtma hızı β ile doğrusal olarak artar. Sonuç olarak, izotermal olmayan gevşeme modülü non-iso sıcaklık fonksiyonu olarak elde edilir. İzotermal gerilme durulama ölçümleriyle benzer şekilde, İzotermal olmayan spektrumu $H(\tau)$, 2.3 eşitliği ile hesaplanabilir.

$$H(t) = -\Delta T \left(\frac{dE_{non-iso}}{dT}\right)_{\beta=\frac{\Delta T}{t}=const} \quad (2.3)$$

Eşitlik 2.3, zaman ölçeğinde belirli bir tanım olmasa da polimer numunesinin test sırasında maruz kaldığı durulma mekanizmalarını tanımlamak için kullanılabilir. Çünkü durulma süresi sabiti (τ), artan sıcaklık (T) ile monoton bir şekilde azalır. Bu yüksek sıcaklık bağımlılığı sayesinde, durulma süresi sabiti τ , küçük bir sıcaklık aralığında hızla küçük değerlere düşer. Bu durum, bir TSSR testinin sıcaklık taraması sırasında tüm gevşeme spektrumunun nispeten kısa bir süre içinde sıcaklık ölçeğinde gözlemlenebileceği anlamına gelir [43].

TSSR test prosedürü, örnek parçanın 23°C'lik (oda sıcaklığı) başlangıç sıcaklığında kontrol edilen elektrikli ısıtılmalı test çemberin yerleştirilmesiyle başlar. Başlangıç

deformasyon oranı $\lambda_0 = 1.5$ (deformasyon $\varepsilon_0 = \%50$) uygulandıktan sonra, izotermal durulma dönemi başlar ve sıcaklık $\pm 0.1^\circ\text{C}$ içinde 23°C olarak sabit kalır. Bu süre zarfında, çoğu kısa süreli durulma süreçleri meydana gelir ve örnek, denge durumuna ulaşır. Daha sonra, örnek, gerilim durulması tamamlanana kadar veya örnek kopana kadar $\beta = 2 \text{ K/dak}$ sabit bir hızda ısıtılır. Deney sonucunda Şekil 2.14 'te temsil edilen kuvvet-sıcaklık eğrisi elde edilir.



Şekil 2.14. Sıcaklığa bağlı olarak normalize kuvvet.

Elde edilen kuvvet-sıcaklık eğrisinden T10, T50 ve T90 gibi belirli karakteristik nicelikler ve TSSR endeksi RI gibi hesaplamalar yapılabilir. TSSR endeksi RI, malzemenin lastiki (rubber-like) davranışının bir ölçüsüdür ve Şekil 2.14'te temsil edilen normalize edilmiş kuvvet-sıcaklık eğrisinin altındaki alanı kullanarak hesaplanır ve eşitlik 2.4 'de verilen eşitlikle ifade edilir.

$$RI = \frac{\int_{T_0}^{T_{90}} F/F_0 dT}{T_{90} - T_0} \quad (2.4)$$

Elastik ağ yapısında çapraz bağ yoğunluğu (ν) miktarı, mekanik stres (σ) ile mutlak sıcaklık (T) arasındaki ilişkiye dayanarak belirtilebilir. İdeal bir elastik ağda stres, sıcaklıkla orantılıdır ve Eşitlik (2.5) kullanılarak ifade edilebilir:

$$\sigma = \nu RT \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (2.5)$$

Burada, R evrensel gaz sabitini temsil eder ve λ , örnek uzunluğunun (l) başlangıç uzunluğuna (l_0) oranı olarak tanımlanan, uzatma oranını ifade eder. Stres-sıcaklık davranışını analiz ederek ve Eşitlik (2.5)'yi uygulayarak, elastik ağın çapraz bağ

yoğunluğu (ν) hesaplanabilir. Bu parametre, malzemedeki ağ yapısı ve çapraz bağ derecesi hakkında önemli bilgiler sağlar [43].

2.6. Elastomer Test Sistemi ile Dinamik Mekanik Analiz

Dinamik mekanik analiz (DMA), bir örnek üzerine bir gerilim veya deformasyon uygulama ve yanıtı analiz etme tekniğidir. Bu veriler, damping veya tan delta (δ) ile kompleks modül ve viskozite verilerinin hesaplanmasına olanak tanır. İki yaklaşım kullanılmaktadır: (a) zorlu frekans, sinyalin belirli bir frekansta uygulandığı ve (b) serbest rezonans, malzemenin sarsıldığı ve serbest rezonans bozulmasına izin verildiği yöntemlerdir. Sinüzoidal tepkinim yük altında ölçüldüğü yöntem en yaygın kullanılan tekniktir.

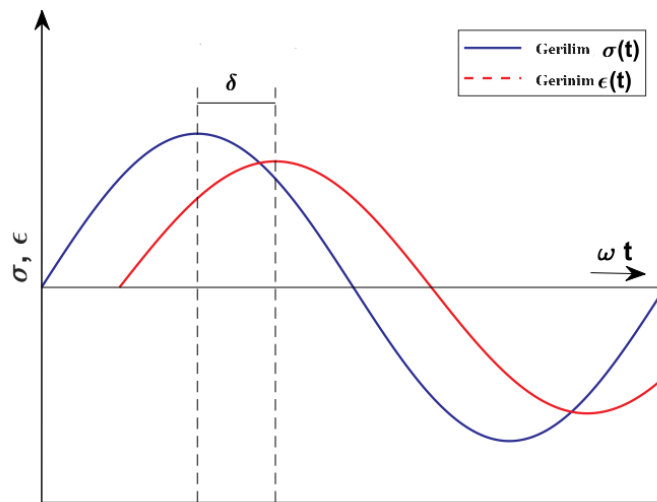
Eğer bir örneğe sabit bir yük uygulanırsa ve sinüzoidal bir şekilde salınmaya başlarsa örnek sinüzoidal olarak deformasyona uğrayacaktır, Herhangi bir eğri üzerindeki herhangi bir nokta için uygulanan gerilme, Eşitlik 2.6 ile tanımlanır.

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t) \quad (2.6)$$

Burada, σ , t zamanındaki gerilme; σ_0 , maksimum gerilme; ω , salınım frekansı ve t, zamanı ifade etmektedir.

Oluşan gerinim dalga şekli, örnek üzerindeki viskoz ve elastik davranışın ne kadar olduğuna bağlı olacaktır. Ayrıca, stresin hızı, yukarıdaki eşitliği zamana göre türeterek belirlenebilir (Eşitlik 2.7).

$$\frac{d\sigma}{dt} = \omega \sigma_0 \cos(\omega t) \quad (2.7)$$



Şekil 2.15. DMA'da gerilme-gerinim ilişkisi.

Herhangi bir zamandaki gerinim Eşitlik 2.8 ile tanımlanır.

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t - \delta) \quad (2.8)$$

Burada, ε , t zamanındaki gerinim; ε_0 , maksimum gerinme; ω , salınım frekansı δ faz açısıdır (gerilim ve gerinim arasındaki faz gecikmesi) ve t, zamanı ifade etmektedir. Şekil 2.15'te, sinüzoidal stres ve ona karşı verilen tepki gösterilmektedir.

Frekans domaininde ifade edilen tek boyutlu gerilme-gerilme ilişkisi Eşitlik 2.9'te ifade edilmektedir.

$$\sigma(\omega) = E^*(\omega)\varepsilon(\omega) = [E'(\omega) + jE''(\omega)]\varepsilon(\omega) = E'(\omega)[1 + j\eta(\omega)]\varepsilon(\omega) \quad (2.9)$$

Burada, E^* kompleks modülü, E' depo modülü olarak bilinen gerçek kısım, E'' kayıp modülü olarak bilinen kısım ve $\eta(\omega)$ iki kısım arasındaki oran olup kayıp faktör olarak adlandırılır ve Eşitlik (2.10) ile tanımlanır.

$$\tan\eta = \frac{E''(\omega)}{E'(\omega)} \quad (2.10)$$

Bir malzemeye kayma yükü altında test edildiğinde Eşitlik 2.11. aşağıdaki gibi değiştirilmiş bir formda görünür:

$$\tan\eta = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} \quad (2.11)$$

(G') kayma depo modülünü ve (G'') kayma kayıp modülünü temsil eder. Kayma depo modülü (G'), malzemenin elastik davranışını yani enerji depolama kapasitesini temsil ederken, kayma kayıp modülü (G''), malzemenin viskoz davranışını yani enerji kaybını temsil eder.

Elastomer Test Sistemi ile elde edilen dinamik özellikler arasında doğal frekans, titreşim geçirgenliği (Transmissibility) ve direngenlik gibi faktörler de yer alır. Bu özellikler, elastomerlerin dinamik davranışını anlamak ve değerlendirmek için kullanılır.

Titreşim izolasyon sistemleri, özellikle tekrarlanan veya döngüsel yüklemeler sırasında dağıtılan enerjiyi temsil eden bir olguyu ifade eder. Sönümleme genellikle viskoz, Coulomb ve yapısal sönümleme olmak üzere üç farklı kategoride incelenir. Visko sönümleme, birçok titreşim sönümleme elemanının modellenmesinde yaygın olarak kullanılır. Bu tür sönümlemenin ana değişkenleri sönüm sabiti, kritik sönüm sabiti ve

sönüm oranıdır (aynı zamanda sönüm faktörü olarak bilinir). Eşitlik 2.12'de, sönüm sabiti (C) birim bağıl hız (v) başına uygulanan kuvveti temsil eder [44, 45].

$$C = \frac{F}{v} \quad (2.12)$$

Kritik sönüm, salınımlı ve salınımsız hareket arasındaki sınırlayıcı durumu tanımlayan bir özelliktir. Bu sönüm, sistemdeki kritik sönüm sabiti ile ifade edilir ve Eşitlik 2.13'te tanımlanmıştır. Bu eşitlikte, k direngenlik sabiti ve m sistem kütlesini simgeler.

$$C_c = 2\sqrt{km} \quad (2.13)$$

Eşitlik 2.14'te tanımlanan sönümlenme oranı (damping ratio), sönüm sabiti ile kritik sönüm sabiti arasındaki birimsiz oranı ifade eder.

$$\zeta = \frac{C}{C_c} \quad (2.14)$$

Titreşim izolasyon sistemlerinde önemli bir konu da doğal frekansın belirlenmesidir.

Tüm sistemlerinin doğal bir frekansı (f_n) vardır. Bu, sistem statik konumundan kaydırılıp bırakıldığında salınacağı frekanstır. Doğal frekans, malzemenin direnç değeri (stiffness) (K) ve desteklediği yükün kütlesine (M) bağlıdır.

Basit harmonik bir osilatörün doğal frekansını tanımlayan ifade, Eşitlik 2.15 de verilmiştir.

$$f = \frac{\omega}{2\pi} \quad (2.15)$$

Kütle-yay sistemlerinde, kütle (m) ve yay sertliği (k) ile doğal açısal frekans Eşitlik 2.16 ile tanımlanır.

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2.16)$$

MTS'nin dinamik mekanik test cihazı, malzemelere yük altında frekans taraması yaparak, malzemelerin doğal frekansını ölçebilir. Doğal frekans, bir yay-kütle sisteminin yayın sertliği (K) ve taşıdığı yükün kütlesi (M) ile ilişkilidir. Doğal frekans, Eşitlik 2.17 kullanılarak hesaplanır. Burada f_n doğal frekansı, K yayın sertliğini ve M taşıdığı yükün kütlesini temsil eder.

$$f_n = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2.17)$$

Dinamik mekanik test cihazı ile ölçülen başka özellik, İletilebilirlik (Transmissibility), bir sistemin titreşimleri ne kadar etkili bir şekilde ilettiğini ölçen bir terimdir. İzolasyon sonrası iletilen titreşimin, rahatsız edici titreşime olan oranı "transmissibility" olarak adlandırılır. Transmissibility değeri (Tr), 1'den büyük bir değer alıyorsa, bu durum elastomerlerin belirli bir frekansta rezonansa girdiğini ve bu rezonans noktasından sonraki frekansta sönümlenmeye başlamaya başladığını gösterir. Bir izolatörün maksimum transmissibility'si, uyarım frekansının doğal frekansa olan oranının 1'e eşit olduğu rezonans noktasında gerçekleşir (yani $FD / FN = 1$). İletilebilirlik genellikle Eşitlik 2.18 ile hesaplanır.

$$T = \frac{A_{\text{çıkış}}}{A_{\text{giriş}}} = \sqrt{\frac{1 + [2\zeta(\frac{f_d}{f_n})]^2}{[1 - (\frac{f_d}{f_n})^2]^2 + [2\zeta(\frac{f_d}{f_n})]^2}} \quad (2.18)$$

T sembolü, titreşim geçirgenliğini ifade eder. Bu, bir sistemdeki titreşim düzeyini belirlemek için kullanılan bir ölçüdür. Eşitlikte (ζ) sönümlenme oranını, (f_d) rahatsız edici frekansı (disturbing), (f_n) doğal frekansı, ($A_{\text{giriş}}$) sisteme giren enerjiyi ve ($A_{\text{çıkış}}$) sistemden çıkan enerjiyi temsil eder.

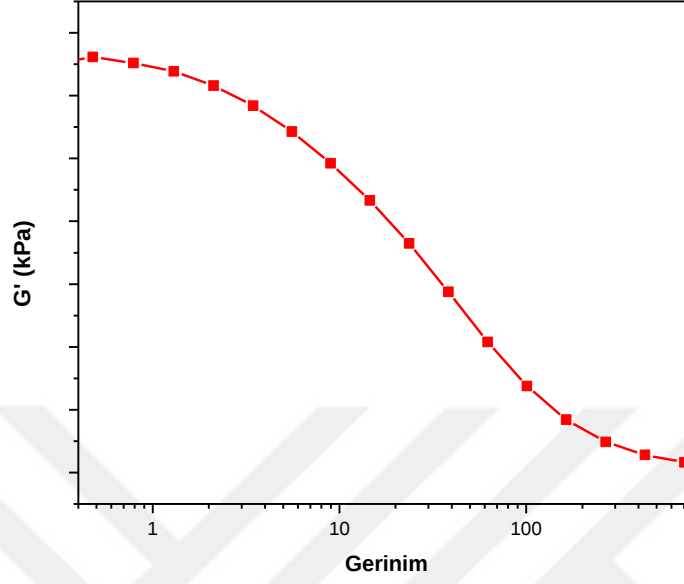
2.7. Payne Etkisi

Elastomerler, yüksek performanslı uygulamalarda, gereken fiziksel ve mekanik özelliklere ulaşmak için karbon siyahı (CB) veya silika (Si) gibi farklı dolgu maddeleri ile güçlendirilmelidir. Dolgu maddeleri konusunda, elastomerlere eklenen tüm dolguların yalnızca mekanik takviye için olmadığını vurgulamak önemlidir. Aslında, maliyeti azaltma gibi diğer amaçlar için eklenen, "pasif dolgu maddeleri" adı verilen dolgular da bulunmaktadır. Güçlendirici dolgu maddelerinin elastomerlere eklenmesi, sertlik, dayanıklılık, yırtılma direnci ve aşınma direnci gibi özellikleri önemli ölçüde artırır.

İngiliz kauçuk bilimcisi Dr. A. R. Payne çalışmalarında, kauçuk karışımlarındaki takviye dolgu maddelerinin varlığından kaynaklanan elastik modülün gerinime bağımlılığını (yani non-linearity) araştırma ihtiyacını ifade etmiştir [46, 47]. Payne etkisi, dolgulu bir kauçuk bileşiğinde malzemenin geriniminde bir artışla depo modülünün (G') azalması olarak tanımlanır. Kritik bir gerinme değerinin üzerinde, depo modülü, gerinimle birlikte hızla azalır ve büyük deformasyonlarda düzleşmeye başlar. Şekil 2.16 'da gerinim azalma sürecinin genel bir karışım için nasıl görünebileceğini göstermektedir.

Payne etkisinin büyüklüğü, depo modülünün üst ve alt değerleri arasındaki fark olarak ölçülür. Düşük bir Payne etkisi değeri, daha iyi dolgu-kauçuk etkileşimini gösterirken

yüksek bir değer, daha iyi dolgu-dolgu etkileşimini gösterir. Daha iyi dolgu-kauçuk etkileşimi (daha düşük Payne etkisi), kauçuk bileşiğinin tutarlı bir şekilde işlenmesi için arzu edilir.



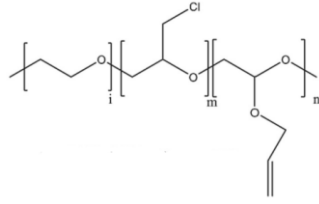
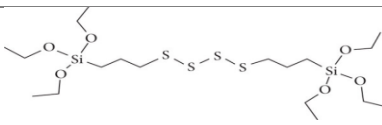
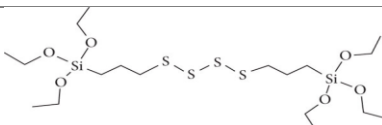
Şekil 2.16. Payne etkisi.

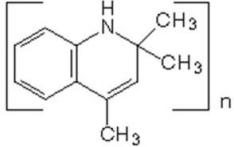
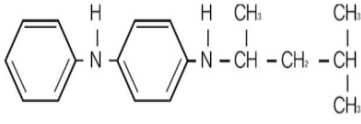
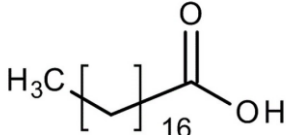
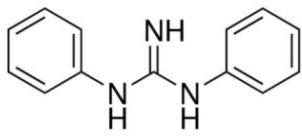
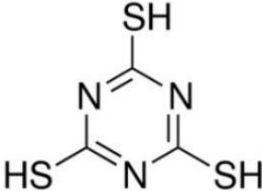
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kimyasal Malzemeler

Çalışma kapsamında T3108 kodlu poli(epiklorohidrin-ko-etilen oksit-ko-allil glisidil eter) terpolimeri P(ECH-ko-EO-ko-AGE) (bundan sonra GECO olarak anılacaktır) Zeon Chemicals (USA) firmasından temin edilmiştir. Dolgu maddesi olarak kullanılan silikalar, Ultrasil VN2, Ultrasil VN3, Coupsil 6109, Coupsil 8113 ve Coupsil VP6411 Evonik tarafından temin edilmiştir. Pişirici kimyasal olarak 2,4,6-Trimercapto-s-triazine (TMT) (Zisnet F-PT) (Zeon, USA) kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan malzemelerin isimleri, kullanım amaçları ve kimyasal yapıları, Çizelge 3.1'de ayrıntılı olarak listelenmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasalların isimleri, kullanım amaçları, kısaltmaları ve moleküler yapıları.

Kimyasal Adı	Kullanım Amacı	Ticari Adı	Moleküler Yapısı
Poli(epiklorohidrin-ko-etilen oksit-ko-allil glisidil eter)	Elastomer	Hydrin T3108 (GECO)	
Ultrasil VN2	Dolgu Maddesi	ULTRASIL® VN2	SiO ₂
Ultrasil VN2	Dolgu Maddesi	ULTRASIL® VN3	SiO ₂
Coupsil 6109 (Si-69 modifiye Ultrasil VN2)	Dolgu Maddesi	COUPSIL® 6109	 Si-69
Coupsil 8113 (Si-69 modifiye Ultrasil VN3)	Dolgu Maddesi	COUPSIL® 8113	 Si-69

Coupsil VP6411 (Si-264 modifiye Ultrasil VN2)	Dolgu Maddesi	COUPSIL® VP6411	$\text{N} \equiv \text{C} - \text{S} - (\text{CH}_2)_3 - \text{Si} \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ Si-264
Naftenik Yağ (NBO)	İşleme Kolaylaştırıcı	Nytex 4700	
2, 2, 4-Trimetil-1, 2-Dihidrokinolin (TMQ)	Yaşlanma Önleyici	Pilnox TDQ	
N-(1,3 Dimetilbütıl)-N'fenıl-p-Fenilendiamin (6PPD)	Yaşlanma Önleyici	Kumho 13	
Magnezyum Oksit	Vulcani- zasyon Yardımcısı	Elkim MgO	MgO
Stearik Asit	Piştirme Aktifleştirici	Radiacid 444	
Difenil Guanidin (DPG)	Piştirme Yardımcı Kimyasal	Premix DPG	
2,4,6Trimerkaptos-Triazin (Trithiocyanuric Asit) (TMT)	Piştirici Kimyasal	Zisnet F-PT	

3.2. Karışımların Hazırlanması ve Karakterizasyonu

3.2.1. Karışımların Reçeteleri

GEKO esaslı karışımlar, Çizelgeler 3.2-3.6'da verilen phr oranlarında (100 birim kauçuk başına) verilen formülasyonlara göre hazırlanmıştır. Buradaki temel amaç, her bir silika türünün miktarı ve modifikasyonunun elastomerlerin özelliklerinde yarattığı farklılıkları belirlemektir. Bu nedenle, her bir formülasyonda diğer tüm bileşenler sabit tutularak sadece silikanın türü ve miktarı değiştirilmiştir.

Çizelge 3.2. Ultrasil VN2 etkisini incelemek için hazırlanan karışımların formülasyonları.

Kimyasal	Karışımlar		
	REF	VN2-20	VN2-40
Hydrin T3108	100	100	100
Silika (Ultrasil VN2)	0	20	40
Naftenik yağ	8	8	8
TMQ	1	1	1
6PPD	1	1	1
Magnezyum Oksit	3	3	3
Stearik Asit	1	1	1
TMT	0.8	0.8	0.8
DPG	0.5	0.5	0.5

Çizelge 3.3. Ultrasil VN3 etkisini incelemek için hazırlanan karışımların formülasyonları.

Kimyasal	Karışımlar		
	REF	VN3-20	VN3-40
Hydrin T3108	100	100	100
Silika (Ultrasil VN3)	0	20	40
Naftenik yağ	8	8	8
TMQ	1	1	1
6PPD	1	1	1
Magnezyum Oksit	3	3	3
Stearik Asit	1	1	1
TMT	0.8	0.8	0.8
DPG	0.5	0.5	0.5

Çizelge 3.4. Coupsil 6109 etkisini incelemek için hazırlanan karışımların formülasyonları.

Kimyasal	Karışımlar		
	REF	6109-20	6109-40
Hydrin T3108	100	100	100
Silika (Coupsil 6109)	0	20	40
Nafenik yağ	8	8	8
TMQ	1	1	1
6PPD	1	1	1
Magnezyum Oksit	3	3	3
Stearik Asit	1	1	1
TMT	0.8	0.8	0.8
DPG	0.5	0.5	0.5

Çizelge 3.5. Coupsil 8113 etkisini incelemek için hazırlanan karışımların formülasyonları.

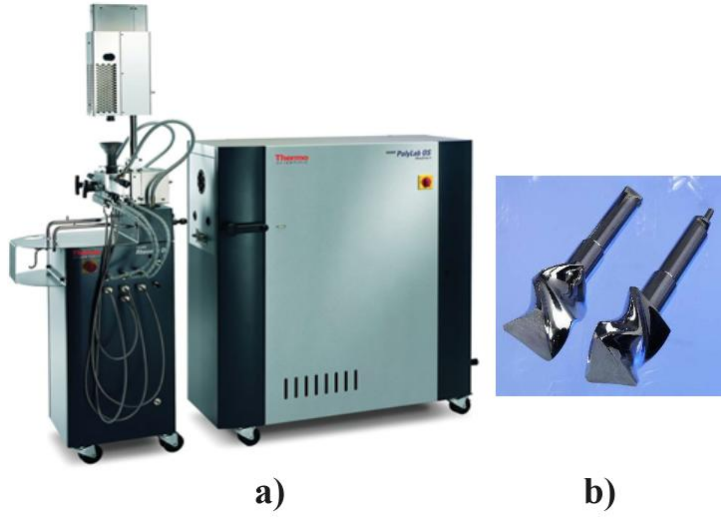
Kimyasal	Karışımlar		
	REF	8113-20	8113-40
Hydrin T3108	100	100	100
Silika (Coupsil 8113)	0	20	40
Naftenik yağ	8	8	8
TMQ	1	1	1
6PPD	1	1	1
Magnezyum Oksit	3	3	3
Stearik Asit	1	1	1
TMT	0.8	0.8	0.8
DPG	0.5	0.5	0.5

Çizelge 3.6. Coupsil VP6411 etkisini incelemek için hazırlanan karışımların formülasyonları.

Kimyasal	Karışımlar		
	REF	VP6411-20	VP6411-40
Hydrin T3108	100	100	100
Silika (CoupsilVP6411)	0	20	40
Naftenik yağ	8	8	8
TMQ	1	1	1
6PPD	1	1	1
Magnezyum Oksit	3	3	3
Stearik Asit	1	1	1
TMT	0.8	0.8	0.8
DPG	0.5	0.5	0.5

3.2.2. Karışımların Hazırlanması

Bu çalışma kapsamında, epiklorohidrin esaslı bir polimer olan poli(epiklorohidrin-ko-etilen oksit-ko-allil glisidil eter) esaslı bir dizi kauçuk hamuru hazırlanmıştır. Karışımlar, Çizelge 3.2-3.6.'da belirtilen phr oranlarında (yüz birim kauçuk başına) oluşturulmuştur. Karışımların hazırlanmasında Şekil 3.1.(a)'da gösterilen HAAKE Rheomix OS Lab karıştırıcı sistemi kullanılmıştır. Ayrıca, karıştırma esnasında Şekil 3.1.(b)'de belirtilen roller türü karıştırıcı miller kullanılmıştır. Karıştırma esnasında karıştırıcının doluluk oranı %80'dir. Karıştırıcının rotor hızı sabit 40 rpm, rotor sıcaklığı sabit 40°C olarak ayarlanmıştır. Toplam karışım süresi 30 dakika olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.1. a) HAAKE Rheomix OS Lab Mikseri, b) Roller tip miller.

3.2.3. Karışımların Pişme Özelliklerinin İncelenmesi

Tüm pişme özelliklerinin incelenmesi için Alfa Technologies MDR 2000B model Hareketli Kalıp Reometresi (Şekil 3.2) kullanılmıştır. Pişme deneyleri ASTM D5289 [48] standardına uygun şekilde 190°C’de 30 dakika boyunca gerçekleştirilmiştir. Kullanılan cihaz, izotermal test koşullarında sabit gerilme (0.5°) ve frekansta (1.667 Hz) kauçuk karışımının vulkanizasyon özelliklerinin ölçme yeteneğine sahiptir.



Şekil 3.2. MDR 2000-B hareketli kalıp reometresi.

3.2.4. Test Plaklarının Hazırlanması

Vulkanizasyon sonrası deneylerin yapılması için tüm epiklorohidrin esaslı karışımlarının test plakaları, Şekil 3.3'te gösterilen Brabender Polystat 200T hidrolik presi kullanılarak hazırlanmıştır.



Şekil 3.3. Brabender Polystat200T hidrolik pres.

3.2.5. Sertlik Ölçümleri

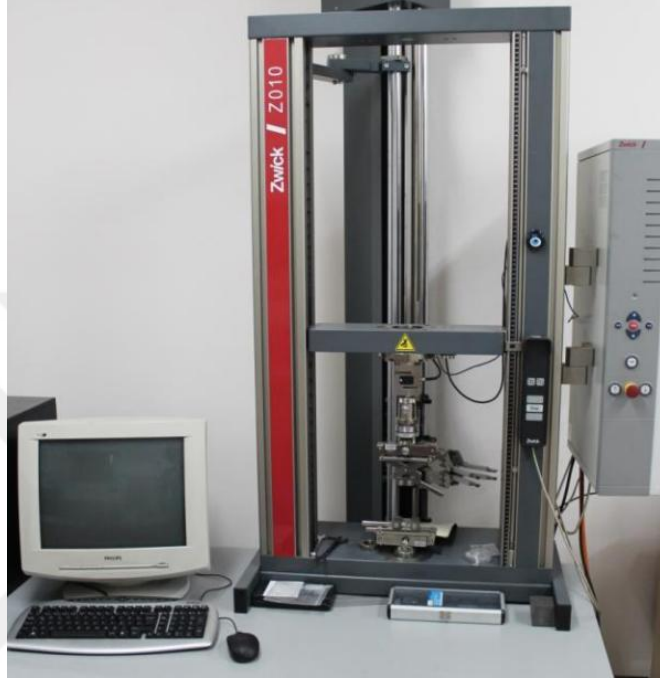
Bu çalışma kapsamında, sertlik ölçümleri ASTM D2240 [49] standardına uygun olarak yapılmıştır. Her bir kauçuk elastomeri için 6 mm kalınlığında en az 4 örnek test edilmiş ve ortalama değerleri alınmıştır.



Şekil 3.4. Sertlik ölçer (Shore A).

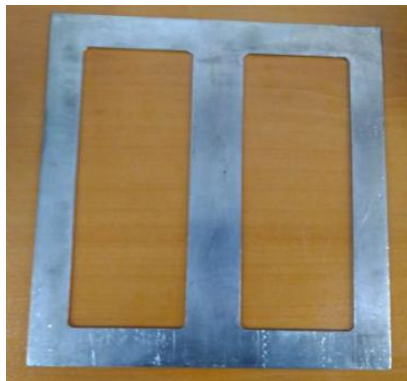
3.2.6. Mekanik Analizler

Hazırlanan kauçuk karışımlarının mekanik özellikleri Evrensel Test Cihazı (UTM) kullanılarak belirlenmiştir. Şekil 3.5'te verilen Zwick Z010 evrensel test cihazı kullanılarak, örneklerin gerinim-gerilim eğrileri ekstansiyometreli ve 500 mm/s çekme hızıyla elde edilmiştir.

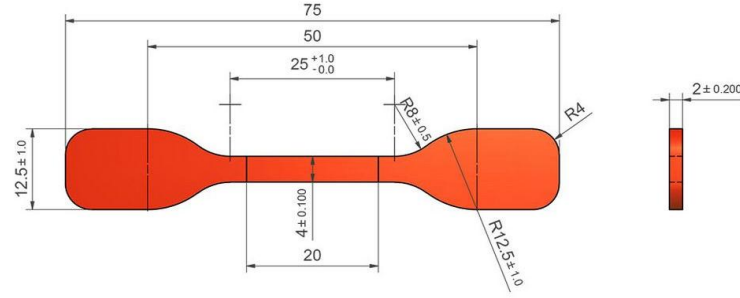


Şekil 3.5. Zwick Z010 evrensel test cihazı.

Çekme deneylerinin yapılması için öncelikle Şekil 3.6'da gösterilen kalıp kullanılarak 2 mm kalınlığında test plakaları hazırlanmıştır. Daha sonra test örnekleri ISO37 Type 2 standardına uygun olarak papyon numuneler şeklinde kesilmiştir. (Şekil 3.7).

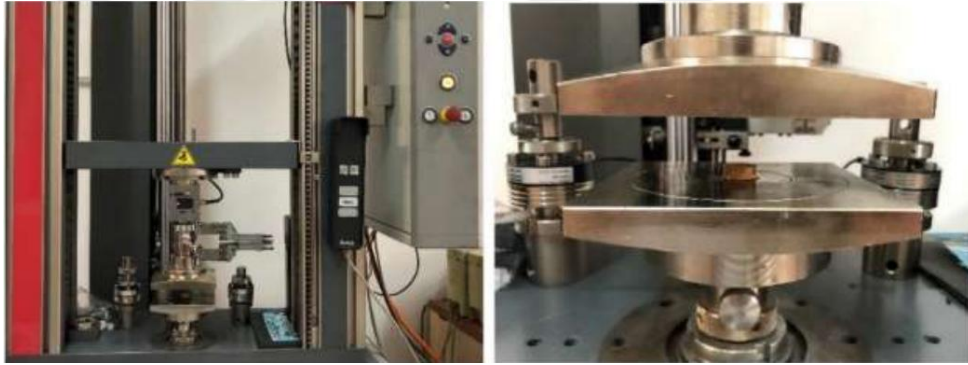


Şekil 3.6. Çekme deneyi için kullanılan kalıp.

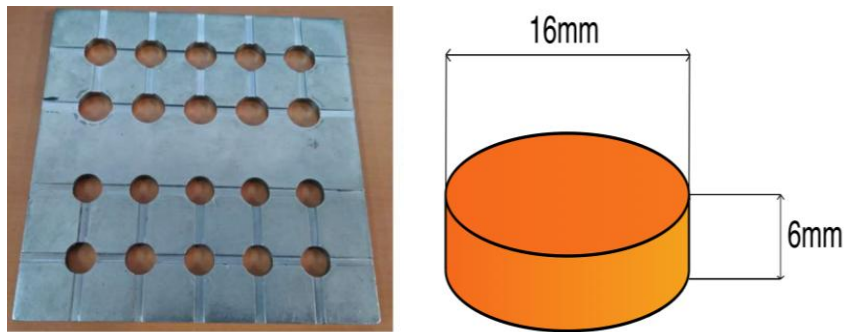


Şekil 3.7. ISO 37 Tip 2 standardına göre örnek şekli.

Malzemenin titreşim sönümlleme, şok emilimi gibi önemli özelliklerini değerlendirmek için elastomerlerin enerji sönümlleme kapasiteleri, Zwick Z010 evrensel test cihazı kullanılarak incelenmiştir (Şekil 3.8). Sıkıştırma hızı 50 mm/dakika olarak belirlenmiş %50 oranlarında 10 tekrarlı sıkıştırma uygulanmıştır. Deney için kullanılan örnekler ve kalıpları Şekil 3.9'da gösterilmektedir.



Şekil 3.8. Zwick Z010 evrensel test cihazı ve sıkıştırma test aparatı.



Şekil 3.9. Sıkıştırma deneyi için kullanılan örnek kalıp ve boyutları.

3.2.7. Kauçuk Proses Analizörü (RPA)

Karışımların dağılım özelliklerini incelemek için Şekil 3.10'da gösterilen TA marka RPA Elite model kauçuk işleme analiz cihazı kullanılmıştır. Vulkanize edilmemiş örnekler, 70°C sıcaklıkta ve 1 Hz frekansta gerçekleştirilen bir gerinim tarama işlemine tabi tutulmuştur. Gerinim tarama işlemi, %1 ila %700 arasında değişen gerinimlerin uygulanmasıyla karışımın dolgu dağılım özelliklerini incelemek ve Payne etkisini değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.10. RPA test cihazı.

3.2.8. Elastomer Dinamik Mekanik Analizleri

Bu çalışmada, elastomer karışımlarının sönümlleme (damping) davranışları özel bir DMA sistemi olan MTS firmasının Elastomer Test Cihazı sistemi kullanılarak incelenmiştir. Elastomer test sistemi, elastomer malzemelere ve karışımlarında tek veya çok yönlü doğrusal ve döngülü kuvvetler uygulayarak malzemelerin farklı frekanslarda ve deformasyon oranlarında dinamik-mekanik özelliklerini incelemek amacıyla kullanılan özel bir Dinamik Mekanik Analiz (DMA) sistemi olarak tanımlanabilir. Elastomer Test Cihazı deneyleri ile malzemenin elastik ve viskoelastik özellikleri frekans ve deformasyon büyüklüğüne bağlı olarak değerlendirmiştir. Elde edilen veriler, elastomer karışımlarının sıkıştırma işlemleri sırasında nasıl davrandığını, enerji sönümlleme kapasitelerini ve malzemenin genel dinamik tepkilerini ayrıntılı bir şekilde ortaya

koymaktadır. Bu sistem, elastomer malzemelerin sönümlenme özellikleri, doğal frekansları, enerji sönümlenme başlangıcı, dinamik direnç ve benzeri özelliklerini değerlendirmek için kullanılır.

Tez kapsamında, Şekil 3.11'da gösterilen, MTS firmasının Elastomer Test Sistemi kullanılarak karışımların dinamik mekanik özellikleri incelenmiştir. $\tan\delta$ (sönümlenme değeri), doğal frekans, enerji sönümlenme başlangıcı frekansı ve dinamik direngenlik değerleri detaylı bir biçimde analiz edilmiştir. Testler, oda sıcaklığında, dikey (aksiyel) yönde 250 N yük altında, 0-200 Hz aralığında gerçekleştirilmiştir.



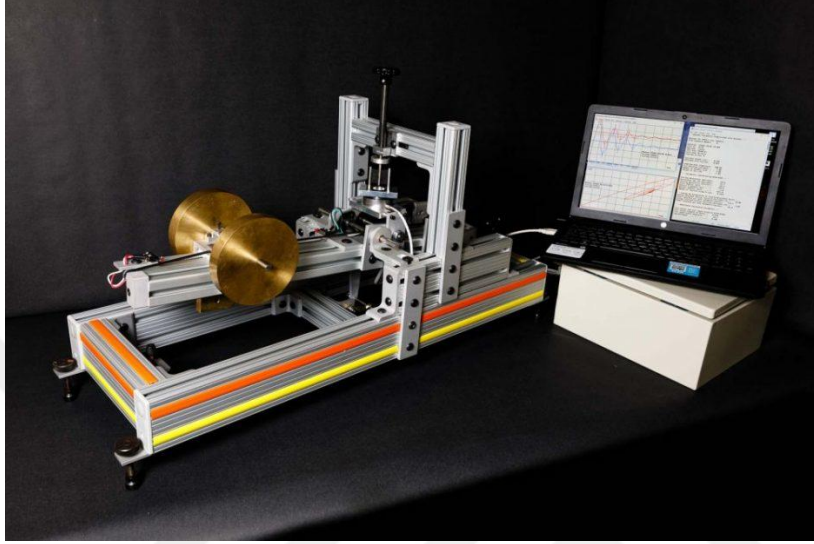
Şekil 3.11. Dinamik mekanik test cihazı.

3.2.9. Dinamik Mekanik Yertzley Ossilografi (DMYO) Analizleri

DMYO (Dinamik Mekanik Yertzley Oscillograph), malzemenin dinamik mekanik özelliklerini değerlendirmek için kullanılan bir yöntemdir. Çalışmalarda Şekil 3.12'de gösterilen TAVDİ şirketine ait DMYO-V test cihazı kullanılmıştır. Bu yöntemde, numunenin titreşimi, moment kolu üzerine düşen ağırlıkların oluşturduğu kuvvetlerle sağlanır. Elde edilen yük ve deplasman verileri, test edilen malzemenin özelliklerini analiz etmek için kullanılır. DMYO-5, üç farklı türde testi gerçekleştirmek için kullanılabilir: Dinamik, Histerezis ve Sürünme (creep), bu testler sıkışma ya da kayma modunda gerçekleştirilebilir. Testler sırasında yük ve deplasman zamanla ölçülür. En karmaşık olanı Dinamik Test'tir ve birçok dinamik parametreyi hesaplamak için kullanılır.

Yüksek ölçüm hassasiyeti sayesinde, malzemenin serbest (doğal) titreşim özellikleri ve viskoelastik davranışı belirlenir. Sıkıştırma tan delta, faz açısı, kayıp açısı, E' ve E'' ve kayma durumunda G' ve G'' gibi ek değerleri belirleme yeteneğine sahiptir. Bu veriler

arasındaki faz açısı, malzemenin enerji kaybını ifade eden "Kayıp Açısı" veya "tan delta" olarak adlandırılır. Bu terimler, ASTM D5992 standardında tanımlanmıştır. ASTM D5992 standardı, DMA (Dinamik Mekanik Analiz) ölçümleri için terminolojiyi ve test parametrelerini belirler. Bu bilgiler, malzemenin performansını belirlemede ve tasarım süreçlerine katkıda bulunmada önemli bir rol oynar.



Şekil 3.12. DMYO-V test cihazı.

DMYO-5'in Dinamik Testi sonucunda, aşağıda verilen parametreler hesaplanır.

Resilience, SAE J16 (ASTM D945) standardına göre, ikinci ve üçüncü yarı döngülerden elde edilen ortalamaya dayanarak hesaplanır. Bu hesaplama yöntemi, belirli aralıkları dikkate alarak dayanıklılığın daha temsilci bir ölçüsünü sağlamayı amaçlar. Dayanıklılık, malzemenin deformasyon sonrası enerjiyi toplama ve orijinal durumuna geri dönme yeteneğini yansıtan önemli bir parametredir.

Yerzley Histerezis (ASTM 945), numunenin iç sürtünmeye bağlı olarak kaybettiği darbe enerjisinin yüzdesidir.

Point Modül (ASTM 945), Yatışkın durumdaki (steady state) uygulanan gerilimi sürekli durumdaki gerinime bölünmesiyle belirlenir. Beklenen hizmet performansının bir ölçüsüdür.

Dinamik Modül (ASTM 945), benzer dinamik koşullarda beklenen direncin bir ölçüsüdür. Bu parametre, özellikle eğilim momenti ve salınımların frekansına bağlı bir fonksiyondur.

Doğal Frekans (ASTM D945), bir malzemenin veya sistemin kendi serbest titreşim frekansını belirten bir parametredir. Bu frekans, malzeme veya sistem belirli bir uyartılmadan sonra kendi doğal şekilde titreşmeye başladığında ortaya çıkar. ASTM D945 standardına göre belirlenen bu frekans, titreşim izolasyonu gibi uygulamalarda önemli bir rol oynar, çünkü malzemenin doğal frekansını bilmek, belirli titreşim koşullarında nasıl davranacağını anlamak için kritiktir.

Darbe enerjisi (ASTM D945), bir malzemenin çarpma enerjisini ölçen bir parametredir. Bu enerji, malzemenin darbeye maruz kaldığında absorbe ettiği veya yansıttığı enerji miktarını temsil eder. ASTM D945 standardına göre, bu enerji, malzemenin özelliklerini değerlendirmek için kullanılır ve çeşitli elastomer ve kauçuk malzemelerin performansını karakterize etmede önemli bir faktördür.

Kayıp Açısı (Loss Angle), "tandelta" olarak da adlandırılır ve ASTM D5992'nin Ek X5'inde açıklanan yöntemlere dayanarak elde edilir. Kayıp açısı, veya tandelta, bir malzemenin çevresel yüklemeye veya titreşimlere maruz kaldığında meydana gelen enerji kaybını ölçen bir değerdir. Özellikle elastomerler ve lastikler gibi malzemelerin sönüm özelliklerini değerlendirmek için kullanılır. "tandelta" terimi, kayıp açısının tanjantını ifade eder. Kayıp açısı, uygulanan gerilme ile ortaya çıkan gerilme arasındaki faz kayması temel alınarak hesaplanır. Her yük ve boşaltma döngüsünde ortaya çıkan enerjinin ısı olarak ne kadar kaybolduğunu temsil eder.

Emilen Enerji, bir malzemenin deformasyona uğrarken veya bir darbeye maruz kalırken absorbe ettiği enerji miktarını ifade eder. Bu, yük- deplasman eğrisi altındaki alanın bir ölçüsüdür ve malzemenin enerjiyi ne kadar etkili bir şekilde emebildiğini gösterir.

Dönen Enerji, bir malzemenin deformasyon sonrasında salınımın tersine döndüğü ve bu süreçte geri kazandığı enerjiyi ifade eder. Yük- deplasman eğrisinin ilk dönüşü altındaki alanı hesaplayarak elde edilen bir parametredir. Bu, malzemenin elastik davranışını ve geri dönüşte ne kadar enerji geri kazandığını değerlendirmek için kullanılır.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu araştırmanın temel amacı, GECO temelli elastomer karışımlarının farklı yüzey modifikasyonlarına sahip silika türlerinin ve bu türlerin karışımlardaki oranlarının elastomerlerin özelliklerine olan etkilerinin detaylı bir şekilde incelenmesidir. Çalışmanın ilk aşamasında, GECO polimeri esaslı, farklı tür ve oranlarda silika içeren elastomer karışımları hazırlanmıştır. İkinci aşamada, kullanılan silika türlerinin ve bu türlerin karışımlardaki oranlarının elastomer karışımlarına olan etkisi detaylı bir şekilde değerlendirilmiştir. Bu kapsamlı değerlendirmeler, MDR ile reolojik özellikler, UTM ile mekanik özellikler ve enerji sönümleme kapasitesi, TSSR ile sıcaklık taramalı gerilme durulma deneyleri ve RPA ile dolgu dağılımı gibi çeşitli test yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, Elastomer Test Cihazı (MTS) ile sönümleme davranışlarının kapsamlı bir karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

4.1. Silika Boyutu, Miktarı ve Yüzey Modifikasyonunun GECO Hamurlarının Vulkanizasyon Özelliklerine Etkisi

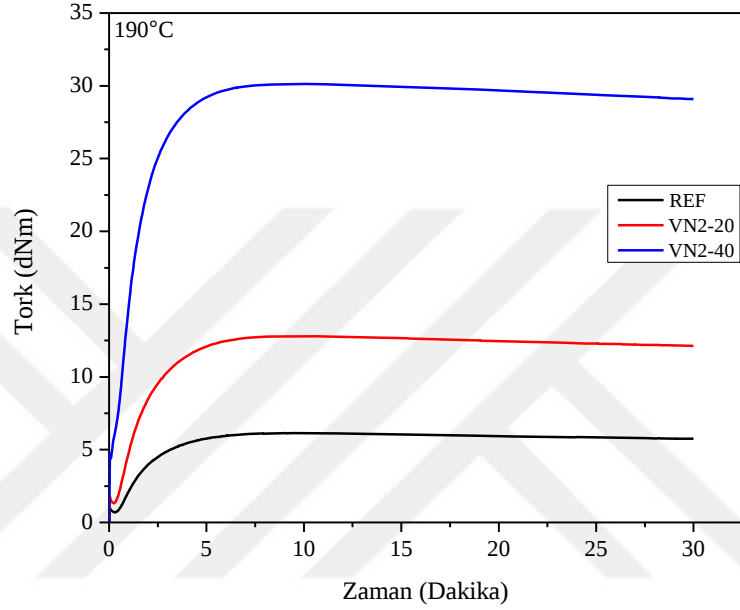
Çizelge 3.2-3.6'da verilen karışımların pişme ve reolojik özellikleri, Alpha Technologies MDR 2000-B Hareketli Kalıp Reometresi kullanılarak ASTM D5289 standardına göre 190°C sıcaklıkta 30 dakika süresince karakterize edilmiştir.

Hazırlanan hamurlardan elde edilen pişme eğrileri, Şekil 4.1-4.7.'de verilmiştir. Bu eğriler, vulkanizasyon davranışı hakkında değerli bilgiler sağlar ve çapraz bağlama sürecini değerlendirmeye yardımcı olur. Pişirme eğrileri ve pişirme karakteristiklerinin analiz edilmesiyle, pişirme davranışı ve karışımların performansı hakkında kapsamlı bir bilgi elde etmek mümkündür.

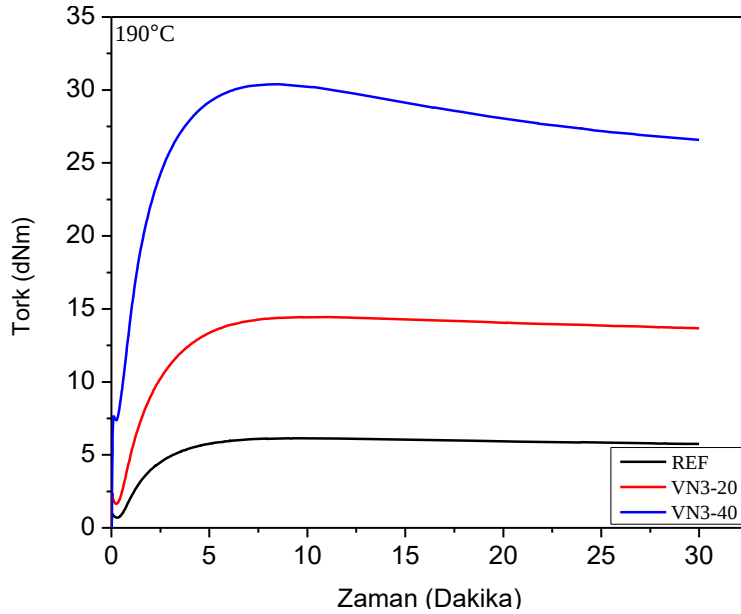
Farklı silika türleri ile hazırlanan karışımlar, her bir silika türü için 20 phr ve 40 phr oranında kullanılarak hazırlanmıştır. Silika miktarının etkisini incelemek amacıyla elde edilen kür eğrileri Şekil 4.1-4.5.'de verilmiştir. Bu eğriler, karışımlardaki silika oranlarının artmasıyla birlikte pişme davranışındaki değişimi reolojik olarak göstermektedir. Tüm silika türlerinde, silika miktarının artmasıyla birlikte tork değerlerinde genel bir artış gözlenmiştir; ancak bu artış, silika türüne bağlı olarak değişkenlik göstermektedir.

Ayrıca, reolojik analizde dikkat çeken bir diğer nokta, Ultrasil VN2 ve VN3 içeren karışımlarda reversion (geriye dönüş) olgusunun belirgin bir şekilde ortaya çıkmasıdır.

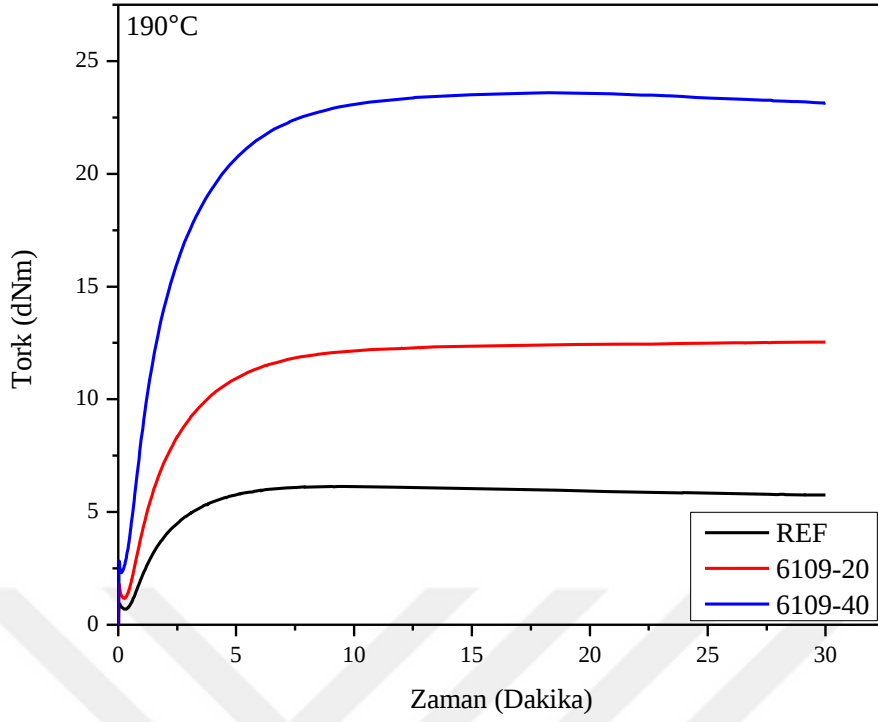
Silan ile modifiye edilmemiş silika türlerinin yüzeylerinde bulunan fonksiyonel gruplar, GEKO polimerinin içerdiği klor ile etkileşime girebilir. Bu etkileşim sonucunda ortaya çıkan HCl (hidroklorik asit) ortamı, özellikle yüksek sıcaklıklarda, örneğin 190°C'de, zamanla yapıda bozulmalara yol açabilir. Bu durum, reversiyon olarak adlandırılan geriye dönüş davranışına neden olabilir. Dolayısıyla, silan ile modifiye edilmemiş silika içeren karışımlarda görülen reversiyon olgusunun, klor etkileşimi nedeniyle ve/veya ana zincir kesilmesiyle ortaya çıktığı düşünülmektedir.



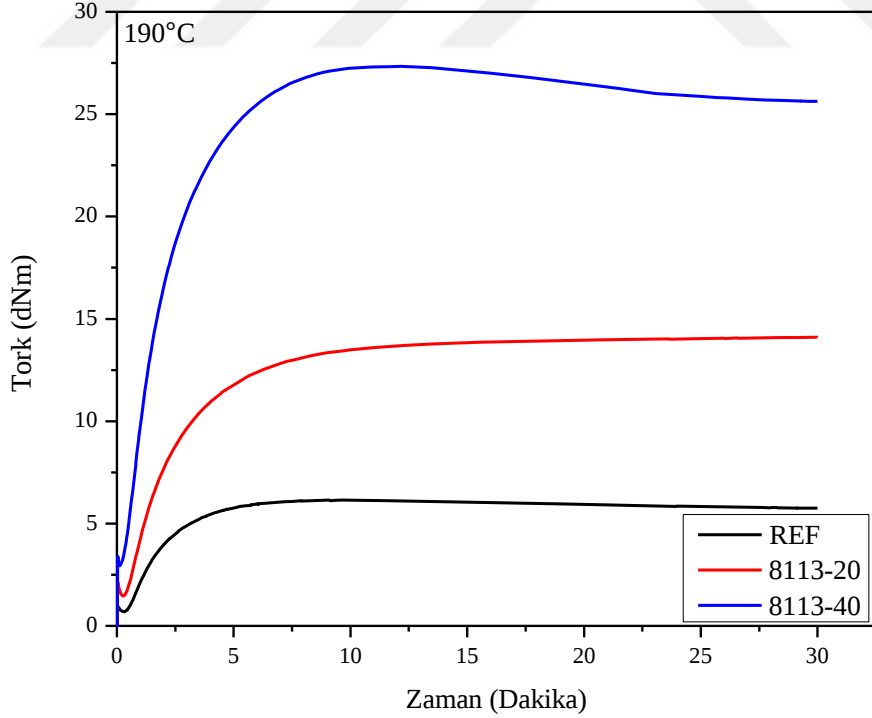
Şekil 4.1. Ultrasil VN2 kullanılarak hazırlanan kauçuk hamurlarının 190°C'deki MDR kür eğrileri.



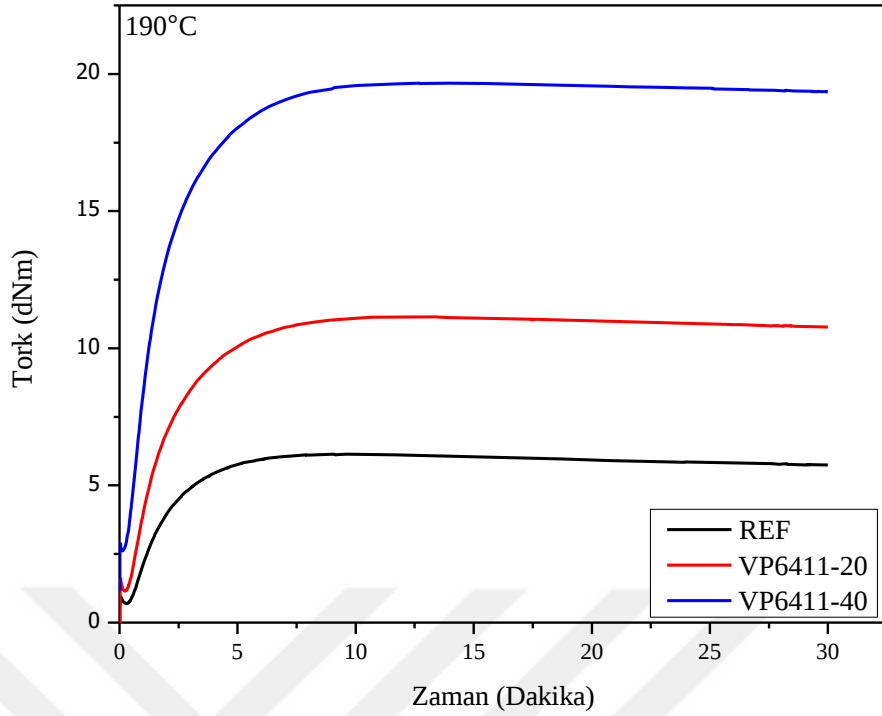
Şekil 4.2. Ultrasil VN3 kullanılarak hazırlanan kauçuk hamurlarının 190°C'deki MDR kür eğrileri.



Şekil 4.3. Coupsil 6109 kullanılarak hazırlanan kauçuk hamurlarının 190°C’deki MDR kür eğrileri.



Şekil 4.4. Coupsil 8113 kullanılarak hazırlanan kauçuk hamurlarının 190°C’deki MDR kür eğrileri.

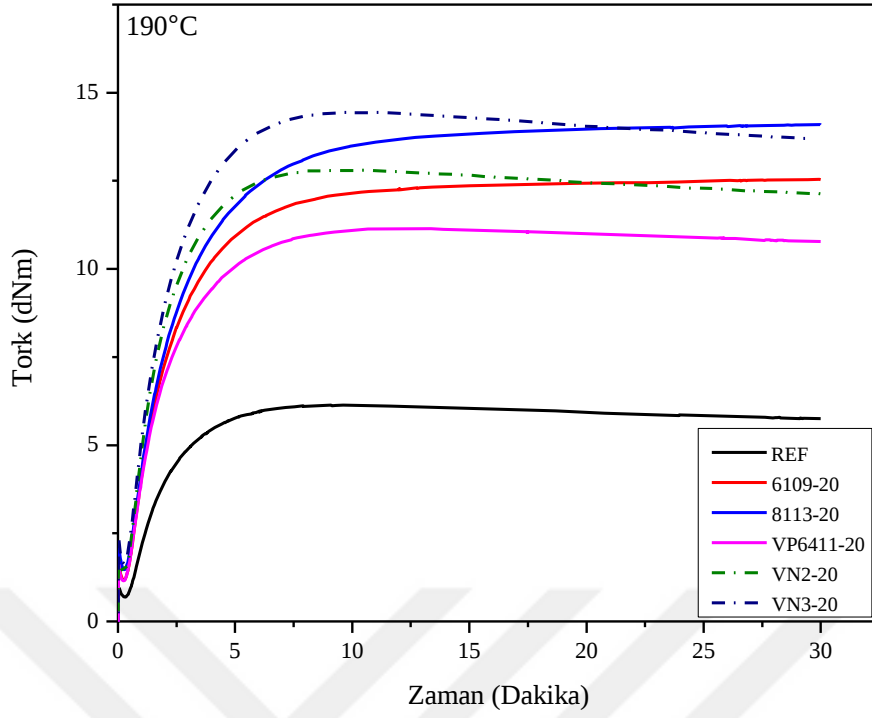


Şekil 4.5. Coupsil VP6411 kullanılarak hazırlanan kauçuk hamurlarının 190°C’deki MDR kür eğrileri.

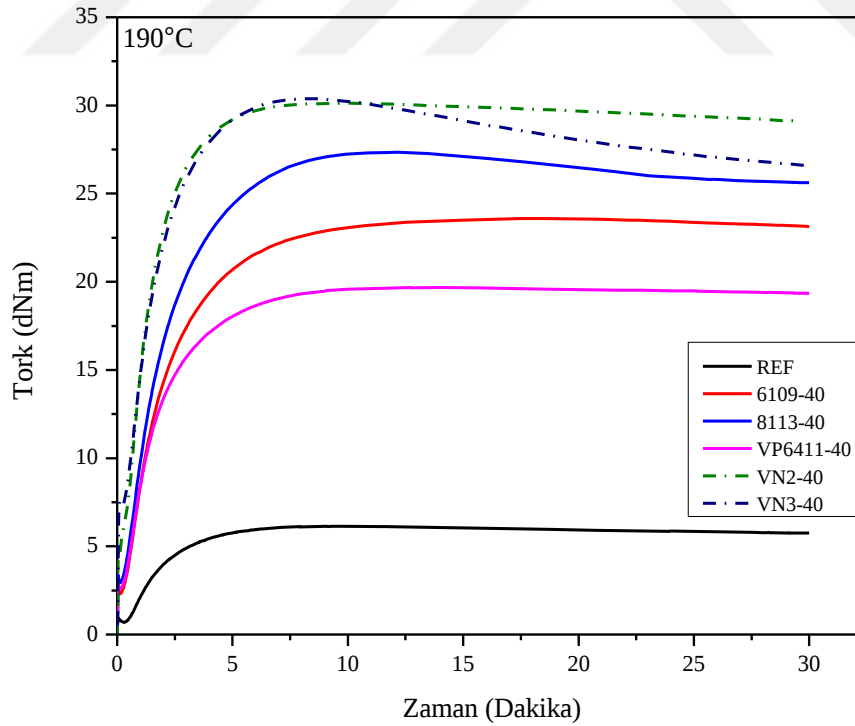
Farklı silika türlerini karşılaştırmak amacıyla, Şekil 4.6’da 20 phr, Şekil 4.7’de ise 40 phr silika içeren karışımların vulkanizasyon eğrileri kıyaslanarak sunulmuştur. Bu grafikler, farklı silika türlerinin pişme özelliklerine olan etkilerini incelemek amacıyla hazırlanmıştır.

Karışımların pişme eğrilerinin incelenmesi sonucunda, silika dolgu maddelerinin partikül boyutunun tork değerleri üzerinde etkili olduğu belirlenmiştir. Partikül boyutlarının küçülmesi, yüzey alanlarının artmasına neden olur ve bu durum tork değerlerinde artışa yol açar. Özellikle, Ultrasil VN3’nün yüzey alanının (180 m²/g) Ultrasil VN2’ye göre (130 m²/g) daha yüksek olması, tork değerlerinin daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Aynı şekilde, Ultrasil VN3’ten hazırlanan Coupsil 8113 ve Ultrasil VN2 den hazırlanan Coupsil 6109 incelendiğinde benzer bir davranış gözlenmiştir.

Sonuçlara göre, Si-264 ve Si-69’un farklı etkilere sahip olduğu belirlenmiştir. Si-264 ile modifiye edilmiş Coupsil VP6411 dolgu maddesi içeren karışımların tork değerleri, Si-69 ile modifiye edilmiş silika içeren karışımlardan, yani Coupsil 6109 karışımından daha düşük olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.6. 20 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan kauçuk hamurlarının 190°C'deki MDR kür eğrileri.



Şekil 4.7. 40 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan kauçuk hamurlarının 190°C'deki MDR kür eğrileri.

Çizelge 4.1-7'de sunulan kür özellikleri, farklı karışımların vulkanizasyon süreçlerini ve karakteristiklerini detaylı bir şekilde içermektedir. Kür özellikleri arasında pişme süreleri, maksimum tork değerleri, vulkanizasyon hızı ve benzeri parametreler bulunmaktadır. Bu veriler, karışımların pişme davranışlarındaki farklılıkları anlamak, çeşitli silika türleri ve dolgu maddelerinin karışımın vulkanizasyon performansına etkilerini değerlendirmek adına kapsamlı bir inceleme sağlamaktadır.

Modifiye edilmiş silika eklemenin optimum kürlleme süresi (t_{90}) üzerinde ilginç bir etkisi olduğu gözlemlenmiştir. 20 phr'a kadar silika yüklemesi ile t_{90} kürlleme süresinde bir artış görülürken, kür hızı indeksinde bir azalma meydana gelmiştir. Silika yüklemesi 40 phr'a ulaştığı durumda t_{90} kürlleme süresinde 20 phr'a göre biraz düşme göstermesine rağmen yine de referans karışımından daha yüksektir. Kür hızı indeksi de yine referans karışımından daha düşük olduğu görülmüştür. Bu bulgular, modifiye silika içeriği ile kürlleme sürecinin kinetiği arasındaki karmaşık ilişkiyi vurgulamaktadır. Sonuç olarak, silan ile modifiye edilmiş karışımların tümünde, referans karışıma göre optimal kürlleme süresinde bir artış ve kür hızı indeksinde bir azalma gözlenmiştir.

Daha önceki kauçuklar üzerine yapılan çalışmalardan bilinmektedir ki silan grupları, kür hızı indeksini artırır ve daha hızlı vulkanizasyona neden olur. Silan bağlayıcı ajan kullanılmadığında, dolgu yüzeyindeki reaktif silanol grupları, bazı kür ajanlarını absorbe veya tutabilir, bu da daha yavaş bir kür hızına neden olabilir. Silan gruplarının varlığı, bu absorpsiyonu veya tutunmayı önlemeye yardımcı olur, böylece kür ajanının vulkanizasyon sürecine etkin bir şekilde katılmasına izin verir [50].

Bununla birlikte, Si-69 gibi bir silan bağlayıcı ajanın eklenmesinin kürlleme hızını geciktirebileceği durumlar vardır. Bu gözlem, kloropren kauçuğun üzerindeki Si-69'un etkisini inceleyen bir çalışmada yapılmıştır. Bu gecikmenin özel mekanizması tam olarak anlaşılmamıştır, ancak kloropren polimeri, silan grupları ve diğer karışım bileşenleri arasındaki karmaşık etkileşimlere bağlanabilir [8].

6109-20 ve VN2-20 karışımlarının t_{90} değerlerinin sırasıyla 6.01 dakika ve 4.43 dakika olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, 6109-20 karışımının Si-69 silan ile modifiye edilmiş silika içermesine rağmen VN2-20 karışımına göre daha uzun bir optimal kürlleme süresine sahip olduğunu göstermektedir. Aynı şekilde, VN2-40 ve 6109-40 karışımları arasında yapılan karşılaştırmada da benzer bir durum görülmektedir. VN2-40 karışımının

t_{90} değeri 3.54 dakika iken, 6109-40 karışımının t_{90} değeri 5.85 dakika olarak belirlenmiştir. Aynı durum, 8113 ve VP6411 karışımlarında da gözlenmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre, GECO polimeri temelli karışımlarda bulunan silika dolgu maddelerinde yapılan yüzey modifikasyonunun, t_{90} değerlerinin artmasına neden olduğu gözlenmiştir. Bu durum, pişirme hızının azalması olarak yorumlanabilir.

Epiklorohidrin ticari adıyla hidrin esaslı bir polimer olan GECO'nun yapısında bulunan klor (Cl) gruplarının bu kauçuğun pişme karakterinde önemli bir rol oynayabileceği düşünülmektedir. Bu Cl grupları, silan bağlayıcı ajan ile etkileşime girebilir ve polimerin kür davranışını etkileyebilir. Hidrin polimerindeki Cl gruplarının özel etkilerini ve silan bağlayıcı ajanlarla etkileşimlerini tam olarak anlamak için daha fazla araştırmaya ihtiyaç vardır.

Çizelge 4.1. Ultrasil VN2 kullanılarak hazırlanan kauçuk hamurlarının reometre eğrilerinden elde edilen kür parametreleri.

Kür Parametresi	Karışımlar		
	REF	VN2-20	VN2-40
ML dNm	0.69	1.33	4.45
MH dNm	6.14	12.80	29.97
ts ₂ dakika	1.24	0.74	0.35
t ₉₀ dakika	4.43	4.29	3.54
Δ Tork (MH- ML)	5.45	11.47	25.52
Pişme Hız İndeksi (CRI dk-1)	31.35	28.17	31.34

Çizelge 4.2. Ultrasil VN3 kullanılarak hazırlanan kauçuk hamurlarının reometre eğrilerinden elde edilen kür parametreleri.

Kür Parametresi	Karışımlar		
	REF	VN3-20	VN3-40
ML dNm	0.69	1.64	7.38
MH dNm	6.14	14.44	30.39
ts ₂ dakika	1.24	0.75	0.53
t ₉₀ dakika	4.43	4.72	4.10
Δ Tork (MH- ML)	5.45	12.8	23.01
Pişme Hız İndeksi (CRI dk-1)	31.35	25.19	28.01

Çizelge 4.3. Coupsil 6109 kullanılarak hazırlanan kauçuk hamurlarının reometre eğrilerinden elde edilen kür parametreleri.

Kür Parametresi	Karışımlar		
	REF	6109-20	6109-40
ML dNm	0.69	1.17	2.31
MH dNm	6.14	12.54	23.59
ts ₂ dakika	1.24	0.81	0.53
t ₉₀ dakika	4.43	6.01	5.85
ΔTork (MH- ML)	5.45	11.37	21.28
Pişme Hız İndeksi (CRI dk-1)	31.35	19.23	18.80

Çizelge 4.4. Coupsil 8113 kullanılarak hazırlanan kauçuk hamurlarının reometre eğrilerinden elde edilen kür parametreleri.

Kür parametresi	Karışımlar		
	REF	8113-20	8113-40
ML dNm	0.69	1.47	2.94
MH dNm	6.14	14.10	27.34
ts ₂ dakika	1.24	0.83	0.50
t ₉₀ dakika	4.43	7.05	5.43
ΔTork (MH- ML)	5.45	12.63	24.4
Pişme Hız İndeksi (CRI dk-1)	31.35	16.07	20.28

Çizelge 4.5. Coupsil VP6411 kullanılarak hazırlanan kauçuk hamurlarının reometre eğrilerinden elde edilen kür parametreleri.

Kür parametresi	Karışımlar		
	REF	VP6411-20	VP6411-40
ML dNm	0.69	1.15	2.61
MH dNm	6.14	11.14	19.67
ts ₂ dakika	1.24	0.82	0.55
t ₉₀ dakika	4.43	5.15	4.91
ΔTork (MH- ML)	5.45	9.99	17.06
Pişme Hız İndeksi (CRI dk-1)	31.35	23.09	22.94

ML ve MH değerleri, Ultrasil VN2 ve VN3 içeren karışımlarda diğer karışımlara kıyasla daha yüksektir. Ancak, Δ Tork değerleri Cousil6109 ve Coupsil 8113 içeren karışımlarla karşılaştırıldığında belirgin bir fark göstermemiştir. Öte yandan, Si-264 silan ile modifiye edilmiş Coupsil VP6411 içeren karışımlarda Δ Tork değerlerinin daha düşük olduğu gözlenmiştir.

Si-69 silan içermeyen silika türleri ile hazırlanan karışımların maksimum tork değerleri (MH), yüksek istiflenme özelliklerine sahip olan silikaların varlığı nedeniyle artmıştır [51].

Bu sonuçlar, Si-264 ve Si-69'un farklı etkilere sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Si-264 ile modifiye edilmiş Coupsil VP6411 dolgu maddesi içeren karışımların MH değerleri, VP6411-20 için 11.14 dNm ve VP6411-40 için 19.67 dNm iken, Si-69 ile modifiye edilmiş silika içeren karışımlardan, yani VP6109-20 için 12.54 dNm ve VP6109-40 için 23.59 dNm değerinden daha düşük olduğunu göstermektedir.

Ayrıca, Coupsil VP6411 içeren karışımların Kür Hızı İndeksi (CRI) değerleri, Coupsil 6109 içeren karışımlardan daha yüksek olarak belirlenmiştir. Örneğin, VP6411-20 için değer 23.09 iken, 6109-20 için bu değer 19.23'tür. Benzer şekilde, VP6411-40 için CRI değeri 22.94 iken, 6109-40 için bu değer 18.80'dir. Bu sonuçlar, Coupsil VP6411'in kür hızındaki artışın, Coupsil 6109'a göre daha hızlı bir vulkanizasyon sürecine işaret ettiğini göstermektedir. Bu bulgulara göre, silika tanecik boyutu, miktarı ve modifikasyonu, kauçuk karışımlarının reolojik özelliklerini etkileyen faktörler olarak ortaya çıkmaktadır.

Çizelge 4.6. 20 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan kauçuk hamurlarının reometre eğrilerinden elde edilen kür parametreleri.

Kür parametresi	Karışımlar				
	VN2-20	VN3-20	6109-20	8113-20	VP6411-20
ML dNm	1.33	1.64	1.17	1.47	1.15
MH dNm	12.80	14.44	12.54	14.10	11.14
ts₂ dakika	0.74	0.75	0.81	0.83	0.82
t₉₀ dakika	4.29	4.72	6.01	7.05	5.15
ΔTork (MH- ML)	11.47	12.8	11.37	12.63	9.99
Pişme Hız İndeksi (CRI dk-1)	28.17	25.19	19.23	16.07	23.09

Çizelge 4.7. 40 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan kauçuk hamurlarının reometre eğrilerinden elde edilen kür parametreleri.

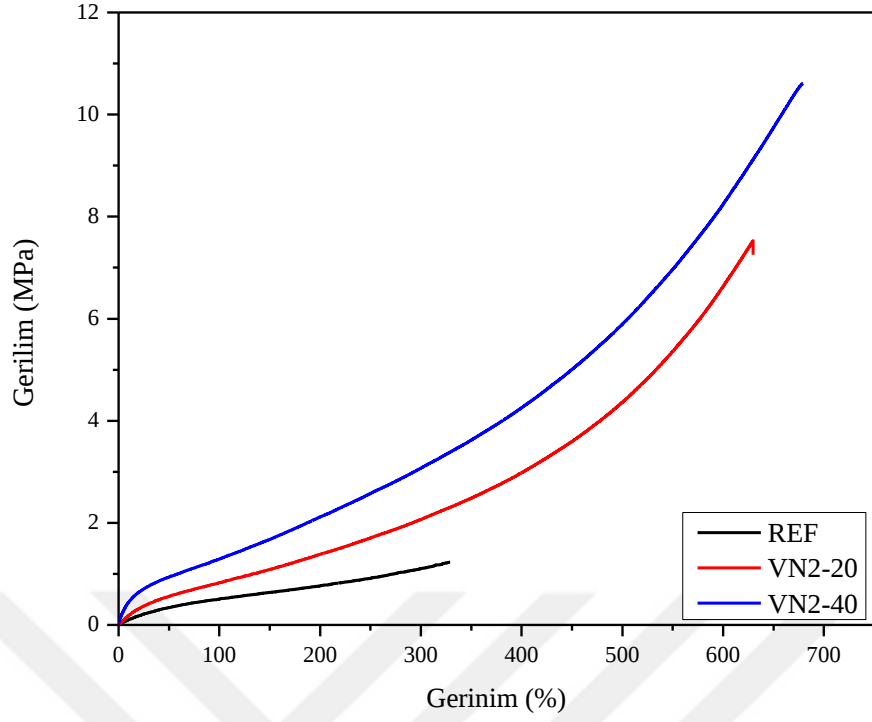
Kür parametresi	Karışımlar				
	VN2-40	VN3-40	6109-40	8113-40	VP6411-
ML dNm	4.45	7.38	2.31	2.94	2.61
MH dNm	29.97	30.39	23.59	27.34	19.67
ts₂ dakika	0.35	0.53	0.53	0.50	0.55
t₉₀ dakika	3.54	4.10	5.85	5.43	4.91
ΔTork (MH- ML)	25.52	23.01	21.28	24.4	17.06
Pişme Hız İndeksi (CRI dk-1)	31.34	28.01	18.80	20.28	22.94

4.2. Silika Boyutu, Miktarı ve Yüzey Modifikasyonunun GECO Elastomerlerin Mekanik Özellikleri Üzerindeki Etkileri

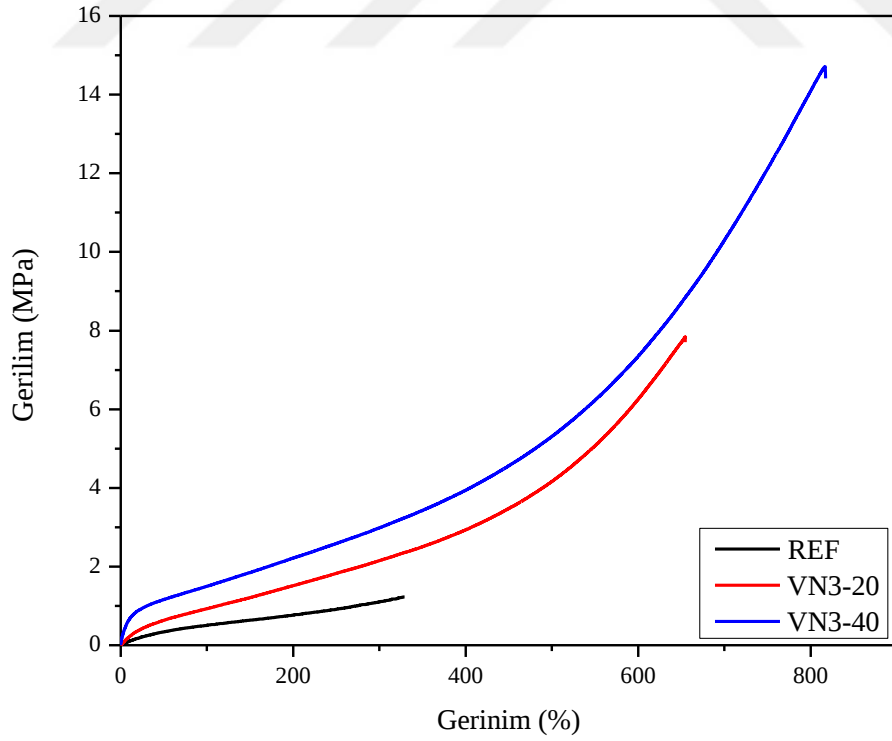
Katkı maddesinin mekanik özelliklerine olan etkisini incelemek amacıyla, 190°C’de ve t₉₀ süresinde pişirilmiş 2 mm kalınlığındaki test plakaları hazırlanmıştır. Bu plakalar, evrensel test cihazı kullanılarak çeşitli mekanik özellikler açısından incelenmiştir. Şekil 4.8-4.14’te, elastomerlerin gerilim-gerinim eğrileri verilmiştir.

Çizelge 4.8-4.14’te ise sertlik, çekme dayanımı, kopmadaki uzama, elastik modül, %100 modül, %200 modül ve %300 modül gibi mekanik özelliklere genel bir bakış sunmaktadır. Bu özellikler, malzemenin uygulanan kuvvetlere ve gerilmelere olan tepkisini anlamak için değerlendirilmiştir.

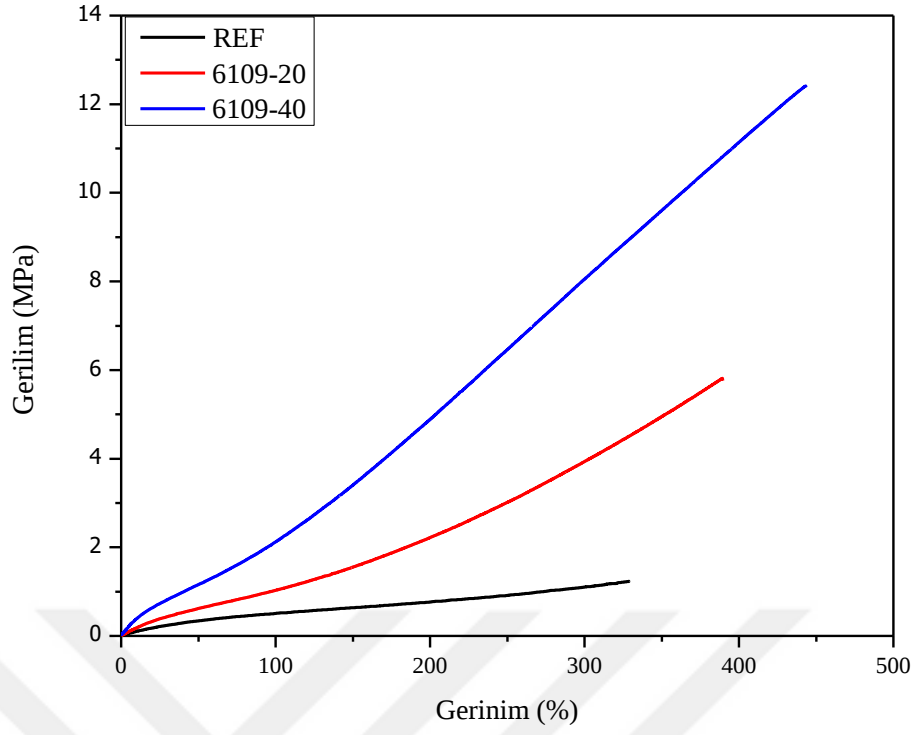
Şekil 4.8-4.14’te verilen gerilim-gerinim eğrileri her malzeme için uygulanan gerilimle oluşan gerinim arasındaki ilişkiyi yansıtmakta ve mekanik davranışları hakkında daha fazla anlayış sunmaktadır.



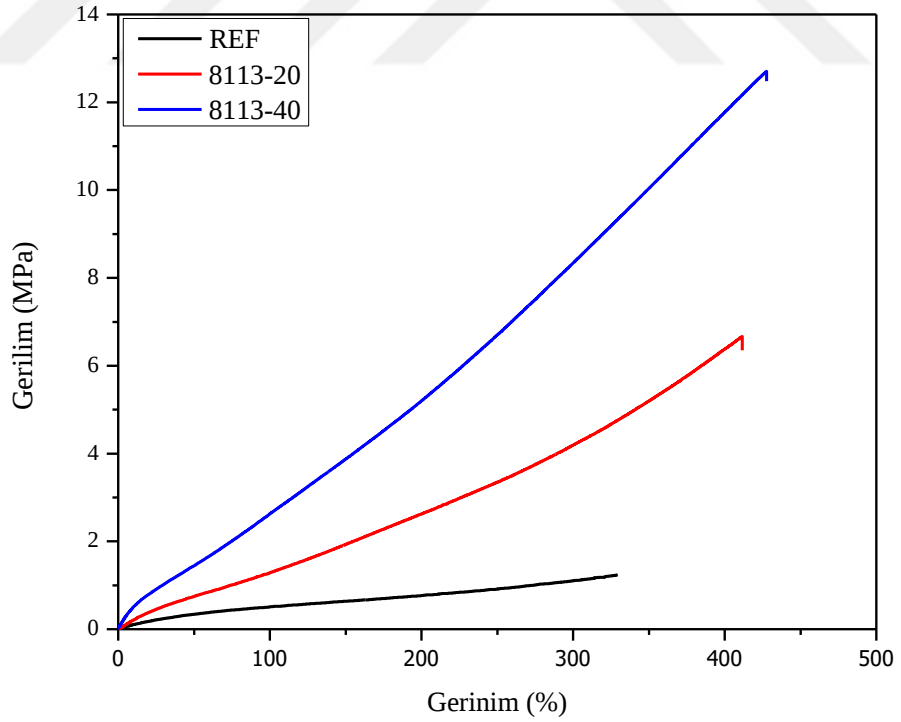
Şekil 4.8. Ultrasil VN2 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin gerilim-gerinim eğrileri.



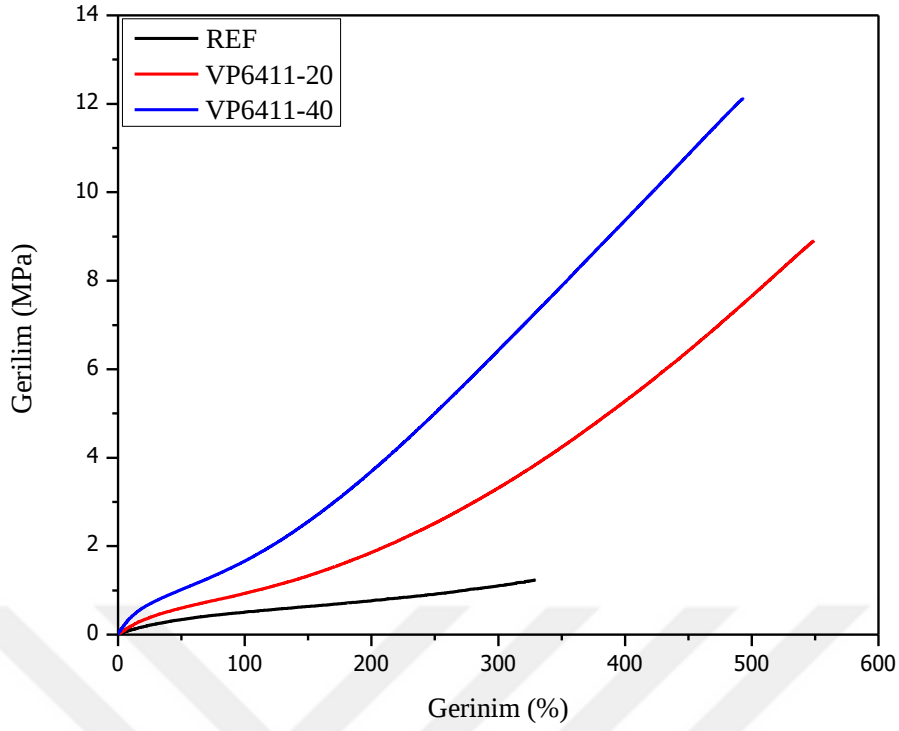
Şekil 4.9. Ultrasil VN3 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin gerilim-gerinim eğrileri.



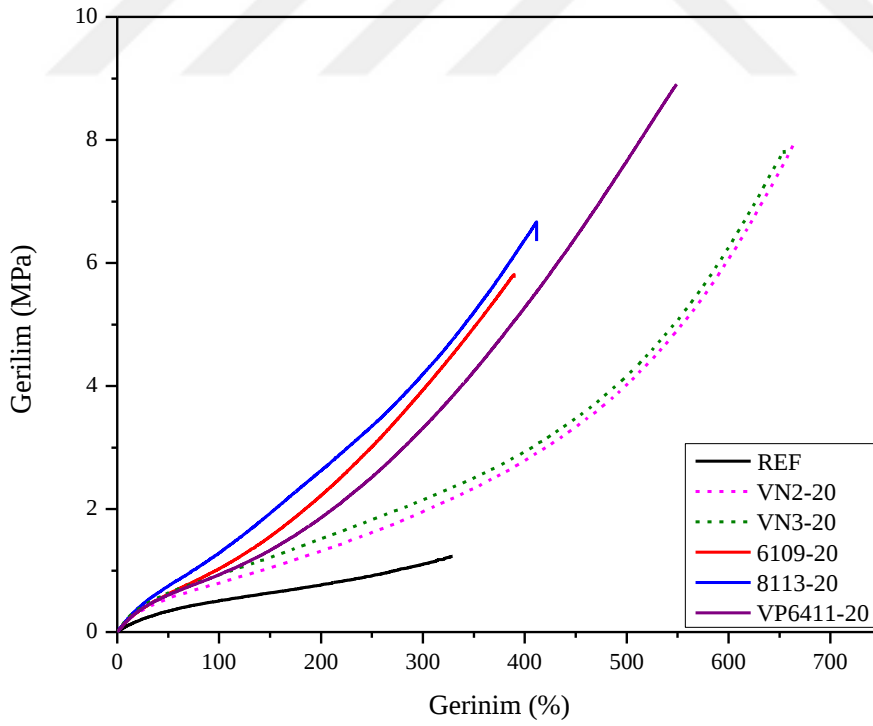
Şekil 4.10. Coupsil 6109 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin gerilim-gerinim eğrileri.



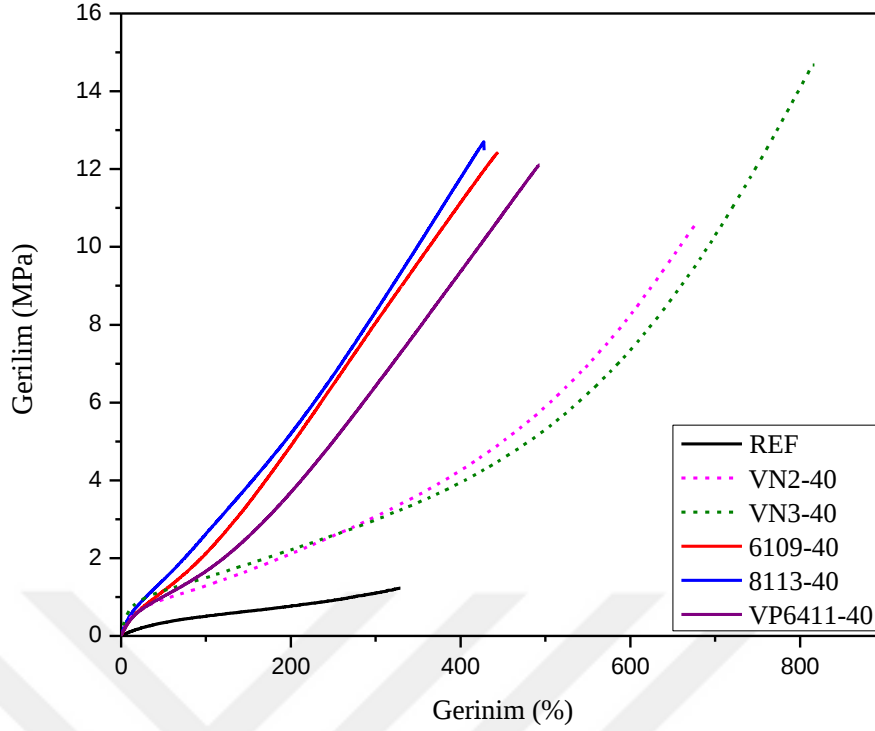
Şekil 4.11. Coupsil 8113 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin gerilim-gerinim eğrileri.



Şekil 4.12. Coupsil VP6411 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin gerilim-gerinim eğrileri.



Şekil 4.13. 20 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin gerilim-gerinim eğrileri.



Şekil 4.14. 40 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin gerilim-gerinim eğrileri.

Sonuçlar, silika miktarındaki artışın tüm elastomerler için çekme dayanımı ve kopmadaki uzama değerlerinde bir artışa neden olduğunu göstermektedir.

Elastomerlerin özelliklerinin silika yüzey alanına bağlı olarak incelenmesi, kopma dayanımı, %100, %200 ve %300 modül değerlerinin silika tanecik boyutunun azalması ve yüzey alanının artması ile arttığını göstermektedir. Ayrıca, silikaların yüzey alanındaki artışın elastik modül değerlerinde bir artışa yol açtığı gözlemlenmiştir. Örneğin, 20 phr Coupsil 8113 ile hazırlanan karışım, 20 phr Coupsil 6109'a kıyasla daha yüksek elastik modül değerlerine (6.35 MPa karşısında 5.75 MPa) sahiptir. Bu durum, silika parçacıklarının yüzey alanının 130 m²/g dan 180 m²/g 'a artmasıyla birlikte, polimer matrisi ile etkileşimlerinin arttığını ve bu etkileşimlerin mekanik özellikleri olumlu yönde etkilediğini göstermiştir.

Daha büyük yüzey alanına sahip silika parçacıkları, daha fazla polimer-silika etkileşimi sağlayabilir ve bu malzemenin kopma dayanımını artırabilir. Ayrıca, %100, %200 ve %300 modül değerlerindeki artışlar, silika parçacıklarının polimer matrisine daha etkili bir şekilde entegre olması ve malzemenin elastik davranışını güçlendirmesiyle ilişkilidir.

Çizelge 4.8. Ultrasil VN2 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin mekanik özellikleri.

Test Sonuçlar	Karışımlar		
	REF	VN2-20	VN2-40
Elastik Modül (MPa)	0.72	1.66	5.98
Kopma Dayanımı (MPa)	1.23	7.26	10.61
Kopmadaki Uzama (%)	329	630	679
%100 Modül	0.51	0.83	1.29
%200 Modül	0.76	1.38	2.12
%300 Modül	1.10	2.06	3.07
Sertlik (Shore A)	33	48	64

Çizelge 4.9. Ultrasil VN3 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin mekanik özellikleri.

Test Sonuçlar	Karışımlar		
	REF	VN3-20	VN3-40
Elastik Modül (MPa)	0.72	2.10	9.19
Kopma Dayanımı (MPa)	1.23	7.71	14.61
Kopmadaki Uzama (%)	329	655	803
%100 Modül	0.51	0.93	1.51
%200 Modül	0.76	1.51	2.23
%300 Modül	1.10	2.15	3.02
Sertlik (Shore A)	33	49	68

Çizelge 4.10. Coupsil 6109 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin mekanik özellikleri.

Test Sonuçlar	Karışımlar		
	REF	6109-20	6109-40
Elastik Modül (MPa)	0.72	1.41	4.13
Kopma Dayanımı (MPa)	1.23	5.75	12.38
Kopmadaki Uzama (%)	329	390	443
%100 Modül	0.51	1.03	2.12

%200 Modül	0.76	2.22	4.88
%300 Modül	1.10	3.93	8.05
Sertlik (Shore A)	33	48	65

Çizelge 4.11. Coupsil 8113 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin mekanik özellikleri.

Test Sonuçlar	Karışımlar		
	REF	8113-20	8113-40
Elastik Modül (MPa)	0.72	2.07	5.49
Kopma Dayanımı (MPa)	1.23	6.35	12.48
Kopmadaki Uzama (%)	329	412	428
%100 Modül	0.51	1.28	2.63
%200 Modül	0.76	4.88	5.20
%300 Modül	1.10	4.19	8.34
Sertlik (Shore A)	33	49	68

Çizelge 4.12. Coupsil VP6411 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin mekanik özellikleri.

Test Sonuçlar	Karışımlar		
	REF	VP6411-20	VP6411-40
Elastik Modül (MPa)	0.72	1.58	4.18
Kopma Dayanımı (MPa)	1.23	8.90	12.11
Kopmadaki Uzama (%)	329	549	493
%100 Modül	0.51	0.93	1.66
%200 Modül	0.76	1.86	3.69
%300 Modül	1.10	3.31	6.42
Sertlik (Shore A)	33		63

20 phr silika içeren elastomerlerin sonuçlarının analizi, farklı silika türlerinin elastik modül üzerindeki etkilerini göstermektedir. VN3-20 elastomerlerin elastik modül değeri 2.10 ve 8113-20 karışımının değeri 2.07 olarak belirlenmiştir. Aynı şekilde, VN2-20

kariřımının elastik modül deęeri 1.66 iken, 6109-20 elastomer kariřımının deęeri 1.41'e dūřmūřtır.

Bu durum, 40 phr silika içeren karişımların elastik modül değerlerindeki farkların daha belirgin olduğunu ifade etmektedir. Özellikle, VN2-40 elastomerin elastik modül değeri 5.98 iken, 6109-40 elastomerin değeri 4.13 ve VP6411-40 karişımının değeri 4.18 olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde, VN3-40 elastomerin elastik modül değeri 9.19 iken, 8113-40 elastomerin değeri 5.49'a dūřmūřtır. Bu sonuçlar, silika türlerinin yüzey modifikasyonu sonucunda elastik modül üzerinde de etkisi olduğunu göstermiştir. Silika miktarının artmasıyla birlikte bu farkların daha belirgin hale gelmiştir.

20 phr silika içeren elastomerler karşılaştırıldığında, VP6411-20 elastomerin kopma dayanım değerinin diğer tüm elastomerlerden daha yüksek olduğu (8.90 MPa) tespit edilmiştir. Öte yandan, Si-69 modifiye silika kullanılarak hazırlanan elastomerlerde çekme dayanımı ve kopma uzaması değerlerinde bir azalma gözlenmiştir. Bu durum büyük olasılıkla -S-S- bağları ile ana zincir yapısına entegre olan silikanın deformasyon altında zincir kesilmelerini tetiklemesinden kaynaklanabilir. Ultrasil VN2 ve VN3 kullanılarak hazırlanan elastomerler, modifiye silika kullanılan elastomerlere kıyasla daha yüksek kopma uzaması değerlerine sahiptir. Ayrıca, Si69 ile modifiye edilen silikaların Si264 ile modifiye edilenlere kıyasla daha yüksek %100, %200 ve %300 modül değerlerine sahip olduğu gözlenmiştir. Belirtilen durumlar, Si-69 ve Si-264'n farklı kimyasal yapılarına ve silika ile polimer matrisi arasındaki etkileşimlere bağlanabilir. Si-69 ve Si-264 ile modifiye edilmiş silikalar arasındaki mekanik özelliklerde gözlenen değişimler, Si-69'da daha fazla kükürt atomunun bulunmasına bağlanabilir. Si-69 molekülünde dört kükürt atomu bulunur ve bunlar vulkanizasyon sürecinde kauçuk matrise katkıda bulunabilir. Bu davranış, "kükürt katkısı etkisi" olarak bilinir ve vulkanizatın çapraz bağ yoğunluğunu arttırarak mekanik özelliklerini iyileştirir. Diğer taraftan, Si-264 molekülünde sadece bir kükürt atomu bulunur ve bu nedenle Si-264'n kauçuk matrisine kükürt katkısının etkisi, Si-69'a kıyasla daha az belirgindir. Bu bulgular, kauçuk elastomerlerin mekanik özelliklerini arttırmada kükürt katkısı etkisinin kritik bir rol oynadığını vurgular. Genel olarak, sonuçlar, silikanın yüzey özelliklerini modifiye ederek elastomerlerin mekanik özelliklerini arttırabileceğini, ancak modül değerleri ile çekme dayanımı/kopma uzaması değerleri arasındaki dengeyi göz önünde bulundurmanın önemli olduğunu öne sürmektedir.

Çizelge 4.13. 20 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin mekanik özellikleri.

Test Sonuçlar	Karışımlar				
	VN2-	VN3-	6109-	8113-	VP6411-
	20	20	20	20	20
Elastik Modül (MPa)	1.66	2.10	1.41	2.07	1.58
Kopma Dayanımı (MPa)	7.26	7.71	5.75	6.35	8.90
Kopmadaki Uzama (%)	630	655	390	412	549
%100 Modül	0.83	0.93	1.03	1.28	0.93
%200 Modül	1.38	1.51	2.22	4.88	1.86
%300 Modül	2.06	2.15	3.93	4.19	3.31
Sertlik (Shore A)	47	49	48	49	

Çizelge 4.14. 40 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin mekanik özellikleri.

Test Sonuçlar	Karışımlar				
	VN2-	VN3-	6109-	8113-	VP6411-
	40	40	40	40	40
Elastik Modül (MPa)	5.98	9.19	4.13	5.49	4.18
Kopma Dayanımı (MPa)	10.61	14.61	12.38	12.48	12.11
Kopmadaki Uzama (%)	679	803	443	428	493
%100 Modül	1.29	1.51	2.12	2.63	1.66
%200 Modül	2.12	2.23	4.88	5.20	3.69
%300 Modül	3.07	3.02	8.05	8.34	6.42
Sertlik (Shore A)	64	68	65	68	63

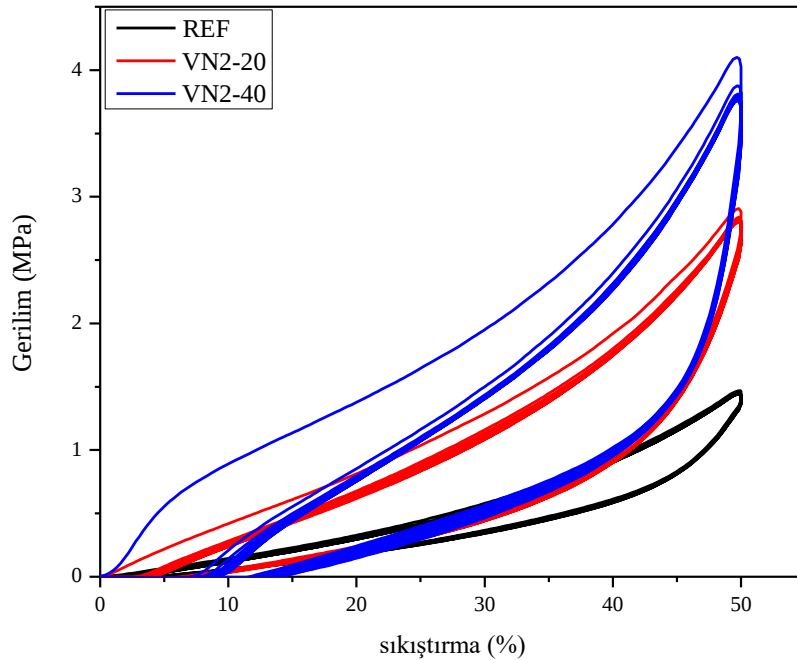
4.3. Silika Boyutu, Miktarı ve Yüzey Modifikasyonunun GECO Elastomerlerin Enerji Sönümleme Kapasitesi Üzerindeki Etkileri

Hazırlanan tüm elastomer örneklerin enerji sönümleme kapasitesi üzerindeki etkisini incelemek amacıyla 16 mm çapında ve 6 mm yüksekliğinde diskler 190 °C’ de vulkanize edilerek hazırlanmıştır. 50 mm/dakika sıkıştırma ve geri dönme hızında (6.72 Hz’de) 10

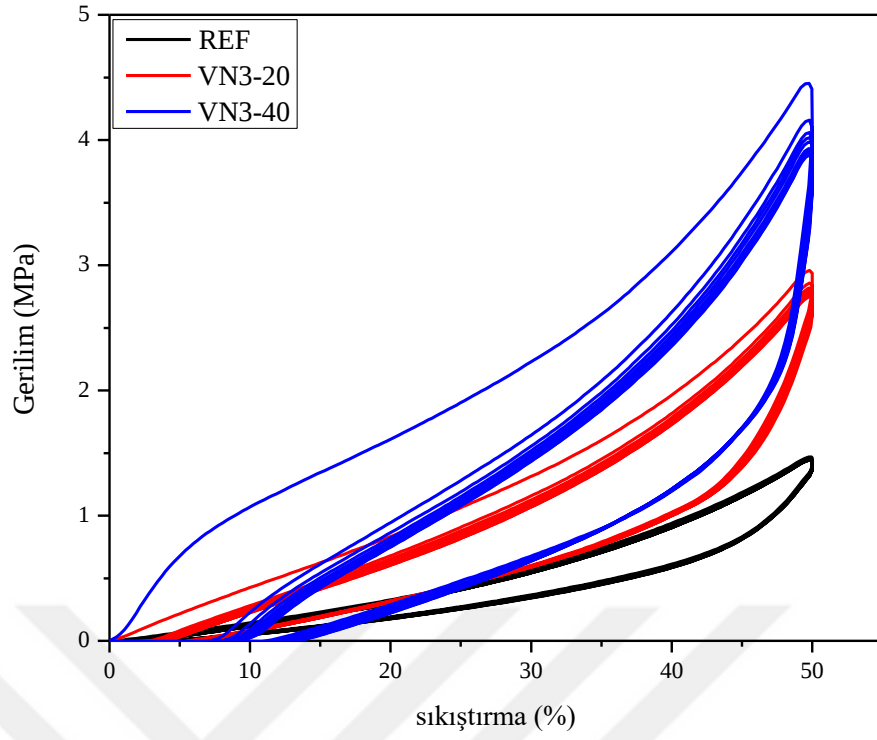
döngü olacak şekilde sıkıştırma testi uygulanmıştır. Elastomerlerin %50 sıkıştırılmasına ait deformasyon-kuvvet eğrileri Şekil 4.15-4.19’de verilmiştir. Her bir silika tipinin 20 phr ve 40 phr kullanılarak hazırlanan elastomerlerinin döngülü sıkıştırma eğrileri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.20 ve Şekil 4.21 ‘de verilmiştir.

Döngülü sıkıştırma testleri, elastomerik malzemelerin enerji sönümleme özelliklerini değerlendirmek amacıyla kullanılan bir yöntemdir. Bu testler, malzemenin döngülü yüklemelere ve boşalmalara nasıl tepki verdiğini anlamak için gerçekleştirilir. Özellikle elastomerik malzemelerin, döngülü yüklemelere karşı nasıl davrandığı ve bu süreçte nasıl enerji absorbe ettiği önemli bir konudur.

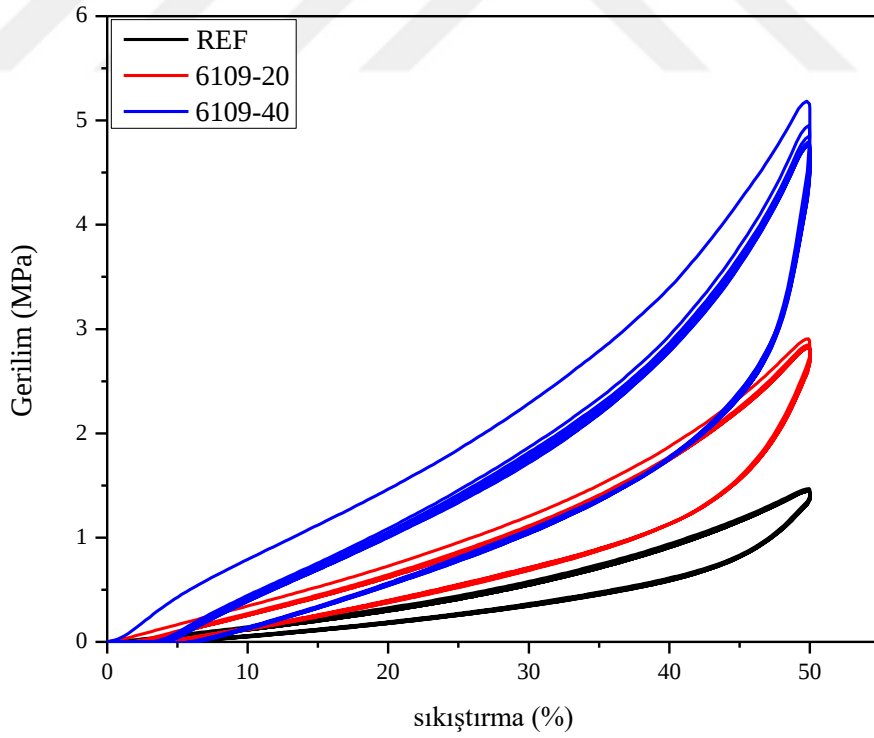
Şekil 4.15-4.19’de gösterildiği gibi, tüm hazırlanan elastomerlerde bir stres-yumuşama davranışı gözlenmiştir. Stres yumuşaması, malzemenin uzun süreli deformasyon veya döngüsel yükleme altında maruz kaldığı gerilim veya kuvvetin azalması anlamına gelir. Bu davranış, malzemenin deformasyona karşı direncinde zamanla bir azalma olarak nitelenmiştir. Gerilim yumuşama davranışı genellikle elastomer yapısı içindeki moleküler ara bağlantıların veya dolgu-dolgu etkileşimlerinin yeniden düzenlenmesi veya bozulması ile ilişkilidir. Malzeme deformasyona uğradıkça, bu etkileşimler zayıflayabilir veya kırılabilir, bu da malzemenin genel istiflenmesinde ve uygulanan strese karşı direncinde bir azalmaya yol açabilir [52].



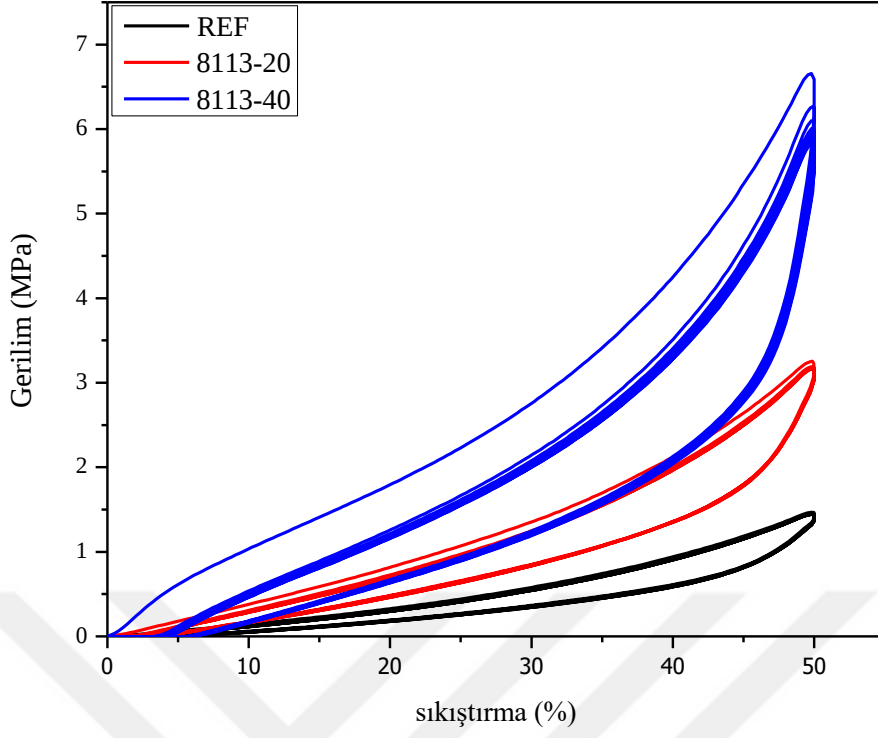
Şekil 4.15. Ultrasil VN2 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin 10 döngülü %50 sıkışma-gerilim eğrileri.



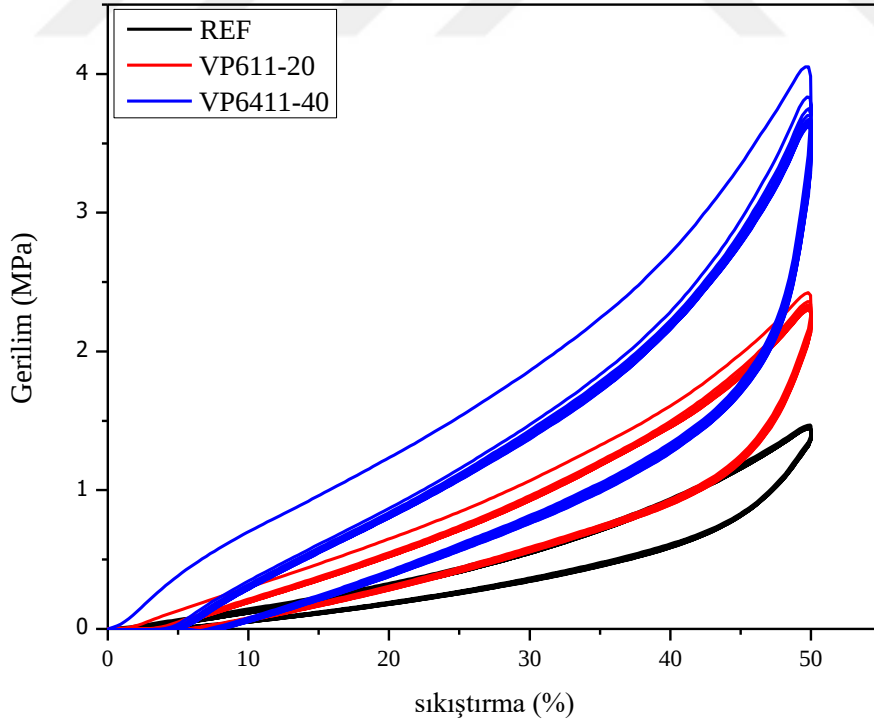
Şekil 4.16. Ultrasil VN3 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin 10 döngülü %50 sıkışma-gerilim eğrileri.



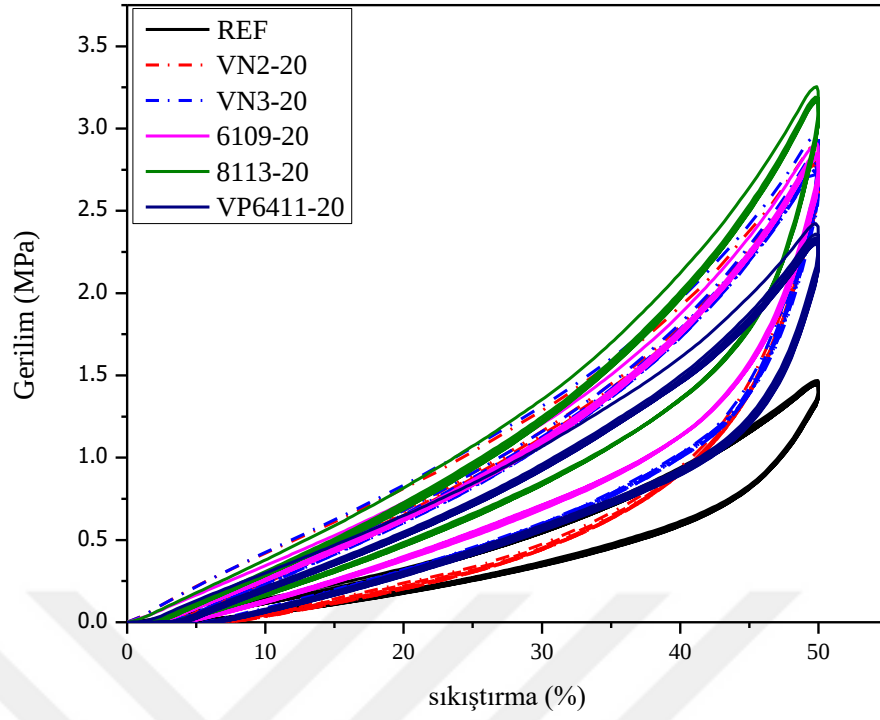
Şekil 4.17. Coupsil 6109 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin 10 döngülü %50 sıkışma-gerilim eğrileri.



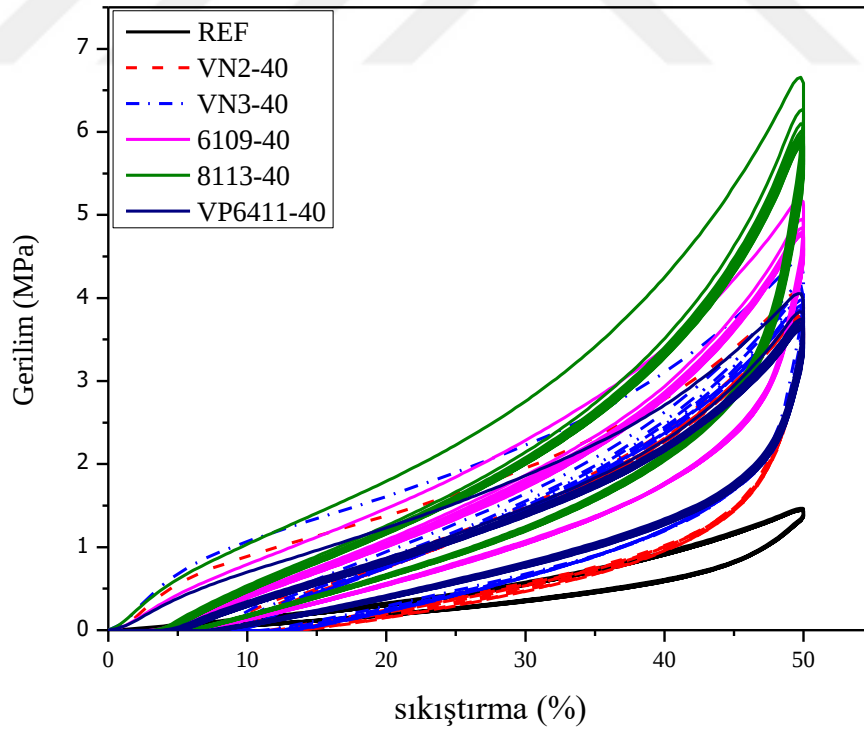
Şekil 4.18. Coupsil 8113 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin 10 döngülü %50 sıkışma-gerilim eğrileri.



Şekil 4.19. Coupsil VP6411 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin 10 döngülü %50 sıkışma-gerilim eğrileri.



Şekil 4.20. 20 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin 10 döngülü %50 sıkışma-gerilim eğrileri.

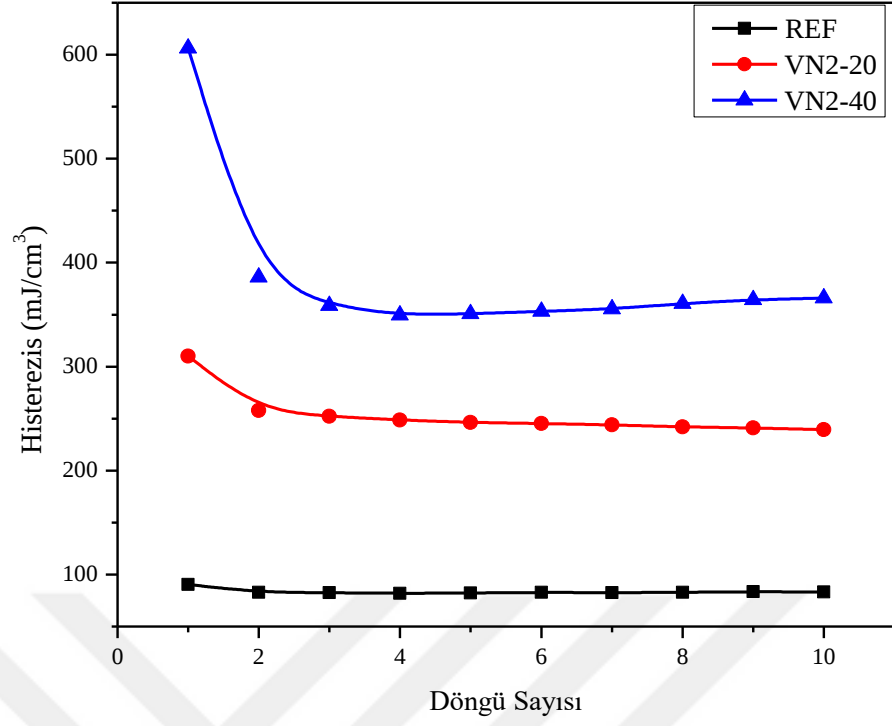


Şekil 4.21. 40 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin 10 döngülü %50 sıkışma-gerilim eğrileri.

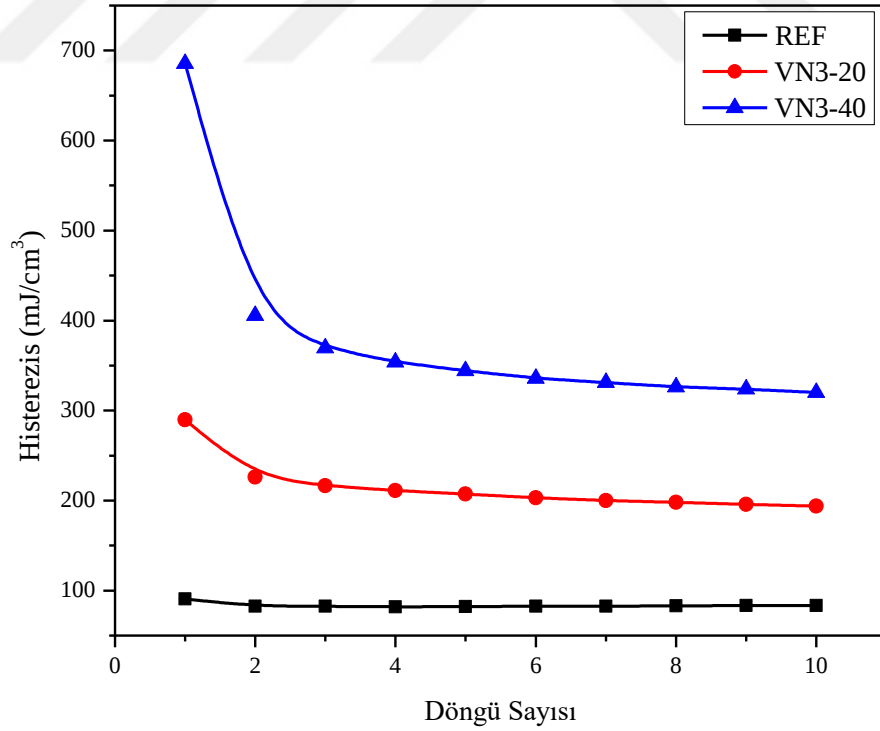
Histerezis, sıkışma ve geri dönme eğrileri arasındaki alanı temsil ederek birim hacim başına emilen enerjiyi belirlemek için kullanılır. Sıkıştırma testinin ilk döngüsü, test edilen malzemelerin şok emilim yeteneklerine dair önemli bilgiler sağladığı için dikkat çekmektedir. Başlangıç yükleme-boşaltma döngüsü sırasında malzemeler, ani bir darbe veya sıkıştırma kuvvetiyle karşılaşarak bir şok veya çarpma olayını simgeler. Şok emilimi, bir malzemenin başlangıçta uygulanan kuvvet tarafından üretilen enerjiyi dağıtma ve emme yeteneğini ifade eder.

Bu özellik, çeşitli uygulamalarda önemli olabilir. Örneğin, spor ekipmanları, otomobil tasarımı, inşaat malzemeleri ve güvenlik ekipmanları gibi birçok alanda şok emilimine ihtiyaç duyulabilir. Malzemelerin darbelere karşı dirençli olması, özellikle çarpma, düşme veya ani yüklemelerin sık görüldüğü durumlarda önemlidir.

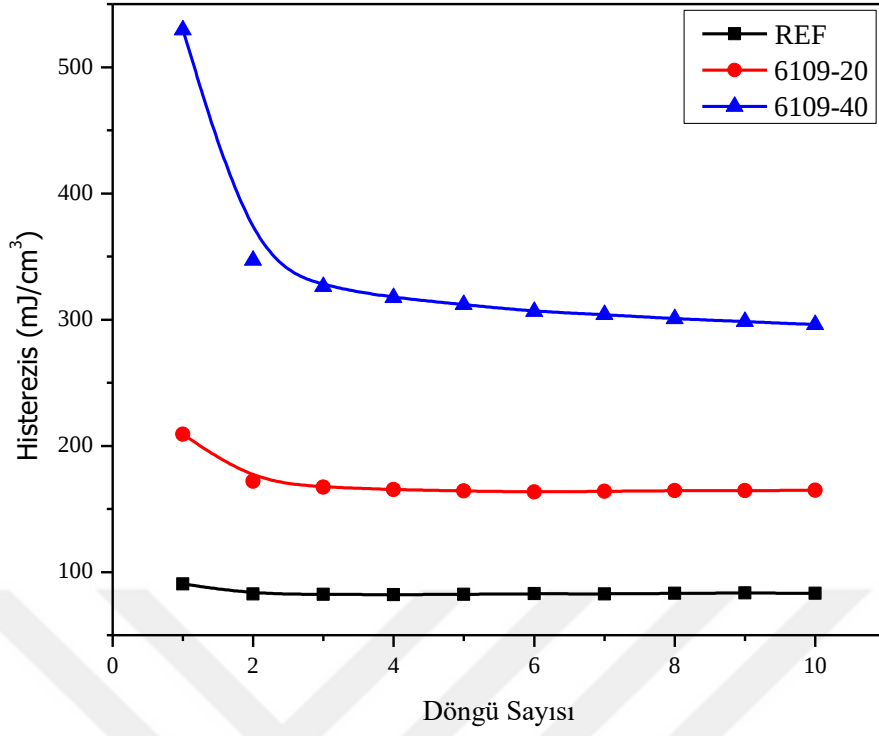
Yapılan deneylerde, elastomerlerde silika miktarının artmasıyla histerezisinde bir artışın gözlemlendiği belirlenmiştir (Şekil 4.22-4.28). Silika içeriği ve miktarındaki artış, malzemenin daha sert(stiff) hale gelmesine neden olmuş ve bu durum histerezis miktarının artmasına yol açmıştır. Daha sert malzemeler, elastikiyetin azalması ve deformasyon direncinin artması gibi özelliklere sahip olduğundan, döngülü yüklemeler ve boşalmalar sırasında daha fazla enerji kaybına neden olmuştur. Sönümleme özelliklerini doğru bir şekilde değerlendirmek için genellikle bağıl histerezis kaybı hesaplaması yapılır. Histerezis malzemenin çapraz bağ yoğunluğuna bağlı olarak değişen bir büyüklük olduğu için, çapraz bağ yoğunluğu değişen sistemlerde her zaman malzemeleri karşılaştırmak için uygun bir parametre olmayabilir. Bu nedenle, normalize edilmiş bir ölçü olan bağıl histerezis kaybına ihtiyaç duyulur. Bağıl histerezis kaybı, (sönümleme faktörü ($\tan \delta$)), histerezis kaybını toplam giriş enerjisi ile karşılaştırarak elde edilir [53, 54].



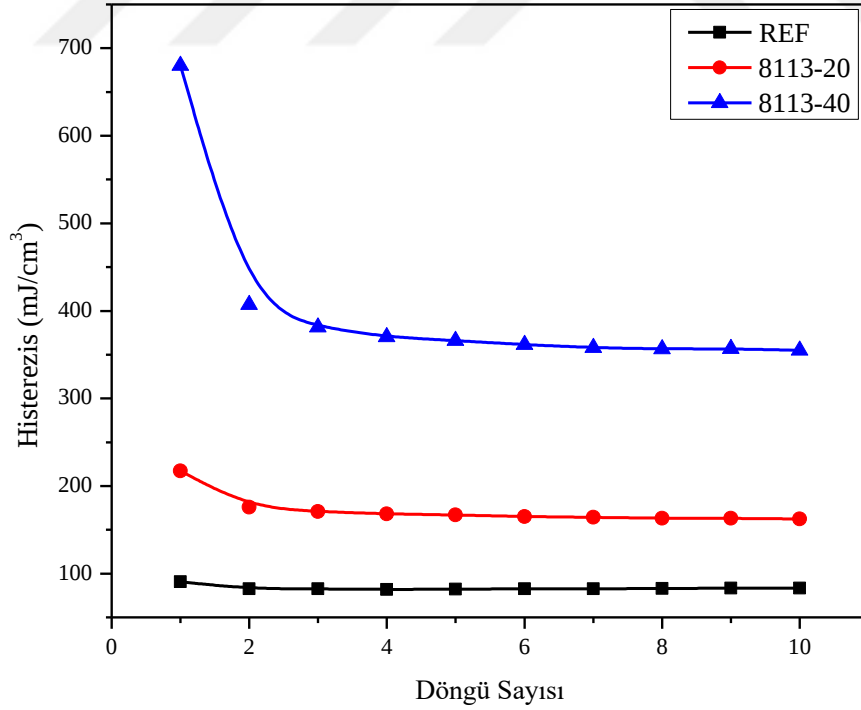
Şekil 4.22. Ultrasil VN2 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin %50 sıkışma sırasında absorpladığı enerjinin döngü sayısı ile değişimi.



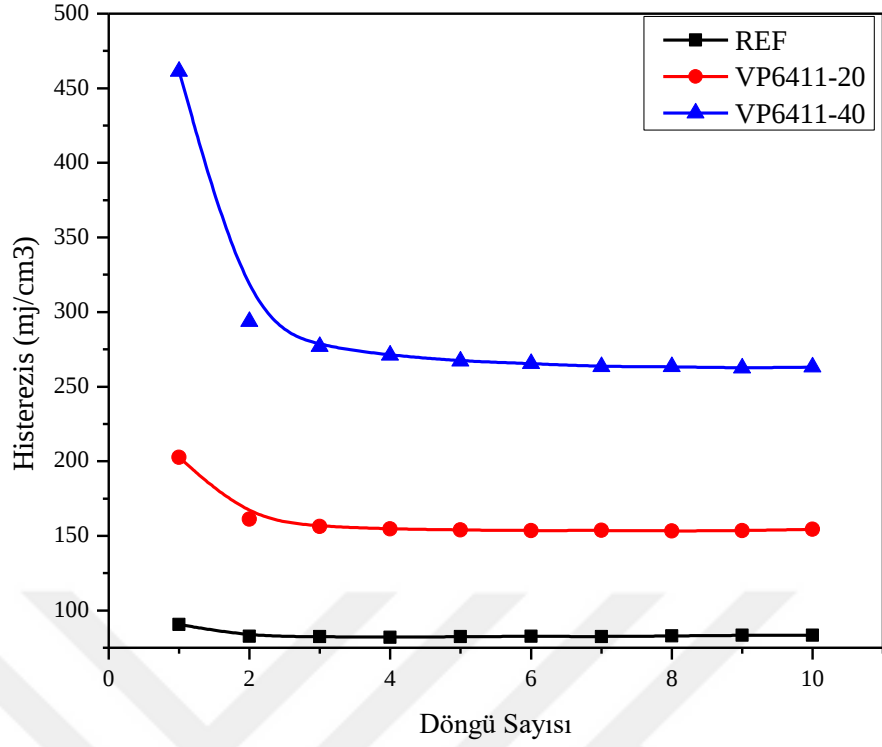
Şekil 4.23. Ultrasil VN3 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin %50 sıkışma sırasında absorpladığı enerjinin döngü sayısı ile değişimi.



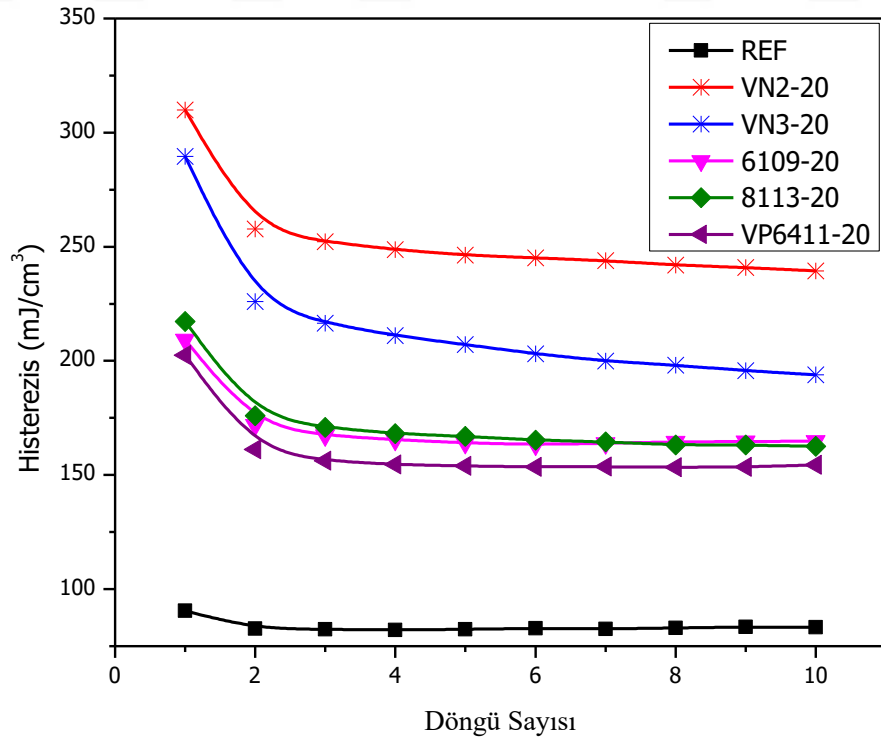
Şekil 4.24. Coupsil 6109 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin %50 sıkıştırma sırasında absorpladığı enerjinin döngü sayısı ile değişimi.



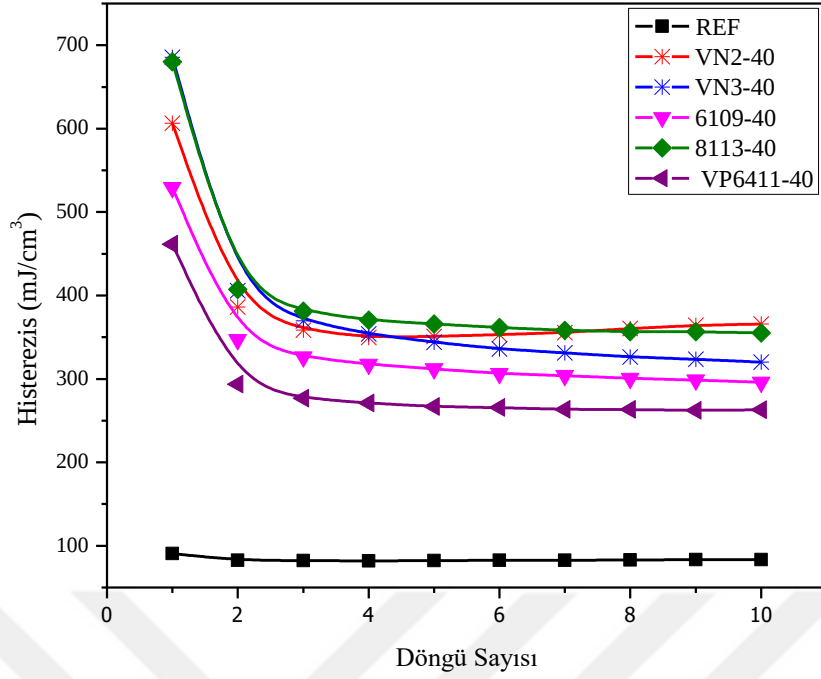
Şekil 4.25. Coupsil 8113 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin %50 sıkıştırma sırasında absorpladığı enerjinin döngü sayısı ile değişimi.



Şekil 4.26. Coupsil VP6411 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin %50 sıkıştırma sırasında absorpladığı enerjinin döngü sayısı ile değişimi.



Şekil 4.27. 20 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin %50 sıkıştırma sırasında absorpladığı enerjinin döngü sayısı ile değişimi.



Şekil 4.28. 40 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin %50 sıkıştırma sırasında absorpladığı enerjinin döngü sayısı ile değişimi.

"Bağıl histerezis kaybı" veya "sönümlleme faktörü ($\tan \delta$)", malzemenin döngülü sıkıştırma ve geri dönme sırasında kaybedilen veya ısı olarak dağıtılan enerjiyi ifade eder [55]. Bağıl histerezis kaybı, gerilim-gerinim veya sıkıştırma-kuvvet eğrilerindeki yüklenme ve boşalma eğrileri arasındaki alanı temsil eden histerezis kaybının, yüklenme eğrisinin altında kalan alana (Eşitlik 4.1) bölünmesi ile hesaplanır. Yüklenme eğrisinin integrali, malzemenin yüklenme süreci sırasındaki alınan toplam enerjiyi temsil eder.

$$\text{Bağıl histerezis kaybı} = (\tan \delta)_{\text{com}} = \frac{E_l(\epsilon)}{W_i(\epsilon)} \quad (4.1)$$

Burada $E_l(\epsilon)$, her döngünün histerezis kaybı değerini temsil eder, yani her döngüde yüklenme-boşalma döngü eğrileri ile x-ekseni arasındaki alanı gösterir. Bir başka değişle sıkıştırma ve geri gelme eğrileri arasındaki alandır. Diğer yandan $W_i(\epsilon)$, her döngüde gerekli olan gerilme enerjisini temsil eder ve bu, yüklenme boyunca x-ekseni ve gerilim-sıkıştırma eğrisi arasındaki alanın integrali ile hesaplanır, bu da sıkıştırma sırasında absorplanan enerjidir [56].

Döngü sayısına bağlı olarak bağıl histerezis kaybı, Şekil 4.29-Şekil 4.35'te gösterilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, silika kullanılmamış referans elastomerinin %50 sıkıştırmada ilk döngüde bağıl histerezis kaybının 0.34 olduğunu görülmüştür. Diğer elastomerler incelendiğinde, VN2-20 elastomerinde bu değerin 0.53'e, VN2-40 elastomerinde ise

0.69'a yükseldiği gözlemlenir. Ayrıca, VN3-20'nin değeri 0.48, VN3-40'ın değeri 0.67, 6109-20'nin değeri 0.38 iken, 6109-40'ın değeri 0.51 ve 8113-20'nin değeri 0.35 iken, 8113-40'ın değeri 0.52'ye yükseldiği dikkat çekmiştir. VP6411-20 elastomerinde 0.42 iken, VP6411-40 elastomerinde 0.54'e yükselmiştir. Veriler silika miktarının artışının, elastomer karışımlarında gözlemlenen bağıl histerezis kaybı miktarlarında belirgin bir artışa neden olmaktadır. Bu durum, silika içeriğinin enerji kaybı özelliklerini etkilediğini ve döngülü yüklemeler sırasında daha fazla enerjinin kaybedildiğini göstermektedir.

Modifiye edilmemiş silika türlerinin bağıl histerezis değerleri, silanla modifiye edilmiş silika türlerinden daha yüksek olduğunu görülmektedir. VN2-20 karışımının ilk döngüde bağıl histerezis kaybı 0.53 iken, 6109-20 karışımı için bu değer 0.38'e düşmüştür. Aynı şekilde, VN2-40 değeri 0.69 iken, 6109-40 karışımı için 0.51'e azalmıştır. Bu durum, VN3 içeren karışımlar için de benzer şekilde geçerlidir. VN3-20 değeri 0.48 iken, 8113-20 değeri 0.35'e düşmüş, VN3-40 değeri 0.67 iken 8113-40 için 0.52'ye azalmıştır. Bu sonuçlar, silanla modifiye edilmiş silika türlerinin bağıl histerezis kaybında bir azalmaya neden olduğunu göstermektedir.

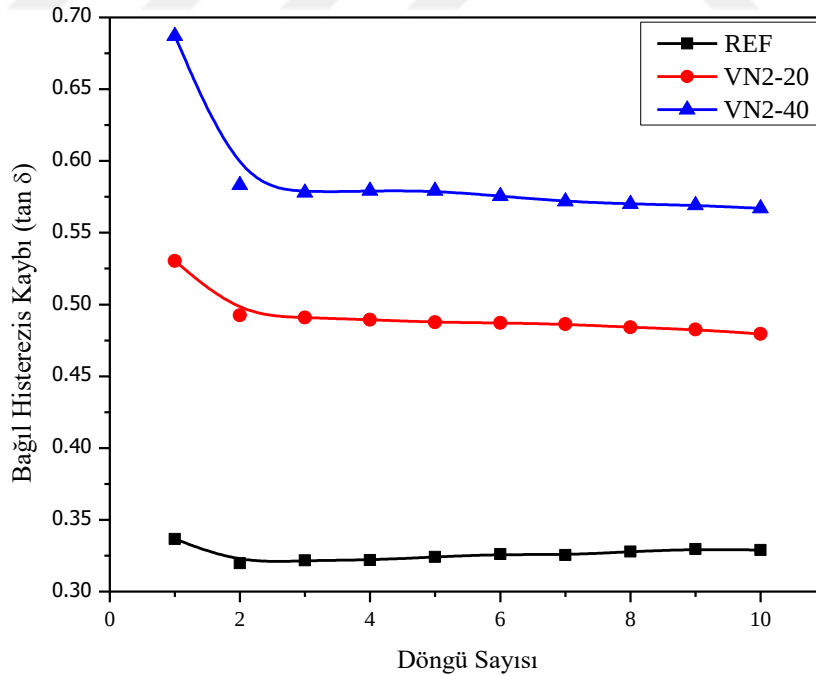
Si-69 ile modifiye edilen silika tipleri, Si-264 ile modifiye edilenlere göre daha düşük bağıl histerezis kaybına sahip oldukları görülmektedir. Bunun en önemli sebebinin daha fazla kükürt verici bir sistem olan Si-69 ile hazırlanan elastomerlerin çapraz bağ yoğunluğunun dolayısıyla lastiki elastikliğinin daha fazla olmasının bir sonucu olduğu düşünülmüştür. Bu durum, yüzey modifikasyonu türünün karışımların histerezis davranışını ve enerji kaybı özelliklerini etkilediğini göstermektedir.

Örneğin, Si-69 ile modifiye edilen Coupsil 6109 silika içeren 6109-20 karışımının ilk döngüdeki bağıl histerezis kaybı değeri 0.38 iken, Si-264 ile modifiye edilen Coupsil VP6411 silika içeren VP6411-20 karışımının değeri 0.42 olarak belirlenmiştir. Aynı şekilde, 6109-40 değeri 0.51 iken VP6411-40 değeri 0.54 olarak belirlenmiştir. Bu fark ikinci döngüden sonra daha belirgin hale gelmektedir.

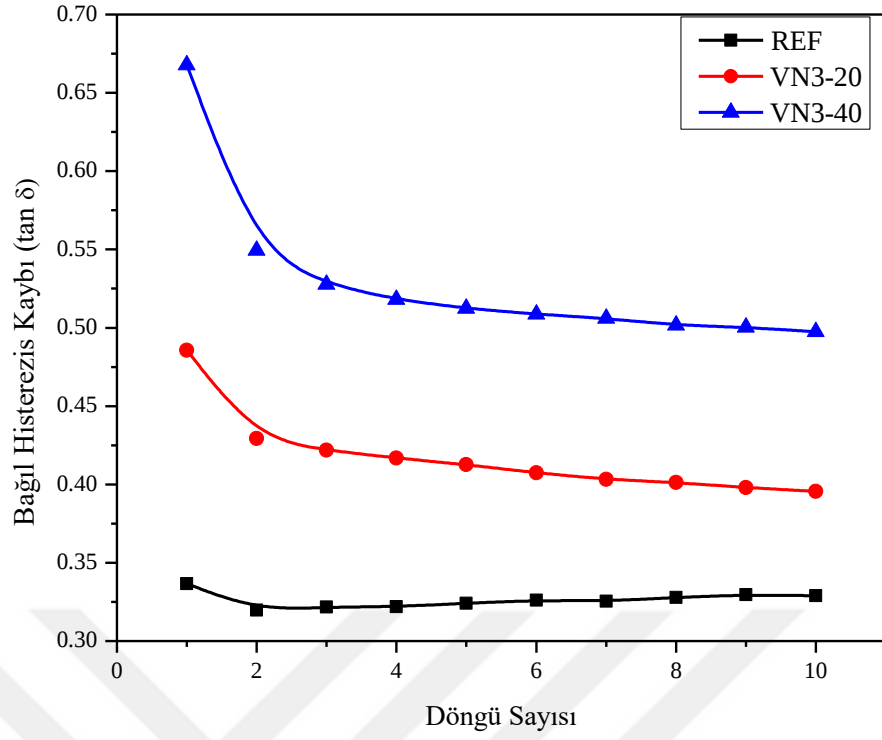
Silika yüzey alanındaki artış, hazırlanan elastomerlerde bağıl histerezis kaybında azalmaya neden olmuştur. Silika yüzey alanı arttığında, elastomer matrisi ile dolgu partikülleri arasındaki etkileşim güçlenir. Bu gelişmiş etkileşim, daha etkili takviye sağlar ve silikanın elastomer matrisi içinde daha iyi dağılmasına yol açar. Sonuç olarak, malzeme içsel sürtünmeyi ve histerezisi azaltır, çünkü uygulanan enerjinin daha büyük bir kısmı döngülü yüklemeler sırasında depolanır ve geri kazanılır.

Azalan bağıl histerezis, her yükleme-boşaltma döngüsü sırasında daha az enerjinin ısı olarak kaybedildiğini gösterir. Bu durum, enerji verimliliğinin ve minimum ısı üretiminin istendiği elastomer uygulamaları için avantajlıdır. Silika yüzey alanı ve yüzey modifikasyonun ile bağıl histerezis arasındaki ilişki, dolguların yüzey özelliklerini optimize etmenin, elastomer kompozitlerinin enerji kaybı özelliklerini geliştirmede kritik bir rol oynayabileceğini göstermektedir. Bu bulgular, karışımların enerji kaybı özellikleri hakkında değerli bilgiler sağlar ve silika türünün, yüzey alanının ve yüzey modifikasyonunun mekanik özelliklere olan etkisini gösterir. Gözlemlenen eğilimler, malzeme davranışının daha iyi anlaşılmasına katkıda bulunur ve belirli uygulamalar için kauçuk formülasyonlarının optimize edilmesine yönelik bilgi sağlayabilir.

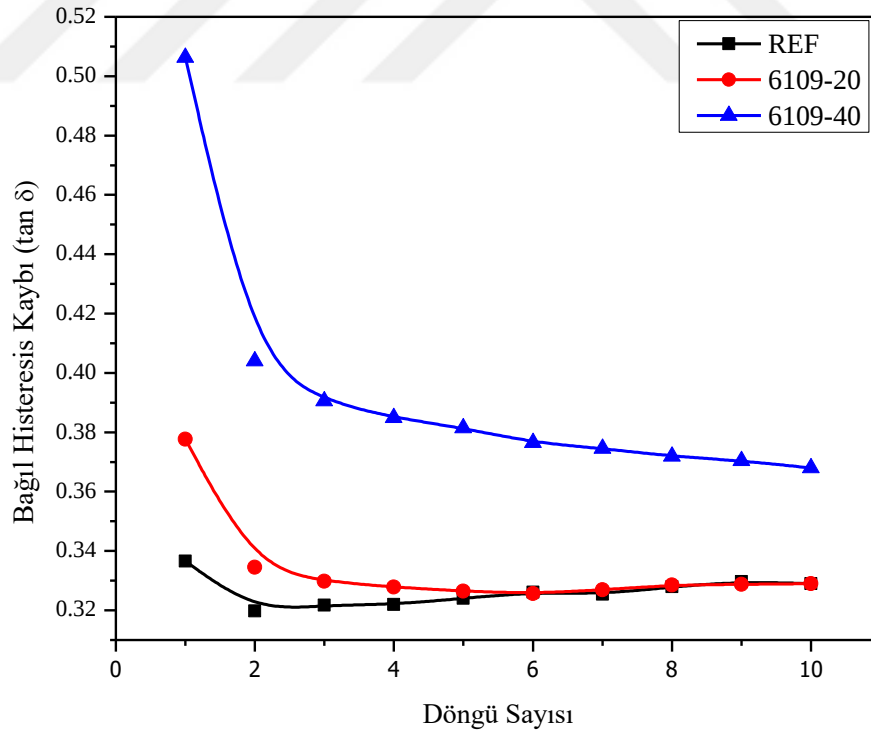
Sıkıştırma deneyi sonuçları özetlenecek olursa, silika miktarının artmasıyla bağıl histerezis miktarında bir artış gözlemlenmiştir. Ayrıca, modifiye edilmemiş silika içeren karışımların bağıl histerezis değerlerinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte, Si-69 ile modifiye edilmiş silika türlerinde dört kükürt atomu bulunması, çapraz bağlanma süresinde yer aldıkları için elastomer yapısının çapraz bağ yoğunluğunun artmasına neden olmakla birlikte, dolgu-polimer etkileşiminin daha kalıcı ve sağlam bir şekilde oluşmasına neden olarak sönümlenme özelliklerinin azalmasına yol açmaktadır.



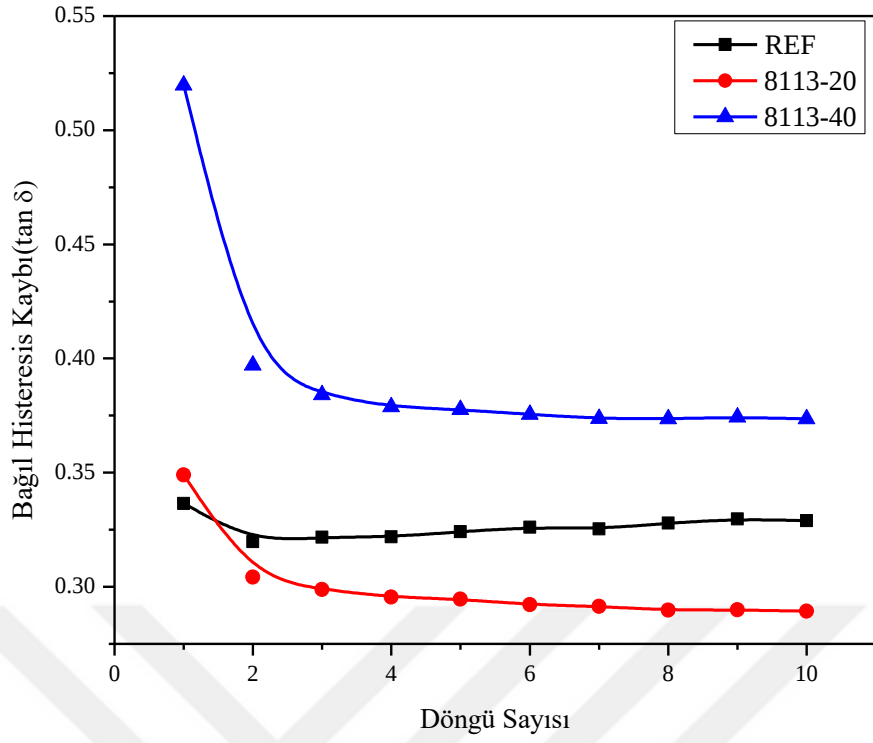
Şekil 4.29. Ultrasil VN2 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin %50 sıkıştırma sırasında bağıl histerezisin döngü sayısı ile değişimi.



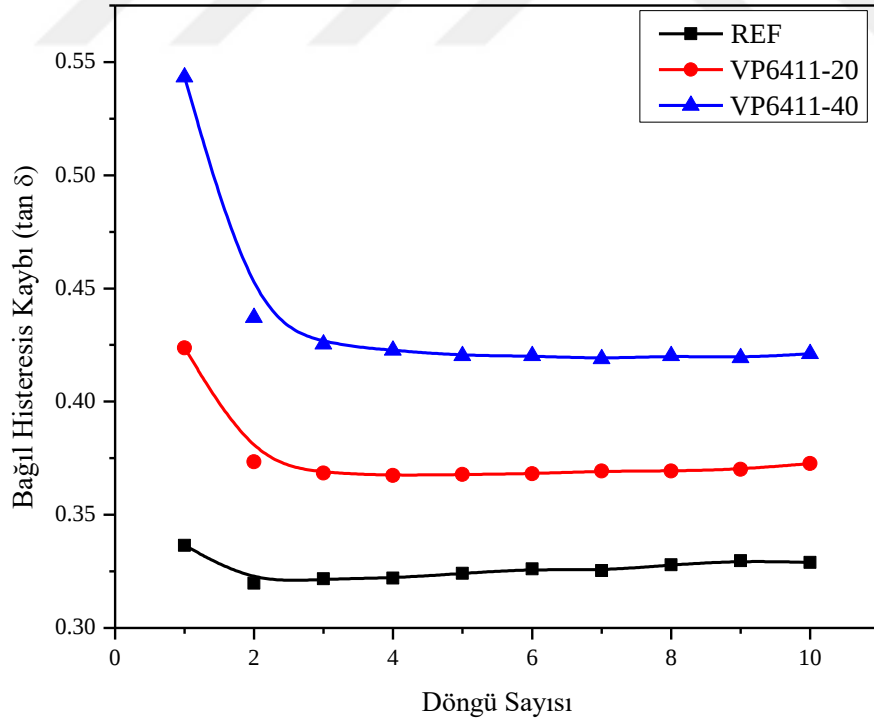
Şekil 4.30. Ultrasil VN3 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin %50 sıkışma sırasında bağıl histerezisin döngü sayısı ile değişimi.



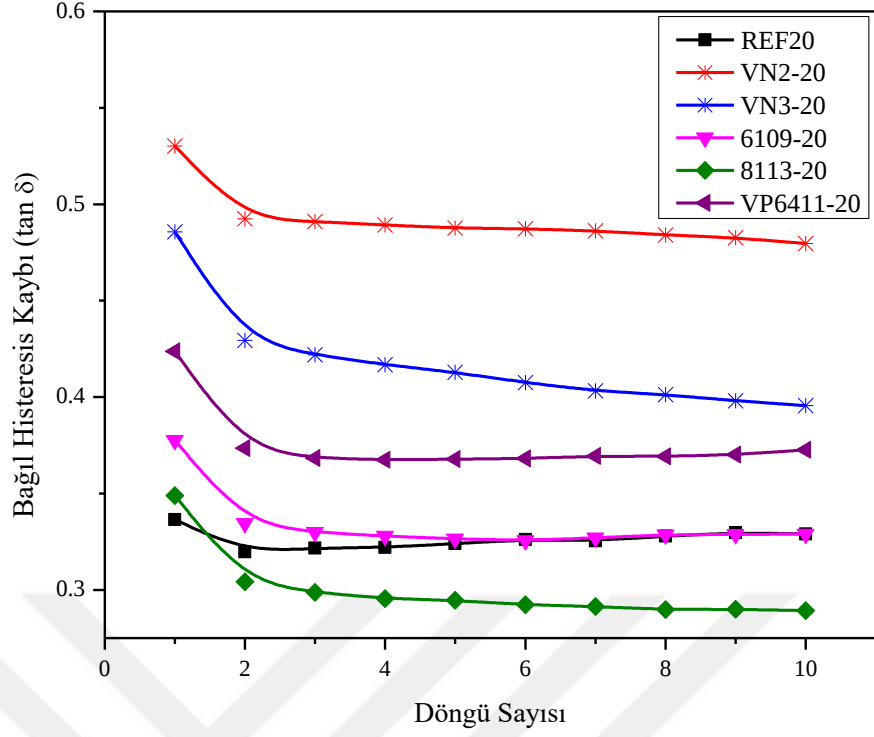
Şekil 4.31. Coupsil 6109 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin %50 sıkışma sırasında bağıl histerezisin döngü sayısı ile değişimi.



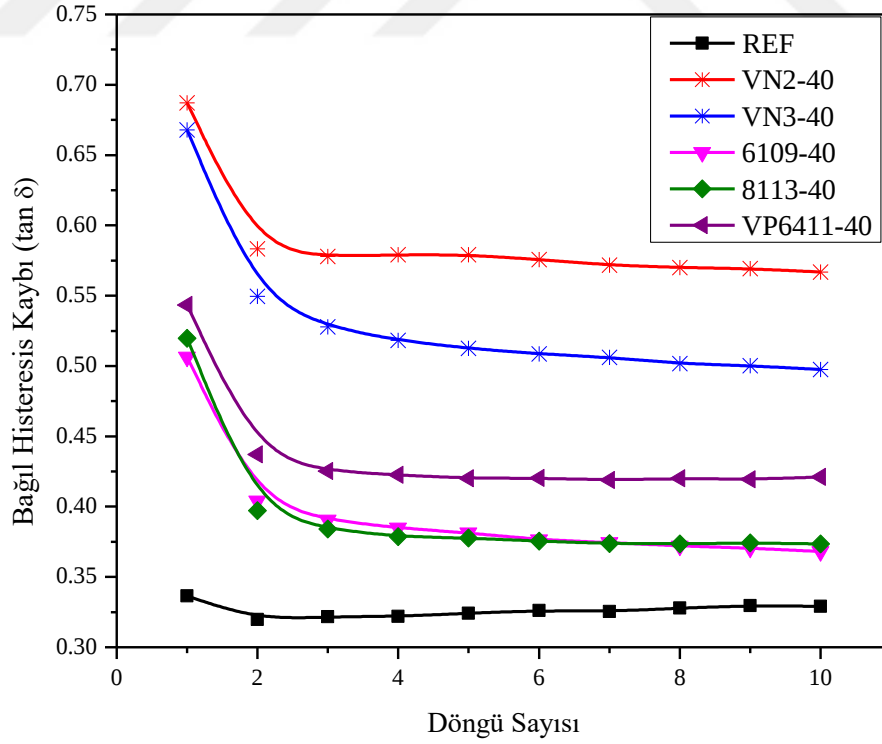
Şekil 4.32. Coupsil 8113 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin %50 sıkıştırma sırasında bağlı histerezisin döngü sayısı ile değişimi.



Şekil 4.33. Coupsil VP6411 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin %50 sıkıştırma sırasında bağlı histerezisin döngü sayısı ile değişimi.



Şekil 4.34. 20 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin %50 sıkıştırma sırasında bağıl histerezisin döngü sayısı ile değişimi.



Şekil 4.35. 40 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin %50 sıkıştırma sırasında bağıl histerezisin döngü sayısı ile değişimi.

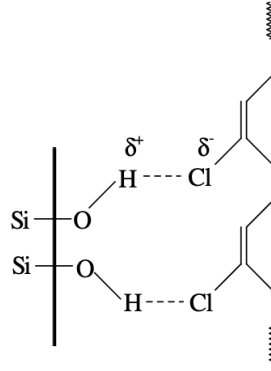
Elastomerlerin %50 sıkıştırmak için gerekli gerilimin döngü sayısı ile değişimi Şekil 4.37-4.43'te verilmiştir. Silika miktarının artması, elastomerlerin sertliğinde artışa neden olduğu için bu durum, elastomerlerin %50 sıkıştırma gerilimlerinin artmasına da yol açmıştır. Ayrıca, partikül boyutunun küçülmesi, polimer dolgu etkileşimini arttırmış ve benzer şekilde gerilim miktarında bir artışa yol açmıştır.

Silikanın yüzey modifikasyonunun GEKO esaslı elastomerleri sıkıştırmak için gereken gerilime nasıl etki ettiği incelendiğinde, Si-69 silan ile modifiye edilen silika türlerinden hazırlanan karışımların (6109-20, 6109-40, 8113-20 ve 8113-40) gerilim değerleri, silan yapısında bulunan kükürt atomlarına bağlı yüksek çapraz bağ yoğunluğu nedeniyle diğer karışımlardan daha yüksektir.

Si-264 silan ile modifiye edilmiş karışımların (VP6411-20 ve VP6411-40) yapılarında tek kükürt içermesi, çapraz bağ yoğunluğuna daha az katkı sağladığı yukarıda verilen reolojik ve mekanik test çalışmaları sonucunda görülmüştü. Bu nedenle VP6411 elastomerlerini %50 sıkıştırma için gerekli gerilim değeri 6109 ve 8113 karışımlarına göre daha düşüktür.

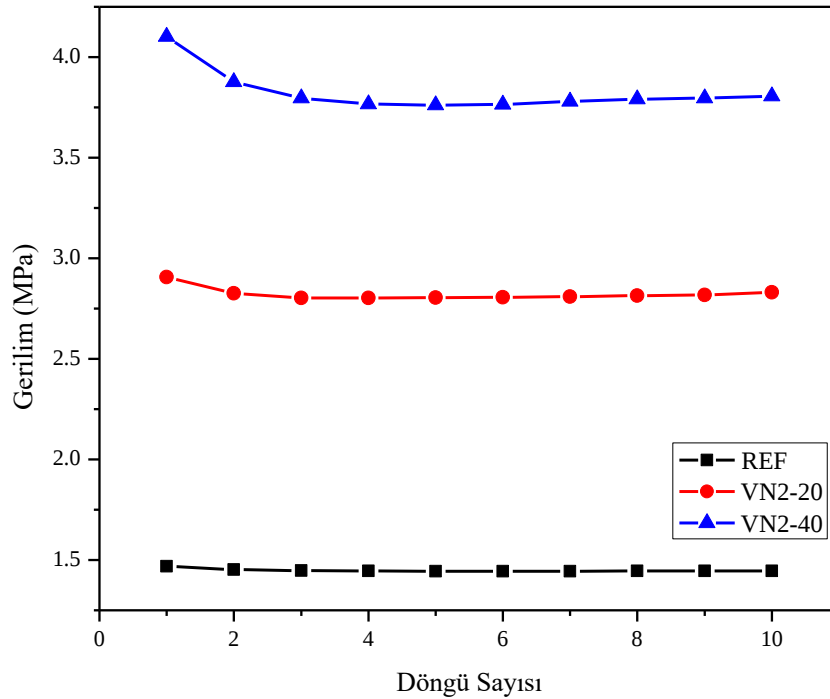
Modifiye edilmemiş VN2-20, VN2-40, VN3-20 ve VN3-40 içeren karışımlarında polimer dolgu ara yüzey boşluklarının modifiye edilmiş silikalardan daha düşük olması malzemenin daha tok bir yapıda olmasından dolayı gerilim değerlerinin modifiye edilmiş silikalar kullanılarak hazırlanan karışımlarından daha yüksek olmasına neden olmuştur. Bunun yanı sıra kloropren (CR) kauçuk gibi klor grupları içeren kauçukların silikanın yapısında bulunan silanol grupları ile hidrojen bağı yaparak moleküler etkileşimleri arttırdığı bilinmektedir. Sae oui ve arkadaşları [57] tarafından kloropren kauçuğu ile silika arasındaki hidrojen bağlarının oluşumu Şekil 4.36'da verilmiştir. Hem VN2 hem de VN3 esaslı silikaların yüzey modifikasyonundan sonra hidrojen bağı oluşturabilecek hidroksil gruplarının sayısının azalması GEKO yapısındaki ECH'deki Cl ile yapacağı hidrojen bağlarının sayısını doğal olarak azaltmış olabilir. Bu azalışta daha düşük gerilim değerlerinin elde edilmesine yol açmış olabilir.

Ancak, bu ikincil bağların zayıf olması, VN2 ve VN3 içeren elastomerlerin sıkıştırma deneylerinde daha fazla enerji kaybına ve yüksek sönümlleme değerlerinin elde edilmesini sağlamıştır.

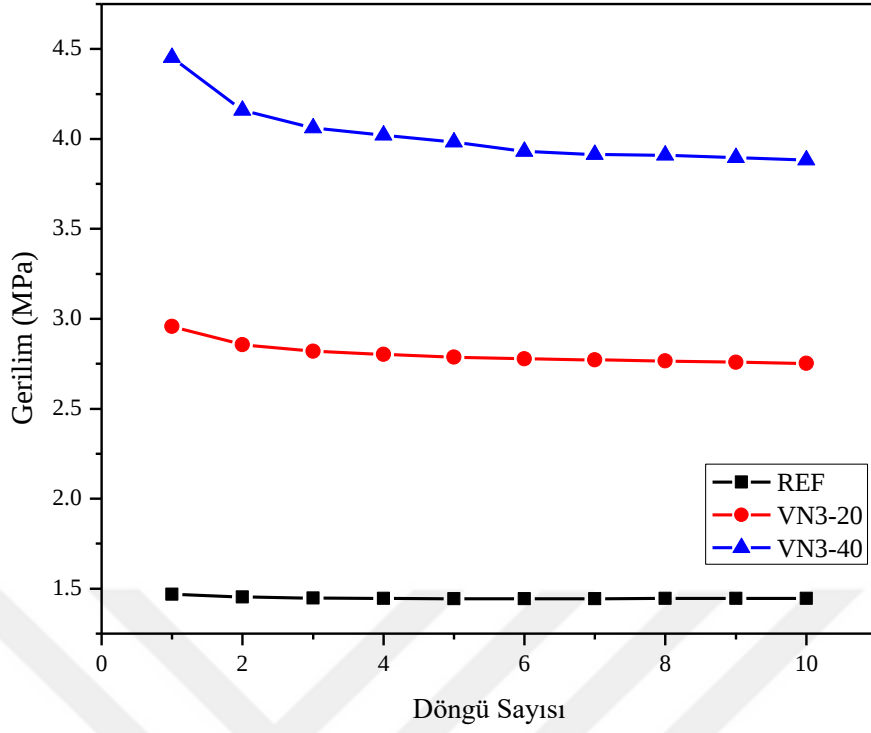


Şekil 4.36. Silika ile Cl içeren CR kauçuğundaki olası hidrojen bağlarının gösterimi.

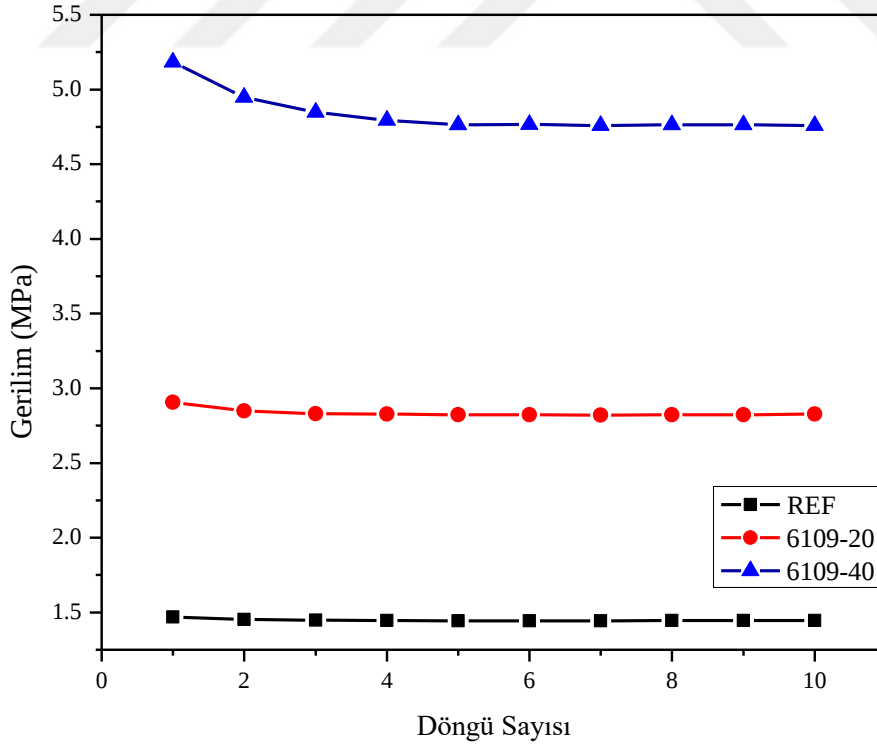
İlk döngüden sonra kuvvet değerlerinde bir azalma gözlenmiştir. Bu yumuşama, Mullins etkisinin bir sonucudur. Mullins'in bu konudaki çalışmalarından dolayı bu davranış "Mullins Etkisi" olarak da adlandırılır [55]. Mullins etkisi genellikle elastomerik malzemelerin döngüsel yüklemeye maruz kaldığında gözlenen yumuşama olarak da bilinmektedir. Kauçuklarda gözlenen Mullins yumuşama davranışı, tekrarlayan yük döngülerinde gerilim ve modülde bir azalmayla tanımlanmıştır. Bu davranış kapsamlı araştırmaların odak noktasını oluşturmuştur. Mullins yumuşamasını gösteren kauçuk malzemelerin stres-deformasyon tepkilerini anlamak amacıyla geçmiş yıllarda çeşitli modeller önerilmiştir [53, 58, 59].



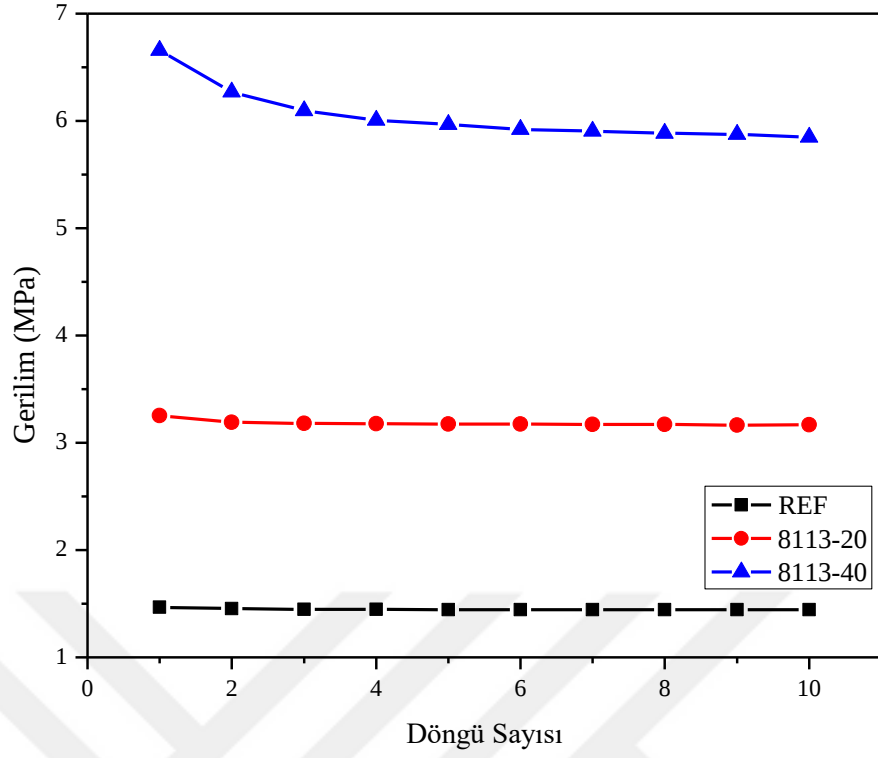
Şekil 4.37. Ultrasil VN2 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin %50 sıkıştırılması için gerekli gerilim değerinin döngü sayısı ile değişimi.



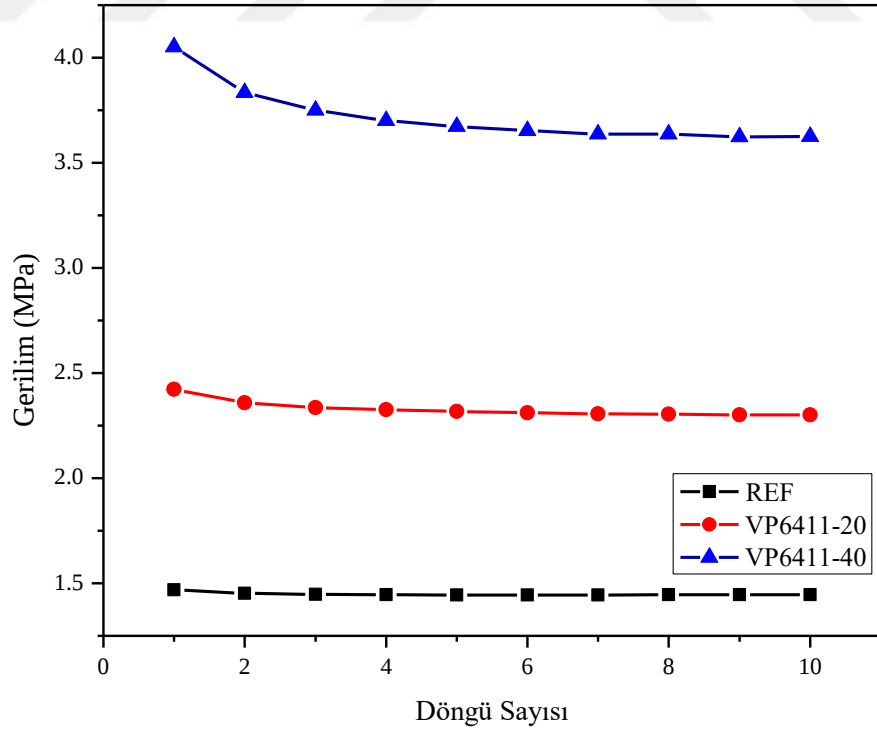
Şekil 4.38. Ultrasil VN3 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin %50 sıkıştırılması için gerekli gerilim değerinin döngü sayısı ile değişimi.



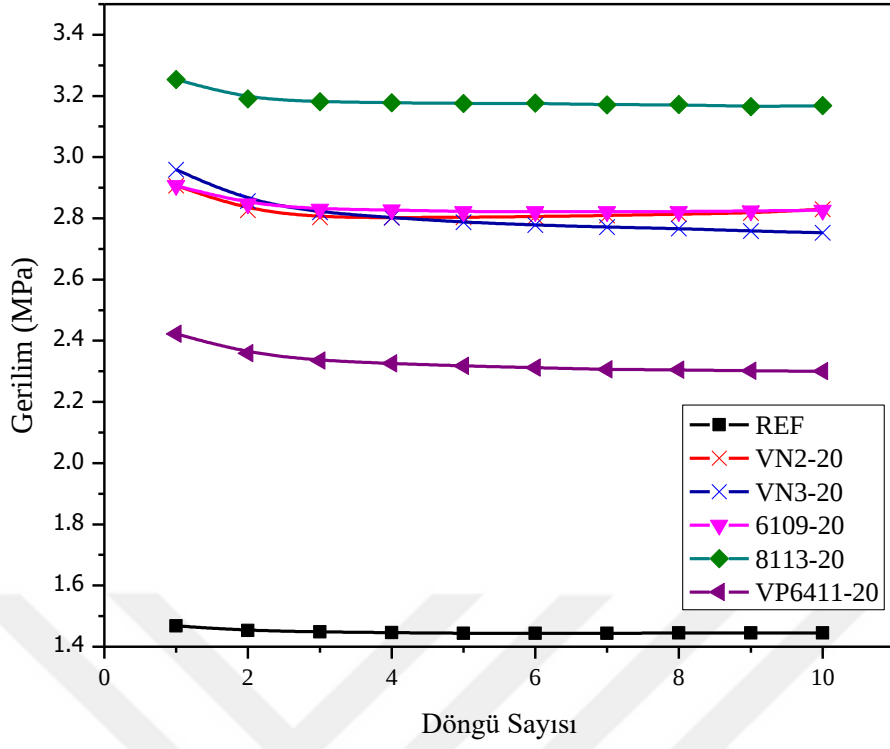
Şekil 4.39. Coupsil 6109 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin %50 sıkıştırılması için gerekli gerilim değerinin döngü sayısı ile değişimi.



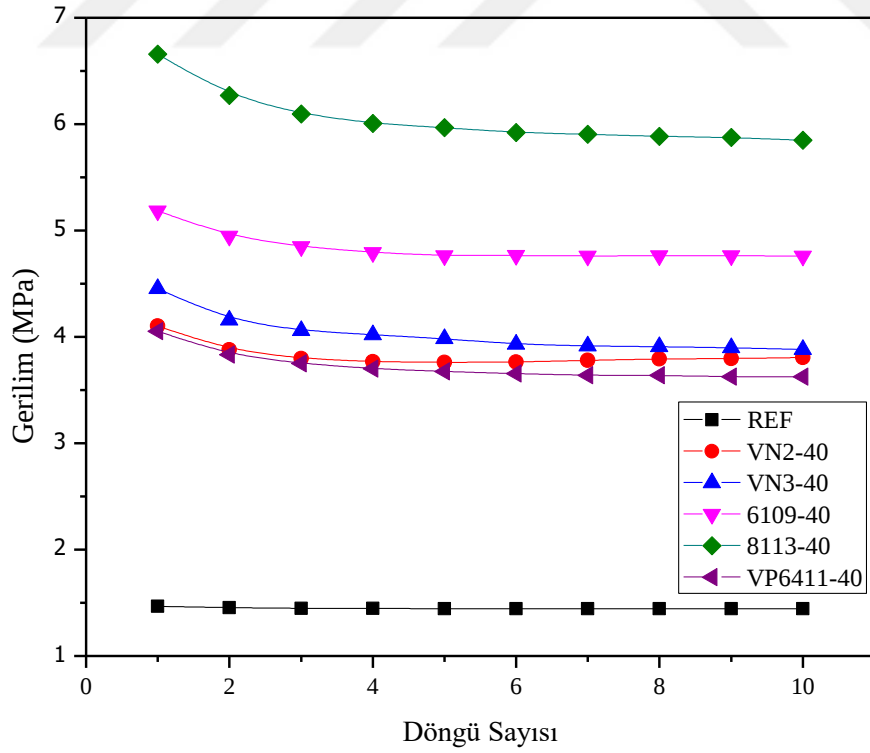
Şekil 4.40. Coupsil 8113 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin %50 sıkıştırılması için gerekli gerilim değerinin döngü sayısı ile değişimi.



Şekil 4.41. Coupsil VP6411 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin %50 sıkıştırılması için gerekli gerilim değerinin döngü sayısı ile değişimi.



Şekil 4.42. 20 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin %50 sıkıştırılması için gerekli gerilim değerinin döngü sayısı ile değişimi.



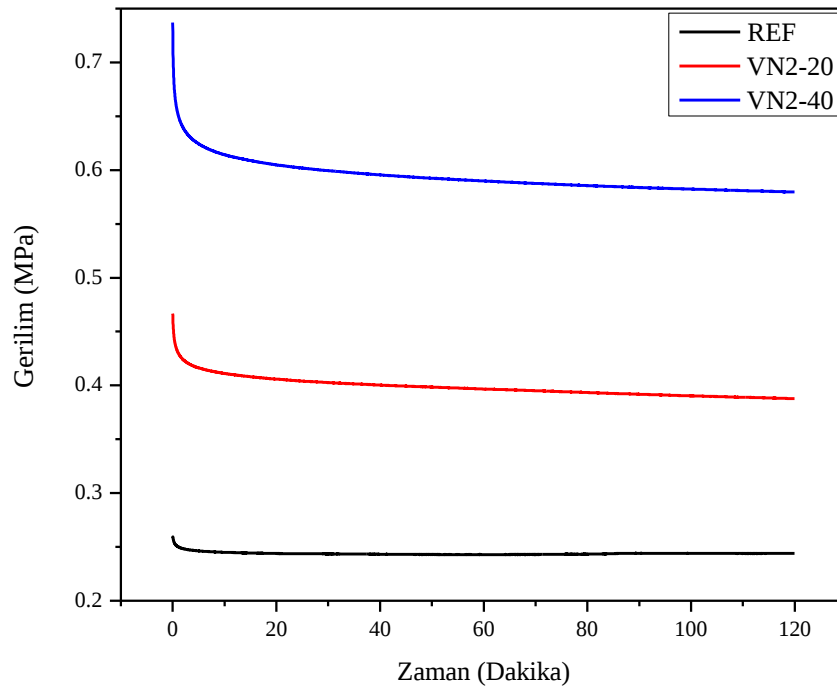
Şekil 4.43. 40 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin %50 sıkıştırılması için gerekli gerilim değerinin döngü sayısı ile değişimi.

4.4. Elastomerlerin Sıcaklık Taramalı Gerilim Durulma Davranışlarının TSSR Tekniği ile İncelenmesi

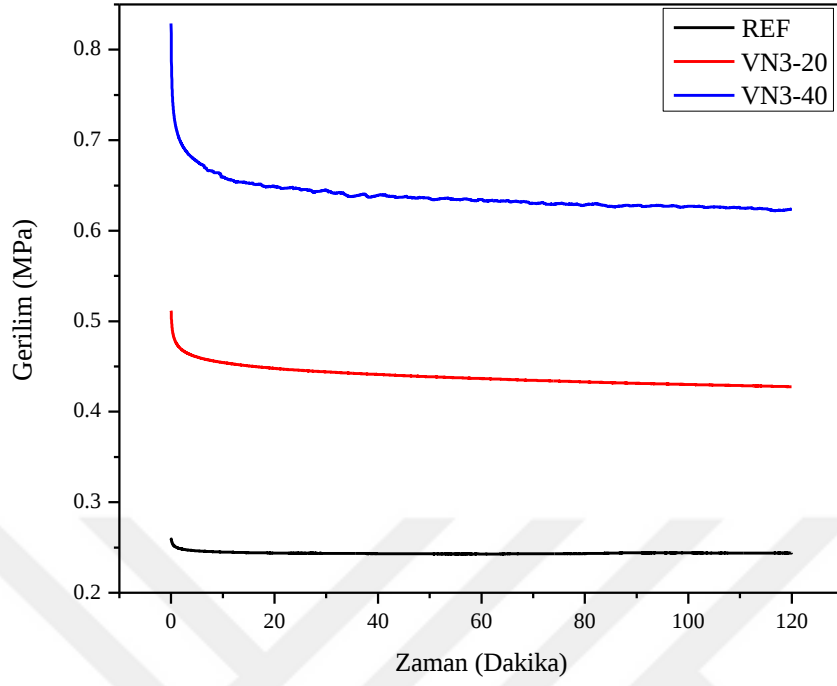
Bu tezde hazırlanan GECO elastomerlerin durulma özelliklerine silikanın boyutu, miktarı ve yüzey modifikasyonunun etkisi de incelenmiştir. Bu analizleri yapmak için Brabender marka Sıcaklık Taramalı Gerilme-Durulma (TSSR) cihazını kullanarak izotermal durulma ve izotermal olmayan durulma davranışlarını değerlendirilmiştir. Örnekler oda sıcaklığında %50 gerinim uygulandıktan sonra iki saat süre boyunca durulmaya bırakılmıştır. Bu süreçte sıcaklık, $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ içinde oda sıcaklığında sabit tutulmuştur. Bu süre zarfında, çoğu kısa süreli durulma süreci meydana gelmiş ve örnek, bir quasi-denge durumuna ulaşmıştır. İzotermal durulma sonrasında örnekler, 2K/dk hızında 300°C 'ye veya kopana kadar ısıtılarak gerilim-sıcaklık eğrileri elde edilmiştir.

Elastomerlerin izotermal durulma eğrileri, zaman-gerilim ilişkisini gösteren Şekil 4.44-4.50'de sunulmuştur. Ayrıca, izotermal durulma eğrilerinin normalize kuvvet-zaman eğrileri Şekil 4.51-4.57'da gösterilmiştir.

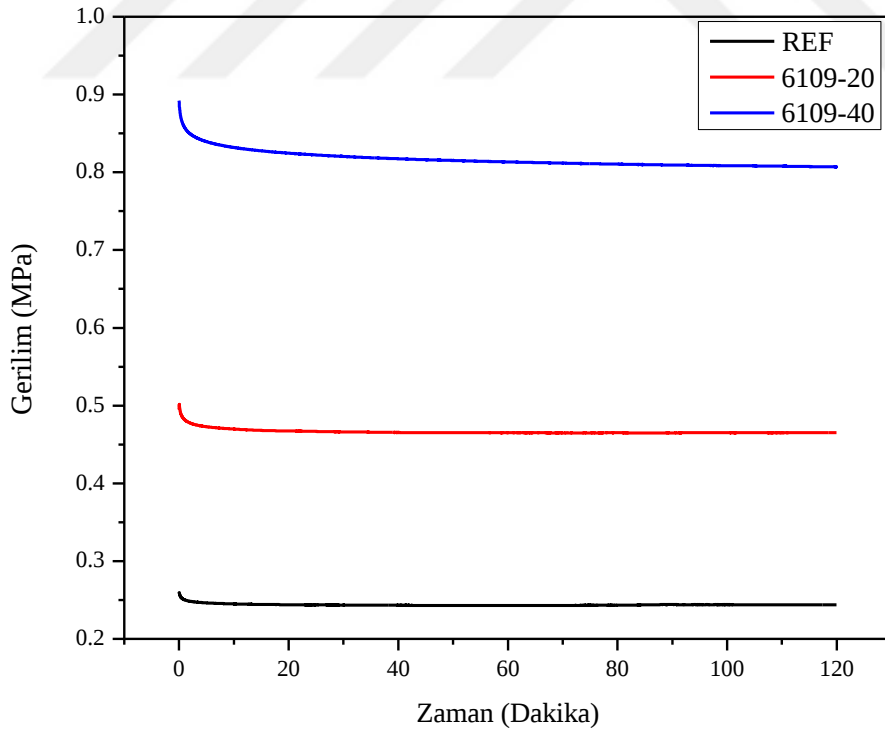
Çizelge 4.15-4.16'da GECO elastomerinin TSSR (Sıcaklık Taramalı Gerilme-Durulma) deneyi sonuçlarına dayanarak elde edilen izotermal durulma eğrilerinin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen parametreler verilmiştir. Bu parametreler, silika içeriğinin elastomerin izotermal durulma davranışı üzerindeki etkilerini göstermektedir.



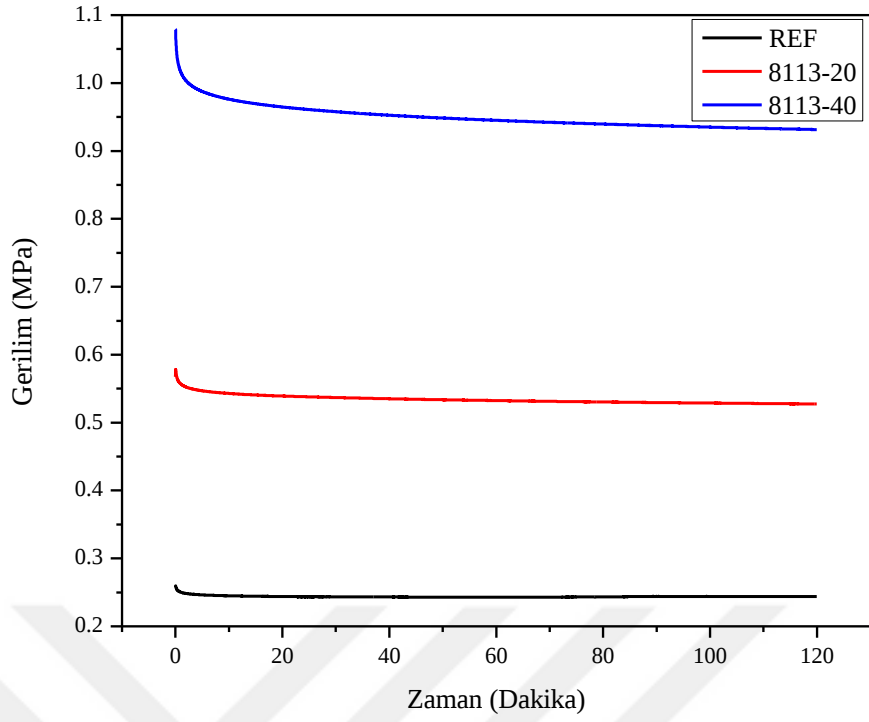
Şekil 4.44. Ultrasil VN2 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin gerilim- zaman eğrileri.



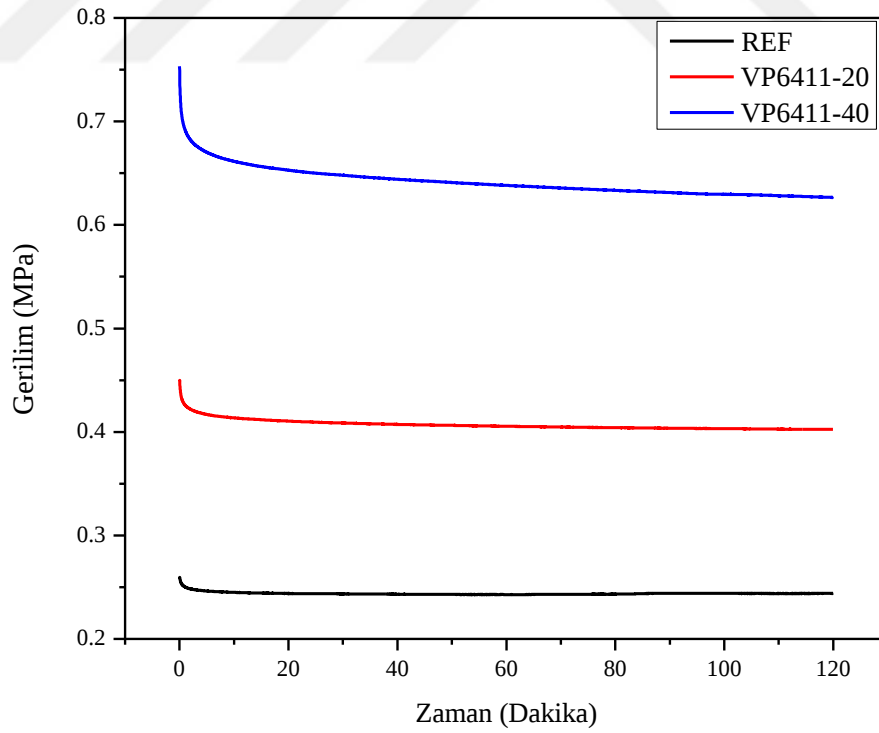
Şekil 4.45. Ultrasil VN3 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin gerilim- zaman eğrileri.



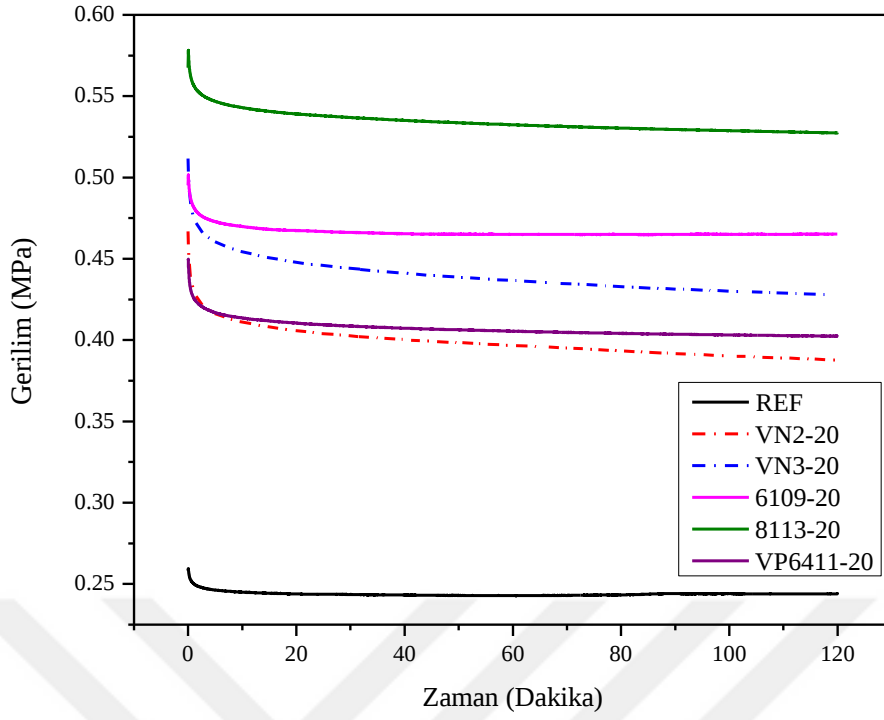
Şekil 4.46. Coupsil 6109 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin gerilim- zaman eğrileri.



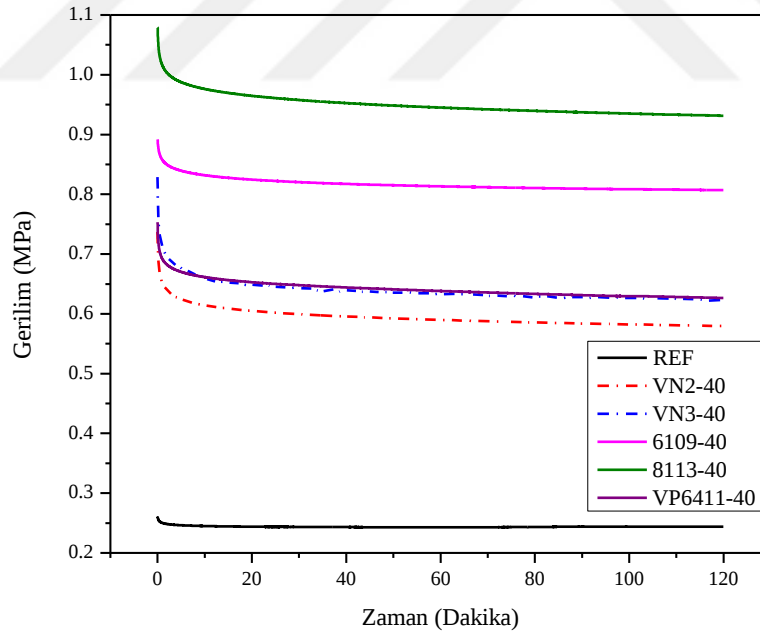
Şekil 4.47. Coupsil 8113 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin gerilim- zaman eğrileri.



Şekil 4.48. Coupsil VP6411 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin gerilim- zaman eğrileri.



Şekil 4.49. 20 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin gerilim-zaman eğrileri.



Şekil 4.50. 40 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin gerilim-zaman eğrileri.

Çizelge 4.15'te, en düşük başlangıç geriliminin 0.26 MPa ile referans elastomere ait olduğu görülmektedir. 20 phr silika içeren karışımlarda ise en yüksek başlangıç geriliminin Si-69 silan ile modifiye edilmiş Coupsil 8113 içeren 8113-20 karışımında

0.57 MPa olduğu gözlenmiştir. 8113-20 elastomerin %50 gerilme altında 2 saatlik izotermal durulmanın sonunda gerilimi 0.53 MPa değerine azalarak %7'lik bir azalma göstermiştir. Yüzey modifikasyonu bulunmayan aynı boyutlara sahip Ultrasil VN3 silika türü içeren VN3-20 karışımın başlangıç gerilimi 0.51 iken, elastomer karışımın %50 gerilme altında 2 saatlik izotermal durulmanın sonunda 0.43 MPa değerine azalarak %16'lık bir azalma göstermiştir. Aynı şekilde, Si-69 silan ile modifiye edilmiş Coupsil 6109 silika içeren 6109-20 elastomerin başlangıç gerilim değerleri incelendiğinde, 0.5 MPa'dan 2 saatlik izotermal durulmanın sonunda 0.47 MPa düşerek %6'lık bir azalma gözlenmiştir. Bu durum, aynı boyuta sahip Ultrasil VN2 silika içeren VN2-20 karışımı için başlangıç gerilim değerinin 0.47 olduğu ve 2 saatlik izotermal durulmanın sonunda 0.39'a düşerek %17'lik bir azalma gösterdiği şeklinde belirtilmiştir. Si-264 silan ile modifiye edilmiş Coupsil VP6411 silika içeren VP6411-20 elastomerin başlangıç gerilim değeri 0.45 MPa iken, 2 saatlik izotermal durulmanın sonunda 0.4 MPa'ya düşerek %11'lik bir azalma göstermiştir. 40 phr silika içeren karışımlar için yapılan analizlere göre, 8113-40 karışımının başlangıç gerilim değeri 1.08 MPa iken, 2 saatlik izotermal durulmanın sonunda 0.93 MPa'ya düşerek %13 oranında bir azalma göstermiştir. Ayrıca, 6109-40 elastomerin gerilim değeri 0.89 MPa'dan 0.81 MPa değerine düşerek %10 oranında azalma göstermiştir. VP6411-40 elastomerin başlangıç gerilim değeri 0.75 MPa'dan 0.63 MPa değerine azalmış, bu da %16'lık bir azalmayı göstermektedir. Modifiye edilmemiş silika tipleri incelendiğinde, VN2-40 elastomerin başlangıç gerilim değeri 0.74 MPa iken, izotermal durulma sonucunda 0.58'e düşerek %22 gerilim kaybı yaşamıştır. VN3-40 elastomerin gerilim değeri ise 0.83 MPa'dan 0.62 MPa değerine azalarak %25 gerilim kaybına uğramıştır.

Çizelge 4.16'te bulunan 40 phr silika içeren karışımların izotermal gerilim-zaman eğrilerinin analizi, silika miktarındaki artışla birlikte gerilim değerlerinde bir artış olduğunu göstermiştir. Silika içeriğindeki artışla birlikte gözlenen gerilim değerlerindeki artış, silika dolgu maddesinin güçlendirici etkisine bağlanabilir. Silika miktarı arttıkça, dolgu-polimer etkileşimi artar, bu da daha sert bir malzeme ve daha yüksek gerilim seviyelerine yol açar.

Tüm sonuçlar karşılaştırıldığında, elastomerlerde Si-69 silan ile modifiye edilmiş karışımlar en az durulma yüzdelere sahipken, Si-264 modifikasyonu silika içeren karışımların sonuçlarının daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, modifiye

edilmemiş silika içeren elastomerlerin durulma değerlerinin en yüksek olduğu tespit edilmiştir.

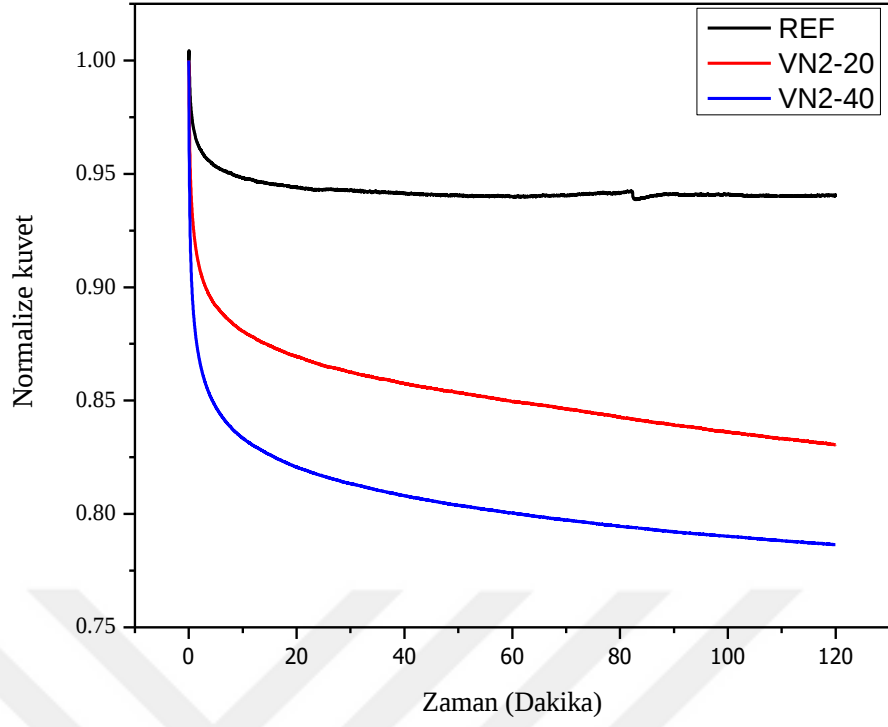
Durulma sürecinde, modifiye edilmemiş silikaların, modifiye edilmiş silikalara kıyasla daha fazla gerilim azalması yaşadığı gözlenmektedir. Bu gözlem, silikalara yapılan özel modifikasyonların, silikaların durulmaya karşı direncini artırarak zamanla mekanik özelliklerini koruma yeteneklerini artırdığını sağlamıştır. Modifiye edilmiş silikalar, daha iyi dolgu dağılımı ve daha güçlü dolgu-polimer etkileşimi sergileyerek daha düşük durulma sağlamışlar.

Çizelge 4.15. 20 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin gerilim-zaman eğrilerinden elde edilen TSSR parametreleri.

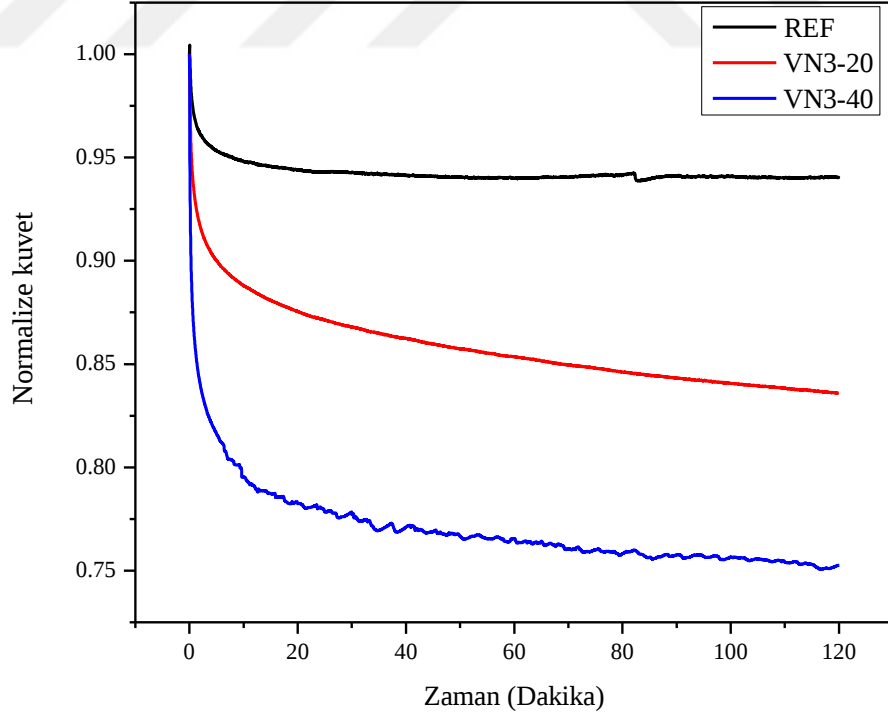
Test Sonuçlar	Karışımlar					
	REF	VN2-20	VN3-20	6109-20	8113-20	VP6411-20
F_s [N]	2.2	3.7	4.2	4.1		3.7
F₀[N]	2.1	3.1	3.5	3.8	4.2	3.3
σ_s [MPa]	0.26	0.47	0.51	0.5	0.57	0.45
σ_0 [MPa]	0.24	0.39	0.43	0.47	0.53	0.4
A [MPa]	0.01	0.08	0.08	0.03	0.04	0.05
α	-2	-2.36	-2.37	-2.15	-2.21	-2.25

Çizelge 4.16. 40 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin gerilim-zaman eğrilerinden elde edilen TSSR parametreleri.

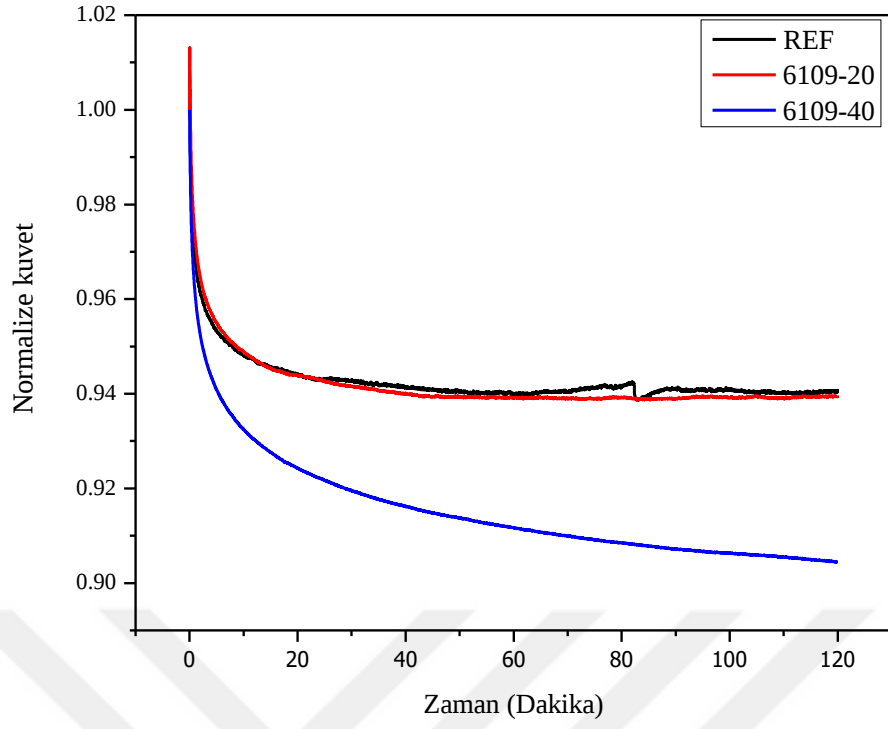
Test Sonuçlar	Karışımlar					
	REF	VN2-40	VN3-40	6109-40	8113-40	VP6411-40
F_s [N]	2.2	6.1	6.6	7.2	8.6	6.1
F₀[N]	2.1	4.8	5	6.5	7.4	5.1
σ_s [MPa]	0.26	0.74	0.83	0.89	1.08	0.75
σ_0 [MPa]	0.24	0.58	0.62	0.81	0.93	0.63
A [MPa]	0.01	0.16	0.21	0.09	0.15	0.13
α	-2	-2.5	-2.55	-2.37	-2.49	-2.45



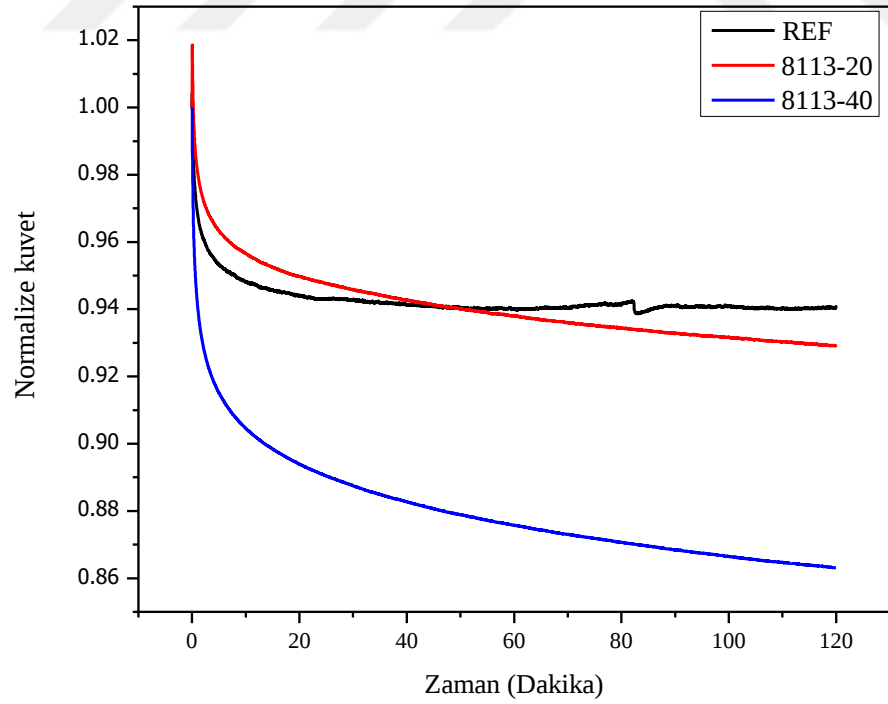
Şekil 4.51. Ultrasil VN2 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin normalize kuvvet-zaman eğrileri.



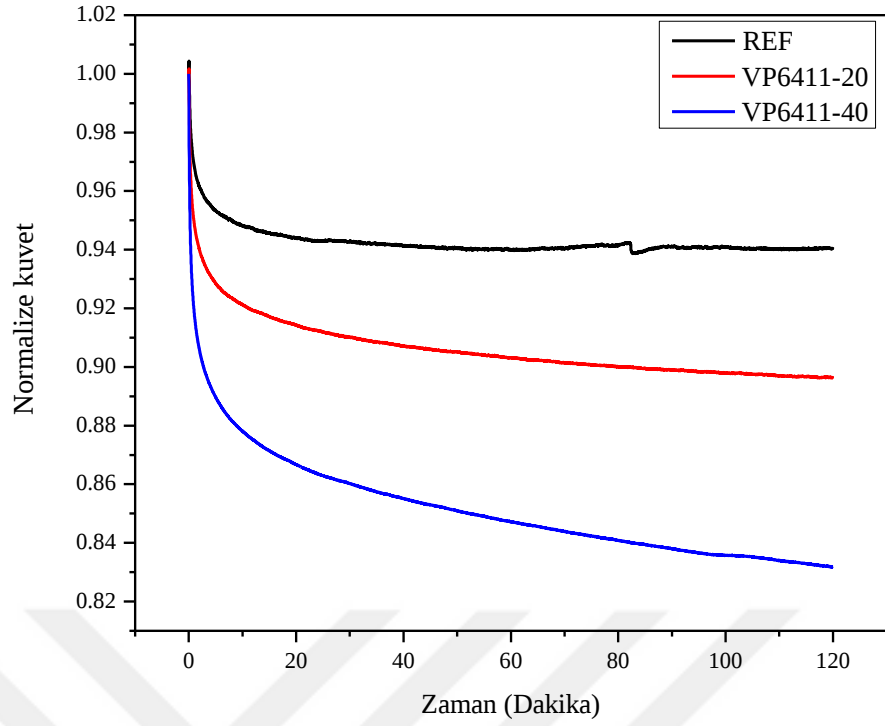
Şekil 4.52. Ultrasil VN3 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin normalize kuvvet-zaman eğrileri.



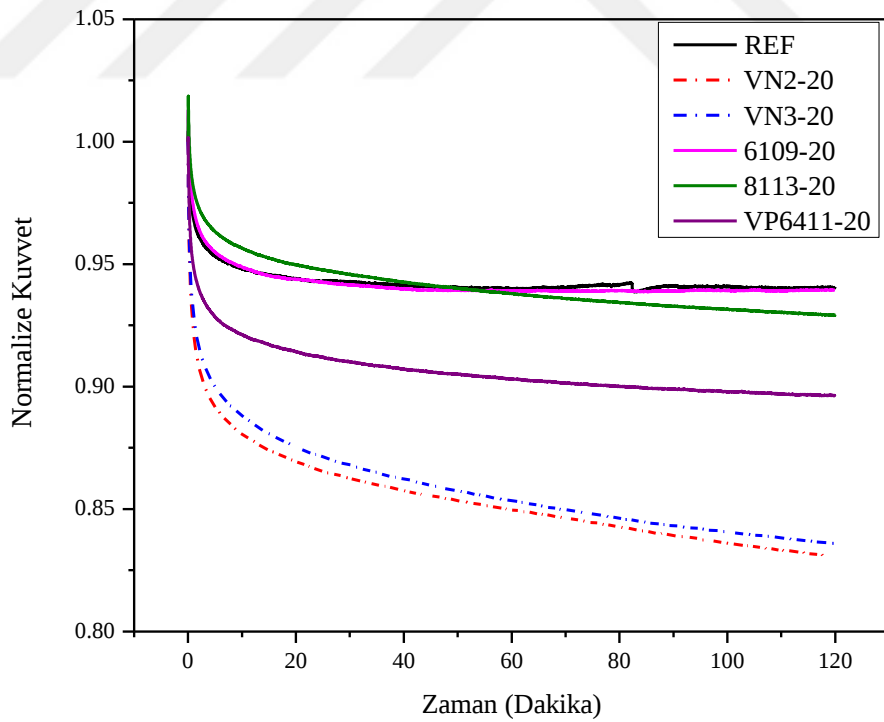
Şekil 4.53. Coupsil 6109 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin normalize kuvvet-zaman eğrileri.



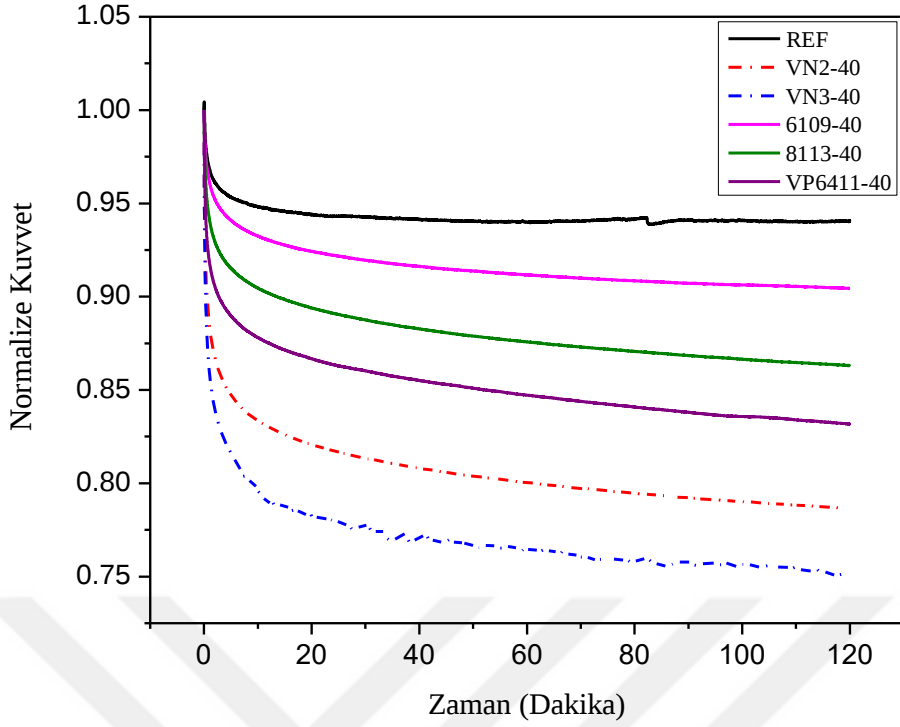
Şekil 4.54. Coupsil 8113 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin normalize kuvvet-zaman eğrileri.



Şekil 4.55. Coupsil VP6411 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin normalize kuvvet-zaman eğrileri.

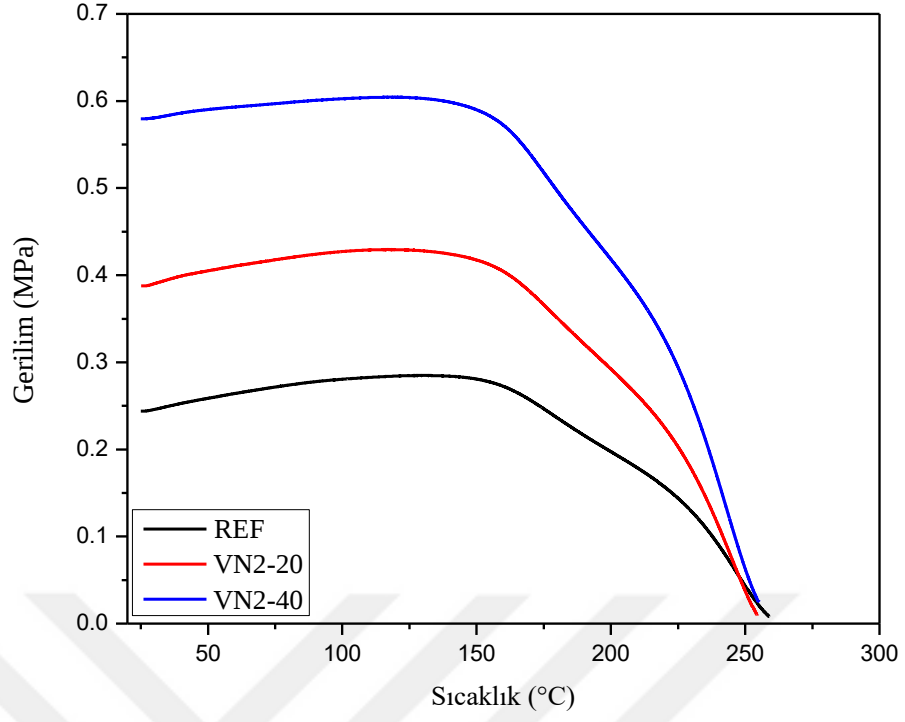


Şekil 4.56. 20 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin normalize kuvvet- zaman eğrileri.

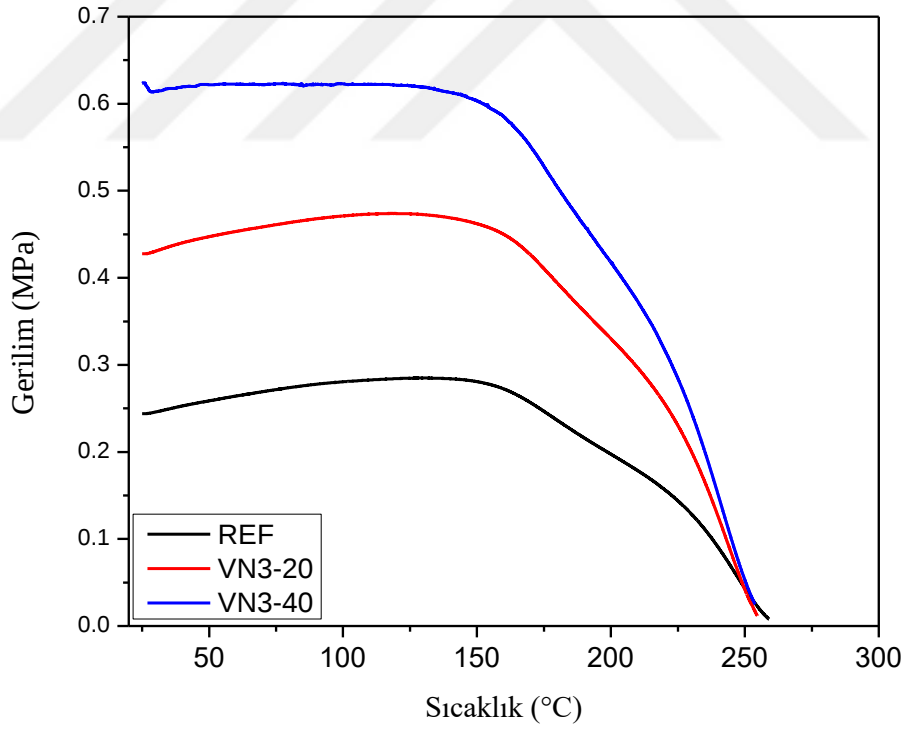


Şekil 4.57. 40 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin normalize kuvvet- zaman eğrileri.

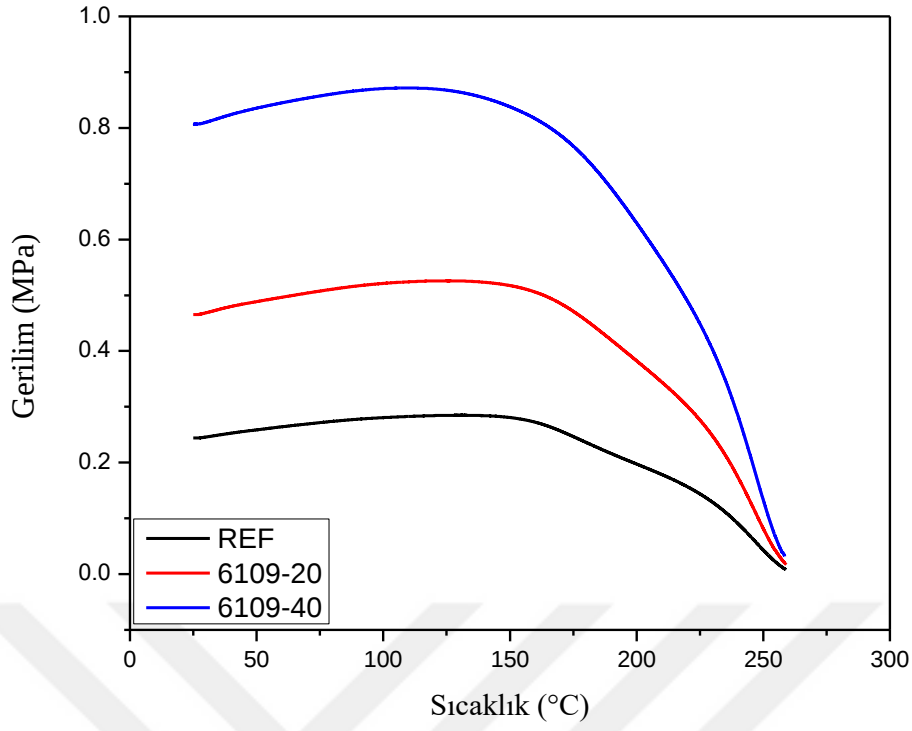
Şekil 4.58-4.64'te sunulan izotermal olmayan (dinamik) gerilim-sıcaklık ve normalize kuvvet-sıcaklık eğrileri (Şekil 4.65-4.71) ile ilgili olarak yapılan çalışmalar, elastomer malzemenin davranışını başlıca iki temel davranış tarafından etkilendiği görülmüştür. İlk olarak, sıcaklık oda sıcaklığından arttıkça, entropi etkisine bağlı olarak bir gerilim artışı meydana gelir. Literatürde bu konuda yapılan çalışmalara göre, gerilim artışının eğimi, ağın çapraz bağ yoğunluğu hakkında değerli bilgiler sağlar. Bu eğimi analiz ederek, kauçuk malzeme içindeki çapraz bağlanma derecesi hakkında bilgiler elde etmek mümkündür [60]. Gerdirilmiş örnek için sıcaklık artmaya devam ettikçe, belirli bir sıcaklıktan sonra gerilim durulma davranışı entropi etkisinden daha baskın hale gelir. Bu, gerilimde kademeli bir azalmaya yol açar ve nihayetinde dar bir sıcaklık aralığında sıfıra ulaşır. Bu aralıkta malzeme içinde kimyasal değişiklikler meydana gelir ve gerilim durulmaya neden olur. Gerilim durulmasında katkıda bulunan önemli faktörlerden biri termal-oksidatif etki ile zincir kopmasıdır; sıcaklık ve oksidasyonun birleşik etkisi nedeniyle polimer zincirlerindeki kimyasal bağların kırılmasını içerir. Bahsedilen süreç, malzemede gözlemlenen gerilim azalmasına daha fazla katkıda bulunur [42].



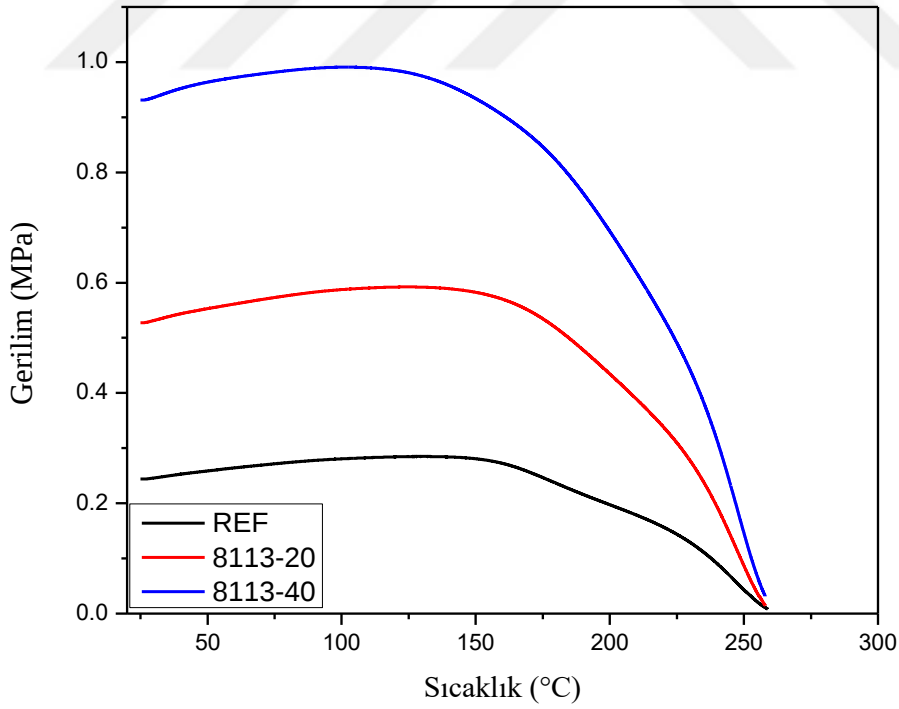
Şekil 4.58. Ultrasil VN2 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin gerilim- sıcaklık eğrileri.



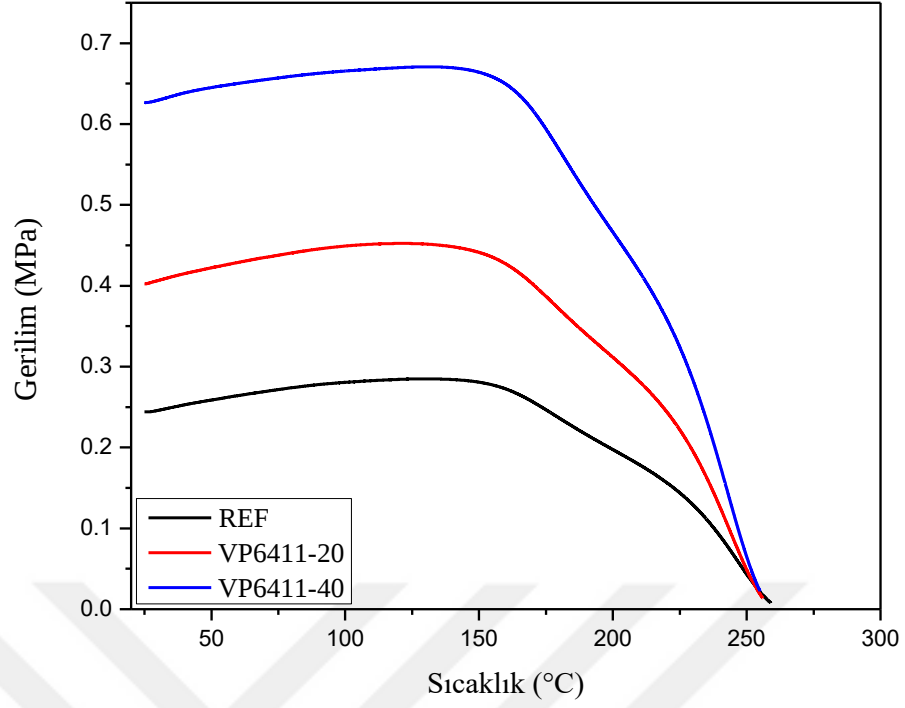
Şekil 4.59. Ultrasil VN3 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin gerilim- sıcaklık eğrileri.



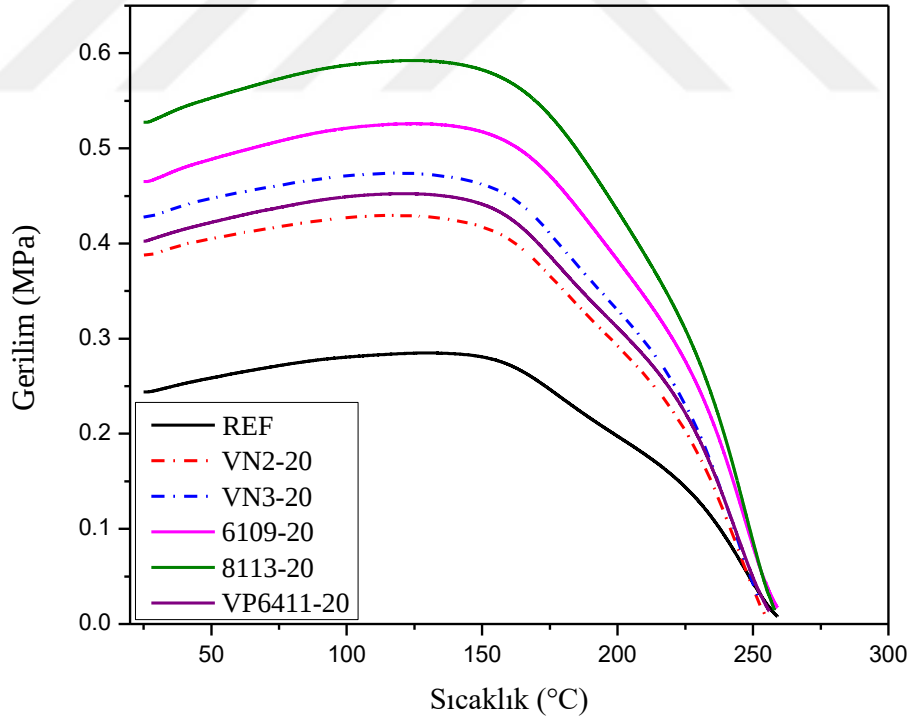
Şekil 4.60. Coupsil 6109 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin gerilim- sıcaklık eğrileri.



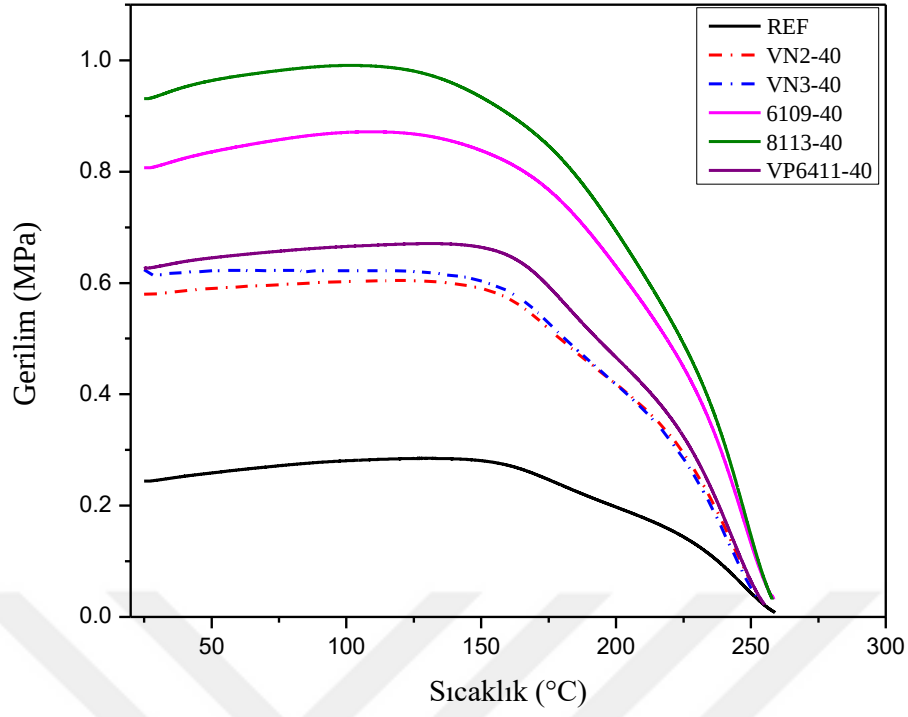
Şekil 4.61. Coupsil 8113 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin gerilim- sıcaklık eğrileri.



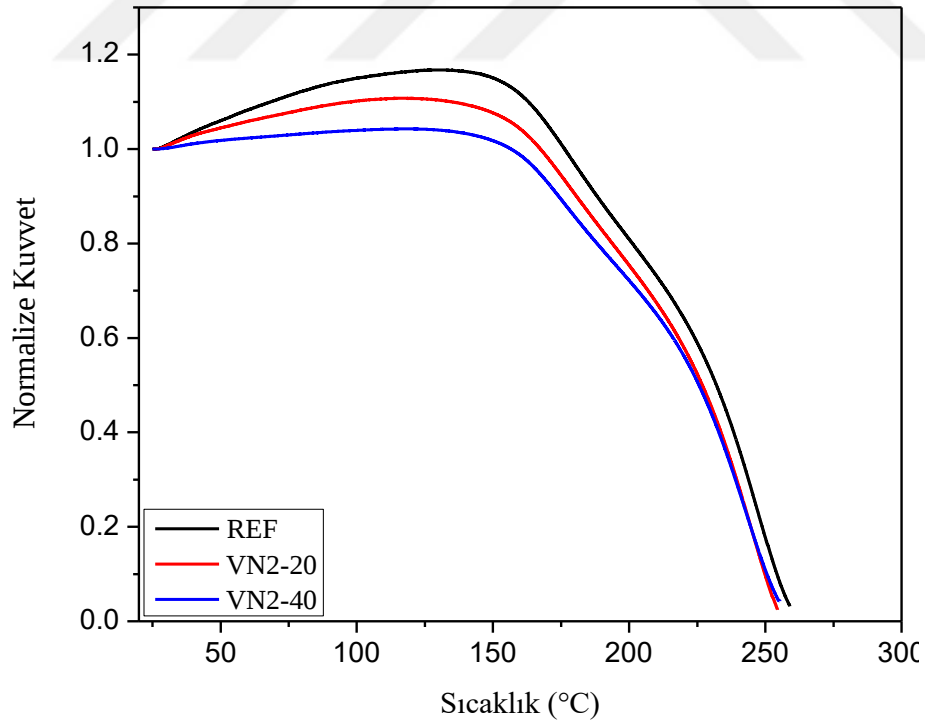
Şekil 4.62. Coupsil 8113 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin gerilim- sıcaklık eğrileri.



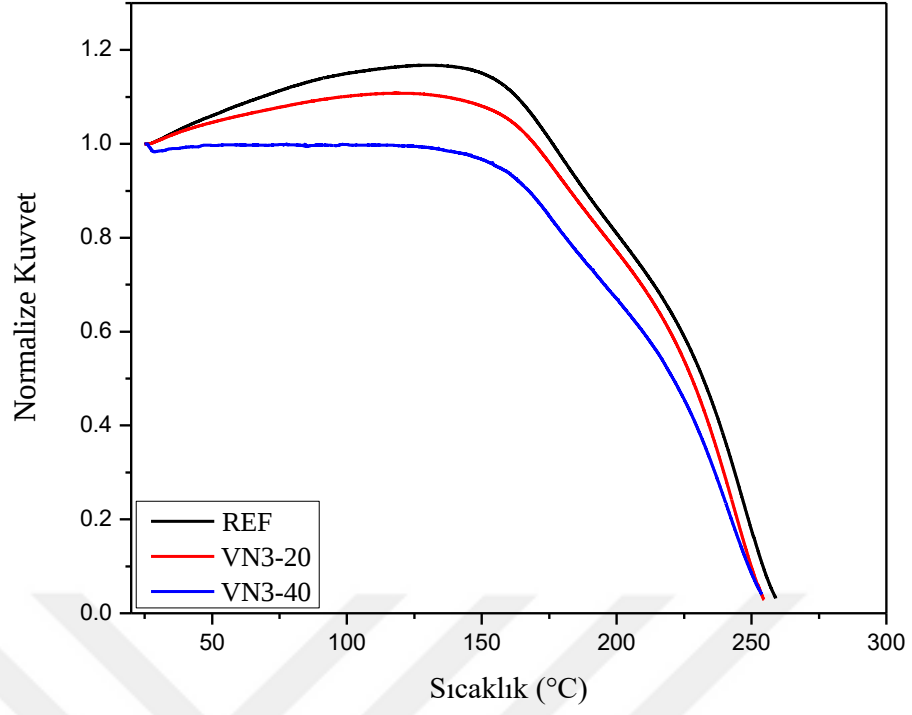
Şekil 4.63. 20 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin normalize gerilim- sıcaklık eğrileri.



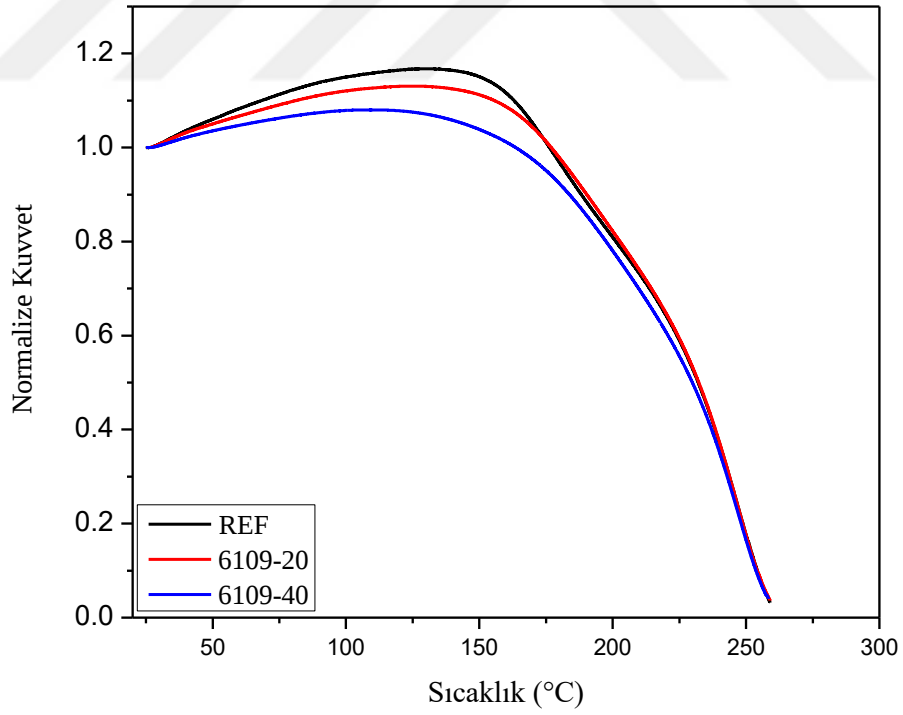
Şekil 4.64. 40 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin normalize gerilim- sıcaklık eğrileri.



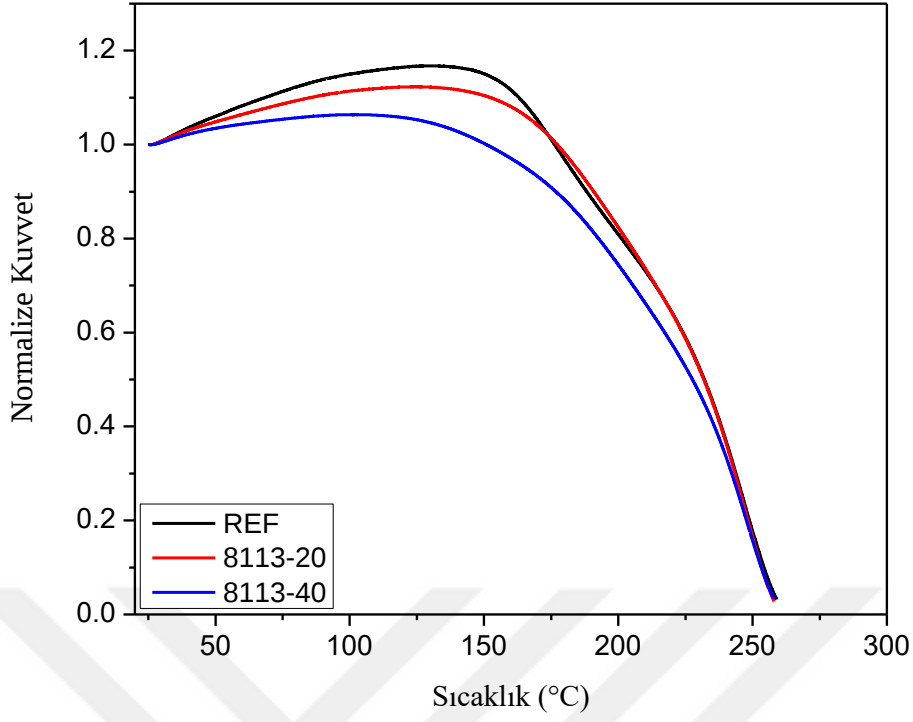
Şekil 4.65. Ultrasil VN2 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin normalize kuvvet- sıcaklık eğrileri.



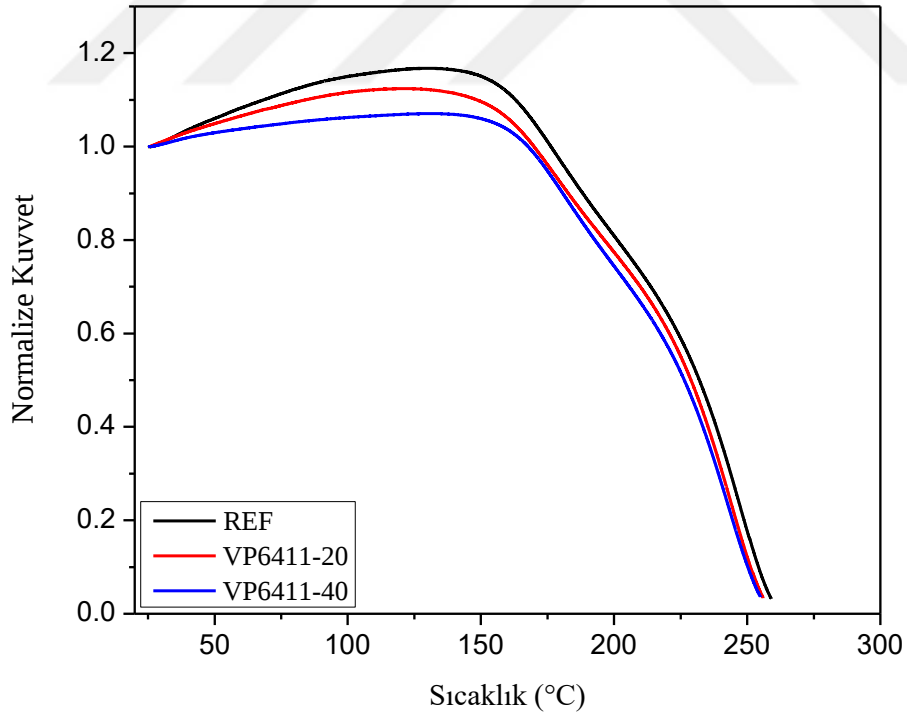
Şekil 4.66. Ultrasil VN3 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin normalize kuvvet-sıcaklık eğrileri.



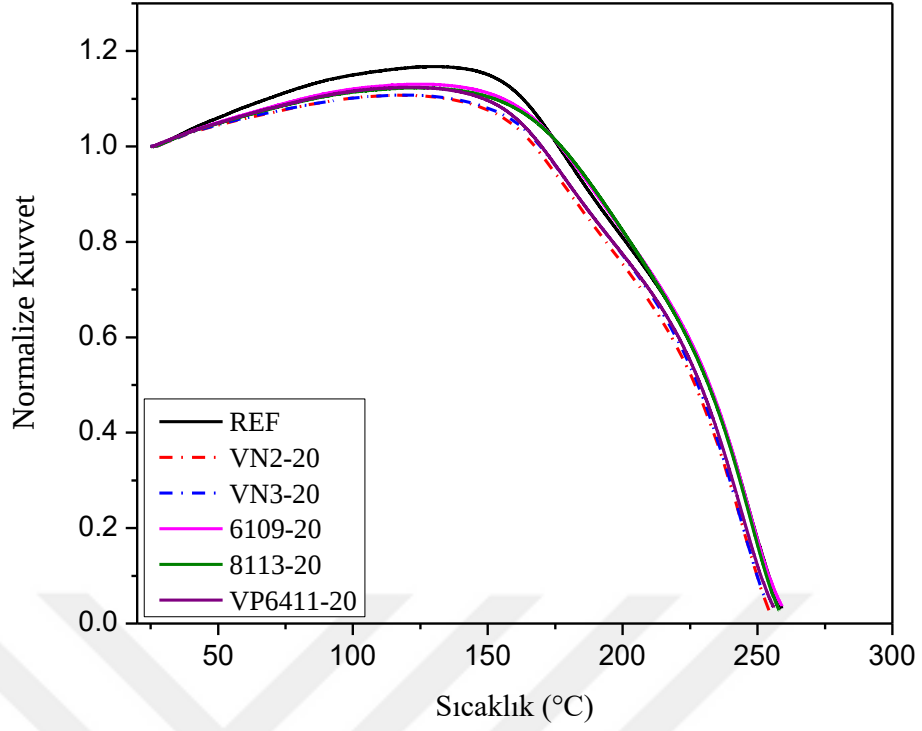
Şekil 4.67. Coupsil 6109 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin normalize kuvvet-sıcaklık eğrileri.



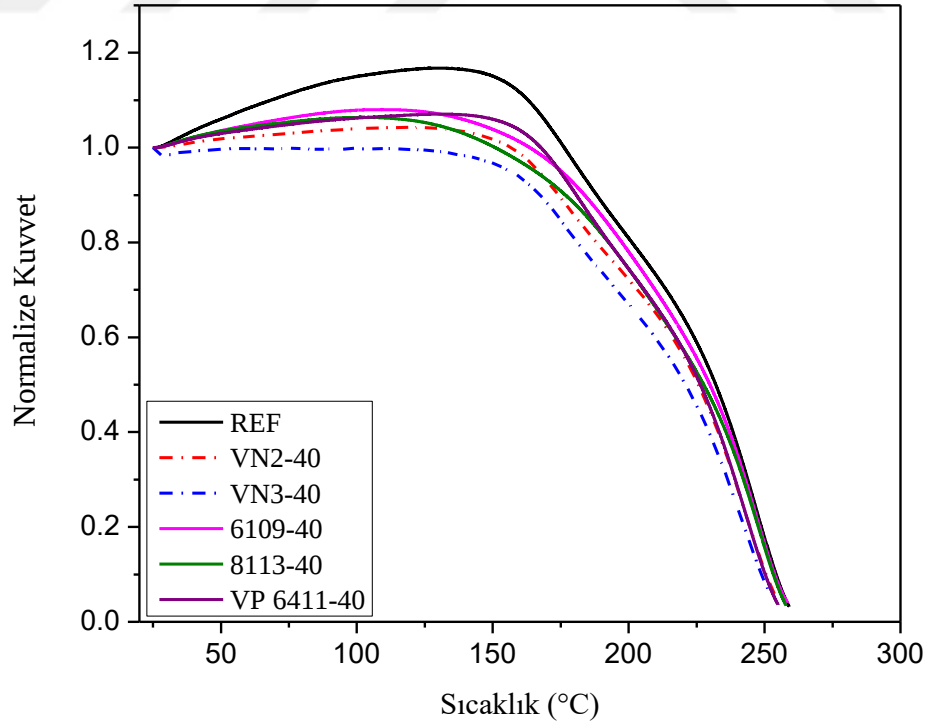
Şekil 4.68. Coupsil 8113 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin normalize kuvvet-sıcaklık eğrileri.



Şekil 4.69. Coupsil VP6411 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin normalize kuvvet-sıcaklık eğrileri.



Şekil 4.70. 20 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin normalize kuvvet- sıcaklık eğrileri.



Şekil 4.71. 40 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin normalize kuvvet- sıcaklık eğrileri.

GECC elastomerinin TSSR (Sıcaklık Taramalı Gerilme-Durulma) kullanılarak elde edilen izotermal olmayan durulma eğrilerine dair değerlendirilen parametreler, Çizelge 4.17-4.18'de sunulmuştur. T10, T50 ve T90 değerleri, izotermal olmayan sıcaklık taramalı gerilme durulma sürecinde, başlangıç kuvvetinin sırasıyla %10, %50 ve %90 oranında azaldığı sıcaklık değerlerini göstermektedir.

T10, T50 ve T90 değerleri incelendiğinde belirgin farklar gözlenmemekle birlikte, 20 ve 40 phr içeren elastomerlerin tümünde 6109 ve 8113 karışımlarının T10, T50 ve T90 değerlerinin diğer elastomere kıyasla daha yüksek sıcaklıklarda olduğu görülmektedir. T90 sıcaklık değerlerini karşılaştırdığımızda, referans elastomerin değeri 254.3°C olarak belirlenmiştir. 20 phr silika içeren karışımlarda 6109-20 elastomerin T90 değeri 254.2 °C olarak tüm karışımlar arasında en yüksek sıcaklık değeri olarak belirlenmiştir. 8113-20 T90 sıcaklık değeri 253.3 olarak ikinci sırada yer alırken VN2-20 ve VN3-20 benzer sıcaklık değerleri 249.9 °C göstermişlerdir. 40 phr silika içeren karışımlarda aynı davranış şekli görülmektedir. 6109-40 T90 değeri 253.7°C ve 8113-40 253.3 °C olarak en yüksek değerler olarak belirlenmişlerdir.

Kauçuk İndeksi (RI), bir örneğin elastomerik davranışını karakterize etmek için kullanılan bir parametredir. Stres-sıcaklık eğrisi altındaki alanın (A), (T90-T0) aralık uzunluğuna bölünmesiyle hesaplanır. Daha yüksek bir RI değeri, daha kauçuk benzeri bir davranış gösterir, ancak daha düşük bir RI değeri elastomerik özelliklerden sapma olasılığını işaret eder. 40 phr VN2 ve VN3 silika içeren karışımlarda, sırasıyla 0.87 ve 0.84 olan RI değerleri, diğer karışımlarla karşılaştırıldığında daha düşük bulunmuştur. Bunun bir nedeni, VN2 ve VN3 silika dolguları ile polimer matris arasındaki daha düşük etkileşimden kaynaklandığı düşünülmektedir. Yetersiz dolgu-polimer etkileşimi, daha düşük çapraz bağ yoğunluğuna ve sınırlı takviyelime kapasitesine neden olabilir, bu da elastomerik davranışta bir azalmaya yol açabilir.

Çizelge 4.17-4.18'de verilen sonuçları incelediğimizde, modifiye edilmiş silika içeren karışımların diğerlerine göre daha yüksek çapraz bağ yoğunluklarına sahip olduğu gözlemlenmektedir. Ancak, 40 phr VN3 silika içeren karışımların çapraz bağ yoğunluğunun bu çalışmada kullanılan yöntemle doğru bir şekilde hesaplanmadığı görülmektedir. Bu durum, bu karışımlarda çapraz bağlanma davranışının diğer örneklerden önemli ölçüde farklı olabileceğini düşündürmektedir. Ayrıca, aynı yöntem kullanılarak hesaplandığında, VN2 silika içeren karışımların da nispeten düşük çapraz bağ yoğunluk değerleri gösterdiği görülmektedir. Bu bulgular, silika türü ve miktarının

çapraz bağlanma davranışı üzerinde önemli bir etkisi olabileceğini vurgulamakta ve bu özel karışımlardaki çapraz bağ yoğunluğunu doğru bir şekilde değerlendirmek için alternatif yöntemlere veya daha fazla araştırmaya ihtiyaç duyulduğunu ortaya koymaktadır.

Elastomer karışımlarının çapraz bağ yoğunluğunu değerlendirmek için kullanılan yöntemle göre, 20 phr silika içeren elastomerlerde 8113-20 elastomerinin çapraz bağ yoğunluğu 132.2 mol/m^3 ile en yüksek değeri gösterirken, onu 6109-20 elastomeri 109.5 mol/m^3 değeri ile takip etmektedir. Benzer şekilde, 40 phr silika içeren karışımlarda Coupsil 8113 içeren elastomerin çapraz bağ yoğunluğu 154.4 mol/m^3 ile diğer elastomerlere kıyasla yüksek olarak belirlenmiştir. 6109-40 elastomeri 150.2 mol/m^3 ile ikinci sırada yer almaktadır. VP6411-40 elastomerin çapraz bağ yoğunluğu 94.1 mol/m^3 olarak belirlenmiş ve modifiye edilmemiş silika türleri içeren karışımlardan daha yüksek bir çapraz bağ yoğunluğu değerine sahiptir.

Modifiye edilmiş silika içeren elastomerlerin diğerlerine göre daha yüksek çapraz bağ yoğunluklarına sahip olduğu görülmüştür. Ancak, 40 phr VN3 silika içeren karışımların çapraz bağ yoğunluğunun bu çalışmada kullanılan yöntemle doğru bir şekilde hesaplanamadığı görülmektedir. Bu durum, bu karışımlarda çapraz bağlanma davranışının diğer örneklerden önemli ölçüde farklı olabileceğini düşündürmektedir. Ayrıca, aynı yöntem kullanılarak hesaplandığında, VN2 silika içeren karışımların da nispeten düşük çapraz bağ yoğunluk değerleri gösterdiği görülmektedir. Bu bulgular, silika türü ve miktarının çapraz bağlanma davranışı üzerinde önemli bir etkisi olabileceğini vurgulamakta ve bu özel karışımlardaki çapraz bağ yoğunluğunu doğru bir şekilde değerlendirmek için alternatif yöntemlere veya daha fazla araştırmaya ihtiyaç duyulduğunu ortaya koymaktadır.

Çizelge 4.17. 20 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin gerilim-sıcaklık eğrilerinden elde edilen TSSR parametreleri.

Test Sonuçlar	Karışımlar					
	REF	VN2-20	VN3-20	6109-20	8113-20	VP6411-20
σ_0 (MPa)	0.24	0.39	0.43	0.47	0.53	0.4
T10 [°C]	188.3	180.7	182.7	190.3	190.9	182.8
T50 [°C]	232.1	226.9	227.9	232.3	231.8	228.9
T90 [°C]	254.3	249.8	249.9	254.2	253.3	251.3

TSSR-Index	0.95	0.92	0.92	0.94	0.94	0.93
v [mol/m³]	83.2	95.7	95.5	109.5	132.2	92.4

Çizelge 4.18. 40 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin gerilim-sıcaklık eğrilerinden elde edilen TSSR parametreleri.

Test Sonuçları	Karışımlar					
	REF	VN2-40	VN3-40	6109-40	8113-40	VP6411-40
σ_0 (MPa)	0.24	0.58	0.62	0.81	0.93	0.63
T10 [°C]	188.3	174.1	167.4	183.8	176.7	180.8
T50 [°C]	232.1	225.7	220.9	229.9	227.6	226.4
T90 [°C]	254.3	250.6	248.9	253.7	253.3	250.2
TSSR-Index	0.95	0.87	0.84	0.9	0.88	0.9
v [mol/m³]	83.2	58.7	-	150.2	154.4	94.1

4.5. Silika Boyutu, Miktarı ve Yüzey Modifikasyonunun Payne Etkisi Üzerindeki Etkisi

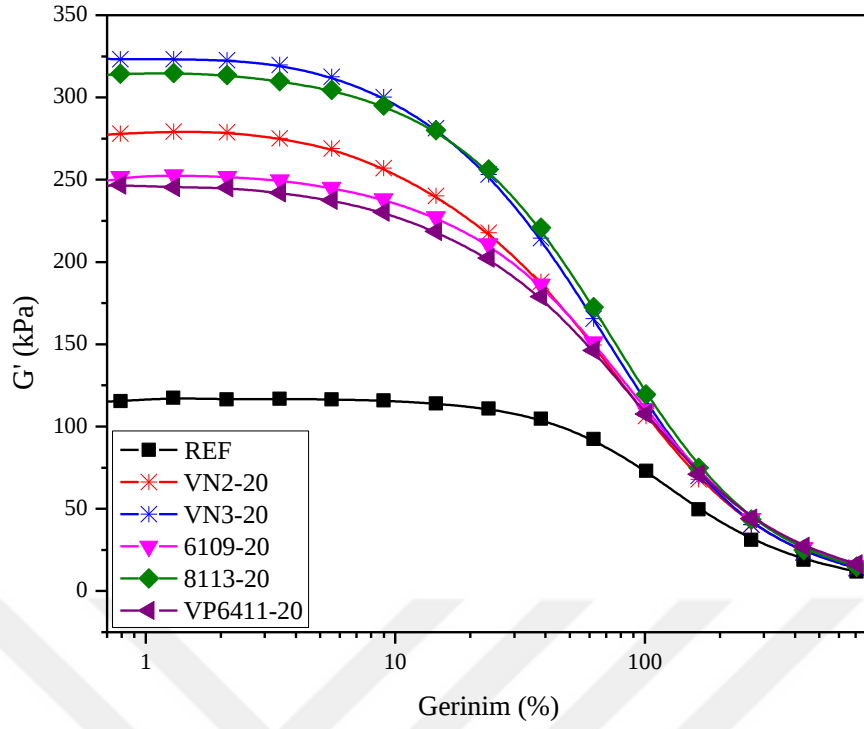
Güçlendirici dolgu maddesi içeren vulkanize edilmiş malzeme dinamik olarak gerildiğinde, gerinim genliği arttıkça kaydedilen modül azalır. Bu doğrusal olmayan (non-linearity) davranışına "Payne etkisi" adı verilmiştir ve bu davranışı ilk gözlemleyen kişi Dr. A.R. Payne olmuştur [46].

Dolgu maddesi, kauçuğun viskoelastik davranışında değişikliklere neden olur ve katkılı kauçuk karışımları, dinamik yüklemeye maruz kaldıkça depo modülünde (G' olarak belirtilir) belirgin bir azalma gösterir.

Kritik bir gerinim değerinden sonra, malzemenin depo modülü beklenenden daha hızlı bir şekilde azalır. Bu durum, genellikle dolgu ile kauçuk arasındaki etkileşimlerle ilişkilidir. ASTM D8059 standardı, Payne etkisinin ölçümü için Kauçuk Proses Analizörü (RPA) kullanımını standartlaştırmıştır. Bu standartın temel amacı, özellikle dolgu maddesi ve kauçuk arasındaki etkileşimleri belirlemek için yapılan deneylerde tutarlı ve tekrarlanabilir sonuçlar elde etmektir. Payne etkisinin büyüklüğü, depo modülünün üst ve alt değerleri arasındaki fark olarak ölçülür. Payne etkisi düşük bir değerse, daha iyi dolgu-kauçuk etkileşimini gösterir. Öte yandan, yüksek bir Payne etkisi daha iyi dolgu-dolgu

etkileşimini gösterir. Kauçuk bileşiğinin kolay işlenmesi için daha iyi dolgu-kauçuk etkileşimi arzu edilir, bu da düşük bir Payne etkisiyle ifade edilir [47, 61].

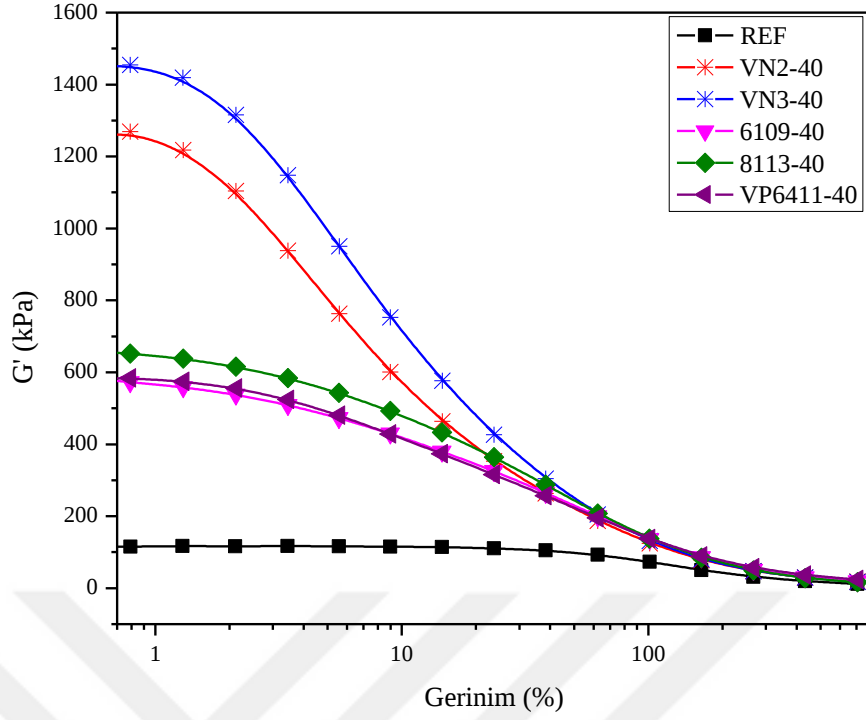
Gerinim taraması 70°C sıcaklıkta ve 1 Hz frekansta gerçekleştirilmiştir. Düşük gerinimlerde kauçuktaki dolgu-dolgu etkileşimleri, yüksek gerinimlerde ise dolgu-kauçuk etkileşimleri Şekil 4.72-4.73.'de gösterilmiştir. Çizelge 4.19-4.20, karışımlardaki depo modülü değerlerini özellikle %433 gerinimdeki depo modülü ile %0.8 gerilimdeki depo modülü değerlerini ve bu iki değer arasındaki farkı göstermektedir. Payne etkisinin incelenmesi, modifiye edilmemiş ve modifiye edilmiş silikaların depo modülü (G') değerleri üzerinde ilginç bulgular ortaya koymuştur. Özellikle, modifiye edilmemiş silikalar VN2-40 ve VN3-40, depo modülü (G') değerleri açısından (sırasıyla 1268.9 ve 1454.9) modifiye edilmiş silikalara kıyasla daha yüksek değerlere sahiptir. Ancak, 20 phr silika içeren karışımlarda, depo modülü (G') değerlerinde modifiye edilmemiş VN2 ve VN2 kullanılarak modifiye edilmiş, 6109-20 ve VP6411-20 silikalar arasındaki farklar önemli ölçüde değildir. Benzer şekilde modifiye edilmemiş VN3 ve VN3 kullanılarak modifiye edilmiş 8113-20 arasında bir fark görülmemiştir. Dikkat çekici bir şekilde, silika içeriğinin 40 phr'a çıkmasıyla birlikte, depo modülü (G') değerlerinde modifiye edilmemiş ve modifiye edilmiş silikalar arasındaki farklar belirgin bir şekilde artmıştır. Bu sonuçlar, Payne etkisinin büyüklüğü üzerinde silika içeriğinin etkisini göstermekte ve incelenen sistemde modifiye edilmemiş ve modifiye edilmiş silikaların farklı davranışını vurgulamaktadır.



Şekil 4.72. 20 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan pişmemiş hamurların depo modülü ile gerininin değişimi.

Çizelge 4.19. 20 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan pişmemiş hamurların Payne etkisi sonuçları.

Test Sonuçlar	Karışımlar					
	REF	VN2-20	VN3-20	6109-20	8113-20	VP6411-20
70°C- %0.8 Gerinim G' pişmemiş (kPa)	115.3	278.1	323.1	251.6	314.4	246.7
70°C- %433 Gerinim G' pişmemiş (kPa)	19.0	23.4	42.8	26.3	35.0	27.0
$\Delta G'$ (kPa)	96.3	254.7	280.3	225.3	279.4	219.7



Şekil 4.73. 40 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan pişmemiş hamurların depo modülü ile gerininin değişimi.

Çizelge 4.20. 40 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan pişmemiş hamurların Payne etkisi sonuçları.

Test Sonuçlar	Karışımlar					
	REF	VN2-40	VN3-40	6109-40	8113-40	VP6411-40
70°C- %0.8 Gerinim G' pişmemiş (kPa)	115.3	1268.9	1455.0	573.3	651.8	583.9
70°C- %43.3 Gerinim G' pişmemiş (kPa)	18.9	29.1	29.2	30.8	27.8	35.7
$\Delta G'$ (kPa)	96.3	1239.1	1425.8	542.5	624	582.2

4.6. Silika Boyutu, Miktarı ve Yüzey Modifikasyonunun Dinamik Mekanik Özellikleri Üzerindeki Etkisi

MTS firmasının dinamik mekanik test sistemi (Elastomer testing system) kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarla, hazırlanan elastomerlerin silika boyutunun, miktarının ve yüzey modifikasyonunun dinamik-mekanik özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

Farklı frekanslardaki sönümlleme ölçütü ($\tan \delta$), doğal frekans ve dinamik direngenlik değerleri belirlenmiştir. Yapılan testler, oda sıcaklığında ve 0 ila 200 Hz frekans aralığında, 250 N yük altında dikey(axial) yönde gerçekleştirilmiştir. Bu testlerde, 16 mm çapında ve 6 mm kalınlığındaki vulkanize edilmiş kauçuk diskler kullanılmıştır.

Elastomer Test Sistemi, geniş frekans aralığında ve farklı yükler altında elastomer malzemelerin sönümlleme özelliklerini değerlendiren bir sistemdir. Bu sistem, elastomer malzemelerin titreşim veya şok durumlarında enerji emme yeteneğini belirleyerek sönümlleme özelliklerini detaylı bir şekilde analiz eder. Ayrıca, malzemenin frekansa bağlı davranışını inceleyerek, farklı frekanslarda nasıl tepki verdiğini ve bu durumun malzemenin performansına etkilerini belirler. Sistemin tasarım süreçlerine katkıda bulunarak, elastomer malzemenin özelliklerini daha iyi anlamak ve belirli uygulamalara uygun formülasyonlar geliştirmek için kullanılabilir.

Doğal frekans ve sönümlleme, titreşim ve/veya şok izolasyonu sağlamak üzere tasarlanmış bir sistemin iletebilirliğini (transmissibility) belirleyen temel özelliklerdir. Doğal frekans, bir sistem veya yapıdaki serbest titreşim frekansını temsil eder. Sönümlleme ise bu titreşimlerin zaman içinde nasıl azaldığını ifade eder. İletim faktörü veya transmissibility, sistemin doğal frekansına ve sönümlleme özelliklerine bağlı olarak, uygulanan titreşim veya şokun sistemin diğer kısımlarına ne kadar geçeceğini gösterir. Bu özellikler, tasarım süreçlerinde, titreşim kontrolünde ve izolasyon sistemlerinin optimize edilmesinde önemli bir rol oynar. Dinamik mekanik test cihazı kullanılarak malzemelerin dinamik sıkışma ile frekans taraması yaparak, doğal frekansları ölçülebilir. Şekil 4.74-4.80'da görülen iletebilirlik-frekans eğrileri, bu ölçüm sonuçlarını göstermektedir. Eğrinin tepe noktasındaki frekans, malzemenin doğal frekansını temsil eder. Ölçülen doğal frekans değerleri, Çizelge 4.21-4.22'de verilmiştir.

Şekil 4.74-4.78'den görüleceği gibi silika içermeyen sistemin hem doğal frekansı hem de sönümlleme frekansı hem modifiye edilmemiş hem de modifiye edilmiş silika içeren sistemlerden daha düşüktür. Yüksek doğal frekanslar, malzemenin daha katı (sert, sitif) olduğunu ve belirli titreşim koşullarında daha yüksek frekanslarda tepki verdiğini gösterir. Modifikasyonunun elastomerin damping özelliklerine azda olsa bir etkisi olduğu görülmüştür. Modifikasyonun tipinden bağımsız olarak hem 20 phr hem de 40 phr modifiye edilmiş silika kullanılan sistemlerin doğal frekansı azda olsa bir azalma göstermiştir. 20 phr modifiye edilmiş silika kullanılan sistemlerin doğal frekansı 30 Hz'den 25 Hz düşmüştür. 40 phr silika kullanılmış sistemde ise yine 5 Hz azalarak 45 Hz

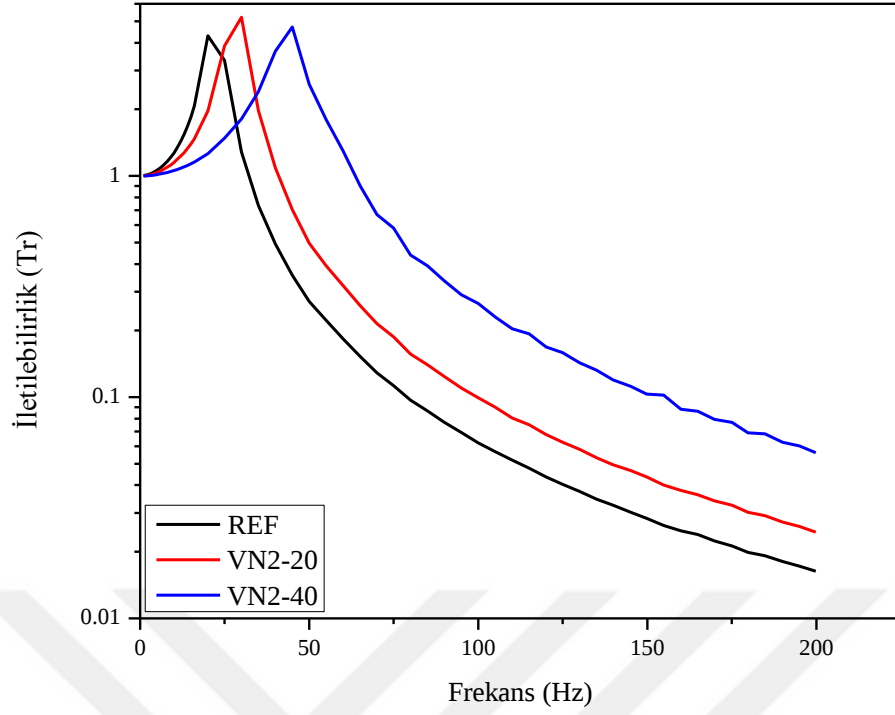
‘den 40 Hz ‘e düşmüştür. Bu düşüşlerin modifikasyondan kaynaklanan zincir esnekliğinden kaynaklandığı düşünülmüştür. İletilebilirlik-Frekans eğrisinin $Tr = 1$ olduğu noktadan hesaplanan sönümlene frekansı değerleri de incelendiğinde modifikasyonla sönümlene frekansında da bir azalma olduğu görülmüştür. Bu özellikle 40 phr modifiye edilmiş silika kullanılan sistemlerde daha belirgindir. 40 phr VN2 kullanılmış elastomerin sönümlene frekansı 64 Hz, 40 phr VN3 kullanılmış elastomerin sönümlene frekansı 65 Hz iken 40 phr modifiye edilmiş 6109-40, 8113-40 ve VP6411-40 kullanılmış sistemlerin sönümlene frekansı sırasıyla 59, 60, ve 58 olmuştur.

Çizelge 4.21. 20 phr farklı silika türleri kullanılarak Hazırlanan elastomerlerin doğal frekans değerleri.

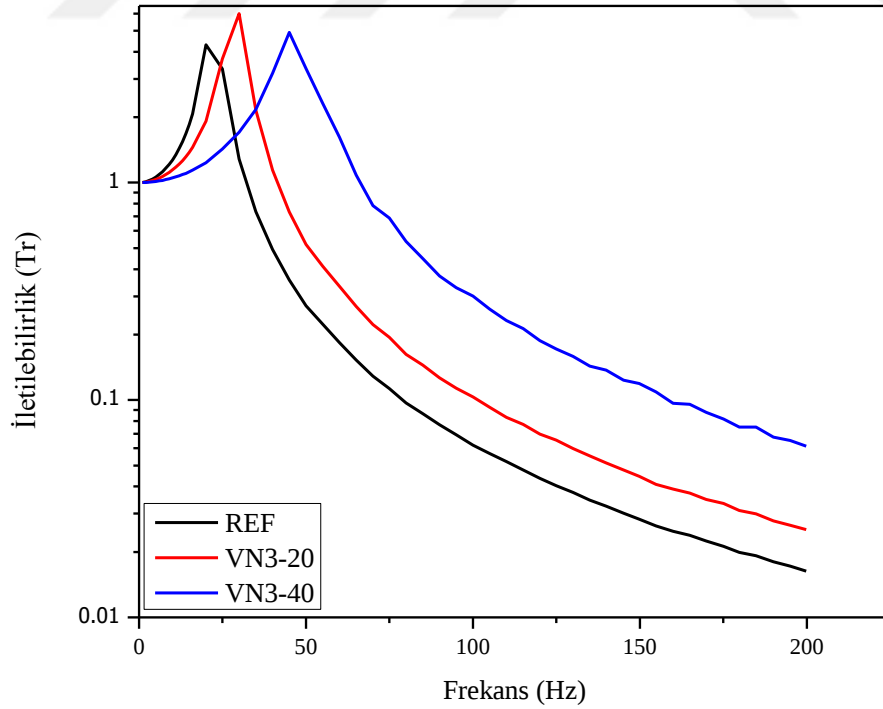
Karışım	Doğal Frekans (Hz)	Sönümlene Frekansı (Hz)
REF	20	32
VN2-20	30	41
VN3-20	30	41
6109-20	25	39
8113-20	25	39
VP6411-20	25	39

Çizelge 4.22. 40 phr farklı silika türleri kullanılarak Hazırlanan elastomerlerin doğal frekans değerleri.

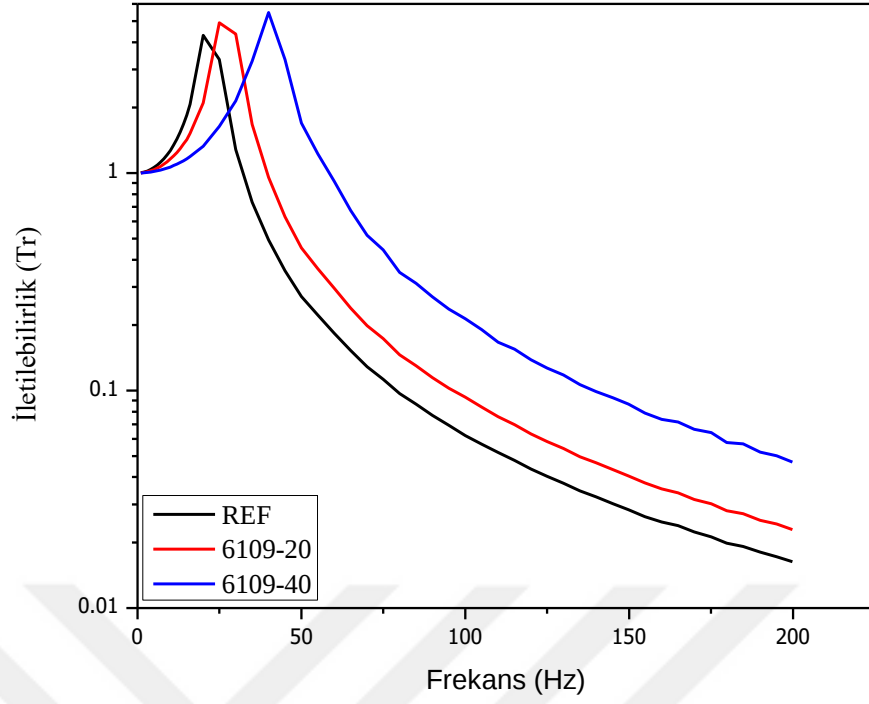
Karışım	Doğal Frekans (Hz)	Sönümlene Frekansı (Hz)
REF	20	32
VN2-40	45	64
VN3-40	45	65
6109-40	40	59
8113-40	40	60
VP6411-40	40	58



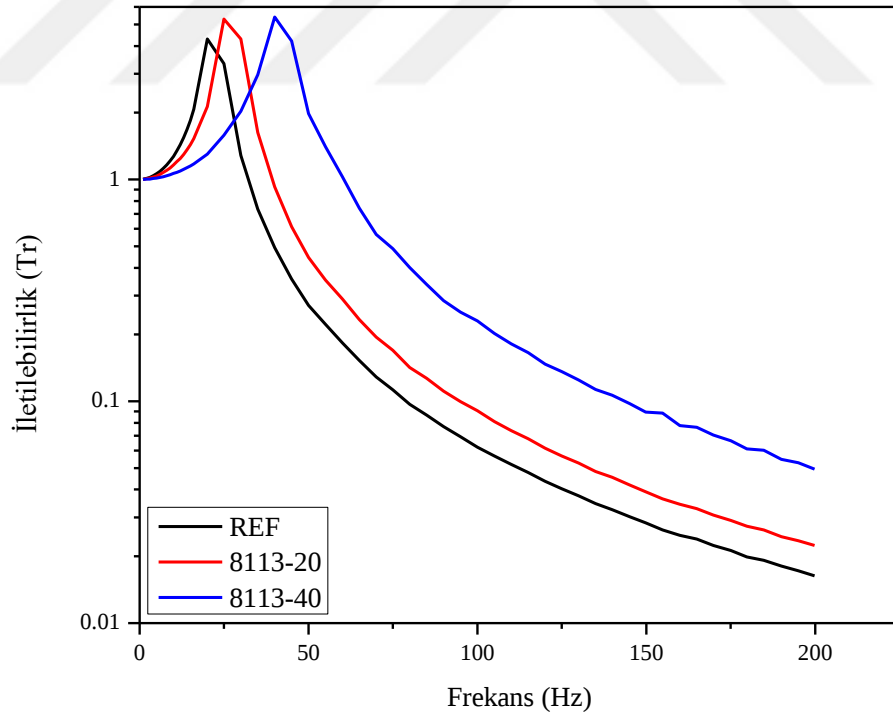
Şekil 4.74. Ultrasil VN2 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin iletilebilirlik – frekans eğrisi.



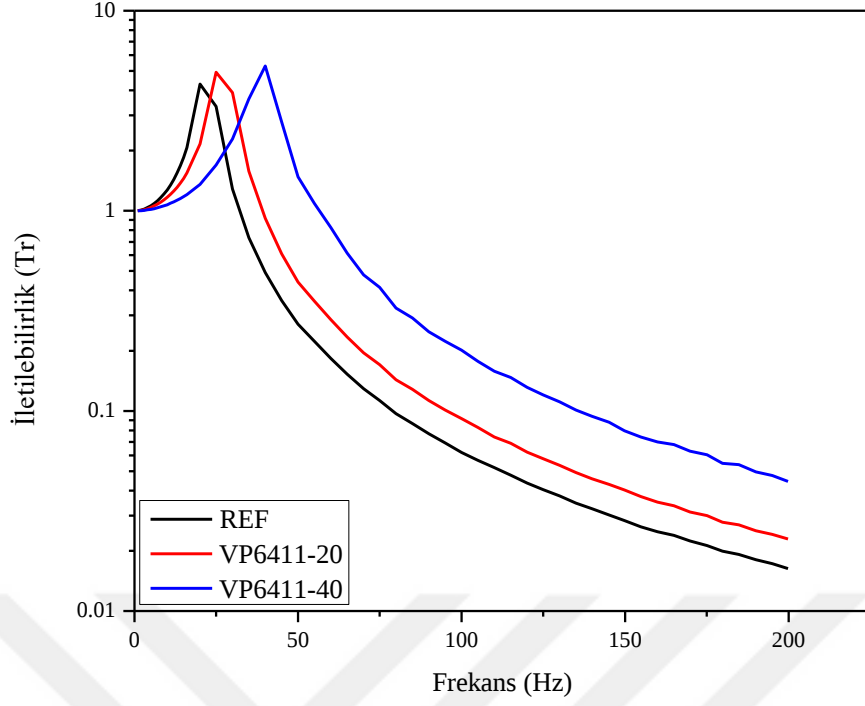
Şekil 4.75. Ultrasil VN3 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin iletilebilirlik – frekans eğrisi.



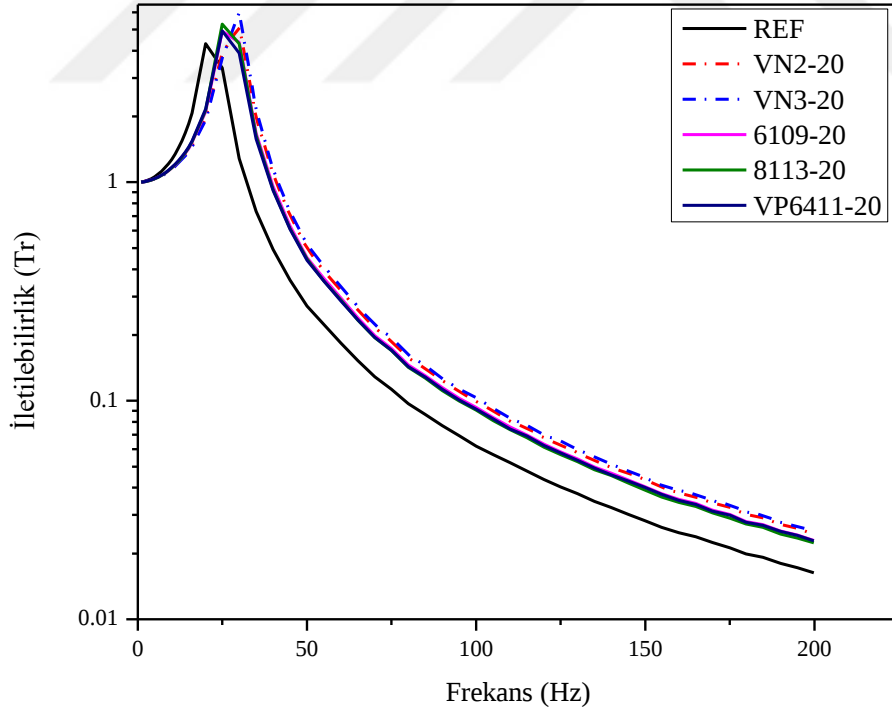
Şekil 4.76. Coupsil 6109 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin iletilebilirlik – frekans eğrisi.



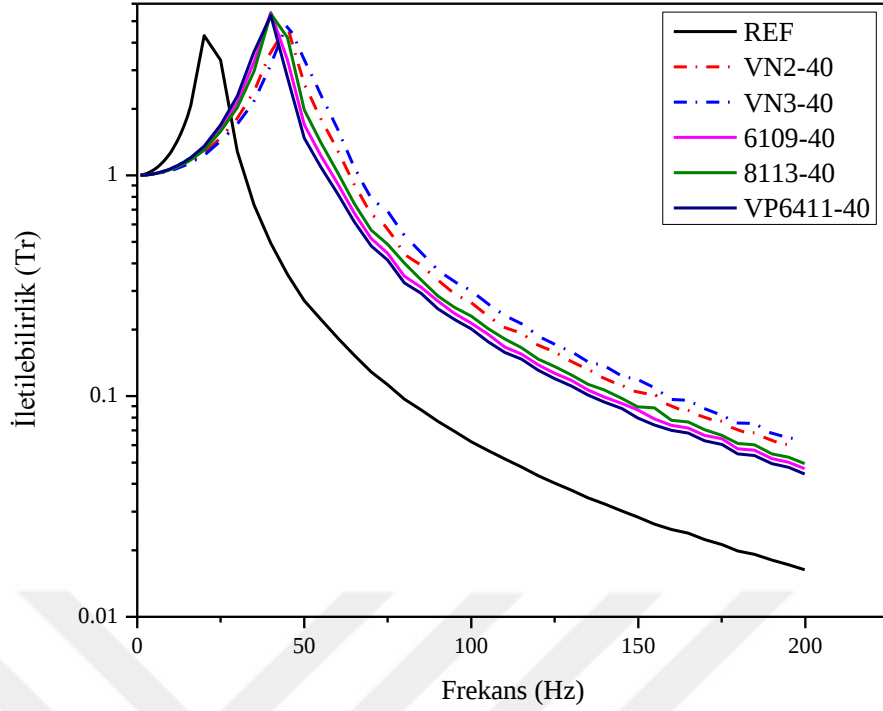
Şekil 4.77. Coupsil 8113 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin iletilebilirlik – frekans eğrisi.



Şekil 4.78. Coupsil VP6411 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin iletilebilirlik – frekans eğrisi.



Şekil 4.79. 20 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin iletilebilirlik – frekans eğrisi.

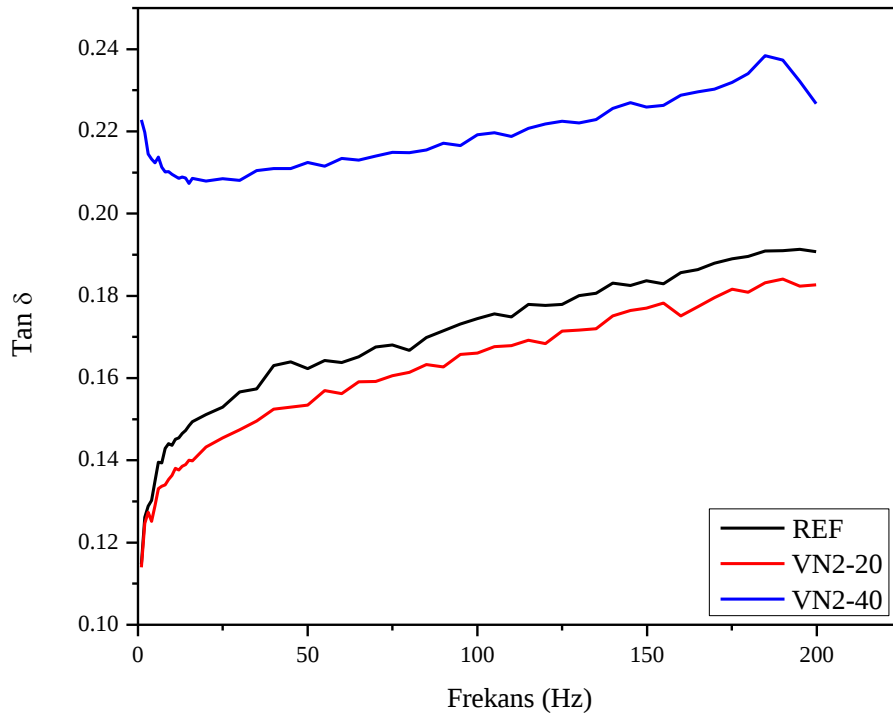


Şekil 4.80. 40 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin iletilebilirlik – frekans eğrisi.

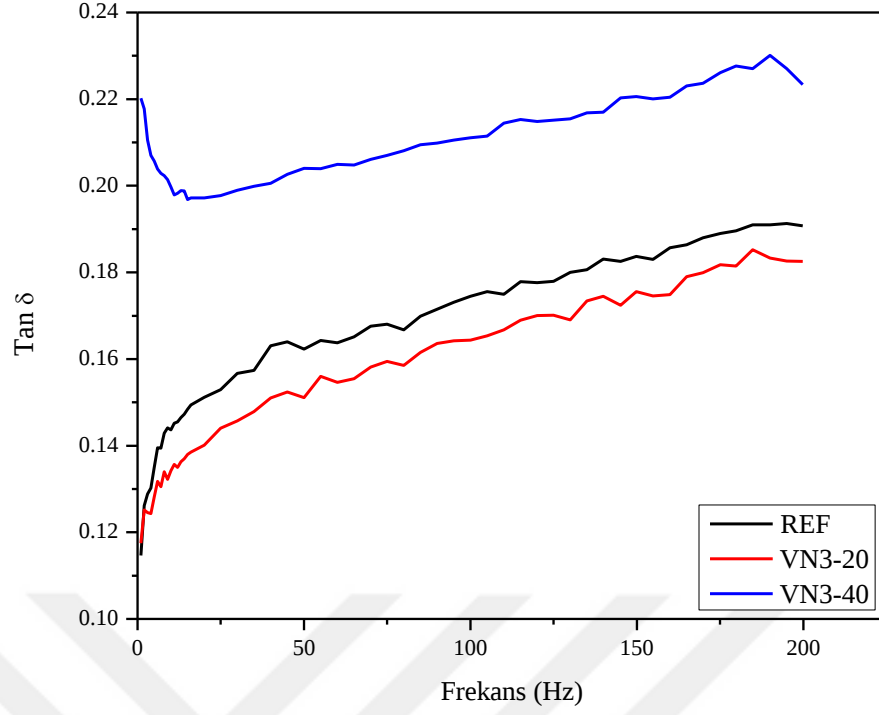
Bilindiği gibi $\tan \delta$ titreşim sönümleyici olarak kullanılacak bir malzemenin karakteristiğini belirleyen en önemli parametrelerin başında gelmektedir. Karışımların yukarıda verilen frekans-iletilebilirlik eğrilerinin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen frekansla $\tan \delta$ değişimini gösteren eğriler Şekil 4.81-4.87’de verilmiştir. $\tan \delta$ değeri, bir malzemenin kayıp modülünün depo modülüne oranını ifade eden bir ölçümdür. Bu değer, malzemenin sönümlene kapasitesini belirler ve sıklıkla mekanik titreşim izolasyonu, enerji emilimi ve elastomer performansı gibi uygulamalarda önemlidir. $\tan \delta$, malzemenin elastik ve viskoz özellikleri arasındaki dengeyi gösterir. Farklı frekanslarda incelenen $\tan \delta$ değerleri, malzemenin frekansa bağlı olarak nasıl davrandığını ve sönümlene özelliklerinin frekansa duyarlılığını ortaya koyar. Yüksek $\tan \delta$ değerleri, malzemenin daha fazla enerji emme eğiliminde olduğunu gösterebilir, bu da genellikle sönümlene uygulamalarında tercih edilir. Düşük $\tan \delta$ değerleri ise malzemenin daha elastik bir davranış sergilediğini gösterir.

Şekil 4.81-4.85’te görüldüğü gibi, tüm silika türleri için, 20 phr silika eklenmesi ile birlikte $\tan \delta$ değerlerinde azalma gözlenmiştir. Ancak, silika miktarının artması ile (40 phr silika içeren karışımlar), $\tan \delta$ miktarının yükseldiği gözlenmiştir.

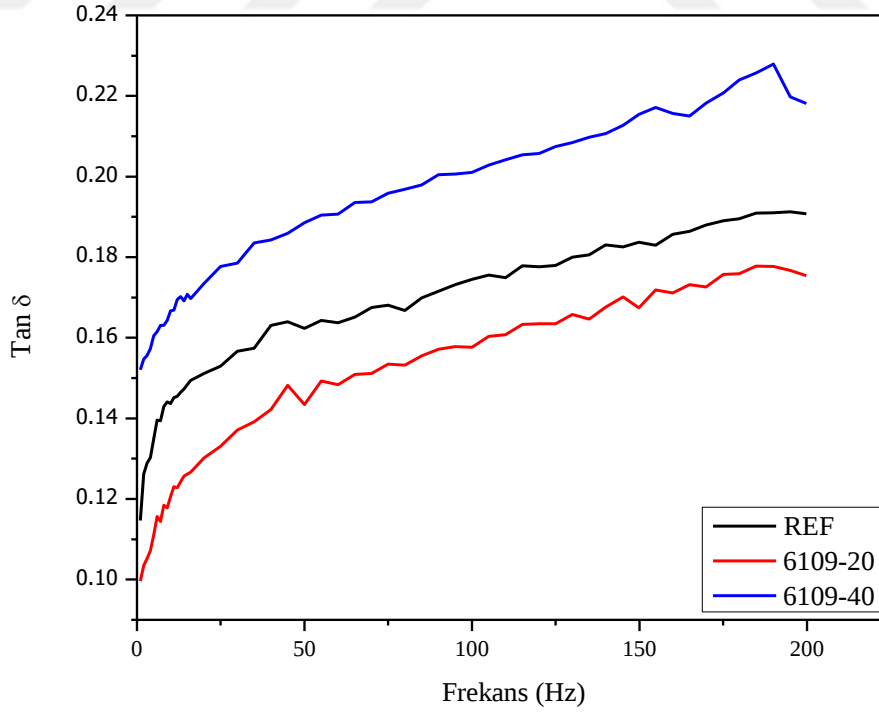
Şekil 4.86-4.87 incelendiğinde, farklı silika türleri ile hazırlanan 20 phr silika içeren karışımların tan delta değerlerine yönelik yapılan incelemede, Si-69 silan ile modifiye edilmiş silika türleri içeren elastomerlerin tan delta değerlerinin diğer elastomerlere göre düşük olduğu belirlenmiştir. Bu bağlamda, 8113-20 elastomerin tan delta değerleri en düşük seviyede bulunmuş, ardından gelen 6109-20 elastomerin ise tan delta değerlerinde bir miktar artış gösterdiği gözlenmiştir. Ayrıca, Si-264 silan ile modifiye edilmiş silika içeren VP6411-20 karışımının tan delta değerleri, modifiye edilmemiş silika türleri içeren karışımlarla karşılaştırıldığında yaklaşık aynı seviyede olduğu gözlenmiştir. Bu sonuçlar Si-69 içeren sistemlerin daha yüksek çapraz bağlanma eğimi göstermesiyle elastik özelliklerinin arttığını ve viskoz karakterinin azaldığını desteklemiştir. 40 phr silika içeren karışımlarda, 8113-40 ve 6109-40 elastomerlerinin tan delta değerleri en düşük, VN2-40 ve VN3-40 karışımlarının tan delta değerleri ise en yüksek olan elastomerler olarak tespit edilmiştir. Ayrıca, Ultrasil VN2 ve VN3 kullanılarak hazırlanan elastomerlerde, titreşim frekansının yükselmesi birlikte tan delta değerlerinde önce düşüş, ardından frekans miktarının artması ile birlikte yükseliş gözlenmiştir. Bu, elastomerlerin frekansa bağlı olarak sönümlenme özelliklerindeki değişiklikleri anlamak adına önemli bir bulgudur ve belirli uygulamalarda kullanılacak elastomer karışımlarının seçiminde dikkate alınabilir.



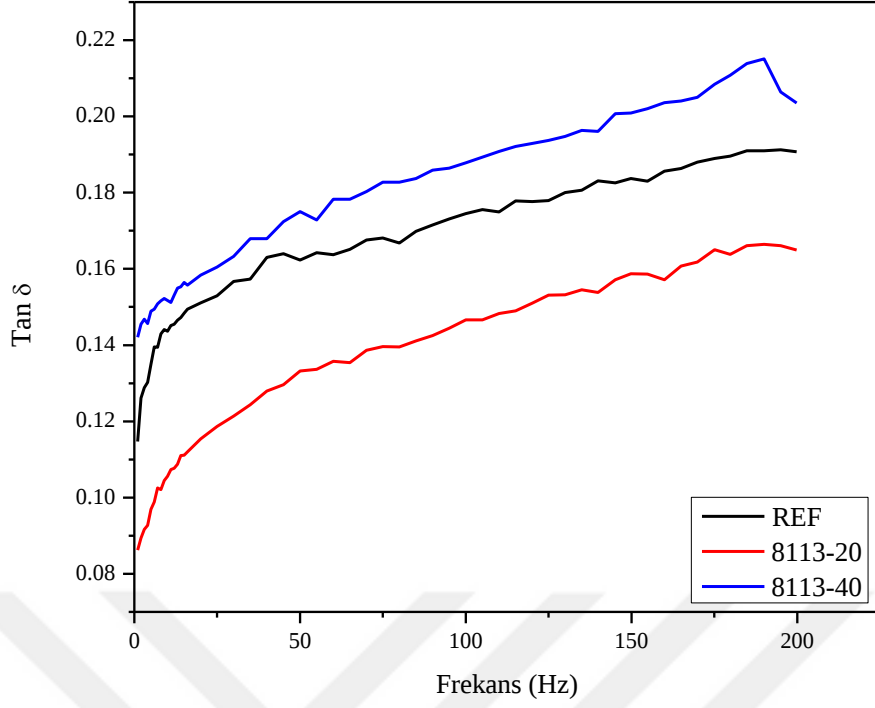
Şekil 4.81. Ultrasil VN2 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin tan δ değerlerinin frekansla değişimi.



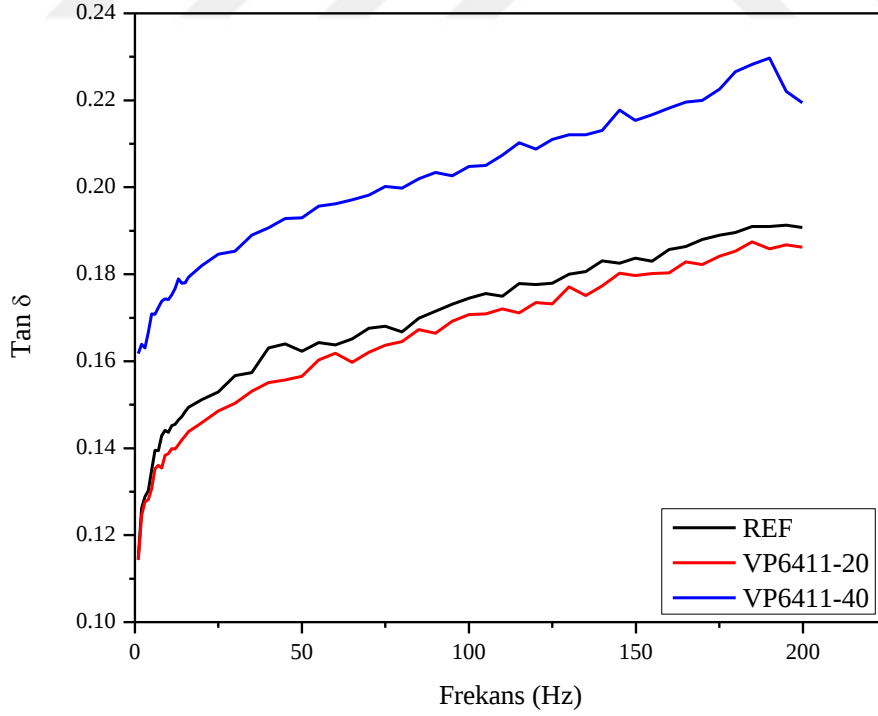
Şekil 4.82. Ultrasil VN3 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin $\tan \delta$ değerlerinin frekansla değişimi.



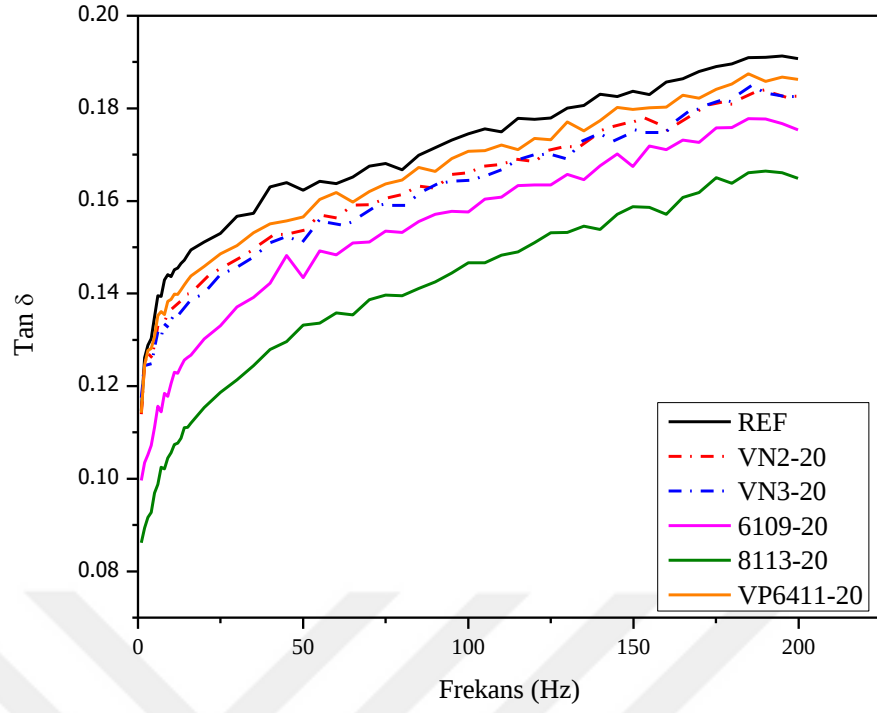
Şekil 4.83. Coupsil 6109 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin $\tan \delta$ değerlerinin frekansla değişimi.



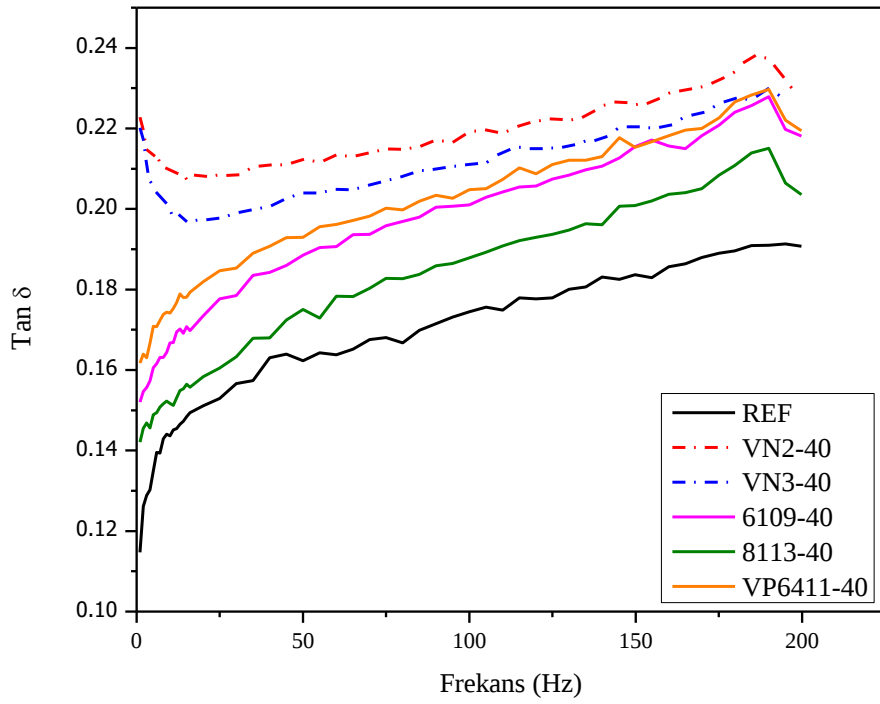
Şekil 4.84. Coupsil 8113 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin $\tan \delta$ değerlerinin frekansla değişimi.



Şekil 4.85. Coupsil VP6411 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin $\tan \delta$ değerlerinin frekansla değişimi.



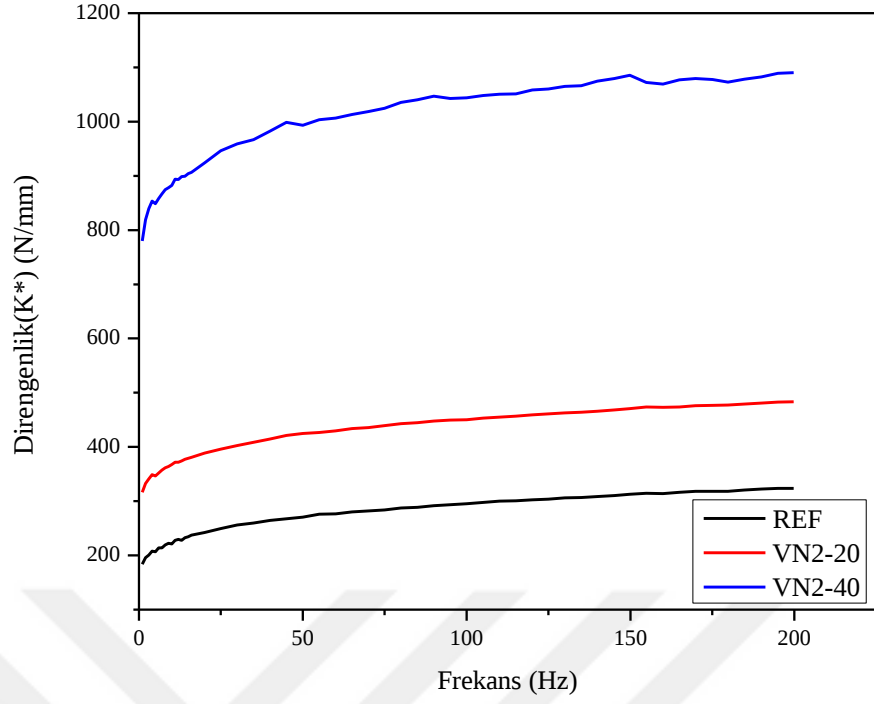
Şekil 4.86. 20 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin $\tan \delta$ değerlerinin frekansla değişimi.



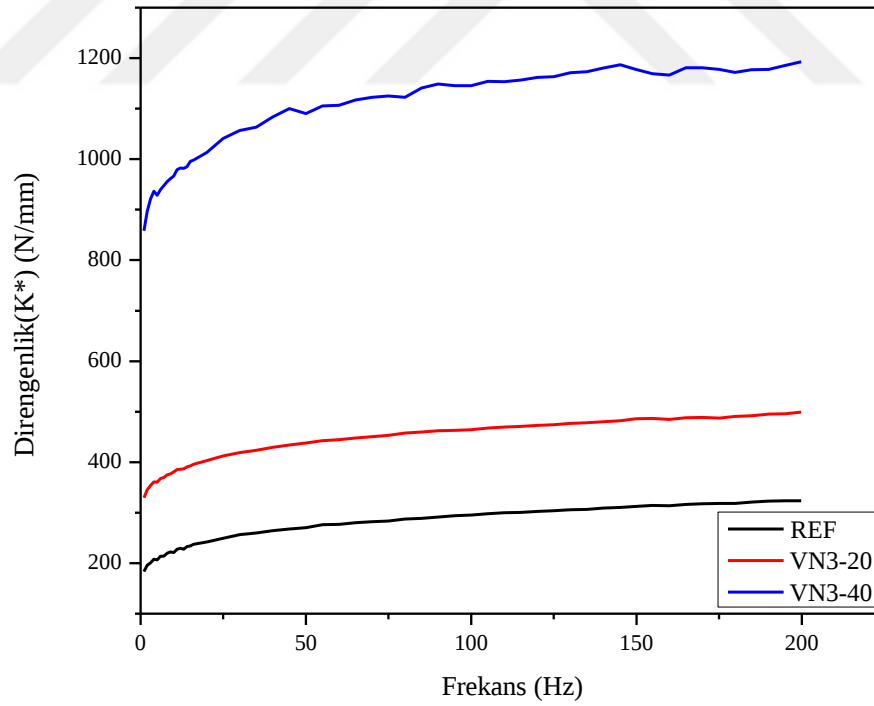
Şekil 4.87. 40 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin $\tan \delta$ değerlerinin frekansla değişimi.

Bir elastomerin dinamik-mekanik özellikleri tanımlayan bir diğer parametre ise direngenliktir. Direngenlik (stiffness) malzemenin uygulanan kuvvet sonucunda oluşan deformasyona karşı gösterdiği direnci ifade eder [62]. Direngenlik (K^*), bir malzemenin elastik modülüne ve şekline bağlı olarak belirlenen bir özelliktir. Direngenlik, birçok mühendislik uygulamasında temel öneme sahiptir, bu nedenle elastiklik modülü, bir malzeme seçerken düşünülen temel özelliklerden biridir. Deformasyon istenmeyen durumlarda yüksek bir elastiklik modülü aranırken, esneklik gerektiğinde düşük bir elastiklik modülü istenir. Dinamik mekanik test cihazı kullanılarak malzemelerin direngenlik değerleri ölçülebilir. Şekil 4.88-4.94'te, karışımların frekansa karşı direngenlik değerleri sunulmuştur. Hazırlanan tüm elastomerlerde silika miktarının artması, dolgu maddesinin takviye edilme özelliğinden dolayı direngenlik miktarlarında artışa neden olmaktadır. Mekanik analizlerden elde edilen elastik modül değerlerinden beklenildiği gibi, modifiye edilmemiş silika türleri (Ultrasil VN2 ve VN3) kullanılarak hazırlanan elastomerlerin direngenlik değerleri, modifiye edilmiş silika türleri içeren karışımlardan daha yüksek olarak tespit edilmiştir. Silika miktarının 20 phr dan 40 phr'a artmasıyla direngenliğin yaklaşık 2,5 kat arttığı görülmüştür.

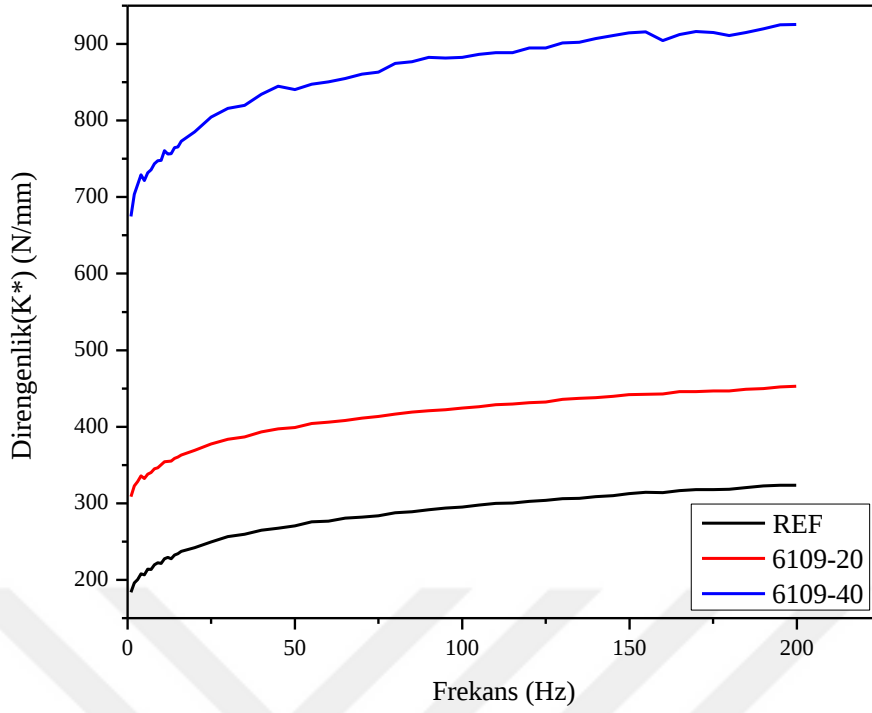
Şekil 4.93-4.94'te görüldüğü gibi, 20 phr silika içeren karışımlar incelendiğinde modifiye edilmemiş silika içeren karışımların direngenlik değerleri diğer karışımlardan daha büyük olduğu gözlenmektedir. Bu sonuç çok düşük deformasyonlarda (MTS'in dinamik mekanik test cihazında deformasyon 0.2 mm dir) silikanın yapısına eklenen silan bağlayıcıların zincir esnekliğine olan katkısının oldukça belirgin olduğunu mikro çevrede direngenlik değerini önemli ölçüde düşürebileceği sonucuna varılmıştır. Direngenlik değerlerinin değişiminden, modifiye edilmiş silika içeren elastomerlerin değerlerinin birbirlerine yakın olduğu tespit edilmiştir. 40 phr silika içeren karışımların değerlendirmeleri, aynı şekilde modifiye edilmemiş silika içeren karışımların direngenlik değerlerinin diğer silikalardan daha yüksek olduğunu göstermektedir. Si-69 silan ile modifiye edilmiş silika (8113-40, 6109-40) içeren karışımların direngenlik değerleri Si-264 silan ile modifiye edilmiş (VP6411-40) silika içeren karışımlardan daha yüksek olduğu belirlenmiştir, bu durum yine çapraz bağ yoğunluğunun değişimine bağlanmıştır. Ayrıca, görüldüğü gibi tüm silika türlerinde silika yüzey alanının büyümesiyle polimer dolgu etkileşimlerinin artması sonucunda direngenlik değerlerinde artış gözlenmiştir.



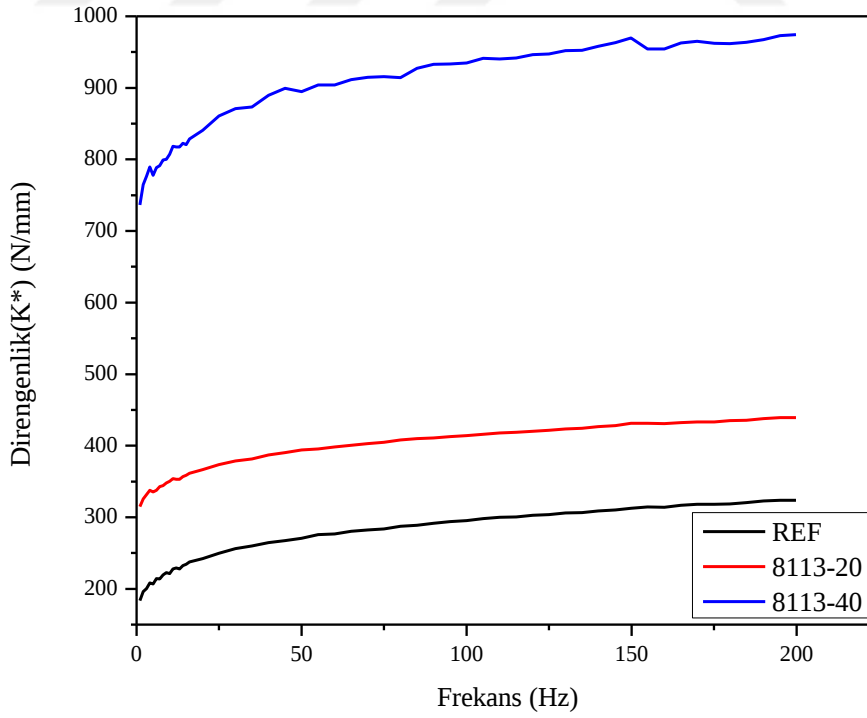
Şekil 4.88. Ultrasil VN2 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin direngenliğinin frekansla değişimi.



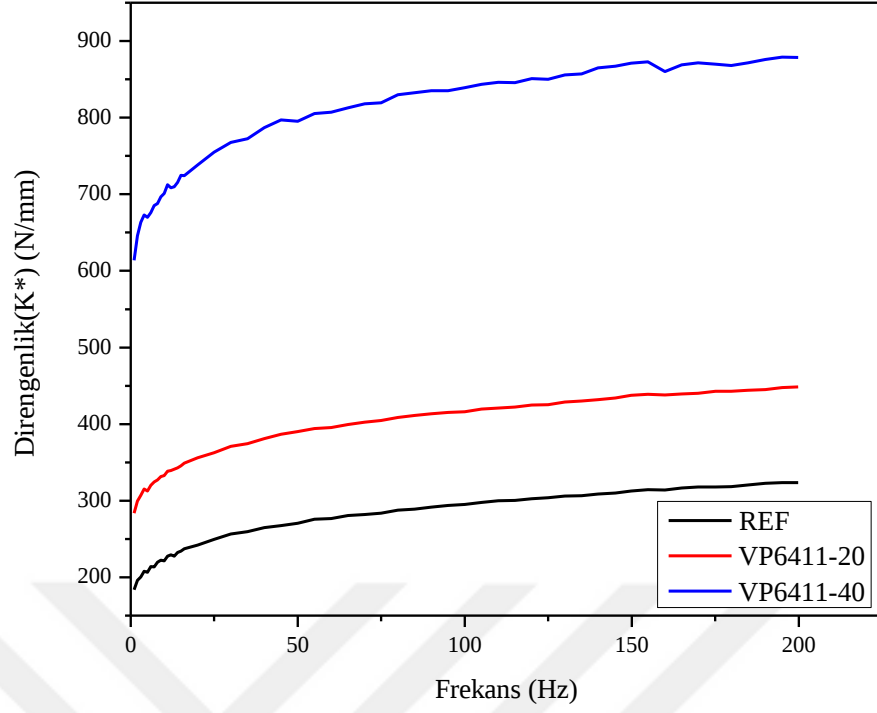
Şekil 4.89. Ultrasil VN3 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin direngenliğinin frekansla değişimi.



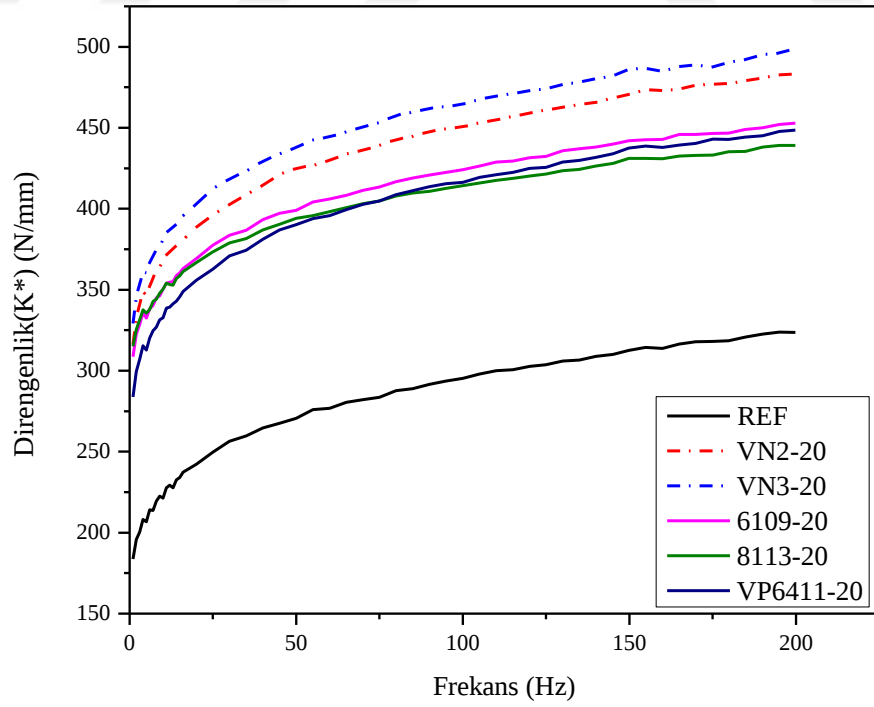
Şekil 4.90. Coupsil 6109 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin direngenliğinin frekansla değişimi.



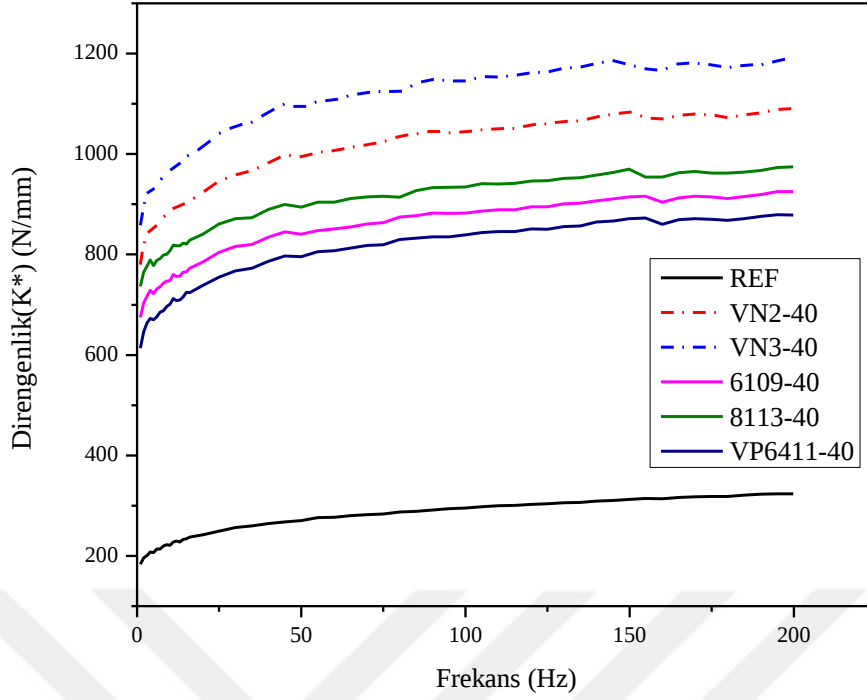
Şekil 4.91. Coupsil 8113 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin direngenliğinin frekansla değişimi.



Şekil 4.92. Coupsil VP6411 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin direngenliğinin frekansla değişimi.



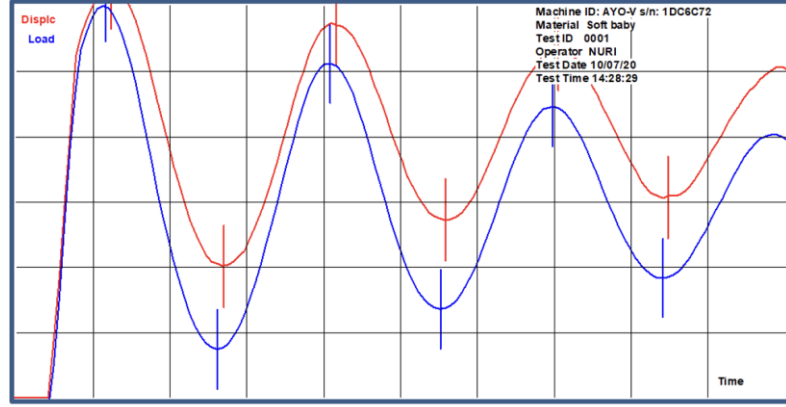
Şekil 4.93. 20 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin direngenliğinin frekansla değişimi.



Şekil 4.94. 40 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin direngenliğinin frekansla değişimi.

4.7. Elastomerlerin Dinamik Özelliklerinin Dinamik Mekanik Yertzley Ossiloskopi (DMYO) ile incelenmesi

Bu tez çalışmasında hazırlanan elastomerlerin dinamik özellikleri, eski bir teknik olmasına rağmen son yıllarda kullanımı giderek artan Dinamik Mekanik Yertzley Ossiloskopi (DMYO) tekniği kullanılarak da incelenmiştir. DMYO, dinamik sıkışma ve kayma testlerini doğal frekansta gerçekleştirir. DMYO, malzemenin kuvvet miktarını ve onun sonucunda oluşan deplasmanı ölçebilir. Bu sinyaller arasındaki faz açısı, malzemenin viskoz bileşeninden kaynaklanan enerji kaybının bir ölçüsüdür. Bu enerji kaybı ASTM standardı D5992'de "Kayıp Açısı" veya "tan delta" terimleri olarak açıklanmaktadır. Bu çalışmada kullanılan DMYO-5 cihazı, "Serbest Rezonans Titreşimi" prensibine dayanan bir cihazdır. Bu cihaz, ASTM D5992 standardı bölüm X5.1'e atıfta bulunularak kullanılmıştır. Log (Δ), iki ardışık zirve arasındaki oranın doğal logaritması olarak tanımlanmaktadır. Sıfır-şiddet(amplitüde) çizgisini belirlemek zor olduğundan, Şekil 4.95'te verilen tepe-tepe genlikleri kullanılmıştır.



Şekil 4.95. Doğal frekansta titreşen bir malzemenin yer değişiminin ve kuvvet değerinin zamanla sinüzoidal değişimi.

Tan delta değerleri, Eşitlik 4.2 ve 4.3 kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen değerler Şekil 4.109-4.110'te, verilmiştir.

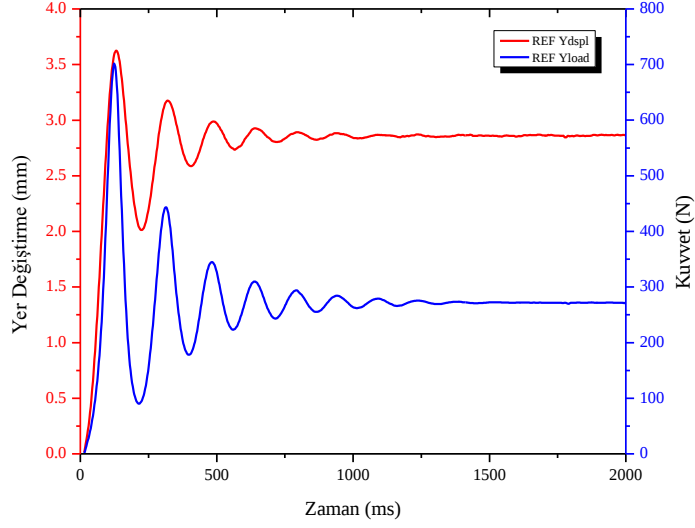
$$\Delta = \ln\left(\frac{a_1}{a_2}\right) \quad (4.2)$$

Burada a_1 ve a_2 , ardışık tepe-tepe amplitüde ifade etmektedir ve $a_1 > a_2$ şeklindedir.

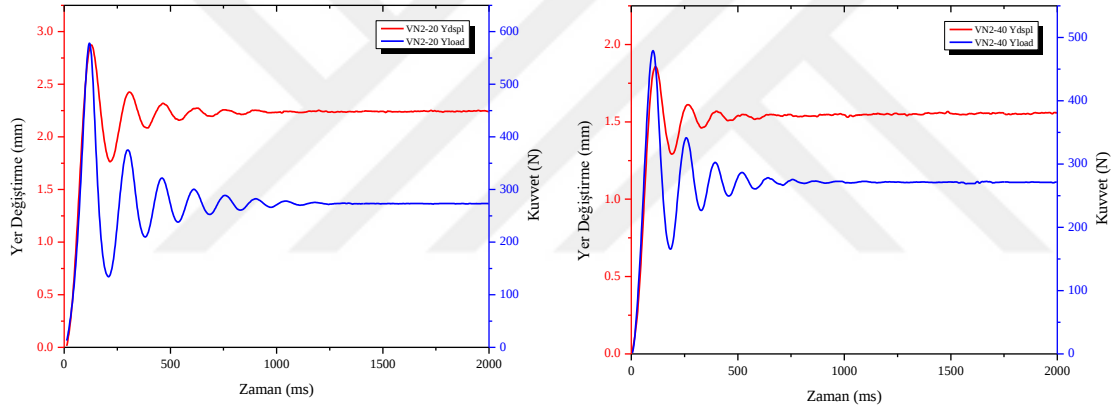
$$\tan \delta = \frac{\Delta}{\pi} \quad (4.3)$$

Hazırlanan elastomerlerin yer değişimi ve kuvvet değerlerinin zamanla sinüzoidal değişimi, Şekil 4.96-4.101'te gösterilmiştir. Bu grafiklerin analiz sonucunda elde edilen $\tan \delta$ (damping factor) değerleri ise Şekil 4.109-4.110 'da gösterilmiştir.

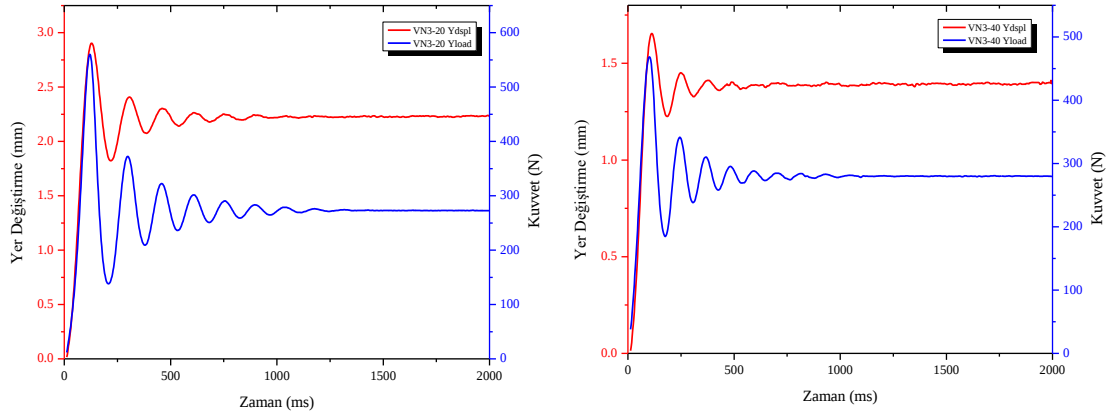
Tan delta sonuçlarının incelenmesi, silika miktarının artması ile tan delta değerlerinde bir artış olduğunu göstermektedir. Modifiye edilmemiş silika türleri ile hazırlanan elastomerlerin tan delta değerlerinin diğer elastomerlerden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Si-69 silan ile modifiye edilmiş silika türleri içeren karışımların tan delta değerleri, Si-264 silan ile modifiye edilmiş silika türleri içeren karışımlardan daha düşük olduğu gözlenmektedir.



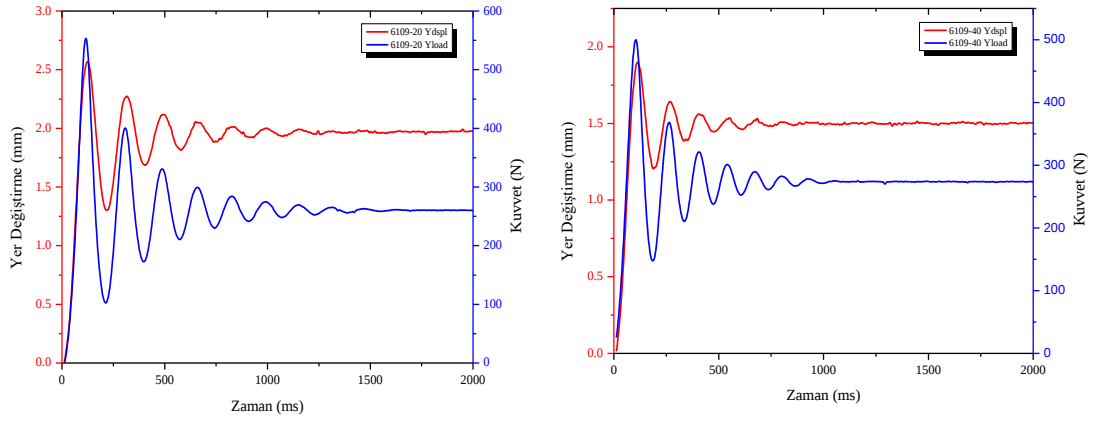
Şekil 4.96. Referans elastomerlerin DMYO deneylerine ait zamanla sinüzoidal değişen yer değişimi ve kuvvet eğrileri.



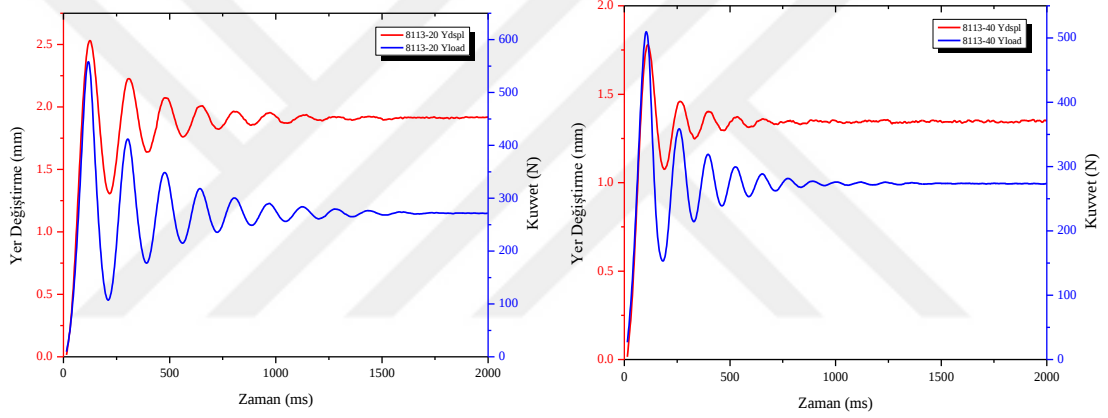
Şekil 4.97. Ultrasil VN2 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin DMYO deneylerine ait zamanla sinüzoidal değişen yer değişimi ve kuvvet eğrileri.



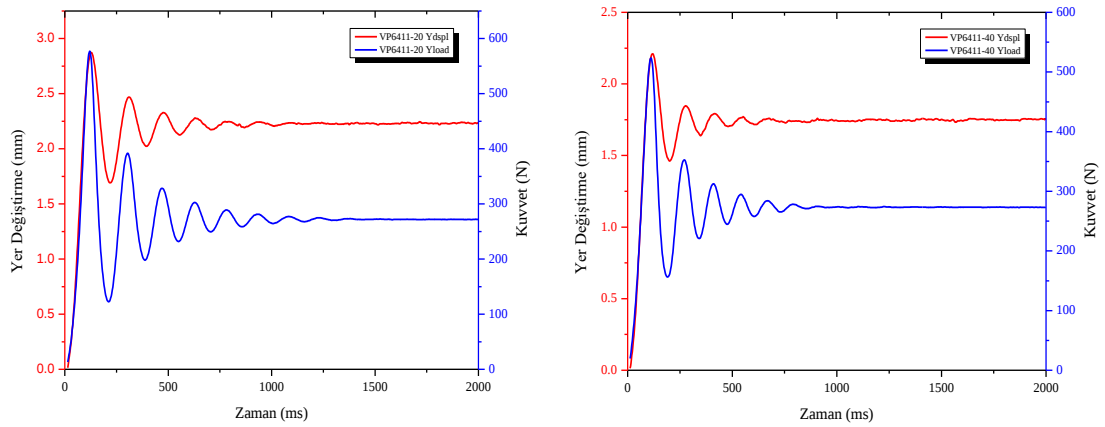
Şekil 4.98. Ultrasil VN3 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin DMYO deneylerine ait zamanla sinüzoidal değişen yer değişimi ve kuvvet eğrileri.



Şekil 4.99. Coupsil 6109 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin DMYO deneylerine ait zamanla sinüzoidal değişen yer değişimi ve kuvvet eğrileri.



Şekil 4.100. Coupsil 8113 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin DMYO deneylerine ait zamanla sinüzoidal değişen yer değişimi ve kuvvet eğrileri.



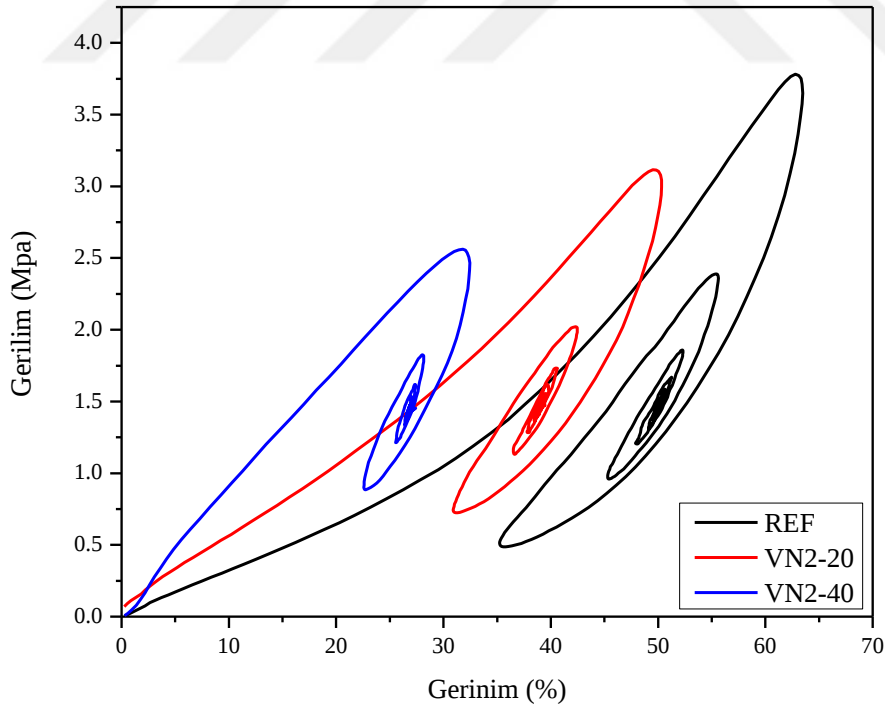
Şekil 4.101. Coupsil VP6411 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin DMYO deneylerine ait zamanla sinüzoidal değişen yer değişimi ve kuvvet eğrileri.

Yüklenme enerjisi veya toplam gerilme enerji yoğunluğu (Eload), malzemenin mekanik olarak şekillendirilmesi için yapılan enerji girişini temsil eder. Bu, yük-deplasman eğrisi altındaki alanı ifade eder.

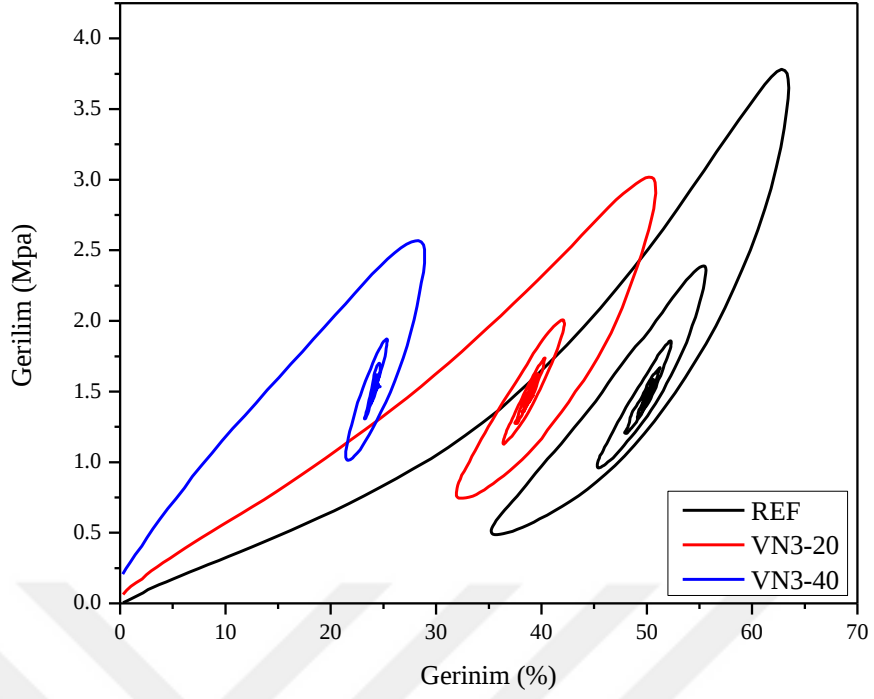
Şekil 4.111’te şematik olarak gösterilen Yertzley histerezis kaybı, gerilim-gerinim eğrilerinde ilk döngüde boşalma eğrisinin altındaki alanın miktarı, yüklenme eğrisinin altındaki alanın miktarından çıkarılarak hesaplanır (Eşitlik 4.4).

$$\nabla E = E_{Yüklenme} - E_{boşalma} \quad (4.4)$$

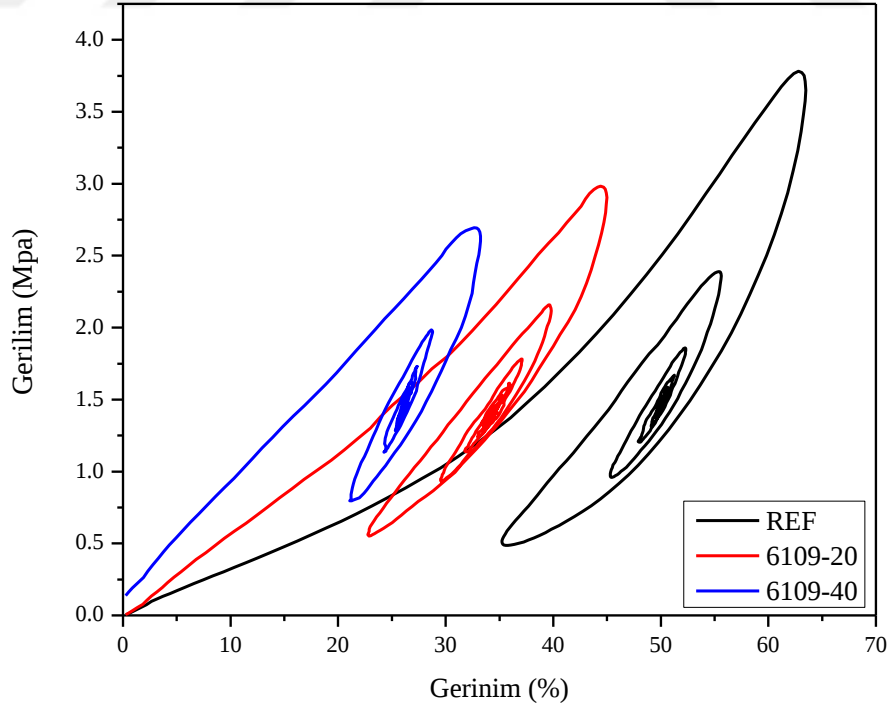
Şekil 4.102-108’deki DMYO deneylerinden elde edilen gerilim-gerinim eğrileri değerlendirilmiştir. Şekil 4.112-113’teki veriler, silika miktarının artmasıyla birlikte tüm karışımlarda Yertzley histerezis kaybı miktarlarında bir artış olduğunu göstermektedir. Bu durum, silika miktarının doğal frekansta elastomerlerin sönümleme özelliklerini etkileyerek enerji kaybını artırdığını gösterir. Özellikle, Si-69 silan ile modifiye edilmiş silika türleri içeren karışımlarda Yertzley histerezis kaybı değerlerinde bir azalma gözlenmiştir. Bu durum, daha önce yapılan dinamik mekanik testlerinin sonuçlarını desteklemektedir.



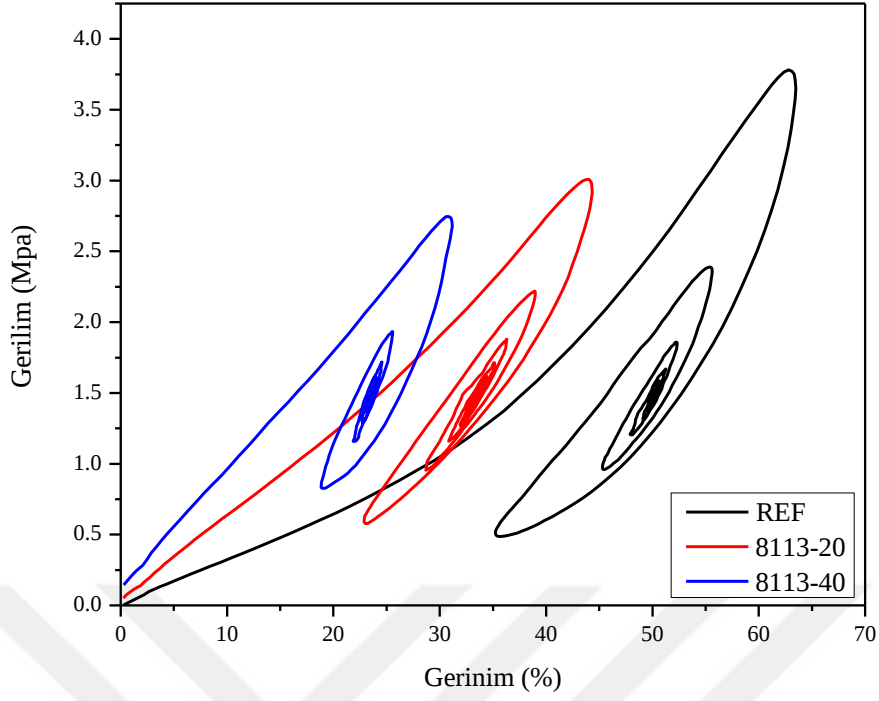
Şekil 4.102. Ultrasil VN2 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin DMYO deneyi sonuçlarına ait gerilim-gerinim eğrileri.



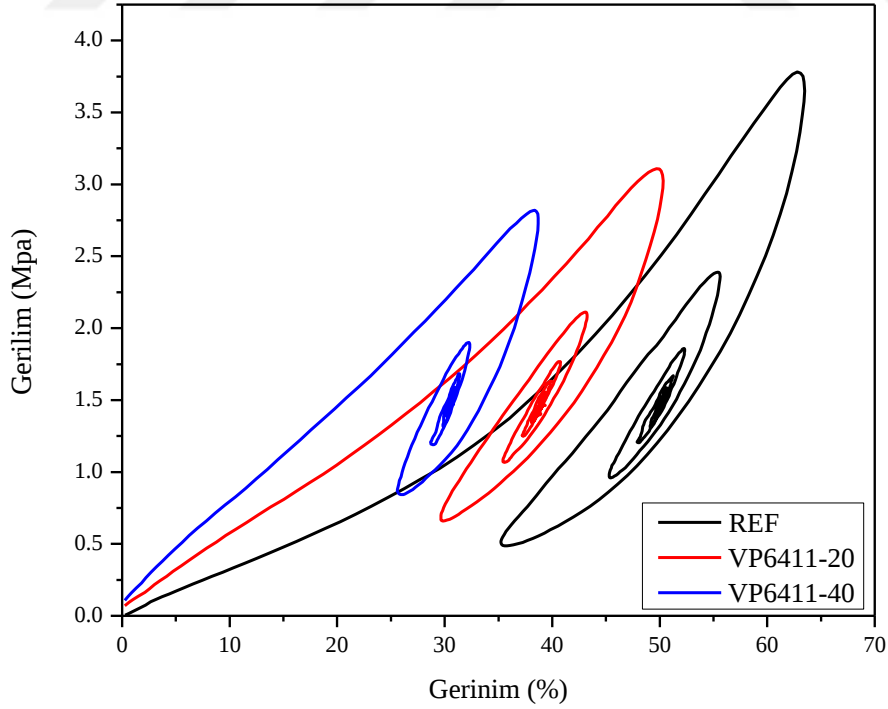
Şekil 4.103. Ultrasil VN3 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin DMYO deneyi sonuçlarına ait gerilim-gerinim eğrileri.



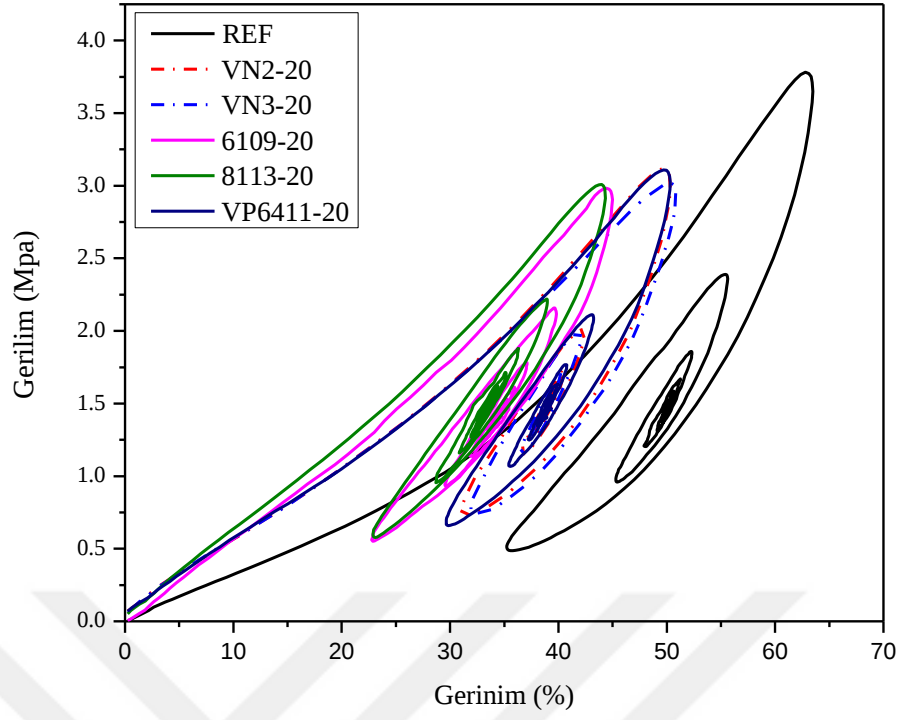
Şekil 4.104. Coupsil 6109 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin DMYO deneyi sonuçlarına ait gerilim-gerinim eğrileri.



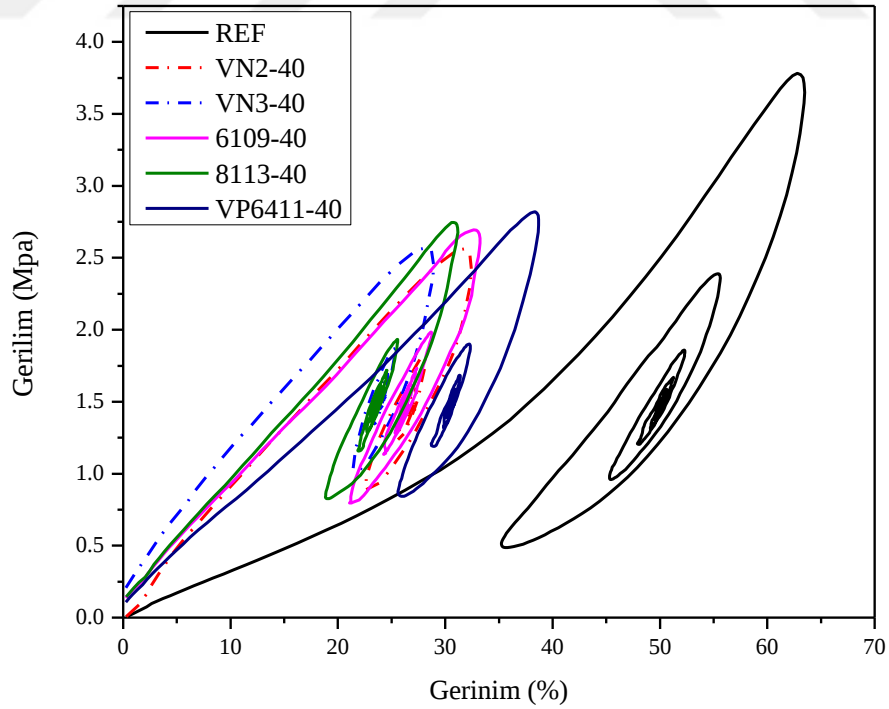
Şekil 4.105. Coupsil 8113 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin DMYO deneyi sonuçlarına ait gerilim-gerinim eğrileri.



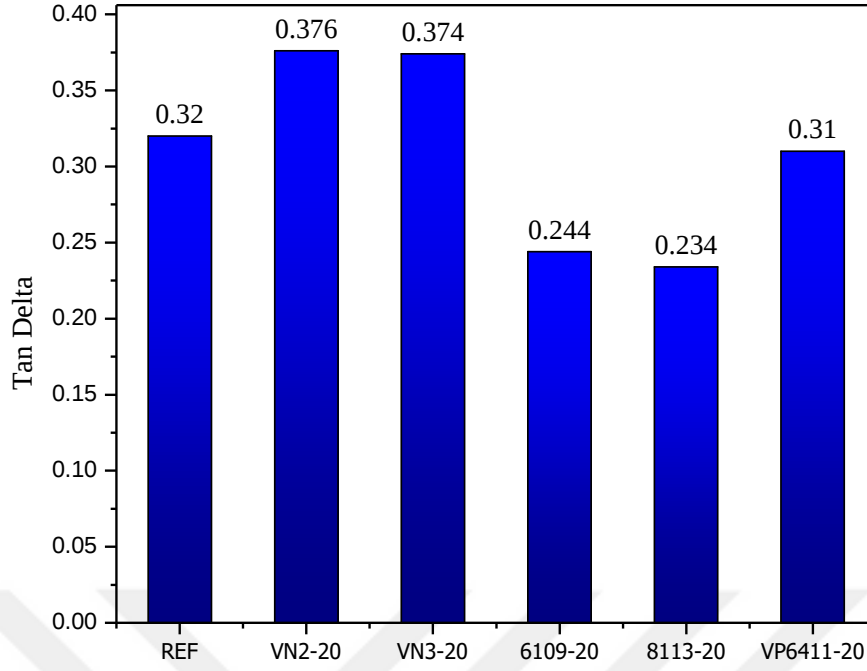
Şekil 4.106. Coupsil VP6411 kullanılarak hazırlanan elastomerlerin DMYO deneyi sonuçlarına ait gerilim-gerinim eğrileri.



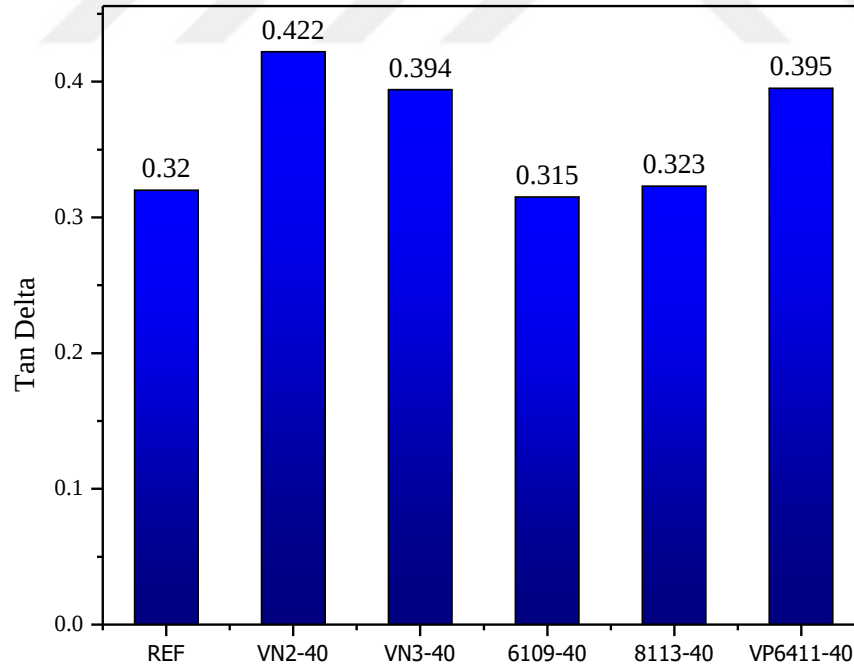
Şekil 4.107. 20 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin DMYO deneyi sonuçlarına ait gerilim-gerinim eğrileri.



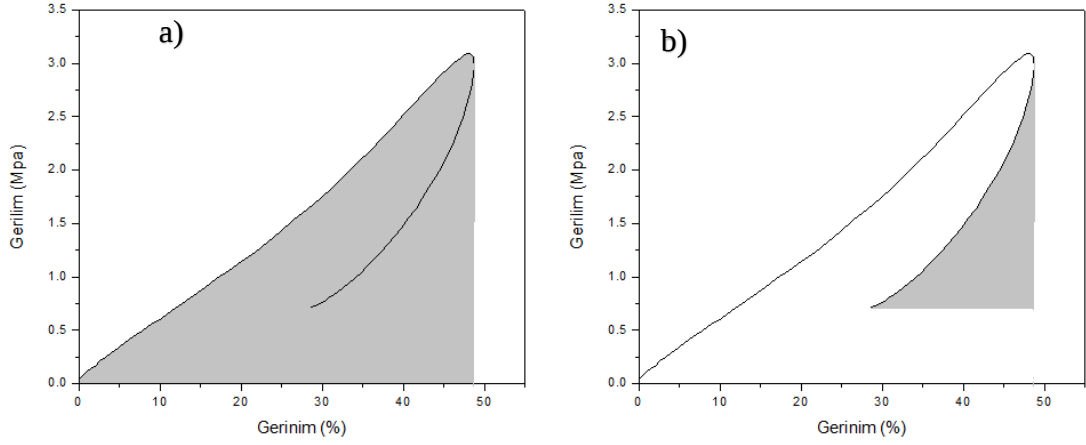
Şekil 4.108. 40 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin DMYO deneyi sonuçlarına ait Gerilim-Gerinim Eğrileri.



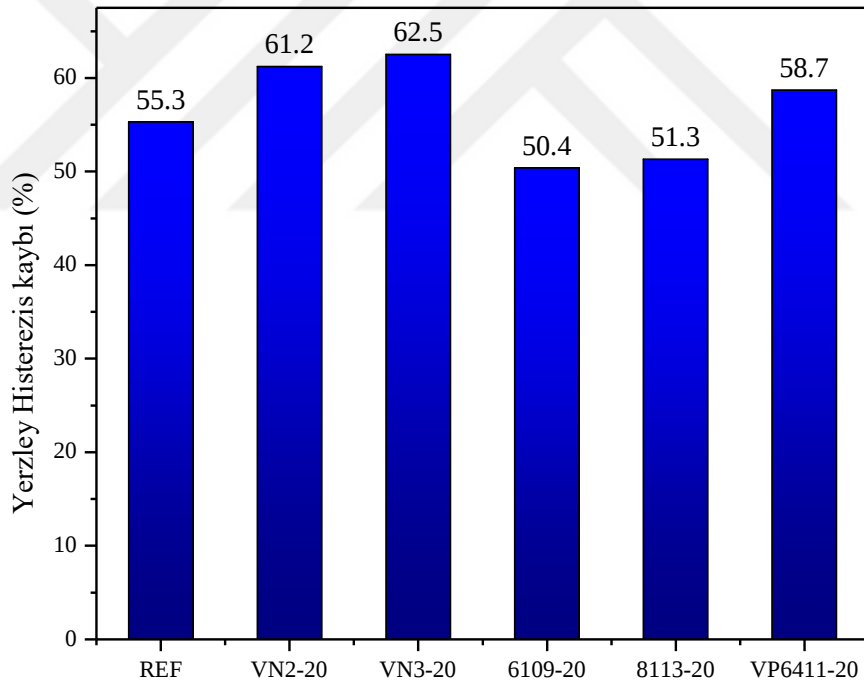
Şekil 4.109. 20 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin Dinamik Mekanik Yertzley Ossilografi (DMYO) deneyi sonuçlarına ait tan Delta Değerleri.



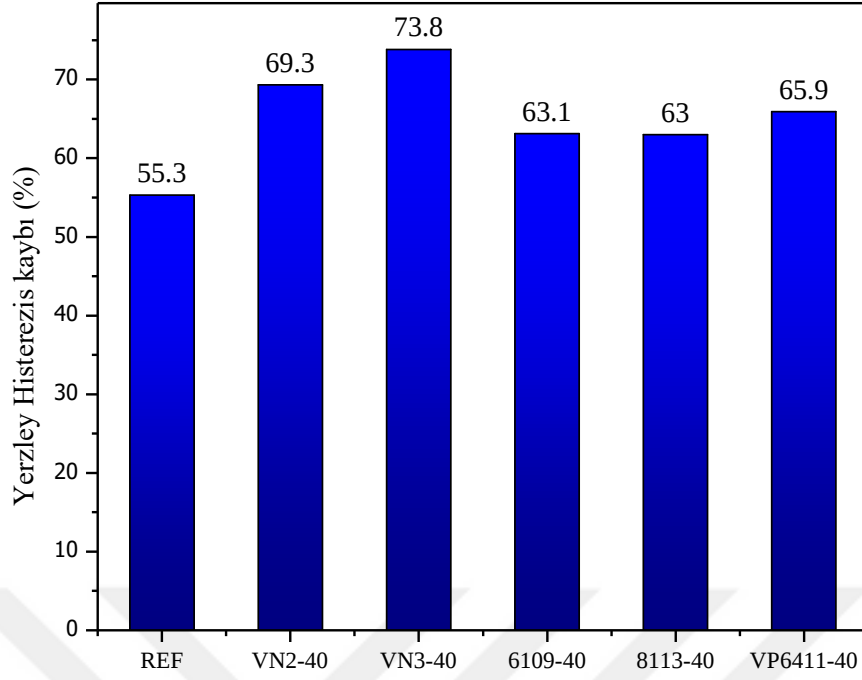
Şekil 4.110. 40 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin Dinamik Mekanik Yertzley Ossiloskopi (DMYO) deneyi sonuçlarına ait tan delta değerleri.



Şekil 4.111. DMYO deneylerinde, gerilim-gerinim eğrilerinde hesaplanan histerezisin yöntemi. a) yükleme eğrisi b) boşalma eğrisi

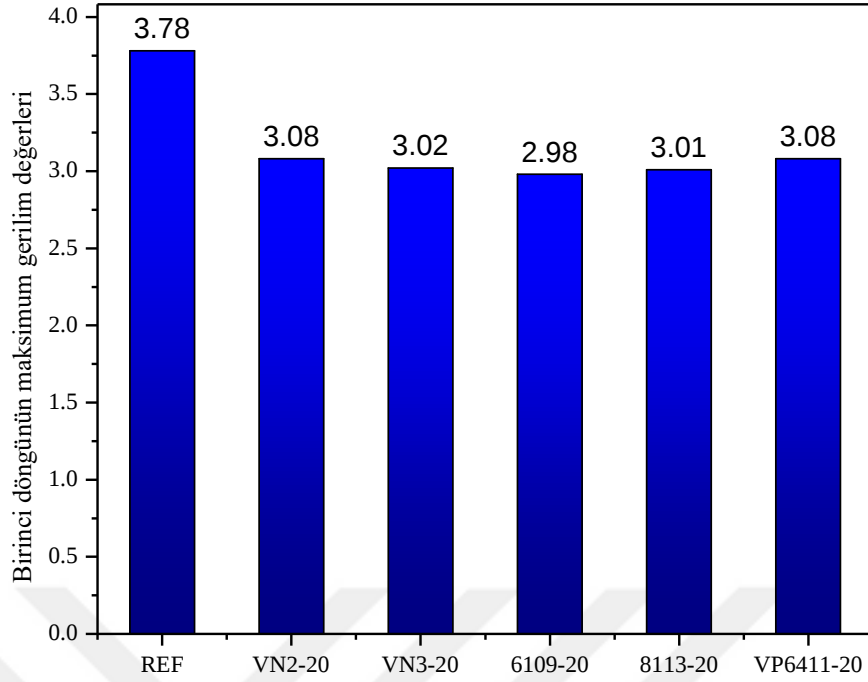


Şekil 4.112. 20 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin (DMYO) deneyi sonuçlarına ait histerezis kaybı değerleri.

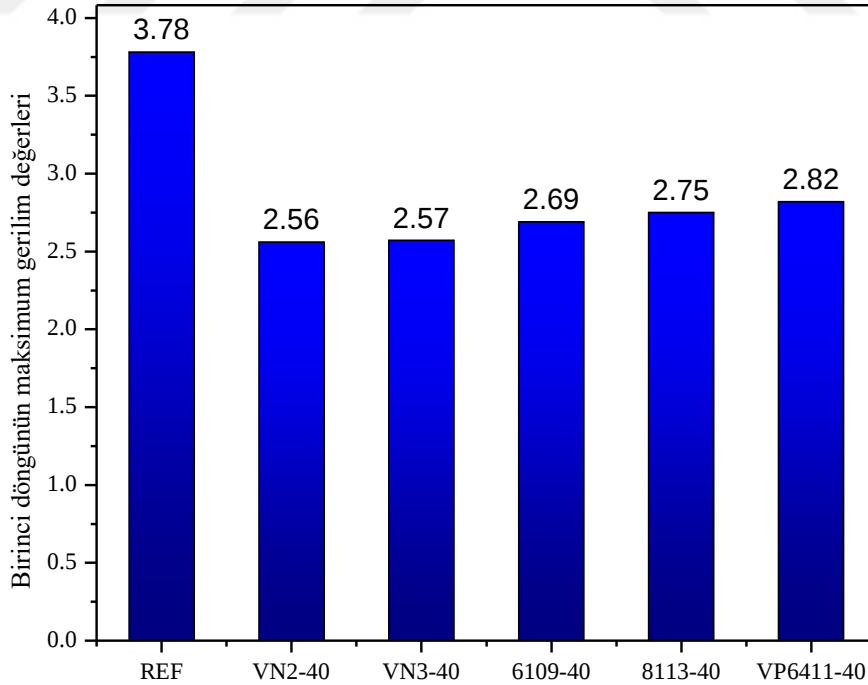


Şekil 4.113. 40 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin (DMYO) deneyi sonuçlarına ait histerezis kaybı değerleri.

Şekil 4.96-4.101’de verilen eğriler kuvvet-yer değiştirme eğrileri olarak tekrar değerlendirilerek Şekil 4.102-4.108 de verilen eğriler elde edilmiştir. DMYO ile elde edilen bu gerinim-gerilim eğrileri bir elastomer malzemenin doğal titreşim frekansında en fazla ne kadar sıkışma (deformasyon) gösterebileceği konusunda da bilgi verebilmektedir. Şekil 4.102-4.108’de verilen gerinim-gerilim döngülü eğrilerin ilk yükleme eğrinin tepe noktasından maksimum sıkışma oranı ve bu sıkışma değeri için gerekli kuvvet değeri tespit edilmiştir. Bu kuvvet değerlerinin 20 ve 40 phr silika içeren sistemler için silika tipi ve modifikasyonu ile değişimi Şekil 4.114-4.115 de verilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi silika oranının artmasıyla elastomerin sertliğini artması sonucu doğal frekanstaki % sıkışma oranı giderek azalmıştır.



Şekil 4.114. 20 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin (DMYO) deneyi sonuçlarına ait birinci döngünün maksimum gerilim değerleri.



Şekil 4.115. 40 phr farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin (DMYO) deneyi sonuçlarına ait birinci döngünün maksimum gerilim değerleri.

DMYO sistemi ile yapılan bu çalışmalar hazırlanan elastomerlerin 2kg (20 N) lik bir yük altında doğal frekansta nasıl bir dinamik-mekanik özellik göstereceği, sönümleme (damping) zelliklerinin nasıl değişeceği konusunda bilgiler vermiştir. Bu sonuçlar hazırlanan elastomer sistemlerinin ileride titreşim sönümleyici malzeme olarak kullanılması durumunda hangi sistemin, hangi uygulama alanı için daha uygun olacağı konusunda ayrıntılı bir veri tabanı elde edilmesini sağlamıştır.



5. TOPLU SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, poli(epiklorohidrin-ko-etilen oksit-ko-allil glisidil eter) (GECO) terpolimeri esaslı elastomerlerin özellikleri üzerinde farklı silika türlerinin etkilerini incelemek amacıyla farklı tanecik boyutuna ve yüzey modifikasyonuna sahip silikalar farklı oranlarda kullanılarak bir dizi elastomer sistemi hazırlanmıştır. Çalışmanın temel amacı, farklı silika türlerinin ve modifikasyonunun elastomer özellikleri üzerindeki etkilerini anlamak ve bu bilgilerle elastomer malzemelerin özelliklerini optimize etmektir. Elde edilen sonuçlar aynı zamanda belirli uygulamalara yönelik özel elastomer karışımların geliştirilmesine yönelik bir bilgi birikiminin elde edilmesini hedeflemiştir.

Çalışmada önce farklı silika türlerinin polimer karışımlarının vulkanizasyon özelliklerine etkisi incelenmiştir. 20 phr ve 40 phr silika içeren karışımların vulkanizasyon eğrileri karşılaştırılmıştır. Bulgular, silika partikül miktarının ve boyutunun tork değerleri üzerinde belirgin bir etkisi olduğunu ortaya koymuştur. Partikül boyutları küçüldükçe, yüzey alanları artmakta ve bu durum tork değerlerinde artışa neden olmaktadır. Si-264 ve Si-69'un farklı etkilere sahip olduğu belirlenmiş, Si-264 ile modifiye edilmiş karışımların tork değerlerinin Si-69 ile modifiye edilmiş karışımlardan daha düşük olduğu gözlenmiştir. Modifikasyon kürlenme süresi üzerinde de etkili olmuş ve modifiye silika içeren karışımlarda optimal kürleme süresinde artış gözlenmiştir. GECO polimerindeki klor gruplarının kür davranışındaki etkisi üzerine daha fazla araştırmaya ihtiyaç olduğu belirlenmiştir.

Elastomerlerin mekanik analizleri sonucunda silika miktarındaki artışın çekme dayanımı ve kopmadaki uzama değerlerini artırdığını görülmüştür. Silika yüzey alanının artmasıyla birlikte kopma dayanımı ve elastik modül değerlerindeki artışlar gözlenmiştir. Silan grupları ile modifiye edilmiş silika içeren elastomerlerin daha düşük elastik modül değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Si-69 modifiye silika içeren karışımlarda çekme dayanımı ve kopma uzaması değerlerinde bir azalma gözlenmiştir. Ayrıca, Si-69 ile modifiye edilen silikaların Si-264 ile modifiye edilenlere göre daha yüksek %100, %200 ve %300 modül değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar, silika türlerinin yüzey modifikasyonunun elastomer mekanik özelliklerini etkileyebileceğini ve önemli bir rol oynadığını göstermektedir. Si-69 modifiye edilmiş silikaların çapraz bağlanma reaksiyonlarına olan katkısı sonucunda mekanik özelliklerin Si-464 ile modifiye edilmiş silanlara oranla daha da arttırılabileceği sonucuna varılmıştır.

Elastomerlerin statik-mekanik analizler sonucunda bağıl histerezis kayıpları değerlendirilmiş, silika miktarının artmasıyla bağıl histerezis miktarında artış gözlenmiştir. Silan modifikasyonu ile bağıl histerezis değerinin azaldığı ve özellikle, Si-69 ile modifiye edilen silika türleri kullanılarak hazırlanan elastomerlerin bağıl histerezis değerinin Si-264 ile modifiye edilmiş silan kullanılarak hazırlanan elastomerlerden daha düşük olduğu bulunmuştur. Bunun en önemli sebebinin daha fazla kükürt verici bir sistem olan Si-69 ile hazırlanan elastomerlerin çapraz bağ yoğunluğunun dolayısıyla lastiki elastikliğinin daha fazla olmasının bir sonucu olduğu düşünülmüştür. Ayrıca, modifiye edilmemiş silika türlerinin bağıl histerezis değerleri, silanla modifiye edilmiş silika türlerinden daha yüksek bulunmuştur. Bu sonuçlar, silika miktarı ve yüzey modifikasyonunun bağıl histerezis üzerinde önemli etkileri olduğunu göstermektedir. Elastomerlerin %50 sıkıştırmak için gereken gerilim değerindeki değişimler de incelenmiştir. Silika miktarındaki artış, elastomer sertliğini ve sıkıştırma gerilimini artırmıştır. Si-69 ile modifiye edilen silika türlerinde gerilim değerleri daha yüksekken, Si-264 ile modifiye edilmiş daha düşüktür. Modifiye edilmemiş elastomerde ise polimer-polimer etkileşimlerinin daha yüksek olması sebebiyle en yüksek gerilim değeri gözlenmiştir.

GECO elastomerlerin sıcaklık taramalı gerilme-durulma özelliklerini inceleyerek, silika boyutu, miktarı ve yüzey modifikasyonunun relaksasyon özelliklere olan etkisinin belirlenmesi amaçlamıştır. Si-69 silan ile modifiye edilmiş karışımlar, izotermal durulma sürecinde en az gerilim kaybına sahipken, modifiye edilmemiş silika içeren elastomerler daha fazla gerilim kaybı yaşamıştır. Modifiye edilmiş silikalar, daha düşük durulma sağlayarak mekanik özelliklerini koruma yeteneklerini artırmıştır. Elastomerlerinin TSSR ile elde edilen izotermal olmayan durulma eğrilerine dair yapılan değerlendirmeler, 20 ve 40 phr silika içeren elastomerlerde, 6109 ve 8113 karışımlarının T10, T50 ve T90 değerlerinin diğer elastomerlere kıyasla genellikle daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Kauçuk İndeksi (RI) değerleri, 40 phr VN2 ve VN3 silika içeren karışımlarda diğer karışımlara göre daha düşük bulunmuştur. Modifiye edilmiş silika içeren elastomerlerin diğerlerine göre daha yüksek çapraz bağ yoğunluklarına sahip olduğu görülmüştür.

RPA ile 70°C sıcaklıkta ve 1 Hz frekansta yapılan gerinim taramasında, silika dolgunun matris içinde dağılımı konusunda bilgiler elde edilmiştir. Düşük gerinimlerde, kauçuktaki dolgu-dolgu etkileşimleri belirgin hale gelirken, yüksek gerinimlerde dolgu-kauçuk etkileşimleri öne çıkmıştır. Payne etkisi analizinde, modifiye edilmemiş silikaların depo

modülü (G') değerleri, modifiye edilmiş silikalara kıyasla özellikle 40 phr silika içeren karışımlarda daha yüksek bulunmuştur.

Elastomerlerin dinamik-mekanik özellikleri MTS cihazı ile incelemiştir. Elde edilen sonuçlar, silika içermeyen GEKO elastomerinin daha düşük doğal frekans ve sönümleme frekansına sahip olduğunu göstermiştir. Silika modifikasyonun elastomerin damping özelliklerine az da olsa etkisi olduğu belirlenmiş, modifiye edilmiş silika kullanımının doğal frekanslarda azalmaya neden olduğu belirlenmiştir. Elde edilen frekans-iletilebilirlik eğrileri üzerinden yapılan değerlendirmelerde, silika içeriğinin artmasıyla birlikte $\tan \delta$ değerlerinde artış gözlenmiştir. Farklı silika türleri arasında yapılan karşılaştırmalarda, Si-69 silan ile modifiye edilmiş silika içeren elastomerlerin $\tan \delta$ değerlerinin diğerlerine göre düşük olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, 40 phr silika içeren karışımlarda elastomerlerin $\tan \delta$ değerleri arasında belirgin farklılıklar tespit edilmiş, frekansa bağlı olarak sönümleme özelliklerindeki değişimlerin önemli olduğu vurgulanmıştır. Elde edilen direngenlik sonuçlarına göre silika miktarının artmasıyla birlikte direngenlik değerlerinde belirgin bir artış gözlenmiştir. Modifiye edilmemiş silika türlerini içeren elastomerlerin direngenlik değerleri, modifiye edilmiş silika içeren karışımlardan daha yüksek bulunmuştur. Silika miktarının 20 phr'dan 40 phr'a çıkmasıyla direngenliğin yaklaşık 2,5 kat arttığı belirlenmiştir. Bu bulgular, silika içeriğinin direngenlik üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu ve bu parametrenin malzemenin mekanik özelliklerini belirlemede kilit faktörlerden birisi olduğu sonucuna varılmıştır.

DMYO sistemi ile yapılan çalışmalar hazırlanan elastomerlere 20 N luk bir moment uygulandığında, doğal frekanstaki dinamik-mekanik özelliklerinin GEKO elastomerlerinin hazırlanmasında kullanılan silikanın tipine modifikasyonuna ve silikanın tanecik boyutuna bağlı olarak değiştiği doğal frekansta elde edilen değişimlerin zorlamalı (forced frekansa) elde edilen değişimlerle paralellik gösterdiği görülmüştür. Bu sonuçlar hazırlanan elastomer sistemlerinin ileride titreşim sönümleyici malzeme olarak kullanılması durumunda hangi sistemin, hangi uygulama alanı için daha uygun olacağı konusunda ayrıntılı bir veri tabanı elde edilmesini sağlamıştır.

6. KAYNAKLAR

- [1] A. Ciesielski, L. Rapra Technology, An introduction to rubber technology, Rapra Technology Ltd. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire [Great Britain], Shawbury, Shrewsbury, Shropshire [Great Britain], 1999.
- [2] R.C.E. Klingender, Handbook of Specialty Elastomers (1st ed.). , CRC Press. , ((2008)).
- [3] E.J. Vandenberg, Discovery and Development of Epichlorohydrin Elastomers, Journal of Elastomers & Plastics, 14 (1982) 243-256.
- [4] M.J. Wang, Effect of filler-elastomer interaction on tire tread performance part I, KGK rubberpoint, 60 (2007) 438-443.
- [5] J. Leblanc, Rubber-filler interaction and rheological properties in filled compounds, Progress in Polymer Science, 27 (2002) 627-687.
- [6] A. Mujtaba, M. Keller, S. Ilisch, H.J. Radusch, M. Beiner, T. Thurn-Albrecht, K. Saalwächter, Detection of Surface-Immobilized Components and Their Role in Viscoelastic Reinforcement of Rubber–Silica Nanocomposites, ACS Macro Letters, 3 (2014) 481-485.
- [7] O.S.C.C.E.S.A.M.L.S. coupling, p. agents in silica-filled rubber and their role in the filler surface interactions." 2001, communication.
- [8] P. Sae-oui, C. Sirisinha, U. Thepsuwan, K. Hatthapanit, Roles of silane coupling agents on properties of silica-filled polychloroprene, European Polymer Journal, 42 (2006) 479-486.
- [9] S.S. Choi, Influence of Silane Coupling Agent on Properties of Filled Styrene-Butadiene Rubber Compounds, Korea Polymer Journal, 8 (2000) 285-291.
- [10] r.a. higgins, materials for the engineering technician, edward arnold, uk, 1987.
- [11] M. John, S. Thomas, K. Varughese, Mechanical properties of sisal/oil palm hybrid fiber reinforced natural rubber composites, Composites Science and Technology, 64 (2004) 955-965.
- [12] M. John, B. Francis, K. Varughese, S. Thomas, Effect of chemical modification on properties of hybrid fiber biocomposites, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 39 (2008) 352-363.
- [13] E.C. Gregg, Jr., J.H. Macey, The Relationship of Properties of Synthetic Poly(Isoprene) and Natural Rubber in The Factory. The Effect of Non-Rubber Constituents of Natural Rubber, Rubber Chemistry and Technology, 46 (1973) 47-66.
- [14] S. Amnuaypornsrri, A. Nimpaiboon, J. Sakdapipanich, Role of Phospholipids and Proteins on Gel Formation and Physical Properties of NR During Accelerated Storage, KGK rubberpoint, (2009) 88.
- [15] W.C. Wake, B.K. Tidd, M.J.R. Loadman, Analysis of Rubber and Rubber-like Polymers, Applied Science 1983.
- [16] G. Shukla, R.C. Ferrier Jr, The versatile, functional polyether, polyepichlorohydrin: History, synthesis, and applications, Journal of Polymer Science, 59 (2021) 2704-2718.

- [17] J.M.D.C.C. M. E. B. Pruitt, Patent US2706181A, 1955.
- [18] J.M.D.C.C. M. E. B. Pruitt, Patent US2871219A, 1955.
- [19] H. Hu, W. Yuan, Z. Jia, G.L. Baker, Ionic liquid-based random copolymers: a new type of polymer electrolyte with low glass transition temperature, *RSC Advances*, 5 (2015) 3135-3140.
- [20] J. Sanchez, C. Charmette, P. Gramain, Poly(ethylene oxide-co-epichlorohydrin) membranes for carbon dioxide separation, *Journal of Membrane Science*, 205 (2002) 259-263.
- [21] C.M. Tuan, V.D. Cong Tinh, D. Kim, Anion Exchange Membranes Prepared from Quaternized Polyepichlorohydrin Cross-Linked with 1-(3-aminopropyl)imidazole Grafted Poly(arylene ether ketone) for Enhancement of Toughness and Conductivity, *Membranes*, 10 (2020) 138.
- [22] M. Şen, O. Soydaş, D. Aksüt, Preparation and characterization of high damping poly(epichlorohydrin) and poly(epichlorohydrin-co-ethylene oxide-co-allyl glycidyl ether) elastomers: I. Effect of curing system and blending on the damping properties, *Reactive and Functional Polymers*, 184 (2023) 105520.
- [23] M. Şen, Z. Çınar Esin, D. Aksüt, Identification of the effect of ionizing radiation on epichlorohydrin-based homo-, co-, and ter-polymers, *Radiation Physics and Chemistry*, 206 (2023) 110809.
- [24] M.A. Soto-Oviedo, M.-A. De Paoli, Photo-oxidative degradation of poly(epichlorohydrin-co-ethylene oxide) elastomer at 254 nm, *Polymer Degradation and Stability*, 76 (2002) 219-225.
- [25] R.N. Mahaling, G.K. Jana, C.K. Das, Modified nanofiller epichlorohydrin elastomer composite, *Composite Interfaces*, 11 (2005) 701-710.
- [26] R. Rothon, Particulate fillers in elastomers, *Fillers for Polymer Applications, Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series*, (2017) 125.
- [27] Preface to the Third Edition, in: J.E. Mark, B. Erman, F.R. Eirich (Eds.) *Science and Technology of Rubber (Third Edition)*, Academic Press, Burlington, 2005, pp. xiii.
- [28] Preface to the First Edition, in: J.E. Mark, B. Erman, F.R. Eirich (Eds.) *Science and Technology of Rubber (Third Edition)*, Academic Press, Burlington, 2005, pp. xvii-xviii.
- [29] Organization for Economic Cooperation and Development (OECD), *SIDS Initial Assessment Report for SIAM 19: Synthetic Amorphous Silica and Silicates*, 2004.
- [30] *Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals - Solids and Others industry*, EUROPEAN COMMISSION
- [31] D.W. Schaefer, T.P. Rieker, M.M. Agamalian, J.S. Lin, D.A. Fischer, S.K. Sukumaran, C. Chen, G. Beaucage, C.R. Herd, J.J. Ivie, Multilevel Structure of Reinforcing Silica and Carbon, *Journal of Applied Crystallography*, 33 (2000) 587-591.
- [32] J. Schlomach, M. Kind, Investigations on the semi-batch precipitation of silica, *Journal of Colloid and Interface Science*, 277 (2004) 316-326.
- [33] B. Willemina, Silica reinforced tyre rubbers: mechanistic aspects of the role of coupling agents, *Journal of Membrane Science - J MEMBRANE SCI*, (2002).

- [34] L.H.-D. Blume A, Meon W, Uhrlandt S, (2004) Rubber compounding, CRC Press, Boca Raton.
- [35] S.S. Sarkawi, Nano-reinforcement of tire rubbers: silica-technology for natural rubber: exploring the influence of non-rubber constituents on the natural rubber-silica system, Faculty of Engineering Technology, University of Twente Elastomer Technology and Engineering, 2013.
- [36] D.W. Sindorf, G.E. Maciel, Cross-polarization magic-angle-spinning silicon-29 nuclear magnetic resonance study of silica gel using trimethylsilane bonding as a probe of surface geometry and reactivity, *The Journal of Physical Chemistry*, 86 (1982) 5208-5219.
- [37] A. Blume, J. Jin, A. Mahtabani, X. He, S. Kim, Z.J. Andrzejewska, New Structure Proposal for Silane Modified Silica, *International Rubber Conference, IRC 2019*, 2019.
- [38] S. REZELMAN, Compounding And Characterization Of Tire Tread Compounds Using Functionalized Rubber, *Mechanical Engineering, University of Twente, HORST HR N109*, 2023.
- [39] A. Bodaghi, An overview on the recent developments in reactive plasticizers in polymers, *Polymers for Advanced Technologies*, 31 (2020) 355-367.
- [40] S. Ezzoddin, A. Abbasian, M. Aman-Alikhani, S. Taghvaei, The influence of non-carcinogenic petroleum-based process oils on tire compounds' performance, *Iranian Polymer Journal*, 22 (2013).
- [41] M.I. Kinro Hashimoto, Akio Maeda, and Noboru Watanabe, Epichlorohydrin Rubber Vulcanized with Triazine Thiols—An Advanced System, presented at The Rubber Division, American Chemical Society Meeting Atlanta, Georgia, 1986.
- [42] A. Barbe, K. Bökamp, C. Kummerlöwe, H. Sollmann, N. Vennemann, S. Vinzelberg, Investigation of modified SEBS-based thermoplastic elastomers by temperature scanning stress relaxation measurements, *Polymer Engineering & Science*, 45 (2005) 1498-1507.
- [43] N. Vennemann, K. Bökamp, D. Bröker, Crosslink Density of Peroxide Cured TPV, *Macromolecular Symposia*, 245-246 (2006) 641-650.
- [44] C.W. De Silva, *Vibration damping, control, and design*, Crc Press 2007.
- [45] S. Kaul, *Modeling and analysis of passive vibration isolation systems*, Elsevier 2021.
- [46] A. Payne, R. Whittaker, Low strain dynamic properties of filled rubbers, *Rubber chemistry and technology*, 44 (1971) 440-478.
- [47] A.R. Payne, Effect of dispersion on the dynamic properties of filler-loaded rubbers, *Journal of Applied Polymer Science*, 9 (1965) 2273-2284.
- [48] ASTM, ASTM D5289 – 12, Standard Test Method for Rubber Property—Vulcanization Using Rotorless Cure Meters 2012.
- [49] ASTM D2240 - 05(2010), Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness, 2010.
- [50] P. Sae-oui, C. Sirisinha, U. Thepsuwan, K. Hatthapanit, Comparison of reinforcing efficiency between Si-69 and Si-264 in an efficient vulcanization system, *Polymer Testing*, 23 (2005) 871-879.

- [51] M. Pöschl, M. Vašina, Study of the Mechanical, Sound Absorption and Thermal Properties of Cellular Rubber Composites Filled with a Silica Nanofiller, *Materials*, 14 (2021) 7450.
- [52] C. Ma, T. Ji, C. Robertson, R. Babu, J. Zhu, Y. Dong, Molecular insight into the Mullins effect: Irreversible disentanglement of polymer chains revealed by molecular dynamics simulation, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19 (2017).
- [53] J. Diani, B. Fayolle, P. Gilormini, A review on the Mullins effect, *European Polymer Journal*, 45 (2009) 601-612.
- [54] Z. Çınar Esin, M. Şen, Effect of radiation on the mechanical, energy dissipation and vibration-damping properties of platinum-cured vinyl-methyl-polysiloxane elastomer, *Radiation Physics and Chemistry*, 202 (2023) 110568.
- [55] A.M.R. Persson, E. Andreassen, Cyclic Compression Testing of Three Elastomer Types-A Thermoplastic Vulcanizate Elastomer, a Liquid Silicone Rubber and Two Ethylene-Propylene-Diene Rubbers, *Polymers (Basel)*, 14 (2022).
- [56] Z. Wang, H. Zhao, J. Zhao, X. Wang, Dynamically Vulcanized Styrene-Butadiene Rubber/Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer/High Impact Polystyrene Blends Compatibilized by Styrene-Butadiene-Styrene Block Copolymer, *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 50 (2010) 51-61.
- [57] P. Sae-oui, C. Sirisinha, U. Thepsuwan, K. Hatthapanit, Dependence of mechanical and aging properties of chloroprene rubber on silica and ethylene thiourea loadings, *European Polymer Journal*, 43 (2007) 185-193.
- [58] L. Mullins, Softening of Rubber by Deformation, *Rubber Chemistry and Technology*, 42 (1969) 339-362.
- [59] A.Y. Coran, R. Patel, Rubber-Thermoplastic Compositions. Part VIII. Nitrile Rubber Polyolefin Blends with Technological Compatibilization, *Rubber Chemistry and Technology*, 56 (1983) 1045-1060.
- [60] M. Heinz, N. Vennemann, M. Wu, Determination of the crosslinking density of silica-filled mixtures using TSSR, *Gummi, Fasern, Kunststoffe*, 70 (2017) 109-113.
- [61] J.A.C. Harwood, L. Mullins, A.R. Payne, Stress softening in natural rubber vulcanizates. Part II. Stress softening effects in pure gum and filler loaded rubbers, *Journal of Applied Polymer Science*, 9 (1965) 3011-3021.
- [62] E. Baumgart, Stiffness - An unknown world of mechanical science?, *Injury*, 31 Suppl 2 (2000) S-B14.