

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOĞAL GENLEŞMİŞ PERLİT VE LİGNOSELÜLOZ DOLGULU
EPDM KAUÇUK KOMPOZİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ VE
KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

Cennet ÇAVDAROĞLU

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Bilim Dalı

ŞUBAT 2025

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOĞAL GENLEŞMİŞ PERLİT VE LİGNOSELÜLOZ DOLGULU
EPDM KAUÇUK KOMPOZİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ VE
KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

Cennet ÇAVDAROĞLU

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Uğursoy OLGUN

ŞUBAT 2025

Cennet ÇAVDAROĞLU tarafından hazırlanan “DOĞAL GENLEŞMİŞ PERLİT VE LİGNOSELÜLOZ DOLGULU EPDM KAUÇUK KOMPOZİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU ” adlı tez çalışması 19.02.2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Bilim Dalı’nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı : **Prof. Dr. Uğursoy OLGUN** (Danışman)
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Prof. Dr. Abdil ÖZDEMİR**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Doç. Dr. Ekrem ALTUNCU**
Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Prof. Dr. Mustafa GÜLFEN**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Prof. Dr. Uğur ÖZSARAÇ**
Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “DOĞAL GENLEŞMİŞ PERLİT ve LİGNOSELÜLOZ DOLGULU EPDM KAUKUK KOMPOZİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

19/02/2025

Cennet ÇAVDAROĞLU





Babama, Anneme, Eşime ve Çocuklarıma...



TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca değerli danışman hocam Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Uğursoy OLGUN'a, inanılmaz mentorluğu ve bir bilim insanı olarak gelişimime verdiği destek ve katkılar için minnettarım. Ayrıca, komite üyelerim Prof. Dr. Abdil ÖZDEMİR ve Doç. Dr. Ekrem ALTUNCU'ya tez komitemde görev almayı kabul ettikleri ve özellikle araştırma sürecinde yapıcı geri bildirimleri, tüm destek ve teşvikleri için son derece müteşekkirim.

Laboratuvar olanakları konusunda anlayış ve yardımlarını esirgemeyen Sakarya Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi değerli hocam Prof. Dr. Ünay ÜNSAL'a, Sakarya Üniversitesi Termal Sprey Araştırma ve Uygulama Laboratuvarı (TESLAB) imkanlarından yararlanmama izin veren Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde öğretim üyesi değerli hocam Prof. Dr. Fatih ÜSTEL'e desteklerinden dolayı teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, Sakarya Üniversitesi'nde geçirdiğim süre boyunca SARGEM Polimer Tekmer araştırma laboratuvarının personeline içtenlikle teşekkürlerimi sunarım. Bu çalışma, TÜBİTAK 2244 Sanayi Doktora Burs Programı ve 119C120 numaralı proje kapsamında TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir. TÜBİTAK'a maddi desteğinden dolayı minnettarım. Ayrıca, proje ortaklarından DRC Kauçuk Sanayi Ticaret Anonim Şirketi'ne cömert destekleri ve rehberlikleri için içten teşekkürlerimi sunarım.

Doktora eğitim sürecinde bana verdikleri destek ve gösterdikleri sabır nedeniyle aileme, özellikle de eşime ve çocuklarıma en derin teşekkürlerimi sunmak isterim. Sevgili eşim, bu süreç boyunca gösterdiğin sabır ve anlayış için minnettarım. Çocuklarım Ediz ve Asil, sizlerden çaldığım zamanın farkındayım ve bana verdiğiniz sevgi ve destek için sizlere teşekkür ederim. Babama ve anneme de sonsuz minnet ve şükranlarımı sunuyorum.

Cennet ÇAVDAROĞLU



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	xi
SEMBOLLER VE KISALTMALAR.....	xiii
TABLolar LİSTESİ.....	xv
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xvii
ÖZET	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	5
2.1. Etilen Propilen Dien Monomer (EPDM) Elastomer	5
2.2. Genleşmiş Perlit (EP)	7
2.3. Ayçekirdeği Kabuğu (AK)	12
3. MALZEME VE YÖNTEM	19
3.1. Malzemeler	19
3.2. Yöntem	20
3.2.1. EPDM kauçuk hamurlarının hazırlanması ve vulkanizasyonu	20
3.2.2. Vulkanizasyon öncesi karakterizasyon testleri	24
3.2.2.1. Reometre testi.....	24
3.2.2.2. Çapraz bağ yoğunluk testi.....	26
3.2.2.3. Payne etkisi testi.....	27
3.2.3. Vulkanizasyon sonrası fiziksel ve mekanik testleri	28
3.2.3.1. Sertlik testi	28
3.2.3.2. Yoğunluk testi	29
3.2.3.3. Aşınma direnci testi	30
3.2.3.4. Çekme testi.....	30
3.2.3.5. FE-SEM ve EDS ile yüzey analizi	32
3.2.3.6. AFM analizi	33
3.2.3.7. Yüzey temas açısı.....	33
3.2.4. Vulkanizasyon sonrası termal analizleri	34
3.2.4.1. TGA-DTA analiz	34
3.2.4.2. Termal iletkenlik testi	35
3.2.4.3. Isıl yaşlandırma testi	37
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	39
4.1. EP'nin Hazırlanması ve Karakterizasyonu	39
4.1.1. EP'nin kurutma işlemi	39
4.1.2. EP'nin FTIR spektrum analizi	39
4.1.3. EP'nin FE-SEM ve EDS analizi	40
4.2. Ayçekirdeği Kabuğunun Hazırlanması ve Karakterizasyonu	41
4.2.1. Ayçekirdeği kabuğunun öğütme işlemi	41
4.2.2. Ayçekirdeği kabuğunun FTIR spektrum analizi	42

4.2.3. Ayçekirdeği kabuğunun FE-SEM ve EDS analizi	43
4.3. EP içeren EPDM vulkanizatların hazırlanması ve Karakterizasyonu	46
4.3.1. EP ilavesinin EPDM kompozitlere etkisi (formülasyon-I)	48
4.3.1.1. Reometre testi ve çapraz bağ yoğunluğu analizi	50
4.3.1.2. Sertlik analizi.....	52
4.3.1.3. Yoğunluk testi	53
4.3.1.4. Çekme testi.....	53
4.3.2. EP ilavesinin EPDM kompozitlere etkisi (formülasyon-II).....	55
4.3.2.1. Reometre testi.....	56
4.3.2.2. Çapraz bağ yoğunluk testi	57
4.3.2.3. Kompozitlerin fiziksel ve mekanik özellikleri	58
4.3.2.4. FE-SEM ile yüzey analizi	60
4.3.2.5. AFM analizleri	62
4.3.2.6. Kompozitlerin yüzey temas açısı ölçümleri	63
4.3.2.7. TGA-DTA analizi	66
4.3.2.8. Termal iletkenlik testi.....	68
4.3.2.9. Isıl yaşlandırma testi.....	70
4.4. EPDM/AK kompozitlerinin hazırlanması ve karakterizasyonu	71
4.4.1. Karbon siyahı dolgulu EPDM/AK kompozitlerinin hazırlanması	72
4.4.1.1. Reometre testi.....	73
4.4.1.2. Çapraz bağ yoğunluğu.....	74
4.4.1.3. EPDM/AK kompozitlerinin fiziksel ve mekanik özellikleri	75
4.4.2. Beyaz dolgulu EPDM kompozitlerde AK ilavesinin etkileri.....	76
4.4.2.1. Reometre testi.....	77
4.4.2.2. Çapraz Bağ Yoğunluğu	78
4.4.2.3. Payne Etkisi Testi.....	79
4.4.2.4. Sertlik ve yoğunluk Testleri	80
4.4.2.5. Çekme testi.....	80
4.4.2.6. Termogravimetrik analizi	82
4.4.2.7. FE-SEM analizi	83
4.5. EP yüzey modifikasyonu, karakterizasyonu ve EPDM kompozitlere etkisi... 85	
4.5.1. EP'nin yüzey modifikasyonu	86
4.5.2. Silan modifikasyonu uygulanmış EP FTIR ile karakterizasyonu	88
4.5.2.1. PDMS ile modifiye edilmiş EP'nin FTIR analizi	88
4.5.2.2. TMSPM ile modifiye edilmiş EP'nin FTIR analizi	89
4.5.2.3. Si69 ile modifiye edilmiş EP'nin FTIR analizi	90
4.5.3. Silan modifikasyonlu EP içeren EPDM kompozitlerin hazırlanması	91
4.5.3.1. Reometre Testleri ve Çapraz Bağ yoğunluğu	92
4.5.3.2. Payne efekt testi	93
4.5.3.3. Fiziksel ve mekanik testler.....	95
4.5.3.4. FE-SEM analizi	96
4.5.3.5. AFM analizi.....	97
4.5.3.6. Temas açısı testi	98
4.5.3.7. Isıl iletkenlik testi	99
5. SONUÇ	101
KAYNAKLAR.....	105
ÖZGEÇMİŞ.....	113

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

A	: Yaşlanma Sonrası Değer
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
AK	: Ayçekirdeği Kabuğu
CA	: Temas Açısı
CRI	: Pişme Hızı İndeksi, dk ⁻¹
D	: Yoğunluk, g/mm ³
EDS	: Enerji Dispersiv Spektrum
ENB	: Etiliden Norbornen
EPDM	: Etilen Propilen Dien Metilen
EP	: Genleşmiş Perlit
FE-SEM	: Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
FTIR	: Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi
G'	: Depo Modülü
G'pişmemiş (5 Hz)	: 5 Hz Frekansta Depo Modülü (KPa)
G'pişmiş (0,5 Hz)	: 0,5 Hz Frekansta Pişmiş Kauçuğun Kayma Modülü (KPa)
Hz	: Hertz
MDR	: Hareketli Kalıp Reometresi
MH	: Maksimum Tork, dNm
ML	: Minimum Tork, dNm
MU	: Mooney Viskozitesi
O	: Orijinal Değer
P	: Termal Yaşlandırma Testi Sonrası Özellikteki Yüzde Değişim
PDMS	: Bis-Trimetoksisilil Polidimetilsiloksan
Peg 6000	: Polietilen Glikol 6000
Phr	: Yüz Kauçuk Başına Birim Miktarı
R	: Gaz Sabiti, J/molK
Ra	: Ortalama Pürüzlülük
Rq	: Kök-Ortalama-Kare Yüzey Pürüzlülüğü
RPA	: Kauçuk Proses Analizörü
S-80	: Sülfür

T	: Mutlak Sıcaklık, K
TESPT, Si69	: Bis [3-(Trietoksisilil) Propil] Tetrasülfür Silan
TGA	: Termogravimetrik Analiz
TMQ	: Polimerize 2,2,4-Trimetil-1,2-Dihidrokinolin
TMSPM	: 3-Trimetoksisilil Propilmetakrilat
TMTD-80	: Tetrametiltiuram Disülfür
ts₂	: Ön Pişme Süreci
tc₉₀	: Optimum pişme süresi
W1	: Aşınma Öncesi Numune Ağırlığı, g
W2	: Aşınma Sonrası Numune Ağırlığı, g
Xfiziksel	: Fiziksel Çapraz Bağ Yoğunluğu, kmol/m ³
Xkimyasal	: Kimyasal Çapraz Bağ Yoğunluğu, kmol/m ³
Xtoplam	: Toplam Çapraz Bağ Yoğunluğu, kmol/m ³
ZDEC-80	: Çinko Dietilditiyokarbamat

TABLÖLER LİSTESİ

Sayfa

Tablo 4.1. AK numunesine ait SEM-EDS elementel analiz verileri.	45
Tablo 4.2. EPDM kompozit formülasyonları (Formülasyon-I).	49
Tablo 4.3. EPDM kompozitlere ait (Formülasyon-I) reolojik veriler.	51
Tablo 4.4. EPDM kompozitlere ait formülasyonlar (Formülasyon-II).	56
Tablo 4.5. Kompozitlerin (Formülasyon-II) reolojik veriler.	56
Tablo 4.6. Kompozitlere ait yüzey pürüzlülük ve temas açısı verileri.	62
Tablo 4.7. EPDM kompozitlerin TGA ile belirlenen ısıl bozunma verileri.	68
Tablo 4.8. EPDM kompozitlerin termal iletkenlik testi ile elde edilen veriler.	70
Tablo 4.9. EPDM/AK kompozitlerin formülasyonları.	72
Tablo 4.10. EPDM/AK kompozitlerin reolojik parametreleri.	73
Tablo 4.11. EPDM/AK kompozitlerin çapraz bağ yoğunlukları.	74
Tablo 4.12. EPDM/AK kompozitlerin fiziksel ve mekaniksel test sonuçları.	76
Tablo 4.13. EPDM/EP/AK kompozitlerine ait formülasyonlar.	77
Tablo 4.14. EPDM/EP/AK kompozitlerine ait reolojik parametreleri.	77
Tablo 4.15. EPDM/EP/AK kompozitlerine ait çapraz bağ yoğunluk sonuçları.	78
Tablo 4.16. EPDM/EP/AK kompozitlerine ait Payne etkisi verileri.	80
Tablo 4.17. EPDM/EP/AK kompozitlerine ait fiziksel-mekaniksel test sonuçları. ..	81
Tablo 4.18. EPDM/EP/AK kompozitlerine ait kritik TGA verileri.	83
Tablo 4.19. Kullanılan silan bağlama ajanlarının adları, kısaltmaları ve yapıları.	88
Tablo 4.20. Modifiye EP içeren kompozitlerin formülasyonları.	92
Tablo 4.21. Modifiye EP içeren kompozitlerin reolojik test sonuçları.	92
Tablo 4.22. Modifiye EP içeren kompozitlerin çapraz bağ yoğunlukları.	93
Tablo 4.23. Modifiye EP içeren kompozitlerin payne etkisi verileri.	95
Tablo 4.24. Modifiye EP içeren kompozitlerin fiziksel-mekaniksel test sonuçları. .	95
Tablo 4.25. Modifiye EP içeren kompozitlerin temas açısı ve AFM sonuçları.	97
Tablo 4.26. Modifiye EP içeren kompozitlerin termal iletkenlik test verileri.	100



ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Etilen (a), propilen (b) ve etilen propilen (c) kopolimer yapısı.	6
Şekil 2.2. EPDM elastomerinin kimyasal yapısı.	7
Şekil 2.3. Selüloz (A), hemiselüloz (B) ve lignin (C) yapılarının kimyasal yapılar..	13
Şekil 3.1. Laboratuvar tipi dahili karıştırıcı (Banbury).....	21
Şekil 3.2. İki silindirli açık karıştırma mili.	22
Şekil 3.3. Vulkanizasyon öncesi ve sonrası polimer ağ yapıları.....	22
Şekil 3.4. Hidrolik pres (A) ve kütleme sonrası elde edilen test numuneleri(B).....	23
Şekil 3.5. Kauçuk kompozit üretim sürecine ait aşamalar ve kullanılan ekipmanlar.	24
Şekil 3.6. Kauçuk Proses Analizörü (Rubber Process Analyzer, RPA).	25
Şekil 3.7. RPA cihazı ile elde edilen temsili reometre eğrisi.....	25
Şekil 3.8. Zwick marka sertlik ölçüm cihazı.....	29
Şekil 3.9. Arşimet prensibine dayalı olarak çalışan yoğunluk ölçüm cihazı.	29
Şekil 3.10. Aşınma test cihazı.....	30
Şekil 3.11. Zwick Roell tensometre (A) ve yerleştirilmiş numune (B) görseli.	31
Şekil 3.12. Çapraz bağlı polimerlerin elastik davranış diyagramı.	32
Şekil 3.13. KRUS DSA25 temas açısı test cihazı.....	34
Şekil 3.14. Hot Disk TPS 2500S cihazı.	35
Şekil 3.15. Hot Disk TPS 2500S cihazı sensör bağlantı kurulumu: 6,403 mm çaplı 5501 tipi kapton sensör (A), numune düzeneği (B), numune-sensör-numune sandviç yapısı (C).	36
Şekil 4.1. Kurutma öncesi ve sonrası EP'ye ait FTIR spektrumları.	40
Şekil 4.2. Genleşmiş Perlit'in FE-SEM (A) ve SEM-EDS analiz sonuçları (B).	41
Şekil 4.3. Genleşmiş Perlit'in FE-SEM analizi ile partikül boyut analizi (x250).	41
Şekil 4.4. Ayçekirdeği kabuklarının öğütme ve eleme işlemi.	42
Şekil 4.5. Öğütülmüş ayçekirdeği kabuğuna ait FTIR spektrumu.	43
Şekil 4.6. 125 µm elek altı ayçekirdeği kabuğu numunesinin FE-SEM görüntüsü...	44
Şekil 4.7. AK numunesine ait SEM-EDS elementel analiz verileri.	45
Şekil 4.8. Genleşmiş Perlit etkisinin incelendiği deneysel şema.	47
Şekil 4.9. EPDM esaslı geliştirilen kompozit numunelerin kodlama yöntemi.	49
Şekil 4.10. Kompozitlerin reometre eğrileri 1. Grup (A), 2.grup (B) ve 3.grup (C).	50
Şekil 4.11. EPDM kompozitlerin (Formülasyon-I) ΔM (A) ve CRI (B) değerleri...	51
Şekil 4.12. EPDM kompozitlerin (Formülasyon-I) sertlik-pişme genliği sonuçları..	52
Şekil 4.13. EPDM kompozitlerin (Formülasyon-I) yoğunluk testi sonuçları.	53
Şekil 4.14. EPDM kompozitlerin (Formülasyon-I) çekme testi sonuçları.....	54
Şekil 4.15. Kompozitlerin (Formülasyon-II) çapraz bağ yoğunlukları.....	57
Şekil 4.16. EP'nin, EPDM kürlenmesinde çapraz bağ artışına etkisi.	58
Şekil 4.17. Kompozitlerin (Formülasyon-II) sertlik (A), yoğunluk (B), aşınma (C) ve kopma özellikleri (D).....	59
Şekil 4.18. Kompozitlerin (Formülasyon-II) FE-SEM yüzey görüntüleri; E/0EP (A), E/5EP (B), E/10EP (C), E/15EP (D) ve E/60EP-0K (E).	60

Şekil 4.19. Kompozitlerin (Formülasyon-II) kopma yüzeylerinden elde edilen FE-SEM görüntüleri; E/0EP (A), EPDM/5EP (B), EPDM/10EP (C), EPDM/15EP (D) ve EPDM/60EP-0K (E).....	61
Şekil 4.20. Kompozitlerin (Formülasyon-II) aşınma yüzeylerinden elde edilen FE-SEM görüntüleri; E/0EP (A), E/5EP (B), E/10EP (C) ve E/15EP (D).....	61
Şekil 4.21. Kompozitlerin 2D, 3D AFM mikrografları ve yükseklik histogramları E/0EP (A), E/5E (B), E/10EP (C), E/15EP (D) ve E/60EP-0K (E).....	63
Şekil 4.22. Kruss DSA25 cihazı ile yüzey temas açısı ölçümlerine ait görüntüler: Cihazın şırıngasıyla kompozit numune yüzeyine damlatılması (A) ve yüzeydeki su damlacıkları (B).	64
Şekil 4.23. Kompozitlerin yüzey pürüzlülük ve temas açısı ilişkileri.	65
Şekil 4.24. Yüzey pürüzlülüğü ve temas açısı ilişkisi: Hidrofilik (A), hidrofobik (B).	65
Şekil 4.25. EP içermeyen EPDM kompozite ait TGA eğrisi.	66
Şekil 4.26. EP içeren EPDM kompozitlere ait TGA eğrileri.	66
Şekil 4.27. EPDM kompozitlere ait DTA eğrileri.	67
Şekil 4.28. EPDM kompozitlerin termal iletkenlik testi ile elde edilen veriler.	69
Şekil 4.29. EPDM kompozitlerinin ısı yaşlandırma öncesi ve sonrası; kopmada uzama (A), kopma dayanımı (B) ve sertlik (C) verileri.	71
Şekil 4.30. EPDM/AK kompozitlerin pişme genliği ve pişme hız indeks grafiği.	74
Şekil 4.31. EPDM/AK kompozitlerinin bağ yoğunluklarına ait grafik.	75
Şekil 4.32. EPDM/AK kompozitlerine ait çekme testi sonuçları.	76
Şekil 4.33. EPDM/AK kompozitlerine ait çapraz bağ yoğunlukları.....	79
Şekil 4.34. EPDM/EP/AK kompozitlerine ait payne etkisi eğrileri.....	79
Şekil 4.35. EPDM/EP/AK kompozitlerine ait çekme testi sonuçları.....	81
Şekil 4.36. EPDM/EP/AK kompozitlerine ait TGA eğrileri.....	82
Şekil 4.37. (A) E/10EP-0AK, (B) E/10EP-2,5AK, (C) E/10EP-5AK ve (D) E/10EP-10AK kompozitlerin FE-SEM görüntüleri x250 (solda) ve x500 (sağda). 84	
Şekil 4.38. EP'nin silanizasyon ve filtreleme prosesinin deneysel düzeniği.	86
Şekil 4.39. Silan ajanının hidrolize olarak silanol (-Si-OH) grupları oluşturması.....	87
Şekil 4.40. EP yüzeyine silan bağlanması ve siloksan bağları oluşumu.....	87
Şekil 4.41. EP (kırmızı) ve EP/PDMS (mavi) numunelerine ait FTIR spektrumları. 89	
Şekil 4.42. EP (mavi) ve EP/TMSPM (kırmızı) numunelerine ait FTIR spektrumu. 90	
Şekil 4.43. EP (mavi) ve EP/Si69 (kırmızı) numunelerine ait FTIR spektrumu.	91
Şekil 4.44. Modifiye EP içeren EPDM/EP kompozitlerin çapraz bağ yoğunlukları. 93	
Şekil 4.45. Modifiye EP içeren EPDM kompozitlere ait payne etkileri.	94
Şekil 4.46. Modifiye EP içeren EPDM'lerin mekanik (A) ve fiziksel (B) verileri....	96
Şekil 4.47. Kompozitlerinin kopma yüzeylerinden alınan FE-SEM görüntüler (üst x500, alt x2000 büyüklükte) E/10EP-PDMS (A), E/10EP-Si69 (B) ve E/10EP-TMSPM (C).	97
Şekil 4.48. Kompozitlerinin 2D ve 3D AFM mikrografları ile yükseklik histogramları; E/10EP-PDMS (A), E/10EP-TMSPM (B) ve E/10EP-Si69 (C)	98
Şekil 4.49. Modifiye EP içeren EPDM kompozitlerin termal iletkenlik test verileri.	100

DOĞAL GENLEŞMİŞ PERLİT VE LİGNOSELÜLOZ DOLGULU EPDM KAUÇUK KOMPOZİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Bu çalışmada, doğal bir volkanik kayaç olan genleşmiş perlit (EP) ve lignoselülozik yapıdaki ayçekirdeği kabuğu, çevre dostu, sürdürülebilir, düşük maliyetli ve yüksek performanslı kauçuk kompozit malzemeler elde etmek amacıyla EPDM kauçuk matrisine ilave edilmiştir. Bu bileşenlerin kompozit üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Homojen EPDM esaslı kauçuk karışımları elde etmek için endüstride yaygın olarak uygulanan üretim prosesi kullanılmıştır. Bu proses, dahili karıştırıcı (Banbury) ve çift silindirli açık milin kullanıldığı iki aşamalı bir prosestir. Elde edilen kauçuk karışımı, daha sonra yüksek sıcaklık ve basınç altında hidrolik pres ile vulkanize edilmiştir. Farklı miktarlarda EP ve ayçekirdeği kabuğu ilave edilerek, bu dolgu maddelerinin vulkanizasyon özellikleri, fiziksel ve mekanik özellikler, çapraz bağ yoğunluğu, termal iletkenlik, termal stabilite, yüzey pürüzlülüğü ve temas açısı gibi kompozit özellikleri üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir.

EP'in EPDM kompozit formülasyonuna ilave edilmesi, yaşlanma direncini, termal stabilitesini ve termal izolasyon özellikleri önemli ölçüde geliştirmiştir. Ayrıca kompozitteki EP oranının artması ile, çapraz bağ yoğunluğunda ve sertlikte belirgin bir artış sergilenirken kopma uzaması ve gerilme mukavemetinde ise bir miktar azalma gözlenmiştir. Polar yapıdaki EP'in apolar yapıdaki EPDM ile etkileşimini artırmak amacıyla üç farklı silan ajanı (bis[3-(trioksisilil) propil] tetrasülfür silan (TESPT, Si69), bis(trimetoksisilil)-polidimetilsiloksan (PDMS) ve trimetoksisililpropilmetakrilat (TMSPM)) EP yüzeyi modifiye edilmiştir. Bu ajanların kompozit özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi, EP'in EPDM matrisi içinde homojen bir dağılım gösterdiğini ve güçlü arayüzey etkileşimlerini ortaya koymuştur. Silanlama işlemi sonrası elde edilen kompozitlerin fiziksel, mekanik, termal yalıtım ve yüzey hidrofobisitesi özelliklerinde kayda değer iyileşmeler gözlenmiştir. Özellikle PDMS ile silanlanmış EP içeren kompozitlerin çekme testi sonucu elde edilen kopmada uzama ve kopma dayanımı değerlerinde sırasıyla %54 ve %82 oranında ciddi bir artış gözlenmiştir.

Ayçekirdeği kabuğunun EPDM kompozitlerinde dolgu malzemesi olarak potansiyel kullanımı değerlendirilmiş ve formülasyondaki ana dolgu maddeleri ile sinerjik etkileri ortaya koymuştur. Bu çalışma sonucunda ayçekirdeği kabuğu karbon siyahı yerine kaolin ve EP ile kullanıldığında fiziksel ve mekanik özelliklerde gelişme görülmüştür. Elde edilen sonuçlar EP ile ayçekirdeği arasındaki sinerjik etkiyi kanıtlamaktadır. Ayrıca, ayçekirdeği kabuğunun biyolojik olarak parçalanabilir ve yenilenebilir yapısı, geliştirilen EPDM kompozitlerinin genel sürdürülebilirliğine ve çevre dostu olmasına katkıda bulunmuştur.



DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF EPDM RUBBER COMPOSITES FILLED WITH NATURAL EXPANDED PERLITE AND LIGNOCELLULOSE

SUMMARY

In modern industrial production, enhancing material performance while ensuring environmental sustainability has become a critical area of focus in materials science and engineering. Rubber composites, recognized for their remarkable elasticity, flexibility, and durability, have found widespread applications across numerous industries, including automotive, construction, aerospace, and consumer goods. However, the inherent properties of rubber often require enhancement to meet specific performance demands, and the associated processing challenges necessitate innovative solutions. To address these challenges, researchers and manufacturers have increasingly incorporated fillers into rubber matrices. These fillers not only enhance material properties such as strength, stiffness, and thermal stability but also reduce production costs and improve processing efficiency.

Each filler introduced into rubber imparts distinct characteristics, profoundly influencing the final properties of the composite. The selection of the type and amount of filler is crucial in tailoring rubber compounds for particular applications. Among the conventional fillers, carbon black has remained the most widely used due to its cost-effectiveness and exceptional reinforcing capabilities. Carbon black contributes to improved tensile strength, abrasion resistance, and elasticity in rubber composites. Despite its advantages, the production of carbon black involves significant environmental challenges, as it relies on the partial combustion of heavy hydrocarbons, resulting in a substantial carbon footprint.

Alternative fillers, such as inorganic minerals, have emerged as viable substitutes. Precipitated silica, kaolin, titanium dioxide, and calcium carbonate are some of the most prominent inorganic fillers used to enhance the fundamental properties of rubber. Silica, in particular, has gained attention for its ability to provide an excellent balance of tear strength, modulus, wear resistance, aging resistance, and fatigue performance. Hybrid filler systems, such as combinations of carbon black and silica, have been shown to further enhance the mechanical properties of rubber composites, offering a versatile solution for demanding applications.

Environmental concerns and global sustainability goals have catalyzed the search for eco-friendly alternatives to conventional fillers. The production of carbon black and silica not only involves energy-intensive processes but also generates hazardous by-products, posing environmental and economic challenges. The limitations associated with these materials highlight the critical need for sustainable fillers that reduce greenhouse gas emissions, minimize waste, and align with the principles of a circular economy.

This study investigates the potential of natural and sustainable fillers, specifically expanded perlite (EP) and sunflower seed husks (SSH), in enhancing the performance

of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) rubber matrices. Expanded perlite, a volcanic glass rich in silica, is abundant, cost-effective, and environmentally friendly. As a mineral filler, EP offers the potential to improve thermal and mechanical properties in rubber composites. Similarly, sunflower seed husks, an agricultural by-product, represent a renewable and biodegradable filler option. Rich in biopolymers such as cellulose, hemicellulose, and lignin, SSH provides a sustainable solution for waste management and eco-friendly material production.

To explore the integration of EP and SSH into EPDM rubber composites, a two-stage production process was employed. Initially, the rubber compounds were prepared using an internal mixer, ensuring homogeneous dispersion of the fillers within the EPDM matrix. This was followed by milling on a two-roll open mill to achieve further uniformity and proper distribution of the additives. The compounds were then vulcanized under high temperature and pressure in a hydraulic press, yielding cured composites with various formulations of EP and SSH fillers.

The impact of these fillers on the thermal, mechanical, and rheological properties of the composites was evaluated using a range of advanced characterization techniques. Thermal properties were assessed through thermogravimetric analysis (TGA), thermal aging tests, and thermal conductivity measurements, while surface morphology was examined using field emission-scanning electron microscopy (FE-SEM) and atomic force microscopy (AFM). Rheological behavior and filler-matrix interactions were studied using a rubber process analyzer (RPA), with a particular focus on the Payne effect to evaluate filler-filler interactions. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy was used to analyze filler-polymer interactions, and contact angle measurements were conducted to assess changes in the surface hydrophobicity of the composites. Additionally, crosslink density, a key parameter influencing the mechanical properties, was determined using the Lee-Pawłowski approach, providing insights into the network structure of the composites.

The incorporation of expanded perlite significantly improved the thermal and mechanical properties of EPDM composites. Composites containing 15 phr (parts per hundred rubber) of EP demonstrated a 21% reduction in thermal conductivity compared to control samples, indicating enhanced insulation properties. Additionally, crosslink density increased by 20%, while hardness improved by 12%. However, a slight reduction in tensile strength and elongation at break was observed, which was attributed to the polarity mismatch between EP particles and the EPDM matrix.

To address this limitation, surface modification techniques were employed to enhance the compatibility between EP and the EPDM matrix. Silane coupling agents, such as bis[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide (TESPT), bis(trimethoxysilyl)-polydimethylsiloxane (PDMS), and trimethoxysilylpropylmethacrylate (TMSPM), were utilized to modify the surface of EP. Among these, PDMS-modified EP produced the most significant improvements, with elongation at break increasing by 54% and tensile strength by 82%, demonstrating the effectiveness of surface treatments in optimizing filler performance.

The addition of sunflower seed husks as a green filler also contributed positively to the properties of EPDM composites. When incorporated in varying amounts (e.g., 2.5, 5, and 10 phr), SSH enhanced mechanical properties such as tensile strength, elongation at break, and hardness. For instance, composites containing 5 phr SSH exhibited a 9% increase in elongation at break, while those with 10 phr SSH showed an 11% improvement in tensile strength. However, at higher filler levels, increased

filler-filler interactions led to clustering, as indicated by the Payne effect, resulting in a reduction in flexibility.

Thermal stability improvements were notable, with composites containing 5 phr SSH exhibiting 15.98% less weight loss at 400°C compared to SSH-free samples. This highlights the ability of SSH to enhance resistance to thermal degradation, making the composites suitable for high-temperature applications.

A synergistic effect was observed when EP and SSH were used together in EPDM composites. The combined use of these fillers enhanced crosslink density and improved the overall network structure of the composites. This dual-filler approach demonstrates the versatility and compatibility of natural fillers with EPDM matrices, offering a tailored solution for optimizing the performance of rubber materials.

By integrating natural fillers like EP and SSH, the study addresses the pressing need for sustainable materials in the rubber industry. These fillers not only provide environmental benefits but also improve the thermal, mechanical, and rheological properties of rubber composites, aligning with global efforts to mitigate climate change and reduce industrial waste.

This study highlights the potential of expanded perlite and sunflower seed husks as sustainable, cost-effective, and high-performance fillers for EPDM rubber composites. The findings emphasize the environmental advantages of utilizing these renewable resources, promoting circular economy principles in material design. The adoption of these eco-friendly fillers reduces reliance on petroleum-based materials, paving the way for greener alternatives in the rubber industry. Additionally, incorporating natural fillers into rubber formulations fosters a shift towards more sustainable practices in material production, furthering efforts to minimize the environmental impact of manufacturing processes. The experimental results demonstrate that EPDM rubber composites incorporating EP and SSH exhibit remarkable potential for diverse applications across sectors such as automotive, construction, aerospace, and consumer goods. By optimizing filler content and employing surface modification techniques, the research provides a robust framework for advancing sustainable material science while addressing the environmental challenges of traditional rubber production.

Future studies should further explore the integration of other renewable fillers and innovative surface treatments to enhance material properties, fostering the development of high-performance, eco-friendly rubber composites that align with global sustainability goals.



1. GİRİŞ

Günümüz endüstriyel üretim süreçlerinde malzeme performansını artırırken çevresel sürdürülebilirliği sağlamak, malzeme bilimi ve mühendisliğinin en kritik araştırma alanlarından birini oluşturmaktadır. Kauçuk kompozitler, elastikiyet, esneklik ve dayanıklılık gibi benzersiz mekanik özellikleri nedeniyle çeşitli endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Yıllar boyunca, araştırmacılar ve üreticiler, bileşimine dolgu maddeleri ilave ederek kauçuğun performansını artırmanın yollarını araştırmışlardır. Performans avantajlarına ek olarak, kauçuk malzemelerin tek başına işlenmesi genellikle zorlu ve maliyetlidir. Bu nedenle, maliyeti düşürmek ve kauçuk malzemelerin genel özelliklerini iyileştirmek için çeşitli dolgu maddelerinin kauçuğa ilave edilmesi yaygın olarak kullanılan bir uygulama haline gelmiştir.

Kauçuk malzemelere ilave edilen her bir dolgu maddesi, kauçuk malzemenin nihai özelliklerini etkileyen benzersiz özelliklere sahiptir. Uygun dolgu maddesinin seçilmesi ve oranının optimize edilmesiyle, kauçuk hamurları belirli uygulama gereksinimlerine uyacak şekilde uyarlanabilir. Karbon siyahı, verimliliği ve maliyet etkinliği nedeniyle kauçuk endüstrisinde en yaygın kullanılan dolgu maddesidir [1]. Bununla birlikte, araştırmalar alternatif dolgu maddelerinin karbon siyahı ile karşılaştırılabilir performans özellikleri sunabileceğini göstermiştir [2]. Bu bağlamda, inorganik mineral dolgu maddeleri (çökeltmiş silika, kaolin, titanyum dioksit ve kalsiyum karbonat) kauçuğun temel özelliklerini geliştirmek ve belirli uygulamalar için daha uygun hale getirmek amacıyla kullanılmaktadır [3]. Silika, yırtılma mukavemeti ve modülü ile aşınma, yaşlanma, yorulma ve düşük yuvarlanma direncinin benzersiz bir kombinasyonunu sağladığı için en önemli takviye edici mineral dolgu maddelerinden biridir [4, 5]. Karbon siyahı ve silika karışımları gibi hibrit dolgu maddelerinin de kauçuk kompozitlerin mekanik özelliklerini geliştirdiği bilinmektedir [6]. Ayrıca, inorganik mineral dolgu maddelerinin çok düşük oranlarda bile kullanılması, kompozitlerin özelliklerinde belirgin iyileşmeler sağlamıştır [7]. Yeşil kauçuk kompozitler üretmek amacıyla, çevresel avantajları nedeniyle karbon siyahı yerine silika bileşiklerinin kullanılması tercih edilmektedir. [8, 9]. Karbon siyahı ve silika gibi geleneksel dolgu maddeleri, kauçuk malzemelerin performansını

artırmak için yaygın olarak tercih edilmekte; ancak bu dolgu maddelerinin üretim süreçleri önemli çevresel ve ekonomik sınırlamalar içermektedir. Karbon siyahı sentezi, ağır hidrokarbonların kısmen yakılmasını içermekte ve önemli bir karbon ayak izi oluşturmaktadır [10]. Benzer şekilde, silika üretimi yüksek maliyetli olup tehlikeli atık su üretimiyle ilişkilendirilmektedir [11]. Bu sınırlamalar, sürdürülebilir ve çevre dostu dolgu maddeleri arayışını zorunlu kılmaktadır. Endüstriyel büyüme, doğal kaynaklar ve atık üretimi üzerinde doğrudan bir etkiye sahip olduğundan, çevresel sürdürülebilirlik toplum için bir zorunluluk teşkil etmektedir. Örneğin, kauçuk kompozitlerde sürdürülebilir dolgu ve takviye edici maddelerin geliştirilmesi, sera gazı emisyonlarının azaltılması ve iklim değişikliğinin hafifletilmesi için sektörde kilit bir faktördür.

Bu çalışma, doğal ve sürdürülebilir kaynaklardan elde edilen dolgu maddelerinin kauçuk kompozitlerin performansı üzerindeki etkilerini incelemeyi amaçlamaktadır. Araştırmanın temel odak noktaları, EP gibi doğal mineral kaynaklı dolgu maddelerinin ve tarımsal atık ürünü olan ayçekirdeği kabuğunun EPDM kauçuk matrisinde kullanım potansiyelinin değerlendirilmesidir.

Araştırmanın bilimsel yaklaşımı, doğal bir mineral olan EP ve tarımsal bir atık olan biyopolimer yapıdaki ayçekirdeği kabuğu olmak üzere iki temel dolgu maddesi kategorisini içermektedir. Bu bağlamda, EP, çalışmanın önemli bir bileşeni olarak öne çıkmaktadır. Perlit, esas olarak silikadan (SiO_2) oluşan, yapısında bağlı su içeren volkanik camsı yapıda bir mineraldir. Doğada yaygın olarak bulunan ve düşük maliyetli bir dolgu maddesi olan perlit, kauçuk kompozitler için sürdürülebilir bir alternatif potansiyeli taşımaktadır. Çalışmamız ayrıca ayçekirdeği kabuğunun yapısındaki biyopolimerlerin (selüloz, hemiselüloz ve lignin) kompozit malzemelerdeki rolünü detaylı olarak incelemeyi ve bu doğal bileşenlerin malzeme özellikleri üzerindeki etkilerini anlamayı hedeflemektedir. Özellikle ayçekirdeği kabuğu gibi tarımsal yan ürünlerin polimer kompozitlerde dolgu maddesi olarak değerlendirilmesi hem atık yönetimi hem de çevre dostu malzeme üretimi açısından kritik bir öneme sahiptir. Kullanım ve işleme açısından oldukça avantajlıdır. Reaktif yüzeyleri ve organik yapıları, polimer matrislerle iyi bir uyum sağlayabilir. Bu tür biyopolimer dolgu maddeleri, geleneksel dolgu maddelerine kıyasla daha hafif olmaları sebebiyle kompozitlerin yoğunluğunu azaltırken, maliyet açısından da daha ekonomik bir çözüm sunar. Ayrıca, bu maddelerin üretim proses sürecinde genellikle

daha az enerji gereklidir, bu da çevreye olan olumsuz etkileri azaltmaktadır. Yenilenebilir kaynaklardan elde edilmeleri ve biyolojik olarak parçalanabilir özellikleri, sürdürülebilir bir alternatif olarak öne çıkmalarını sağlar [12].

Perlitin polimer kompozitlerdeki performansını optimize etmek amacıyla, polar yapıdaki perlitin apolar yapıdaki polimer zinciri ile etkileşimini artırmaya yönelik yüzey modifikasyon teknikleri uygulanacaktır. Silanlama gibi yüzey işlemi, perlitin apolar bir yapıya dönüştürerek EPDM matrisi ile etkileşimini artırmaya olanak tanıyacaktır. Bu yaklaşım, dolgu maddesinin matris içindeki dağılımını iyileştirerek kompozitin mekanik özelliklerinin geliştirilmesine katkı sağlayacaktır.

Biyopolimer ve doğal mineral dolgu maddeleri gibi sürdürülebilir malzemelerin kullanımı, yalnızca performans iyileştirmesi açısından değil, aynı zamanda çevresel sürdürülebilirlik perspektifinden de kritik bir öneme sahiptir. EP ve ayçekirdeği kabuğu gibi doğal kaynaklı dolgu maddelerinin tercih edilmesi, endüstriyel üretimde döngüsel ekonomi prensiplerine katkı sağlayarak atık yönetimi ve kaynak verimliliği açısından önemli bir yaklaşım sergilemektedir.

Ayrıca bu çalışmada, EP ve ayçekirdeği kabuğunun, olası sinerjik etki oluşturma potansiyeli nedeniyle farklı oranlarda EPDM kauçuk formülasyonlarına ilave edilerek, bu sürdürülebilir doğal hammaddelerin kürlenmiş kompozitlerin termal, fiziksel ve mekanik özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

EPDM kompozitleri, dahili karıştırıcı (Banbury) ve çift silindirli açık mil kullanılarak iki aşamalı bir prosesle üretilmiştir. Çalışma, EP ve ayçekirdeği kabuğu ilavesinin EPDM bazlı kauçuk kompozitlerin genel performansını nasıl etkilediğine dair değerli bilgiler sunmakta ve bu bulgular, gelecekte daha yeşil sürdürülebilir malzemeler ve teknolojik uygulamalar geliştirilmesine rehberlik etmektedir.



2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Günümüz mühendislik ve malzeme bilimi araştırmalarında sürdürülebilirlik, performans ve çok işlevlilik ön planda tutularak, EPDM (Etilen Propilen Dien Monomer) polimer matrisinde EP ve ayçekirdeği kabuğunun takviye edici dolgu malzemesi olarak kullanımı detaylı bir şekilde incelenmiş; bu malzemelerin kompozit yapıdaki endüstriyel uygulamalar, çevresel sürdürülebilirlik ve teknolojik yenilikler bağlamında potansiyel katkıları kapsamlı olarak değerlendirilmiştir.

2.1. Etilen Propilen Dien Monomer (EPDM) Elastomer

Olefinik monomerlere dayanan polimerler, günümüzde yaygın olarak bulunan polietilen ve polipropilen gibi malzemeleri içeren büyük bir ticari endüstriyi temsil etmektedir. Bu polimerler termoplastik olarak kabul edilir, yani işletme sıcaklıklarında tekrar tekrar şekillendirilebilirler. Bu termoplastik malzemelerde, kristallik seviyeleri yüksektir ve bu da malzemelerin elastik özelliklerinin sınırlı olmasını sağlar. Ancak, etilen ve propilenin kopolimerleri, elastomer olarak sınıflandırılan dayanıklılık ve esneklik özellikleri gösterir [13].

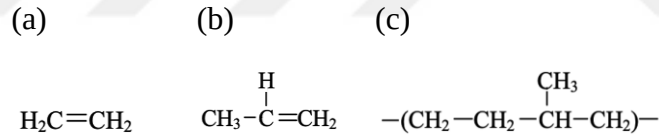
Elastomer terimi, camsı geçiş sıcaklığı ambiyans sıcaklığının altında olan ve vulkanize olmuş polimerik malzemeleri tanımlamak için kullanılır. Bunların yanı sıra, elastomerlerin elastikiyet, esneklik ve dayanıklılık gibi özellikleri bulunur. Bunların ötesinde, her elastomer kendi benzersiz özelliklerine sahiptir ve genellikle uygun davranışları elde etmek için katkı maddelerine ihtiyaç duyar. Kauçuk karışım bileşenleri, vulkanizasyon veya çapraz bağlama ajanları, işleme kolaylaştırıcı, dolgu maddeleri, antioksidanlar, plastikleştiriciler ve diğer özel katkı maddeleri olarak kategorize edilebilir [13].

Bu çalışmada matris olarak seçilen Etilen Propilen Dien Metilen (EPDM) en yaygın kullanılan sentetik elastomerlerden biridir ve tek katlı çatı kaplama uygulamalarında, otomotiv parçalarında, kablo kılıflarında, ısı ve hava koşullarına dayanıklılık gerektiren ürünlerde kullanılmaktadır [14]. EPDM kauçuk ilk olarak Amerika Birleşik

Devletleri'nde sınırlı ticari miktarlarda 1962 yılında üretilmiştir. 1963 yılında ticari üretimine başlandı ve günümüzde üretimi en hızlı büyüyen kauçuktur [13].

EPDM'nin başlıca özellikleri şunlardır: Yaşlanma ve ozon direnci mükemmeldir, doğal kauçuğa göre düşük sıcaklık esnekliğine sahiptir. Kimyasallara, özellikle polar çözücülere karşı yüksek ve mükemmel düzeyde direnç gösterir. Apolar yapısı, mükemmel elektrik yalıtım özellikleri sağlar. Ayrıca, ısı direnci diğer kauçuk türlerine göre çok daha iyidir [14]. EPDM'nin mükemmel yaşlanma, ozon, kimyasal ve elektriksel direnci, otomotiv, inşaat, elektrik ve elektronik gibi birçok endüstride tercih edilmesini sağlar.

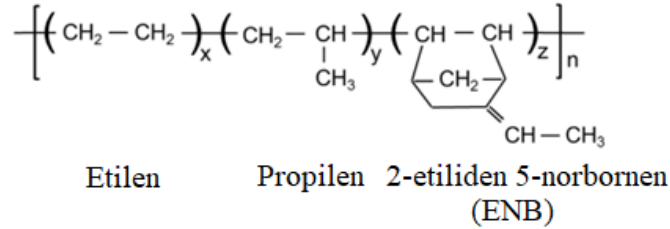
Şekil 2.1 (a) ve (b)'de kimyasal formülleri verilen etilen ve propilen monomerlerinin kopolimerizasyonu ile etilen propilen monomeri (EPM) sentezlenir ve yapısı Şekil 2.1 (c)'de verilmiştir. EPM'in doymuş zincir yapısı nedeniyle, sülfür pişirme ajanı vulkanizasyon sisteminde kullanılamaz. Bunun yerine, bir koajan varlığında veya yokluğunda peroksit ile vulkanizasyonu sağlanır. Peroksit pişirme ajanı pahalıdır ve standart kauçuk ekipmanlarında kullanımı zordur. Bu nedenle EPDM polimerleri geliştirilmiş ve günümüzde daha yaygın olarak kullanılmaktadır [14].



Şekil 2.1. Etilen (a), propilen (b) ve etilen propilen (c) kopolimer yapısı.

EPDM sentezinde çapraz bağlama için uygun doymamış monomer olarak etiliden norbornen (ENB), 1,4 heksadien veya diklopendadien gibi konjuge olmayan dien termonomerler kullanılır. Bu dien yapısındaki doymamış monomer, polimerin ana zinciri olmaktan ziyade bir yan grubu olarak ve çift bağlardan biri polimerleşecek şekilde tasarlanmıştır ve tepkimeye girmeyen diğer çift bağ, sülfür çapraz bağ oluşturur. Sonuç olarak, dien grupları EPDM'nin ana zincirinde yer almadığından hava koşullarına karşı olağanüstü bir direnç sergiler [15, 16]. Ayrıca, dien grubuna bağlı olarak EPDM, sülfürün yanı sıra peroksit ve diğer çapraz bağlayıcı maddelerle de vulkanize olabilmektedir [17]. Dien olarak 5-etiliden-2-norbornen (ENB) içeren etilen-propilen-dien monomerinin (EPDM) kimyasal yapısı Şekil 2.2'de verilmiştir. Etilen-propilen elastomerlerinin içeriği genellikle ağırlıkça etilen yüzdesi olarak bildirilir ve %80 ila %40 arasında değişir. Dolayısıyla, genellikle propilenden daha

fazla etilen bulunur. Monomerler rastgele dağılır, bu da amorf kopolimerlere yol açar. Etilen içeriği arttıkça, uzun zincirli yapı ile polimerin kristalinitesi artar. Kristalinite genellikle sıcaklık azaldıkça arttığından, yüksek etilen terpolimerlerin dağılma sorunlarını en aza indirmek için yeterli sıcaklıkta depolanması gerekmektedir [18].



Şekil 2.2. EPDM elastomerinin kimyasal yapısı.

EPDM kauçuklarında, etilen ve propilen oranlarının farklılığı elastomer özellikleri üzerinde değişim gösterir. %45-50 arasındaki etilen miktarında, amorf bir yapı oluşurken, %70-80 arasındaki etilen miktarında uzun zincirli yapı ile birlikte kristalleşmiş bir yapı oluşur. Kristalleşme oranı arttıkça, mekanik özellikler, sertlik ve kalıcı deformasyon özellikleri gelişir [18].

2.2. Genleşmiş Perlit (EP)

"Perlit" adı, kırık incilere benzeyen çok sayıda konsantrik çatlaklara sahip cam gibi kayalar anlamına gelen "perlstein"den türetilmiştir. Perlit, magmanın hızla soğumasıyla oluşan doğal bir volkanik camdır [19- 22]. Perlit rezervleri dünyanın çeşitli ülkelerinde bulunmaktadır ve Türkiye, 17 perlit üreticisi ülke arasında dünya rezervlerinin yaklaşık %70'ine sahip olan lider perlit üreticisidir [23, 24]. 2018 yılında, dünyadaki toplam ham perlit üretiminin 3,04 milyon metrik ton (Mt) olduğu bildirilmiştir [25]. Perlit işleme prosesinde kimyasal kullanılmaz, yan ürün elde edilmez ve minimum atık oluşur. Bu nedenle perlit madenciliğinin çevre üzerinde sınırlı bir etkisi vardır [26, 27]. Bunlar perlitli çevre dostu, sürdürülebilir, çok yönlü ve verimli bir doğal mineral yapar.

Perlit, esas olarak SiO₂ (ağırlıkça %70-75) ve Al₂O₃ (ağırlıkça %12-18) ve ayrıca az miktarda Fe₂O₃, K₂O, TiO₂, Na₂O, CaO ve MgO gibi diğer metal oksitlerden oluşan amorf ve inorganik bir yapıya sahiptir [22, 28, 29]. Perlitin temel özelliği, yapısındaki %2-%6 oranındaki kimyasal olarak bağlı su içeriğidir [30]. Yumuşama noktasını aşan 700 ila 900°C sıcaklık aralığında, genleşme özelliği gösterir. Bu genleşme, ham perlit bünyesinde bulunan absorbe edilmiş suyun hızla buharlaşması ve ısıyla yumuşayan

kayada poröz yapıların oluşturmaya neden olur. Sonuç olarak, perlit genişleyerek 20 kata kadar hacmi artmakta ve köpük benzeri bir yapı oluşmaktadır [31-33].

EP, kimyasal bileşimine ve su içeriğine bağlı olarak geniş gözenekli, ultra hafif, geniş yüzey alanı, sertlik, dayanıklılık, düşük ısı iletkenliği, önemli ölçüde ısı direnci ve iyi ses yalıtımı gibi olumlu özellikler gösterir [20, 33, 34]. Yukarıda belirtilen özellikler, perlite yüksek ve düşük sıcaklık yalıtımı, yüksek yanma dayanımı, aşırı hafif agrega yapımı, sıvı ve gaz filtrasyonu, adsorpsiyon, petrol kuyusu arıtımı, bahçecilik, tarım ve akustik gibi çeşitli uygulama alanlarında yaygın endüstriyel kullanım potansiyeli sağlamaktadır [35-38]. EP'nin düşük ısı iletkenliğine sahip olması sıcaklık kontrolünün kritik olduğu uygulamalarda kullanımını son derece faydalı hale getirmektedir. Perlit, çoğu asit ve alkaliye karşı dayanıklıdır, bu da onu çeşitli kimyasal ve endüstriyel uygulamalarda kullanım için uygun hale getirir. Perlit ısıya dayanıklıdır, bu sayede yangına dayanıklılığın önemli olduğu uygulamalarda kullanışlı hale gelir. EP, etkili bir ses emicidir ve genellikle inşaat ve diğer uygulamalarda ses izolasyonu sağlamak için kullanılır [39-43].

EP, gelişmiş ısı yalıtımı ve mekanik mukavemete sahip daha hafif, daha dayanıklı, uygun maliyetli polimer kompozitler elde etmek için cazip bir takviye dolgu maddesi haline gelmiş ve polimer kompozitlerin özellikleri üzerindeki etkilerini incelemek için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. EP düşük ısı iletkenliği, yanmaya karşı yüksek dayanımı, düşük yoğunluğu, kimyasal ve ısı kararlılığı, nispeten düşük maliyeti, petrol bazlı olmaması ve volkanik kayaç olarak bulunabilir olması nedenleriyle inorganik bir yalıtım malzemesi olarak EPDM kauçukta kullanımı tercih edilmiştir.

Perlitin spesifik özellikleri, kullanılan perlit oranına ve formuna bağlı olarak değişebilir. Raji ve arkadaşları, ham ve EP'in değişen oranlarının (ağırlıkça %0-20) polipropilen bazlı kompozitlerin morfolojik, termal ve mekanik özellikleri üzerindeki etkisini değerlendirmek için kapsamlı bir araştırma yürütmüştür [22]. Mekanik özellikler açısından, çalışma, ham perlitin dahil edilmesinin, EP'nin dahil edilmesine kıyasla daha üstün mekanik mukavemet ve sertlik sağladığını göstermektedir. Termal özellikler açısından ham perlit ve EP, polipropilen kompozitlerde termal stabilitenin artırılmasına katkıda bulunmuştur. Ham perlit ve EP'nin etkilerinde gözlemlenen farklılıklar, polimer matrisine farklı derecelerde yapışmalarına ve su içeriklerine bağlanmıştır. Ayrıca, EP kauçuk uygulamalarında yoğunluk azaltıcı bir dolgu maddesi olarak işlev görebilir, roketlerin ve araçların yük taşıma kapasitesini artırabilir.

Etkileyici termal kararlılığı ve düşük iletkenliği, onu elastomerik ısı kalkanı malzemeleri ve termal enerji depolamada kullanılan faz değişim malzemeleri için çekici bir dolgu maddesi haline getirmektedir. EP ayrıca tarımda bitki gelişimini artırmak için ve tekstil endüstrisinde ağartma maddesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Yüksek gözenekliliği sayesinde kimyasalları absorbe etmede ve maddeleri filtrelemede etkilidir, bu da onu birçok ilginç uygulamaya sahip çok yönlü bir yeşil malzeme haline getirmektedir [44, 45]. Perlit kimyasal reaksiyonlarda bir katalizör olarak da kullanılmaktadır [46].

EPDM, işleme kolaylığı, üstün mekanik özellikleri, düşük özgül ağırlığı, ozon, ultraviyole ışınları, hava koşulları ve ısıya karşı mükemmel direnci gibi olağanüstü özellikleri nedeniyle günümüz endüstrilerinde oldukça tercih edilen bir sentetik kauçuktur. Yaşlanmaya karşı olağanüstü direnci nedeniyle oldukça dayanıklı bir malzemedir ve bu özelliğinden dolayı özellikle askeri uygulamalar için tercih edilir. EPDM tipik olarak 400 °C civarındaki sıcaklıklarda bozulmaya başlar [47]. Ayrıca, EPDM hafiflik özellikleriyle bilinen bir kauçuk türüdür ve bu da onu çeşitli endüstrilerde popüler bir seçim haline getirmektedir. Ağırlığını daha da azaltmak ve araçların yakıt verimliliğini artırmak için üreticiler genellikle EP gibi yoğunluk azaltıcı dolgu maddeleri kullanmaktadır [48]. EP sadece EPDM'nin ağırlığını azaltmaya yardımcı olmakla kalmaz, aynı zamanda ısı ve alevlere karşı bir bariyer görevi de görür. Marco ve arkadaşları perlitin Katı Roket Motoru gömleklerinde yoğunluk azaltıcı dolgu maddesi olarak kullanılabileceğini keşfetmiş ve cam mikrokürelelere karşı umut verici bir alternatif olduğunu göstermişlerdir [49]. Ancak, üretim yönteminde ekstrüder kullanıldığında, formülasyona 20 phr'den fazla perlit ilave edilmesi durumunda prosesin uygulanabilir olmadığı tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalar, perlitin kauçuk bileşiklerine dahil edildiğinde, ısı yalıtımını iyileştirme ve yoğunluğu azaltma gibi çeşitli avantajlar sunabileceğini göstermiştir [49, 50]. Ayrıca, hafif bir inorganik ısı yalıtım malzemesi olan EP, mükemmel yangın direnci ve akustik yalıtım özellikleri sergilemektedir. Alghadi ve arkadaşları, akrilonitril-bütadien-stiren (ABS) kopolimerine perlit ilavesinin mekanik, termomekanik, morfolojik ve eriyik akış parametreleri üzerindeki etkisini araştırmıştır [41]. Bu özellikler açısından en iyi performansı %5 perlit içeren ABS kompoziti göstermiştir. Kucharczyk ve arkadaşları, epoksi kompozitlere EP ilave ederek termal koruma ve ablatif özelliklerin geliştirildiğini gösteren bir çalışma yürütmüştür [51]. Ayrıca Atagür ve arkadaşları,

EP ilavesinin yüksek yoğunluklu polietilenin (YYPE) ısı yalıtım özellikleri üzerindeki etkisini araştırmıştır [52]. Çalışmaları, YYPE'ye değişen ağırlık yüzdelerinde (%5, %10, %20 ve %30) EP ilavesinin, YYPE'nin termal iletkenlik değerlerini, EP'in karşılık gelen her ağırlık yüzdesi için sırasıyla %5,5, %6,3, %7,9 ve %8 oranında azalttığını ortaya koymuştur. Sahraeian ve arkadaşları perlit içeren düşük yoğunluklu polietilen (AYPE) kompozitleri incelemiştir [53]. Çalışmaları, perlit içeren AYPE kompozitlerinin termal, mekanik, dinamik mekanik ve morfolojik özelliklerinde iyileşmeler olduğunu göstermiştir. Önceki araştırma bulguları, EP'in yeni polimer kompozitler geliştirmek için uygun bir dolgu maddesi olduğunu göstermektedir.

Elastomerik Isı Koruyucu Malzemeler (EHSM), çeşitli bileşenleri aşırı sıcaklıklardan koruyarak havacılık ve uzay teknolojisinde çok önemli bir rol oynar. Bu malzemeler, yoğun ısıyla karşılaştıkları Dünya atmosferine yeniden giriş sırasında uzay araçlarını ve diğer havacılık ekipmanlarını korumak için tasarlanmıştır. Asbest, uzun yıllar boyunca mükemmel termal özellikleri nedeniyle EHSM için yaygın olarak kullanılmaktadır [54]. Ancak, sağlık üzerindeki tehlikeli etkilerine ilişkin kanıtlar nedeniyle 55 ülkede yasaklanmıştır [55]. EHSM'de asbeste uygun alternatiflerin araştırılması, kullanılan malzemelerin termal özellikleri ve sağlık üzerindeki etkileri göz önünde bulundurulduğunda çok önemlidir. Juliano ve arkadaşları, EP'in termal koruma bileşenlerinde asbeste alternatif olarak polibütadien hidroksillenmiş (HTPB) bir matrise ilave edildiğinde ablatif bir dolgu maddesi olarak etkili bir şekilde işlev görebileceğini göstermiştir [56]. Jargin'e göre, asbestin değiştirilmesine yönelik çalışmalar sektörün kaygıları göz önünde bulundurulmadan objektif bir şekilde yürütülmelidir [57]. EHSM için polimerik matrislerde kullanılan geleneksel malzemeler arasında EP en az kullanılan takviye dolgu maddesi olmuştur. Bununla birlikte, EP'in dahil edilmesi, havacılık endüstrisinde önemli avantajlar sunan daha düşük yoğunlukta malzemelerin elde edilmesi ile sonuçlanmıştır. Bununla birlikte, mekanik özellikler asbest içeren referans formülasyonlarla eşleşmemiştir. Bu nedenle, EP'in bu sektörde yaygın olarak kullanılabilmesi için daha fazla araştırma yapılması gerekmektedir. Potansiyel bir ikame olarak EP'in araştırılması umut vaat etmektedir, ancak mekanik performansını tam olarak anlamak ve havacılık uygulamalarına uygunluğunu sağlamak için daha kapsamlı araştırmalar gereklidir. Sonuç olarak, havacılık, inşaat ve otomotiv gibi ağırlık ve sıcaklık direncini yönetmenin hayati önem taşıdığı endüstrilerde değerli bir malzeme haline gelmiştir.

Ayrıca, Faz Değişim Malzemeleri (PCM'ler) termal enerji depolama için enerji tasarruflu bir teknoloji olarak yoğun araştırma ilgisi görmektedir. Kong ve arkadaşları tarafından yürütülen çalışma, PCM içeren EP duvar levhalarının ölçülen odaların ortalama hava sıcaklığını 2,4 °C ve iç duvar yüzeyinin sıcaklığını 7,0 °C düşürebildiğini ortaya koymaktadır [58]. Yao ve arkadaşları, PCM için parafini emmek üzere destek malzemesi olarak EP kullanmıştır [59].

Önümüzdeki yıllarda, ekonomik ve çevresel kısıtlamaların daha da kötüleşmesi ve enerji verimli inşaat malzemelerine olan talebin artması beklenmektedir. Isıtma ve soğutma amaçlı enerji tüketimini azaltmak için inşaat sektörü düşük ısı iletkenliğine sahip malzemelerin geliştirilmesine odaklanacaktır [60]. EP, düşük ısı iletkenliği, optimum mekanik özellikleri ve inşaat sektöründe bir yapı malzemesi olarak olağanüstü yangın direnci nedeniyle enerji verimliliğini artırmak için büyük bir potansiyel sergilemektedir. Topçu ve arkadaşları %30 perlit içerikli tuğlalar üzerinde bir çalışma yapmış ve standart tuğlalara kıyasla ısı iletkenliğinde yaklaşık %54'lük bir azalma olduğunu bildirmiştir [61]. Ayrıca, Özkan ve arkadaşları perlit ilavesiyle ısı iletkenliğinde önemli bir azalma tespit etmiş ve ısı iletkenliği ile özgül ağırlık arasında bir korelasyon kurmuştur [62].

Belirtildiği gibi, EP'nin EPDM kauçuğuna ilave edilmesi, gelişmiş ısı yalıtımı, daha düşük yoğunluk, gelişmiş termal stabilite, kullanım amacına ve istenen özelliklere göre özelleştirilmiş mekanik özellikler dahil olmak üzere çeşitli avantajlar sunabilir. Bu tezin bu aşamasında, kauçuk endüstrisi tarafından halihazırda kullanılan dolgu maddeleri için sürdürülebilir ve uygun maliyetli alternatifler keşfetmek amacıyla EP'nin EPDM kauçuğa dahil edilmesini araştırmayı amaçlamaktadır. Bu çalışma, çeşitli endüstrilerde kullanılabilecek düşük ısı iletkenlik değerlerine sahip doğal, sürdürülebilir, uygun maliyetli ve hafif yeşil malzemeler geliştirmeyi amaçlamaktadır. Araştırmayı yürütmek için EPDM kauçuk formülasyonlarına farklı miktarlarda EP (0, 5, 10, 15 ve 60 phr) dahil edilmiştir. Analiz, EPDM kauçuk içindeki EP oranının ve dağılımının, kürlenme özellikleri, fiziksel ve mekanik özellikler, çapraz bağ yoğunluğu, termal iletkenlik, termal stabilite, yüzey pürüzlülüğü ve elde edilen kompozitlerin temas açısı dahil olmak üzere çeşitli parametreler üzerindeki etkisini ortaya koymaktadır. Bu araştırma, EP ilavesinin EPDM bazlı kauçuk kompozit malzemelerin genel performansını nasıl etkilediğine dair bilgi sağlamakta ve gelecek

için yeni iyileştirilmiş malzemelerin ve teknolojik uygulamaların geliştirilmesine rehberlik etmektedir.

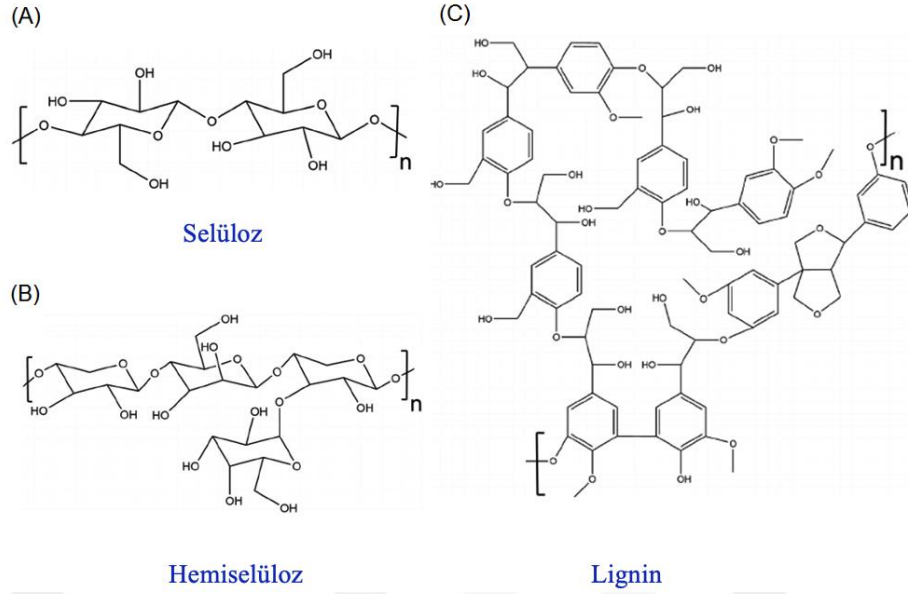
2.3. Ayçekirdeği Kabuğu (AK)

Bu bölümde, lignoselülozik yapıdaki farklı biyoatik dolgular ile ayçekirdeği kabuğunun polimer kompozitlerdeki uygulama potansiyellerini inceleyen literatür araştırmasının sonuçları sunulmaktadır. Yapılan kapsamlı değerlendirme, bu doğal ve sürdürülebilir malzemelerin çeşitli endüstriyel ve mühendislik uygulamalarındaki rolünü ve performansını aydınlatmayı amaçlamaktadır.

Tarımsal ve endüstriyel atıkların yeniden kullanımı, döngüsel ekonomi ve sürdürülebilir kalkınmanın temel taşlarından biridir. Bu bağlamda, ayçekirdeği kabuğu gibi biyolojik atıkların, kauçuk kompozitler için dolgu maddesi olarak değerlendirilmesi hem atık yönetimine katkı sağlamakta hem de evre dostu malzeme üretimine olanak tanımaktadır. Lignoselülozik yapıları sayesinde yüksek özgül mukavemet sunan bu biyoküteller, polimer matrislerle uyum içinde çalışarak mekanik dayanımı artırabilir. Aynı zamanda, esnek yapıları sayesinde farklı endüstriyel uygulamalara kolayca entegre edilebilirler [63].

Ayçekirdeği kabukları, yaklaşık %37,3 selüloz, %35,0 hemiselüloz ve %22,9 lignin içeren bir lignoselülozik malzeme olup, yüksek selüloz içeriği nedeniyle polimer malzemeleri için ideal bir dolgu maddesi olarak değerlendirilmektedir [64]. Bu bileşenlerin kimyasal yapıları şekil 2.3-A, B ve C'de gösterilmiştir.

Selüloz, bitkilerin başlıca yapısal bileşeni olan, 1-15 bin glukoz monomerinden oluşan lineer, uzun zincirli bir polisakkarittir. Selülozun hemen hemen tüm bitki türlerinde ve hatta bazı bakterilerde doğal olarak üretilmesi sebebiyle en çok bulunan biyopolimerdir. Üretim kaynağına bağlı olarak, moleküllerin organizasyonu ve komşu liflerle etkileşimleri büyük lde farklılık gösterebilir. Bu alışma, yalnızca odunsu bitkilerden elde edilen selüloza odaklanacaktır ve bahsedilen selülozun yalnızca odunsu bitkilerden elde edildiği varsayılmalıdır. Selüloz molekülünde bulunan hidroksil grupları, onu polar ve hidrofilik yapar ve lifler arasında hidrojen bağlarının oluşmasına olanak tanır [64]. Bu durum, selülozun doğal olarak, bireysel selüloz moleküllerinin hizalanıp bağ yaparak nanofibriller oluşturduğu ve bunların bir araya gelerek mikrofiberler oluşturduğu hiyerarşik yapılar oluşturmasına olanak sağlar. Aynı hidroksil grupları, selülozun kimyasal modifikasyonunu kolaylaştırır.



Şekil 2.3. Selüloz (A), hemiselüloz (B) ve lignin (C) yapılarının kimyasal yapıları.

Selüloz, bitkilerin başlıca yapısal bileşeni olan, 1-15 bin glukoz monomerinden oluşan lineer, uzun zincirli bir polisakkarittir. Selülozun hemen hemen tüm bitki türlerinde ve hatta bazı bakterilerde doğal olarak üretilmesi sebebiyle en çok bulunan biyopolimerdir. Üretim kaynağına bağlı olarak, moleküllerin organizasyonu ve komşu liflerle etkileşimleri büyük ölçüde farklılık gösterebilir. Bu çalışma, yalnızca odunsu bitkilerden elde edilen selüloza odaklanacaktır ve bahsedilen selülozun yalnızca odunsu bitkilerden elde edildiği varsayılmalıdır. Selüloz molekülünde bulunan hidroksil gruplarının bolluğu, onu son derece polar ve hidrofilik yapar ve lifler arasında hidrojen bağlarının oluşmasına olanak tanır [64]. Bu durum, selülozun doğal olarak, bireysel selüloz moleküllerinin hizalanıp bağ yaparak nanofibriller oluşturduğu ve bunların bir araya gelerek mikrofiberler oluşturduğu hiyerarşik yapılar oluşturmaya olanak sağlar. Aynı hidroksil grupları, selülozun kimyasal modifikasyonunu kolaylaştırır.

Selüloz, yarı kristal bir yapıya sahip olup, moleküler zincirlerinin kısa mesafeli düzenlenişi ve kristalin fraksiyonunun %40-60 arasında değişkenlik gösterdiği bir biyopolimerdir. Selüloz liflerinin doğal anizotropik yapısı, gerilme özelliklerinin ölçümünde çekme yönüne bağlı olarak belirgin farklılıklar oluşturur. Eksenel yönde, selüloz fibrillerinin 120-167 GPa Young modülüsü ve 750-1080 MPa maksimum çekme dayanımı olduğu gözlemlenmiştir. Bu malzemeler, yapı malzemelerinden

tekstilde kullanılan mikrofiberlere, kompozitlerdeki nanofibrillere kadar farklı ölçeklerde ve alanlarda kullanılmaktadır.

Hemiselüloz, azami üç bin tekrar eden monomerden oluşan kısa zincirli, dallı, amorf bir polisakkarittir. Hemiselüloz, selülozun bir türü değildir ve tamamen farklı bir biyopolimerdir. Çeşitli monomerleri içermesinin bir sonucu olarak, genellikle glikoz bazlı olsa da, hemiselülozun polimerizasyon derecesi selüloz kadar yüksek değildir. Genellikle selüloz mikrofiberler arasındaki interfibriller boşlukta, mikrofiber demetleri arasında yapıştırıcı bir madde olarak bulunur ve bir çapraz bağlayıcı madde gibi işlev görür [65].

Son olarak, lignin, hem alifatik hem de aromatik bileşenler içeren karmaşık ve amorf bir biyopolimerdir [66]. Bu nedenle, özellikleri hem selülozdan hem de hemiselülozdan büyük ölçüde farklıdır. Lignin, koniferil alkol, sinapil alkol ve parakumaril alkol olarak adlandırılan 3 bileşenden oluşmaktadır [67]. Bu molekülün karmaşıklığı ve çevresel faktörlere tepki olarak düzensiz doğal sentez yapısı, lignini sınıflandırmayı çok zorlaştırmaktadır. Genellikle, üç lignol oranlarına göre sınıflandırılabilirler. Büyük lignin molekülü bol miktarda aromatik halkaya sahiptir, bu da onu selülozdan daha az polar ve daha hidrofobik hale getirir ve yapısına bağlı olarak tamamen hidrofobik hale getirebilir [66]. Odunsu bir bitki hücresi içinde lignin, bitkiye sertlik ve güç kazandırmak için bitki duvarlarında hemiselüloz arasında çapraz bağ oluşturarak bulunmaktadır. Ayrıca, lignin, odunsu bir bitkiye suyun iletilmesine yardımcı olmanın yanı sıra, hastalıklara ve mikrobiyal enfeksiyonlara karşı savunma sağlayarak ve savunmasız bitki hücresini koruyarak, birçok işlevsel özellik sağlar [68]

Son yıllarda, lignin, ilaç etken madde dağıtımındaki uygulamalarda, kozmetikde ve ilaçlarda stabilizatör madde olarak kullanımı dikkat çekmektedir. Lignin'in toksik olmayan, biyobazlı ve biyobozunur doğası, toksik veya zararlı stabilizatörlerin lignin ile ikame edilmesiyle geniş çapta ilgi görmektedir [69]. Frangville ve arkadaşları tarafından lignin nanopartiküllerinin sentezlenmesine yönelik bir prosedürün geliştirilmesiyle birlikte, son çalışmalar ligninin polimerik kompozitlerde uyumlaştırıcı, kristal çekirdekleştirici ajan, mukavemet ve tokluğu artırmak için takviye maddesi ve mekanik takviye maddesi olarak kullanımını da içermektedir [68-71].

Ayçiçeği çekirdeği kabukları (AK), ayçiçeği yağı endüstrisinin bir yan ürünü olup, çoğunlukla atık olarak değerlendirilmesine rağmen, kolay erişilebilirliği ve doğal bir dolgu malzemesi olarak potansiyeli dikkat çekicidir. Küçük bir miktarı ev yakıtı veya hayvan yemi olarak yeniden kullanılsa da, büyük bir kısmı genellikle yakılarak çevresel kirliliğe neden olmaktadır.

Biyokütle temelli dolgu maddelerinin polimer kompozitlerde kullanımı üzerine yapılan literatür incelemeleri, bu tür doğal kaynakların sağladığı sürdürülebilir ve düşük maliyetli avantajları doğrulamaktadır. Ayçekirdeği kabuğu gibi tarımsal atıkların, geleneksel dolgu maddelerine alternatif olabileceği ve bu maddelerin çevresel ayak izini azaltmaya yönelik potansiyeli bulunduğu görülmüştür. Dolayısıyla, çalışmamızın bir kısmında, ayçekirdeği kabuklarının kauçuk kompozitlerde kullanımına odaklanarak, bu malzemenin kauçuk malzemelerde sürdürülebilir bir hammadde olarak değerlendirilmesini sağlamaktadır. Bu tür yenilenebilir kaynakların polimer kompozitlerde kullanımı, gelecek için çevre dostu ve ekonomik çözümler sunmakta ve sürdürülebilir malzeme üretiminde kritik bir rol oynamaktadır.

Mohammed çalışmasında, ayçiçeği ve karpuz çekirdeği kabuklarının toz haline getirilerek doymamış polyester malzemeye ilave edilmesinin, eğilme mukavemeti, basma mukavemeti ve sertlik gibi çeşitli mekanik özellikleri iyileştirdiği gösterilmiştir. Bununla birlikte, bu dolgu maddelerinin darbe mukavemeti üzerinde olumsuz bir etkisi olduğu tespit edilmiştir [72]. Aridi ve arkadaşları, farklı oranlarda pirinç kabuğunu (%35, %40, %45, %50 ve %55) dolgu maddesi olarak ve bağlayıcı bir ajan kullanılarak elde edilen pirinç kabuğu-polipropilen (RH-PP) kompozitlerinin mekanik özelliklerini incelemiştir. kompozitlerin çekme mukavemeti, eğilme mukavemeti ve eğilme modülü açısından en iyi performansı %50 oranında pirinç kabuğu içeren kompozitin sergilediği bulunmuştur. Buna karşın, %35 oranında pirinç kabuğu içeren kompozit, Young modülü, eğilme mukavemeti, eğilme modülü ve darbe mukavemeti açısından en iyi performansı göstermiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi, dolgu ilavesi arttıkça kompozitlerde daha fazla boşluk ve lif kopmaları olduğunu ortaya koymuştur [73]. Barczewski ve arkadaşları, tarımsal atık malzemeleri olarak ceviz kabuğu (WS), fındık kabuğu (HS) ve ayçiçeği kabuğu (SH) gibi dolgu maddelerinin epoksi bazlı kompozitlerde kullanımını incelemiştir. Düşük boy/en oranına sahip parçacık şeklindeki WS ve HS dolgularının kompozitlerin sertlik ve dayanıklılık özelliklerini iyileştirdiği, buna karşılık lif şeklindeki SH dolgusunun

kompozitlerin viskozitesini artırarak mekanik performansını olumsuz etkilediği gözlemlenmiştir [74]. Ayçekirdeği kabuğunda bulunan hemiselüloz, lignin ve selüloz gibi bileşenlerden kaynaklanan polar hidroksil grupları, bu malzemenin nonpolar polimerlerle uyumluluğunu sınırlamaktadır. Bu durum, zayıf ara yüzey bağlanma bölgelerinin oluşmasına yol açar. Kompozite daha fazla organik dolgu maddesi eklendikçe, bu uyumsuz ara yüzey bölgeleri artar ve polimer matrisinden dolgu maddesine gerilim aktarım verimliliği azalır [75]. Bu, polimer kompozitlerinde daha yüksek dolgu içeriği ile gözlemlenen eğilme mukavemetindeki azalmanın nedenini açıklamaktadır. Benzer bulgular, epoksi reçine içindeki fındık ve ceviz kabuğu gibi lignoselülozik dolguların eğilme mukavemetini azalttığını rapor eden çalışmalarda da belirtilmiştir [76].

Çeşitli araştırmalar, ayçekirdeği kabuğu atığının polimer matrislerine ilavesini incelemiştir. Yerel olarak temin edilebilen biyokütle malzemelerinin polimerlerin mekanik özellikleri üzerindeki etkisini araştıran birçok çalışma bulunmaktadır. Kuram ve arkadaşları, akrilonitril-bütadien-stiren (ABS) polimerine farklı oranlarda (örneğin %5, %10, %15 ve %20) ayçiçeği çekirdeği kabuğu tozu ekleyerek kompozitlerin reolojik, mekanik ve morfolojik özelliklerini incelemişlerdir. Araştırma sonuçları, ayçiçeği çekirdeği kabuğu tozunun ABS'nin eğilme ve çekme modülünü artırdığını göstermiştir. Ancak, bu iyileşmenin, kopma uzaması, çekme mukavemeti, darbe mukavemeti, eğilme gerinimi ve eğilme mukavemetinde bir azalma ile gözlemlendiği bulunmuştur [77].

Barczewski ve arkadaşları tarafından yürütülen çalışmaya göre, ayçekirdeği kabuğu, polipropilen kompozitlerinin mekanik özelliklerini iyileştirerek termo-mekanik özelliklerini, çekme mukavemetini ve sertliğini artırmıştır. %10 ve %20 oranında ayçiçeği kabuğu içeren kompozitler elde edilmiş ve değerlendirilmiştir. Ancak, daha yüksek dolgu içeriği, çekme mukavemetinde bir azalmaya yol açmıştır. Ayçiçeği kabuğunun polipropilen kompozitlerde etkin kullanımı, parçacık boyutu ve içeriği arasındaki kompleks ilişkiyi gözler önüne sermektedir ve bu durum mekanik özellikleri, termo-mekanik davranışı ve yüzey kalitesini etkilemektedir. Parçacık boyutu ve dolgu miktarının optimal kombinasyonları, yeşil kompozitlerin performansını artırarak, bu malzemeleri çeşitli uygulamalarda daha sürdürülebilir ve etkili hale getirebilir. Bu bulgular, kompozit malzemeleri belirli kullanımlar için

optimize etmek amacıyla dolgu boyutu ve içeriğinin dikkatle seçilmesinin önemini vurgulamaktadır [78].

Irez tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, ayçekirdeği kabukları, çift vidalı ekstrüder kullanılarak polipropilen (PP) matrisle karıştırılmıştır. Deneysel analiz için test numuneleri enjeksiyon kalıplama yöntemiyle üretilmiştir. Çalışma, ayçekirdeği kabuğunun PP kompozitlerine ilave edilmesinin yük taşıma kapasitesinde %20'lik bir azalma, darbe direncinde %200'ün üzerinde bir artış ve süneklikte 8 katlık önemli bir düşüşe yol açtığını ortaya koymuştur [79].

A. A. Reffae ve arkadaşlarının başka bir çalışması, değişik miktarlarda ayçekirdeği kabukları içeren EPDM kompozitlerinin dielektrik özelliklerine odaklanmıştır. İki farklı partikül boyutunda: 91.8 μm (0-50 phr) ve 7.5 μm (0-20 phr) gerçekleştirilen bu çalışmada, partikül boyutunun küçülmesiyle birlikte dielektrik sabitinin arttığı, bu artışın daha yüksek dolgu miktarından kaynaklandığı ve böylece arayüzey ve yönlenme polarizasyonunun güçlendiği gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, dolgu içeriği arttıkça mekanik özellikler, özellikle kopma dayanımı ve uzama miktarında bir azalma gösterilmiştir [80].

Bu alandaki literatür taraması sonucunda, ayçekirdeği kabuğu gibi biyo-atık malzemelerinin polimer kompozitlerde sürdürülebilir dolgu malzemesi olarak büyük bir potansiyele sahip olduğu göstermiştir. Bu malzemeler, mekanik özellikleri iyileştirmenin yanı sıra çevre dostu bir yaklaşım da sunmaktadır. Dolgu maddesinin boyutu ve miktarının doğru ayarlanması, performansın artırılması ve çevresel etkilerin en aza indirilmesi açısından kritik öneme sahiptir. Biyo-atık malzemelerinin bu şekilde kullanılması, çevre kirliliğini azaltmanın ötesinde, döngüsel ekonomi ilkelerine uygun sürdürülebilir endüstriyel uygulamaların gelişmesine katkı sağlamaktadır. Gelecekte bu alanda yapılacak daha fazla çalışma hem mühendislikte hem de çeşitli sanayi sektörlerinde çok daha geniş uygulama fırsatları sunabilir.



3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Malzemeler

Formülasyon-I: Bu çalışmada EPDM (Etilen Propilen Dien Terpolimer) kauçuk olarak, mooney viskozitesi 125 °C’de ML (1+4), 59.0 ± 6.0 MU, etilen içeriği %70.0 ± 3.0 ve ENB içeriği: %4.5 ± 1.0 olan Kumho Polychem Co., Ltd. tarafından üretilen KEP570F kullanılmıştır. N550 kodlu karbon siyahı Kremenchuk menşelidir. Kalsiyum karbonat olarak Micron’s firması tarafından üretilen Turkcarb 1K kullanılmıştır. Octopus PW 3029 proses yağı olarak Petroyağ (Türkiye) firmasından, polietilen glikol (Peg 6000) lubrikant olarak Merck firmasından, plastikleştirici etkisi sayesinde işlem kolaylaştırıcı olarak kullanılan Ultralube 220 Safic-Alcan firmasından ve antioksidan olarak kullanılan TMQ (Poli(1,2-hidro-2,2,4-trimetilkinolin)) Richon tarafından temin edilmiştir. Kauçuk bileşimlerindeki vulkanizasyon sürecini iyileştirmek ve ısıya dayanıklılığı artırmak için magnezyum oksit olarak kullanılan luvomag 270 hammaddesi Lehvoss Grup menşelidir. Özellikle EPDM, EPM ve NBR bazlı uygulamalarda kullanılan trimetilolpropan trimetakrilat ve silisik asit karışımından oluşan rhenofit trim/s (%70 trimetilolpropan trimetakrilat ve %30 silika), peroksit vulkanizasyonunu aktive eden bir üründür ve Lanxess tarafından sağlanmıştır. Bifonksiyonel bir peroksit olan luporex F40 ‘ın Arkema firmasından temin edilmiştir.

Formülasyon-II: EPDM bazlı kauçuk kompozitlerin bileşiminde aşağıdaki maddeler kullanılmıştır: orta moleküler ağırlık dağılımına (125 °C’de Mooney Viskozite ML (1+8) cinsinden $49,0 \pm 6,0$ MU) ve yüksek etilen içeriğine (ağırlıkça %70,0 $\pm 3,0$) sahip yağ içeren (50,0 $\pm 3,0$ phr) etilen-propilen-dien monomer (EPDM, KEP960N) kauçuk Kumho Polychem'den temin edilmiştir. Takviye dolgu maddesi olarak Imerys'ten tedarik edilen kalsin kaolin (Polarite 503S) kullanılmıştır. Çinko oksit (ZnO) üretici firması Metal Oksit Co., Ltd., ZnO'nun vulkanizasyon sistemindeki aktivitesini hızlandırmak için kullanılan stearik asit üreticisi ise Evyap Oleo’dur. Formülasyonda kullanılan parafinik yağ Petrol Ofisi'nden (Türkiye) temin edilmiş ve plastikleştirici olarak kullanılmıştır. Kürlleme ajanı olarak kükürt (S-80), çinko

dietilditiyokarbamat (ZDEC-80) ve süper hızlı hızlandırıcı olarak tetrametiltiuram disülfür (TMTD-80) Vibiplast'tan (Castano Primo [MI], İtalya) tedarik edilmiştir. Bu hızlandırıcılar genellikle sülfür ile küreme esnasında kullanılır [81]. Bu çalışmada kullanılan EP İzmir Bergama bölgesinden temin edilmiş olup Cevahir Perlit tarafından sağlanmıştır. Silan ajanı olarak kullanılan bis[3-(triethoxysilyl) propyl] Tetrasulfide Silane (TESPT, Si69) Evonic firmasından, bis(trimetoksisilil)-polidimetilsiloksan (BTMS-PDMS) ve 3-trimethoxysilyl propylmethacrylate (TMSPM) Sigma-Aldrich'ten tedarik edilmiştir. Silanlama reaksiyonu esnasında solvent olarak kullanılan analitik saflıktaki aseton Aldrich'ten temin edilmiştir.

Deneyisel süreçte kullanılan tüm kimyasallar endüstriyel ve araştırma uygulamaları için standartlaştırılmıştır. Dolayısıyla malzemelere ilave saflaştırma işlemi uygulanmamış satın alındıkları haliyle kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

Bu tez çalışmasında, EPDM bazlı kauçuk bileşiklerinin özellikleri, farklı dolgu maddelerinin etkisi incelenerek kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Çalışmada, genişletilmiş perlit (EP) ve öğütülmüş ayçekirdeği kabuğunun (AK) EPDM kauçuk karışımlarına etkisi üç ana başlık altında ele alınmıştır:

1. EP'nin etkileri,
2. Öğütülmüş ayçekirdeği kabuğun etkileri.
3. Yüzey modifikasyonu uygulanmış EP'nin etkileri,

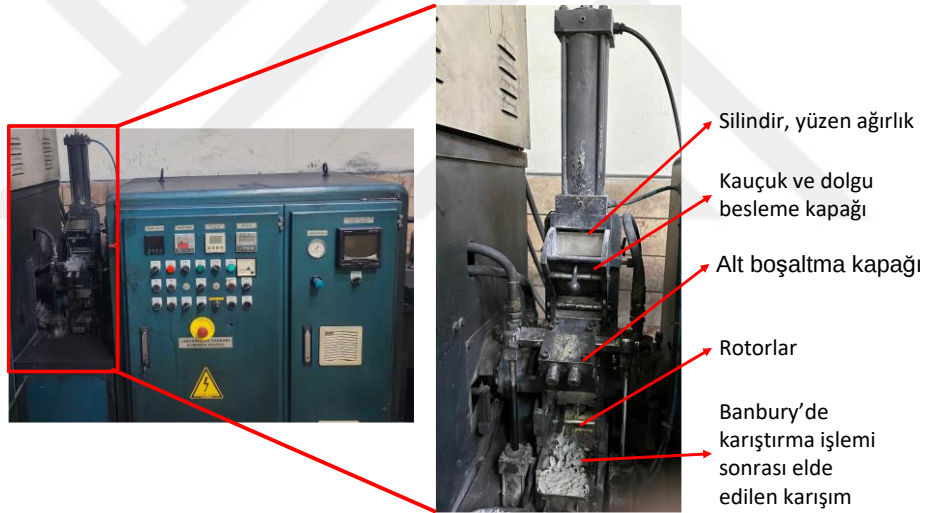
Bu kapsamda, dolgu maddelerinin kauçuk bileşiklerinin mekanik, termal ve reolojik özelliklerine olan katkıları detaylı bir şekilde değerlendirilmiştir.

3.2.1. EPDM kauçuk hamurlarının hazırlanması ve vulkanizasyonu

Bu bölümde, EPDM esaslı kauçuk hamurlarının hazırlanma süreci, kalıp içinde belirli bir sıcaklıkta ve basınçta vulkanize edilme yöntemi ve vulkanizasyon sonrası testler için kompozit numune üretimi anlatılmıştır. Elde edilen malzemenin kalitesini ve performansını değerlendirmek amacıyla hazırlanan numunelerin karakterizasyonu için kullanılan çeşitli test cihazları ve yöntemleri tanımlanmıştır. Kompozitlein hazırlanması işlemi sırasında kauçuk numune karışımlarının hazırlanması,

karıştırılması ve vulkanizasyonu için ekipman ve prosedürleri tanımlayan ISO 2393:2014 standardına uyulmuştur.

Kauçuk endüstrisinde, kauçuk hamurları hazırlanırken dolgu maddelerinin matris içinde homojen bir şekilde dağılımını sağlamak ve tutarlı özellikler elde etmek için yaygın olarak kullanılan bir yöntem olan iki aşamalı bir karıştırma işlemi uygulanmıştır. İlk aşamada, teğetsel rotorlu bir karıştırıcıya sahip laboratuvar ölçeğinde (400 ml) Şekil 3.1’de verilen dahili karıştırıcı (Banbury) kullanılmıştır. Banbury mikser ile yapılan karıştırma işleminden sonra, ikinci aşamada karışımı levha haline dönüştürmek ve homojenliğini optimize etmek amacıyla Şekil 3.2’de verilen iki silindirli açık karıştırma mili kullanılmıştır. İki silindirli mil, ek mekanik işlem ve kesme kuvvetleri uygulayarak dolgu maddesi aglomeralarının parçalanmasını sağlamakta ve dolgu maddesinin polimer matrisinde homojen bir şekilde dağılımını ve homojenizasyonunu artırmaktadır.



Şekil 3.1. Laboratuvar tipi dahili karıştırıcı (Banbury).

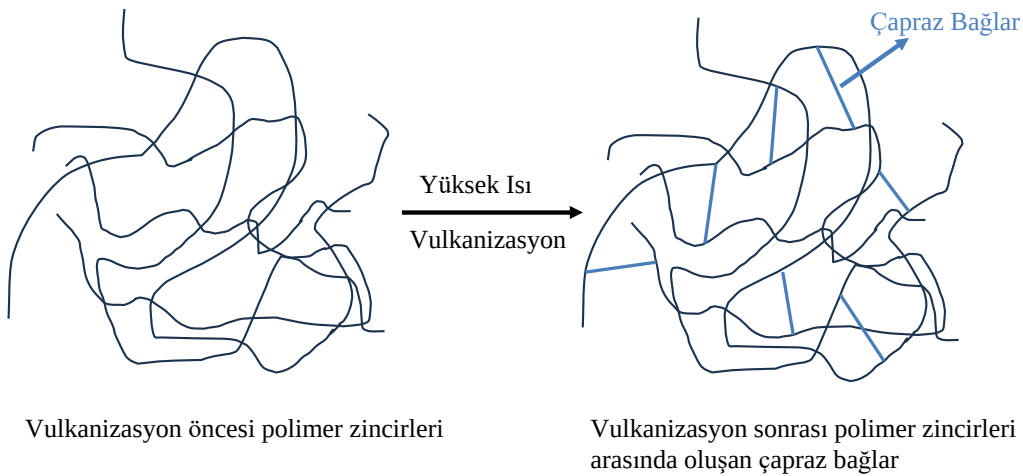
İlk olarak EPDM kauçuk Banbury mikserine yüklenerek ve 30 rpm sabit hızda 1 dakika boyunca mastike edilmiştir. Vulkanizasyon kimyasalları hariç diğer bileşenler Banbury mikserine ilave edilmeden önce tartılmış ve karıştırılmıştır. Karıştırılan bileşenler, iyi karıştırılmış bir hamur elde etmek için Banbury karıştırıcıya üç parça halinde bir dakika aralıklarla karıştırma işlemi devam ederken ilave edilmiştir. Banbury mikser homojen bir karışım elde etmek için mastike süresi ile birlikte toplam 5 dakika çalıştırılmıştır. Karıştırma süresi tamamlandıktan sonra, son olarak vulkanizasyon kimyasalları Banbury’e ilave edilir ve bir dakika daha karıştırılmıştır. Tutarlı ve tekrarlanabilir sonuçlar elde etmek için ram basıncı (58 psi), rotor hızı (40

rpm), sıcaklık ve zaman gibi karıştırma parametreleri kontrol edilmiştir. Nihai karışım Banbury mikserinden 60-70 °C sıcaklıkta boşaltılmış ve iki silindirli açık mil ile dört kez millenerek plaka şeklinde numuneler elde edilmiştir. Levha haline getirilmiş numunelerin stabilize olması için beş saat boyunca oda sıcaklığında bekletildikten sonra vulkanizasyon öncesi testler uygulanmıştır.



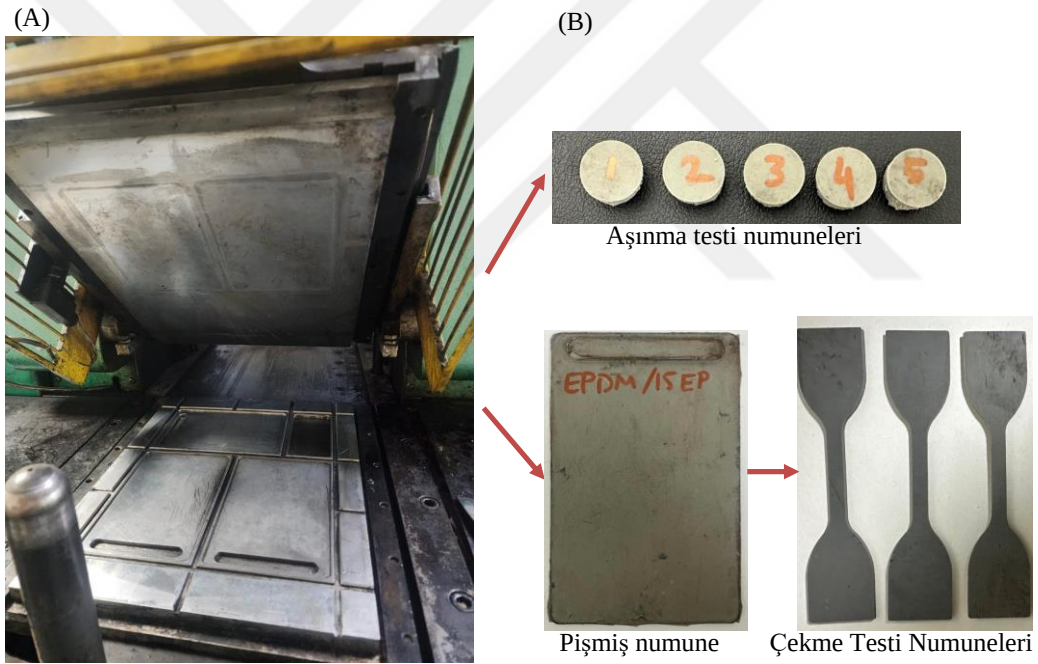
Şekil 3.2. İki silindirli açık karıştırma mili.

Elde edilen kauçuk kompozit karışımlarında vulkanizasyon öncesi polimer zincirleri birbirine bağlı olmayan ve serbest hareket eden yapıda bulunur. Yüksek sıcaklık ile gerçekleştirilen vulkanizasyon işlemi sonrası polimer zincirleri arasında çapraz bağlar oluşur ve daha güçlü bir ağ yapısı meydana gelir. Sonuç olarak kauçuk karışımlarının mekanik özelliklerinde iyileşme gözlenir. Bu süreç kurlenme veya pişme olarak da adlandırılır ve Şekil 3.3’de şematik olarak gösterilmiştir.



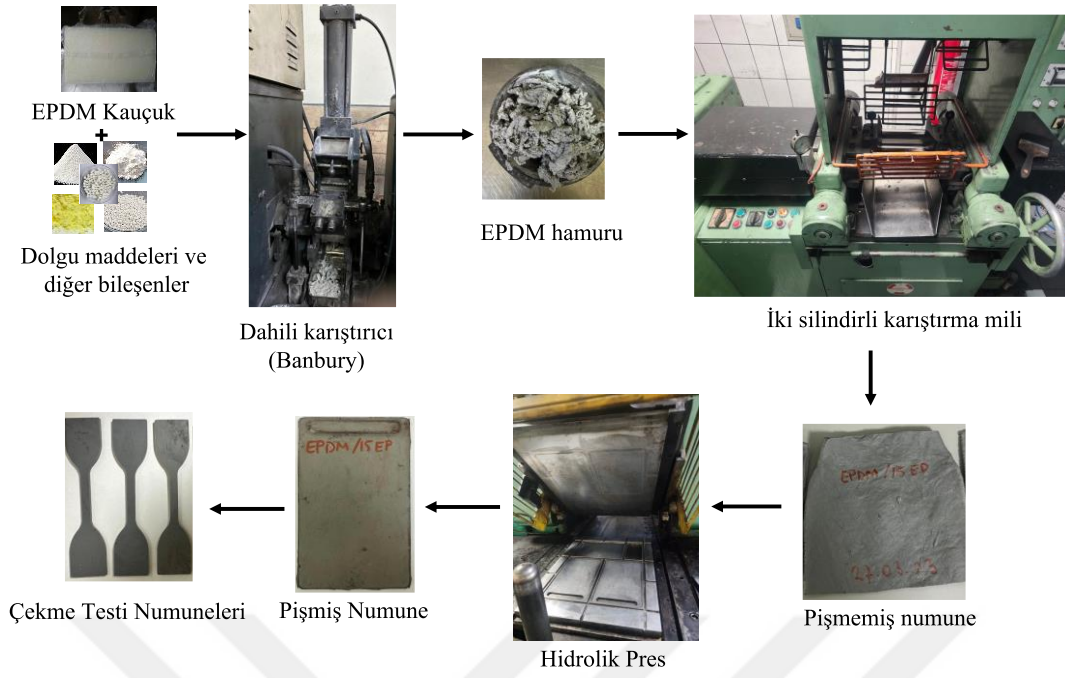
Şekil 3.3. Vulkanizasyon öncesi ve sonrası polimer ağ yapıları.

Elde edilen kompozit hamurları stabilize olduktan sonra yaklaşık 5'er g numune alınmış ve ASTM D5289 standardına göre RPA cihazında 180 °C sıcaklıkta test edilerek karakteristik reolojik özellikleri reometre eğrilerinden belirlenmiştir. Levha halindeki hamurlardan pres kalıbı boyutlarında kesilmiş, Şekil 3.4 (A)'da gösterilen sıcak hidrolik pres kalıbına yerleştirilmiş ve 180 °C sıcaklıkta ve 90 bar basınç altında reometre eğrilerinden elde edilen optimum pişme sürelerine (t_{c90}) göre pişirilmiştir. Vulkanizasyon işlemi tamamlandıktan sonra Şekil 3.4 (B)'de gösterilen kompozit numeleri kalıptan çıkarılmış ve test aşamasına geçmeden önce oda sıcaklığında 24 saat bekletilmiştir. Uygulanacak test standartlarına göre numuneler, çekme testi için uygun boyuttaki numune kesme bıçakları kullanılarak plakalardan dikkatlice çıkarılmıştır. Elde edilen kompozit malzemelerde güvenilir test sonuçları elde etmek için bu adımları önemlidir.



Şekil 3.4. Hidrolik pres (A) ve kürleme sonrası elde edilen test numuneleri(B).

Şekil 3.5 kauçuk üretim sürecini özetlemekte olup, bu süreçte ham maddelerin karıştırılması ve hidrolik pres ile vulkanizasyon işlemleri sonucunda elde edilen vulkanize edilmiş kauçuk numuneleri ve nihai ürünleri göstermektedir.



Şekil 3.5. Kauçuk kompozit üretim sürecine ait aşamalar ve kullanılan ekipmanlar.

3.2.2. Vulkanizasyon öncesi karakterizasyon testleri

Bu kısımda, elde edilen kauçuk karışımı ve vulkanize edilmiş numunelerin özelliklerini belirlemek için yapılan testler ve bu testlerde kullanılan ekipmanlar ayrıntılı bir şekilde açıklanmıştır.

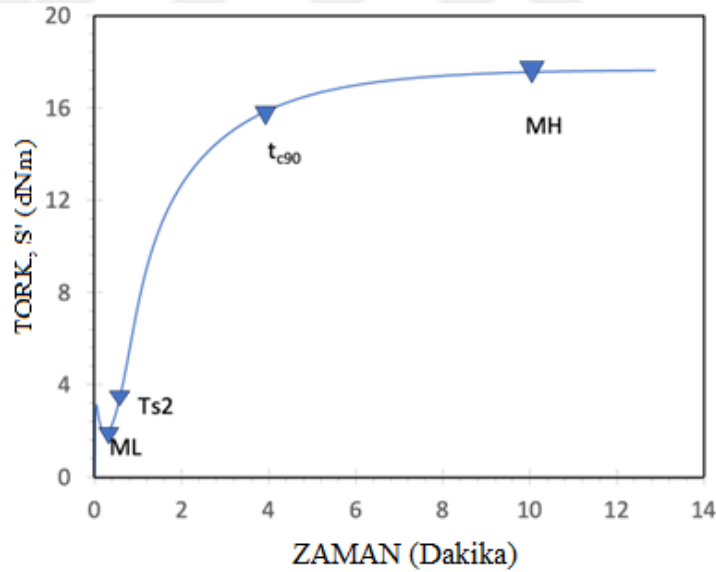
3.2.2.1. Reometre testi

Hazırlanan kauçuk hamurların reoloji testleri Şekil 3.6’da gösterilen Montech marka 3000 model kauçuk proses analizör (RPA) cihazı hareketli kalıp reometre (MDR) modunda kullanılarak ASTM D5289 standardına göre belirlenmiştir. Elde edilen kauçuk karışımdan yaklaşık 5 g’lık numune alınarak cihaza yerleştirilir ve belirli bir vulkanizasyon sıcaklığında, (izotermal koşullarda) ve basınç altında salınım gerilimi uygulanır. Bu esnada, pişmemiş kauçuk hamura yüksek sıcaklık ve basınç altında uygulanan salınım gerilimiyle çapraz bağ yoğunluğundaki artışa bağlı olarak torktaki artış, zamana bağlı olarak kaydeder ve reometre grafiği oluşturulur. Bu grafik, malzemenin viskoelastik özelliklerini ve vulkanizasyon reaksiyonunun gelişimini gösterir.



Şekil 3.6. Kauçuk Proses Analizörü (Rubber Process Analyzer, RPA).

Şekil 3.7'de, RPA cihazından elde edilen örnek bir reometre eğrisi ve ölçülen parametreler görülmektedir. Elde edilen pişme eğrileri üzerinden kauçuk hamurlarına ait ML, MH, t_{s2} , t_{c90} , pişme genliği (cure extent) ve pişme hız indeksi (cure rate index) gibi reolojik parametreler belirlenmiştir.



Şekil 3.7. RPA cihazı ile elde edilen temsili reometre eğrisi.

MH ve ML arasındaki fark "pişme genliği (ΔM)" olarak adlandırılır ve aynı zamanda bir kauçuk kompozitte çapraz bağlanma derecesinin bir ölçüsüdür [82]. Ek olarak, kürlenme hızı indeksi (CRI) kürlenme hızını değerlendirmek için kullanılır; daha yüksek CRI değerleri daha hızlı pişmeyi gösterirken, daha düşük CRI değerleri daha yavaş pişmeyi gösterir. ΔM ve CRI, sırasıyla Eşitlik (3.1) ve (3.2) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$DM = MH - ML \quad (3.1)$$

$$CRI = \frac{100}{t_{C90} - t_{s2}} \quad (3.2)$$

Reometre testi ile belirlenen karakteristik parametreler aşağıda tanımlanmıştır.

ML : Minimum tork değeri, kauçuk pişmeden önce ölçülen bir değerdir. Kompoziti oluşturan maddelerin işleme/proses edilme derecesine bağlı olan viskozitesi ile ilişkilidir.

MH : Maksimum tork değeri, çapraz bağlama, gerilme, kopma ve yırtılma gibi özellikler hakkında yorum yapılabilir [83, 84].

t_{s2} : Ön-pişme süresi ve güvenliği hakkında bilgi verir, karışımın vulkanizasyona başladığı andır. Enjeksiyon, ekstrüzyon ve kalenderleme gibi uygulanan proseslerde ön pişme güvenliği önemlidir.

t_{C90} : Maksimum tork değerinin % 90' ına ulaşmak için geçen süre

Pişme genliği (ΔM) : Maksimum tork ile minimum tork arasındaki farktır, çapraz bağ derecesini ifade etmektedir.

Pişme hızı indeksi (CRI) : Vulkanizasyon hızını ifade eder, Eşitlik 2.2 kullanılarak hesaplanır.

Bu tez çalışmasında hazırlanan EPDM esaslı kauçuk hamurları için 180°C sabit sıcaklıkta, 1,67 Hz frekans ve %7 sabit deformasyon (gerinim) koşullarında, 60 psi pozitif basınç koşullarında gerçekleştirilmiş ve kauçuk hamurlarının kürlenme esnasındaki akma davranışı ölçülmüştür.

3.2.2.2. Çapraz bağ yoğunluk testi

Hazırlanan kauçuk malzemelerin fiziksel ($X_{fiziksel}$), kimyasal ($X_{kimyasal}$) ve toplam çapraz bağ yoğunlukları (X_{toplam}) Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımına göre, Kauçuk Proses Analizörü (RPA) cihazında dinamik modda gerçekleştirilmiştir [85]. Cihaza pişmemiş numune yerleştirilir. Test programına numunenin pişme süresi ve sıcaklığı girilerek pişmemiş kompozit analizi ardından pişmiş kompozite de uygulanan ölçümler ile frekans taraması yapılarak fiziksel ve kimyasal çapraz bağ yoğunluklukları sırası ile belirlenir. Bu yaklaşım, çapraz bağların fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki farklı şekilde oluştuğunu kabul eder.

Vulkanizasyon öncesi kauçuktaki zincir takılmaları ve dolgu-polimer etkileşimi sonucu oluşan fiziksel çapraz bağ yoğunluğunu hesaplamak için 100°C sabit sıcaklık ve %3,5 sabit deformasyon koşullarında 5 Hz sabit frekansta zaman taraması ile depo modülü (G') değerleri ölçülür. Ardından, numuneler cihazdan çıkarılmadan, 180°C sıcaklıkta, 1,67 Hz frekans ve %7 gerinim koşullarında, reometre testlerinde belirlenen optimum pişme sürelerine göre kalıp içerisinde vulkanize edilir. Vulkanizatların toplam çapraz bağ yoğunluğunu hesaplamak için 100°C sabit sıcaklık ve %3,5 sabit deformasyon koşullarında 0,5 Hz sabit frekanstaki depo modülü değerleri zaman taraması esnasında depo modülü değerleri ölçülür. Toplam ve fiziksel çapraz bağ yoğunluğu değerleri arasındaki fark, vulkanizasyon sırasında oluşan kimyasal çapraz bağ yoğunluğu olarak raporlanır. Elde edilen G' değerlerinden çaprazbağ yoğunluklarını hesaplamak için kullanılan denklemler Eşitlik (3.3), Eşitlik (3.4) ve Eşitlik (3.5)'de verilmiştir.

$$X_{\text{kimyasal}} = \frac{G'_{\text{pişmiş}}(0,5 \text{ Hz}) - G'_{\text{pişmemiş}}(5 \text{ Hz})}{2RT} \quad (3.3)$$

$$X_{\text{fiziksel}} = \frac{G'(5 \text{ Hz})}{2RT} \quad (3.4)$$

$$X_{\text{toplam}} = X_{\text{kimyasal}} + X_{\text{fiziksel}} \quad (3.5)$$

$G'_{\text{pişmiş}}(0,5 \text{ Hz})$, 0,5 Hz frekansta pişmiş kauçuğun kayma modülü (Kpa), $G'_{\text{pişmemiş}}(5 \text{ Hz})$ pişmemiş kauçuğun 5 Hz frekansta depo modülü (KPa), R, gaz sabiti (J/mol.K) ve T, mutlak sıcaklığı (K) ifade etmektedir.

3.2.2.3. Payne etkisi testi

Payne etkisi testi, polimer ile dolgu maddesi arasındaki etkileşim derecesini belirlemek için kullanılan dinamik bir testtir ve G' depolama modülünün artan gerinim ile değişimini gösterir. Elde edilen kompozitlerin kürlenmiş Payne etkileri ($G' \%1,5$ - $G' \%100$) ve %100 gerinimdeki depolama modülleri ($G' \%100$) belirlenmiştir. $G' \%100$ doğrudan çapraz bağ yoğunluğu, ağ yapısı, dolgu maddelerinin dağılımı, malzeme içindeki moleküllerin hareketleri yani hidrodinamik etkiler gibi kauçuk içi yapılar ile ilgilidir [86]. Hidrodinamik yapı ve ağ yapısı tüm gerinim aralığı boyunca sabit kalırken, kauçuk içi yapı gerinim arttıkça değişen dolgu-dolgu ve dolgu-polimer

etkileşimlerinden etkilenmektedir. Uygulanan düşük gerinim koşulları ($< \%5$) altındaki modül, dolgu ağlarının derecesinin göstergesidir, dolgu tanecikleri ve polimer zinciri arasında ayrılma gözlenmez sadece aglomere dolgu kümelerini bir arada tutan zayıf bağlardaki kırılmalar gözlenir. Yüksek gerinim ($> \%30$) altındaki modül, kauçuk-dolgu etkileşimlerine bağlıdır ve yüksek gerinim seviyelerinde dolgu ile polimer zincirlerinin oluşturduğu etkileşimler de kırılmaya başlar. Dolgu-dolgu etkileşimi düşük gerinimler altında sağlam kalır ve bu nedenle gerinimden bağımsız modüle önemli ölçüde katkıda bulunur. Bununla birlikte, yüksek gerinim koşullarında, dolgu ağları kırılır ve modüle katkısı önemsiz hale gelir. Dolayısıyla, bu durumda, dolgu-kauçuk etkileşimlerinin gücü modülün değerini kontrol eder. Bu ayrılma depo modülündeki (G') azalma ile tespit edilir. Yani düşük ve yüksek deformasyon koşullarındaki depo modülünün (G') farkı Payne etkisini gösterir. Payne etkisinin düşük olması güçlü polimer-dolgu etkileşimini ve iyi dolgu dispersiyonunu ifade ederken Payne etkisinin yüksek olması güçlü dolgu aglomerasiyonuna bu da malzemenin matris içindeki güçlendirici veriminin düşük olmasına işaret eder [87]. Bu test sabit sıcaklık ve frekansta uygulanır. Numune üzerinde belirlenen geniş bir aralıkta gerinim taraması uygulanırken depo modül değerleri ölçülür.

Numuneler ilk olarak RPA cihazında reometre testinde belirlenen t_{C90} değerlerine göre $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de kürlenmiştir. Daha sonra, $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sabit sıcaklıkta depolama modülü (G') ölçülmüştür. Kürlenmiş numunelere 1 Hz sabit frekansta $\%1$ ile $\%100$ aralığında gerinim taraması uygulanmıştır.

Artan gerinim değerlerine karşı depo modülü değerleri grafiğe geçirilmiş ve modül değerlerindeki değişimin büyüklüğü Payne etkisi olarak değerlendirilmiştir.

3.2.3. Vulkanizasyon sonrası fiziksel ve mekanik testleri

3.2.3.1. Sertlik testi

Numunelerin sertlik ölçümleri, 24 saat boyunca oda sıcaklığında bekletildikten sonra ASTM D2240 standardına göre ölçülmüştür. Şekil 3.8'de gösterilen, Shore A tipi Zwick marka şormetre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sertlik testi için 6 mm kalınlığındaki silindirik şeklindeki kompozit numuneleri kullanılmıştır. Cihazın ölçme yüzeyi numune yüzeyine temas ettikten 3 saniye sonra elde edilen değer okunarak kaydedilir. Ölçüm, en az 5 mm uzaklıktaki 5 farklı noktadan alınır ve bu ölçümlerin ortalaması hesaplanır.



Şekil 3.8. Zwick marka sertlik ölçüm cihazı.

3.2.3.2. Yoğunluk testi

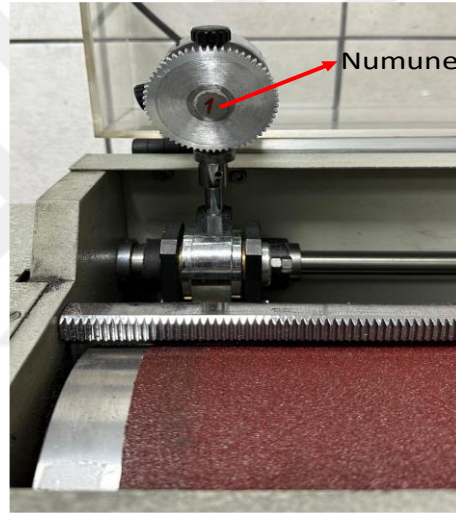
EP gibi düşük yoğunluğa sahip malzemelerin kullanılarak ağırlıkça hafif kompozit malzemeler üretilmesi, özellikle otomotiv, uçak ve uzay sanayi gibi alanlarda tercih edilen hafif mühendislik malzemelerine yönelik bir değerlendirme yapılmıştır. Elde edilen kompozitlerin yoğunluğu, ISO 2781 standardına göre, Şekil 3.9’da gösterilen Sartorius marka yoğunluk terazisi kullanılarak Arşimet prensibine göre hesaplanmıştır. Test için yaklaşık 2,5 g ağırlığındaki düzgün yüzeyli numuneler kullanılmıştır.



Şekil 3.9. Arşimet prensibine dayalı olarak çalışan yoğunluk ölçüm cihazı.

3.2.3.3. Aşınma direnci testi

Numunelerin aşınma dirençleri ASTM D5963 standardında verilen yöntem B koşullarına (dönen test numunesi) göre Şekil 3.10'da gösterilen DEVOTRANS DT 508 D4600 marka aşınma test cihazı kullanılarak test edilmiştir. Aşınma testi, 16 mm çap ve 6 mm kalınlığında disk şeklindeki kauçuk numunelerinin (bkz. Şekil 2.4-B), 10 N'lik sabit bir kuvvetle 40 cm'lik aşınma mesafesi boyunca zımpara (60 kum) kaplı tambur aşındırıcı yüzeye sürtünerek hareket etmesi ve bu esnadaki hacim kaybının ölçülmesi prensibine dayanır. Numuneler aşınma testi öncesi (w_1) ve sonrası (w_2) tartılır ve ağırlıkları kaydedilir. Aşınma kaybı değeri Eşitlik (3.6) kullanılarak hacimsel (mm^3) cinsinden hesaplanır. Farklı içerikteki her bir numuneden 5 örnek test edilir ve ortalama aşınma değeri belirlenir.



Şekil 3.10. Aşınma test cihazı.

$$Aşınma = \frac{W_1 - W_2}{d} \quad (3.6)$$

W_1 : Aşınma testi öncesi numune ağırlığı (g)

W_2 : Aşınma testi sonrası numune ağırlığı (g)

d : Yoğunluk (g/mm^3)

3.2.3.4. Çekme testi

Kompozitlerin çekme testleri için, Şekil 3.11 (A)'da gösterilen Zwick Roell universal çekme makinesinde kullanılmıştır. ASTM D 412 standardına göre 2 mm kalınlığındaki test plakalarından standart dambıl kalıpları ile test numuneleri elde edilerek Şekil 3.11

(B)'de gösterildiği gibi cihazda iki çene arasına yerleştirilir. Numune, hareketli üst çene ile 500 mm/dak sabit hız ve 2,5 kN kuvvet ile çekilir ve kopma anına kadar olan dayanımı ve kopmada uzama değerleri ölçülür. Her bir kauçuk kompozit için ölçülen üç testin ortalama değerleri raporlanmıştır.

(A)



(B)

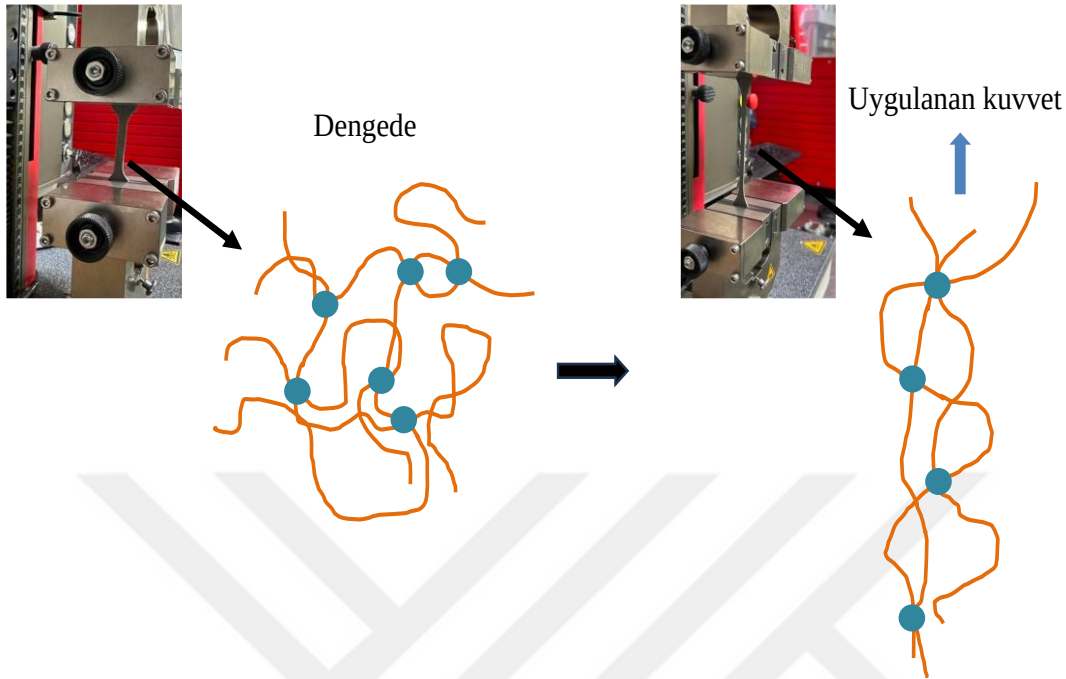


Şekil 3.11. Zwick Roell tensometre (A) ve yerleştirilmiş numune (B) görseli.

Vulkanize olmuş kauçuk kompozit malzemede tensometre ile yapılan çekme testinde, malzemenin mekanik davranışı moleküler düzeyde incelediğimizde; rastgele bir şekilde düzenlenmiş olan kauçuk polimer zincirleri çekme testi uygulandığında, gerilime paralel olarak hizalanmaya başlar. Gerilme arttıkça, polimer zincirleri uzar (Şekil 3.12) ve maksimum uzama kapasitelerine ulaşana kadar uzama devam eder. Uzama esnasında polimer zincirleri arasındaki van der Waals kuvvetleri, hidrojen bağları ve çapraz bağlar gibi etkileşimler gerilmeye başlar. Bu bağlar, malzemenin mekanik dayanıklılığını sağlar ve gerilme sırasında zincirlerin kopmasını engeller. Gerilme devam ettikçe ve belirli bir noktaya ulaştığında, polimer zincirleri arasındaki bağlar kopmaya başlar. Bu durum, malzemenin elastik sınırını aşmasıyla gerçekleşir ve kalıcı deformasyon meydana gelir. En sonunda, malzeme en yüksek gerilme noktasına ulaştığında, polimer zincirleri kopmaya başlar ve malzeme kopar.

Kauçuk malzemede moleküler düzeyde gerçekleşen bu olaylar, malzemenin mekanik özelliklerini ve dayanıklılığını belirler. Çapraz bağların yoğunluğu, polimer

zincirlerinin uzunluğu ve zincirler arasındaki etkileşimlerin gücü, malzemenin çekme testi sırasında gösterdiği performansı etkiler.



Şekil 3.12. Çapraz bağlı polimerlerin elastik davranış diyagramı.

3.2.3.5. FE-SEM ve EDS ile yüzey analizi

FE-SEM-EDS analizi, malzeme analizinde kullanılan iki önemli teknik olan Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS) yöntemlerinin birleşimidir ve ompozitlerin mikroyapılarını incelemek için yaygın olarak kullanılan güçlü bir analitik tekniktir ve yüzey morfolojisi, yapısal analiz ve bileşen dağılımı gibi konularda bilgi sağlar. FE-SEM-EDS cihazı, yüksek voltaj ile hızlandırılan elektronların numune üzerine odaklanması sonucunda, numune yüzeyinin taranarak, gönderilen elektronlar ile numune atomlarının etkileşmesi sağlanır. Elde edilen yüksek çözünürlüklü görüntülerden numuneye ait tanecik boyutu ve yerleşimi gibi detaylı bilgiler elde edilebilmektedir.

Bu çalışmada, EP taneleri, FE-SEM-EDS cihazında analizlenerek madde bileşimi, tanecik boyutları ve yüzey morfolojileri belirlenmiştir. Aynı zamanda elde edilen EPDM bazlı kompozit malzemelerin çekme dayanımı testi öncesi ve sonrasında sırasıyla kompozit yüzey morfolojisi ve EP'nin EPDM ile etkileşimi ve kompozit içerisindeki partikül dağılımını analiz etmek amacıyla FE-SEM kullanılmıştır. Bu analiz esnasında elektrostatik yük birikimini önlemek amacıyla incelenecek numunenin yüzeyi püskürtme yöntemiyle iletken bir madde olan altın ile kaplanmıştır. Ardından,

numune FE-SEM cihazına yerleştirilmiş ve yüksek çözünürlüklü görüntüler elde etmek için yüzey boyunca odaklanmış bir elektron ışınıyla taranarak incelenmiştir.

3.2.3.6. AFM analizi

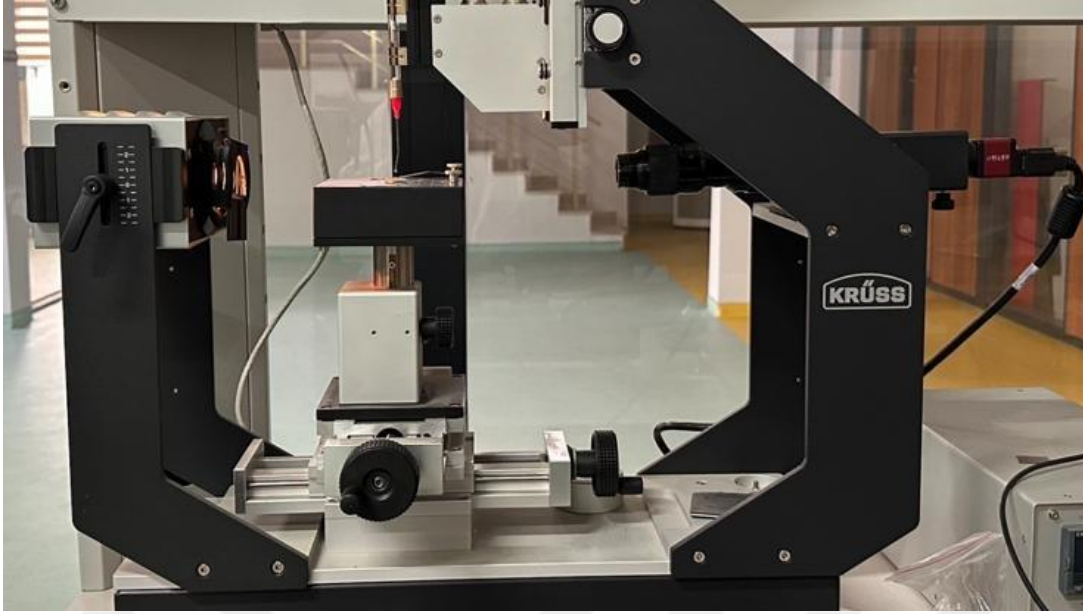
AFM analiz yöntemi kullanılarak hazırlanan kompozitlerin yüzey pürüzlülüğü ve yükseklik değişimleri hakkında bilgi elde edilmiştir. EPDM kompozitlerinin yüzey morfolojileri 2D ve 3D AFM mikrografları kullanılarak incelenmiştir.

Kompozitlerin yüzey pürüzlülük özellikleri, kök-ortalama-kare yüzey pürüzlülüğü (R_q) ve ortalama pürüzlülük (R_a) belirlenerek değerlendirilmiştir. R_a değeri, tüm ölçüm uzunluğu/alanı boyunca hesaplanan ortalama yüksekliği temsil eder ve yüzeylerin pürüzlülüğünü tanımlamak için yaygın olarak kullanılan bir parametredir. R_q değeri, yüzey yükseklik profilinin ortalama yükseklikten standart sapmasını temsil eder ve ortalama pürüzlülükten (R_a) daha hassas ve bilgilendirici olarak kabul edilir. Yüzey pürüzlülüğü için R_q ve R_a değerleri AFM cihazına bağlı program kullanılarak belirlenmiştir.

3.2.3.7. Yüzey temas açısı

Su temas açısı testi, farklı katı yüzeylerin ıslatma özelliklerini değerlendirmek ve bunları suyu çekme veya itme kabiliyetlerine göre kategorize etmek için yaygın olarak kullanılır. Su damlacıklarının davranışı, temas ettikleri yüzeye bağlı olarak değişebilir. Bu davranış, yüzeyleri hidrofilik, hidrofobik ve süperhidrofobik olacak şekilde üç kategoride sınıflandırmak için kullanılır. Su temas açısı 90° 'den az olan yüzeyler hidrofilik olarak kabul edilirken, 90° 'den büyük açılara sahip olanlar hidrofobik olarak sınıflandırılır. Temas açısı 150° 'yi aşan yüzeyler süperhidrofobik olarak sınıflandırılmıştır [88].

Bu çalışmada, EP içeren EPDM kompozitlerin yüzey temas açıları Şekil 3.13'de gösterilen Kruss DSA25 temas açısı test cihazı kullanılarak ölçülmüştür. 20°C oda sıcaklığında ve %50 nem ortamında otomatik olarak cihazın şırıngası aracılığıyla kompozit yüzeyine 4 μl deiyonize su damlatıldı ve 10 saniye sonra ölçümler alındı. Sunulan her bir temas açısı değeri, numune üzerinde farklı noktalarda yapılan en az üç ölçümün ortalamasıdır.



Şekil 3.13. KRÜSS DSA25 temas açısı test cihazı.

3.2.4. Vulkanizasyon sonrası termal analizleri

Termoset kompozit malzemelerin termal özelliklerini etkileyebilecek farklı faktörler arasında kullanılan dolgu malzemesi de yer almaktadır. Termal stabilite ve özellikler, bir kauçuk için işleme koşullarını optimize etmek için de gereklidir. Bu bölümde tez çalışmamızda uygulanan birkaç önemli termal karakterizasyon yöntemi özetlenmiştir.

3.2.4.1. TGA-DTA analiz

TGA, bir numunenin zaman ve sıcaklığa bağlı olarak ağırlık kaybını veya termal bozunmasını belirler. Termoset bir malzemedeki kinetik olayları ölçmek için de kullanılan kantitatif bir analitik tekniktir. Bir fırın ve analizörde hassas bir terazi üzerine yerleştirilen numune, izotermal veya izotermal olmayan koşullar altında ısıtılır veya soğutulur ve numune kütlesi kullanılan sıcaklığa göre değişir [89]. Bu deney çoğunlukla kontrollü bir gaz atmosferinde (nitrojen, hava, CO₂, helyum, vb.) yapılır. Sonuçlar numunenin türüne, ısıtma hızına ve gazların akış hızına bağlıdır. TGA analizi sırasında elde edilen DTA (Differansiyel Termal Analiz) eğrileri, malzemenin termal bozunma ve faz geçişlerine dair önemli bilgiler sağlar. DTA sonuçları, ekzotermik ve endotermik olayları göstererek numunenin ısı olaylara karşı verdiği tepkileri belirlemeye yardımcı olur [90]. Nitel analiz, farklı malzemelerin tanımlanmasına ve kimyasal kütleme reaksiyonlarının ayırt edilmesine olanak sağlarken, nicel analiz, ilgili sıcaklıklarda pik yüksekliğini ve maksimum ağırlık kaybını gösterir.

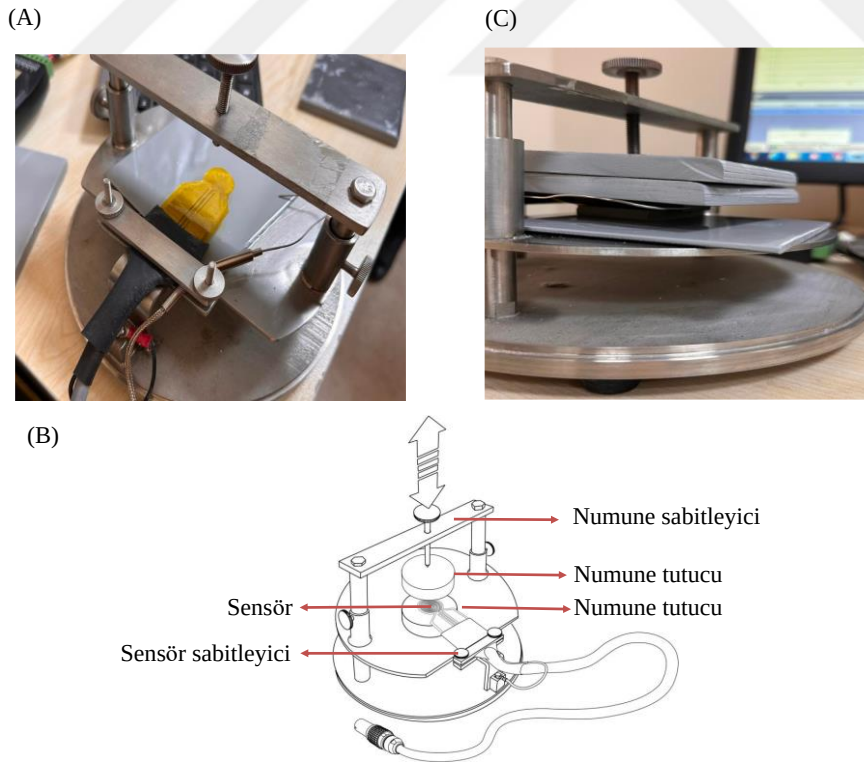
3.2.4.2. Termal iletkenlik testi

Bu çalışmada malzemelerin termal iletkenlik değerlerinin ölçümünde Şekil 3.14’de gösterilen TPS 2500S marka cihaz kullanılmıştır. Standartlaştırılmış geçici düzlem ısı kaynağı tekniğine (ISO 22007-2:2015) dayanan non-steady-state (sistemin dengede olmadığı ve zamanla değiştiği) ölçüm modeli kullanmıştır. Koruyucu bir yalıtımla çevrelenmiş çift spiral nikel telden yapılmış bir sensör, düz yüzeyli iki numune plakası arasına yerleştirilir. Ölçüm sırasında nikel tel üzerinden bir akım gönderilir. Akım, telin kendisinin ve çevresindeki malzemenin sıcaklığında bir artışa neden olur. Sıcaklık artışı, nikel tel içindeki elektrik direncinde ölçülebilir bir değişime neden olur. Bu değişim numunenin termo-fiziksel özelliklerine bağlıdır. Bilinen güç girişi ve elektrik direncindeki değişim yoluyla ölçülen sıcaklık artışıyla, termal iletkenlik, termal difüzivite ve özgül ısı, karmaşık termal iletkenlik denklemleri çözülerek ölçülür [91]. Denklemler, sensörün fiziksel boyutlarına, numune boyutları ve nikel telin eş merkezli bir daire hizalaması varsayımına dayanmaktadır. Doğru değerlendirme için standartta belirtilen yaklaşık 2 °C’lik bir sıcaklık artışını sağlamak için sıcak disk sensörüne uygulanan çıkış gücü ve ölçüm süresi ölçümden önce seçilmiştir. Bu teknik kalibrasyon gerektirmeyen mutlak bir tekniktir. Sensör ile numunenin dış sınırları arasında yeterli malzeme kalacak şekilde numune parçalarının düzlem yüzeyinin sadece orta kısmını kaplayan bir kapton sensör seçilir. Numunenin çapının sensörün çapının iki katından daha az olmaması ve numunenin kalınlığının sensörün yarıçapından daha az olmaması gerekir.



Şekil 3.14. Hot Disk TPS 2500S cihazı.

Bu çalışmada, Şekil 3.15-A'da gösterilen kapton yalıtımlı ve 6,403 mm tel çapı olan 5501 tipi sensör kullanılmıştır, Şekil 3.15-B'de numunenin yerleştirildiği düzeneğe şematik olarak gösterilmiştir. Düzeneğe paslanmaz çelikten yapılmıştır, numune ve sensör sabitleyicisinden oluşur ve kapton yalıtımlı sensörlerin kullanıldığı durumlar için özel olarak tasarlanmıştır. Düzeneğe ilk olarak ölçümü alınacak olan numunenin bir parçası numune tutucu üzerine yerleştirilir, ardından sensör üzerinde ortalananak şekilde yerleştirilir ve sensör sabitleyici kelepçeler ile sabitlenir. Son aşamada numunenin diğer parçası, numune-sensör-numune sandviçi oluşturacak şekilde sensörün üzerine yerleştirilir ve Şekil 3.15-C'de görüldüğü gibi numune tutucular vidalarla sıkıca sabitlenir ve ölçüm başlatılır. Aşırı ısınmaya neden olmamak ve deneysel kayıt sırasında sensöre zarar vermemek için sensör ile numune yüzeyleri arasında hava boşluğu olmadığından emin olunur. Numuneler, deney öncesinde ve sırasında herhangi bir sıcaklık farkını önlemek için yeterince uzun süre aynı ortam sıcaklığında tutulmalıdır. Her bir numune için en az üç ölçüm gerçekleştirilirken, numunenin termal iletkenliğinin istatistiksel bir ortalamasını oluşturmak için her ölçümde sensör konumu değiştirilir.



Şekil 3.15. Hot Disk TPS 2500S cihazı sensör bağlantı kurulumu: 6,403 mm çaplı 5501 tipi kapton sensör (A), numune düzeneği (B), numune-sensör-numune sandviç yapısı (C).

3.2.4.3. Isıl yaşlandırma testi

Numuneler, hava sirkülasyonlu etüve yerleştirilmiştir. Etüv, 120 °C test sıcaklığında 24 saat boyunca çalıştırılmıştır. Yaşlandırma öncesi ve sonrasında numunelerin sertlik ve mekanik testleri gerçekleştirilir. Yaşlanma testinin sonuçları, ASTM D573 standardına göre herbir fiziksel özellik (gerilme mukavemeti ve nihai uzama) için değişim yüzdesi olarak ifade edilir ve aşağıdaki Eşitlik (3.7)'ye göre hesaplanır.

$$P = \left[\frac{A-O}{O} \right] \times 100 \quad (3.7)$$

P = Özellikteki yüzde değişim

O = Orijinal değer

A = Yaşlanma sonrası değer



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde, EP ve öğütölmüş ayçekirdeğı kabuklarının (AK) EPDM kauçuk bileşiklerine ilave edilmeden önceki hazırlık süreçleri ve karakterizasyonları ayrıntılı olarak ele alınmıştır. Ardından, hazırlanan dolgu maddelerinin EPDM kauçuk matrisine ilave edilme yöntemleri ve kompozitlerin hazırlanma süreçleri üzerinde durulmuştur. Bu süreçte kullanılan test yöntemleri ve uygulanan parametreler detaylandırılmış, kompozitlerin mekanik, termal ve reolojik özelliklerine yönelik analizlerin sonuçları değerlendirilmiştir.

4.1. EP'nin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

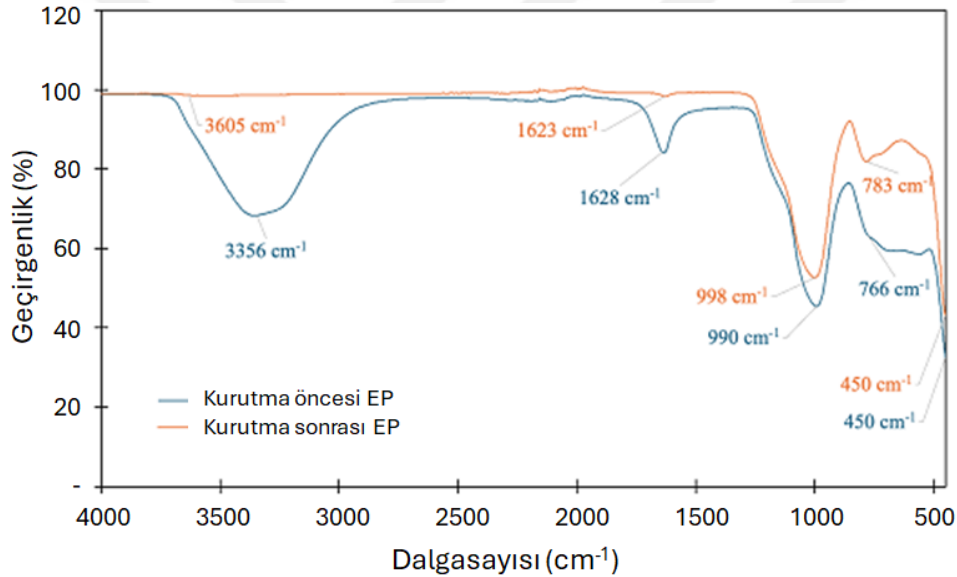
4.1.1. EP'nin kurutma işlemi

EP bünyesindeki mevcut nem, kompozit üzerindeki etkisinin daha doğru ve kolay bir şekilde değerlendirilmesi için uzaklaştırılmıştır. Bu amaçla, EPDM bazlı formülasyona dahil edilmeden önce EP, hava sirkölasyonlu bir etüvde 110°C'de 3 saat boyunca kurutulmuştur. Bu adım, kompozit malzemenin performansını daha hassas bir şekilde analiz etmek için kritik öneme sahiptir.

4.1.2. EP'nin FTIR spektrum analizi

Bu çalışmada, kurutma işleminin etkinliğini değerlendirmek için EP'nin kurutma işleminden önce ve sonra FTIR spektrumları alınmış ve elde edilen spektrumlar Şekil 4.1'de gösterildiğı gibi karşılaştırılmıştır. Spektrum, 3356 cm⁻¹ ve 1628 cm⁻¹'de O-H germe ve bükme titreşimlerine karşılık gelen geniş absorpsiyon bantları sergilemiştir. Bu titreşimler EP yüzeyindeki silanol (Si-OH) gruplarının varlığından kaynaklanmaktadır. Her iki pik de EP yüzeyine adsorbe edilmiş su moleküllerinden gelen zayıf hidrojen bağının katkılarını içerir. EP'nin kurutma işlemi, daha önce yüzey hidroksil gruplarına adsorbe edilmiş olan su moleküllerinin uzaklaştırılmasıyla sonuçlanmıştır. Bu da titreşim moduna katkıda bulunan hidroksil gruplarının ve adsorbe edilmiş su moleküllerinin sayısında bir azalmaya yol açmıştır. Kurutulmuş EP numunelerinin FTIR spektrumlarında, 3356 cm⁻¹ ve 1628 cm⁻¹'deki absorpsiyon bantlarının yoğunluğu ve genişliğı azalmış ve su kaybını gösteren 3605 cm⁻¹ ve 1623

cm^{-1} 'de nispeten daha düşük yoğunluk gözlenmiştir. Bishop ve arkadaşları tarafından 1994 yılında açıklandığı üzere, 3600 cm^{-1} civarındaki absorpsiyon bantları yüzeye doğrudan bağlı su moleküllerine atfedilirken, 3350 cm^{-1} civarındaki absorpsiyonlar ilave adsorbe edilmiş su molekülleri ile ilişkilendirilmiştir [92]. Prost, kızılötesi spektrumları ölçmüş ve spektrumların yüksek nem koşulları altında 1635 cm^{-1} yakınında geniş ve asimetrik bir absorpsiyon bandı sergilediğini göstermiştir [93]. Numunedeki su içeriği azaldıkça, bant merkezinde daha uzun dalga boylarına doğru bir kayma gözlenmektedir. Bu olgu, EP'nin kurutma işleminden sonra gözlemlenmiştir ve yüzeyde adsorbe edilen suyun uzaklaştırıldığını göstermektedir. Kızılötesi spektrumda 450 cm^{-1} , 783 cm^{-1} ve 998 cm^{-1} civarında gözlenen absorpsiyon bantları silika için karakteristiktir ve sırasıyla O-Si-O bükülme titreşimine, Si-O-Al ve Si-O-Si'nin Si-O gerilme titreşimlerine atfedilir [90, 93].

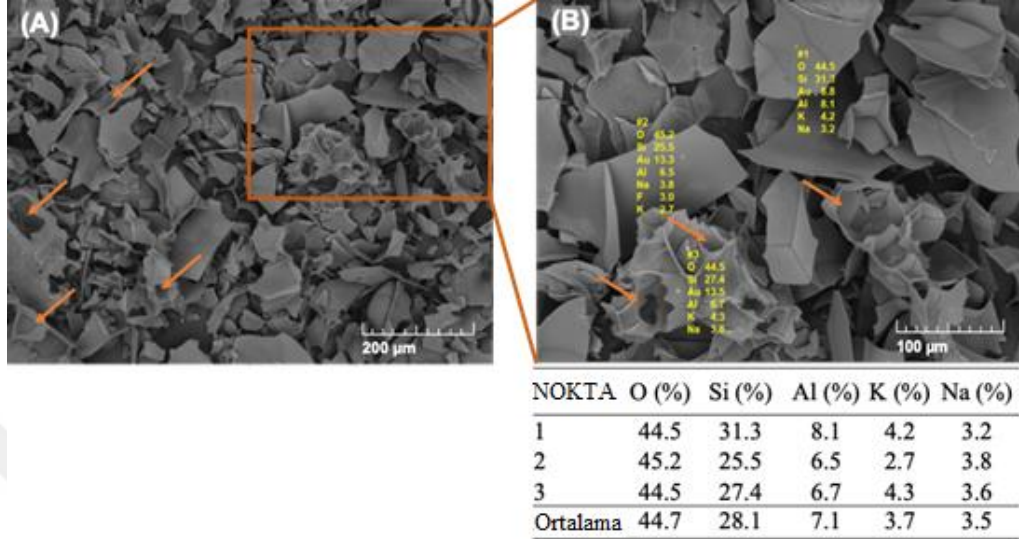


Şekil 4.1. Kurutma öncesi ve sonrası EP'ye ait FTIR spektrumları.

4.1.3. EP'nin FE-SEM ve EDS analizi

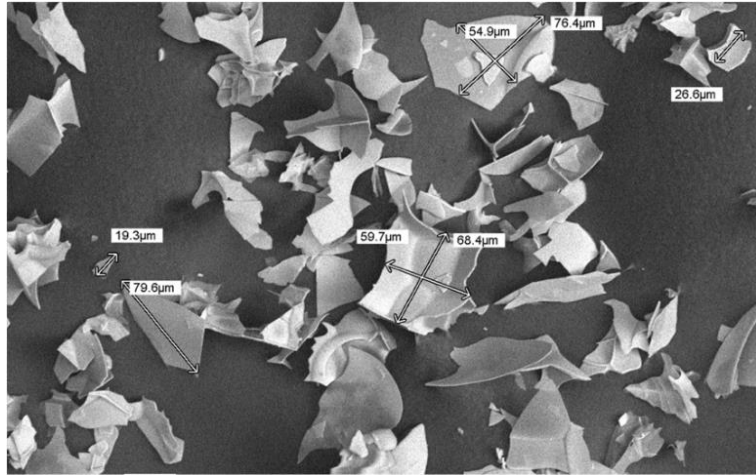
Bu çalışmada, EP'nin morfolojisi, bileşimi ve tanecik boyutu FE-SEM ve EDS analiz yöntemleri ile incelenmiştir. Elde edilen FE-SEM görüntüleri, Şekil 4.2'de sunulmuştur. Düzensiz kenarlı ve pürüzsüz yüzeyli 3 boyutlu yapı sergileyen EP partiküllerinin ayırt edici pul şeklini ortaya koymaktadır. Şekil 4.2-A ve B'de turuncu oklarla gösterildiği gibi, EP partiküllerinin yüzeylerinde açık gözeneklerin varlığını vurgulanmaktadır. Bu gözlemler, EP'nin daha önce yayınlanan FE-SEM görüntülerinde bulunan benzer modellerle uyumludur [94, 95]. Si, O, Na, Al ve K dahil olmak üzere esas elementlerin ağırlık yüzdesini belirlemek için EP EDS analizi

yapılmıştır. EDS analizi üç farklı noktada gerçekleştirilmiştir ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.2-B'de verildiği gibi her bir element için ortalama değerleri temsil etmektedir. Analiz, EP'nin esas olarak SiO_2 'den oluştuğunu göstermiştir.



Şekil 4.2. Genleşmiş Perlit'in FE-SEM (A) ve SEM-EDS analiz sonuçları (B).

Şekil 4.3'de sunulan EP'nin FE-SEM analizine göre, 4 ila 80 mikron arasında değişen bir partikül boyut dağılımı sergilemekte olup, ortalama partikül boyutu 50-60 mikrondur.



Şekil 4.3. Genleşmiş Perlit'in FE-SEM analizi ile partikül boyut analizi (x250).

4.2. Ayçekirdeği Kabuğunun Hazırlanması ve Karakterizasyonu

4.2.1. Ayçekirdeği kabuğunun öğütme işlemi

Lignoselülozik yapıya sahip ayçekirdeği kabukları, kompozit malzemelerde dolgu olarak kullanılmadan önce uygun bir öğütme işlemine tabi tutulmuş ve

karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Bu süreçte, ayçiçek yağı üreticisinden temin edilen ayçekirdeği kabukları, Şekil 4.4’de gösterildiği gibi öğütücüde işlenmiş ve ardından partikül boyutunun standartlaştırılması amacıyla 125 mikronluk bir elekten geçirilmiştir. Eleme işlemi sonucunda elde edilen ince toz numuneler, detaylı karakterizasyon analizlerine tabi tutulmuş ve EPDM esaslı kompozit malzemelerin hazırlanmasında dolgu maddesi olarak kullanılmıştır.



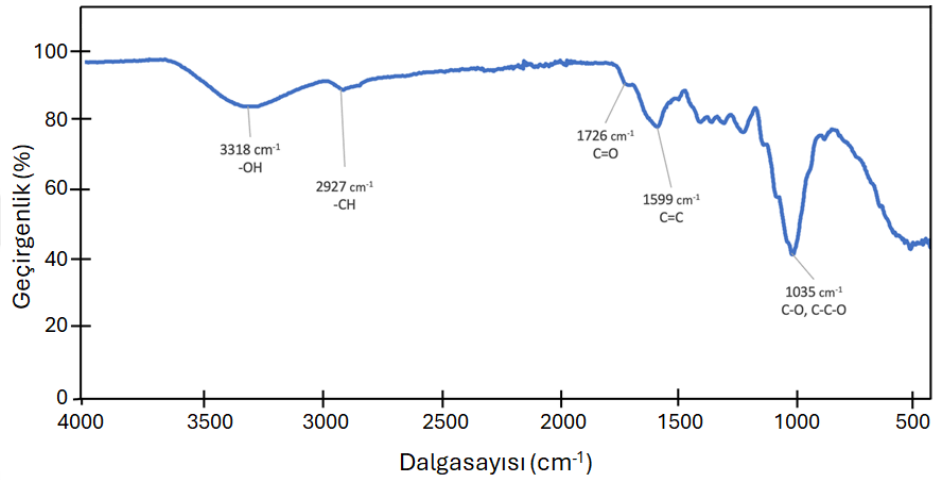
Şekil 4.4. Ayçekirdeği kabuklarının öğütme ve eleme işlemi.

Ayçekirdeği kabuğunun karakterizasyonu için FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi) ve FE-SEM-EDS (Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi) analiz yöntemleri kullanılmıştır. FTIR analizi, ayçekirdeği kabuğunun kimyasal bağ yapılarını belirlerken, FE-SEM ve EDS analizleri ile öğütülmüş kabuğun yüzey morfolojisi ve elementel bileşimi incelenmiştir. Aşağıda, kullanılan karakterizasyon yöntemleri ve elde edilen sonuçlar detaylı bir şekilde açıklanmaktadır.

4.2.2. Ayçekirdeği kabuğunun FTIR spektrum analizi

Ayçekirdeği kabuğu tozuna ait Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) spektrumu, Şekil 4.5’de verilmiştir. Bu spektrum, ayçekirdeği kabuğunun kimyasal yapısını yansıtan belirgin pikleri içermektedir. 3318 cm^{-1} dalga boyunda gözlenen pik, hidroksil (-OH) gruplarının varlığını göstermektedir. Bu pik, selüloz, hemiselüloz ve ligninin hidroksil gruplarını yansıtmaktadır. 2927 cm^{-1} dalga boyundaki pik, metilen (-CH) gruplarına işaret etmektedir. Bu pik, ayçekirdeği kabuğunun lignoselülozik yapısındaki organik yapıyı temsil eder. 1726 cm^{-1} ’deki pik, karbonil (C=O) gruplarını

göstermektedir. Bu pik, lignin varlığını ifade eder. 1599 cm^{-1} dalga boyunda gözlenen pik, karbon-karbon çift bağlarına ($\text{C}=\text{C}$) işaret etmektedir. Bu, özellikle lignin yapısındaki aromatik halkaların varlığını belirtir. 1035 cm^{-1} dalga boyundaki pikler, karbon-oksijen ($\text{C}-\text{O}$) ve karbon-karbon-oksijen ($\text{C}-\text{C}-\text{O}$) bağlarını temsil etmektedir. Bu pikler, selüloz ve hemiselülozun ana bileşenleri olan glikosidik bağların varlığına işaret eder. Bu pikler, ayçekirdeği kabuğunun kimyasal kompozisyonu hakkında detaylı bilgi sunarak, malzemenin potansiyel uygulama alanları için değerlendirilmesine olanak sağlamaktadır.



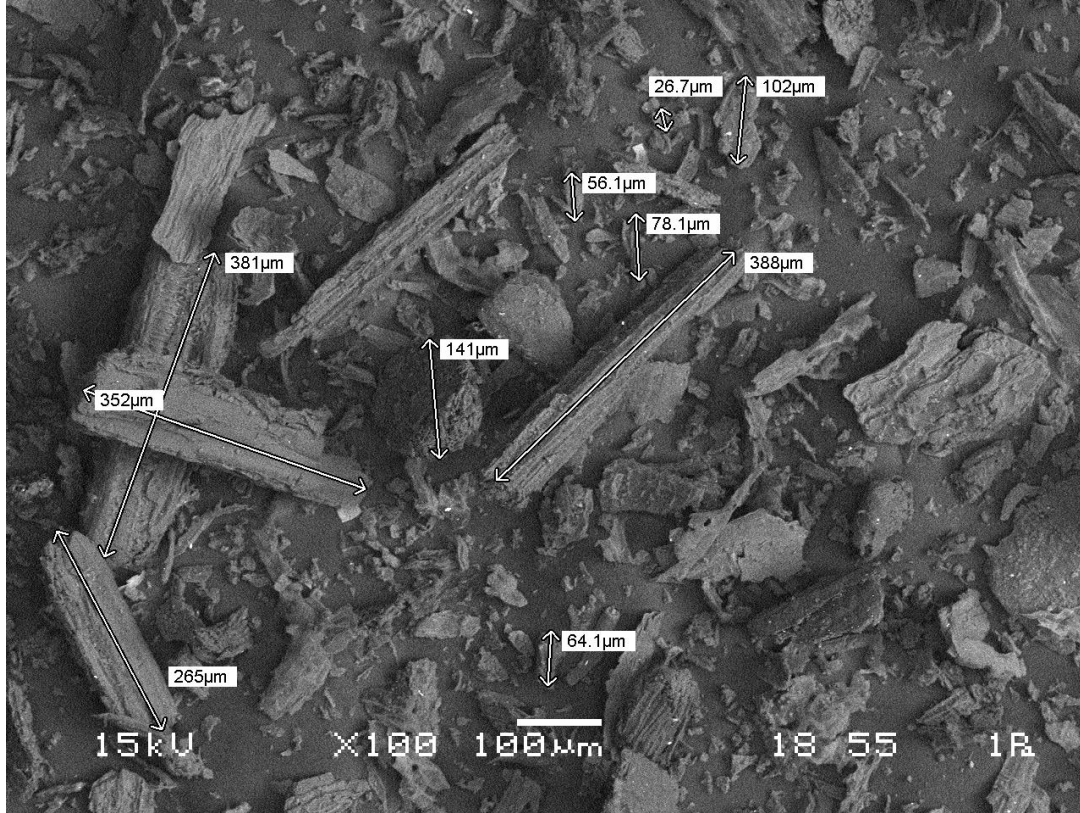
Şekil 4.5. Öğütülmüş ayçekirdeği kabuğuna ait FTIR spektrumu.

4.2.3. Ayçekirdeği kabuğunun FE-SEM ve EDS analizi

Bu çalışmada, ayçekirdeği kabuğunun (AK) mikroyapısal ve elementel bileşimi, ileri seviye karakterizasyon teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS) analizleri, malzemenin yüzey morfolojisi ve kimyasal bileşimini ayrıntılı bir şekilde ortaya koymaktadır. Bu bağlamda, alan emisyonlu SEM (FE-SEM) kullanılarak yüksek çözünürlüklü görüntüler elde edilmiştir, bu da ayçekirdeği kabuğunun yüzey özelliklerini ve iç yapısını daha net bir şekilde gözlemlememizi sağlamaktadır.

Şekil 4.6'da verilen ve FE-SEM analizinden elde edilen görüntü ayçekirdeği kabuğunun mikroyapısal detaylarını ve partikül boyut dağılımını göstermektedir. Görüntüde, çeşitli boyutlarda ve şekillerde parçacıklar açıkça görülmektedir. Parçacık boyutları, mikrometre (μm) cinsinden ölçülmüş ve görüntü üzerinde işaretlenmiştir. Bu ölçümler, ayçekirdeği kabuğunun parçacık boyut dağılımını ve morfolojisini değerlendirmek için önemli veriler sunmuştur.

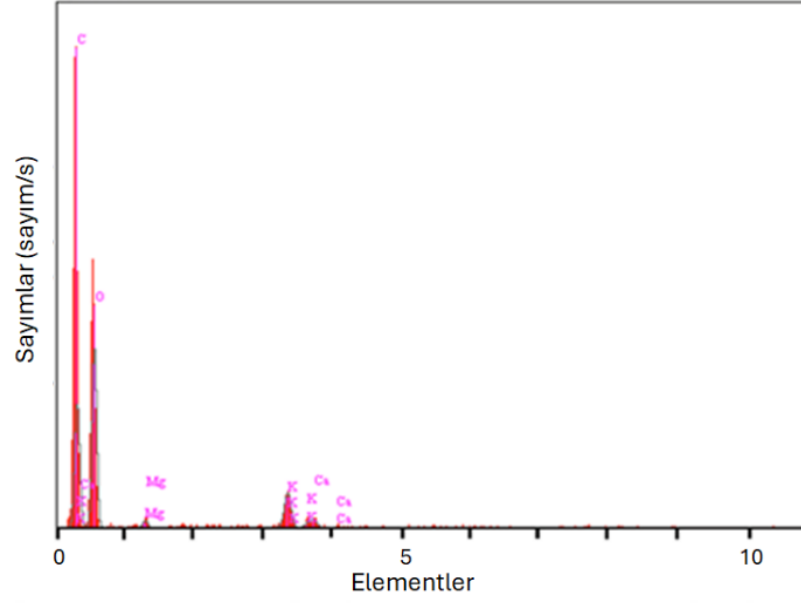
Farklı boyutlardaki partiküller, EPDM kompozitlerinde farklı dolgu etkileri ortaya koyabilir. Büyük partiküller, kompozitin mekanik dayanımını artırırken, küçük partiküller daha homojen bir dağılım sağlayarak malzemenin genel özelliklerini iyileştirebilir. 64 ve 388 μm aralığındaki partikül boyut dağılımı, dolgu malzemesi olarak ayçekirdeği kabuğunun kompozit malzemelerde kullanım potansiyelini anlamak için kritik bir parametredir.



Şekil 4.6. 125 μm elek altı ayçekirdeği kabuğu numunesinin FE-SEM görüntüsü.

FE-SEM-EDS analizi, numunedeki elementlerin türlerini ve bunların yüzdesel dağılımını belirlemektedir. Bu analiz, ayçekirdeği kabuğunun içeriğindeki elementleri tespit ederek, malzemenin genel yapısal ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi sağlar.

Ayçekirdeği kabuğunun lignoselülozik yapısı, selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi bileşenlerden oluşmaktadır. Bu bileşenlerin yanı sıra, mineral içerikler de malzemenin genel özelliklerini etkileyebilmektedir. Şekil 4.7’de EDS analizi ile elde edilen ayçekirdeği kabuğunun elementel spektrumu ve Tablo 4.1’de, elementel bileşimi, yoğunlukları ve konsantrasyonu yüzdece ağırlık olarak verilmiştir. Elde edilen bu veriler ayçekirdeği kabuğunun karmaşık yapısının detaylı bir profilini sunmuş, dolgu malzemesi olarak kullanılabilirliğini değerlendirmek için gerekli verileri sağlamıştır.



Şekil 4.7. AK numunesine ait SEM-EDS elementel analiz verileri.

Tablo 4.1’de elementlerin yoğunluk (sayım/s) değerleri her bir elementin tespit edilen X-ışını sinyal yoğunluğunun sayımlar/saniye cinsinden ölçümüdür. Yüksek yoğunluk değerleri, ilgili elementin numunede daha bol miktarda bulunduğunu göstermektedir. Tablodaki konsantrasyon değerleri ise her bir elementin numunedeki toplam kütleyle göre yüzdesel miktarını ifade etmektedir. Bu bilgilere göre ayçekirdeği kabuğunun ana bileşenleri karbon ve oksijen olup, lignoselülozik yapının temel elementleridir. Karbon %27,645 ve oksijen %62,451 oranlarında bulunmuştur. Bu yüksek oranlar, ayçekirdeği kabuğunun büyük oranda selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi karbon ve oksijen içeren bileşiklerden oluştuğunu göstermektedir.

Ayçekirdeği kabuğunda eser miktarda bulunan magnezyum %1,129, potasyum %6,978 ve kalsiyum %1,797 elemanleri tespit edilmiştir. Bu elementler bitkisel yapıda önemli rol oynar ve ayçekirdeği kabuğunun mineral içeriğini yansıtır.

Tablo 4.1. AK numunesine ait SEM-EDS elementel analiz verileri.

Element	Yoğunluk (c/s)	Konsantrasyon (ağırlıkça yüzde)
C	104,98	27,645
O	140,4	62,451
Mg	7,11	1,129
K	39,86	6,978
Ca	9,29	1,797
Toplam		100

EDS analizi, ayçekirdeği kabuğunun elementel bileşimini, mikroyapısal özelliklerini ve partikül boyut dağılımını detaylı bir şekilde ortaya koymuştur. Yüksek karbon ve oksijen içeriği, organik matrisin güçlü bir göstergesi olup, kompozit malzemeler için ayçekirdeği kabuğunun dolgu malzemesi olarak kullanılabilirliğini destekler niteliktedir.

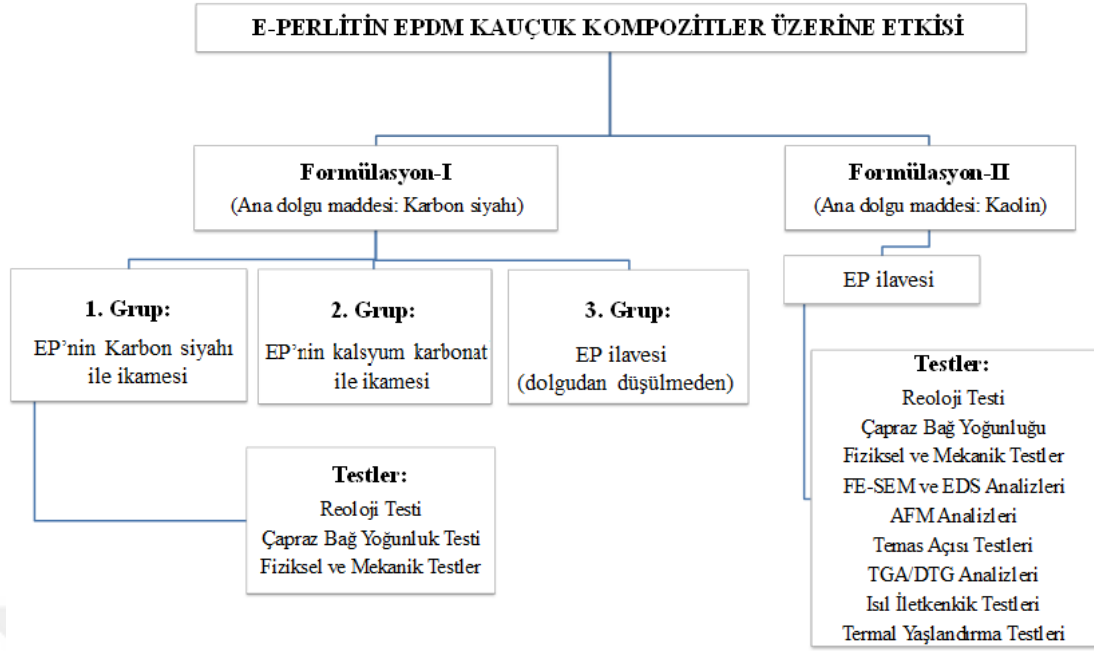
Bu bağlamda yapılan FE-SEM ve EDS analizleri, ayçekirdeği kabuğunun EPDM kompozit malzemelerde dolgu maddesi olarak kullanılması durumunda sağlayabileceği potansiyel faydaları ve sinerjik etkileri anlamamıza yardımcı olacaktır. Ayrıca, bu analizler sonucunda elde edilen veriler, ayçekirdeği kabuğunun çevresel ve ekonomik açıdan sürdürülebilir bir malzeme olarak kullanım potansiyelini de ortaya koyacaktır.

4.3. EP içeren EPDM vulkanizatların hazırlanması ve Karakterizasyonu

Tez çalışmasının bu bölümünde, Şekil 4.8’de verilen akış şemasına göre EP’nin EPDM kauçuk kompozitler üzerindeki etkisini sistematik bir deney prosedürüyle değerlendiren bir yaklaşım izlenmiştir. Çalışma iki farklı ana formülasyon üzerinden yürütülmüş ve test edilmiştir. İlgili formülasyonlar üzerinde gerçekleştirilen çalışmaların bulguları ve tartışmaları bu başlık altında ele alınmıştır.

İlk aşamada, daha önce de belirtildiği gibi ana dolgu maddesi olarak karbon siyahı ihtiva eden formülasyondaki çalışmalar (Formülasyon-I) 3 gruba ayrılarak ele alınmıştır. Her bir grup, farklı oranlarda (5, 10 ve 15 phr) EP içeren üç farklı formülasyonu kapsamaktadır, Tablo 2.3. Bunlara ilave olarak EP içermeyen bir referans EPDM kompozit formülasyonu da hazırlanmıştır. Elde edilen kompozitlerin reolojik, fiziksel ve mekanik performansına odaklanılmıştır. 1. Grup kompozitlerde EP’nin karbon siyahı ve 2. Grup kompozitlerde ise EP kalsiyum karbonat ile ikamesi incelenmiştir. 3. Grup formülasyonlarda da formülasyona ilave edilen EP oranı hiçbir dolgu maddesinden düşülmemiştir.

İkinci aşamada, silika içeriği bakımından EP ile benzerlik gösteren kaolin ana dolgu maddesi olarak tercih edilmiştir. Bu aşamada üzerinde çalışılan ve farklı oranlarda EP içeren formülasyonlar Tablo 2.2’de verilmiştir. Ayrıca EP’nin etkisini incelemek adına EP içermeyen referans hamur (E/0EP) ve ana dolgu maddesi olarak 60 phr EP içeren EPDM kompozitleri (E/60EP-0K) hazırlanmış ve değerlendirilmiştir.



Şekil 4.8. Genleşmiş Perlit etkisinin incelendiği deneysel şema.

Formülasyon-I'de, birincil dolgu maddesi olarak karbon siyahı ve maliyet düşürücü dolgu olarak kalsiyum karbonat kullanılmıştır. Bu deneysel çalışmanın temel amacı, yaygın olarak kullanılan karbon siyahı ve kalsiyum karbonat gibi dolgu maddelerinin kısmen EP ile ikame edilmesinin EPDM kompozitleri üzerindeki etkilerini incelemektir. Araştırma, söz konusu kompozitlerin reolojik özellikleri, fiziksel ve mekanik özellikleri üzerine odaklanmıştır.

Formülasyon-II'de, alümina silikat içeriği bakımından EP ile benzerlik gösteren kaolin, birincil dolgu maddesi olarak seçilmiştir.

Hazırlanan kompozitlerin 180°C sıcaklıkta reometre testleri gerçekleştirilmiş, elde edilen reometre eğrilerinden pişme davranışını yansıtan önemli parametreler vulkanizasyon davranışı, ön pişme süresi (scorch time), optimum pişme süresi, pişme hızı endeksi ve pişme genliklerini belirlenmiştir. Bu veriler, kompozit malzemenin işleme, pişme süreci ve son ürünün mekanik özellikleri üzerindeki etkilerini değerlendirmek için önemli bir referans noktası sunmaktadır. Kompozit hamurlarına ait Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımına göre fiziksel, kimyasal ve toplam çaprazbağ yoğunlukları kauçuk proses analizörü (Rubber Process analyzer, RPA) cihazı ile belirlenmiştir. Ardından, numuneler 180 °C sıcaklıkta ve basınç altında hidrolik bir preste, reometre testinde belirlenen pişme sürelerine (t_{c90}) göre vulkanize edilmiştir. Vulkanizasyon sonrası malzeme özelliklerinin belirlenmesi amacıyla elde edilen

kompozitlerden test örnekleri hazırlanmış, bu örneklerle fiziksel ve mekanik testler uygulanmıştır.

4.3.1. EP ilavesinin EPDM kompozitlere etkisi (formülasyon-I)

Bu çalışmada, EP'nin kauçuk kompozitlerin özellikleri üzerindeki etkisini değerlendirmek için üç ana deney grubu tasarlanmıştır. Her bir grupta, farklı dolgu malzemeleri ve EP miktarları sistemli bir şekilde değerlendirilmiştir.

1. Grup: Karbon Siyahı Yerine EP ilavesi

Bu grupta, EP ilavesi karbon siyahı miktarının azaltılması ile gerçekleştirilmiştir. Deneysel yaklaşımın temel amacı, EP'in karbon siyahının yapısal ve işlevsel özelliklerini ne ölçüde ikame edebileceğini belirlemektir. Farklı oranlarda EP içeren kompozisyonlar, karbon siyahının geleneksel rolünü ne derecede üstlenebileceğini ortaya koymayı hedeflemektedir.

2. Grup: Kalsiyum Karbonat Yerine EP ilavesi

İkinci grupta, EP miktarı kalsiyum karbonat miktarından çıkarılmıştır. Bu deneysel yaklaşım, EP'nin kalsiyum karbonatın kompozit özellikleri üzerindeki etkisini ikame edip edemeyeceğini incelemeyi amaçlamaktadır. Farklı EP oranları, dolgu malzemesi olarak kalsiyum karbonatın yerini almadaki potansiyel performansını değerlendirecektir.

3. Grup: EP İlavesi

Üçüncü grupta, mevcut dolgu malzemelerinin miktarları sabit tutularak ek olarak EP ilave edilmiştir. Bu yaklaşım, EP'nin mevcut EPDM kompozit formülasyonunun mekanik, termal ve yapısal özelliklerine nasıl katkıda bulunabileceğini anlamayı hedeflemektedir.

Araştırma kapsamında on üç farklı kompozit hamur formülasyonu geliştirilmiştir:

- Referans EPDM kompozit (EP içermeyen)
- Her bir grupta üç farklı EP içeren kompozisyon

Tüm formülasyonlar Tablo 4.2'de detaylı olarak sunulmuştur. Bu sistematik yaklaşım, EP'nin kauçuk kompozitler üzerindeki etkisinin kapsamlı ve objektif bir şekilde değerlendirilmesine olanak sağlamaktadır.

Formülasyon-I kapsamındaki numunelerin kodlaması, EPDM kompozitlerin içeriğini ve özelliklerini detaylı bir şekilde tanımlamaktadır ve Şekil 4.9’da ifade edilmiştir. Kullanılan kodlama sistemi aşağıdaki bileşenlerden oluşmaktadır:

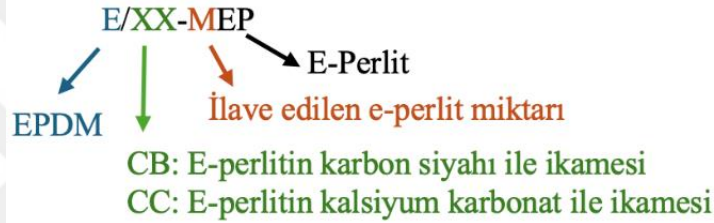
E: EPDM kauçuğunu temsil eder

CB: Karbon siyahını gösterir

CC: Kalsiyum karbonatını ifade eder

EP: Genleşmiş perliti belirtir

EP’nin önündeki sayı, phr (yüz kauçuk başına parça) cinsinden ilave edilen EP miktarını gösterir. Bu kodlama sistemi, hem kauçuk matrisinin türünü hem de ikame edilen hammaddeyi net bir şekilde ortaya koymaktadır.



Şekil 4.9. EPDM esaslı geliştirilen kompozit numunelerin kodlama yöntemi.

Formülasyon-I kapsamındaki numunelerin formülasyon içerikleri Tablo 4.2.’de detaylı bir şekilde verilmiştir.

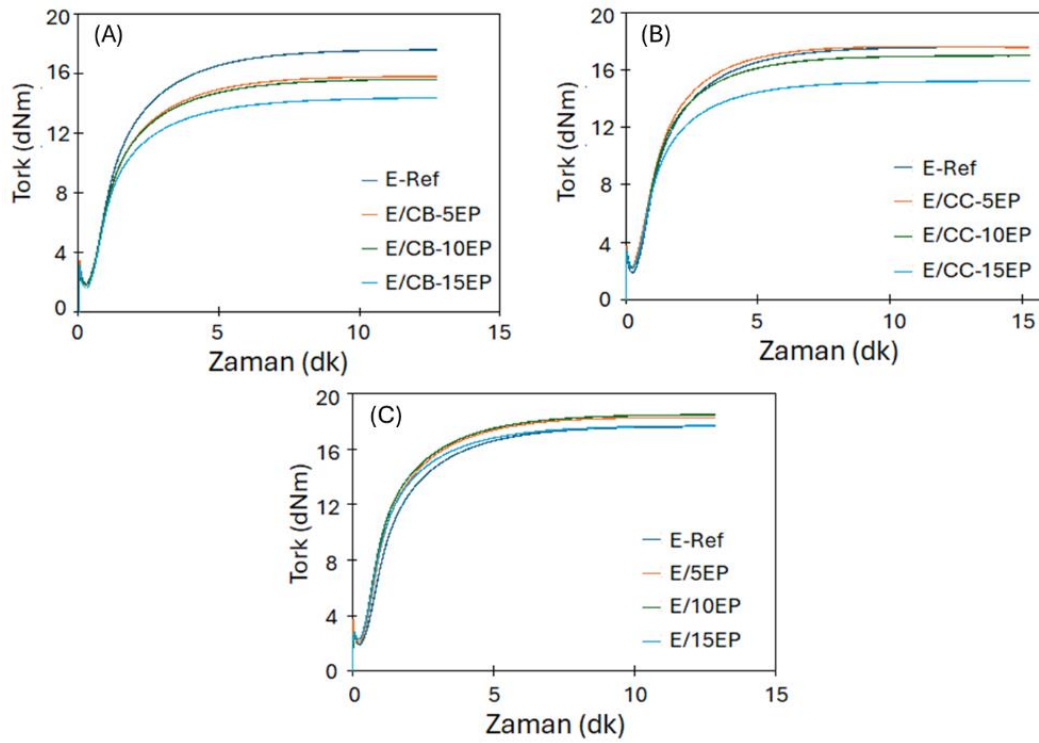
Tablo 4.2. EPDM kompozit formülasyonları (Formülasyon-I).

HAMMADDE	E/Ref	1. grup			2. grup			3. grup		
		E/CB-5EP	E/CB-10EP	E/CB-15EP	E/CC-5EP	E/CC-10EP	E/CC-15EP	E/5EP	E/10EP	E/15EP
		Miktar, Phr ^(a)								
EPDM	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Karbon Siyahı	94	89	84	79	94	94	94	94	94	94
EP	-	5	10	15	5	10	15	5	10	15
Kalsiyum Karbonat	25	25	25	25	20	15	10	25	25	25
Parafinik Yağ	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43
Peg 6000	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Magnezyum Oksit	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Tmq	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Aktivator	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
Peroksit	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7

^(a) Phr, “Parça başına yüz kauçuk” kısaltması olarak kullanılır.

4.3.1.1. Reometre testi ve çapraz bağ yoğunluğu analizi

Hazırlanan kompozitlerin 180°C sıcaklıkta gerçekleştirilen reometre testlerinden elde edilen reometre eğrileri Şekil 4.10'da, pişme davranışını yansıtan önemli parametreler (ML, MH, pişme hız indeksi, pişme genliği, t_{s2} ve t_{c90} süreleri) ise Tablo 4.3'de sunulmuştur. Bu veriler, kompozit malzemenin işleme, pişme süreci ve son ürünün mekanik özellikleri üzerindeki etkilerini değerlendirmek için önemli bir referans noktası sunmaktadır.



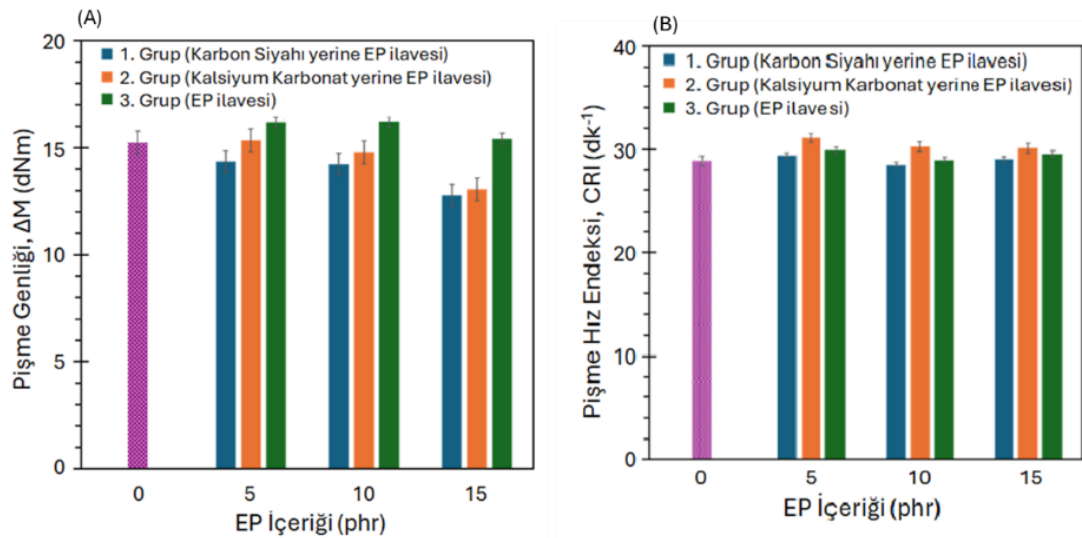
Şekil 4.10. Kompozitlerin reometre eğrileri 1. Grup (A), 2.grup (B) ve 3.grup (C).

Pişme genliği, dolaylı olarak çapraz bağ yoğunluğu hakkında bilgi sağlayan bir parametredir [82]. Tablo 4.3 ve Şekil 4.11'de gözlemlendiği gibi, 1. Ve 2. Grup numunelerinde 10 phr EP ilavesine kadar pişme genliğinde belirgin bir düşüş gözlenmezken, 15 phr EP içeren kompozitlerde pişme genliğinde gözlenen düşüş hata limitleri içerisinde göreceli olarak daha belirgin olduğu tespit edilmiştir. Daha düşük pişme genliği, daha az çapraz bağlanmış ağ yapısı anlamına gelmektedir. Reometre verilerine dayanarak, 3. Grup numunelerde pişme genlikleri değerlerinde genel olarak az da olsa bir artış görülmüştür. Bununla birlikte 5 ve 10 phr EP içeren numunelerin pişme genliğinde gözlenen artış 15 phr EP içeren numuneye göre yüksektir.

Tablo 4.3. EPDM kompozitlere ait (Formülasyon-I) reolojik veriler.

Numuneler	ML (dNm)	MH (dNm)	ΔM (dNm)	t_{s2} (dk)	t_{c90} (dk)	CRI (dk ⁻¹)
E-Ref	1,84	17,08	15,24	0,63	4,09	28,90
E/CB-5EP	2,03	16,38	14,35	0,61	4,01	29,41
E/CB-10EP	1,94	16,17	14,23	0,59	4,10	28,49
E/CB-15EP	1,64	14,42	12,78	0,64	4,08	29,07
E/CC-5EP	2,3	17,64	15,34	0,59	3,8	31,15
E/CC-10EP	2,22	17,01	14,79	0,62	3,92	30,30
E/CC-15EP	2,18	15,23	13,05	0,62	3,94	30,12
E/5EP	2,08	18,26	16,18	0,57	3,91	29,94
E/10EP	2,26	18,47	16,21	0,54	3,99	28,99
E/15EP	2,3	17,73	15,43	0,56	3,94	29,59

Elde edilen numunelerin pişme hızı indeks sonuçları incelendiğinde, EP ilavesiyle bazı istisnalar olsa da genel olarak bir artış gözlemlenmiştir. Bu artış, EP'nin kompozitin vulkanizasyon hızını artırdığını göstermektedir. Pişme hızındaki bu artış, kauçuk formülasyonunda çapraz bağlanma reaksiyonunu hızlandıran ve daha hızlı kürlenmeye neden olan EP yapısındaki metal oksitlerin varlığına bağlanabilir. Bu metal oksitler, kürlenme ajanları veya katalizörler gibi işlev görebilmektedir.

**Şekil 4.11.** EPDM kompozitlerin (Formülasyon-I) ΔM (A) ve CRI (B) değerleri.

Bu gözlemler, EPDM esaslı kompozitlere EP ilavesinin pişme genliği ve pişme sürecindeki rolünü anlamak için önemli bilgiler sunmakta ve farklı oranlardaki etkisini

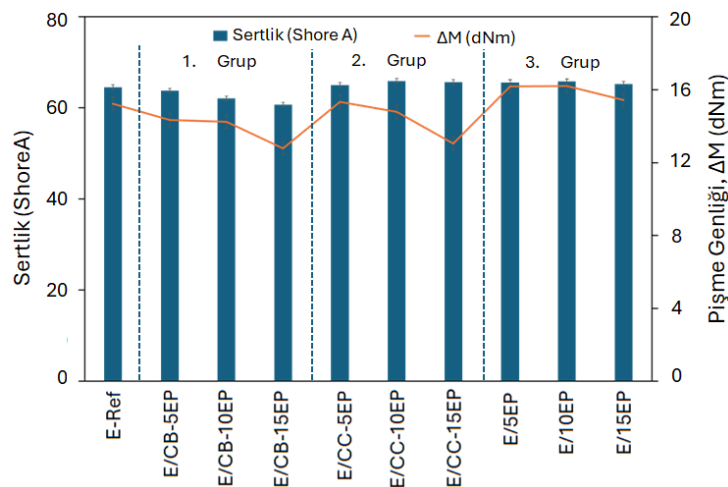
vurgulamaktadır. Ayrıca, EP'nin doğru miktarda kullanılmasının önemini de ortaya koymaktadır.

4.3.1.2. Sertlik analizi

1. Grup kompozitlerin sertlik sonuçları Şekil 3.12'de incelendiğinde, hata limitleri (± 5 shore-A) içinde bir düşüş gözlenmiştir. Bu düşüş, karbon siyahı miktarındaki azalışın bir sonucu olarak ortaya çıkmıştır. Aynı zamanda, sertlik değerindeki bu azalışın pişme genliği (ΔM) değerindeki azalışla korelasyon gösterdiği belirlenmiştir. Bu durum, kompozit malzemenin mekanik özelliklerinin belirli değişkenlere bağlı olarak değişebileceğini göstermektedir. EP'nin karbon siyahı dolgu maddesini tam olarak ikame edemediğini gösteren bulgu, dolgu maddelerinin önemine işaret etmektedir. Bu sonuçlar, malzeme geliştirme süreçlerinde EP ve karbon siyahı miktarının dikkatlice optimize edilmesi gerektiğini vurgulamakta ve kompozit malzemelerin fiziksel özelliklerini ayarlamak için önemli bir rehberlik sağlamaktadır.

Diğer yandan, 2. Grup kompozit numunelerinin sertlik analizi sonuçları incelendiğinde, anlamlı bir değişiklik gözlenmese de artış eğilimi olduğu belirlenmiştir. Bu durum, EP'nin malzemenin sertlik değerleri açısından kalsiyum karbonat ile ikame edilebileceğini göstermektedir, böylece malzeme formülasyonunda esneklik sağlayabilecek alternatif dolgu maddelerinin kullanımının mümkün olduğunu ortaya koymaktadır.

Son olarak, 3. Grup kompozit numunelerinin sertlik analiz sonuçları incelendiğinde, EP ilavesinin sertlik değerinde artışa neden olduğu gözlenmiştir. Bu sertlik değişimlerinin, pişme genliği (ΔM) değişimleriyle uyumlu olduğu belirlenmiştir.

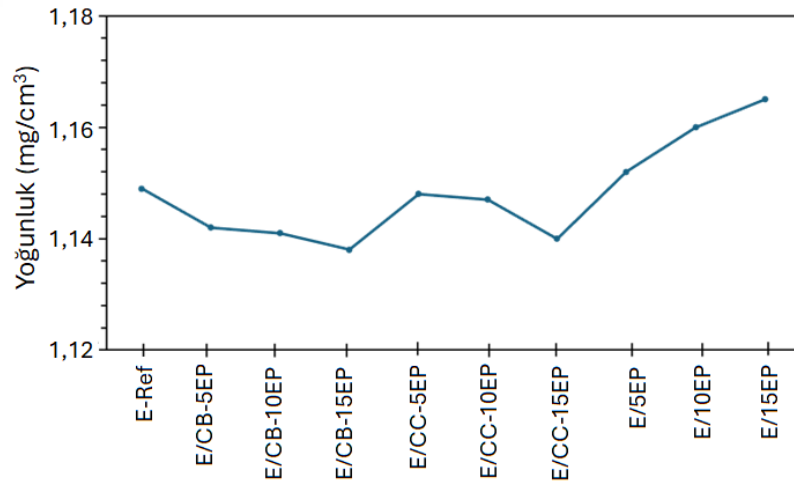


Şekil 4.12. EPDM kompozitlerin (Formülasyon-I) sertlik-pişme genliği sonuçları.

Bu bulgular, kompozit malzemelerin mekanik özelliklerinin kontrol edilmesinde EP ilavesinin önemini vurgulamaktadır ve malzeme mühendisliği alanında yeni gelişmelere yol açabilecek önemli bilgiler sunmaktadır.

4.3.1.3. Yoğunluk testi

Şekil 4.13’de elde edilen kompozitlerin yoğunluk sonuçları incelendiğinde, 1. Grup için yapılan analizde, EP ilavesi ve karbon siyahı miktarının azaltılmasının, yoğunluk değerleri açısından referans kompozite göre bir düşüş gözlenmiştir. 2. Grup için yapılan analizde, EP ilavesi ve kalsiyum karbonat miktarının azaltılmasının, yoğunluk değerlerinde bir azalma eğilimi gösterdiği belirlenmiştir. Bu bulgular, EP miktarının yoğunluk değerlerinde azalmaya katkıda bulunabileceğini göstermektedir. 3. Grup için, EP ilavesi yoğunluk değerleri açısından referans kompoziteye kıyasla bir artış olduğu görülmüştür. Bu bulgular, EP miktarının karbon siyahı ve kalsiyum karbonat ile ikame durumunda yoğunluk değerlerinde azalmaya katkıda bulunabileceğini ortaya koymaktadır ve malzeme formülasyonundaki değişikliklerin kompozit malzemenin yoğunluk özelliklerine etkisini göstermektedir. EP miktarının azaltılması veya artırılmasının yoğunluk değerleri üzerinde belirgin etkileri olduğu görülmektedir.

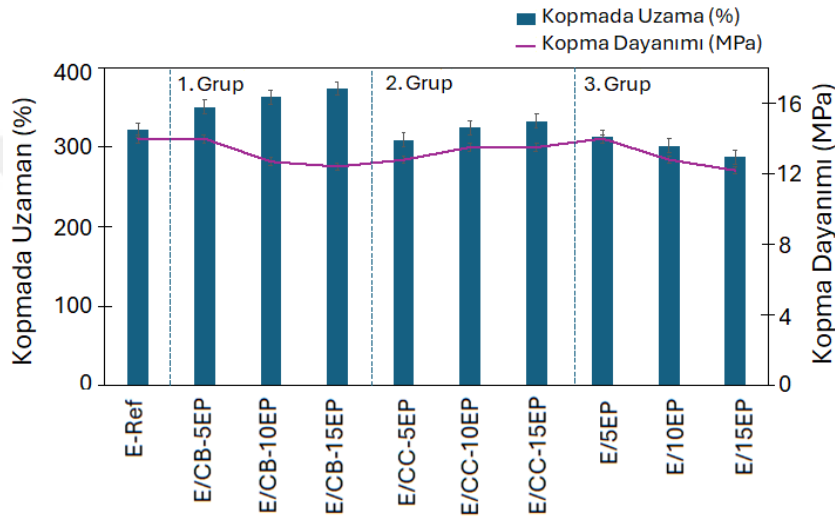


Şekil 4.13. EPDM kompozitlerin (Formülasyon-I) yoğunluk testi sonuçları.

4.3.1.4. Çekme testi

Hazırlanan numunelerin çekme testi sonuçlarına dayanarak, EP’nin kopmada uzama değeri (%) ve kopma dayanımı (MPa) üzerinde etkileri analiz edilmiştir. Şekil 4.14’de sunulan sonuçlar, 1. Ve 2. Grup numunelerde EP ilavesinin kopmada uzama değerlerini iyileştirdiğini göstermektedir. Bu durum, EP’nin karbon siyahı ve kalsiyum karbonat ile belli oranlarda ikamesinin kompozitin mekanik özelliklerine kısmi bir etki

sağladığını ve uygun EP oranlarının uzama performansını iyileştirebileceğini göstermektedir. Kompozitin kopma dayanımı üzerindeki etkileri incelendiğinde, EP ile karbon siyahı ikamesi durumunda kopma dayanımının azaldığı gözlenmiştir. Bu durum, EP'nin kopma dayanımı açısından karbon siyahı kadar etkili olmadığını göstermektedir. EP, kalsiyum karbonat ile ikame edildiğinde ise kopma dayanımının EP oranının artması ile arttığı gözlenmiştir. Sonuç olarak, EP'nin kalsiyum karbonata göre malzemenin mekanik özelliklerini güçlendirdiği ve dayanıklılığını artırdığı sonucuna varılabilir.



Şekil 4.14. EPDM kompozitlerin (Formülasyon-I) çekme testi sonuçları.

Test edilen numuneler için verilen kopmada uzama değerleri incelendiğinde 1. Grup numunelerde kopmada uzama değerlerinde beklenildiği gibi karbon siyahı miktarındaki azalış ve EP oranındaki artış ile kopmada uzama değerlerinde artış gözlenmiştir. 2. ve 3. Grup kompozitlerinde kopmada uzama değerleri referans kompozite göre belirgin bir değişiklik göstermemekle beraber 2. Grup numunelerde maksimum kopmada uzama değeri 10 phr EP içeren kompozit sergilemiştir. 3. Grup numunelerinde ise EP ilavesi ile kopmada uzama değerlerinde hafif bir düşüş eğilimi gözlenmiştir.

Kopma dayanımı değerleri incelendiğinde, 2. ve 3. Grup numunelerinde belirgin bir değişiklik gözlenmezken, 1. Grup numunelerinde EP oranındaki artışın kopma dayanımında azalmaya neden olduğu tespit edilmiştir.

Bu sonuçlar, kompozit malzemenin mekanik özelliklerine etki eden faktörleri ve doğru formülasyonun önemini vurgulamaktadır. Elde edilen veriler, malzeme mühendisliği

alanında daha ileri çalışmaların yapılmasını ve malzeme performansının optimize edilmesine yönelik stratejilerin geliştirilmesini teşvik etmektedir. Sonuç olarak, EPin EPDM kauçuk kompozitlerinde dolgu malzemesi olarak kullanımının potansiyel faydaları ve sınırlamaları belirlenecektir. Bu çalışma, endüstriyel uygulamalarda maliyet ve performans optimizasyonu açısından önemli bilgiler sağlayacaktır.

4.3.2. EP ilavesinin EPDM kompozitlere etkisi (formülasyon-II)

Çalışmanın bu bölümü, dolgu maddesi olarak 60 phr kaolin içeren EPDM kompozitlerinin EP ilavesiyle değişen özelliklerini kapsamlı bir şekilde incelemektedir. Araştırma, farklı oranlarda EP katkısının malzeme performansı üzerindeki etkilerini sistematik olarak değerlendirmeyi amaçlamaktadır.

Çalışma kapsamında toplam beş farklı kompozit hamuru hazırlanmıştır (ayrıntılı bilgi için bkz. Tablo 4.4). EP içermeyen referans hamur E/0EP, farklı oranlarda (5, 10 ve 15 phr) EP içeren hamurlar sırasıyla E/5EP, E/10EP ve E/15EP olarak isimlendirilmiştir. Bununla birlikte, kaolin içermeyen ana dolgu maddesi olarak 60 phr EP içeren EPDM kompozitleri (E/60EP-0K) de hazırlanarak değerlendirilmiştir

Bu deneysel yaklaşım, kaolin ve EP gibi iki farklı dolgu maddesinin malzeme özellikleri ve performansı üzerindeki etkilerini karşılaştırmalı olarak incelemeyi hedeflemiştir.

Bu çalışmada, elde edilen kompozitlere uygulanan reolojik, fiziksel ve mekanik testlerin yanı sıra, EP'nin kompozitlerin termal davranışına etkisini anlamak için termal testler gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, malzemelerin ısı performansını ve kararlılığını detaylı olarak değerlendirmek amacıyla üç temel test uygulanmıştır. Kompozitlerin farklı sıcaklık koşullarında zamana bağlı davranış değişimlerinin incelenmesi ısı yaşlandırma testi, malzemelerin ısıl bozunma karakteristiklerinin ve sıcaklığa karşı kütle kaybının belirlenmesi Termogravimetrik Analiz (TGA), ısı iletim özelliklerinin ve ısıl iletkenlik katsayılarının ölçülmesi Termal İletkenlik Testi uygulanmıştır.

Taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) kullanılarak kompozit malzemelerin yüzeyleri ve çekme testi sonrası kopma yüzeyleri görüntülenmiş ve analiz edilmiştir. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile yüzey pürüzlülüğü değerlendirilirken, temas açısı ölçümleri ile yüzeyin hidrofobik özellikleri belirlenmiştir.

Bu çok boyutlu araştırma yaklaşımı, EP katkılı EPDM kompozitlerin fiziksel, mekanik, termal ve yüzey özelliklerinin kapsamlı bir şekilde anlaşılmasına olanak sağlamıştır.

Tablo 4.4. EPDM kompozitlere ait formülasyonlar (Formülasyon-II).

HAMMADDE	E/0EP	E/5EP	E/10EP	E/15EP	E/60EP-0K
Miktar, Phr ^(a)					
EPDM	100	100	100	100	100
Kaolin	60	60	60	60	0
EP	0	5	10	15	60
Paraffinic oil	20	20	20	20	20
Zinc oxide	5	5	5	5	5
Stearic acid	1	1	1	1	1
TMTD-80	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
ZDEC-80	2	2	2	2	2
Sulfur	2	2	2	2	2

^(a) Phr, “Parça başına yüz kauçuk” kısaltması olarak kullanılır.

4.3.2.1. Reometre testi

Reometre testi 180 °C'de gerçekleştirilmiş ve elde edilen reometre eğrisinden ilgili kürlenme parametreleri; minimum tork (ML), maksimum tork (MH), erken kürlenme süresi (t_{s2}) ve optimum kürlenme süresi (t_{c90}) belirlenerek Tablo 4.5'de verilmiştir. Ayrıca bu reometre verilerinden hesaplanan kompozitlere ait pişme genlikleri (ΔM) ve pişme hız endeksleri (CRI) sonuçları da tabloya ilave edilmiştir.

Reometre sonuçlarına göre, EP ilavesinin numunenin viskozitesini (ML) artırdığı gözlenmiştir ve bu etki sert dolgu partikülleri içeren kauçuk kompozitlerde yaygın olarak görülmektedir [94].

Tablo 4.5. Kompozitlerin (Formülasyon-II) reolojik veriler.

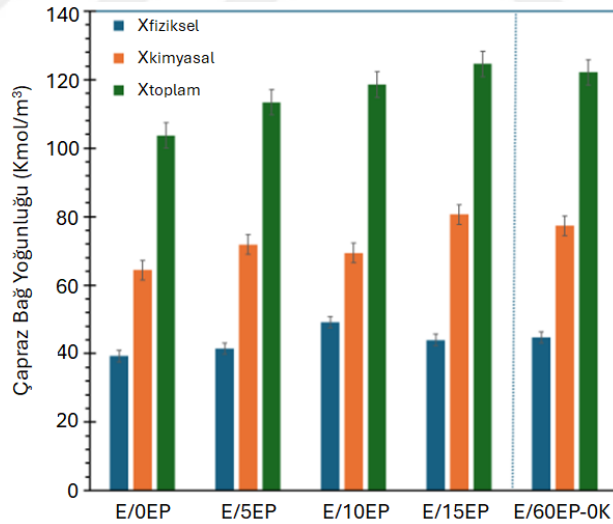
Numuneler	ML (dNm)	MH (dNm)	t_{s2} (min.)	t_{c90} (min.)	CRI (min ⁻¹)	ΔM (dNm)
E/0EP	0,77	8,48	1,19	5,12	25,47	7,71
E/5EP	0,85	9,09	116	5	26,02	8,24
E/10EP	0,85	9,41	115	4,78	27,55	8,56
E/15EP	0,88	9,69	1,13	4,73	27,8	8,81
E/60EP-0K	0,82	10,34	1,28	5,23	25,3	9,52

Tablo 4.5'de sunulan veriler, kompozitlerdeki daha yüksek EP oranının daha yüksek ΔM ve CRI değerleriyle sonuçlandığını göstermektedir. ΔM 'in artış eğilimi, kürlenme işlemi sırasında elde edilen çağraz bağ yoğunluğunu yansıtmaktadır ve bu da genel performans üzerinde önemli bir etkiye sahip olabileceğini göstermektedir. CRI'da

gözlenen artış, EP varlığının kürlenme sürecini hızlandırabileceğini göstermektedir. Bu hızlanma, kauçuk bileşiğindeki çapraz bağlanma reaksiyonunu teşvik eden ve daha hızlı kürlenmeye yol açan kürleme ajanları veya katalizörler gibi davranan EP'deki metal oksitlerin varlığına bağlanabilir [96, 97].

4.3.2.2. Çapraz bağ yoğunluk testi

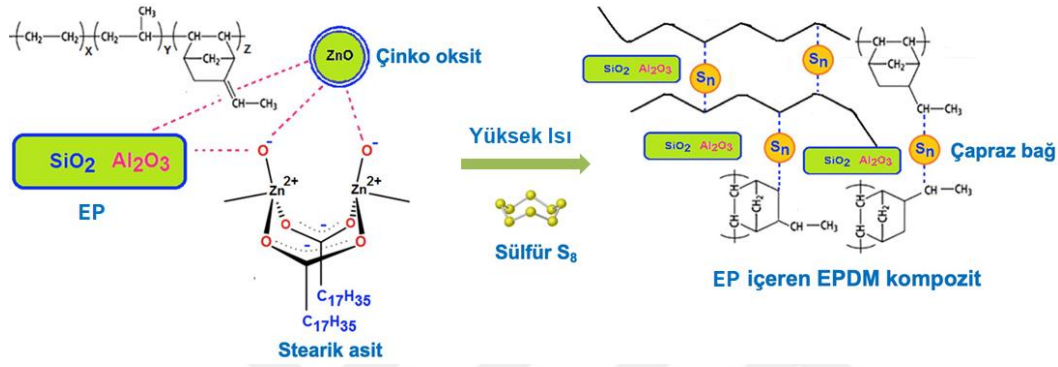
Çapraz bağ yoğunluğu, kürlenmiş kauçuğun özelliklerini etkileyen önemli bir unsurdur. Hazırlanan EPDM kompozitlerinin fiziksel çapraz bağ yoğunluğu (X_{fiziksel}), kimyasal çapraz bağ yoğunluğu (X_{kimyasal}) ve toplam çapraz bağ yoğunluğu (X_{toplam}) Şekil 4.15'de sunulmuştur. Bu verilere dayanarak, EP'nin formülasyona dahil edilmesinin fiziksel, kimyasal ve toplam çapraz bağ yoğunluklarını artırdığı gözlenmiştir. Özellikle, toplam çapraz bağ yoğunluğu (X_{total}) artan EP oranıyla birlikte istikrarlı bir artış göstermiştir. Fiziksel çapraz bağ yoğunluğunda yaklaşık %12, kimyasal çapraz bağ yoğunluğunda %25 ve toplam çapraz bağ yoğunluğunda %20 artış ile 15 phr EP içeren EPDM kompozit en yüksek çapraz bağ yoğunluğu değerlerini sergilemiştir. Çapraz bağ yoğunluğu değerleri, pişme genliği (ΔM) değerleri ile korelasyon göstermektedir.



Şekil 4.15. Kompozitlerin (Formülasyon-II) çapraz bağ yoğunlukları.

EPDM kauçuğa EP ilave edilmesiyle EPDM polimer zincirlerinin hareketliliğini kısıtlayabilir ve bu da EPDM zincirleri arasında çapraz bağ oluşumu olasılığını artırabilir. Daha önceki çalışmalarda, farklı dolgu malzemeleri için benzer etkiler gözlemlenmiştir [98]. EPDM/EP kompozitlerinde daha yüksek EP içeriği kullanıldığında kürlenme hız indekslerinin (CRI) arttığını reoloji testi bölümünde

belirtmiştik (Tablo 3.5). Bu bulgu, EPDM/EP kompozitlerinde gözlemlenen daha yüksek çapraz bağ yoğunluğunu desteklemektedir. Benzer şekilde, nanosilika içeren EPDM/SBR kompozitleri için de çapraz bağ yoğunluklarındaki artış, pişme hız indeksindeki artış ile ilişkili olduğunu gösteren çalışmalar mevcuttur [99]. Şekil 4.16'da gösterildiği gibi, kompozitlerde artan EP miktarıyla birlikte çapraz bağ yoğunluğunda gözlenen artışlar, EP dolgu maddesinin SiO₂ ve Al₂O₃ bileşenlerinin olası aktivasyon etkilerinden kaynaklanabilir.



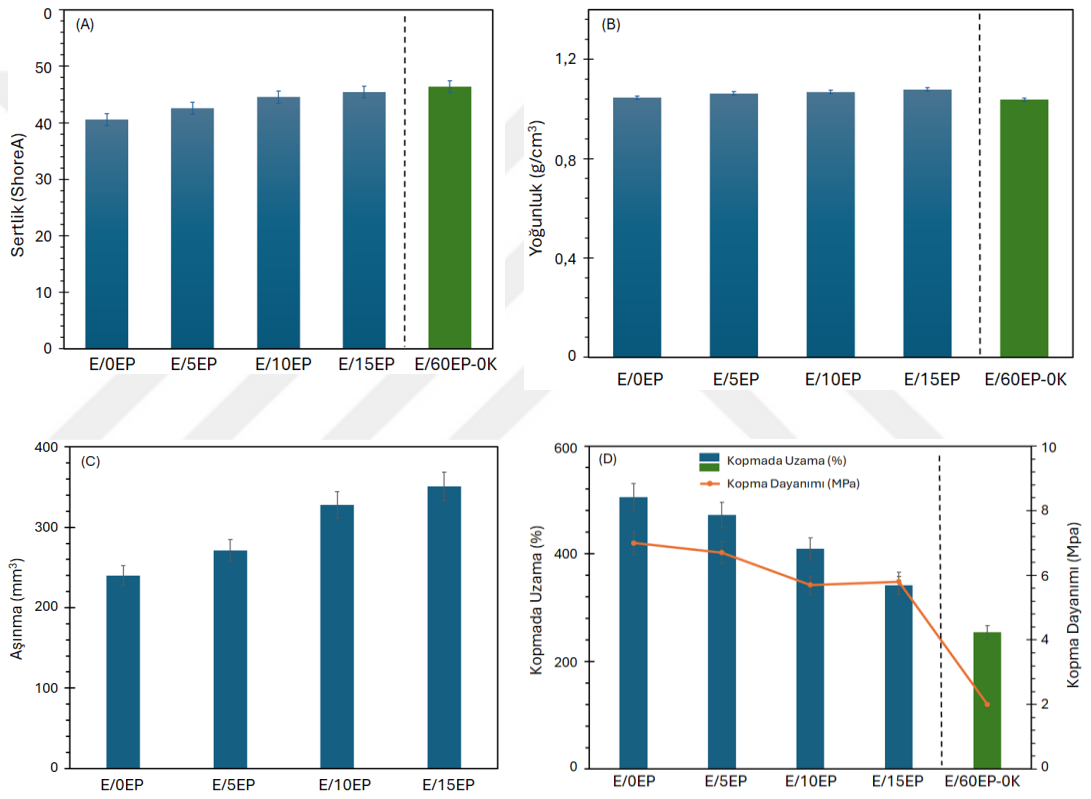
Şekil 4.16. EP'nin, EPDM kürlenmesinde çapraz bağ artışına etkisi.

Sulfür ile kürlenilen kauçuk kompozitlerin formülasyonunda, çinko oksit (ZnO) aktivatör olarak görev yaparken, stearik asit co-aktivatör olarak görev yapar. Kauçuk hamuru hazırlanması esnasında ZnO, stearik asit ile reaksiyona girerek çinko stearat oluşturmaktadır. Ortaya çıkan çinko stearat, hem hızlandırıcı hem de kükürt ile reaksiyona girerek çapraz bağlanma yoğunluğunda artışa yol açarak vulkanizasyon sürecinin hızlandırılmasında önemli bir rol oynamaktadır [100]. Yüksek hidroksil aktif gruplara sahip silikat bazlı bir dolgu maddesi olan EP, Şekil 3.16'da gösterildiği gibi çinko stearat molekülleriyle etkileşime girebilir. Çinko stearatın EP ile etkileşimi, çinko iyonlarının reaktivitesini etkileyebilecek fiziksel adsorpsiyon veya kimyasal bağlanma içerebilir. Dolayısıyla, EP'nin varlığı bu çinko komplekslerinin oluşumunu kolaylaştırarak çapraz bağlanma üzerindeki katalitik etkilerini artırır. Bu katalitik etki çapraz bağlanma reaksiyonunu hızlandırarak daha fazla sayıda çapraz bağ oluşmasını sağlayabilir.

4.3.2.3. Kompozitlerin fiziksel ve mekanik özellikleri

Bu çalışmada, kürlenmiş EPDM esaslı kompozitlerin fiziksel ve mekanik özellikleri (sertlik, yoğunluk, aşınma direnci, çekme dayanımı ve kopmada uzama), EP oranının etkisini değerlendirmek için incelenmiştir. EPDM kompozitlerinin sertliği, Şekil 4.17

(A)'da gösterildiği gibi kompozitteki EP oranı arttıkça istikrarlı bir şekilde yükselmiştir. Şekil 4.17 (B)'de görüldüğü üzere, EP içeriği arttıkça yoğunlukta çok hafif bir artış beklenirken, kompozitte kaolin içeriği EP ile tamamen değiştirildiğinde yoğunlukta bir azalma gözlenmiştir. Kauçuk bileşiklerinin aşınma direncini değerlendirmek için mm^3 cinsinden ölçülen hacim kaybı standart bir yöntemdir. Daha düşük aşınma kaybı, daha iyi aşınma direncini gösterir. Kauçuk bileşiği örneğinin aşınma testinden sonra yoğunluk değeri ve ağırlık kaybı hesaplanarak aşınma direnci belirlenir. Şekil 4.17 (C)'de gösterildiği gibi, aşınma test sonuçları, artan miktarda EPin daha yüksek bir hacim kaybına yol açtığını göstermektedir.



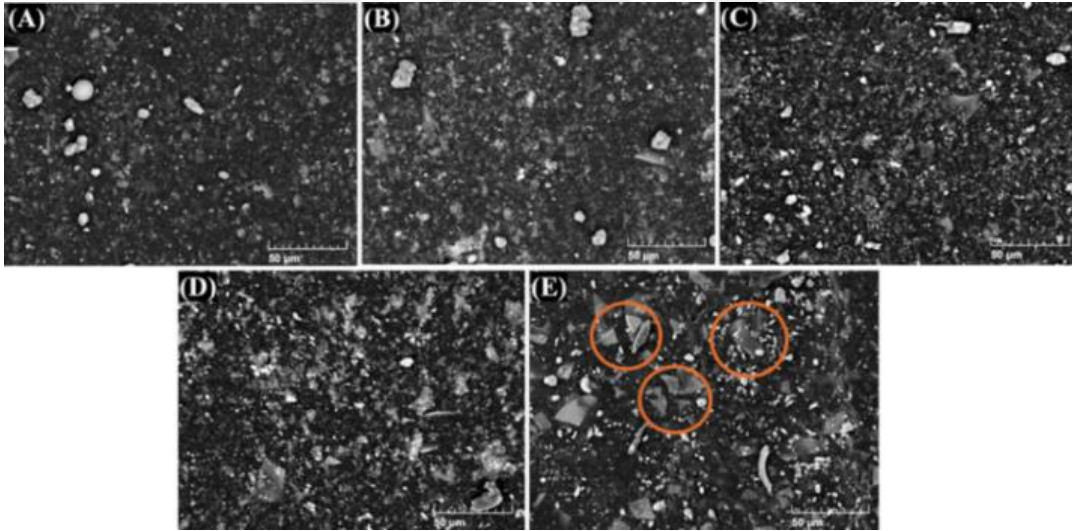
Şekil 4.17. Kompozitlerin (Formülasyon-II) sertlik (A), yoğunluk (B), aşınma (C) ve kopma özellikleri (D).

EP miktarının dikkatli bir şekilde seçilmesi, aşınma direnci açısından önemlidir. Daha fazla EP içeriği, aşınma direncini olumsuz etkileyebilir, bu nedenle dengeyi doğru bir şekilde sağlamak önemlidir. Kauçuk kompozite EP ilave edilmesi, kopmada uzama ve çekme dayanımını azaltmıştır, Şekil 4.17 (D)'de gösterildiği gibi. Kopma uzamasındaki azalma, matriste yetersiz dolgu dağılımı ve yüksek çapraz bağ yoğunluğu gibi çeşitli faktörlere bağlı olabilir. EP içeriği arttıkça, kauçuk matris içinde EP parçacıklarının kümeleşme olasılığı vardır. Bu kümeler, yük transferinin yeterli

olmadığı stres noktaları oluşturur. Dikkat çekici bir şekilde, çekme dayanımındaki azalma daha düşük EP oranlarında daha belirgindir. Ancak, EP oranı 10 phr'nin üzerine çıktığında, çekme dayanımındaki değişim nispeten hafif olmuştur. Bu, EP oranını dikkatli bir şekilde seçmenin, kopma uzaması, çekme dayanımı ve diğer mekanik özellikler arasında istenen dengeyi sağlamak için önemli olduğunu göstermektedir.

4.3.2.4. FE-SEM ile yüzey analizi

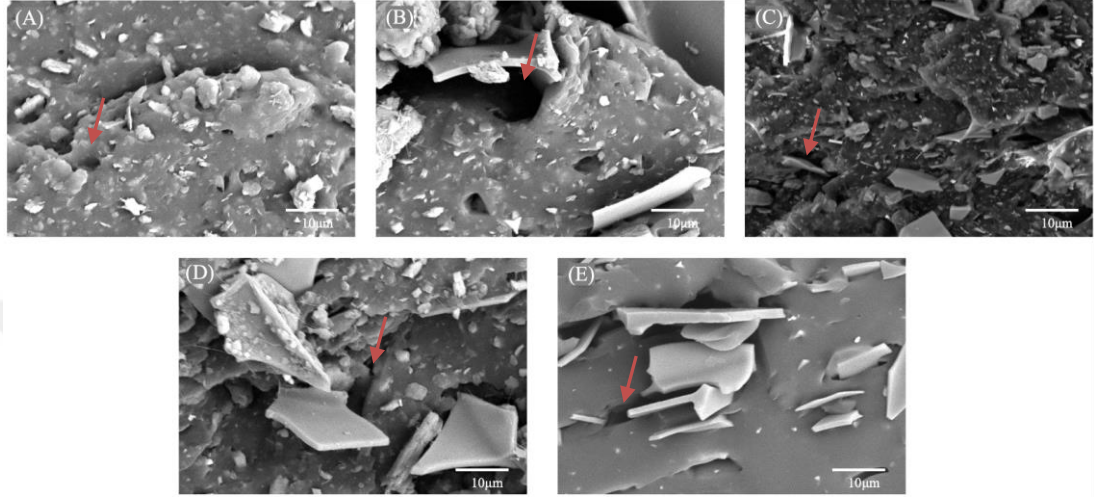
Hazırlanan kompozitlerin FE-SEM analizi ile elde edilen görüntüler incelenerek, EPDM matrisindeki dolgu partiküllerinin homojen dağılımı hakkında değerli bilgiler elde edilebilir. Bu bilgi, malzemenin yapısı ve özellikleri arasındaki ilişkiyi anlamak için çok önemlidir. Şekil 4.18'de verilen yüzey FE-SEM görüntüleri, yüksek EP oranları içeren kompozitlerde yetersiz dolgu partikülü dağılımını ve kümelenmesini göstermektedir. Şekil 4.18 (E)'deki EPDM/60EP-0K numunesinin görüntüsünde EP kümeleri turuncu dairelerle vurgulanmıştır.



Şekil 4.18. Kompozitlerin (Formülasyon-II) FE-SEM yüzey görüntüleri; E/0EP (A), E/5EP (B), E/10EP (C), E/15EP (D) ve E/60EP-0K (E).

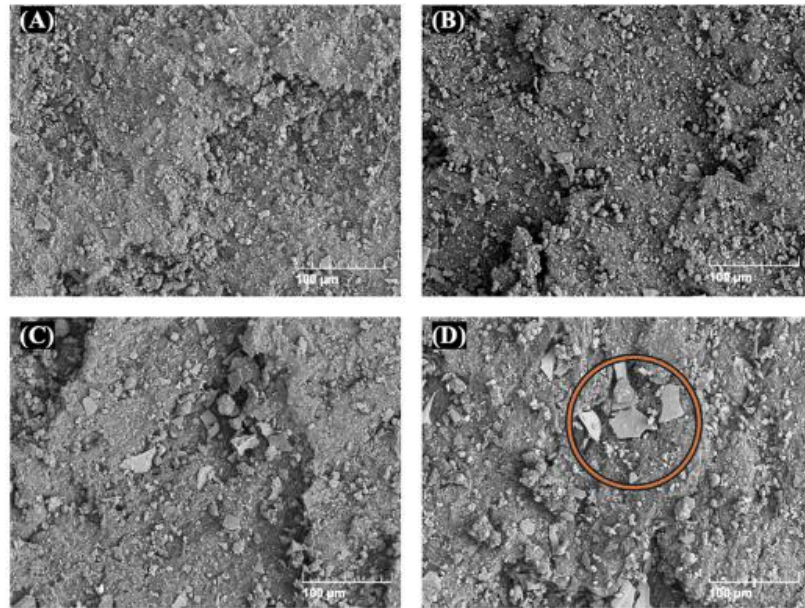
Ayrıca, FE-SEM görüntüleme analiz yöntemi dolgu maddesi ve matris arasındaki etkileşimi incelemek için de önemli bir araçtır. Dolgu maddesi ve EPDM matris arasındaki etkileşimi değerlendirebilmek adına, Şekil 4.19'da gösterilen FE-SEM görüntüleri, çekme testi uygulandıktan sonra EP içeren EPDM kauçuk kompozitinin kopma yüzeyinden elde edilmiştir. Turuncu oklarla gösterildiği gibi EP dolgu maddelerinin etrafındaki siyah boşlukların varlığı, EP partikülleri ile EPDM matrisi

arasındaki zayıf etkileşimi gösterir. Bu zayıf etkileşim, EP içeren kompozitlerin mekanik özelliklerindeki hafif azalmaya sebep olan faktörlerden biri olabilir [101]. Bu zayıf etkileşimin nedeni, matris ve dolgu maddesinin farklı polariteleridir, EP bünyesindeki hidroksil gruplarından dolayı hidrofilik özellik sergilerken ve EPDM matrisi hidrofobiktir.



Şekil 4.19. Kompozitlerin (Formülasyon-II) kopma yüzeylerinden elde edilen FE-SEM görüntüleri; E/0EP (A), EPDM/5EP (B), EPDM/10EP (C), EPDM/15EP (D) ve EPDM/60EP-0K (E).

Ayrıca, EPDM kompozitlerinin aşınma testlerinden sonra aşınan yüzeylerinden alınan FE-SEM görüntüleri Şekil 4.20'de verilmiştir.



Şekil 4.20. Kompozitlerin (Formülasyon-II) aşınma yüzeylerinden elde edilen FE-SEM görüntüleri; E/0EP (A), E/5EP (B), E/10EP (C) ve E/15EP (D).

Görüntüler daha yüksek EP oranlarına sahip EPDM kompozitlerindeki EP partiküllerinin dağılımının yetersiz olduğunu bir kez daha ortaya koymuştur. Şekil 4.20 (D)'de kırmızı daire ile belirtilen EP partiküllerinin kümelenmesi, daha yüksek EP oranlarına sahip kompozitlerde gözlemlenen aşınma direncinin azalmasını açıklayabilir.

EP partikülleri ile EPDM matrisi arasındaki zayıf etkileşim, malzemelerin farklı polarite özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Bu etkileşimi iyileştirmek ve mekanik performansı artırmak amacıyla EP partiküllerinin yüzey modifikasyonu gereklidir. Yaygın olarak kullanılan silanizasyon işlemi, EP partiküllerine hidrofobik özellik kazandırarak matristeki dağılımlarını artırabilir ve matris-partikül arayüzey etkileşimini güçlendirebilir. Bu sayede kompozitlerin mekanik özelliklerinde iyileşme sağlanabilir.

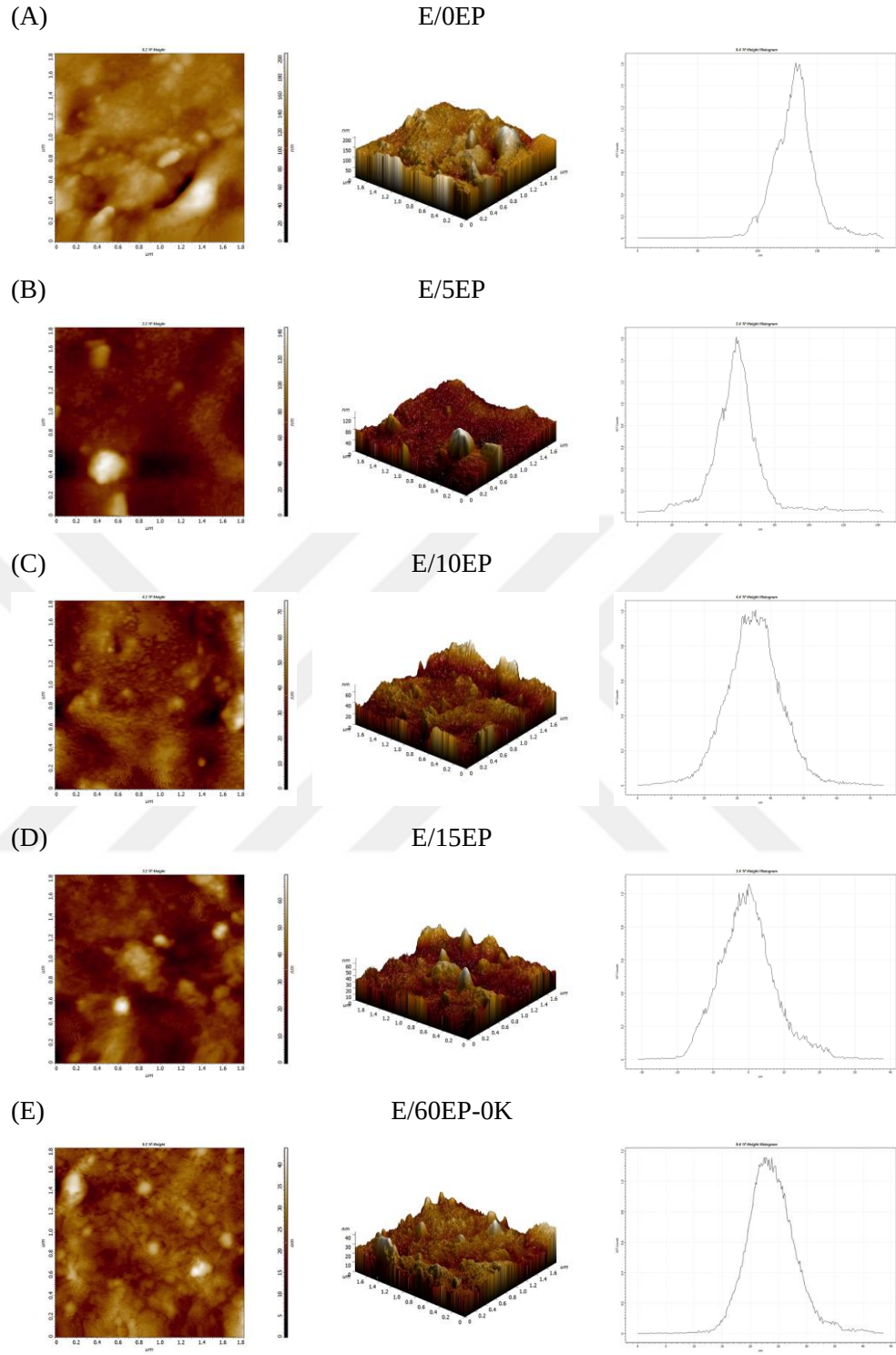
4.3.2.5. AFM analizleri

AFM analiz yöntemi kullanılarak hazırlanan kompozitlerin yüzey pürüzlülüğü ve yükseklik değişimleri hakkında bilgi elde edilmiştir. Kompozitlerin yüzey pürüzlülük analizleri, Tablo 4.6'da verilen kök-ortalama-kare (Rq) ve ortalama (Ra) pürüzlülük değerlerine göre değerlendirilmiştir. Azalan Rq ve Ra değerleri, artan EP içeriğiyle birlikte yüzey pürüzlülüğünün azaldığını göstermektedir. Bu durum, EP'nin düz ve pürüzsüz yüzey yapısından kaynaklanabilir.

Tablo 4.6. Kompozitlere ait yüzey pürüzlülük ve temas açısı verileri.

Numuneler	Yüzey Pürüzlülüğü, Rq (nm)	Ortalama Pürüzlülük, Ra (nm)	Temas Açısı, CA (°)
E/0EP	18,716	14,411	120,0
E/5EP	16,488	10,809	119,7
E/10EP	8,493	6,526	113,6
E/15EP	8,178	6,246	112,8
E/60EP-0K	4,406	3,358	110,2

EPDM kompozitlerinin yüzey morfolojileri 2D ve 3D AFM mikrografları kullanılarak incelenmiştir ve elde edilen görüntüler ile yüzeydeki yükseklik değerlerinin dağılımını gösteren yükseklik histogramları Şekil 4.21'de verilmiştir.



Şekil 4.21. Kompozitlerin 2D, 3D AFM mikrografları ve yükseklik histogramları E/0EP (A), E/5EP (B), E/10EP (C), E/15EP (D) ve E/60EP-0K (E).

4.3.2.6. Kompozitlerin yüzey temas açısı ölçümleri

EPin EPDM kompozit malzeme yüzeyleri üzerindeki etkilerini araştırmak amacıyla Kruss DSA25 cihazı kullanılarak kompozit yüzeylerinin su temas açıları ölçülmüştür.

Yüzey temas açıları, sıvıların katı yüzeylerle etkileşimini incelemek için önemli bir parametredir. Bir sıvının katı bir yüzeye temas ettiğinde oluşturduğu açının ölçülmesi, yüzeyin hidrofobik veya hidrofilik özelliklerini belirlemeye yarar. Şekil 4.22'de, mikro-şırınga ucundan damlayan su damlağı ve E/5EP kompozit yüzeyindeki su damlacıklarının görselleri verilmiştir.

(A)



(B)

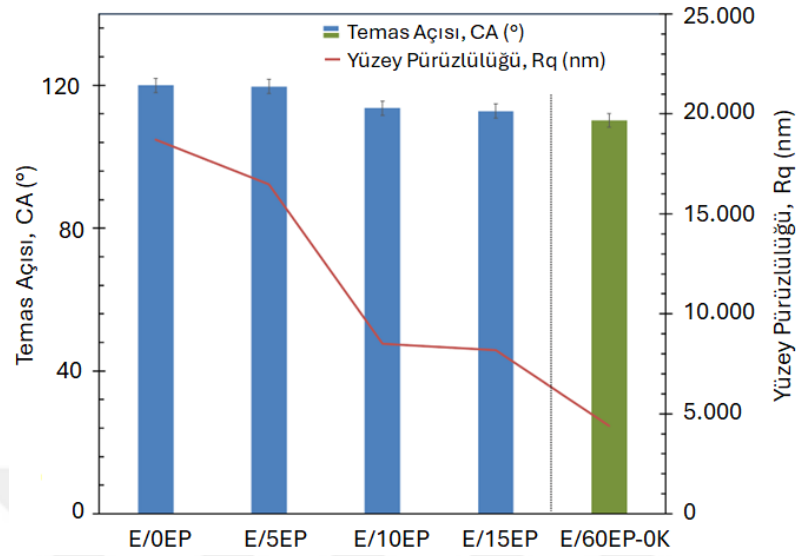


Şekil 4.22. Kruss DSA25 cihazı ile yüzey temas açısı ölçümlerine ait görüntüler: Cihazın şırıngasıyla kompozit numune yüzeyine damlatılması (A) ve yüzeydeki su damlacıkları (B).

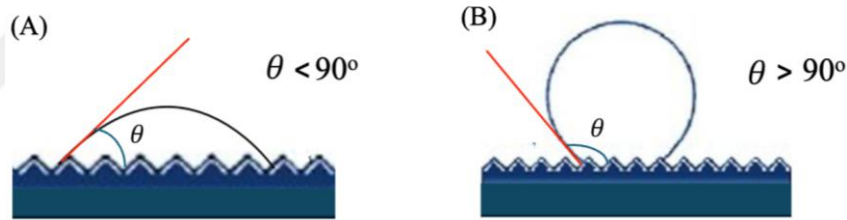
Farklı miktarlarda EP içeren EPDM kompozitlerin ortalama temas açısı test sonuçları Tablo 4.6'da verilmiştir. Araştırmada, EPDM kompozitinde EP oranının artışı ile kompozit yüzeylerinden elde edilen optik temas açısı değerlerinde bir azalma olduğu görülmüştür. Özellikle, sadece EP içeren (E/60EP-0K) kompozitlerde, yüzeyin 110,2°'lik bir temas açısına sahip olduğu ve bu değerin, EP içermeyen kompozitlere (E/0EP) kıyasla 9,8° daha düşük bulunmuştur. Bu da EP ilavesinin, EPDM kompozitinin yüzey hidrofobikliğini azalttığını göstermektedir. Temas açısında gözlenen değişikliklerin deneysel hata sınırları içinde olduğunu belirtmek önemlidir. Bu da EP oranının temas açısı üzerindeki etkisinin test edilen aralıkta önemli olmayabileceğini göstermektedir.

EPDM kompozitlerde EP oranının artışı ile temas açısındaki düşüş, hidrofobik özelliklerin belirlenmesinde önemli bir rol oynayan kompozitlerin yüzey pürüzlülüğüne bağlanabilir. Temas açısı ile yüzey pürüzlülüğü arasındaki korelasyon Şekil 4.23'deki grafikte verilmiştir. Wenzel teorisine göre, bir yüzeyin gerçek temas açısı, yüzey pürüzlülüğünün bir fonksiyonudur. Bu teori, pürüzlü bir yüzeyin, ideal olarak kabul edilen düz bir yüzeye göre daha yüksek temas açılarına sahip olacağını öngörür ve Şekil 4.24'de şematik olarak gösterilmiştir. Bu durum, çalışmamızda

gözlemlenen yüksek EP oranları ile gözlenen yüzey pürüzlülüğündeki düşüş ile yüzey temas açılarının azalışı ve dolayısıyla hidrofobiklik derecesinin azalışı örtüşmektedir.



Şekil 4.23. Kompozitlerin yüzey pürüzlülük ve temas açısı ilişkileri.



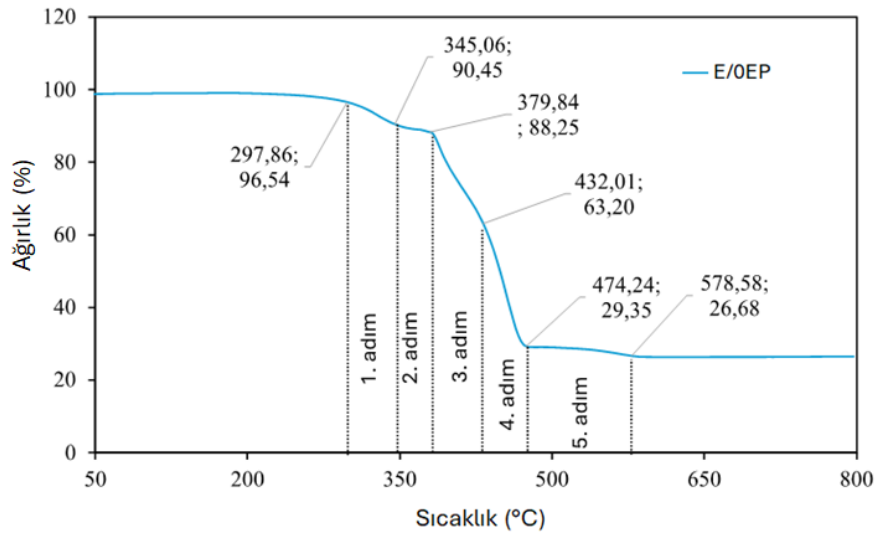
Şekil 4.24. Yüzey pürüzlülüğü ve temas açısı ilişkisi: Hidrofilik (A), hidrofobik (B).

EP içeren ve içermeyen EPDM kompozitlerin temas açısı 90°'nin üzerindeki hidrofobik temas açıları genellikle EPDM matrisinin hidrofobik zincirlerinden kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte, çalışmada kullanılan ZnO ve stearik asitin oluşturduğu çinko stearat kompleksleri, yüzey hidrofobikliğinde etkin rol almış olabilir. Daha önce yapılan bir çalışmada, çinko oksit nanopartiküllerinin (ZnO NPs) yüzeyi, stearik asit ile kompleks oluşturduğunda stearik asitin hidrofobik metil grupları ile modifiye edildiği ve sonuç olarak yüzeyin de hidrofobik özellik gösterdiği belirlenmiştir [102]. Bu çalışma farklı dolgu maddeleri kullanılarak yüzey özelliklerinin değiştirilebileceğini ve bu değişikliklerin yüzey hidrofobikliği üzerinde belirgin etkileri olabileceğini göstermiştir. Elde edilen bulgular, yüzey mühendisliği ve malzeme bilimi alanında önemli uygulamalara sahip olup, hidrofobik yüzeylerin geliştirilmesinde katkı sağlayabilir.

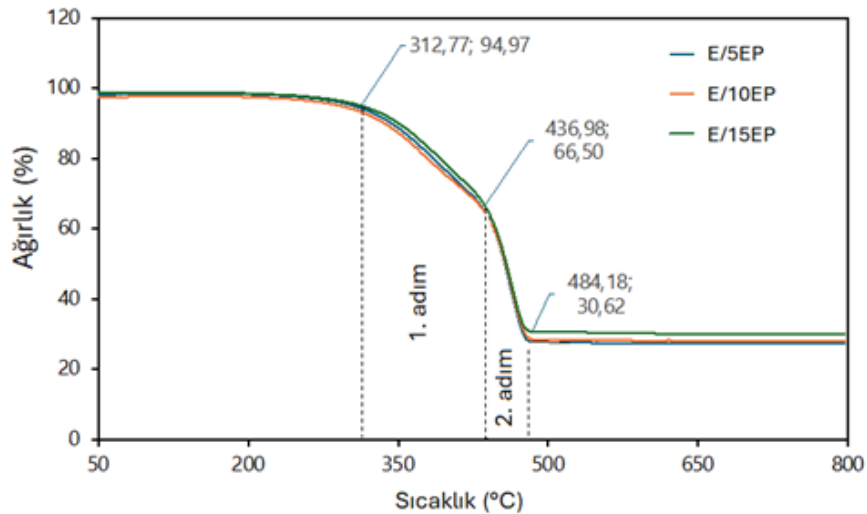
4.3.2.7. TGA-DTA analizi

Polimerlerde termal kararlılığı analiz etmek için termogravimetri analiz (TGA) kullanılan en yaygın tekniklerden biridir. TGA, zaman ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak polimer bozunma derecesinin veya kütle kaybını belirlenmesini sağlar.

Farklı EP oranlarına sahip EPDM kompozitlerin termal stabilitesi, 25 °C ile 800 °C arasında gerçekleştirilen TGA-DTA analizi ile incelenmiştir. TGA analizi sonuçlarına göre, EP içermeyen EPDM (EPDM/0EP) kauçuk kompozitinde 5 adımda gerçekleşen ağırlık kayıpları (Şekil 4.25), EP ilavesi ile 2 adıma düşmüştür (Şekil 4.26).



Şekil 4.25. EP içermeyen EPDM kompozite ait TGA eğrisi.

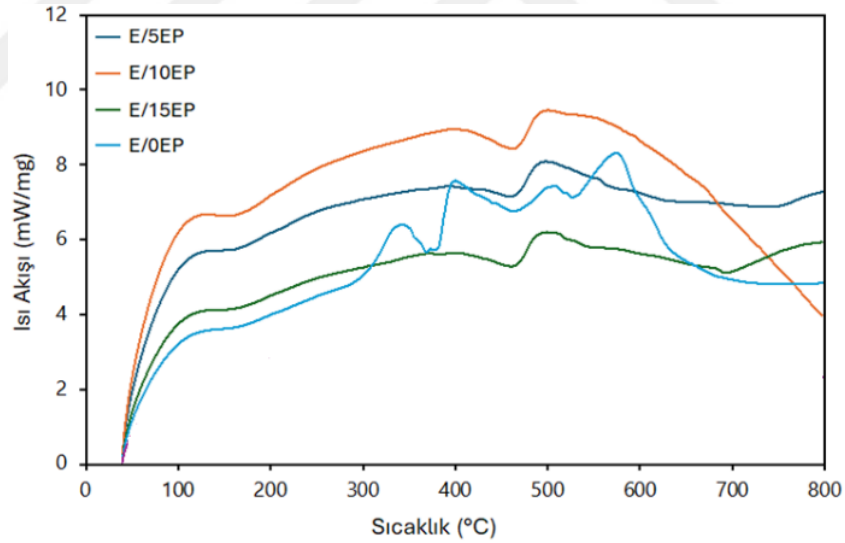


Şekil 4.26. EP içeren EPDM kompozitlere ait TGA eğrileri.

EP içeren EPDM kompozit numunelerinde, ağırlık kaybı (%) - sıcaklık eğrileri arasında bozunma basamakları açısından bir tutarlılık gözlenmiştir. Yaklaşık 130 °C'de başlayan kütle kaybı higroskopik suyun dehidrasyonuna atanmıştır. 1. adımda 310-435

°C arasında, herhangi bir polimer bozunması olmaksızın kompozit yapısında bulunan, yüksek derecelerde uçuculuğu olan yağ ve uçucu maddenin buharlaşması ile kütle kaybı gerçekleşir. Maksimum ağırlık kaybına karşılık gelen üçüncü bozunma adımı yaklaşık 435 ila 485 °C arasında gerçekleşir. 485 °C'nin üzerinde EP içeren EPDM kompozitlerin termal bozunumu neredeyse ihmal edilebilir düzeydedir ve sıcaklık 800 °C'ye ulaştığında başlangıç ağırlıklarının yaklaşık %70'ini oluşturan bir ağırlık kaybı meydana gelir. Bu süreç boyunca, farklı oranlarda EP içeren EPDM kompozitin polimerik bileşeninin ve organik katkılarının tamamen bozunması gerçekleşir ve 800 °C 'ye kadar yanma sonrasında krozedeki numunenin ağırlıkça %26-30'unu oluşturan inorganik dolgu maddelerinden oluşan beyaz toz halinde bir kalıntı bırakır.

EPDM kauçuk ve farklı EP oranlarına sahip EPDM kompozitlerinin DTA analizinden elde edilen eğriler Şekil 4.27'de verilmiştir. Gözlemlenen piklerin sayısı, bozunma aşamalarının sayısı ve dolayısı ile bozunma mekanizması hakkında bilgi vermektedir. Pikin gözlemlendiği sıcaklık ise maksimum bozunmanın gerçekleştiği sıcaklığa karşılık gelmektedir.



Şekil 4.27. EPDM kompozitlere ait DTA eğrileri.

Farklı oranlarda EP içeren EPDM kompozitlerinin %10 ağırlık kaybının gözlemlendiği bozunma sıcaklığı (T%10), DTA analizine göre EP içeren EPDM kompozitlerin 2. aşamada gözlenen maksimum kütle kaybı 460 °C'de gözlemlendiğinden bu sıcaklıktaki kütle kaybı (WL460 °C) ve 800 °C'deki kalıntı miktarı hesaplanmıştır ve Tablo 4.7'de verilmiştir. Parametreler, EP oranının artması ile EPDM kauçuk kompozitlerin 800 °C'de kalıntı miktarında artış ve 460 °C'de daha düşük ağırlık kayıpları gözlemlenmiştir.

Genel olarak, daha yüksek bir kalıntı değeri daha iyi termal kararlılık ve ayrışmaya karşı direnç anlamına gelmektedir. Artan EP içeriği ile 460 °C'de ağırlık kaybının azalması, EP ilavesinin bu spesifik sıcaklıkta ayrışmanın azalmasına katkıda bulunduğunu göstermiştir. %10 ağırlık kaybının gözlemlendiği sıcaklık değerlerinde 15 phr EP içeren EPDM kompozit numunesinde EP içermeyen kompozite oranla yaklaşık 5 °C'lik bir artış gözlemlenmiştir.

Tablo 4.7. EPDM kompozitlerin TGA ile belirlenen ısıl bozunma verileri.

Numuneler	T _{10%} (°C)	WL _{460°C} (%)	R _{800 °C} (%)
EPDM	377,4	65,69	0,67
E/0EP	345,1	59,68	26,51
E/5EP	342,6	51,18	27,41
E/10EP	337,6	49,78	28,15
E/15EP	350	49,69	30,04

T_{10%}: %10 ağırlık kaybının gözlemlendiği sıcaklık
WL_{460°C}: 460 °C'deki ağırlık kaybı
R_{800°C}: 800 °C'deki kalıntı

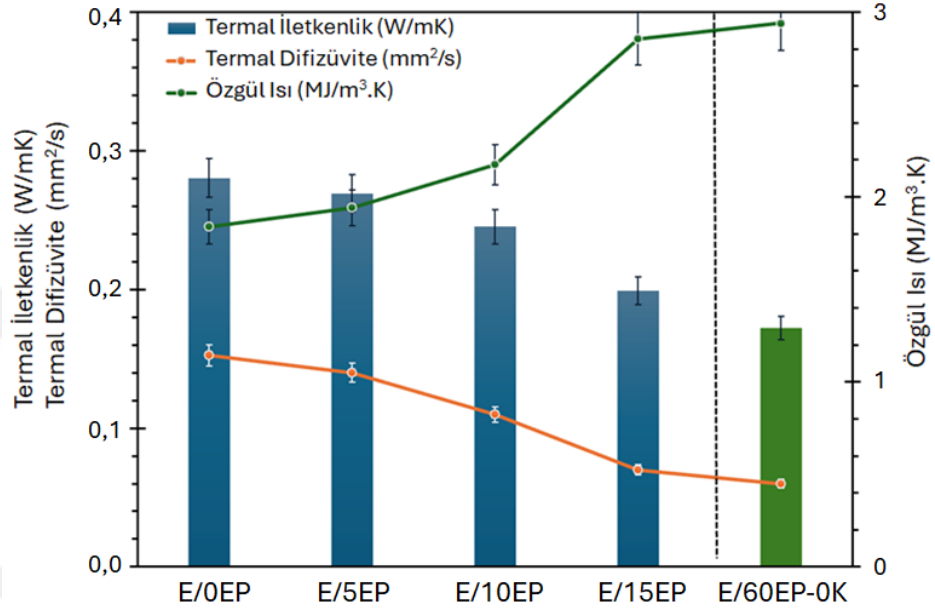
TGA-DTA analiz sonuçlarına göre EP ilavesi, EPDM kauçuk kompozitlerinin termal davranışını etkilediği belirlenmiştir. EPDM kauçuk kompozitlere EP ilavesi ile ağırlık kaybı adım sayısındaki azalma malzemenin termal stabilitesini artırdığını ve bozunma sıcaklığını yükselttiğini göstermiştir. Ayrıca, 460 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda EP varlığının kütle kaybını azalttığı ve kalıntı miktarını artırdığı gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, EP ilavesinin EPDM kauçuk kompozitlerinin termal özelliklerini iyileştirdiğini göstermektedir ve EPDM kompozitlerinin 460-800 °C aralığında bozunmasını sınırlamıştır.

4.3.2.8. Termal iletkenlik testi

EP ve farklı oranlarda EP içeren EPDM kompozitlerin termal iletkenlikleri, termal difüzyiveleri ve özgül ısıları hot disk tekniği kullanılarak oda sıcaklığında belirlenmiştir. Analiz esnasında çapı 6,403 mm (disk tipi: kapton 5501) olan bir sıcak disk sensörü kullanılmıştır. Standartta belirtilen en az 2 °C'lik bir sıcaklık artışı sağlamak için sıcak disk sensörüne uygulanan çıkış gücü 20 mW ve ölçüm süresi 20 saniye olarak belirlenmiştir. Doğruluk ve güvenilirliği sağlamak amaçlı her numune için üç ölçüm gerçekleştirilmiştir. Numuneler arasında sensör yerleştirildikten sonra sabitleme işlemi yapılmış ve ölçüm başlatılmıştır. Numune boyunca ısı akışı zaman

içinde sabit bir değere yaklaştığında numunenin termal iletkenlik değeri tespit edilmiştir.

Termal iletkenlik katsayısı EP için 0,054 W/mK bulunmuştur. EP içeren EPDM kompozitler için elde edilen termal iletkenlik, termal difüzivite ve özgül ısı (c) sonuçları Şekil 4.28'de verilmiştir. Tespit edilen parametrelerin sonuçları ile bağıl standart sapma (RSD%) değerleri Tablo 4.8'de sunulmuştur.



Şekil 4.28. EPDM kompozitlerin termal iletkenlik testi ile elde edilen veriler.

Termal iletkenlik testi sonuçlarına göre, EPDM kompozitlere EP ilavesi termal özellikler açısından önemli bir etkiye sahiptir. Kompozitlerin termal iletkenliklerinde ve difüzivitelerinde EP ilavesi ile düşüş gözlenmiştir. Düşük termal difüzivite değeri, ısıнын transferi için daha fazla zaman gerekebileceği anlamına gelir. Bu durum malzemenin düşük ısı iletkenliğinin ya da yüksek ısı kapasitesinin bir sonucu gözlenmektedir. Bununla birlikte, EP miktarındaki artış, kompozit malzemenin özgül ısının daha yüksek olmasıyla sonuçlanır. Daha yüksek özgül ısı kapasitesi, kompozitin birim kütle başına daha fazla ısı enerjisi biriktirebileceği ve tutabileceği anlamına gelir. Bu özellik, termal enerjinin depolanması veya serbest bırakılması gereken uygulamalarda faydalı olabilir. Isı kapasitesinin araştırılması, ablasyon süreci için de önemli bir araçtır. Malzemenin ısı kapasitesinin artması, ablasyon sürecinde daha fazla ısı enerjisini depolayabileceği anlamına gelir. Bu durum, malzemenin daha uzun süre dayanabilmesini ve daha yüksek sıcaklıklara maruz kalabilmesini sağlayabilir.

Tablo 4.8. EPDM kompozitlerin termal iletkenlik testi ile elde edilen veriler.

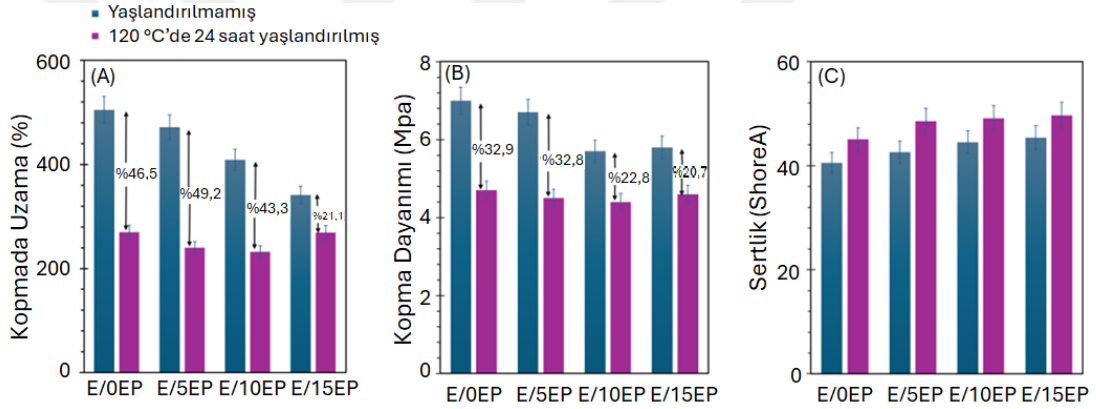
Numuneler	Termal İletkenlik (W/mK)	RSD%	Termal Difüzivite (mm ² /s)	RSD%	Özgül Isı (MJ/m ³ .K)	RSD%
E0EP	0,28	0,04	0,15	0,05	1,84	0,04
E/5EP	0,27	0,01	0,14	0,07	1,94	0,04
E/10EP	0,25	0,05	0,11	0,00	2,18	0,01
E/15EP	0,20	0,05	0,07	0,29	2,86	0,14
E/60EP-0K	0,17	0,06	0,07	0,21	2,63	0,10

Bu çalışmada, dolgu malzemesi olarak yalnızca 60 phr kaolin içeren (E/0EP) ile yalnızca 60 phr EP içeren (E/60EP-0K) kompozitleri karşılaştırıldığında E/60EP-0K kompozit malzemenin E/0EP'ye göre termal iletkenliği %39 ve termal difüzivitesi %43 değerlerinde düşüş göstermiş ve sonuç olarak malzemenin termal izolasyon özelliğinde kayda değer bir gelişme tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, kompozit malzemede kaolinin EP ile ikame edilmesinin ısı transferine karşı direncini artırabileceğini açıkça göstermektedir. Bunun yanında, aynı numunede EP oranı arttıkça özgül ısı değerlerinde %31'lik bir artış göstermiştir. Kaolin ve EP, her ikisi de silika esaslı mineraller olmakla birlikte, yapısal ve morfolojik özellikleri açısından önemli farklılıklar gösterir. EP'nin ısı yalıtım özellikleri, iç yapısındaki genleşme ve boşluklardan kaynaklanmaktadır.

4.3.2.9. Isıl yaşlandırma testi

Hazırlanan kompozitler, çevresel etkilere karşı dayanıklılıklarını değerlendirmek için hava sirkülasyonlu bir etüvde 120 °C'de 24 saat boyunca bekletilerek termal yaşlandırma testine tabi tutulmuştur. Şekil 3.29, orijinal ve yaşlandırılan kompozit numunelerinin sertlik ve çekme testlerinin sonuçlarını göstermektedir. Termal yaşlandırma testinden sonra, EP içeren ve içermeyen EPDM kompozitler, yaşlandırılmamış kompozitlere kıyasla artan sertlik sergilemiştir. Sertlikteki bu artış, ısı işlem nedeniyle kompozitlerin çapraz bağlanmasının devam ettiğini göstermiştir. Bilindiği gibi, kompozitler reometre analizinden elde edilen optimum kürlenme süresine (T_{c90}) göre kürlenmiş ve sadece %90'ı kürlenmiştir [103]. Yaşlanma işlemi sonrasında EPDM kompozitlerinin kopmada uzama ve çekme mukavemeti değerlerinde yaşlandırılmamış numunelere kıyasla bir düşüş gözlenmiştir. Bununla birlikte, bu testten elde edilen ilginç bir bulgu, EPDM bazlı kompozitlere EP ilavesinin ve artan miktarının, ilgili her bir kompozit için testin sonunda mekanik özelliklerinin değişiminde bir azalma gözlenmiş olmasıdır.

15 phr EP içeren E/15EP kodlu kompozitin termal yaşlandırma işleminden sonra, kopmada uzama değerinde orijinal numuneye göre yaklaşık %21'lik bir düşüş gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, EP içermeyen E/0EP ise yaşlandırılmış numune original numuneye göre yaklaşık %47'lik bir düşüş gözlenmiştir. Sonuç olarak kompozit formülasyonuna EP ilavesi ile orijinal ve yaşlandırma sonrası kopmada çekme değerlerinde özellikle 15 phr EP varlığında ciddi bir düşüş gözlenmiştir. Bu düşüş kompozitteki EP miktarının artışı ile orantılı bir şekilde gerçekleştiği Şekil 4.29 (A) ve(B)'de görülmektedir. Yaşlandırma öncesi ve sonrası çekme mukavemeti değerleri karşılaştırıldığında da EP ilavesi ile değişimlerde bir düşüş gözlenmiştir. Yaşlanma sonrası E/15EP kompozit çekme mukavemeti için orijinal numuneye göre %21'lik bir değişim yüzdesi sergilerken, E/0EP kompozitin değişim yüzdesi yaklaşık %33 değerindedir.



Şekil 4.29. EPDM kompozitlerinin ısı yaşlandırma öncesi ve sonrası; kopmada uzama (A), kopma dayanımı (B) ve sertlik (C) verileri.

EPDM kompozitlerin fiziksel ve mekanik özelliklerinde termal yaşlandırma testi sonrası meydana gelen değişim incelendiğinde, EP ilavesi ile termal yaşlanma dirençlerinde artış olduğu gözlenmiştir. EPin düşük termal iletkenlik özelliği, koruyucu bir bariyer görevi görerek kompozitlerin termal yaşlanma direncini artırmıştır.

4.4. EPDM/AK kompozitlerinin hazırlanması ve karakterizasyonu

Bu çalışmanın temel amacı, sürdürülebilir ve çevre dostu bir dolgu malzemesi olarak ayçekirdeği kabuğunun EPDM kompozitlerinde dolgu malzemesi olarak potansiyel kullanımını değerlendirmek ve mevcut dolgu maddeleriyle kombinasyonlarının kompozit malzemelerin performansını nasıl etkilediğini göstermeyi amaçlamaktadır.

Lignoselülozik yapıdaki öğütülmüş ayçekirdeği kabuğu (AK), ana dolgu maddesi farklı olan iki formülasyon ile birlikte kullanılmıştır. Formülasyonun birinde ana dolgu maddesi karbon siyahı diğesinde alümina silikat yapıdaki kaolin ve EP kullanılmıştır. EPDM esaslı bu iki formülasyona 2,5, 5 ve 10 phr oranlarında AK ilave edilerek kompozit özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

Tez kapsamında tanımlanan yöntemle hazırlanan kompozit hamurları, reometre verilerine göre belirlenen optimal sürelerde 180 °C’de hidrolik preste kürlenmiştir. Kompozitlere, vulkanizasyon öncesi (reometre, çapraz bağ yoğunluğu, Payne etkisi) ve sonrası (sertlik, yoğunluk, çekme) testler uygulanmıştır. Bu testler, kompozit performansı ile ayçekirdeği kabuğunun dolgu maddesi olarak potansiyelini değerlendirmede önemli veriler sunmuştur.

Çalışma, ayçekirdeği kabuğunun EP ile birlikte kullanıldığında sinerjik etki göstererek, özellikle silika bazlı EPDM kompozitlerin mekanik özelliklerini artıran sürdürülebilir bir dolgu maddesi olarak değerlendirilebileceğini ortaya koymuştur. Bu bulgular, çevre dostu ve yenilikçi kompozitlerin geliştirilmesine katkı sağlamaktadır.

4.4.1. Karbon siyahı dolgulu EPDM/AK kompozitlerinin hazırlanması

Bu bölümde, dolgu maddesi olarak karbon siyahı içeren EPDM kompozitlerine 2,5, 5 ve 10 phr miktarlarında ayçekirdeği kabuğunun (AK) ilave edilmesiyle elde edilen kompozitler sırasıyla E/2,5AK, E/5AK ve E/10AK olarak adlandırılmıştır ve formülasyonu Tablo 4.9’da verilmiştir. AK’nın kompozitler üzerindeki etkisi reometri, çapraz bağ yoğunluğu, fiziksel ve mekanik test yöntemleri ile incelenmiştir.

Tablo 4.9. EPDM/AK kompozitlerin formülasyonları.

HAMMADDE	E/0AK	E/2,5AK	E/5AK	E/10AK
Miktar (phr)				
EPDM	100	100	100	100
Karbon Siyahı	94	94	94	94
Ayçekirdeği Kabuğu (AK)	-	2,5	5	10
Kalsiyum Karbonat	25	25	25	25
Parafinik Yağ	43	43	43	43
Peg 6000	5	5	5	5
Magnezyum Oksit	2,5	2,5	2,5	2,5
Tmq	1	1	1	1
Aktivator	1,4	1,4	1,4	1,4
Peroksit	7	7	7	7

4.4.1.1. Reometre testi

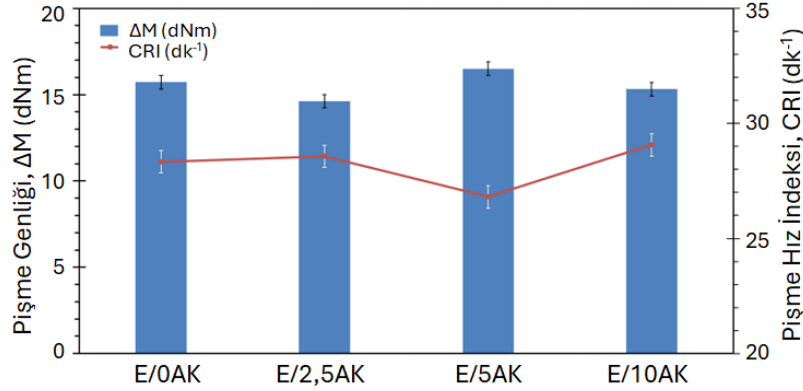
Farklı oranlarda ayçekirdeği kabuğu (AK) içeren karbon siyah dolgulu EPDM esaslı kompozitlerin işlenebilirliği ve kürlenme davranışları hakkında önemli bilgiler sunan reolojik parametreleri incelenmiştir. Bu parametreler, farklı AK içeriklerinin EPDM kompozitlerin mekanik ve reolojik özelliklerine etkilerini anlamak için incelenmiştir. Tablo 4.10'da sunulan veriler, ayçekirdeği kabuğu (AK) içeriğinin EPDM kompozitlerin reolojik özellikleri üzerindeki etkisini göstermektedir. AK ilavesi ile ML değerlerinde artış gözlenmiştir. ML değerindeki artış, AK ilavesi ile kompozit malzemenin başlangıçtaki akışkanlığının azaldığını, viskozitesinin arttığını ve işlenebilirliğini zorlaştırabileceğini ifade eder. 2,5 phr AK ilavesi, kompozitlerin pişme genliklerini biraz düşürürken, 5phr AK ilavesinde bu etki tersine dönmüştür ve en yüksek değere ulaştığı görülmektedir. Ancak, AK oranının daha da artırılmasıyla (10 phr), pişme genliğinde tekrar düşüş gözlenmiştir. Bu bulgu, belirli bir AK oranının kompozitlerin kürlenme sırasında daha fazla sertleşmesine neden olduğunu göstermiştir. Kürlenme süresi ve hızı açısından değerlendirildiğinde, AK ilavesi ile kompozitlerde ön kürlenme süreleri (t_{s2}) hafifçe artış göstermiştir, özellikle 2,5 ve 5 phr AK içeriğinin ön kürlenme süresini çok fazla etkilemediğini göstermektedir. Optimum kürlenme süresi (t_{c90}) ise EPDM/5AK kompozitinde en yüksek değere ulaşarak 4,37 dk olarak belirlenmiştir. Pişme hızı indeksi (CRI), kompozit malzemenin kürlenme sürecinin hızını belirleyen ve kompozitin ne kadar hızlı kürlendiğini gösteren önemli bir parametredir. Yüksek CRI değeri, malzemenin daha hızlı kürlendiğini ifade eder. Tablo 3.10'da sunulan verilere göre Pişme hızı indeksi (CRI) değerlendirildiğinde, en yüksek değer EPDM/10AK kompozitinde $29,07 \text{ dk}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Bu, yüksek AK içeriğinin kürlenme hızını artırdığını göstermektedir. Ancak EPDM/5AK kompozitinde CRI değeri $26,81 \text{ dk}^{-1}$ ile en düşük seviyeye inmiştir ve kürlenme hızını azalttığını göstermektedir.

Tablo 4.10. EPDM/AK kompozitlerin reolojik parametreleri.

Numuneler	ML (dNm)	MH (dNm)	ΔM (dNm)	t_{s2} (dk)	t_{90} (dk)	CRI (dk^{-1})
EPDM/0AK	1,88	17,61	15,73	0,63	4,16	28,33
EPDM/2,5AK	2,19	16,81	14,62	0,65	4,15	28,57
EPDM/5AK	2,3	18,8	16,5	0,64	4,37	26,81
EPDM/10AK	2,34	17,66	15,32	0,73	4,17	29,07

Genel olarak, daha uzun kürlenme süresi yani daha düşük pişme hızı indeksi, daha yüksek pişme genliği ile ilişkilendirilebilir. Şekil 4.30'da verilen grafik incelendiğinde

ve ayçekirdeği kabuğu içeren kompozitler kendi aralarında değerlendirildiğinde pişme hız indeksi ile pişme genliği arasındaki ilişki, ayçekirdeği kabuğu oranına bağlı olarak değişiklik göstermiştir ve bir korelasyon söz konusudur.



Şekil 4.30. EPDM/AK kompozitlerin pişme genliği ve pişme hız indeksi grafiği.

Sonuç olarak, ayçekirdeği kabuğu oranının dikkatli bir şekilde optimize edilmesi, EPDM kompozitlerin istenen reolojik ve mekanik özelliklere ulaşmasını sağlayabilir. Kompozit malzemelerin belirli uygulamalar için en uygun performansı göstermesini sağlamak amacıyla bu tür optimizasyonlar yapılmalıdır.

4.4.1.2. Çapraz bağ yoğunluğu

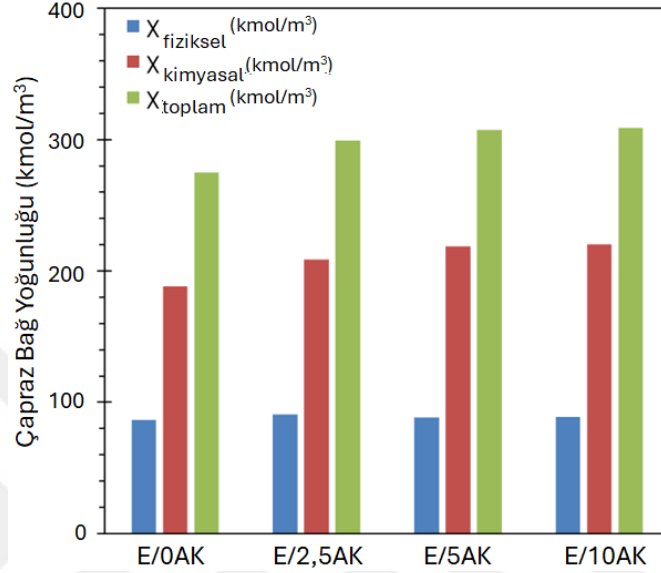
Farklı oranlarda ayçekirdeği kabuğu (AK) içeren karbon siyahı dolgu EPDM kompozitlerin fiziksel, kimyasal ve toplam çapraz bağ yoğunluk değerleri ve grafikleri sırasıyla Tablo 4.11 ve Şekil 4.31’de verilmiştir.

Tablo 4.11. EPDM/AK kompozitlerin çapraz bağ yoğunlukları.

	EPDM/0AK	EPDM/2,5AK	EPDM/5AK	EPDM/10AK
X_{fiziksel} (kmol/m ³)	86,5	90,7	88,6	88,7
X_{kimyasal} (kmol/m ³)	188,4	208,7	218,8	220,4
X_{toplam} (kmol/m ³)	274,8	299,3	307,3	309,1

Bu veriler doğrultusunda, ayçekirdeği kabuğu oranının EPDM kompozitlerin çapraz bağ yoğunluğu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Grafik ve tablo incelendiğinde, ayçekirdeği kabuğu içeriğinin artmasıyla kimyasal ve toplam çapraz bağ yoğunluğunda belirgin bir artış gözlemlenmiştir. Bu artış, AK’nın kimyasal çapraz bağ oluşumunu teşvik ettiğini göstermektedir. EPDM/0AK kompozitinde 188,4 kmol/m³ olan kimyasal çapraz bağ yoğunluğu, EPDM/10AK kompozitinde 220,4 kmol/m³’e

yükselmektedir. Fiziksel çapraz bağ yoğunluğunda büyük bir değişiklik gözlemlenmekle birlikte, kimyasal çapraz bağ yoğunluğundaki gibi kesin bir artış eğilimi göstermemektedir. Bunun yerine, EPDM/2,5AK'de bir zirve yapmaktadır ve daha yüksek AK oranları için neredeyse sabit bir değerde seyretmektedir. AK'nın fiziksel bağ oluşumunu destekleyici bir rol oynayadığını söyleyebiliriz.



Şekil 4.31. EPDM/AK kompozitlerinin bağ yoğunluklarına ait grafik.

Sonuç olarak, ayçekirdeği kabuğu içeriğinin artması, EPDM kompozitlerinin fiziksel, kimyasal ve toplam çapraz bağ yoğunluğunu artırmaktadır. Bu nedenle, ayçekirdeği kabuğu oranının optimize edilmesi, kompozitlerin belirli uygulamalar için en uygun performansı göstermesini sağlamak amacıyla önemlidir.

4.4.1.3. EPDM/AK kompozitlerinin fiziksel ve mekanik özellikleri

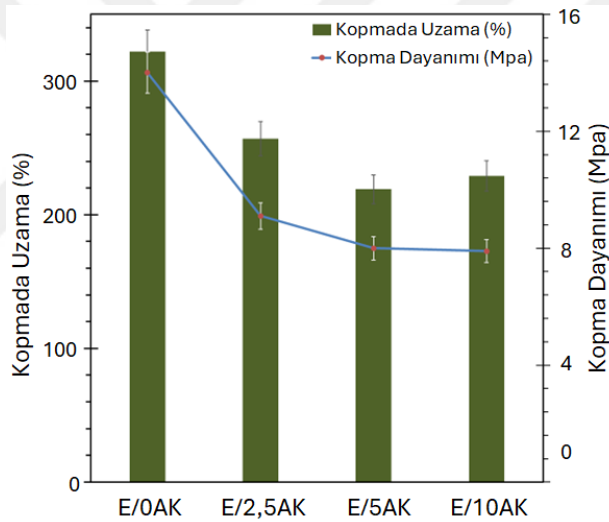
Farklı oranlarda AK içeren EPDM kompozitlerinin sertlik, kopmada uzama ve kopma dayanımı değerleri Tablo 4.12'de verilmiştir.

EPDM kompozitlerinin kopmada uzama değerleri, ayçekirdeği kabuğu içeriği arttıkça azalmaktadır. EPDM/0AK kompozitinde kopmada uzama %322 iken, EPDM/10AK kompozitinde bu değer %229'a düşmüştür. Bu azalma, AK'nın polimer matrisindeki elastikiyetin azalmasına neden olduğunu göstermektedir. Kopma dayanımı da benzer şekilde, AK içeriği arttıkça azalmaktadır. EPDM/0AK kompozitinde 14,0 MPa olan kopma dayanımı, EPDM/10AK kompozitinde 7,9 MPa'a düşmüştür. Kompozitlerin sertlik değerleri, AK içeriği arttıkça hafif bir artış göstermekle beraber belirli bir AK oranından sonra bu artışın sınırlı kaldığını göstermektedir.

Tablo 4.12. EPDM/AK kompozitlerin fiziksel ve mekaniksel test sonuçları.

Numuneler	Kopmada Uzama (%)	Kopma Dayanımı (MPa)	Sertlik (Shore-A)
E/0AK	322	14	64,54
E/2,5AK	257	9,1	65,6
E/5AK	219	8	65,8
E/10AK	229	7,9	65,28

Bu verileri görselleştirmek için oluşturulan grafik Şekil 4.32’de verilmiştir. Sonuç olarak, dolgu maddesi olarak karbon siyahı içeren EPDM esaslı kompozitlerin ayçekirdeği kabuğu içeriğinin artışı, çapraz bağ yoğunluğunu artırarak sertliğini artırmakta, ancak elastikiyetini azaltmaktadır. Bu bulgular, belirli uygulamalarda EPDM kompozitlerin performansını optimize etmek için AK oranının dikkatlice ayarlanması gerektiğini göstermektedir.

**Şekil 4.32.** EPDM/AK kompozitlerine ait çekme testi sonuçları.

4.4.2. Beyaz dolgulu EPDM kompozitlerde AK ilavesinin etkileri

Bu çalışma, beyaz dolgu maddesi olarak kaolin ve EP içeren EPDM kompozitlerinin AK ilavesiyle değişen özelliklerini incelemektedir. Farklı oranlarda (2,5, 5 ve 10 phr) ayçekirdeği kabuğu eklenerek üç farklı kompozit hazırlanmıştır: E/10EP-2,5AK, E/10EP-5AK ve E/10EP-10AK. Tüm kompozitler Tablo 4.13’de belirtilen formülasyonlara göre hazırlanmıştır.

Ayçekirdeği kabuğu ilavesinin kompozitlerin performansı üzerindeki etkilerini değerlendirmek amacıyla, vulkanizasyon öncesi testler kapsamında reometre analizi, çapraz bağ yoğunluğu testi ve Payne etkisi incelemesi gerçekleştirilmiştir.

Vulkanizasyon sonrası ise fiziksel-mekanik testler olarak sertlik ölçümü, yoğunluk tespiti ve çekme testi uygulanmıştır.

Termal performansı değerlendirmek üzere Termogravimetrik Analiz (TGA) testi yapılmıştır. Ayrıca, kompozitlerin yüzey morfolojisini detaylı olarak incelemek amacıyla kompozitlerin kopma yüzeyleri Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) analizi ile görüntülenmiştir. Bu detaylı test yaklaşımı, ayçekirdeği kabuğunun EPDM kompozitlerinin yapısal, mekanik ve termal özellikleri üzerindeki etkilerinin kapsamlı bir şekilde incelenmesine olanak sağlamıştır.

Tablo 4.13. EPDM/EP/AK kompozitlerine ait formülasyonlar.

HAMMADDE	E/10EP	E/10EP-2,5AK	E/10EP-5AK	E/10EP-10AK
Miktar (phr)				
EPDM	100	100	100	100
Kalsin Kaolin	60	60	60	60
Genleşmiş Perlit (EP)	10	10	10	10
Ayçekirdeği Kabuğu (AK)	0	2,5	5	10
Parafinik Yağ	20	20	20	20
Çinko Oksit	5	5	5	5
Stearik Asit	1	1	1	1
TMTD-80	1,5	1,5	1,5	1,5
ZDEC-80	2	2	2	2
Kükürt (S-80)	2	2	2	2

4.4.2.1. Reometre testi

Vulkanizasyon parametrelerini değerlendirmek için, hazırlanan kompozitlerin 180 °C sıcaklıktaki reometre eğrilerinden elde edilen önemli reolojik parametreler Tablo 4.14’de verilmiştir. Bu testler, kompozitlerin işlenebilirliğini ve vulkanizasyon süreçlerinin etkinliğini anlamak için kritik öneme sahiptir. Reometre testi, kompozit malzemelerin vulkanizasyon sırasında gösterdiği reolojik davranışları analiz etmekte kullanılır ve kompozitlerin üretim sürecinde karşılaşılabilecek zorlukları önceden belirlemeye yardımcı olur.

Tablo 4.14. EPDM/EP/AK kompozitlerine ait reolojik parametreleri.

Numuneler	ML (dNm)	MH (dNm)	ΔM (dNm)	t_{s2} (dk)	t_{90} (dk)	CRI (dk ⁻¹)
E/10EP	0,75	8,76	8,46	1,38	6,19	20,79
E/10EP-2,5AK	0,8	8,51	7,72	1,46	6,9	18,4
E/10EP-5AK	0,86	8,74	7,89	1,41	7,32	16,93
E/10EP-10AK	0,9	9,59	8,69	1,39	7,37	16,72

Tablo 4.14’de verildiği gibi, ML değerleri AK ilavesi ile artış göstermektedir. Bu artış, AK'nin kompozit karışımının başlangıç viskozitesini artırarak, kompozitlerin işlenebilirliğini zorlaştırabileceğini göstermektedir. Pişme genliğinde (ΔM) 2,5 ve 5 phr AK içeriği için düşüş gözlenmiştir. Ancak, 10 phr AK içeren kompozit için yaklaşık %3'lük bir artış gözlenmiştir. Bu artış, daha yüksek AK içeriğinin kompozitlerin sertlik özelliklerini artırdığına işaret etmektedir. Formülasyona AK ilavesi ile pişme hız endeksinde (CRI) bir düşüş gözlenmiştir. CRI değerindeki bu düşüş, AK'nin vulkanizasyon kinetiği üzerinde yavaşlatıcı bir etkiye sahip olabileceğini göstermektedir. ML değerleri AK ilavesi ile artış göstermektedir. Bu artış, AK'nin kompozit karışımının başlangıç viskozitesini artırarak, kompozitlerin işlenebilirliğini zorlaştırabileceğini göstermektedir.

Sonuç olarak, ayçekirdeği kabuğunun EPDM kompozitlerinde dolgu malzemesi olarak kullanımı, vulkanizasyon süreçleri ve reolojik özellikler üzerinde belirgin etkiler yaratmaktadır. Bu etkiler, kompozit malzemelerin nihai performansını ve üretim süreçlerini doğrudan etkileyebilir. Bu nedenle, ayçekirdeği kabuğu katkısının uygun oranlarda kullanılması ve proses parametrelerinin dikkatle kontrol edilmesi gerekmektedir.

4.4.2.2. Çapraz Bağ Yoğunluğu

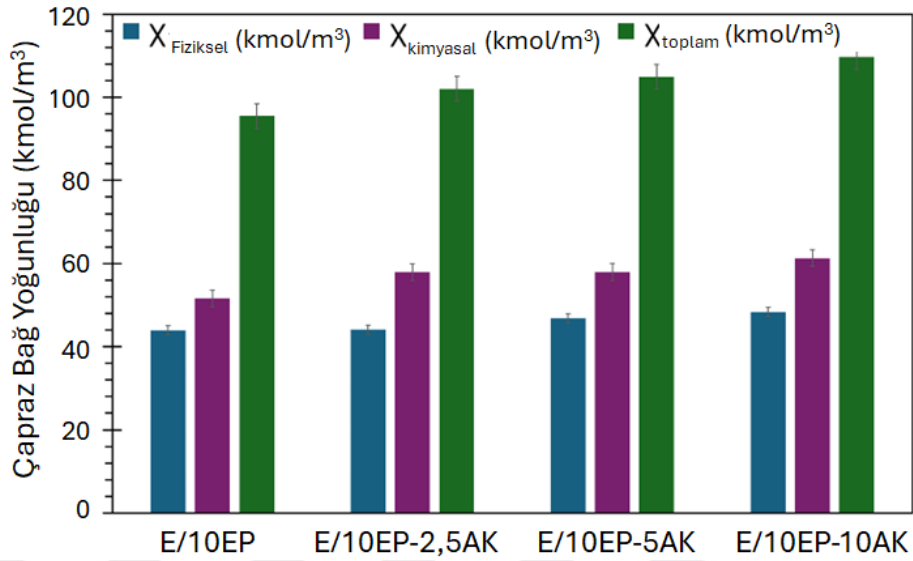
Hazırlanan kompozitlerin fiziksel, kimyasal ve toplam çapraz bağ yoğunluk sonuçları ve grafikleri sırasıyla Tablo 4.15 ve Şekil 4.33’de verilmiştir. Formülasyona ilave edilen AK ile çapraz bağ yoğunluklarında artış gözlenmiştir. Fiziksel çapraz bağ yoğunluğundaki artış, AK’nin kauçuk içindeki dağılımının iyi olduğunu ve kauçuk-dolgu etkileşiminin geliştiğini göstermiştir.

Tablo 4.15. EPDM/EP/AK kompozitlerine ait çapraz bağ yoğunluk sonuçları.

	X fiziksel (kmol/m ³)	X kimyasal (kmol/m ³)	X toplam (kmol/m ³)
E/10EP	43,9	51,6	95,5
E/10EP-2,5AK	44,1	57,92	102,01
E/10EP-5AK	46,87	58	104,88
E/10EP-10AK	48,33	61,32	109,65

Vulkanizasyon esnasındaki çapraz bağ yoğunluğunu ifade eden kimyasal çapraz bağ yoğunluğu da artarak, bu artış 2,5 ve 5 phr AK içeriği için yaklaşık %12, 10 phr AK içeriği için ise %18 olarak bulunmuştur. AK ilavesinin çapraz bağlanma reaksiyon mekanizmasını özellikle 10 phr AK içeriği ile geliştirdiği belirlenmiştir. Bu durum,

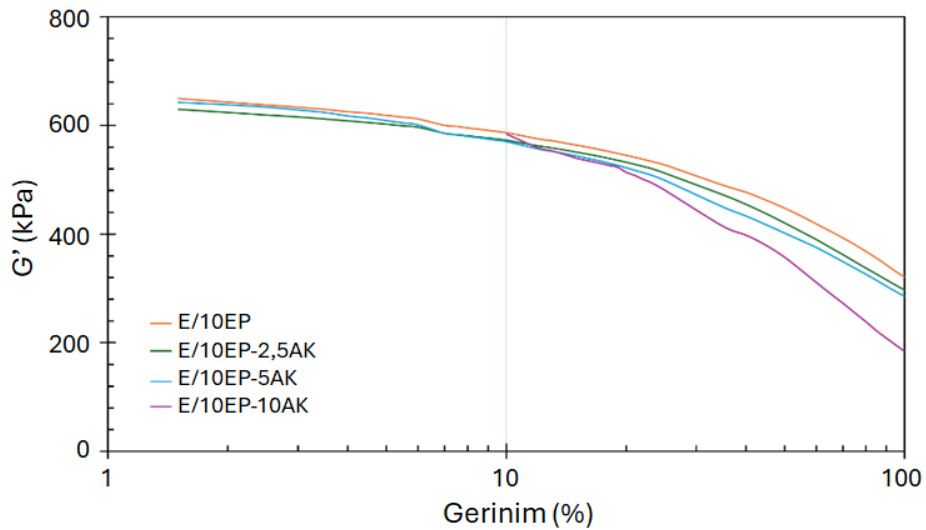
ayçekirdeği kabuğunun vulkanizasyon sürecine katkıda bulunduğunu ve daha güçlü bir polimer matris oluşturduğunu göstermektedir.



Şekil 4.33. EPDM/AAK kompozitlerine ait çapraz bağ yoğunlukları.

4.4.2.3. Payne Etkisi Testi

Payne etkisi, gerinimle birlikte depolama modülündeki (G') doğrusal olmayan azalmayı ifade eder. Şekil 4.34'te, EP ve ayçekirdeği kabuğu (AAK) dolgulu kompozitlerin G' değerlerinin artan gerinimle değişimi gösterilmiştir. Yatay eksen logaritmik gerinimi, dikey eksen ise G' değerlerini temsil etmektedir. Farklı AAK oranlarına sahip kompozitler farklı renk ve sembollerle belirtilmiştir. Özellikle 10 phr AAK içeren kompozitte, dolgu-dolgu etkileşiminin arttığı ve buna bağlı olarak dolgu-polimer etkileşiminin zayıfladığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.34. EPDM/EP/AAK kompozitlerine ait payne etkisi eğrileri.

Tablo 4.16’da EP ve AK dolgulu kompozitlerin artan gerinim ile depo modül değerlerindeki değişim farkı yani payne etkisi ($\Delta G'$) sonuçları verilmiştir. Bu verilere göre, AK içeriği arttıkça Payne etkisi ($G' 1\%$ – $G' 100\%$) değerlerinin 2,5 ve 5 phr AK içerikleri için hafif bir artış ve $G' 100\%$ değerleri için azalış gözlenmiştir. Payne etkisindeki artış özellikle 10 phr AK içeriğine sahip kompozit için oldukça belirgindir. Bu sonuçlar, dolgu maddesi içeriğinin artmasıyla özellikle 10 phr AK içeriğine sahip EPDM kompozitlerde dolgu-dolgu etkileşimlerinin daha fazla olduğunu ve mikro dağılımın kötüleştiğini göstermektedir.

Bu veriler, kompozitlerdeki ayçekirdeği kabuk içeriğinin artmasının kompozitlerin mikro yapılarını nasıl etkilediğini göstermektedir. Sonuç olarak, ayçekirdeği kabuğu oranının dikkatli bir şekilde optimize edilmesi, kompozitlerin performansını iyileştirmek için kritik bir öneme sahip olduğu gösterilmiştir.

Tablo 4.16. EPDM/EP/AK kompozitlerine ait Payne etkisi verileri.

Numuneler	$G' 1\%$ – $G' 100\%$ (kPa)	$G' 100\%$ (kPa)
E/10EP	329,43	320,48
E/10EP-2,5AK	332,8	296,91
E/10EP-5AK	357,55	284,91
E/10EP-10AK	538,69	183,75

4.4.2.4. Sertlik ve yoğunluk Testleri

Hazırlanan kompozitler vulkanize edildikten sonra, oda sıcaklığında 24 saat dinlendirilen numunelerin sertlik sonuçları, ayçekirdeği kabuğu miktarındaki artış ile orantılı olarak artmıştır. Bu durum, Tablo 3.17 açıkça görülmektedir. Sertlik değerindeki bu artış, çapraz bağ yoğunluğu, maksimum tork (MH) ve pişme genliği (ΔM) ile doğrudan ilişkilidir.

Kauçuk formülasyonuna AK ilavesi ile yoğunlukta düşük bir artış gözlenmiştir. Tablo 4.17’de görüldüğü gibi verilen yoğunluk değerlerindeki artış oldukça sınırlıdır ve özellikle 5 phr AK içeren kompozit için en düşük seviyede kalmıştır.

4.4.2.5. Çekme testi

Ayçekirdeği kabuğunun EPDM kompozitlerine ilavesinin, malzemenin kopmada uzama ve kopma dayanımını nasıl etkilediği çekme testi ile incelenmiştir. Farklı oranlarda AK ilavesi, kompozitlerin uzama ve kopma mukavemeti üzerinde belirgin etkiler yaratmış, dolgu malzemesinin polimer matris içerisindeki performansını ortaya

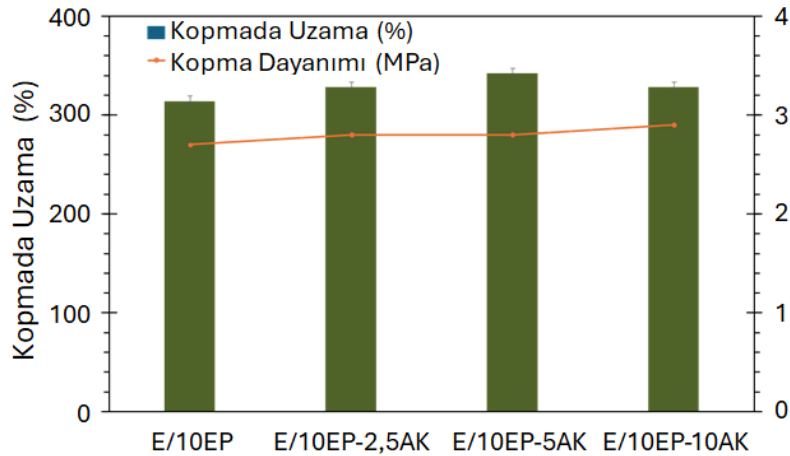
koymuştur. Çekme testlerinin sonuçları, Tablo 4.17 ve Şekil 4.35'de detaylı bir şekilde sunulmuştur. Çekme testi, kompozitlerin mekanik özelliklerinin dolgu malzemesi ilavesiyle nasıl değiştiğini analiz etmek için kritik bir öneme sahiptir.

Test sonuçları, ayçekirdeği kabuğu ilavesinin, kompozitlerin mekanik özelliklerini iyileştirme potansiyelini göstermiştir. Özellikle 2,5 phr ve 5 phr AK ilavesi ile kompozitlerin kopmada uzama değerlerinde sırasıyla %5 ve %9, kopma dayanımı değerlerinde ise yaklaşık %4 oranlarında artış gözlenmiştir. 10 phr AK içeren kompozitin kopmada uzama değerinde %5, kopma dayanımında ise yaklaşık % 8 lik bir artış tespit edilmiştir. Sonuç olarak AK ilavesi kompozitin elastikiyetini ve kopma dayanımını artırarak, kullanım ömrünü ve performansını iyileştirme açısından önem taşımaktadır.

Tablo 4.17. EPDM/EP/AK kompozitlerine ait fiziksel-mekaniksel test sonuçları.

Numuneler	Kopmada Uzama (%)	Kopma Mukavemeti (Mpa)	Sertlik (Shore-A)	Yoğunluk (g/cm ³)
E/10EP	314	2,7	41,5	1,07
E10EP/2,5AK	328	2,8	41,3	1,075
E/10EP/5AK	342	2,8	43,1	1,077
E/10EP/10AK	328	2,9	46,1	1,082

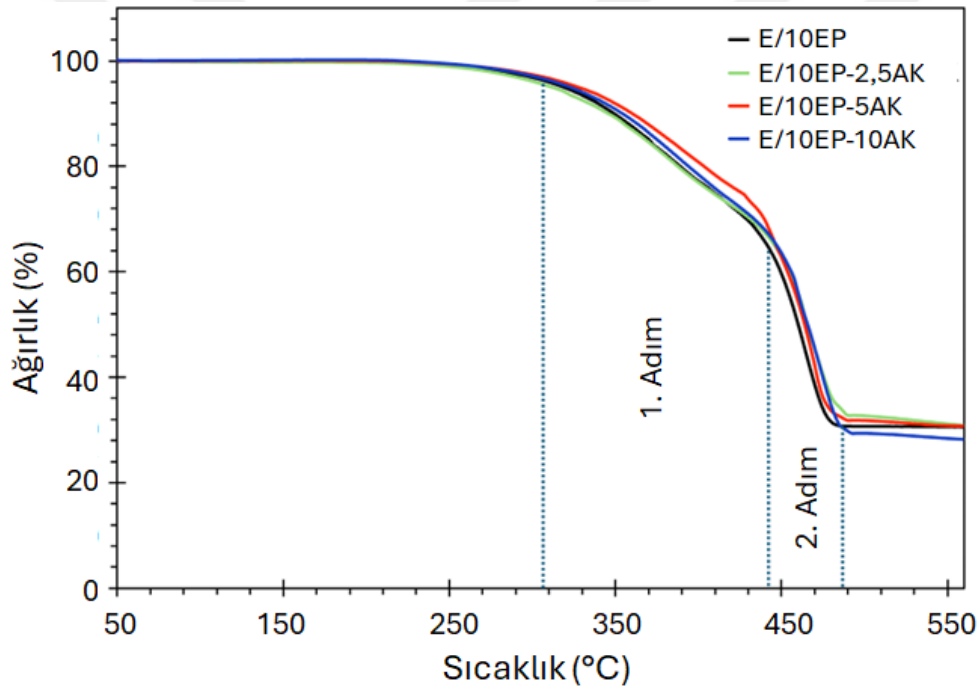
Bu sonuçlar, ayçekirdeği kabuğu ilavesinin EP içeren EPDM kompozitlerinin fiziksel ve mekanik özelliklerini iyileştirdiğini ve dolgu malzemesi miktarının optimize edilmesi gerektiğini göstermektedir. Optimal dolgu miktarı, kompozitin istenen mekanik özelliklere sahip olmasını sağlarken, fazla dolgu miktarı istenmeyen etkiler yaratabilir.



Şekil 4.35. EDPM/EP/AK kompozitlerine ait çekme testi sonuçları.

4.4.2.6. Termogravimetrik analizi

AK ilave edilen EPDM/10EP kompozitlerinin termal davranışlarını incelemek amacıyla, termogravimetrik analiz (TGA) yöntemi kullanılarak malzemelerin detaylı termal karakterizasyonu gerçekleştirilmiş ve elde edilen eğriler Şekil 4.36'da sunulmuştur. Analiz sonuçları, kompozitlerin termal bozunma süreçlerinde iki belirgin aşamanın varlığını ortaya koymaktadır. İlk bozunma aşaması yaklaşık 400°C sıcaklıkta gerçekleşmiş olup, bu aşamada kompozit içerisindeki zayıf polimerik bağların kırılması gözlemlenmiştir. EPDM'nin tipik bozunma sıcaklığı olan 410°C referans alındığında, elde edilen sonuçlar formülasyondaki katkı maddeleri ve dolgu malzemelerinin termal davranışı etkilediğini göstermiştir. İkinci bozunma aşaması ise yaklaşık 460°C'de meydana gelmiştir.



Şekil 4.36. EPDM/EP/AK kompozitlerine ait TGA eğrileri.

Farklı oranlarda (0, 2,5, 5 ve 10 phr) AK içeren numunelerin 10% ağırlık kaybının gerçekleştiği sıcaklıklar ($T_{WL\ 10\%}$) 345,68°C ile 360,59°C arasında değişkenlik göstermiştir. 5 phr AK içeren numune, en yüksek termal kararlılığı sergileyerek diğer örneklerden daha üstün performans göstermiştir. 400°C sıcaklıkta gerçekleşen ağırlık kayıpları incelendiğinde, E/10EP-5AK numunesinin %19,25 ile en düşük ağırlık kaybına sahip olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, 460°C sıcaklıkta aynı numune %45,52 ağırlık kaybı göstermiş, bu durum yüksek sıcaklıklarda bozunmaya daha yatkın olduğunu ancak AK içermeyen numuneye kıyasla daha düşük degradasyon

sergilediğini ortaya koymuştur. 600°C sıcaklıktaki kalıntı miktarı, AK içermeyen numune ile 2,5 ve 5 phr AK içeren numuneler benzer kalıntı değerleri sergilerken, 10 phr AK içeriği kalıntı miktarında belirgin bir azalmaya neden olmuş ve %28,16'ya düşmüştür. Bu değerler, Tablo 4.18'de ayrıntılı olarak sunulmuştur.

Tablo 4.18. EPDM/EP/AK kompozitlerine ait kritik TGA verileri.

Numuneler	T _{WL 10%} (°C)	WL _{400 °C} (%)	WL _{460 °C} (%)	R _{600 °C} (%)
E/10EP	348,17	22,91	49,78	30,5
E/10EP/2,5AK	345,68	23,13	43,93	30,71
E/10EP/5AK	360,59	19,25	45,52	30,66
E/10EP/10AK	353,14	21,68	43,76	28,16

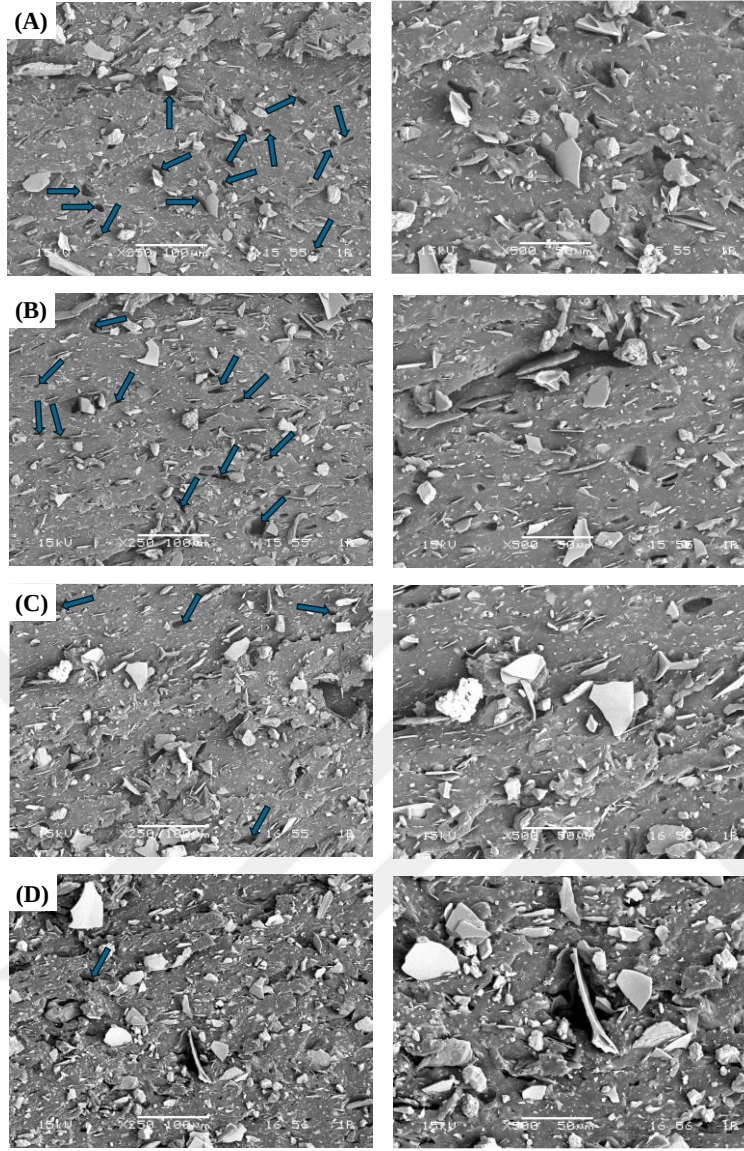
Mekanik özellikler açısından da değerlendirildiğinde E/10EP-5AK numunesinin üstün performansını desteklemiştir. Sonuç olarak, 5 phr AK içeriği EPDM/EP-AK kompozitleri için en optimize edilmiş içerik olarak belirlenmiştir. Buna karşılık, 10 phr gibi daha yüksek AK oranları yüksek sıcaklıklarda termal kararlılığı olumsuz etkilemiştir.

Bu çalışma, belirli uygulamalar için ayçekirdeği kabuğu (AK) miktarının doğru seçiminin önemini vurgulamakta ve polimer kompozitlerin performansını optimize etmek için kritik bir parametre olduğunu ortaya koymaktadır. Araştırma sonuçları, malzeme bilimi ve polimer mühendisliği alanında AK katkılı kompozitlerin termal özellikleri hakkında değerli bilgiler sunmaktadır.

4.4.2.7. FE-SEM analizi

Farklı oranlarda ayçekirdeği kabuğu (AK) içeren EPDM kompozitlerin FE-SEM görüntüleri çekme testleri sonrası elde edilen numunelerin kopma yüzeyinden alınmıştır ve Şekil 4.37'de verilmiştir. Bu görüntülere göre kompozit içerisinde artan AK oranı ile kopma esnasında dolgu maddenin matristen ayrışması sonucu oluşan boşluk sayılarının azaldığı dolayısıyla dolgu polimer etkileşiminin arttığı görülmüştür.

Çekme testleri sonrasında elde edilen numunelerin kopma yüzeyleri, FE-SEM (Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu) ile detaylı bir şekilde incelenmiştir. Şekil 3.37'DE sunulan FE-SEM görüntüleri, AK dolgu maddesi oranlarının EPDM kompozitlerin yapısı üzerindeki etkisini ortaya koymaktadır.



Şekil 4.37. (A) E/10EP-0AK, (B) E/10EP-2,5AK, (C) E/10EP-5AK ve (D) E/10EP-10AK kompozitlerin FE-SEM görüntüleri x250 (solda) ve x500 (sağda).

FE-SEM analizinde, artan AK oranının kompozit yapısında önemli yapısal değişimlere neden olduğu tespit edilmiştir. Formülasyon içerisinde AK oranının artmasıyla birlikte, EP dolgu maddesi ve polimer matris arasındaki ara yüzey bağlanma mekanizmaları belirgin şekilde gelişme göstermiştir. Artan AK konsantrasyonu, polimer matrisi ile dolgu maddeleri arasında daha güçlü bir ara yüzey etkileşimini desteklemiştir. Bu durum, kopma yüzeylerinde gözlemlenen boşluk sayısının azalması ile kendini göstermiştir.

Sonuç olarak, FE-SEM görüntü analizleri, AK dolgu maddesi oranının EPDM kompozitlerin mekanik özelliklerini optimize etmede kritik bir rol oynadığını

göstermiştir. Optimal AK içeriği, dolgu polimer etkileşimini geliştirerek, malzemenin mekanik performansını artırmaktadır.

Bu bulgular, polimer kompozit mühendisliğinde dolgu maddesi konsantrasyonunun ve ara yüzey etkileşimlerinin önemi konusunda değerli öngörüler sunmaktadır.

4.5. EP yüzey modifikasyonu, karakterizasyonu ve EPDM kompozitlere etkisi

EP partiküllerinin yüzey modifikasyonu ve EPDM kauçuk ile etkileşiminin geliştirilmesi, bu tezin bu bölümündeki çalışmanın temel odak noktasını oluşturmaktadır. Çalışmada, EP partiküllerinin yüzeyindeki hidroksil gruplarının modifiye edilmesi ve EPDM ile etkileşiminin artırılması amaçlanmıştır.

Bifonksiyonel organosilanlar apolar kauçuklarla polar inorganik dolguların etkileşimi artırmak amacıyla, silika yüzeylerini kimyasal olarak modifiye etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Silika, silan ajanı ve kauçuk genellikle dahili karıştırıcılara (Banbury) karıştırılır. Banbury içerisindeki gerçekleşen tek kimyasal reaksiyon silan ajanının silika yüzeye bağlanma reaksiyonudur. Karıştırma esnasında silan ajanı ile silika yüzeyi arasında bağlanma reaksiyonu gerçekleştikten sonra silan ajanı ile kauçuk polimer arasında bir fiziksel etkileşim ya da reaksiyon gerçekleşebilir. Karıştırma sırasında silan ajanının birincil reaksiyonu, genellikle boşaltma sıcaklıkları olarak kullanılan 120 °C gibi sıcaklıklarda nispeten yavaş bir hızda gerçekleşmesi sorununu içerir. Daha kısa reaksiyon süreleri elde etmek için daha yüksek sıcaklıklar kullanılmalıdır [82]. Laboratuvarında kullanılan Banbury dahili karıştırıcıda genellikle 120 ve üzeri sıcaklıklara ulaşmak mümkün olmadığından EP'ninin laboratuvar ortamında uygun bir çözücü içerisinde silanlanması hedeflenmiştir.

Son zamanlarda, birçok kauçuk türünde farklı silan bağlayıcı ajan kullanılmış ve bunların takviye iyileştirici etkisi üzerinde çalışılmıştır. Silanlar, organik bileşiklerdir ve genellikle iki işlevsel uç grubuna sahiptir: P. Sae-oui ve arkadaşları [83] silan bağlayıcı ajanlarının etkili olduğunu belirtmiştir ve silanın iki işlevsel uç grubunun önemi vurgulanmıştır. Alkoksil grubunun, silika yüzeyindeki silanol gruplarıyla reaksiyona girdiğini ve yüzeyi modifiye ettiği, organosilan grubu, genellikle sülfür atomları içerdiğini ve kauçuk ile uyumu artırdığını göstermiştir.

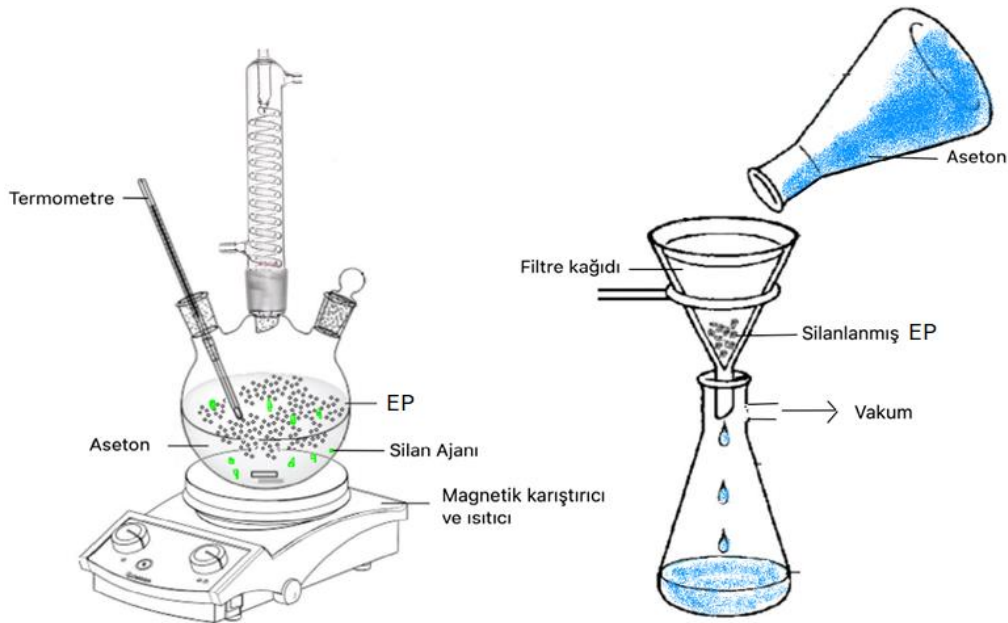
Bu sayede, modifiye dolgu maddeleri kimyasal olarak aktif yüzeyler aracılığıyla dolgu maddesi ve kauçuk polimer zincirleri arasında etkileşimi sağlar. Başka bir deyişle,

silan bağlayıcı ajanı, bir köprü görevi görebilir ve silika ile kauçuk arasındaki kauçuk-silika etkileşimini artırabilir. Yüzey modifikasyonu malzemenin yüzey özelliklerini değiştirerek, kompozit malzemelerde daha iyi dispersiyon ve bağlanma özellikleri sağlayabilir. Bu da malzemenin genel performansını artırabilir.

Silan ajanlarındaki metoksi veya etoksi uç grupları, hidrolize olarak silanol grupları oluşturur. Bu gruplar, inorganik maddelerin yüzeyindeki oksitler veya hidroksil gruplar ile reaksiyona girerek kararlı silika oksijen bağları oluşturur. Bu sayede, inorganik ve organik malzemeler arasında bir kovalent bağ kurulabilir ve tamamen farklı özelliklere sahip iki malzeme birbirine bağlanabilir. Sonuç olarak, silan ajanları, çeşitli inorganik maddelerin yüzeylerini modifiye ederek, bu yüzeylerin organik maddelerle daha iyi etkileşimini iyileştirir.

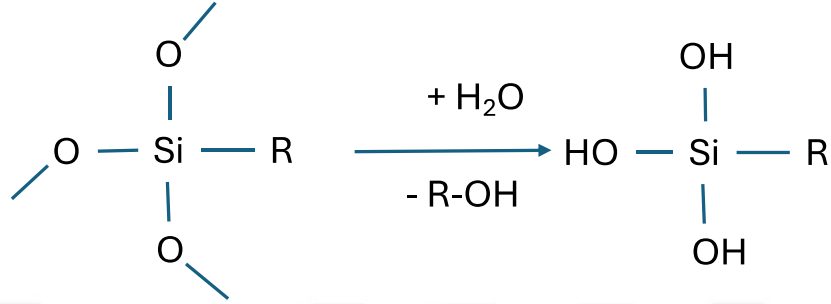
4.5.1. EP'nin yüzey modifikasyonu

Silanizasyon öncesi EP, yüzeyindeki hidroksil (OH) gruplarını aktif hale getirmek amacıyla 105 °C'de 3 saat kurutulmuştur. Ardından 14 g EP, 5 ml silan ajanı ve 100 ml aseton ile 50 °C'de 2 saat karıştırılmış, karışım oda sıcaklığında 20 saat daha karıştırılarak reaksiyon tamamlanmıştır. Reaksiyona girmemiş silan kalıntılarını uzaklaştırmak için karışım, 25 ml aseton ile iki kez yıkanmış ve vakum altında filtre edilmiştir. Elde edilen kalıntı, 50 °C'de 48 saat, ardından 60 °C'de tamamen kuruyana kadar etüvde bekletilmiştir. Deneysel düzenek Şekil 4.38'de sunulmuştur.



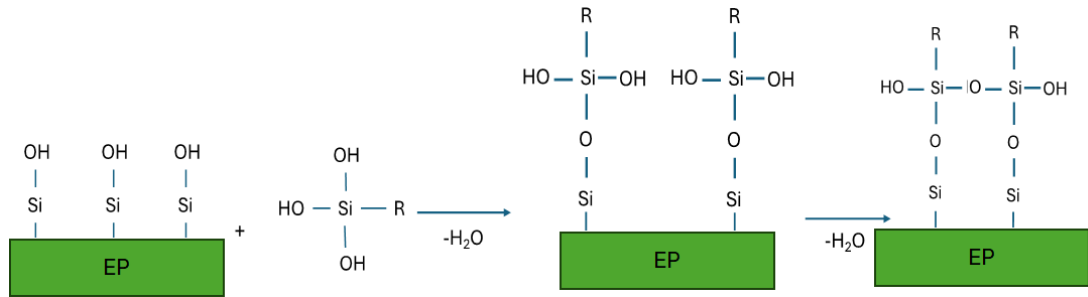
Şekil 4.38. EP'nin silanizasyon ve filtreleme prosesinin deneysel düzeneği.

EP ve silan ajanları arasında gerçekleşen silanizasyon reaksiyon mekanizması birkaç aşamadan oluşmaktadır. Başlangıçta silan ajanlarındaki metoksi veya etoksi uç grupları ortamdaki nem veya su ile hidrolize olarak silanol (-Si-OH) grupları oluşturur bu esnada uç gruplara bağlı olarak metanol veya etanol yan ürün olarak açığa çıkar, Şekil 4.39.



Şekil 4.39. Silan ajanının hidrolize olarak silanol (-Si-OH) grupları oluşturması.

İkinci adımda, hidrolize olan silan ajanları ile EP yüzeyindeki hidroksil grupları arasında kondensasyon reaksiyonu gerçekleşir ve kovalent bağ ile bağlanır. Bu reaksiyon sonucunda, Şekil 4.40'ta görüldüğü gibi siloksan bağları (Si-O-Si) oluşur ve su açığa çıkar. Aynı zamanda, bitişik silan ajanlarının silanol grupları arasında da bir su molekülünü serbest bırakılarak silan ajaları arasında bir siloksan bağı oluşur.



Şekil 4.40. EP yüzeyine silan bağlanması ve siloksan bağları oluşumu.

Bu çalışmada, moleküler yapıları Tablo 4.19'da verilen bis [3-(trietoksisilil) propil] Tetrasülfür Silan (TESPT, Si69), bis(trimetoksisilil)-polidimetilsiloksan (PDMS) ve trimetoksisililpropilmetakrilat (TMSPM) çift fonksiyonlu 3 farklı silan ajanı olarak kullanılmıştır. Silan ajanları ile EP arasındaki reaksiyonların etkinliğini değerlendirmek ve ürünlerin kimyasal yapısını doğrulamak için silanlanmış EP numuneleri FTIR cihazı ile analiz edilmiştir.

Tablo 4.19. Kullanılan silan bağlama ajanlarının adları, kısaltmaları ve yapıları.

Madde Adı	Kısaltması	Moleküler Yapı
Bis(trimetoksisilil)-polidimetilsiloksan	PDMS	
3-trimethoxysilyl propylmethacrylate	TMSPM	
Bis [3-(triethoxysilyl) propyl] Tetrasulfide Silane	TESPT, Si69	

4.5.2. Silan modifikasyonu uygulanmış EP FTIR ile karakterizasyonu

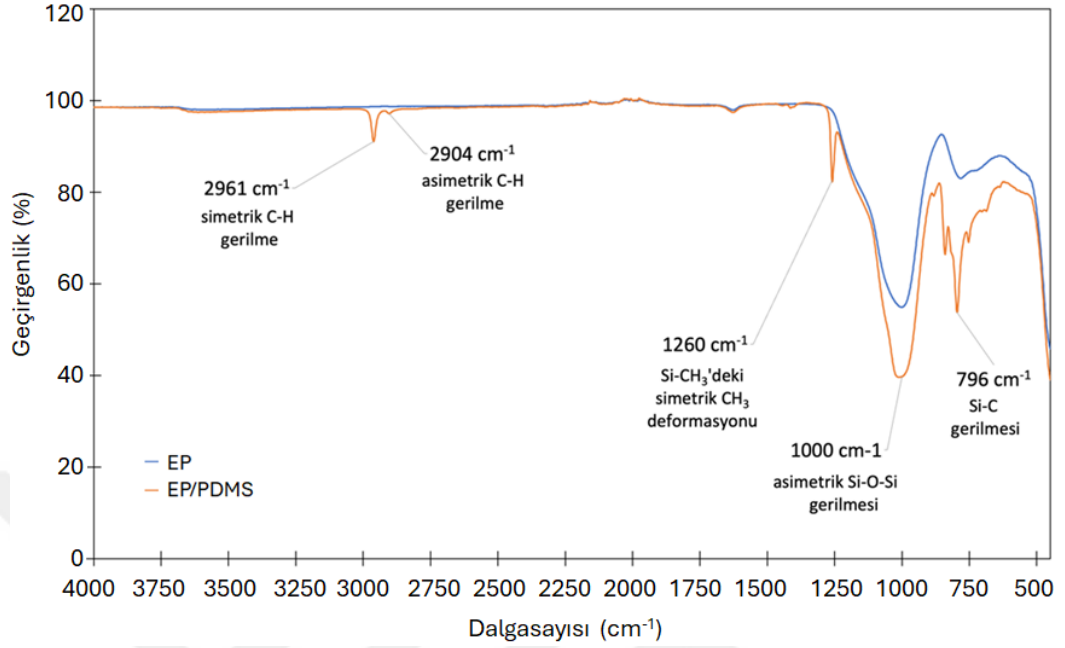
Fourier-transform kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi, silanizasyon işleminin optimize edilmesi ve doğru sonuçların elde edilmesi için kritik öneme sahip olup, EP yüzeyine bağlı silan ajanlarının varlığını ve reaksiyonun başarılı olup olmadığını belirlemek için uygun bir yöntemdir. Silan ajanları ile EP arasındaki reaksiyonların etkinliğini değerlendirmek ve ürünlerin kimyasal yapısını doğrulamak için FTIR ile analiz edilmiştir. Bu çalışma saf EP ve silanize EP numuneleri karşılaştırılarak yapılmıştır. Silanizasyon işleminin etkinliği, aşağıda belirtilen her bir silan ajanı için FTIR spektrumundaki karakteristik piklerin varlığı veya yokluğu ile belirlenmiştir.

4.5.2.1. PDMS ile modifiye edilmiş EP'nin FTIR analizi

EP ile iki ucu trimetoksi terminli polidimetilsiloksan (PDMS) arasındaki reaksiyon, genellikle EP'nin yüzeyinde bulunan hidroksil grupları ile PDMS'in uç metoksi grupları arasında gerçekleşen bir silanizasyon reaksiyonudur. Bu reaksiyon sonucunda, PDMS zincirleri EP yüzeyine kovalent bağlarla bağlanır. EP'nin yüzey yüzey polaritesi değiştirilerek, matris içerisinde daha iyi dispersiyon ve bağlanma özellikleri sağlayarak, mekanik özelliklerini iyileştirebilir.

Şekil 4.41'de EP ile PDMS ile silanlanmış EP numunelerine ait FTIR spektrumları verilmiştir. Silanize EP spektrumunda, PDMS'in varlığına işaret eden yeni bantlar

ortaya çıkmıştır. Özellikle Si-CH₃ ve C-H gerilim bantları önemli ipuçları sağlamaktadır.



Şekil 4.41. EP (kırmızı) ve EP/PDMS (mavi) numunelerine ait FTIR spektrumları.

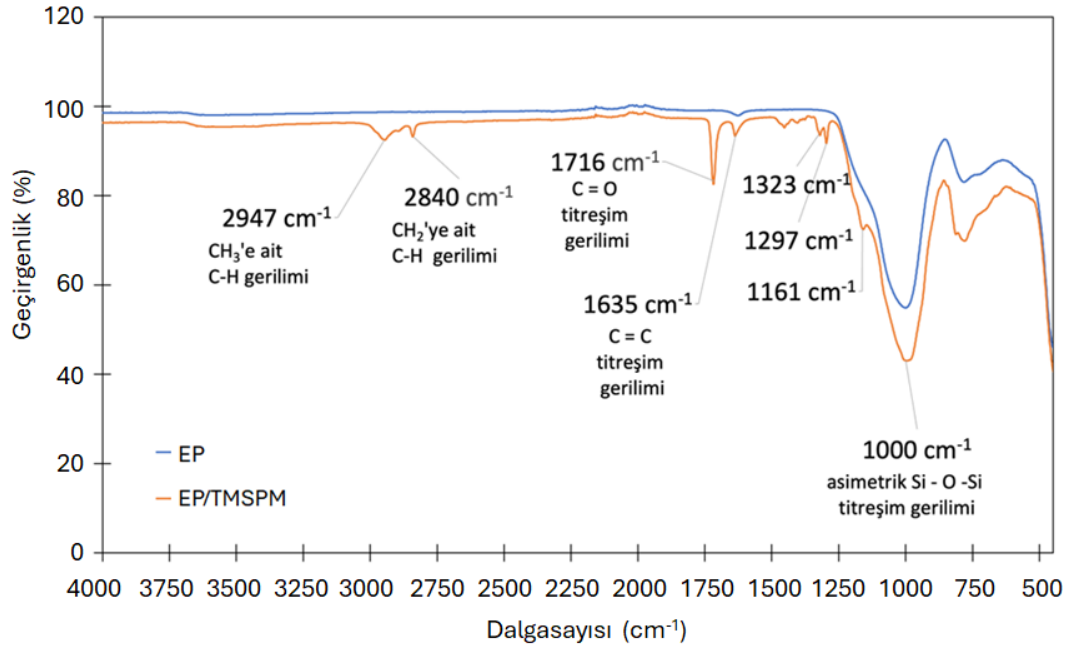
PDMS zincirindeki metil gruplarının varlığı, 1260 ve 1405 cm⁻¹ civarında sırasıyla Si-CH₃'teki C-H simetrik ve asimetrik bükülme bantları kendini gösterir. Si-CH₃ bağı içindeki CH₃ gruplarının titreşimi ise 798 cm⁻¹'deki belirgin absorpsiyon pikleri verir. PDMS'deki metil gruplarından kaynaklanan simetrik ve asimetrik C-H gerilme bantları, 2900-2960 cm⁻¹ civarında gözlemlenir [104]. Silanizasyon sonucunda oluşan siloksan bağları (Si-O-Si) FTIR spektrumunda genellikle 1000-1100 cm⁻¹ arasında güçlü emilim bantları gösterir.

4.5.2.2. TMSPM ile modifiye edilmiş EP'nin FTIR analizi

TMSPM'nin EP yüzeyine bağlandığını doğrulamak amacıyla gerçekleştirilen FTIR analizi, Şekil 4.42'de sunulan spektrum ile reaksiyonun başarısına ilişkin temel veriler sağlamıştır.

TMSPM ile silanlanmış EP (EP/TMSPM) ait FTIR spektrumunda 1323 ve 1297 cm⁻¹ civarında gözlenen iki bant ve 1161 cm⁻¹'deki bant, metakriloksi grubundan kaynaklanan -C-CO-O- iskelet titreşimine aittir. TMSPM molekülündeki metakrilat grubundaki C=C ve C=O bağ gerilimleri sırası ile 1633 cm⁻¹ ve 1717 cm⁻¹'de gözlenen bantlarla temsil edilir [105, 106]. 74'ü bir incele evde 2840-2947 cm⁻¹ sırasıyla metil (CH₃) ve metilen (CH₂) gruplarının C-H gerilme bantlarını temsil eder. 1000 cm⁻¹'de

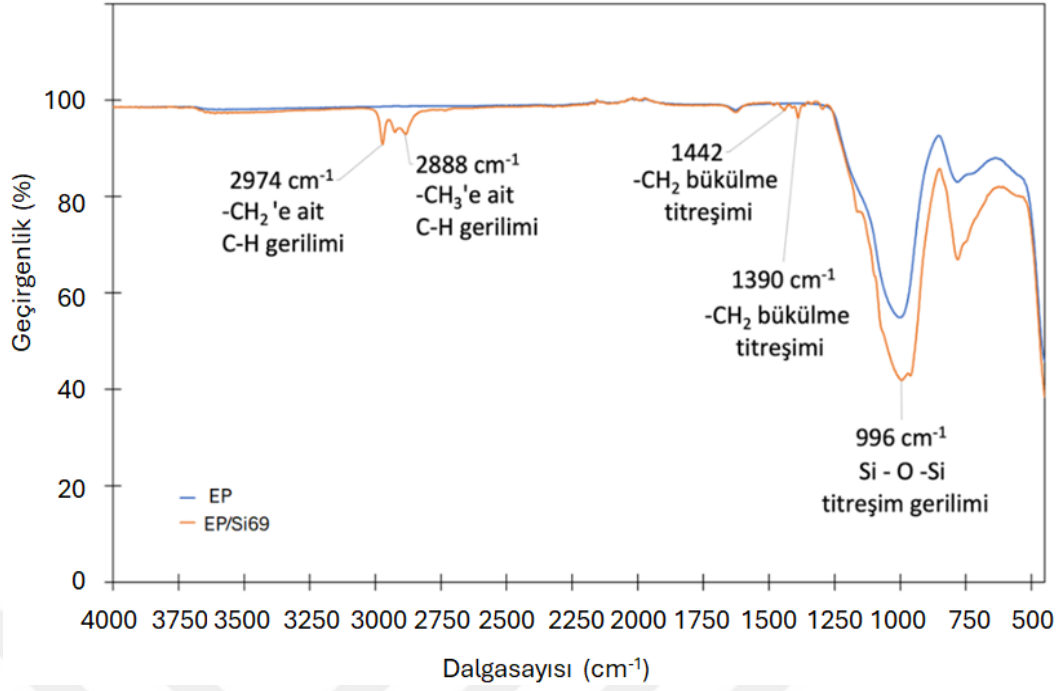
gözlenen bant siloksan (Si-O-Si) bağlarının asimetrik gerilmesini gösterir ve silanizasyon sonucunda bu pik belirginleşir. TMSPM molekülü için karakteristik olan C=C, C=O, Si-CH₃ ve genişletilmiş Si-O-Si bantlarının varlığı, TMSPM'nin varlığını ve EP yüzeyine bağlandığını ve yüzey modifikasyonunun gerçekleştiğini gösterir. Reaksiyona girmemiş TMSPM molekülleri uzaklaştırmak için acetone ile kapsamlı bir şekilde yıkandığı düşünüldüğünde, bu bantların varlığı TMSPM'nin EP partiküllerinin yüzeyine bağlandığının bir kanıtıdır.



Şekil 4.42. EP (mavi) ve EP/TMSPM (kırmızı) numunelerine ait FTIR spektrumu.

4.5.2.3. Si69 ile modifiye edilmiş EP'nin FTIR analizi

Şekil 4.43'de verilen silanlanmış EP spektrumunda Si69 molekülüne ait gözlenen karakteristik pikler, bu molekülün EP yüzeyine başarıyla bağlandığını göstermektedir. Si69 ile modifiye edilmiş EP spektrumlarında, sırasıyla -CH₂ ve -CH₃ gruplarına ait C-H germe titreşimlerine karşılık gelen 2974 cm⁻¹ ve 2888 cm⁻¹'deki küçük pikler gözlenmiştir [107-110]. 1442 cm⁻¹ ve 1390 cm⁻¹'deki pikler ise -CH₂'nin bükülme titreşimlerine atfedilmiştir. Ayrıca, EP/Si69 molekülüne ait spektrumda Si-O-Si piki de belirgin hale gelmiştir.



Şekil 4.43. EP (mavi) ve EP/Si69 (kırmızı) numunelerine ait FTIR spektrumu.

4.5.3. Silan modifikasyonlu EP içeren EPDM kompozitlerin hazırlanması

Silanlanmış EP'nin EPDM esaslı kauçuk kompozitler üzerindeki etkisi, ham EP içeren bir referans kompozit (E/10EP) ile karşılaştırılarak incelenmiştir. Hazırlanan kompozitlerin içerdiği Si69, PDMS ve TMSPM silan ajanlarına göre yapılan kodlamalar sırasıyla E/10EP-Si69, E/10EP-PDMS ve E/10EP-TMSPM şeklindedir, formülasyonların içerikleri Tablo 4.20'de detaylı bir şekilde verilmiştir. Bu çalışma, silan ajanlarının EP üzerindeki modifikasyonunun kompozitlerin özelliklerine olan etkisini değerlendirmek amaçlı gerçekleştirilmiştir.

Hazırlanan hamur karışımlarına, çapraz bağ yoğunluğu, fiziksel ve mekanik testler ve Payne efekt testleri uygulanmıştır. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) analizi ile elde edilen iki ve üç boyutlu mikrograflar, kompozitlerin yüzey pürüzlülüğü ve morfolojisi hakkında detaylı bilgiler sağlamıştır. Yüzeyin hidrofobik özellikleri, temas açısı ölçümleri ile tespit edilmiştir. Çekme testi sonrasında oluşan kopma yüzeyleri, taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ile incelenerek, silanizasyon işlemi sonrası EP ve EPDM arasındaki etkileşim ve bu malzemelerin matris içindeki dağılımı hakkında bilgi edinilmiştir. Ayrıca, silanizasyonun termal özelliklere etkisini değerlendirmek için termogravimetrik analiz (TGA) ve termal iletkenlik testleri gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.20. Modifiye EP içeren kompozitlerin formülasyonları.

HAMMADDE	E/10EP	E/10EP-Si69	E/10EP-PDMS	E/10EP-TMSPM
	Phr			
EPDM	150	150	150	150
Kaolin	60	60	60	60
EP	10	-	-	-
EP-Si69	-	10	-	-
EP-PDMS	-	-	10	-
EP-TMSPM	-	-	-	10
Parafinik yağ	20	20	20	20
Çinko oksit	5	5	5	5
Stearik asit	1	1	1	1
TMTD-80	1,5	1,5	1,5	1,5
ZDEC-80	2	2	2	2
Sulfur	2	2	2	2

Bu çalışmada, silan ajanları (PDMS, TMSPM ve Si69) ile modifiye edilmiş EP'nin, 10 phr ham EP içeren referans kaolin dolgulu EPDM kompozite kıyasla, kompozit özelliklerine etkisi incelenmiştir. Hazırlanan kompozitler, pişme öncesi reometre, çapraz bağ yoğunluğu ve Payne etkisi analizleri ile; pişme sonrası ise fiziksel ve mekanik testlerle değerlendirilmiştir. Ayrıca, FE-SEM, AFM, temas açısı, TGA ve termal iletkenlik analizleriyle yüzey ve termal özellikler analiz edilmiştir. Amaç, farklı silan ajanlarıyla modifiye edilen EP'nin EPDM kompozit özelliklerine katkısını belirlemektir.

4.5.3.1. Reometre Testleri ve Çapraz Bağ yoğunluğu

Bu bölümde, farklı silan ajanları ile yüzeyi modifiye edilmiş EP içeren EPDM kompozitlerin reometre testleri ile belirlenen reometre parametreleri, pişme genliği, pişme hız endeksi ve çapraz bağ yoğunluğu gibi özellikleri incelenmiştir. Tablo 4.21 ve Tablo 4.22'de silanlanmış EP içeren EPDM kompozitlerin sırasıyla reometre testi ve çapraz bağ yoğunluk testi sonuçları verilmiştir. Şekil 4.44'de fiziksel, kimyasal ve toplam çapraz bağ yoğunluğu test sonuçları grafik şeklinde sunulmuştur.

Tablo 4.21. Modifiye EP içeren kompozitlerin reolojik test sonuçları.

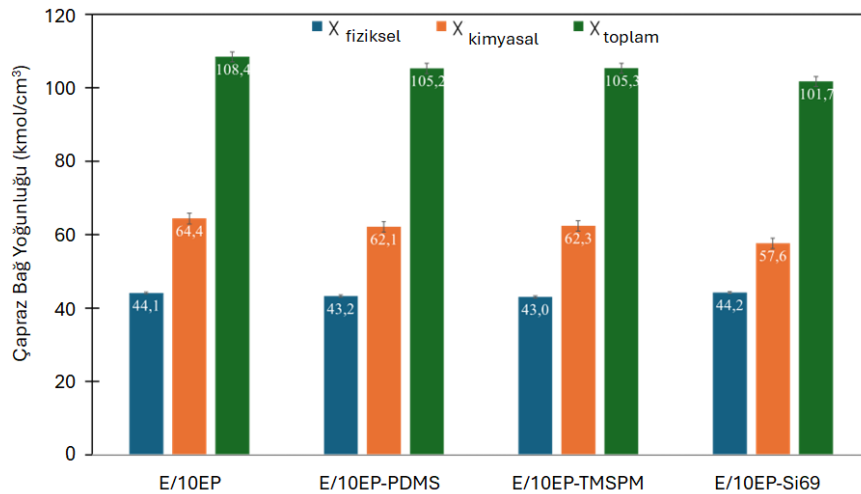
NUMUNELER	ML (dNm)	MH (dNm)	T _{S2} (dk.)	T _{C90} (dk.)	CRI (dk ⁻¹)	ΔM (dNm)
E/10EP	0,89	9,89	1,21	6,48	18,98	9,00
E/10EP-PDMS	0,97	9,95	1,18	6,12	20,24	8,98
E/10EP-TMSPM	0,91	9,57	1,17	5,48	23,2	8,66
E/10EP-Si69	0,93	9,04	1,27	5,79	22,12	8,11

TMSPM ve Si69 ile modifiye edilmiş EP içeren EPDM kompozitler, en yüksek CRI değerleriyle en hızlı pışme oranını göstermiştir. E/10EP-TMSPM ve E/10EP-Si69 numuneleri, en düşük ΔM değerlerine sahip olup, diğerlerine kıyasla daha düşük çapraz bağ yoğunluğu sergilemiştir. PDMS ile modifiye EP içeren kompozit ise, diğer silan ajanlarına kıyasla daha düşük CRI değerine sahip olup, ΔM değeri silanlanmamış EP içeren numuneye benzer bulunmuş; bu da PDMS'nin çapraz bağ yoğunluğu üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığını göstermektedir.

Tablo 4.22. Modifiye EP içeren kompozitlerin çapraz bağ yoğunlukları.

Çapraz bağ yoğunluğu	E/10EP	E/10EP-EPDMS	E/10EP-TMSPM	E/10EP-Si69
X fiziksel (kmol/m ³)	44,06	44,06	43,18	42,99
X kimyasal (kmol/m ³)	64,35	64,35	62,06	62,35
X toplam (kmol/m ³)	108,41	108,41	105,24	105,33

Bu bulgular, farklı silan ajanları ile modifiye edilen EP içeren EPDM kompozitlerin reolojik ve pışme özelliklerinde belirgin farklılıklar olduğunu göstermektedir. Özellikle TMSPM ve Si69 ile yapılan modifikasyonlar, daha hızlı pışme süreleri ve düşük çapraz bağ yoğunluğu ile dikkat çekerken, PDMS ile yapılan modifikasyon daha yüksek viskozite ve çapraz bağ yoğunluğuna sebep olmuştur. Bu sonuçlar, modifiye edilmiş EP EPDM kompozitlerin nihai performans özelliklerini nasıl etkilediğini anlamak açısından önemlidir.



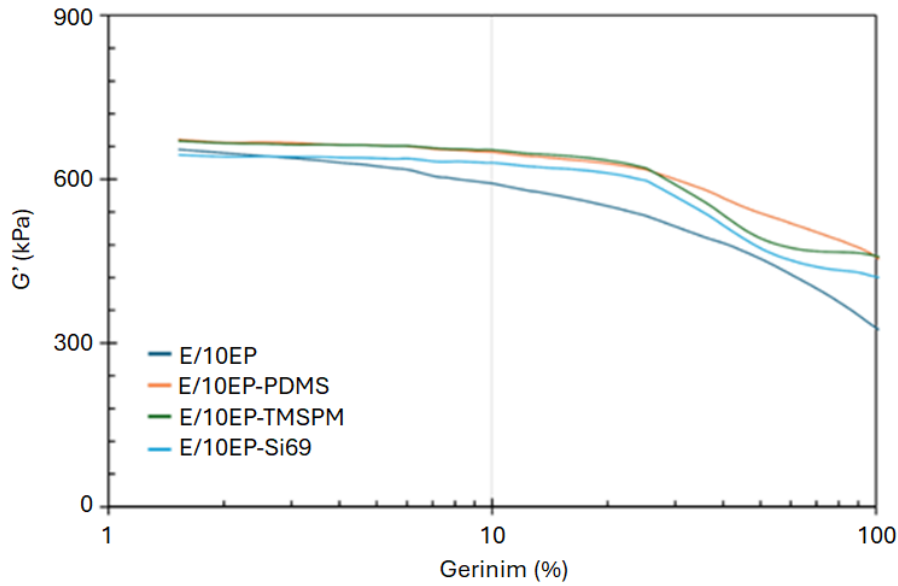
Şekil 4.44. Modifiye EP içeren EPDM/EP kompozitlerin çapraz bağ yoğunlukları.

4.5.3.2. Payne efekt testi

Özellikle elastomerik sistemlerde dolgu maddelerinin etkisi, bu sistemlerin viskoelastik özelliklerini belirlemede kritik bir rol oynar. Depolama modülü (G') ve

Payne etkisi (G' 1,5%– G' 100%), dolgu maddesi içeren kompozitlerin mekanik özelliklerini değerlendirmede kullanılan önemli parametrelerdir. Bu çalışma, çeşitli silan ajanları ile modifiye edilmiş EP'nin EPDM kauçuk kompozitler üzerindeki etkisini incelemiş ve bu modifikasyonların dolgu-polimer etkileşimlerini nasıl değiştirdiğini araştırmıştır.

Şekil 4.45'de pişmiş numuneye uygulanan gerinim artışıyla depolama modülünün (G') artışını göstermektedir. Tablo 4.23, farklı silan ajanları ile modifiye edilen EP içeren kompozitler için Payne etkisi (G' 1%– G' 100%) ve %100 gerilimde (G' 100%) depolama modülü değerlerini göstermektedir. Bu veriler, silan modifikasyonunun dolgu-polimer etkileşimlerini nasıl güçlendirdiğini ve modül değerlerini nasıl etkilediğini ortaya koymaktadır.



Şekil 4.45. Modifiye EP içeren EPDM kompozitlere ait payne etkileri.

Tablo 3.23'teki verilere göre silanlanmış EP içeren kompozitler ile ham EP içeren kompozitler karşılaştırıldığında gerinim arttıkça modülde önemli bir artış olduğunu göstermiştir. Bu durum, silan modifikasyonunun dolgu-polimer etkileşimlerini artırarak ağ yapısını güçlendirdiğini ve daha büyük gerinimlerde daha yüksek bir modül sağladığını gösterir. Si69 modifikasyonu, diğer iki silan ajanına kıyasla daha düşük bir modül artışı göstermesine rağmen, dolgu-polimer etkileşimlerini iyileştirmekte ve ağ yapısını güçlendirmektedir. Ayrıca, payne efekt değerlerindeki düşüş de silanlamanın dolgu-polimer etkileşimini dolayısıyla dolgu maddelerinin matrise daha iyi dağıldığını göstermektedir.

Tablo 4.23. Modifiye EP içeren kompozitlerin payne etkisi verileri.

NUMUNELER	G' 1,5%–G'100% (kPa)	G'100% (kPa)
E/10EP	329,47	320,48
E/10EP-PDMS	218,62	449,62
E/10EP-TMSPM	211,74	454,00
E/10EP-Si69	224,64	415,74

Silan ile modifiye edilmiş EP içeren kompozitlerde gözlemlenen Payne etkisindeki düşüş, yüzey modifikasyonunun polimer kompozitlerin mekanik özellikleri üzerine etkisinde önemli bir rol oynadığını göstermektedir. Bu bulgular, polimer kompozitlerin performansını optimize etmek için yüzey modifikasyonunun önemini vurgulamakta ve ileriye dönük araştırmalarda yeni modifikasyon stratejilerinin geliştirilmesine olanak sağlamaktadır.

4.5.3.3. Fiziksel ve mekanik testler

Silan ajanlarının kullanımı, kompozitlerin fiziksel ve mekanik özelliklerini değiştirme potansiyeline sahiptir. Bu çalışmada, PDMS, TMPSM ve Si69 gibi farklı silan ajanları ile modifiye edilen EP içeren kompozitlerin, aynı oranda ham EP içeren kompozitlerin fiziksel ve mekanik test sonuçları karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiş ve elde edilen veriler Şekil 4.46 ve Tablo 4.24'de sunulmuştur. Sonuçlar, silan modifikasyonlarının kompozitlerin mekanik özellikleri üzerinde önemli değişiklikler ortaya koyduğunu göstermektedir. Bu etkilerin anlaşılması ve optimize edilmesi, daha dayanıklı, esnek ve yüksek performanslı kompozit malzemelerin geliştirilmesine katkı sağlayacaktır.

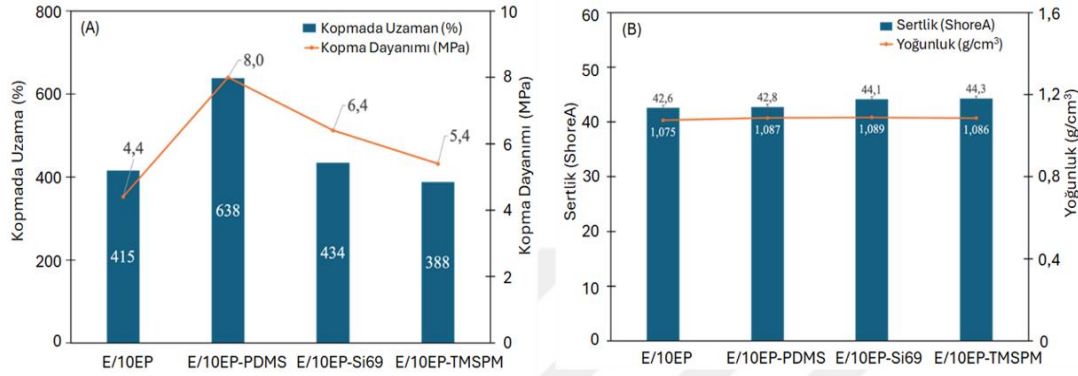
Farklı silan ajanları ile modifiye edilen EP içeren kompozitlerin yoğunlukları ham EP içeren kompozitlerin yoğunluklarından yaklaşık 0,01'lik bir artış göstermekle beraber yoğunluk değerleri oldukça benzer bulunmuştur.

Tablo 4.24. Modifiye EP içeren kompozitlerin fiziksel-mekanik test sonuçları.

NUMUNELER	Yoğunluk (g/cm ³)	Sertlik (Shore-A)	Kopmada Uzama (%)	Kopma Dayanımı (Mpa)
E/10EP	1,075	42,6	415	4,4
E/10EP-PDMS	1,087	42,8	638	8
E/10EP-Si69	1,089	44,1	434	6,4
E/10EP-TMSPM	1,086	44,3	388	5,4

PDMS ile modifiye EP içeren kompozitlerde, E/10EP'ye kıyasla sertlik, pişme genliği ve çapraz bağ yoğunluğunda belirgin bir fark gözlenmemiş, ancak kopmada uzama ve çekme mukavemetinde sırasıyla %54 ve %82 artış kaydedilmiştir. TMPSM ile silanlanmış EP içeren kompozitte sertlik, pişme genliği ve çapraz bağ yoğunluğu sabit

kalırken, pişme hız indeksinde artış, kopmada uzamada hafif azalma ve mukavemette artış gözlemlenmiştir. Si69 ile silanlanan EP’li kompozitte ise pişme genliği ve çapraz bağ yoğunluğu azalırken, pişme hız indeksi, kopmada uzama ve mukavemette artış saptanmıştır. Sonuçlar, farklı silan ajanlarının mekanik özellikler üzerinde çeşitli etkiler yarattığını ve bu etkilerin kompozit performansını artırmak üzere optimize edilebileceğini göstermektedir.



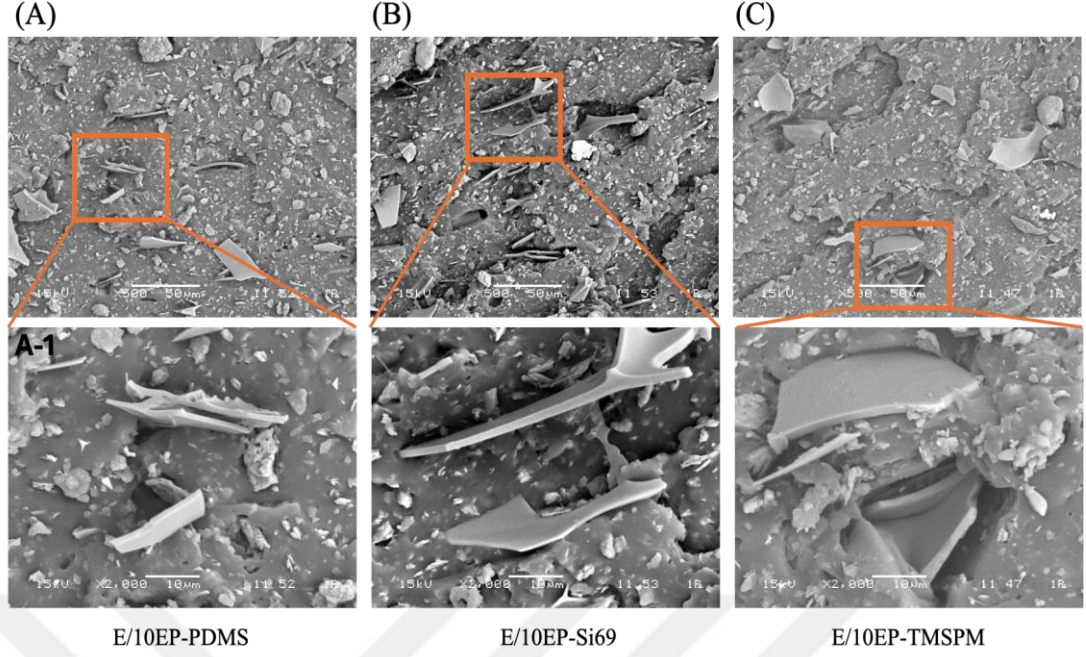
Şekil 4.46. Modifiye EP içeren EPDM’lerin mekanik (A) ve fiziksel (B) verileri.

4.5.3.4. FE-SEM analizi

Kompozit malzemelerin mikro yapısını incelemek ve dolgu-polimer etkileşimini değerlendirmek için kritik bir tekniktir. Bu çalışmada, farklı silan ajanları kullanılarak modifiye edilen EP’i içeren EPDM kompozitler ile ham EP içeren EPDM kompozitlerin kopma yüzeylerinden elde edilen FE-SEM görüntüleri karşılaştırmalı olarak incelenmiş ve mikro yapılarında meydana gelen değişiklikler, Şekil 4.47’de verilen FE-SEM görüntülerinde ayrıntılı bir şekilde gözlenmiştir.

FE-SEM analiz sonuçları, silan modifikasyonu uygulanmış kompozitlerde dolgu-polimer etkileşiminin önemli ölçüde iyileştiğini ortaya koymaktadır. Bu iyileşme, EP partiküllerinin EPDM matriksine daha homojen bir şekilde dağıldığını ve ara yüzeyde etkileşimler oluştuğunu göstermektedir. Ham EP içeren kompozitlerde gözlenen dolgu kümelenme sorunlarının, silan modifikasyonu ile büyük ölçüde giderildiği ve dolgu partiküllerinin daha iyi dağıldığı belirlenmiştir.

Özellikle PDMS modifikasyonu uygulanan kompozitlerin yüzeyinde, dolgu partiküllerinin daha pürüzsüz ve düzenli bir dağılım sergilediği, TMPSM ve Si69 modifikasyonlarının ise partiküller arasındaki boşlukları azalttığı ve daha kompakt bir yapı oluşturduğu görülmüştür. Bu durum, kompozit malzemelerin mekanik özelliklerinin iyileşmesinde kritik bir rol oynamaktadır.



Şekil 4.47. Kompozitlerinin kopma yüzeylerinden alınan FE-SEM görüntüler (üst x500, alt x2000 büyüklükte) E/10EP-PDMS (A), E/10EP-Si69 (B) ve E/10EP-TMSPM (C).

Sonuç olarak, FE-SEM analizi, silan ajanları ile modifiye edilmiş EP içeren EPDM kompozitlerin mikro yapısal değişikliklerini ve dolgu-polimer etkileşimindeki iyileşmeleri net bir şekilde göstermiştir. Bu bulgular, daha dayanıklı, esnek ve yüksek performanslı kompozit malzemelerin geliştirilmesi için önemli bilgiler sunmaktadır.

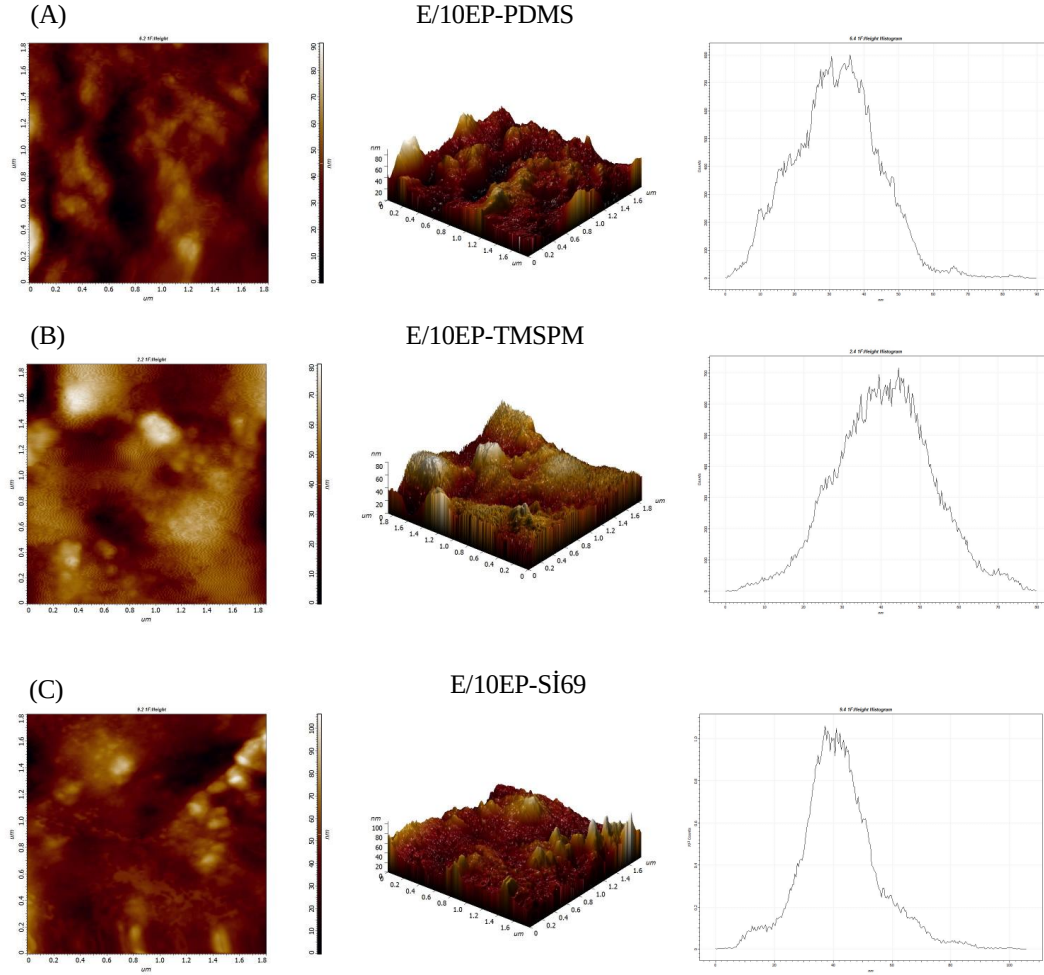
4.5.3.5. AFM analizi

Bu çalışmada, silan ajanları ile modifiye edilen EP içeren EPDM kompozitlerin yüzey morfolojisi AFM analizinden elde edile kök-ortalama-kare yüzey pürüzlülüğü (R_q) ve ortalama pürüzlülük (R_a) parametreleri üzerinden değerlendirilmiştir. Elde edilen R_q ve R_a pürüzlülük değerleri Tablo 4.25’de, 2D ve 3D AFM görüntüleri ile yüzeydeki yükseklik değerlerinin dağılımını gösteren yükseklik histogram grafikleri Şekil 4.48’de verilmiştir.

Tablo 4.25. Modifiye EP içeren kompozitlerin temas açısı ve AFM sonuçları.

NUMUNELER	Yüzey Pürüzlülüğü, R_q (nm)	Ortalama Pürüzlülük, R_a (nm)	Temas Açısı, $CA(^{\circ})$
E/10EP	8,493	6,526	113,60
E/10EP-PDMS	12,355	9,822	116,00
E/10EP-Si69	13,202	9,911	119,75
E/10EP-TMSPM	12,455	9,917	116,30

Farklı silan ajanları ile modifiye edilmiş EP içeren kompozitler için, ham EP içeren kompozitlere göre daha yüksek Rq ve Ra yüzey pürüzlülük değerler elde edilmiştir ve dolayısıyla silanizasyon ile yüzey pürüzlülüğünün belirgin bir artış görülmüştür. Bununla birlikte, E/10EP-PDMS, E/10EP-Si69 ve E/10EP-TMSPM numunelerinin pürüzlülük değerlerinin benzer sonuçlar verdiği belirlenmiştir.



Şekil 4.48. Kompozitlerinin 2D ve 3D AFM mikrografları ile yükseklik histogramları; E/10EP-PDMS (A), E/10EP-TMSPM (B) ve E/10EP-Si69 (C)

4.5.3.6. Temas açısı testi

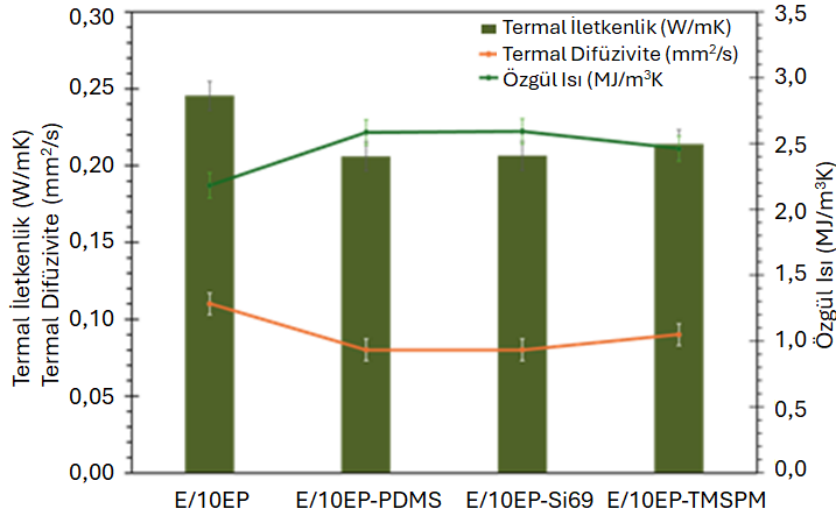
Daha önceki çalışmalarda, ham EP'nin malzeme yüzeyleri üzerindeki etkileri incelenmiş ve temas açısı ölçümleri üzerinden analizler yapılmıştır. Bu çalışmada ise, silanlanmış EP içeren kompozitlerin yüzey temas açıları ölçülmüş ve sonuçlar Tablo 3.25'de verilmiştir. Wenzel prensibi, yüzey pürüzlülüğünün artmasıyla temas açısının da artacağını öngörür. Silanlanmış EP içeren kompozitlerin pürüzlülüğü arttıkça temas açılarının da arttığı görülmüştür.

Referans kompozit olarak ele alınan E/10EP numunesi için en düşük yüzey pürüzlülüğü ve temas açısı değerleri ölçülmüştür. PDMS, Si69 ve TMSPM ile silanlanmış EP içeren kompozitlerde yüzey pürüzlülüğü artarken, temas açıları da sırasıyla 116°, 119,8° ve 116,3° olarak artış göstermiştir. Sonuç olarak silanlanmış EP içeren kompozitlerde, yüzey pürüzlülüğünün artması ile temas açısının da arttığı gözlemlenmiştir. Bu çalışmada elde edilen veriler, Wenzel prensibiyle uyumludur.

Yapılan analizler, silanlanmış EP içeren kompozitlerin yüzey pürüzlülüğünün ve temas açılarının, silanlanmamış kompozitlere göre belirgin bir artış gösterdiğini ortaya koymaktadır. Bununla birlikte silanlama işlemi, EP yüzeyinin hidrofobikliğini artırarak temas açılarını artmasına sebep olmuş olabilir. Bu bulgular, yüzey mühendisliği ve malzeme bilimi alanında hidrofobik yüzeylerin geliştirilmesine yönelik önemli katkılar sağlayabilir. Bu çalışma, yüzey modifikasyonları ve dolgu maddelerinin kullanımıyla yüzey özelliklerinin nasıl değiştirilebileceğini ve bu değişikliklerin yüzey hidrofobikliği üzerindeki etkilerini göstermektedir. Silanlanmış EP'nin kullanımı, EPDM kompozitlerinin hidrofobiklik derecesini artırmada etkili bir yöntem olarak öne çıkmaktadır.

4.5.3.7. Isıl iletkenlik testi

Silanizasyonun EP içeren kompozitlerin termal iletkenlik, termal difüzivite ve özgül ısı üzerine etkileri bu bölümde değerlendirilmiştir. Şekil 4.49 termal iletkenlik, termal difüzivite ve özgül ısı grafikleri ve Tablo 4.26'da ilgili parametrelerin sonuçları verilmiştir. Referans kompozit olarak silanlanmamış ham EP içeren kompozit (E/10EP) ile silanlanmış EP içeren kompozitler (E/10EP-PDMS, E/10EP-Si69, E/10EP-TMSPM) karşılaştırıldığında, silanizasyon işleminin termal iletkenlik değerlerinde düşüşe yol açtığı tespit edilmiştir, Özellikle PDMS ve Si69 ile modifiye edilen EP en düşük termal iletkenliğe sahiptir, bu da ısı yalıtım özelliklerinin iyileştiğini işaret etmektedir. Termal difüzivite değerlerine bakıldığında, silanlanmış EP içeren kompozitlerde (özellikle PDMS ve Si69 ile modifiye edilenlerde) termal difüzivite değerlerinde belirgin bir düşüş görülmüştür.



Şekil 4.49. Modifiye EP içeren EPDM kompozitlerin termal iletkenlik test verileri.

Bu, kompozitlerin ısıyı yayma hızlarının azaldığını ve ısı izolasyon performansının arttığını göstermektedir. Özgül ısı değerleri incelendiğinde, silanlanmış EP içeren kompozitlerin özgül ısı kapasitelerinin silanlanmamış ham EP içeren kompozite göre arttığı görülmüştür. Bu, kompozitlerin birim kütle başına daha fazla ısı enerjisi depolayabildiği anlamına gelir. En yüksek özgül ısı kapasitesi Si69 ile modifiye edilmiş kompozitlerde gözlemlenmiştir, bu da onların termal enerji depolama potansiyellerinin daha yüksek olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.26. Modifiye EP içeren kompozitlerin termal iletkenlik test verileri.

NUMUNELER	Termal İletkenlik (W/m.K)	Termal Difüzyivite (mm²/s)	Özgül Isı (MJ/m³.K)
E/10EP	0,245	0,11	2,18
E/10EP-PDMS	0,206	0,08	2,58
E/10EP-Si69	0,206	0,08	2,59
E/10EP-TMSPM	0,214	0,09	2,46

Elde edilen sonuçlar, silanlanmış EP'lerin kompozit malzemelere ilave edilmesinin termal iletkenlik ve difüzyivitesini düşürüp özgül ısıyı artırarak termal izolasyon özelliklerini iyileştirdiğini göstermiştir. Özellikle PDMS ve Si69 modifikasyonları, en düşük termal iletkenlik ve difüzyivite değerleri ile en yüksek özgül ısı kapasitesine sahip olup, ısı izolasyonu ve enerji depolama uygulamaları için avantajlıdır. Bu bulgular, EP'in modifikasyonunda kullanılan silan ajanlarının kompozit malzemelerin termal performansı üzerinde önemli bir etkisi olduğunu açıkça ortaya koymaktadır. Sonuç olarak, elde edilen EPDM kompozitlerde, modifiye edilmiş EP'nin EPDM matrisi ile sunduğu iyi arayüzey yapışması nedeniyle daha düşük termal iletkenlik gösterme eğilimindedir, dolayısıyla termal yalıtım özellikleri gelişmiştir.

5. SONUÇ

Bu çalışmada, EP'in EPDM kauçuk kompozitlerine dahil edilmesinin etkileri detaylı bir şekilde incelenmiştir. EP, doğal ve sürdürülebilir bir dolgu maddesi olarak, EPDM kompozitlerinin mekanik ve termal özelliklerini geliştirme potansiyeline sahiptir. Araştırma sonuçları, EP'in kompozit malzemenin yaşlanma direncini, termal stabilitesini ve termal izolasyon özelliklerini önemli ölçüde artırdığını göstermektedir.

Bu çalışmada, EPDM kauçuk kompozitlerinde kullanılan silan ajanlarının etkileri vurgulanmaktadır. Silanizasyon işlemi, EP'in yüzey özelliklerini iyileştirerek, dolgu maddesinin EPDM ile etkileşimini artırmak amacıyla gerçekleştirilmiştir. Seçilen silan ajanları, EP'in hidrofobik özelliklerini artırmak ve dolgu maddesinin kauçuk matrisine entegrasyonunu sağlamak için tercih edilmiştir. EP ile EPDM arasındaki etkileşimi artırmaya yönelik bu silanizasyon işlemi, kompozitlerin genel performansını önemli ölçüde iyileştirmiştir.

Silanizasyon, EP yüzeyindeki hidroksil gruplarını modifiye ederek, apolar yapıdaki EPDM ile etkileşimlerini güçlendirmektedir. Bu işlem, dolgu maddesinin polaritesini azaltarak EPDM matrisi ile uyumluluğunu artırmakta ve dolayısıyla dolgu-polimer etkileşimini güçlendirmektedir. Silanizasyon ile elde edilen bu iyileşme, kompozitlerin mekanik özelliklerinde gözlemlenen artışlarla uyumluluk göstermektedir. Özellikle, dolgu partiküllerinin daha homojen bir şekilde dağılımı ve ara yüzeydeki etkileşimlerin artması, kompozitlerin dayanıklılığını ve esnekliğini artırmaktadır.

Dolgu maddelerinin kauçuk ile etkileşimini güçlendiren silan ajanlarının kullanımı, kompozitlerin mekanik ve termal özelliklerini iyileştirerek daha dayanıklı ve sürdürülebilir malzemelerin elde edilmesine olanak tanımaktadır. Bu bulgular, gelecekteki araştırmalarda silan modifikasyon tekniklerinin daha fazla incelenmesi ve farklı dolgu maddeleri ile kombinasyonlarının değerlendirilmesi için bir temel oluşturmaktadır. Silan ajanlarının etkili kullanımı, çevre dostu ve yüksek performanslı kompozit malzemelerin geliştirilmesinde önemli bir strateji olarak değerlendirilmektedir.

Ayçekirdeği kabuğu, EPDM kompozitlerinde dolgu malzemesi olarak potansiyel bir alternatif olarak değerlendirilmiştir. Araştırma bulguları, ayçekirdeği kabuğunun EP ile kullanıldığında, fiziksel ve mekanik özelliklerde belirgin bir gelişme sağladığını göstermektedir. Ayçekirdeği kabuğunun lignoselülozik yapısı, kompozitlerin mekanik özelliklerini artırmakta ve dolgu maddeleri ile sinerjik etkileşimler oluşturmaktadır. Özellikle, ayçekirdeği kabuğu ile EP'in birlikte kullanılması, dolgu malzemelerinin genel performansını artırmakta ve kompozitlerin çevresel sürdürülebilirliğine katkıda bulunmaktadır.

Beyaz dolgu (kaolin) ve siyah dolgu (karbon siyahı) ile karşılaştırıldığında, ayçekirdeği kabuğu ve EP'in kullanımı, kompozitlerin mekanik özelliklerini iyileştirmekte ve daha çevre dostu bir alternatif sunmaktadır. Ayçekirdeği kabuğunun biyolojik olarak parçalanabilir ve yenilenebilir yapısı, geliştirilen EPDM kompozitlerinin genel sürdürülebilirliğine katkıda bulunmakta ve çevre dostu olma özelliğini artırmaktadır. Bu bağlamda, ayçekirdeği kabuğu ve EP'in sinerjik etkisi, kompozit malzemelerin performansını artırmak için önemli bir strateji olarak öne çıkmaktadır.

Sonuç olarak, bu çalışma, EP'in ve ayçekirdeği kabuğunun EPDM kauçuk kompozitlerinde kullanılmasının, sürdürülebilir ve çevre dostu malzeme geliştirme çabalarına önemli katkılar sağlayabileceğini göstermektedir. Gelecek çalışmalar, farklı dolgu maddeleri ve modifikasyon tekniklerinin kombinasyonlarını inceleyerek, daha da geliştirilmiş kompozit malzemelerin elde edilmesine olanak tanıyabilir. Ayrıca, bu tür kompozitlerin endüstriyel uygulamalardaki potansiyeli, enerji verimliliği ve çevresel sürdürülebilirlik açısından önemli bir araştırma alanı olarak öne çıkmaktadır.

Bu çalışmada, EP'in EPDM kauçuk kompozitlerine dahil edilmesinin etkileri detaylı bir şekilde incelenmiştir. EP, doğal ve sürdürülebilir bir dolgu maddesi olarak, EPDM kompozitlerinin mekanik ve termal özelliklerini geliştirme potansiyeline sahiptir. Araştırma sonuçları, EP'in kompozit malzemenin yaşlanma direncini, termal stabilitesini ve termal izolasyon özelliklerini önemli ölçüde artırdığını göstermektedir.

EP'in EPDM ile etkileşimini artırmak amacıyla uygulanan silanizasyon işlemi, kompozitlerin genel performansını iyileştirmiştir. Silan ajanları kullanılarak yapılan yüzey modifikasyonu, EP'in polaritesini bastırarak EPDM matrisi ile uyumluluğunu artırmıştır. Bu durum, kompozitlerin mekanik özelliklerinde gözlemlenen artışlarla

paralellik göstermektedir. Özellikle, çapraz bağ yoğunluğundaki artış ve sertlikteki belirgin yükseliş, EP'in kompozit yapısındaki etkisini ortaya koymaktadır.

Ancak, EP oranının artmasıyla birlikte kopma uzaması ve gerilme mukavemetinde bir miktar azalma gözlemlenmiştir. Bu durum, dolgu maddesinin aşırı miktarda kullanılması sonucunda kompozit yapısında meydana gelen olumsuz etkileşimlerden kaynaklanabilir. Dolayısıyla, optimum EP oranının belirlenmesi, kompozitlerin mekanik özelliklerinin en üst düzeye çıkarılması açısından kritik öneme sahiptir.

Sonuç olarak, bu çalışma, EP'in EPDM kauçuk kompozitlerinde kullanılmasının, sürdürülebilir ve çevre dostu malzeme geliştirme çabalarına önemli katkılar sağlayabileceğini göstermektedir. Gelecek çalışmalar, farklı dolgu maddeleri ve modifikasyon tekniklerinin kombinasyonlarını inceleyerek, daha da geliştirilmiş kompozit malzemelerin elde edilmesine olanak tanıyabilir. Ayrıca, bu tür kompozitlerin endüstriyel uygulamalardaki potansiyeli, enerji verimliliği ve çevresel sürdürülebilirlik açısından önemli bir araştırma alanı olarak öne çıkmaktadır.



KAYNAKLAR

- [1] Fan Y, Fowler GD, Zhao M. The past, present and future of carbon black as a rubber reinforcing filler. *J Clean Prod.* 2020;247:119115. doi:10.1016/j.jclepro.2019.119115.
- [2] Flanigan CM, Beyer L, Klekamp D, Rohweder D, Stuck B, Terrill ER. Comparative study of silica, carbon black and novel fillers in tread compounds. *Rubber World.* 2012;245(5):18-31
- [3] Waddell WH, Evans LR. Use of nonblack fillers in tire compounds. *Rubber Chem Technol.* 1996;69(3):377-423. doi:10.5254/1.35383784.
- [4] Hashim AS, Azahari B, Ikeda Y, Kohjiya S. The effect of bis(3-triethoxysilylpropyl) tetrasulfide on silica reinforcement of styrene-butadiene rubber. *Rubber Chem Technol.* 1998;71(2):289-299. doi:10.5254/1.35384855.
- [5] Guo B, Chen F, Lei Y, Chen W. Significantly improved performance of rubber/silica composites by addition of sorbic acid. *Polym J.* 2010;42(4):319-326. doi:10.1038/pj.2010.46.
- [6] Rattanasom N, Saowapark T, Deeprasertkul C. Reinforcement of natural rubber with silica/carbon black hybrid filler. *Polym Test.* 2007;26(3):369-377. doi:10.1016/j.polymertesting.2006.12.0037.
- [7] Giannelis EP. Polymer layered silicate nanocomposites. *Adv. Mater.* 1996;8(1):29-35. doi:10.1002/adma.199600801048.
- [8] Shulman VL. Tire Recycling. *Elsevier eBooks;* 2019:489-515. doi:10.1016/b978-0-12-815060-3.00026-89.
- [9] Anne E, Russ E. The Composition of a Tyre: Typical Components. The Waste & Resources Action Programme; 2006:5.10. IEA. Tracking industrial energy efficiency and CO2 emissions. *International Energy Agency.* 2007;34(2):1-12
- [10] IEA. Tracking industrial energy efficiency and CO2 emissions. *International Energy Agency.* 2007;34(2):1-12.11.
- [11] Cai X, Hong RY, Wang LS, et al. Synthesis of silica powders by pressured carbonation. *Chem Eng J.* 2009;151(1-3):380-386. doi:10.1016/j.cej.2009.03.06012.
- [12] S. Kalia et al., Cellulose-based bio- and nanocomposites: A review. *Int J Polym Sci.* 2011.1: 837875. doi: 10.1155/2011/837875.
- [13] M. Morton, "Introduction to Polymer Science," in *Rubber Technology*, 1987;1-19, doi: 10.1007/978-1-4615-7823-9_1.

- [14] Delor-Jestin, F., Lacoste, J., Barrois-Oudin, N., Cardinet, C., & Lemaire, J. Photo-, thermal and natural ageing of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) rubber used in automotive applications. Influence of carbon black, crosslinking and stabilizing agents. *Polymer Degradation and Stability*, 67(3), (2000); 469-477.
- [15] N. Sanches, S. Cassu, and R. Dutra, "TG/FT-IR characterization of additives typically employed in EPDM formulations," *Polímeros*, vol. 25, no. 4, pp. 377-384, 2015.
- [16] R. B. Simpson, *Rubber Basics*, 2nd ed., London, UK: Rapra Technology Ltd., 2002.
- [17] Dick, John S., ed. *Rubber technology: compounding and testing for performance*. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2020.
- [18] K. M. Nesrin et al., "Polipropilen (PP)/etilen-propilen-dien-monomer (EPDM) termoplastik vulkanizatlarının hazırlanması ve karakterizasyonu," Master's Thesis, 2010.
- [19] Papa E, Medri V, Laghi L, De Aloysio G, Bandini S, Landi E. Characterization of alkali bonded expanded perlite. *Construct Build Mater*.2018;191:1139-1147. doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.10.086
- [20] Ciullo PA. *Industrial Minerals and their Uses: a Handbook and Formulary*. William Andrew; 1996
- [21] M. Doğan and M. Alkan, "Some physicochemical properties of perlite as an adsorbent," *Conference Proceedings*, 2004.
- [22] M. Raji et al., "Utilization of volcanic amorphous aluminosilicate rocks (perlite) as alternative materials in lightweight composites," *Composites Part B: Engineering*, vol. 175, pp. 107-117, 2019, doi: 10.1016/j.compositesb.2019.06.025.
- [23] Ö. Aksoy et al., "Characterization of perlite powders from Izmir, Türkiye region," *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, vol. 56, no. 5, pp. 743-755, 2022.
- [24] O. Çoban and T. Yilmaz, "Volcanic particle materials in polymer composites: a review," *J Mater Sci*, vol. 57, no. 36, pp. 16989-17020, Sep. 2022, doi: 10.1007/S10853-022-07664-0.
- [25] S. Hastorun, "USGS Minerals Yearbook, 2023, Turkey," U.S. Geological Survey, 2023.
- [26] H. Binici and F. Kalaycı, "Production of perlite based thermal insulating material," *Int J Acad Res Reflect*, vol. 3, no. 7, pp. 15-25, 2015.
- [27] A. K. Hatfield, "USGS Minerals Yearbook, 2018, Perlite," U.S. Geological Survey, 2018.
- [28] M. Stefanidou et al., "Exploitation of waste perlite products in lime-based mortars and grouts," *Construction and Building Materials*, vol. 387, 2023, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2023.131598.
- [29] Maxim, L. D., Niebo, R., & McConnell, E. E. Perlite toxicology and epidemiology—a review. *Inhalation toxicology*, 26(5), 2014: 259-270.

- [30] Lemougna, P. N., Wang, K. T., Tang, Q., Nzeukou, A. N., Billong, N., Melo, U. C., & Cui, X. M. Review on the use of volcanic ashes for engineering applications. *Resources, Conservation and Recycling*, 137, 2018:177-190.
- [31] Kabra, S., Katara, S., & Rani, A. Characterization and study of Turkish perlite. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 2(9), 2013: 4319-4326.
- [32] Allameh-Haery, H., Kisi, E., & Fiedler, T. Novel cellular perlite–epoxy foams: Effect of density on mechanical properties. *Journal of Cellular Plastics*, 2017: 53(4), 425-442.
- [33] Celik, S., Family, R., & Menguc, M. P. Analysis of perlite and pumice based building insulation materials. *Journal of Building Engineering*, 6, 2016: 105-111.
- [34] de Oliveira, A. G., Jandorno Jr, J. C., da Rocha, E. B. D., de Sousa, A. M. F., & da Silva, A. L. N. Evaluation of expanded perlite behavior in PS/Perlite composites. *Applied Clay Science*, 181, 2019:105223.
- [35] P. Harben and R. Bates, *Industrial Minerals: Geology and World Deposits*, 1990.
- [36] P. M. Angelopoulos et al., "Structural and physical characteristics of fine perlite expanded with a novel method in a vertical electric furnace," *Mineral Process Extr Metall*, vol. 125, no. 2, pp. 71-80, Apr. 2016, doi: 10.1080/03719553.2016.1156244.
- [37] F. Xu et al., "Design and evaluation of polyester fiber and SBR latex compound-modified perlite mortar with rubber powder," *Constr Build Mater*, vol. 112, pp. 835-844, 2016, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.03.014.
- [38] M. Alsaadi and A. Erklığ, "Effect of perlite particle contents on delamination toughness of S-glass fiber reinforced epoxy matrix composites," *Compos B Eng*, vol. 141, pp. 182-190, May 2018, doi: 10.1016/j.compositesb.2017.12.059.
- [39] D. S. Law Yim Wan, F. Aslani, and G. Ma, "Lightweight Self-Compacting Concrete Incorporating Perlite, Scoria, and Polystyrene Aggregates," *J Mater Civil Eng*, vol. 30, no. 8, Aug. 2018, doi: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002350.
- [40] M. Doğan, H. Yüksel, and B. K. Kizilduman, "Characterization and thermal properties of chitosan/perlite nanocomposites," *Int J Mater Res*, vol. 112, no. 5, pp. 405-414, May 2021, doi: 10.1515/IJMR-2020-8007.
- [41] A. M. Alghadi, S. Tirkes, and U. Tayfun, "Mechanical, thermo-mechanical and morphological characterization of ABS based composites loaded with perlite mineral," *Mater Res Express*, vol. 7, no. 1, 2020, doi: 10.1088/2053-1591/ab551b.
- [42] A. Sari, A. Karaipekli, and C. Alkan, "Preparation, characterization and thermal properties of lauric acid/expanded perlite as novel form-stable composite phase change material," *Chemical Engineering Journal*, vol. 155, no. 3, pp. 899–904, Dec. 2009, doi: 10.1016/J.CEJ.2009.09.005.

- [43] Gencil, Osman, et al. "Lightweight foam concrete containing expanded perlite and glass sand: Physico-mechanical, durability, and insulation properties." *Construction and Building Materials* 320 (2022): 126187.
- [44] Bulut, Ülger. "Use of perlite as a pozzolanic addition in lime mortars." *Gazi university journal of science* 23.3 (2010): 305-313.
- [45] Austin, George T. *Shreve's chemical process industries*. McGraw-Hill Companies, 1984.
- [46] Chesterman, C. W. "Industrial minerals and rocks." *AIME, New York* (1975).
- [47] Amado, Javier Carlos Quagliano, et al. "Evaluation of elastomeric heat shielding materials as insulators for solid propellant rocket motors: a short review." *Open Chemistry* 18.1 (2020): 1452-1467.
- [48] Sureshkumar, M. S., et al. "Studies on the properties of EPDM–CSE blend containing HTPB for case-bonded solid rocket motor insulation." *Polymers for Advanced Technologies* 19.2 (2008): 144-150.
- [49] Rallini, Marco, et al. "Thermal and ablation properties of EPDM based heat shielding materials modified with density reducer fillers." *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 112 (2018): 71-80.
- [50] Vaou, V., and D. J. M. E. Panias. "Thermal insulating foamy geopolymers from perlite." *Minerals Engineering* 23.14 (2010): 1146-1151.
- [51] Kucharczyk, Wojciech, et al. "Effect of composition on ablative properties of epoxy composites modified with expanded perlite." *Composite Structures* 183 (2018): 654-662.
- [52] Atagür, Metehan, et al. "Mechanical, thermal, and viscoelastic investigations on expanded perlite–filled high-density polyethylene composite." *Journal of Elastomers & Plastics* 50.8 (2018): 747-761.
- [53] Sahraeian, R., and M. Esfandeh. "Mechanical and morphological properties of LDPE/perlite nanocomposite films." *Polymer Bulletin* 74 (2017): 1327-1341.
- [54] Palmerio, Arioaldo Felix. "Introdução à tecnologia de foguetes." *São José dos Campos, SP: SindCT* (2017).
- [55] Furuya, Sugio, et al. "Global asbestos disaster." *International journal of environmental research and public health* 15.5 (2018): 1000.
- [56] Pinto, Juliano Ribeiro Aguiar, et al. "Development of asbestos-free and environment-friendly thermal protection for aerospace application." *Materials Research* 21.6 (2018): e20170856.
- [57] Jargin, Sergei V. "Asbestos and its substitutes: International coordination and independent research needed." *J Environ Occup Sci* 4.1 (2015): 1-4.
- [58] Kong, Xiangfei, et al. "Development and thermal performance of an expanded perlite-based phase change material wallboard for passive cooling in building." *Energy and Buildings* 152 (2017): 547-557.
- [59] Yao, Chengqiang, et al. "Numerical and experimental research of cold storage for a novel expanded perlite-based shape-stabilized phase change material wallboard used in building." *Energy Conversion and Management* 155 (2018): 20-31.

- [60] Malhotra, V. M. "Role of supplementary cementing materials in reducing greenhouse gas emissions." *Concrete technology for a sustainable development in the 21st century* 5 (2000): 6.
- [61] Topçu, İlker Bekir, and Burak Işıkdag. "Manufacture of high heat conductivity resistant clay bricks containing perlite." *Building and Environment* 42.10 (2007): 3540-3546.
- [62] Sengul, Ozkan, et al. "Effect of expanded perlite on the mechanical properties and thermal conductivity of lightweight concrete." *Energy and Buildings* 43.2-3 (2011): 671-676.
- [63] S. Kalia et al., "Cellulose-based bio- and nanocomposites: A review," *Int J Polym Sci*, vol. 2011, 2011, doi: 10.1155/2011/837875.
- [64] M. Morton, "Introduction to Polymer Science," in *Rubber Technology*, 1987, pp. 1-19, doi: 10.1007/978-1-4615-7823-9_1.
- [65] Patel, Jignesh P., and Parsotam H. Parsania. "Characterization, testing, and reinforcing materials of biodegradable composites." *Biodegradable and biocompatible polymer composites: processing, properties and applications*, (2017): 55-79.
- [66] Ludwig, Charles Heberle, and K. V. Sarkanen. *Lignins: occurrence, formation, structure and reactions*. 1971. doi: 10.1002/POL.1972.110100315.
- [67] N. Rodríguez-Olalde, E. Mendoza-Chávez, A. Castro-Montoya, and J. Saucedo-Luna, "Simulation of syngas production from lignin using guaiacol as a model compound," *Energies*, 8.7 (2015): 6705-6716.
- [68] N. H. Bhuiyan, G. Selvaraj, Y. Wei, and J. King, "Role of lignification in plant defense," *Plant Signal Behav*, vol. 4, no. 2, pp. 158–159, 2009, doi: 10.4161/PSB.4.2.7688.
- [69] E. Fortunati, W. Yang, F. Luzi, J. Kenny, et al., "Lignocellulosic nanostructures as reinforcement in extruded and solvent casted polymeric nanocomposites: an overview," *European Polymer Journal*, vol. 83, (2016): 673-689.
- [70] C. Frangville, M. Rutkevičius, A. P. Richter, O. D. Velez, S. D. Stoyanov, and V. N. Paunov, "Fabrication of environmentally biodegradable lignin nanoparticles," *ChemPhysChem*, vol. 13, no. 18, pp. 4235-4243, Dec. 2012, doi: 10.1002/CPHC.201200537.
- [71] R. R. N. Sailaja, "Low density polyethylene and grafted lignin polyblends using epoxy-functionalized compatibilizer: Mechanical and thermal properties," *Polym Int*, vol. 54, no. 12, pp. 1589-1598, Nov. 2005, doi: 10.1002/PI.1864.
- [72] Mohammed, Mohammed Razzaq. "Study of some mechanical properties of unsaturated polyester filled with the seed shells of sunflower and water-melon." *Journal of Babylon University/Engineering Sciences* 4.21 (2013): 1270-1277.
- [73] Aridi, N. A. M., et al. "Mechanical and morphological properties of injection-molded rice husk polypropylene composites." *International Journal of polymer analysis and characterization* 21.4 (2016): 305-313.

- [74] Barczewski, Mateusz, Kamila Sałasińska, and Joanna Szulc. "Application of sunflower husk, hazelnut shell and walnut shell as waste agricultural fillers for epoxy-based composites: A study into mechanical behavior related to structural and rheological properties." *Polymer Testing* 75 (2019): 1-11.
- [75] Ayırlmis, Nadir, Alperen Kaymakci, and Ferhat Ozdemir. "Sunflower seed cake as reinforcing filler in thermoplastic composites." *Journal of applied polymer science* 129.3 (2013): 1170-1178.
- [76] Barczewski, Mateusz, Kamila Sałasińska, and Joanna Szulc. "Application of sunflower husk, hazelnut shell and walnut shell as waste agricultural fillers for epoxy-based composites: A study into mechanical behavior related to structural and rheological properties." *Polymer Testing* 75 (2019): 1-11.
- [77] Kuram, Emel. "Rheological, mechanical and morphological properties of acrylonitrile butadiene styrene composite filled with sunflower seed (*Helianthus annuus* L.) husk flour." *Journal of Polymer Research* 27.8 (2020): 219.
- [78] Barczewski, Mateusz, et al. "Mechanical properties, microstructure and surface quality of polypropylene green composites as a function of sunflower husk waste filler particle size and content." *Journal of Renewable Materials* 9.5 (2021): 841-853.
- [79] Irez, Alaeddin Burak. "Development of sunflower husk reinforced polypropylene based sustainable composites: An experimental investigation of mechanical and thermal performance." *Journal of Polymer Science* (2024).
- [80] Reffaae, Abeer S., et al. "Sunflower Seed Husk As Green Agro-waste Filler For EPDM Rubber." *Egyptian Journal of Chemistry* 64.10 (2021): 5853-5861.
- [81] Chen, Mei, et al. "Comparison and evaluation of the thermooxidative stability of medical natural rubber latex products prepared with a sulfur vulcanization system and a peroxide vulcanization system." *Journal of applied polymer science* 98.2 (2005): 591-597.
- [82] Cochrane, H., and C. S. Lin. "The influence of fumed silica properties on the processing, curing, and reinforcement properties of silicone rubber." *Rubber chemistry and technology* 66.1 (1993): 48-60.
- [83] Thulasimani, Chellon, et al. "Fabrication and characterization of natural rubber/*Imperata cylindrica* cellulose fiber biocomposites." *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* 10.5 (2015): 716-723.
- [84] Mottaghi, M., et al. "Comparison of the effect of nano ZnO and conventional grade ZnO on the cross-linking densities of NR/BR and NR/SBR blends." *Journal of Elastomers & Plastics* 44.5 (2012): 443-451.
- [85] Campos, Gustavo Ninho, et al. "Cross-link density measurement of nitrile rubber vulcanizates using dynamic shear test." *Polímeros* 32 (2022): e2022011.
- [86] Fröhlich, J., W. Niedermeier, and H-D. Luginsland. "The effect of filler–filler and filler–elastomer interaction on rubber reinforcement." *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 36.4 (2005): 449-460.

- [87] Ahmed, Khalil, Shaikh Sirajuddin Nizami, and Nudrat Zahid Riza. "Reinforcement of natural rubber hybrid composites based on marble sludge/Silica and marble sludge/rice husk derived silica." *Journal of advanced research* 5.2 (2014): 165-173.
- [88] Drelich, Jaroslaw, et al. "Hydrophilic and superhydrophilic surfaces and materials." *Soft Matter* 7.21 (2011): 9804-9828. .
- [89] Carrier, Marion, et al. "Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass." *Biomass and bioenergy* 35.1 (2011): 298-307.
- [90] Asim, Mohammad, et al. "Thermal stability of natural fibers and their polymer composites." *Iranian Polymer Journal* 29 (2020): 625-648.
- [91] He, Yi. "Rapid thermal conductivity measurement with a hot disk sensor: Part 1. Theoretical considerations." *Thermochimica acta* 436.1-2 (2005): 122-129.
- [92] Bishop, Janice L., Carle M. Pieters, and John O. Edwards. "Infrared spectroscopic analyses on the nature of water in montmorillonite." *Clays and clay minerals* 42.6 (1994): 702-716.
- [93] Prost, R. "Infrared study of the interactions between the different kinds of water molecules present in sepiolite." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* 31.9-10 (1975): 1497-1499.
- [94] Szadkowski, Bolesław, et al. "Characterization of ethylene–propylene composites filled with perlite and vermiculite minerals: Mechanical, barrier, and flammability properties." *Materials* 13.3 (2020): 585.
- [95] Masłowski, Marcin, Justyna Miedzianowska, and Krzysztof Strzelec. "Hybrid straw/perlite reinforced natural rubber biocomposites." *Journal of Bionic Engineering* 16 (2019): 1127-1142.
- [96] Manna, Ajay K., et al. "Effect of surface oxidation of carbon black on its bonding with epoxidized natural rubber in the presence of silane coupling agent." *Rubber chemistry and technology* 72.2 (1999): 398-409.
- [97] da Silva, Arianne A., et al. "Replacement of ZnO by ecofriendly synthesized MgO in the NBR vulcanization." *Polymer Bulletin* 79.10 (2022): 8535-8549.
- [98] Guzmán, Manuel, et al. "Synthesis of Zn/Mg oxide nanoparticles and its influence on sulfur vulcanization." *Journal of Applied Polymer Science* 119.4 (2011): 2048-2057.
- [99] Bartosik, Dominik, et al. "Advanced ethylene-propylene-diene (EPDM) rubber composites filled with raw silicon carbide or hybrid systems with different conventional fillers." *Polymers* 14.7 (2022): 1383.
- [100] Vishvanathperumal, S., and G. Anand. "Effect of nanosilica on the mechanical properties, compression set, morphology, abrasion and swelling resistance of sulphur cured EPDM/SBR composites." *Silicon* 14.7 (2022): 3523-3534.
- [101] Mostoni, Silvia, et al. "Studying stearic acid interaction with ZnO/SiO₂ nanoparticles with tailored morphology and surface features: A benchmark for better designing efficient ZnO-based curing activators." *Ceramics International* 49.14 (2023): 24312-24321.

- [102] Atagür, Metehan, et al. "Mechanical, thermal, and viscoelastic investigations on expanded perlite-filled high-density polyethylene composite." *Journal of Elastomers & Plastics* 50.8 (2018): 747-761.
- [103] Zhu, Wenkai, Yan Wu, and Yang Zhang. "Fabrication and characterization of superhydrophobicity ZnO nanoparticles with two morphologies by using stearic acid." *Materials Research Express* 6.11 (2019): 1150d1.
- [104] Mandel, J., et al. "Measurement of the aging of rubber vulcanizates." *Rubber Chemistry and Technology* 33.2 (1960): 502-509.
- [105] Lee, Jihoon, et al. "Effect of thermal treatment on the chemical resistance of polydimethylsiloxane for microfluidic devices." *Journal of Micromechanics and Microengineering* 23.3 (2013): 035007.
- [106] Sondi, Ivan, et al. "Encapsulation of nanosized silica by in situ polymerization of tert-butyl acrylate monomer." *Langmuir* 16.23 (2000): 9031-9034.
- [107] Shahbazi, Maryam, Ali Bahari, and Shahram Ghasemi. "Structural and frequency-dependent dielectric properties of PVP-SiO₂-TMSPM hybrid thin films." *Organic Electronics* 32 (2016): 100-108.
- [108] Zhai, Xiaobo, et al. "New designed coupling agents for silica used in green tires with low VOCs and low rolling resistance." *Applied Surface Science* 558 (2021): 149819.
- [109] Lopattananon, Natinee, Dolmalik Jitkalong, and Manus Seadan. "Hybridized reinforcement of natural rubber with silane-modified short cellulose fibers and silica." *Journal of Applied Polymer Science* 120.6 (2011): 3242-3254.
- [110] Yu, Keyi, et al. "Modification of nanosilica particles with hydrophobic modifier bis [3-(triethoxysilyl) propyl] tetrasulfide by using micro-injection in aqueous solutions." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 599 (2020): 124852.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Cennet ÇAVDAROĞLU

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2006, Hollanda/Radboud University, Fen Bilimleri-Kimya
- **Yükseklisans** : 2008, Hollanda/Radboud University, Fen Bilimleri-Kimya
- **Doktora** : 2025, Türkiye/Sakarya Üniversitesi-Fen Bilimleri-Kimya

MESLEKİ DENEYİM:

- 2024- Arsan Kauçuk ve Plastik A.Ş. Ar-Ge&Karışım Yöneticisi
- 2021-2023 DRC Kauçuk San. Ve Tic. Tübitak Araştırmacı Bursiyer
- 2009-2017 Neutec İlaç A.Ş. Ar-Ge Proje Lideri
- 2008-2009 Philips / Eindhoven Araştırmacı

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

- Çavdaroglu, C., Olgun, U., & Altuncu, E. (2024). Use of expanded perlite as green filler for the preparation of EPDM-perlite rubber composites with improved thermal stability and insulation properties. Polymer Composites, 45(14), 12754-12772.
- 9. Uluslararası Yeni Nesil İçin Malzeme Bilimi Ve Nanoteknoloji Konferansı (Msng-2022)
“The effect of expanded perlite as an alternative reinforcing mineral filler on EPDM rubber vulcanizates – 2022 – Poster Sunum”
- ISARC 7. Uluslararası Marmara Bilimsel Araştırma ve İnovasyon Kongresi
“Surface Abrasion Properties Of EPDM-Expanded Perlite Rubber Composites - 2023 –Sunum” “Effects Of Sunflower Seed Shell As Natural Lignocellulosic Filler On EPDM-Expanded Perlite Green Rubber Composites – 2023 – Sunum”