

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KISA ELYAF TAKVİYELİ EPDM
KOMPOZİTLERİ - REOLOJİK VE DİNAMİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

HAVVA ASLI AVCI

KOCAELİ 2019

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

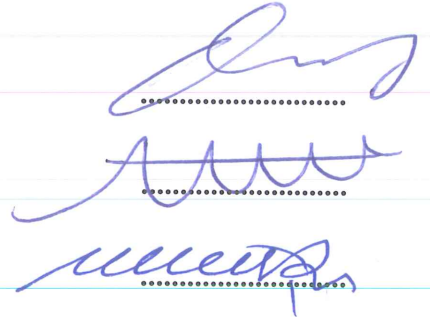
KISA ELYAF TAKVİYELİ EPDM
KOMPOZİTLERİ- REOLOJİK VE DİNAMİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

HAVVA ASLI AVCI

Doç.Dr. Bağdagül KARAAĞAÇ
Danışman, Kocaeli Üniversitesi

Doç.Dr. Mehmet KODAL
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi

Prof.Dr. Murat ŞEN
Jüri Üyesi, Hacettepe Üniversitesi



Tezin Savunulduğu Tarih: 30.07.2019

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Kauçuk sektörünün büyük bir hızla ilerlediği günümüzde EPDM kauçuğun yetersiz dinamik ve mekanik performansını iyileştirmek adına birçok çalışma yapılmaktadır. Bu çalışma dâhilinde EPDM'nin bu özelliklerini geliştirmek üzere önkarişım (masterbatch) halinde kısa elyaf takviyesinin etkileri incelenmiştir.

Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda lisansüstü eğitim alma konusunda ki en büyük şansım, bu sürecin her aşamasında değerli tecrübe, bilgi ve yönlendirmelerini benden esirgemeyerek hep daha da fazlasını vermeyi kabul eden ve öğrencisi olmaktan büyük bir onur, gurur ve mutluluk duyduğum saygıdeğer Hocam Doç. Dr. Bağdagül KARAAĞAÇ'a minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman güler yüz ve içtenlikle paylaştıkları bilgi ve deneyimleri için Sayın Hocalarım Doç.Dr. Güralp ÖZKOÇ ve Doç.Dr. Mehmet KODAL'a, deneysel çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan Umay Tuana SARIBATUR, Begüm KURTOĞLU, Tuba ÜNÜGÜL, Samet DURSUN, Burak KILIÇ, Kamran FARZULLAZADE'ye, , hiçbir konuda yardımlarını esirgemeyen Nazlı YAZICI, Sena Ezgi SELÇUK'a ve bu süreçte yanımda olan Sema KÖKER'e ve Kocaeli Üniversitesi Polimer Laboratuvarı'ndaki tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatımın her basamağında sonsuz destekçim ve yardımcım olan sevgili Sercan KAKICI'ya ve maddi manevi hep arkamda olup bu süreci yaşamamı sağlayan biricik ailem; sevgili babam Murat AVCI, annem Ayşe AVCI, kardeşim Sıla AVCI ve teyzem Emel YEŞİL'e minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Haziran-2019

H. Aslı AVCI

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
TABLolar DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ÖZET.....	xi
ABSTRACT	xii
GİRİŞ	1
1. TEORİK KISIM.....	3
1.1. Kauçuk Hamuru Bileşenleri.....	3
1.1.1. Doğal kauçuk	3
1.1.2. Sentetik kauçuklar	4
1.1.2.1. Bütadien kauçuk	4
1.1.2.2. Stiren bütadien kauçuk	5
1.1.2.3. Akrilonitril bütadien kauçuk	6
1.1.2.4. Bütil kauçuk	6
1.1.2.5. Etilen propilen kopolimeri.....	7
1.1.3. Karbon siyahı.....	9
1.1.4. Plastikleştiriciler	10
1.1.5. Koruyucular/yaşlanma önleyiciler.....	10
1.1.6. Aktivatörler.....	11
1.1.7. Hızlandırıcılar	11
1.1.8. Pişirici sistemler	12
1.1.8.1. Peroksit.....	13
1.1.8.2. Kükürt.....	14
1.1.9. Takviye edici elyaflar	15
1.1.9.1. Cam	15
1.1.9.2. Bor	16
1.1.9.3. Karbon/grafit	17
1.1.9.4. Selüloz/odun.....	18
1.1.9.5. Aramid.....	19
1.2. Kauçuk Hamuru Hazırlamada Kullanılan Ekipmanlar.....	21
1.2.1. Dahili karıştırıcı (Banbury)	21
1.2.2. Çift silindirli açık mil (Two roll mill)	23
1.3. Kauçuk Hamuru Karakterizasyon Yöntemleri.....	24
1.3.1. Hareketli kalıp reometresi (MDR).....	24
1.3.2. Kauçuk proses analizörü (RPA)	25
1.4. Vulkanizasyon İşlemi	26
1.5. Vulkanizasyon Sonrası Karakterizasyon Yöntemleri.....	26
1.5.1. Çekme testi (Universal test cihazı ile).....	26
1.5.2. Isıl yaşlandırma testi	27
1.5.3. Termogravimetrik analiz (TGA)	28

1.5.4. Dinamik mekanik analiz (DMA).....	29
1.5.5. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM).....	31
1.5.6. Polarize optik mikroskop (POM)	31
2. LİTERATÜR TARAMASI.....	33
3. MALZEME VE YÖNTEMLER.....	40
3.1. Kullanılan Malzemeler	40
3.2. Kauçuk Hamuru Hazırlama	41
3.3. Kauçuk Hamuru Karakterizasyonu	42
3.3.1. Reometre testi	42
3.3.2. Kauçuk proses analizörü testi	42
3.4. Vulkanizasyon Sonrası Testler.....	45
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	48
4.1. Reolojik Özelliklerin Değerlendirilmesi.....	48
4.2. RPA İle Gerçekleştirilen Dinamik Test Sonuçlarının Değerlendirilmesi	54
4.2.1. Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımına göre hesaplanan çaprazbağ yoğunluğu değerleri.....	54
4.2.2. Payne etkisi değerlendirmesi	55
4.3. Vulkanizatların Termogravimetrik Analiz ile Belirlenen Isıl Kararlılıkları.....	60
4.4. Mekanik Özelliklerin Değerlendirilmesi	62
4.5. Dinamik-Mekanik Özelliklerin Değerlendirilmesi	69
4.5.1. Sıcaklık taraması.....	69
4.5.2. Frekans taraması	73
4.6. POM İle Elyafta Kırılma Analizi	75
4.7. SEM Analizi İle Morfolojik Özelliklerin Değerlendirilmesi	77
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	80
KAYNAKLAR	83
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER	88
ÖZGEÇMİŞ	89

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Havea Brasiliensis ağacından lateks eldesi.....	3
Şekil 1.2. NR'nin kimyasal yapısı.....	3
Şekil 1.3. BR'nin kimyasal yapısı	4
Şekil 1.4. BR'nin polimerizasyonu sonucu oluşabilecek izomer yapıları a) cis-1,4 b) trans-1,4 c) vinil	5
Şekil 1.5. SBR'nin kimyasal yapısı	5
Şekil 1.6. NBR'nin kimyasal yapısı	6
Şekil 1.7. IIR'nin kimyasal yapısı	6
Şekil 1.8. EPM kauçuk kimyasal yapısı.....	7
Şekil 1.9. EPDM eldesinde kullanılan dien monomerleri ve termonomerlerinin zincir yapıları	8
Şekil 1.10. EPDM'nin kimyasal yapısı.....	9
Şekil 1.11. Birincil ve ikincil hızlandırıcılar	12
Şekil 1.12. Çaprazbağ oluşumu.....	12
Şekil 1.13. Peroksit vulkanizasyonunda çaprazbağ oluşumu	14
Şekil 1.14. Peroksit ile başlatılan vulkanizasyon reaksiyonu gösterimi	13
Şekil 1.15. Kükürt vulkanizasyonu	15
Şekil 1.16. Cam elyaf.....	16
Şekil 1.17. Boron elyaf.....	16
Şekil 1.18. Karbon elyaf.....	17
Şekil 1.19. Grafit elyaf.....	17
Şekil 1.20. Selülozun kimyasal yapısı.....	18
Şekil 1.21. Selülozun temel yapısının dört tipik gösterimi (a) Sterokimyasal; (b) kısaltılmış; (c) Haworth perspektifi; (d) Mills' Glcp = Glucopyranose (yani, halkada beş karbon atomu ve bir oksijen atomu içeren altı üyeli bir halka formundaki glikoz).	19
Şekil 1.22. Odun elyaf.....	19
Şekil 1.23. Aromatik poliamidin kimyasal yapısı	20
Şekil 1.24. Aramid elyaf	20
Şekil 1.25. Dahili karıştırıcı (Banbury).....	21
Şekil 1.26. Dahili karıştırıcı rotor tipleri a) Tanjantsal rotor b) Birbirine geçen rotor.....	22
Şekil 1.27. Laboratuvar ölçekli dahili karıştırıcı (Banbury)	22
Şekil 1.28. Çift silindirli açık mil (Two roll mill).....	23
Şekil 1.29. Çift silindirli açık mil.....	23
Şekil 1.30. MDR kalıp geometrisi.....	24
Şekil 1.31. Standart reometre eğrisi	24
Şekil 1.32. Hareketli kalıp reometresi (Moving die rheometer, MDR)	25
Şekil 1.33. Kauçuk proses analizörü	26
Şekil 1.34. Hidrolik pres	26
Şekil 1.35. Kauçuklar için tipik gerilim-gerinim eğrisi	27
Şekil 1.36. Papyon şeklinde kesilen numune örneği.....	27

Şekil 1.37. Isıl yaşlandırma testi için kullanılan etüv	28
Şekil 1.38. Termogravimetrik analiz cihazı (TGA)	29
Şekil 1.39. Dinamik mekanik analiz cihazı (DMA).....	29
Şekil 1.40. Dinamik mekanik analiz cihazı (DMA) test bölmesi	30
Şekil 1.41. Uygulanan sinüsoidal gerilimin gerinim ile ilişkisi, ortaya çıkan faz gecikmesi ve deformasyonu.....	30
Şekil 1.42. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	31
Şekil 1.43. Polarize optik mikroskop	32
Şekil 1.44. POM mercekleri.....	32
Şekil 3.1. Çekme testi numunesi	46
Şekil 3.2. DMA test numunesi geometrisi	46
Şekil 4.1. Peroksit pişirme sistemi-Aramid elyaf kullanılan hamurların reometre eğrileri.....	48
Şekil 4.2. Peroksit pişirme sistemi-Selüloz elyaf kullanılan hamurların reometre eğrileri.....	49
Şekil 4.3. Peroksitle pişirilen hamurların pişme genliği değerleri	50
Şekil 4.4. Peroksitle pişirilen hamurların pişme hız indeksi değerleri.....	51
Şekil 4.5. Kükürtle pişirilen referans ve elyaf katkılı hamurların reometre eğrileri.....	52
Şekil 4.6. Kükürtle pişirilen referans ve elyaf katkılı hamurların pişme genliği düzeyleri	53
Şekil 4.7. Kükürtle pişirilen referans ve elyaf katkılı hamurların pişme hız indeksi düzeyleri.....	53
Şekil 4.8. Peroksit pişirme sistemi uygulanan aramid elyaf takviyeli hamurlarıda payne etkisi.....	56
Şekil 4.9. Peroksit pişirme sistemi uygulanan aramid elyaf takviyeli hamurların $\Delta G'$ (kPa) değerleri	57
Şekil 4.10. Peroksit pişirme sistemi uygulanan selüloz elyaf takviyeli hamurlarıda payne etkisi.....	58
Şekil 4.11. Peroksit pişirme sistemi uygulanan selüloz elyaf takviyeli hamurların $\Delta G'$ (kPa) değerleri	58
Şekil 4.12. Kükürtlü pişirme sistemi ile hazırlanan elyaf takviyeli hamurlarda Payne etkisi.....	59
Şekil 4.13. Kükürtlü pişirme sistemi ile hazırlanan elyaf takviyeli hamurların $\Delta G'$ (kPa) değerleri	59
Şekil 4.14. Peroksit pişirme sistemi kullanılan aramid elyaf takviyeli karışımların TGA bozunma eğrileri.....	60
Şekil 4.15. Peroksit pişirme sistemi kullanılan selüloz elyaf takviyeli karışımların TGA bozunma eğrileri.....	61
Şekil 4.16. Kükürt pişirme sistemi kullanılan elyaf takviyeli karışımların TGA bozunma eğrileri.....	62
Şekil 4.17. Peroksit pişirme sistemi ile hazırlanan, aramid elyaf takviyeli vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası %100 gerilme modülü değerleri.....	63
Şekil 4.18. Peroksit pişirme sistemi ile hazırlanan, aramid elyaf takviyeli vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma dayanımı değerleri	63

Şekil 4.19. Peroksit pişirme sistemi ile hazırlanan, aramid elyaf takviyeli vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma uzaması değerleri	64
Şekil 4.20. Peroksit pişirme sistemi ile hazırlanan, selüloz elyaf takviyeli vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası %100 gerilme modülü değerleri	65
Şekil 4.21. Peroksit pişirme sistemi ile hazırlanan, selüloz elyaf takviyeli vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma dayanımı değerleri	66
Şekil 4.22. Peroksit pişirme sistemi ile hazırlanan, selüloz elyaf takviyeli vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma uzaması değerleri	66
Şekil 4.23. Kükürtle pişirilen 2,5 phr elyaf önkarişımı takviyeli vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası %100 gerilme modülü değerleri	67
Şekil 4.24. Kükürtle pişirilen 2,5 phr elyaf önkarişımı takviyeli vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma dayanımı değerleri	68
Şekil 4.25. Kükürtle pişirilen 2,5 phr elyaf önkarişımı takviyeli vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma uzaması değerleri	68
Şekil 4.26. Peroksit pişirme sistemi uygulanan, aramid elyaf takviyeli vulkanizatların sıcaklık-depo modülü ilişkisi	69
Şekil 4.27. Peroksit pişirme sistemi uygulanan, aramid elyaf takviyeli vulkanizatların sıcaklık-sönümlleme faktörü ($\tan \delta$) ilişkisi	70
Şekil 4.28. Peroksit pişirme sistemi uygulanan, selüloz elyaf takviyeli vulkanizatların sıcaklık-depo modülü ilişkisi	71
Şekil 4.29. Peroksit pişirme sistemi uygulanan, selüloz elyaf takviyeli vulkanizatların sıcaklık-sönümlleme faktörü ($\tan \delta$) ilişkisi	71
Şekil 4.30. Kükürtlü pişirme sistemi ile hazırlanan, elyaf takviyeli vulkanizatların sıcaklık-depo modülü ilişkisi	72
Şekil 4.31. Kükürtlü pişirme sistemi ile hazırlanan, elyaf takviyeli vulkanizatların sıcaklık-sönümlleme faktörü ilişkisi	72
Şekil 4.32. Peroksitle pişirilen aramid elyaf takviyeli vulkanizatların frekans-depo modülü grafiği	73
Şekil 4.33. Peroksit pişirme sistemi uygulanan, selüloz elyaf takviyeli vulkanizatların frekans-depo modülü grafiği	74
Şekil 4.34. Kükürt pişirme sistemi uygulanan, elyaf takviyeli vulkanizatların frekans-depo modülü grafiği	74
Şekil 4.35. Önkarişım içerisindeki aramid elyafın POM görüntüsü	75
Şekil 4.36. Önkarişım içerisindeki selüloz elyafın POM görüntüsü	76
Şekil 4.37. Peroksit pişirme sistemi uygulanan, aramid elyaf (a,b,c) ve selüloz (d,e,f) elyaf takviyeli hamurların POM görüntüleri	76
Şekil 4.38. Kükürtlü pişirme sistemi uygulanan aramid elyaf (a) ve selüloz elyaf (b) takviyeli hamurların POM görüntüleri	76
Şekil 4.39. Peroksitle pişirilen aramid elyaf (a,b,c) ve selüloz elyaf (d,e,f) takviyeli vulkanizatların kırılma yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri ile dağılım analizi (100x Büyütme oranı)	77

Şekil 4.40. Peroksitle pişirilen aramid elyaf (a,b,c) ve selüloz elyaf (d,e,f) takviyeli vulkanizatların kırılma yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri ile etkileşim analizi (1000x Büyütme oranı).....	78
Şekil 4.41 Kükürtle pişirilen aramid elyaf (a) ve selüloz elyaf (b) takviyeli vulkanizatların kopma yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri (100x büyütme).....	79



TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 3.1. Deneysel çalışmada kullanılan malzemeler	40
Tablo 3.2. EPDM kauçuk özellikleri.....	40
Tablo 3.3. Peroksit pişirme sistemi ile hazırlanan kauçuk/elyaf kompozitleri içerikleri	41
Tablo 3.4. Kükürt pişirme sistemi ile hazırlanan kauçuk/elyaf kompozitleri içerikleri	42
Tablo 4.1. Peroksit pişirme sistemi ile hazırlanan hamurların reolojik özellikleri	49
Tablo 4.2. Kükürtlü pişirme sistemi ile hazırlanan hamurların reolojik özellikleri	51
Tablo 4.3. Peroksitle pişirilen hamurların Lee-Pawlowski- Coran yaklaşımına göre hesaplanan çaprazbağ yoğunlukları	54
Tablo 4.4. Kükürtle pişirilen hamurların Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımına göre hesaplanan çaprazbağ yoğunlukları	55
Tablo 4.5. Peroksit pişirme sistemi kullanılan hamurların TGA verileri.....	60
Tablo 4.6. Kükürt pişirme sistemi kullanılan hamurların TGA verileri	61

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ML	: Minimum tork, (dNm)
MH	: Maksimum tork, (dNm)
t90	: Optimum vulkanizasyon süresi, (dk)
t50	: Vulkanizasyonun %50'sinin gerçekleştiği süre, (dk)
ts2	: Scorch (ön pişme) süresi, (dk)
G'	: Depo modülü, (kPa)
G''	: Kayıp modülü, (kPa)
η^*	: Kompleks viskozite
η'	: Dinamik viskozite
Tan δ	: Sönümleme faktörü
T10	: Vulkanizatın %10 deformasyona uğradığı süre, (dk)
T50	: Vulkanizatın %50 deformasyona uğradığı süre, (dk)
T90	: Vulkanizatın %90 deformasyona uğradığı süre, (dk)
E'	: Depo modülü, (kPa)
d	: Yoğunluk (g/cm^3)
V_e	: Çaprazbağ yoğunluğu (g/cm^3)
κ	: Sıcaklık katsayısı
σ	: Stres (MPa)

Kısaltmalar

ASTM	: American Society for Testing and Materials (Amerika Test Materyalleri Topluluğu)
BR	: Butadiene rubber (Bütadien kauçuk)
CBS	: N-Sikloheksil-2-benzotiyazol sülfenamid
CE	: Cure extent (pişme genliği)
CLSM	: Confocal laser microscope (konfokal lazer mikroskobu)
CRI	: Cure rate index (pişme hız indisi)
DMA	: Dynamical mechanical analyses (Dinamik mekanik analiz)
ENB	: Etilen norbornen
EOC	: Etilen okten kopolimeri
EPDM	: Etilen propilen dien monomer
EPM	: Etilen propilen monomer
EPR	: Ethylene propylene rubber (Etilen propilen kauçuk)
FTIR	: Fourier Transform İnfrared Spektrometresi
IIR	: Isobutylene-isoprene rubber (Bütıl kauçuk, izopren kauçuk)
MDR	: Moving Die Rheometer (Hareketli kalıp reometresi, rotorsuz reometreler)
MU	: Mooney Unit
NBR	: Nitrile butadiene rubber (Akrilonitril bütadien kauçuk, nitril kauçuk)
NMR	: Nuclear magnetic resonance (Nükleer Manyetik Rezonans)
NR	: Natural rubber (Doğal kauçuk)
ODR	: Oscillating disc rheometer (Salınımlı disk reometresi)

PE : Polietilen
PET : Polyethylene teraphthalate (Polietilen teraftalat)
phr : Parts per hundred of rubber
POM : Polorized Optical Microscope (Polarize optik mikroskop)
RFL : Resorsinol formaldehit lateks
RPA : Rubber process analyzer (Kauçuk proses analizörü)
rpm : Rounds per minute (Dakikadaki devir sayısı)
SEM : Scanning electron microscope (Elektron taramalı mikroskop)
SPAF : Strap peel adhesion force tests (Sıyırılma kuvveti testi)
StAc : Stearik asit
TAIC : Triallyl İzosiyanürat
TGA : Termogravimetrik analiz
TSSR : Temperature scanning stress relaxation (Sıcaklık taramalı gerilim durulması)
UV : Ultraviyole Işın
ZBEC : Zinc dibenzylldithiocarbamate
ZnO : Çinko oksit

KISA ELYAF TAKVİYELİ EPDM KOMPOZİTLERİ - REOLOJİK VE DİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Etilen propilen dien kauçuk (EPDM), çevresel koşullara karşı direnci oldukça yüksek olan fakat yetersiz mekanik ve dinamik özellikleri nedeniyle spesifik uygulamalarda kullanımı sınırlı olan bir kauçuk türüdür. Yüksek mekanik dayanımlı EPDM malzemeler üretebilmek için uygun çözümlerden biri, takviye edici kısa elyafların kullanımıdır. Elyaf takviyesinde, kauçuk matris ile elyaf arayüzeyinin yetersiz olması ve elyafların hamur içinde dağılımı kaynaklı problemler, malzemenin hedeflenen mekanik özelliklere ulaşmasında engel teşkil etmektedir. Bu çalışmada, EPDM matris içinde yüzey modifikasyonu sonrasında dağıtılmış selüloz ve aramid kısa elyaf esaslı ticari önkarişım takviye malzemelerinin iki farklı pişirme sistemi (peroksit ve kükürt) ile vulkanize edilen EPDM ana matris içinde kullanıldığı durumda elde edilen nihai malzeme özelliklerinin çok yönlü olarak ortaya konulması hedeflenmiştir.

Bu amaçla EPDM matrise sahip peroksit ve kükürt pişirme sistemi kullanılan ve artan yükleme oranlarında iki farklı tipte kısa elyaf (aramid ve selüloz(odun)), EPDM ile önkariştirilmiş halde kullanılarak yeni hamurlar hazırlanmıştır. Hamurların özelliklerini geniş bir kapsamda incelemek üzere reometre (MDR) testi, kauçuk proses analizörü (RPA) ile dinamik testler, çekme testi, dinamik mekanik analiz (DMA), termogravimetrik analiz (TGA) ve morfolojik analizler gerçekleştirilmiştir.

Her iki elyaf tipi için de, 10 phr'a kadar önkariştirilmiş elyaf takviyesi ile, EPDM esaslı malzemelerin, diğer mekanik özellikleri etkilenmeden gerilme modülünün neredeyse iki kat arttırılabileceği sonucuna varılmıştır. Kısa elyaf takviyesi ile EPDM'nin dinamik performansında kısmen kayıp yaşanırken, yüksek sıcaklık dayanımının belirgin şekilde geliştiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: DMA, EPDM, Kısa Aramid Elyaf, Kısa Odun Elyaf, Önkarişım.

SHORT FIBER REINFORCED EPDM COMPOSITES- INVESTIGATION OF THE RHEOLOGICAL AND DYNAMIC PROPERTIES

ABSTRACT

Ethylene-propylene diene rubber (EPDM) can not be used for specific applications because of its limited mechanical and dynamical properties, whereas it has excellent weathering resistance. One of the best solutions to have high mechanical performance EPDM based materials is to use reinforcing short fibers. In this case, poor interfacial adhesion of fiber and rubber matrix and so insufficient dispersion characteristics is a major problem faced. In this study, short wood fiber and short aramid fiber masterbatches were incorporated to both peroxide and sulphur vulcanized EPDM based compounds to improve their overall properties. Rheological, mechanical, thermal, dynamic-mechanical and morphological characterization were performed comprehensively.

It was concluded that, both wood and aramid fiber reinforcement could enhance tensile modulus of EPDM vulcanizates, up to twice, without a remarkable deterioration of other properties. Short fiber reinforcement caused poorer dynamic performance whereas significant high temperature resistance could be obtained.

Keywords: DMA, EPDM, Short Aramid Fiber, Short Wood Fiber, Masterbatch.

GİRİŞ

Etilen propilen dien kauçuk (EPDM), cam fitili, conta, hortum, konveyör kayışları gibi çok geniş uygulama alanına sahip bir kauçuk türüdür. Ana zincirinin doymuş yapıda olması sayesinde oksijen, ozon ve ultraviyole (UV) ışınları gibi bozucu etkilere karşı dayanımı oldukça yüksektir. Zincir yapısının sergilediği ısı kararlılık ile göreceli olarak yüksek sıcaklıklarda sürekli performans sağlayabilmektedir. Bununla birlikte yetersiz mekanik dayanımı ve dinamik performansı, spesifik uygulamalarda kullanımını sınırlamaktadır. EPDM esaslı malzemelerin söz konusu özelliklerinin geliştirilmesi için uygun çözümlerden biri, takviye edici kısa elyaf lar ile harmanlamadır. Elyaf ların EPDM matris ile arayüzeyinin geliştirilmesi, dağılımının iyileştirilmesi, hedef takviye düzeyine ulaşmada önemli bir adımdır.

Kısa elyaf takviyeli kompozitler içerisinde, kauçuk matrise sahip olanlar, düşük maliyetleri, işleme avantajları ve yüksek mukavemeti nedeniyle büyük önem kazanmıştır. Bu kompozitler, kauçuğun elastik davranışını, elyaf ların sertliği ve kuvveti ile birleştirmektedir. Kısa elyaf larla takviye, yüksek modül ve yırtılma mukavemeti gibi bazı avantajlar sunar. Takviye derecesi kauçuk matrisinin doğası, elyaf in cinsi, konsantrasyonu ve oryantasyonu gibi parametrelerin yanı sıra, elyaf – kauçuk matris yapışmasına, etkileşimine (güçlü bir arayüz oluşumu), elyaf in uzunluğuna ve en boy oranına da bağlıdır.

Tezin birinci bölümünde kauçuk hamuru bileşenleri tanıtılmış, takviye edici elyaf tiplerinden bahsedilmiş ve deneysel çalışmada kullanılan ekipmanların çalışma prensiplerine değ inilmiştir. İkinci bölümde, farklı pişirici sistemler kullanılan ve kısa elyaf takviyesi yapılan baş ta EPDM matrisli olmak üzere çeşitli kompozitlerin, elyaf dağılımının, en boy oranının, pişirici sistemin, arayüz etkileşim parametrelerinin nihai ürüne olan etkilerinin araştırıldığı literatür özetlenmiştir. Üçüncü bölüm, deneysel çalışmada kullanılan malzemelere ait bilgilerin verildiği ve deney koşullarının detaylandırıldığı bölümdür. Dördüncü bölümde deneysel çalışma sonucunda elde edilen bulgular sistematik olarak değerlendirilmiş ve tartışılmıştır. Son bölümde ise

tez çalışması kısaca değeriendirilmiş, önemli bulgular özetlenmiş ve çalışmanın devamında gerçekleştirilebilecek araştırmalar konusunda önerilerde bulunulmuştur.



1. TEORİK KISIM

1.1. Kauçuk Hamuru Bileşenleri

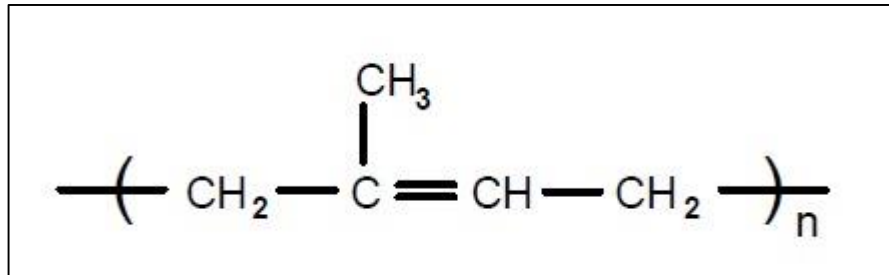
1.1.1. Doğal kauçuk

Doğal kauçuk (Natural rubber, NR) iki yüzden fazla bitki türünden elde edilebilmekte olup; bunlardan *Havea Brasiliensis* ağacı ticari olarak büyük önem taşımaktadır. Bir doğal kauçuk kolloidi olan lateks *Brasiliensis* ağacı kabuklarının çizilerek, belirli bir süre aralığında akıtılarak kaplara toplanması ile elde edilebilmektedir. Lateks genellikle %30-40 kuru kauçuk içerirken, toplanan lateksin %10-20'si santrifüjleme yapılarak konsantre edilir ve lateks biçiminde kullanılır. *Havea Brasiliensis* ağacından lateks eldesinin bir görseli Şekil 1.1'de gösterilmiştir.



Şekil 1.1. *Havea Brasiliensis* ağacından lateks eldesi

Faraday, 1829 yılında NR'nin ampirik formülünün C_5H_8 olduğunu belirtmiştir ve molekül yapısı %99 *cis*-1,4-poliizopren olan bu formül Şekil 1.2' de verilmiştir [1].



Şekil 1.2. NR'nin kimyasal yapısı

Cis-1,4-poliizopren olan NR'nin moleköl ağırlığı 200.000 ve 500.000 aralığındadır ve yüksek oranda kauçuk olmayan içeriğe sahiptir. Bunlardan en önemlileri antioksidan etkisi gösteren maddeler, şeker, protein ve yağ asitleridir. Bunlar arasında eser miktarda oksidasyon için katalizör görevi görebilen potasyum, manganez, fosfor, bakır ve demir de bulunur [2].

Doğal kauçuk, iyi yırtılma direnci, iyi çekme mukavemeti gibi özelliklere sahip olduğundan araç lastikleri, kaplama hamurları ve takviye malzemelerinde kullanılmaktadır. Ancak ana zincir üzerinde doymamışlık içermesi sebebiyle oksidatif yaşlanma direnci, ozon direnci, UV direnci ve ısıyla yaşlanma performansı yeterli değildir. Aynı zamanda içerdiği doymamışlık sayesinde kauçuğun esnekliği artar ve düşük sıcaklık özellikleri gelişir. Yağa karşı dayanım performansı düşük olduğundan aromatik, alifatik ve halojenli hidrokarbonlarla teması halinde şişme sergiler [1-3].

1.1.2. Sentetik Kauçuklar

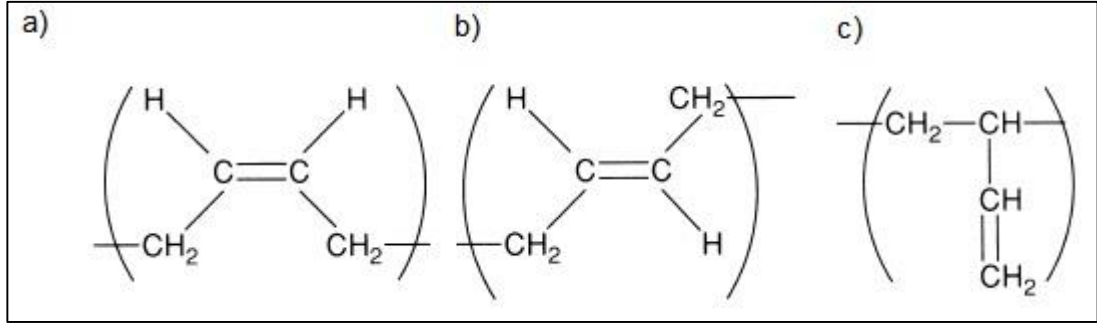
1.1.2.1. Bütadien kauçuk

Bütadien Kauçuk (Butadiene rubber, BR) 1930'larda emülsiyon polimerizasyonu ile üretilmeye başlamıştır. 1,3-bütadien monomerinden Endüstriyel olarak, Ziegler-Natta katalizörleri kullanılarak çözelti polimerizasyonu ile üretilmektedir. BR'nin kimyasal yapısı Şekil 1.3'te gösterilmektedir.



Şekil 1.3. BR'nin kimyasal yapısı

Bütadien polimerleşmesi sonucunda çeşitli izomerleri meydana gelmektedir. Cis-1,4-polibütadien iyi dinamik özellikler, düşük histerisis kaybı ve yüksek aşınma direnci sergilerken; trans yapıda olan izomerleri sert, tok ve fazlasıyla termoplastik özellikler gösterir. Tüm özellikler yağ miktarları, cis ve trans oranlarına göre değişiklik gösterir [4]. BR'nin polimerizasyonu sonucu oluşabilecek izomer yapıları Şekil 1.4'te gösterilmiştir.

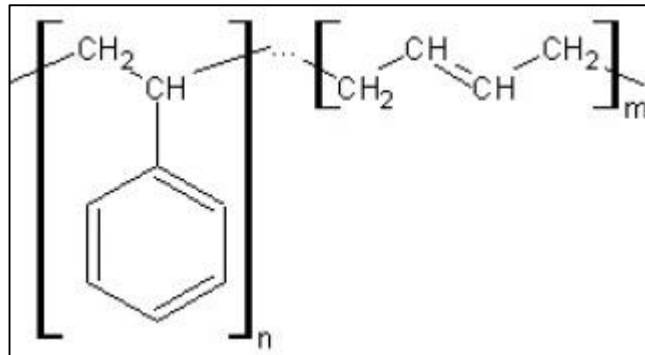


Şekil 1.4. BR'nin polimerizasyonu sonucu oluşabilecek izomer yapıları a) cis-1,4 b) trans-1,4 c) vinil [5]

Lastik sırt karışımları, konveyör bant kaplamaları, hortum katmanları, golf topları, mekanik ürünler ve sünger uygulamalarında kullanılabilmektedir. Lastiğin yola temas eden sırt kısmı; düşük yuvarlanma direnci, yüksek aşınma direnci, iyi ıslak tutuş ve dayanıklılık gerektirir. BR'nin aşınma direncini artırabilmek için stiren bütadien kauçuk (Styrene butadiene rubber, SBR) ile olan harmanları kullanılır [4].

1.1.2.2. Stiren bütadien kauçuk

1920'lerde 25/75 oranında stiren/bütadien karışımının emülsiyon kopolimerizasyonu elde edilmiştir. İlk üretilmeye başlandığı yıllarda yüksek sıcaklıklarda geniş molekül ağırlığı dağılımı sergileyen stiren bütadien kauçuk üretimi yapılmıştır. Ticari SBR'lerin stiren içeriği genellikle %23-40 aralığındadır [6]. SBR'nin kimyasal yapısı Şekil 1.5'te verilmiştir.

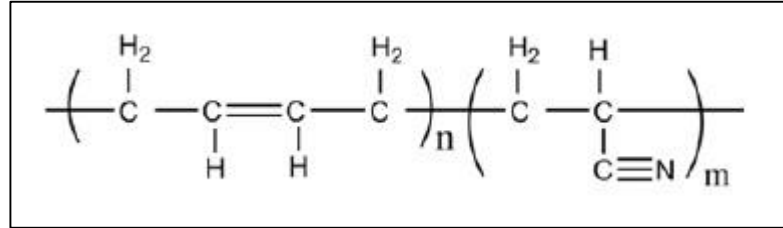


Şekil 1.5. SBR'nin kimyasal yapısı

Lastik sırt uygulamalarında emülsiyon SBR'nin (E-SBR), çözelti SBR'ye (S-SBR) göre düşük yuvarlanma direnci ve yüksek aşınma direncine sahip olduğu görülmüştür [5].

1.1.2.3. Akrilonitril bütadien kauçuk

Akrilonitril bütadien kauçuk, nitril kauçuk, (Nitrile bütadiene rubber, NBR; bütadien ve akrilonitril monomerlerinin oluşturduğu bir kopolimerdir [6]. NBR'nin kimyasal yapısı Şekil 1.6'da gösterilmiştir.



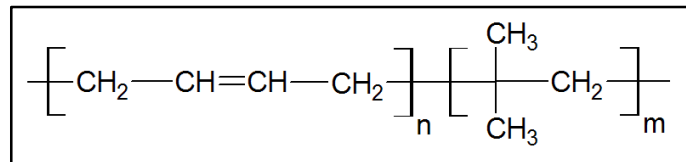
Şekil 1.6. NBR'nin kimyasal yapısı

NBR, içerisinde yer alan genellikle %20-46 arasında değişen akrilonitril (ACN) miktarına bağlı olarak farklı özellikler sergilemektedir. ACN içeriği arttıkça NBR'nin yağ, yakıt ve çözücülere karşı şişme direnci artar; fakat aynı zamanda düşük sıcaklık esnekliği ve kalıcı deformasyon özelliğinde azalma meydana gelir [4].

NBR, yüksek yağ direncinden dolayı sızdırmazlık uygulamalarında, hortum astarlarında, taşıyıcı bantlarda ve ayakkabı tabanlarında yaygın olarak kullanılır [6].

1.1.2.4. Bütil kauçuk

Bütil kauçuk (Isobutylene-Isoprene rubber, IIR), bir miktar izoprenle birlikte çoğunlukta izobütülden oluşan bir kopolimerdir. Bütadien ve doğal kauçuktan temel, farkı düşük izopren nedeniyle yapısında az miktarda doymamışlık içermesidir [4]. IIR'nin kimyasal yapısı Şekil 1.7'de gösterilmiştir.



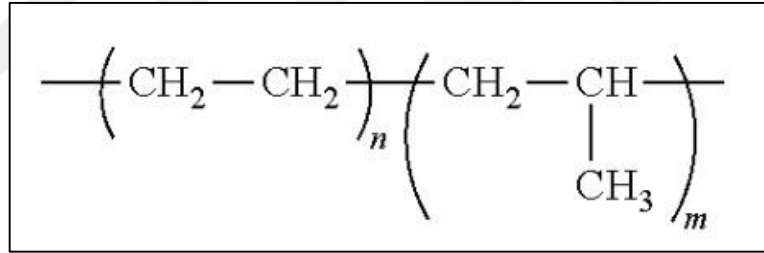
Şekil 1.7. IIR'nin kimyasal yapısı

Yapısındaki az miktardaki doymamışlık sayesinde kükürtle vulkanize edilebilir. Bununla birlikte sertlik değeri düşük olduğundan modülü arttırmak için genellikle karbon karası ile karıştırılır [6].

1.1.2.5. Etilen propilen kopolimeri

Etilen'in propilen ile kopolimerizasyonu veya bu iki monomerin konjuge olmayan bir dien ile kopolimerizasyonu ile elde edilen polimerler düşük camsı geçiş sıcaklıklarına sahiptirler ve bu nedenle dinamik özellikleri iyidir. Zincirleri doymuş yapıdadır veya sadece yan sübstitüentlerde çift bağ içerir, böylece mükemmel ısı direncine ve aynı zamanda mükemmel kimyasal dirence sahip olurlar. Etilen-propilen kauçukları, 1960'lı yılların başında, hızla gelişmeye başladıklarından beri üretilmektedir. Her iki tipteki etilen-propilen kauçukları, yani kopolimerler ve terpolimerler bazen EPR (Ethylene-propylene rubber, Etilen propilen kauçuk) olarak da kısaltılır [7].

EPM (poli(etilen-ko-propilen), etilen ve propilen monomerlerin kopolimerizasyonu ile üretilmekte olup, doymuş yapıda bir kauçuktur. Peroksit ve radyasyon ile çapraz bağlanabilir; kükürt ile çapraz bağlanamaz [8]. EPM'nin kimyasal yapısı Şekil 1.8'de gösterilmiştir.

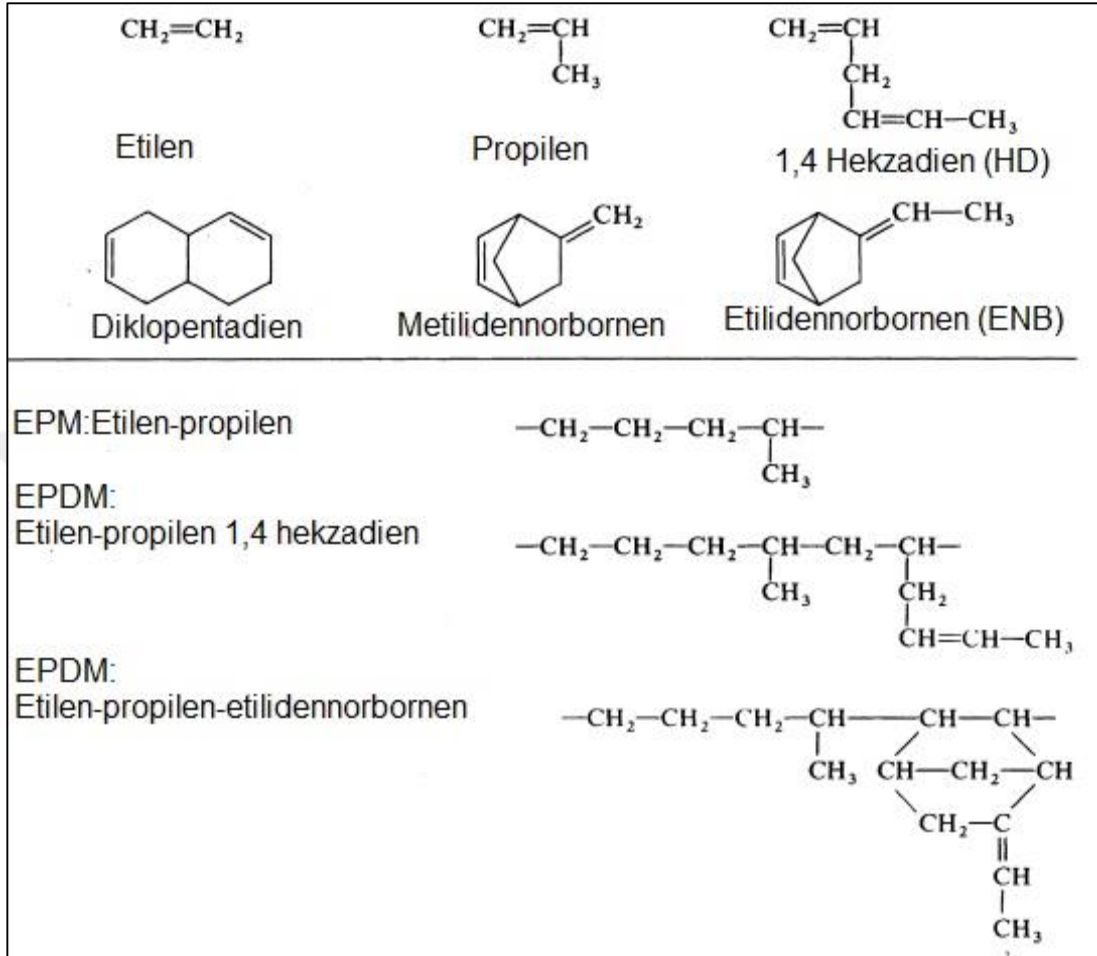


Şekil 1.8. EPM kauçuk kimyasal yapısı

Ticari üretimi ilk kez 1963'de Amerika Birleşik Devletleri'nde başlamıştır. Yüksek ozon direnci ve yüksek elastikliği nedeni ile çok tercih edilmektedir [9]. Terpolimer etilen propilen dien monomeri kauçuğu (EPDM, örneğin: poli(etilen-ko-propilen-ko-5-etiliden-2-norbornen)), etilen ve propilenin yanı sıra üçüncü bir monomer olarak bir dienin reaksiyona girmesi ile elde edilir. Peroksit pişirme sistemi reaksiyonlarını kolaylaştırmak ve kükürt vulkanizasyonuna izin vermek için polimere doymamışlık kazandıran üçüncü bir dien monomerinin dahil edilmesi asıl amaçtır [8]. Böylelikle elde edilen kauçuk, kükürt ile vulkanize edilebilir. Şekil 1.9'da etilen-propilen kauçuğu için kullanılan dien monomerleri ve zincirlerinin yapısı verilmiştir.

Ayrıca içeriğindeki farklı etilen/propilen oranları kauçuğun özelliklerinde çeşitliliğe yol açar. Yüksek etilen içeriği çığ dayanımının (pişmemiş halde iken dirilik) yüksek

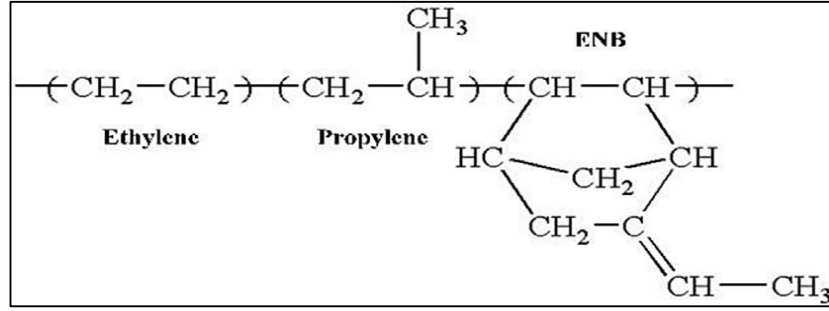
olmasına ve daha yüksek mekanik özellik elde edilmesine olanak tanır. Bununla birlikte düşük sıcaklık dayanımı özelliklerinde kötüleşme meydana getirir [8].



Şekil 1.9. EPDM eldesinde kullanılan dien monomerleri ve termonomerlerinin zincir yapıları [7]

EPM ve EPDM'nin sonunda yer alan "M" harfi ASTM standardına göre yapılarında polimetilen tipinde doymuş polimer zincirine sahip olduklarını gösterir. EPDM'nin düşük sıcaklık özellikleri doğal kauçuk ile kıyaslanabilecek kadar iyidir ve NR ve SBR gibi EPDM'nin (NR'den düşük polarlık gösterir) de yağ direnci çok düşüktür. EPDM yüksek oranda yağ ve dolgu alabilme yeteneği ile de oldukça tercih edilen bir kauçuk türüdür [8]. Şekil 1.10'da EPDM'nin kimyasal yapısı verilmiştir.

Etilen ve propilen fiyatlarının düşük olması göz önüne alındığında EPR'lerin de nispeten ucuz olması beklenmiş fakat EPM'nin pahalı peroksitlerle vulkanize edilmesi mecburiyeti ve EPDM'nin içeriğindeki pahalı termonomer varlığı bu düşüncüyü ortadan kaldırmıştır.



Şekil 1.10. EPDM'nin kimyasal yapısı

Fakat matris içerisine fazla yağ ve dolgu alabilme özelliği ile ucuz vulkanizat üretimi sağlanabilmesi, avantajları arasında yer alır. Ağırlıklı olarak otomobil endüstrisinde çeşitli ürünler (pencere ve kapı contaları, lastik yanak bölümü, vb.) için kullanılır. Etilen-propilen esaslı kauçuklar mükemmel dielektrik özelliklere sahiptir ve bu nedenle kablo üretiminde de kullanılırlar. EPDM'in ozon dayanımı, bütül kauçuğuna göre daha iyidir ve genellikle antiozonantlar tarafından korunmaya ihtiyaç duymaz. Bu özellik, ultraviyole radyasyona ve hava kaynaklı çatlaklara karşı direnci ile birlikte, çatılarda ve diğer dış mekan uygulamalarında kullanılmasına izin verir. EPDM'nin ısı direnci, oksijenli ortamda 100°C sıcaklığa ve oksijen içermeyen ortamlarda 160°C'ye kadar kalıcı olarak maruz kalan ürünler için kullanılmasına olanak sağlar. Etilen-propilen kauçukları, kimya endüstrisinde kullanılan reaksiyon kaplarının iç kaplamalarında, asitlere, alkalilere, tuz ve oksidan çözeltilerine, sentetik hidrolik sıvılara, hayvansal yağlara ve polar çözücülere karşı korunma amacıyla kullanılır. Ayrıca, etilen-propilen kauçukları, konveyör bantları, buhar, kaynak ve bahçe hortumları, silindir kaplamaları, sızdırmazlık elemanları, ayakkabı tabanları, döşemeler, halı altlıkları, inşaat endüstrisi için contalar vb. üretiminde kullanılır [7].

1.1.3. Karbon siyahı

Hidrokarbonların termal bozunması ile oluşan element haldeki karbon, karbon siyahı ismini almaktadır. Karbon atomları arasında güçlü fiziksel etkileşimler vardır ve bu nedenle karbon siyahı tanecikleri agregalar halinde bulunur [10].

Karbon karası kauçuğun özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir [11]. Bu özellikleri en fazla etkileyen etmenler ortalama parçacık büyüklüğü ve yapı özellikleridir. Ticari ürünlerin kalitelerinde meydana gelen farkların sebebi bu etkenlerin kontrolüdür. Karbon siyahlarının isimlendirilmesinde kullanılan N ön eki ve peşi sıra gelen üç

haneden ilki, nanometre cinsinden ortalama parçacık büyüklüğü aralığını göstermektedir. İkinci ve üçüncü rakamlar, ASTM Komitesi tarafından geliştirilen yeni ürünlere rastgele olarak atanmaktadır. Genel olarak, bazı istisnalar olmasına rağmen, düşük yapıdaki karbon siyahlarına düşük sayılar ve yüksek yapıdaki karbon siyahlarına ise yüksek sayılar atanmıştır [2].

Kauçuk hamurunun viskozitesi, sadece dolgu maddesi içeriğinden değil, aynı zamanda dolgunun yapısı ve parçacık büyüklüğünden de etkilenir. Yapı ne kadar yüksek olursa, makromoleküler zincirlerin hareketi o kadar kısıtlanır ve hamurun viskozitesi artar. Viskozite ne kadar yüksekse, karışım ve karışımın işlenmesi sırasında ortaya çıkan kesme kuvvetleri o kadar yükselir ve elde edilen dispersiyon daha iyidir [12].

1.1.4. Plastikleştiriciler

ASTM D1566'ya göre plastikleştirici terimi; "polimerik bir malzemenin deforme edilebilirliğini geliştirmek için kullanılan bir materyal" olarak tanımlanır. Düşük miktarlarda kullanıldıklarında dolguların dağılımını kolaylaştırırlar. Yüksek miktarda kullanımlarında hamurun viskozitesini düşürür, vulkanizat sertliğini azaltırlar. Genellikle malzemenin ucuzlatılmasında kullanılır.

Petrol yağları, plastikleştiricilerin ana kaynaklarından biridir. Bu yağlar aromatik, naftanik ve parafinik olmak üzere üç kategoriye ayrılır [8]. Bu yağ kategorilerinden hangisinin seçilip formülasyona dâhil edileceği yağın rengi, molekül ağırlığı, bileşimi, polimere uyumluluğu ve viskozitesi gibi temellere dayalıdır [13].

1.1.5. Koruyucular/yaşlanma önleyiciler

Diğer malzemeler gibi, kauçuk da zamanla mekanik özellikleri açısından değişikliğe uğrar. Bu değişiklikler genellikle olumsuz yönde olur ve bu sürece genel olarak yaşlanma adı verilir. Yaşlanma sırasında, uygulamada önemli olan bazı özellikler geri dönüşsüz olarak değişmektedir; örneğin gerilme mukavemeti, kopma uzaması, modül, sertlik ve yüzeyin değişmesi bu değişikliklerden bazılarıdır. Işık, ozon ve hava gibi etkenler de kauçuk malzemeleri bozabilir; Bu bozunmanın hızı sıcaklık ve diğer bazı etkenlerin düzeyine bağlı olarak değişebilir [14]. Bozunmanın/yaşlanmanın

sonuçları zincir kesilmesi, çaprazbağın artması, yorulma dayanımının düşmesi, yüzeyde meydana gelen çatlaklar şeklinde sıralanabilir [15].

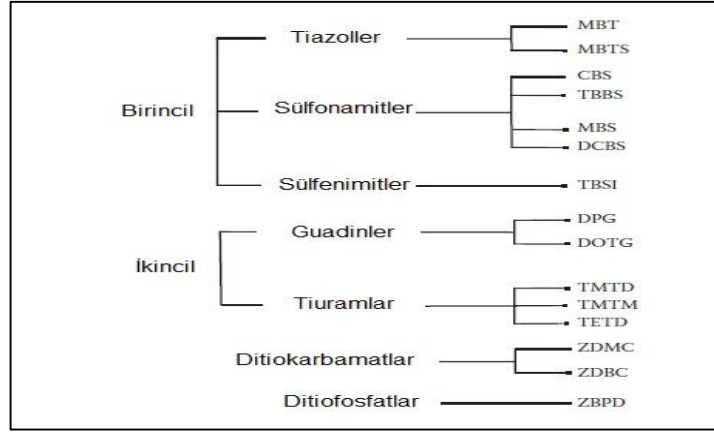
Söz edilen dış etkilere karşı kauçukları koruyan koruyucu maddeler ASTM D4676'ya göre sınıflandırılırlar [8]. Bu nedenle, toplu olarak koruyucu/yaşlanma önleyiciler adı verilen antioksidanlar ve antiozonantlar gibi katkı maddelerinin amacı bu değişiklikleri geciktirmek üzere, karışım ve vulkanizasyonun sağladığı yararlı özellikleri uzun süre koruyabilmesidir.

1.1.6. Aktivatörler

Aktivatörler çapraz bağlanma reaksiyonunun etkinliğini arttırmak için kullanılan inorganik ve organik kimyasallardır [16]. Metal oksitler, organik çapraz bağlayıcı aktivatörler ve silan bağlayıcı ajanlar şeklinde gruplandırılabilir [1]. Çinko oksit (ZnO) en yaygın kullanılan inorganik aktivatördür. Kurşun ve magnezyum oksitler de aynı amaçla kullanılır, ancak daha az sıklıkla tercih edilir. Stearik asit (StAc) ise kullanılan en yaygın organik aktivatördür. Birçok kauçuk hamuru, kükürtlü reçetelerde çinko oksit ve stearik asit kombinasyonunu içermektedir [17].

1.1.7. Hızlandırıcılar

Vulkanizasyonun ilk aşaması hızlandırıcı reaksiyonlarıdır. Karışım içerisindeki serbest kükürdü polimer zincirine yönlendirmek ve kükürt ile reaksiyonun gerçekleşmesine yardımcı olmak asıl amaçlarıdır. Böylelikle vulkanizasyon süresi önemli ölçüde azalır. Hızlandırıcıların molekül yapısındaki farklılıklar hamurun pişme karakteristiğini etkiler. Farklı hızlandırıcıların aynı hamurda birlikte kullanılmasıyla ön pişme süresi (t_s , scorch time) ve vulkanizasyon süresi optimum değerlere ulaştırılabilir. Kükürdün etkinliğinin artırılmasını sağlayarak daha az miktarda kükürt kullanımı ile istenen çaprazbağ yoğunluğunun elde edilmesi sağlanabilir. Yüksek kükürt konsantrasyonlarında meydana gelebilecek istenmeyen yan reaksiyonların azaltılması ile, malzemenin mekanik ve dinamik özellikleri geliştirilebilir [8]. Hızlandırıcı seçimi, ön pişme süresi, çaprazbağ oranını ve oluşan çaprazbağların uzunluğunu etkileyecektir [2]. Hızlandırıcı çeşitleri Şekil 1.11'de gösterilmiştir.



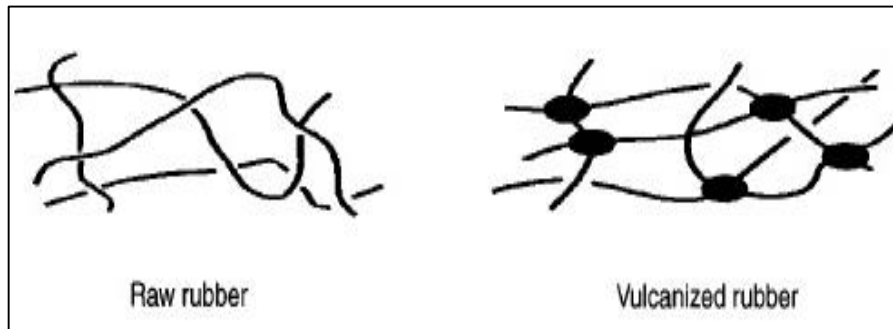
Şekil 1.11. Birincil ve ikincil hızlandırıcılar

1.1.8. Pişirici sistemler

Vulkanizasyon (kürleme ya da pişirme), sıcak, soğuk veya çözücü gibi etkenlerin kauçuk hamurun özellikleri üzerindeki etkilerini azaltmak ve kullanışlı mekanik özellikler oluşturmak ya da var olan özelliklere katkı sağlamak için yapılan kimyasal bir işlemdir.

Charles Goodyear tarafından kükürt ile vulkanizasyonun keşfedilmesinden önce, John Hancock sadece ham doğal kauçuk ile su geçirmez giysiler, eldivenler, ayakkabılar ve botlar üretmiştir [18,19]. Goodyear ve ardından Hancock'un, kauçuğu ve kükürdü birleştirme yöntemi, fiziksel özelliklerin gelişmesi ile sonuçlanmıştır.

Vulkanizasyon işlemi kükürt, peroksit, reçine, metal oksitler veya üretiler gibi vulkanizasyon ajanları ile gerçekleştirilir [20]. Bu işlemle kauçuk hamurunda oluşan çaprazbağ yapısı Şekil 1.12'de gösterilmiştir.



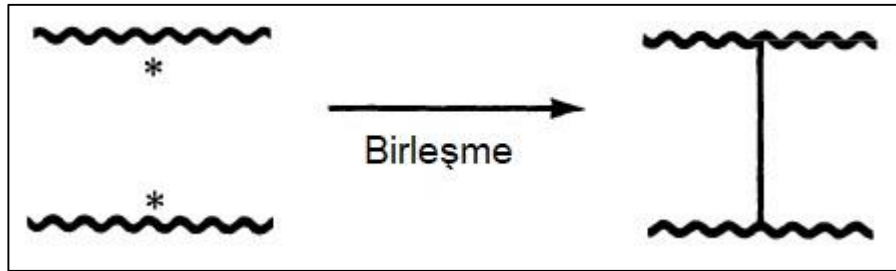
Şekil 1.12. Çaprazbağ oluşumu

1.1.8.1. Peroksit

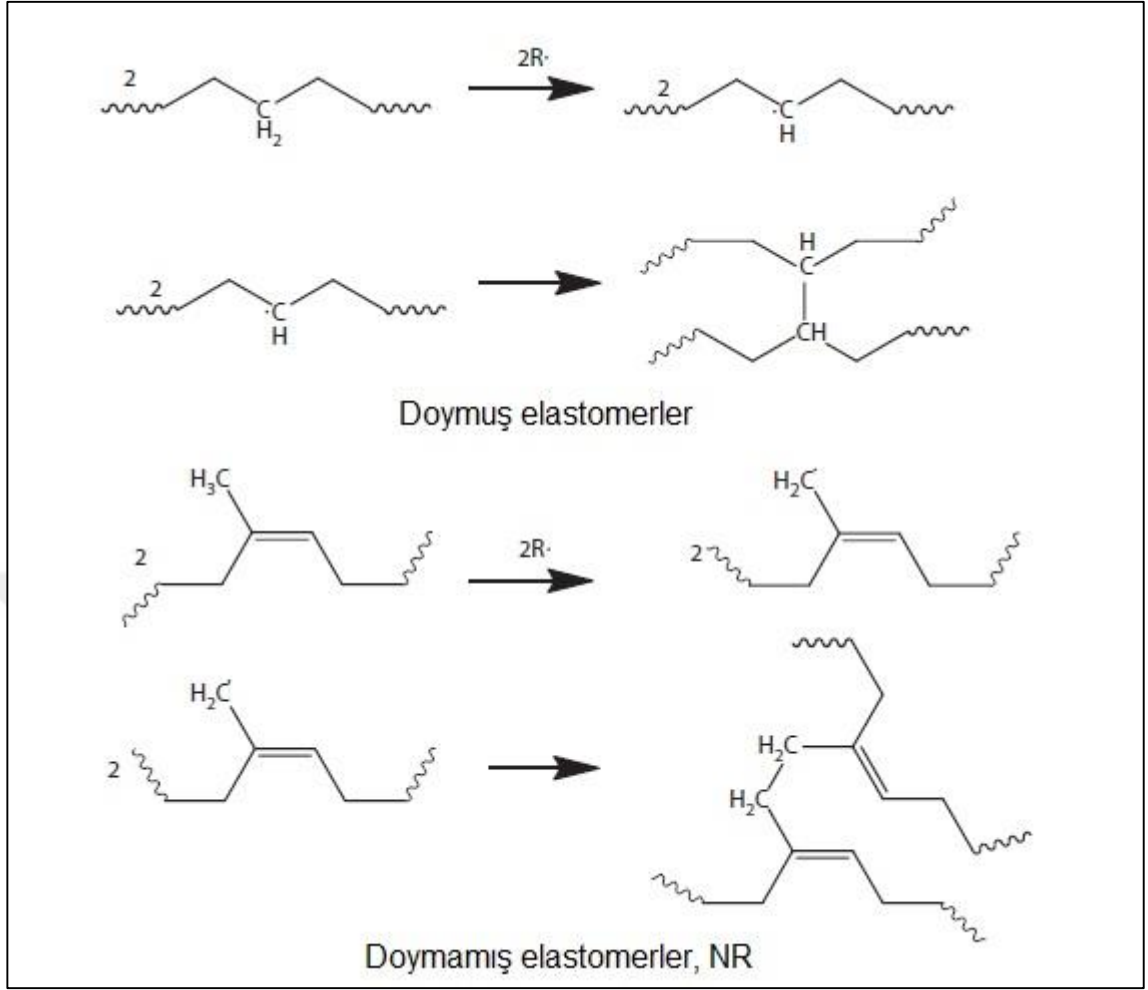
Peroksitler, polietilen (PE) ve EPDM gibi sırasıyla çok çeşitli doymuş ve doymamış polimerleri çapraz bağlayabilen serbest radikalleri üretir [21]. Peroksit vulkanizasyonunda, Şekil 1.13 ve Şekil 1.14'te gösterildiği gibi elastomer molekülleri arasında doğrudan karbon çapraz bağları oluşur; yani, kükürt vulkanizasyonu durumunda olduğu gibi moleküler köprüler söz konusu değildir. Peroksitler, vulkanizasyon koşulları altında bozunurlar. Polimer zincirlerinde oluşan serbest radikaller, peroksit varlığında Şekil 1.13 ve Şekil 1.14'te gösterildiği gibi çaprazbağlar oluşturmak üzere birleşebilir. Böylece, peroksit vulkanizasyonu kullanarak hazırlanan kauçuk eşyaların, bir karbon ağına sahip olduğu söylenebilir. Peroksitler, hem doymuş hem de doymamış elastomerlerin büyük bir kısmının çaprazbağ reaksiyonu gerçekleştirmeleri için kullanılabilir; oysa kükürt vulkanizasyonu sadece doymamış türlerde gerçekleşir [22,23].

Genel olarak, peroksit ile başlatılan çaprazbağlardan gelen C-C bağları, kükürt vulkanizasyonundan kaynaklanan C-S ve S-S bağlarından daha karardır. Karbon çapraz bağları, kükürt çapraz bağlarına kıyasla daha düşük yorulma, yırtılma, aşınma ve gerilme özelliklerine sahip olma eğilimindedir. Bununla birlikte, peroksitle başlatılan vulkanizasyon işlemi, genellikle üreticiye daha yüksek bir maliyet sunar ve depolama ve işleme için daha fazla özen gerektirir.

Benzoil peroksit ve dikümil peroksit gibi ürünler de dâhil olmak üzere çok çeşitli organik peroksit mevcuttur. Uygun peroksit sınıfı seçimi yapılırken; kararlılığı, aktivitesi, amaçlanan vulkanizasyon sıcaklığı ve işleme özellikleri üzerindeki etkisi dikkate alınmalıdır [23].



Şekil 1.13. Peroksit vulkanizasyonunda çaprazbağ oluşumu



Şekil 1.14. Peroksit ile başlatılan vulkanizasyon reaksiyonu gösterimi

1.1.8.2. Kükürt

Kükürt doymamış kauçukların çapraz bağlanmasında kullanılan en eski vulkanizasyon ajanıdır. Polimer zincirleri arasında çaprazbağlar oluşturur ve bu sayede boyutsal olarak daha kararlı ve ısıya daha az duyarlı ürünler verir. Kükürdün etkili ve hızlı bağlanması aktivatör ve hızlandırıcıların varlığında gerçekleşir [8].

Kükürdün kauçuk matrisi ile etkin bir şekilde çaprazbağ oluşturması için, kauçuk yapısında çift bağa komşu olan karbona bağlı hidrojenler olan allilik hidrojenin varlığı önemlidir. Vulkanizasyon için, halkalı yapıdaki rombik kristaller şeklinde olan çözünür kükürt (S₈) ve amorf, çözünmez yapıdaki polimerik kükürt olmak üzere iki tür kükürt kullanılmaktadır. Kauçuk endüstrisinde genellikle çözünür kükürt kullanılır. Çözünür kükürt halkaları, kükürt vulkanizasyon sisteminde açılmalı ve aktif kükürt alanlarını oluşturmalıdır [24]. Kükürt vulkanizasyonu Şekil 1.15'te gösterilmiştir.



Şekil 1.16. Cam elyaf

Filamentlerdeki lateks kaplama, demet ve uygulanacak alan arasında yapışma işi bir resorsinol formaldehit lateks (RFL) yüzey kaplaması ile gerçekleştirilir [28].

Cam elyaf takviyeli kompozitlerin basınç dayanımı göreceli olarak yüksektir ve su altı derin dalış uygulamalarında kullanımı için tercih edilmektedir. Cam elyaf takviyeli kompozitlerin elektriksel özellikleri, yüksek dielektrik dayanım gerektiren birçok alanda kullanılabilmesine izin vermektedir. Düşük maliyeti nedeniyle en çok kullanılan elyafıdır; ancak mekanik özellikleri ve spesifik mekanik özellikleri diğer takviye edici elyaflarla karşılaştırılmaz. Ayrıca yüksek maliyetlerinden dolayı yerlerini karbon elyaflara bırakmaktadırlar [29,30].

1.1.9.2. Bor

Uçak üretiminde kullanılan ilk elyaf olan bor elyafı, sızdırmaz bir cam haznede bor triklorürün pirolitik indirgenmesiyle tungsten veya karbon substrat üzerine ayrı monofilamentler halinde üretilir [29]. Şekil 1.17’de bor elyaf gösterilmiştir.



Şekil 1.17. Boron elyaf

Bor elyaflarının muazzam potansiyeli, benzersiz yüksek mukavemet, yüksek modül ve düşük yoğunluk özelliklerini birlikte taşımasından kaynaklanmaktadır [31].

1.1.9.3. Karbon/grafit

Karbon elyafın ticari üretimi 1970 yılında başlamış fakat en fazla üretimi cam elyafın üretiminden sonraki yıllarda gerçekleştirilmiştir [32]. Karbon elyaf çok iyi sürünme direnci, düşük yoğunluk ve yüksek modül ile yüksek gerilme dayanımına sahiptir. Sıcak hava ve alev gibi oksitleyici etkenlere karşı dirençleri yoktur ancak diğer tüm kimyasallara karşı dirençleri yüksektir. Şekil 1.18’de karbon elyaf gösterilmiştir.



Şekil 1.18. Karbon elyaf

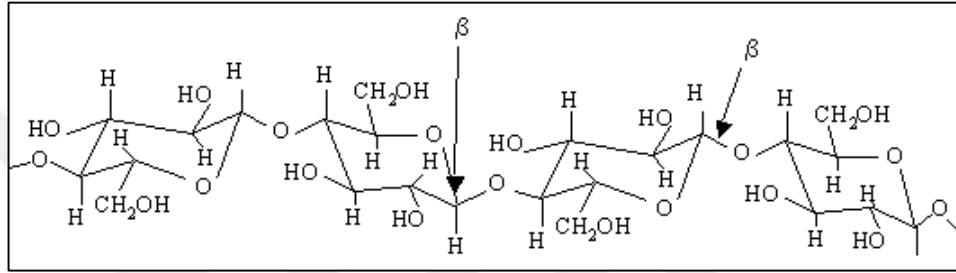
%98’i poliakrilonitrilden oluşmaktadır. 3000°C’de kullanılması halinde grafitleşme meydana gelir. Bu durumda çok daha yüksek modüllü karbon elyaflar ya da yeni adı ile grafit elyaflar elde edilir. Daha yüksek grafitleşme dereceleri genellikle daha fazla elektriksel ve termal iletkenlik verir ve bu yolla daha sert bir elyaf (daha yüksek modüllü) elde edilir. Polimerik matrisle etkileşimini arttırmak için elektrokimyasal işlemlerden yararlanır [33-34]. Şekil 1.19’da grafit elyaf gösterilmiştir.



Şekil 1.19. Grafit elyaf

1.1.9.4. Selüloz/odun

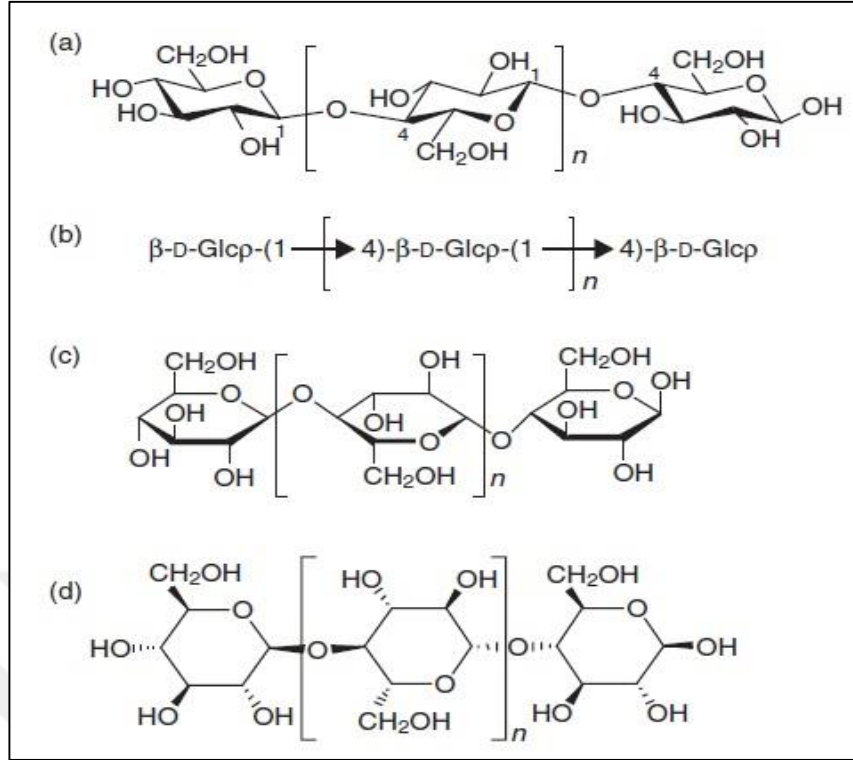
Odun elyafları, ağaçları, dalları ve ağaç köklerini oluşturan sert, lifli dokudur. Hindistan cevizi ağaçları ve bambular da lignoselülozik yapıları sebebiyle odunsu lifler arasında sayılırlar, fakat temelde odun elyafları ve odunsu elyaflar birbirinden farklıdır [35]. Şekil 1.20’de selülozun kimyasal yapısı gösterilmiştir. Odun elyafları, amorf bir hemiselüloz ve lignin matrisinde takviye edici selülozdan oluşan kompozitlerdir. Bu elyaflar veya bunların selüloz türevleri, polimerik malzemelerde takviye edici olarak kullanılabilir [36].



Şekil 1.20. Selülozun kimyasal yapısı

Bitkiler, fotosentez işlemiyle basit şekeri, glikozu üretir. Canlı bitki hücreleri daha sonra selüloz olarak bilinen lineer bir polimer oluşturmak için 15.000 glikoz molekülünü birbirine bağlar. Selüloz içindeki her bir yapı bloğu veya alt ünite, glikoz anhidrit birimi olarak adlandırılır. Selüloz olarak bilinen iki üniteli yapı, selülozun düzenli ve tekrar eden bir özelliği olmasına rağmen, temel monomer birimi yine de tek bir glikoz anhidrit olarak kabul edilir. Odun selülozda, bir selüloz molekülü içeren yaklaşık 10.000 glikoz anhidrit birimi vardır, bu nedenle polimerizasyon derecesi (DP) 10.000’dir. Böylece selüloz, β -1,4 glikosidik bağlarla uç uca bağlanmış glikoz anhidrit monomerlerinden oluşan uzun zincirli bir polimer olarak tanımlanabilir. Şekil 1.21’de selülozun temel yapıları gösterilmiştir.

Selüloz dünyadaki en bol bulunan biyopolimerdir ve biyosferdeki tüm sabit karbonun %40’ını oluşturur. Anselme Payen, “selüloz” terimini, 1838’de “çeşitli bitki dokularının asit ve amonyakla muamelesinden sonra geride kalan dirençli fibröz katı” olarak tanımlamıştır.



Şekil 1.21. Selülozun temel yapısının dört tipik gösterimi (a) Sterokimyasal; (b) kısaltılmış; (c) Haworth perspektifi; (d) Mills' Glcp = Glucopyranose (yani, halkada beş karbon atomu ve bir oksijen atomu içeren altı üyeli bir halka formundaki glikoz).

Yapı malzemeleri, ambalajlama, kağıt, tekstil, yalıtım ve diğer birçok endüstriyel üründe bulunur. Şekil 1.22'de odun elyaf gösterilmiştir [35].



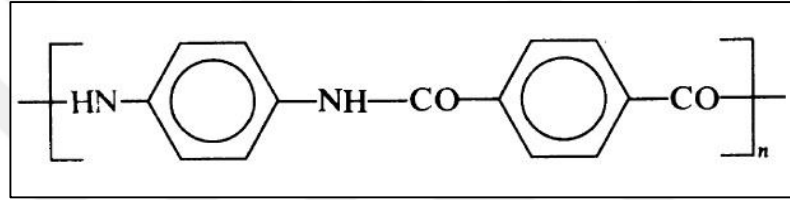
Şekil 1.22. Odun elyaf

1.1.9.5. Aramid

Aromatik poliamidlerden yapılan elyaflar, yüksek gerilme modülü ve olağanüstü ısı ve alev direnci ile birlikte yüksek mukavemet sunar. Aromatik ve alifatik poliamidlerin elyafları arasındaki fiziksel özellik farkları diğer mevcut elyaf sınıfları arasındaki farktan daha büyük olduğundan, 1971'de EI duPont deNemours tarafından aromatik

poliamidlerden yapılan elyaflar için yeni bir genel terim talep edilmişti. Ticaret Komisyonu, 1974 yılında, aromatik poliamid tipindeki elyafların tanımlanması için “aramid” terimini kabul etmiştir: Aramid, “içinde elyaf oluşturan maddenin, en az %85’ini içeren uzun zincirli bir sentetik poliamid olması ve (--O-NH-) bağlarının doğrudan iki aromatik halkaya bağlanması” anlamına gelir [37].

Kevlar, aramidler arasında kullanımı en yaygın polimerin ticari adıdır. Aramid, naylon gibidir, çünkü amid bağı ((CO-NH)) içerir, ancak polyesterde ve p-fenilendiaminde kullanılan tereftalik asit kopolimerize edilerek üretilir. Dolayısıyla bu aromatik poliamid, aramid olarak adlandırılır [27]. Şekil 1.23’te aromatik poliamidin kimyasal yapısı ve Şekil 1.24’te aramid elyaf gösterilmiştir.



Şekil 1.23. Aromatik poliamidin kimyasal yapısı

Aromatik poliamidlerden (aramidler) yapılan lifler, diğer organik liflerin iki katından daha fazla bir gerilme mukavemetine ve en iyi inorganik malzemelerin neredeyse iki katı bir modüle sahiptir [38].



Şekil 1.24. Aramid elyaf

En/boy oranı (uzunluk/çap oranı), kısa elyafın takviye yeteneğinin belirlenmesinde önemli bir özelliktir. Elyafın kompozit içerisinde beklenen etkilerini gösterebilmesi için kauçuk matrisinde çok düzgün bir şekilde dağılması gerekir. İşleme tekniği de önemli bir parametredir. Ek olarak, elyaf ve elastomer arasında yüksek düzeyde bir

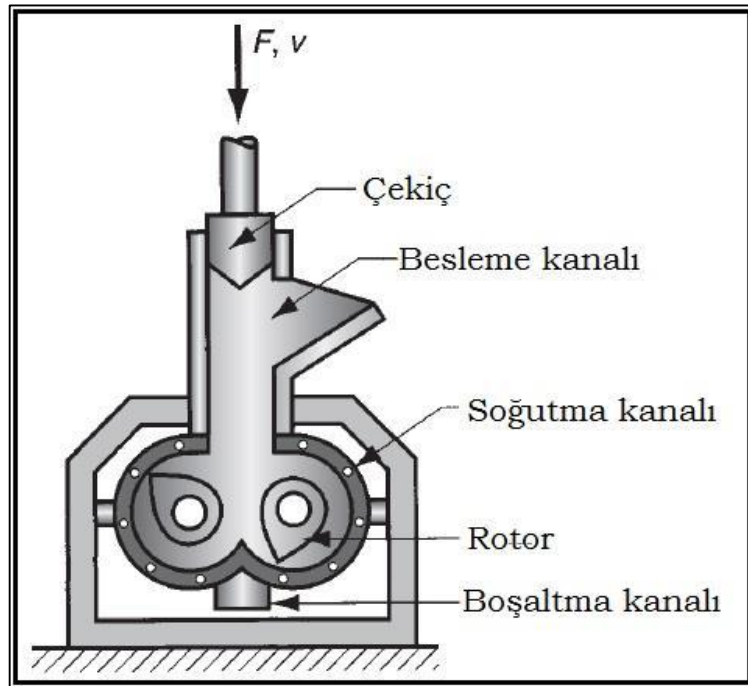
yapışma elde edilmelidir. Yapışma, muamele edilmemiş standart elyaf için tamamen mekanik olabilir veya elyaf, arayüzey oluşturmak için gerekli kimyasal yapıya sahip olabilir.

Kauçukta dağılımı kolaylaştırmak için bir kauçuk içinde ön karışım (masterbatch) formunda üretilen para-aramid lifi (pulp), anizotropi, takviye edicilik ve dinamik özellikler açısından diğer kısa aramid elyaflardan daha iyidir [39].

1.2. Kauçuk Hamuru Hazırlamada Kullanılan Ekipmanlar

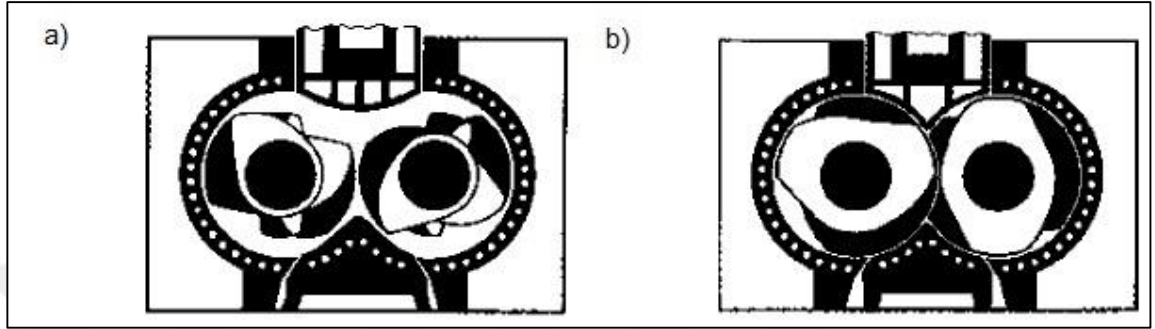
1.2.1. Dahili karıştırıcı (Banbury)

Dahili karıştırıcılar ilk olarak 1916'da Fernley H. Banbury tarafından geliştirilmiştir (Şekil 1.25). Günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır çünkü mile kıyasla çok daha verimli bir karıştırma sağlar. Dahili karıştırıcılar, kapalı bir metal boşlukta birbirlerine doğru dönen iki rotor veya bıçaktan oluşur. Bu rotorlar teğet olabilir veya birbirine geçebilir (Şekil 1.26). Rotorların bulunduğu boşluk, üst kısmından kauçuk, dolgu maddeleri ve çeşitli kimyasalların yerleştirilebileceği bir yükleme oluğuna açılmaktadır. Karışım, döngüsünün tamamlanmasından sonra, altındaki bir kapaktan boşaltılmaktadır [8,40].



Şekil 1.25. Dahili karıştırıcı (Banbury)

Dahili karıştırıcı, mil ile kıyaslandığında daha hızlı, daha temiz (karbon siyahı, silika ve kil gibi tozlu malzemelerden daha az toz üretir), daha az zemin alanı kullanır ve operatöre daha az duyarlıdır. Bununla birlikte, milde olduğu gibi kalınlık ayarı ve karışımın durumunu görsel değerlendirme fırsatı dahili karıştırıcıda söz konusu değildir.



Şekil 1.26. Dahili karıştırıcı rotor tipleri a) Tanjantsal rotor b) Birbirine geçen rotor

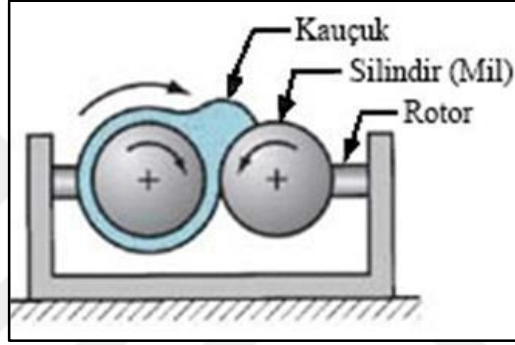
Dahili karıştırıcı, iki ila on dakika kadar bir zamanda karışıma olanak tanır. Karıştırılan hamurun sıcaklığı, karıştırma odasının yanındaki bir sıcaklık ölçer ile ölçülür. Karıştırma işlemi sırasında ölçülebilen ve kontrol edilebilecek diğer parametreler elektriksel güç (amper veya Watt) ve zamandır [8,40]. Şekil 1.27’de bu çalışmada kullanılan laboratuvar ölçekli dahili karıştırıcı gösterilmiştir.



Şekil 1.27. Laboratuvar ölçekli dahili karıştırıcı (Banbury)

1.2.2. Çift silindirli açık mil (Two roll mill)

Şekil 1.28'de gösterilen çift silindirli mil, sıcaklığı su ya da buhar ile kontrol edilebilen, yatay konumdaki iki paralel, birbirine doğru dönen vee ağır metal silindirden oluşur. Bu silindirlerin aralarındaki mesafeye “kıskaç” denir ve bu silindirlerin kıskacı ayarlanabilir. Arka silindir genellikle ön silindirden daha hızlı döner; bu fark, kesme kuvvetlerini artırır. Silindir hızlarındaki farka sürtünme oranı (friction ratio) denir. Kauçuk genellikle ön silindirin etrafında bir bant oluşturur. Mil ile karıştırma, kauçuk endüstrisinin başlangıcına dayanan en eski kauçuk karıştırma yöntemidir. Bununla birlikte, nispeten yavaş bir yöntemdir ve üretim kapasitesi sınırlıdır[40].



Şekil 1.28. Çift silindirli açık mil (Two roll mill)

Silindirler arasındaki mesafe tipik olarak 0,25 ila 5,0 cm arasında değişebilir [8]. Şekil 1.29'da bu çalışmada kullanılan çift silindirli açık mil gösterilmiştir.

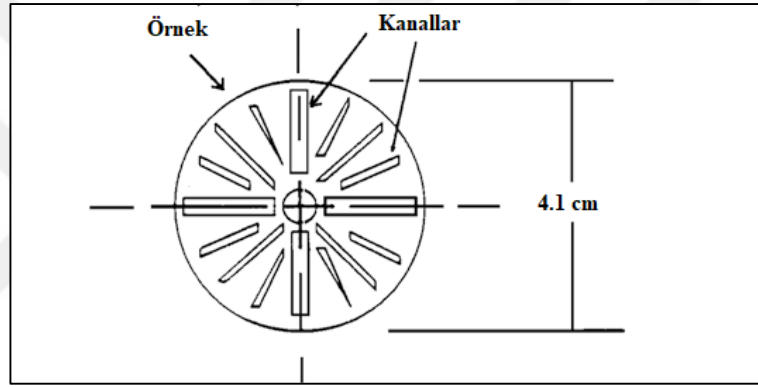


Şekil 1.29. Çift silindirli açık mil

1.3. Kauçuk Hamuru Karakterizasyon Yöntemleri

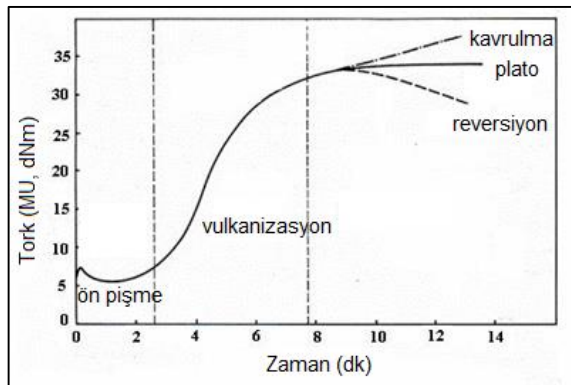
1.3.1. Hareketli kalıp reometresi (MDR)

Kauçuk hamurunun vulkanizasyon özelliklerini belirlemek için ısı ve basınç altındaki akış özellikleri, özel kalıp tasarımına sahip, alt ve üst çeneden oluşan hareketli kalıp reometresi (moving die rheometer, MDR) ile elde edilir. Sabit hacimli bir kalıba yerleştirilen kauçuk hamuruna ısı ve basınç etkisinde, sabit frekansta (1,67 Hz), sabit genlikteki (0,5 °arc) salınım deformasyonu uygulanır. Test sırasında çaprazbağ miktarındaki artışın sebep olduğu tork değişimi zamana karşı kaydedilir. Şekil 1.30'da MDR kalıp geometrisi gösterilmiştir [8].



Şekil 1.30. MDR kalıp geometrisi [28]

Bu amaçla kullanılan iki çeşit reometre vardır: salınımlı disk reometresi (oscillating disc rheometer, ODR) ve hareketli kalıp reometresi (moving die rheometer, MDR). Şekil 1.31'de standart bir reometre eğrisi ve Şekil 1.32'de bu çalışmada kullanılan reometre cihazı gösterilmiştir.



Şekil 1.31. Standart reometre eğrisi

Kauçuk hamurunun MDR'de vulkanize olması gerçek bir izotermal vulkanizasyona yakın kabul edildiğinden, hidrolik preste vulkanizasyon işlemi, reometre eğrisinden okunan vulkanizasyon zamanından faydalanılarak gerçekleştirilir [8,40].



Şekil 1.32. Hareketli kalıp reometresi (Moving die rheometer, MDR)

1.3.2. Kauçuk proses analizörü (RPA)

Kauçuk proses analizörü kauçuk hamurlarının vulkanizasyon öncesinde, vulkanizasyon sırasında ve vulkanizasyondan sonra viskoelastik özelliklerini analiz etmek için kullanılır. Klasik hareketli kalıp reometrelerine görünüm olarak benzemektedir, fakat robotik motoru sayesinde çeşitli gerinim ve frekanslarda salınım üretebilmektedir. Bu sayede incelenen örneğin çok sayıda dinamik özelliği aynı anda izlenebilir. Bu özellikler depo modülü (G'), kayıp modül (G''), sönümlleme faktörü ($\tan\delta$), kompleks viskozite (η^*) ve dinamik viskozite (η') olarak sıralanabilir.

RPA'nın sıcaklık taraması özelliğini kullanarak kısa bir süre içerisinde hamurun ilk önce herhangi bir vulkanizasyonu önleyecek kadar düşük bir sıcaklıkta işleme özelliklerini, daha sonra sıcaklığın artması ile vulkanizasyonun sağlanması ve sonrasında vulkanizat özelliklerine tek bir cihaz ile ulaşabilme avantajı sağlanabilir [40]. Şekil 1.33'te, deneysel çalışmada kullanılan kauçuk proses analizörü cihazı gösterilmiştir.



Şekil 1.33. Kauçuk proses analizörü

1.4. Vulkanizasyon İşlemi

Şekil 1.34’te bu çalışmada kullanılan hidrolik pres gösterilmiştir. Hidrolik pres 200 bara kadar basınç uygulayabilen, sabit alt plaka ve hareketli üst plakaya sahiptir. Test örneklerini hazırlamak üzere belirli kalınlıklarda ve plaka halinde kauçuk hamurlarının vulkanize edilmesinde kullanılır



Şekil 1.34. Hidrolik pres

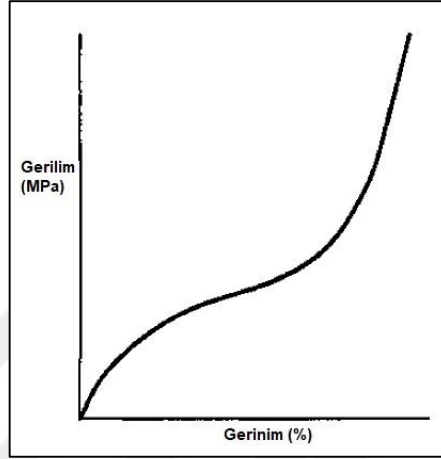
1.5. Vulkanizasyon Sonrası Karakterizasyon Yöntemleri

1.5.1. Çekme testi (Universal test cihazı ile)

Çekme testi, kauçuk endüstrisinde en sık yapılan testlerden biridir. Bu test, papyon şeklinde kesilmiş kauçuk bir örneğin (Şekil 1.36) önceden belirlenmiş bir hızda (genellikle 500 mm / dak.) hareketli üst çene tarafından çekilmesi ile gerçekleştirilir.

Çekme testi ile malzemelerin kopma dayanımını, kopma anındaki uzama ve elastik modülü gibi önemli mekanik özellikleri analiz etmek mümkündür.

Gerinim-gerilim grafiklerinden faydalanarak mekanik özellikler yorumlanır. Papyon şeklinde kesilen örnek, çekme cihazı çenelerinin arasına sıkıştırılır ve sabit hızda üst çene tarafından çekilirken deformasyona karşı verdiği direnç ölçülür. Test, numune kopana kadar sürdürülebilir. Test verilerine göre örneğin hangi gerilimde ne kadar uzadığı ve koptuğu gibi verilere ulaşılabilir. Kauçuklar için tipik gerilim-gerinim eğrisi Şekil 1.35'te verilmiştir.



Şekil 1.35. Kauçuklar için tipik gerilim-gerinim eğrisi

ASTM D412 ve ISO 37, vulkanize olmuş bir kauçuk örneğin gerilim-gerinim özelliklerini ölçmek için kullanılan standart prosedürleri detaylandırmaktadır. Kopma dayanımı, papyon şeklindeki örneğin uzaması sırasındaki maksimum gerilmeyi vermektedir [40].



Şekil 1.36. Papyon şeklinde kesilen numune örneği

1.5.2. Isıl yaşlandırma testi

Amaç, vulkanize olmuş numunelerin ısı ile muamele edilmesinin ardından mekanik özelliklerinin incelenmesi ile ısıl dayanımının analiz edilmesidir. Belirli sıcaklık ve sürede ısıl yaşlandırma sonrasında, mekanik testler yinelenerek mekanik özelliklerdeki

değişim belirlenir. Isıl yaşlandırma, çoğunlukla hava sirkülasyonlu etüvde gerçekleştirilir. Şekil 1.37’de bu test için kullanılan etüvün bir görseli verilmiştir.



Şekil 1.37. Isıl yaşlandırma testi için kullanılan etüv

1.5.3. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz, bir örnek kütesinin kontrollü bir atmosferde kontrollü bir sıcaklık programına maruz kalması nedeniyle kütesinin sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak izlendiği bir tekniktir.

TGA cihazı temelde hassas bir teraziden oluşmaktadır. Bu terazi bir fırının içinde bulunur ve deney sırasında fırın ısıtılır veya soğutulur. Örneğin kütesi test boyunca izlenir. Numune, bir gaz atmosferinde tutulur. Bu gaz inert veya reaktif bir gaz olabilir. Şekil 1.38’de bu çalışmada kullanılan TGA cihazı gösterilmiştir.

Apsis (X eksen) zaman veya sıcaklık olarak gösterilebilir ve ordinat (Y eksen) ağırlık (mg) veya ağırlık yüzdesi (%) olarak görüntülenebilir.

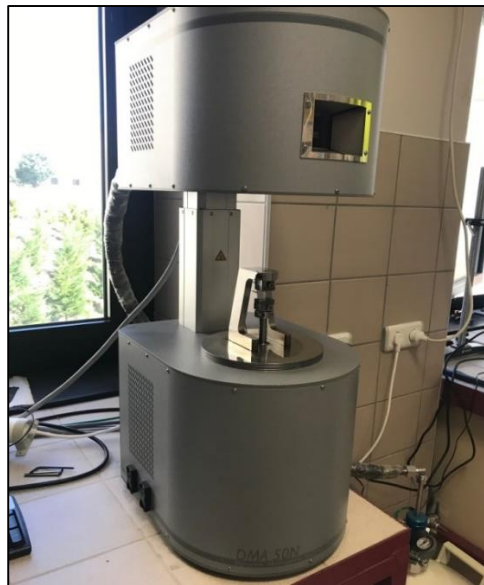


Şekil 1.38. Termogravimetrik analiz cihazı (TGA)

Bu teknik ile su, çözücü ve plastikleştirici kaybı, dekarboksilasyon, piroliz, oksidasyon, ayrışma, % bileşim analizi gibi önemli analizler gerçekleştirilebilmektedir [41].

1.5.4. Dinamik mekanik analiz (DMA)

Dinamik mekanik analiz, bir numuneye döngüsel bir Şekilbir deformasyonun seçilen frekans ve sıcaklıklarda uygulandığı bir tekniktir. Basitçe bir numuneye salınımlı bir kuvvet uygulamak ve malzemenin bu kuvvete verdiği cevabı analiz etmek olarak tanımlanabilir[42,43]. Şekil 1.39’da bu çalışmada kullanılan DMA cihazı gösterilmiştir.



Şekil 1.39. Dinamik mekanik analiz cihazı (DMA)

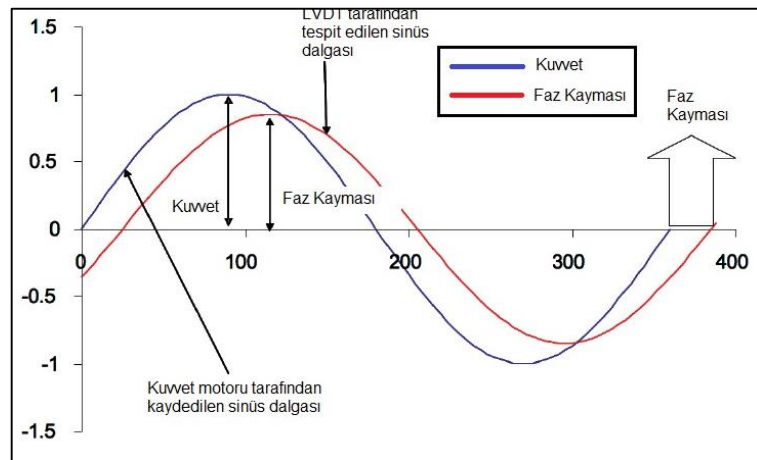
DMA, bilinen bir geometriye sahip örneğe sinüsoidal deformasyon uygulayarak çalışır. Örnek kontrollü bir gerilim veya kontrollü bir gerinime tabi tutulabilir [43]. Şekil 1.40'ta DMA cihazının numune yerleştirme bölmesi gösterilmiştir.



Şekil 1.40. Dinamik mekanik analiz cihazı (DMA) test bölmesi

Depo modülü (germe modu için E'), örneğin elastik davranışının bir ölçüsüdür. Kayıp modülün depo modüle oranı olarak tanımlanan sönemleme (damping) faktörü, $\tan \delta$ olarak da bilinir(Eşitlik 1.3). Bir malzemenin enerjiyi dağıtma yeteneğinin bir ölçüsüdür [42,43]. Şekil 1.41'de uygulanan sinüsoidal gerilimin gerinim ile ilişkisi, ortaya çıkan faz gecikmesi ve deformasyonu gösterilmiştir.

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (1.3)$$



Şekil 1.41. Uygulanan sinüsoidal gerilimin gerinim ile ilişkisi, ortaya çıkan faz gecikmesi ve deformasyonu

1.5.5. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)

Taramalı elektron mikroskopisi (SEM), yüksek büyütme oranlarında yüksek çözünürlüklü görüntüler üretir ve çok küçük nesneleri ve çok küçük özellik değişimlerini değerlendirmeye olanak tanır [44].

SEM, katı örneklerin yüzeyinde çeşitli sinyaller üretmek için odaklanmış bir yüksek enerjili elektron demeti kullanır. Çoğu SEM uygulamasında, veri, numunenin yüzeyinin seçilen bir alanı üzerinde toplanır ve mekansal farklılıkları gösteren iki boyutlu bir görüntü oluşturulur. SEM ayrıca örnek üzerinde seçilen nokta konumlarının analizlerini yapabilir. Şekil 1.42’de SEM analizi cihazı gösterilmiştir.



Şekil 1.42. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

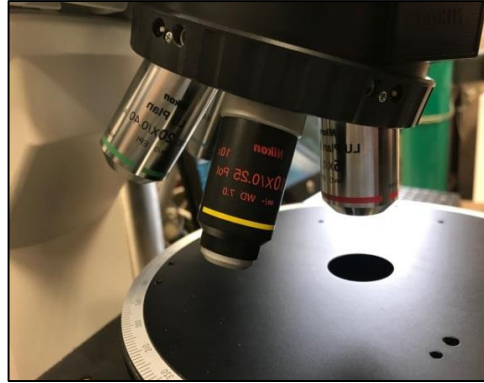
1.5.6. Polarize optik mikroskop (POM)

Mikroskop, çıplak gözle görülemeyecek kadar küçük cisimlerin birkaç çeşit mercekle yardımıyla büyütülerek görüntüsünün incelenmesini sağlayan bir alettir. Işığın polarizasyonunu sağlamada, ışığın yayılma doğrultusuna dik bir doğrultuda içinden geçen dalgaları kutuplayan kısma polarizör denir. Kendisine gelen dalgaların kontrolüne yarayan ve yapı elemanı bakımından polarizörün aynısı olan kısma ise analizör denir. Şekil 1.43’te bu çalışmada kullanılan polarize optik mikroskop gösterilmiştir.



Şekil 1.43. Polarize optik mikroskop

Polarize optik mikroskopta, elyafların çift kırıcılığına bağlı olarak değişik renk bantları görülür. Yol farkı maddenin kalınlığı ile arttırıldığından renkler de kalınlığa bağlı olarak değişir. Yün, ipek, selülozik rejenere lifler ile sentetik elyaflar net bir parlaklık ve karanlık değişimi gösterir. Karanlık olduğu an sönüm noktasıdır. Spiral yapılu elyaflar ise sönüm noktasında tamamen karanlık değildir ve bu durum liflerin ayırt edilmesini sağlar. Şekil 1.44’te POM mercekleri gösterilmiştir.



Şekil 1.44. POM mercekleri

Bu durum dışında, polarize mikroskop, zarar görmüş elyafların tanınmasında, en boy oranı tahminlerinde de kullanılabilir. Lifler kuvvetle çekildiği zaman, lif oryantasyonunda normal hale göre farklılaşma olur. Çünkü çekilmiş liflerde kristaller daha düzgündür. Bu Şekildeki lifler polarize mikroskopta daha parlak görülür. Özellikle mekanik işlemlerde zarar görmüş lifler bu yöntemle ayırt edilebilir [45].

2. LİTERATÜR TARAMASI

Literatür incelendiğinde, kısa elyaf takviyeli kompozitler arasında kauçuk matrisli olanların, düşük maliyetleri, işleme avantajları ve yüksek mukavemetleri nedeniyle büyük önem kazandığı görülmektedir. Takviye derecesinin kauçuk matrisinin doğası, elyafın cinsi, elyafların konsantrasyonu ve oryantasyonu, elyaf-kauçuk yapışması (güçlü bir arayüz oluşumu), elyafın uzunluğu ve en boy oranı gibi birçok parametreye dayandırıldığı çalışmalara rastlanmaktadır.

Hamed ve Li, 1977 yılında yaptıkları bir çalışmada, işlenmiş selüloz (odun) liflerinin ticari EPDM elastomerlerinin genel özellikleri üzerindeki etkisini araştırmışlardır [46]. İyi yönlendirilmiş bir kompozit levhanın vulkanizasyondan önce ve sonra mekanik özelliklerini araştırmışlar ve bu kompozitlerin özelliklerini tahmin etmek için kullandıkları yarı-ampirik denklemleri, elyaf konsantrasyonu, etilen içeriği ve doymamışlık açısından türetmişlerdir. Ayrıca karbon karası tiplerinin, kür sistemlerinin, şişme davranışlarının ve reolojik özelliklerin etkisini de incelemişlerdir. Özellikler incelendiğinde düşük selüloz elyaf konsantrasyonlarında kopma dayanımında artma olduğunu görmüşlerdir. Reolojik özellikler üzerinde belirgin bir değişme meydana gelmediğini söylemişlerdir. Etilen içeriği ve yapıdaki doymamışlık ne kadar yüksekse nihai kompozitin özelliklerinin o kadar iyi olduğunu belirtmişlerdir. EPDM matriste selüloz elyaf kullanımının, çözücülerle muamele edildiğinde meydana gelecek şişmeyi azalttığını, yani şişme dayanımını arttırdığını belirtmişlerdir.

Manchado ve Arroyo 2002 yılında yaptıkları bir çalışmada aramid, cam ve selüloz kısa elyaflarının, NR, EPDM ve SBR'nin işlenme davranışı, çaprazbağ yoğunluğu ve mekanik özellikleri üzerine olan etkisini araştırmıştır [47]. İki farklı elyaf oranında (10 ve 20 phr) hamur hazırlayarak, elyafların, özellikle de aramid elyaflarının, bu kauçuklar için etkili takviye edici ajanlar olduklarını ve bu yüzden çekme modülü ve mukavemeti, aşınma direnci gibi mekanik özelliklerinde belirgin bir artışa neden olduğunu göstermiştir. Dahası, vulkanizasyonun %97'sine erişmek için geçen

zamanın, $t'_{(97)}$, azaldığı gözlenmiştir. Bu da kullanılan kauçuğa bakılmaksızın elyafların vulkanizasyon hızını artırma eğiliminde olduğunu göstermiştir. Lifler ayrıca çaprazbağ miktarında, özellikle de aramid liflerinin, artışa neden olduğunu belirtmişlerdir.

Pazur Walker, peroksit ve kükürt pişirme sistemlerini EPDM kauçuğuna uygulamış ve vulkanizatın mekanik ve dinamik performans özelliklerini şişme ölçümleri, gerilim-gerinim özellikleri ve nükleer manyetik rezonans (NMR) spin eko ölçümleri kullanarak araştırmışlardır [48]. Dikümil peroksitin aktif konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak, çaprazbağ miktarında, reometre eğrisine ve şişme sonuçlarına bakılarak, bir artış olduğunu belirtmişlerdir. Sertlik ve modül doğrusal olarak artarken, uzama ise peroksit konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak azalmıştır. Kükürt pişirme sistemi kullanılan vulkanizatlarda reversiyon gözlenmiştir. Çaprazbağ miktarı ve sertlik peroksit pişirme sistemi kullanılan vulkanizatlara oranla daha yüksek bulunmuş ve çekme dayanımları azalmıştır.

Cataldo ve ark. doğal kauçuk esaslı bir reçetede aramid ve polietilen teraftalat (PET) kısa liflerinin etkilerinin araştırılması üzerine bir çalışma yapmıştır [49]. Farklı yüzey alanlarına sahip PET lifleri ve aramid lifi kullanılarak farklı bileşimler hazırlamış; reometre testi, viskozite ölçümü ve sertlik testi yapmışlardır. PET liflerinin, fiyat ve performans açısından en uygun lifler olduğunu belirtmişlerdir. Düşük uzamalarda güçlü bir takviye sağladığını ve matristeki aşırı ısı birikimini önlemek için en iyi yükleme seviyesinin 2–4 phr aralığında olduğunu göstermişlerdir. PET liflerinin yüksek kalıcı deformasyona sebep olduğunu, bununla birlikte aramid elyafların çok pahalı olmalarına ve düşük uzamalarda çok iyi bir takviye sağlamalarına rağmen, PET elyaflar gibi yüksek kalıcı deformasyon gösterdiği sonucuna varmışlardır.

Kashani, 2009 yılında, kısa aramid elyaflarının lastik sırt hamurlarında takviye ediciliklerini araştırmıştır [50]. Bu amaçla MDR, DMA, aşınma, çekme, kopma yüzeylerine SEM testleri ve şişme ölçümü yapmıştır. Elyaf yönlenmesini, şişme yöntemi ile elde edilen anizotropi derecesi ile kantitatif olarak değerlendirmiştir. Kısa aramid elyafların, lastik sırt karışımının modülünü ve sertliğini arttırabildiğini, ancak kopma sırasındaki dayanım ve uzamayı hafifçe azalttığını göstermiştir. Elyaf takviyeli kompozitin aşınma direncinin referans vulkanizatinkine yakın olduğunu göstermiştir.

Kısa aramid elyaf içeren lastik sırt karışımı için daha düşük yuvarlanma direnci ve daha yüksek çekiş gücü öngörmüşlerdir.

Shirazi ve Noordermeer 2010 yılında; önemli ölçüde daha yüksek dayanım sağladığı gerekçesiyle aramid elyafları seçerek, doğal kauçuk (NR) ile birlikte bir kamyon lastiği sırt hamurları hazırlamışlardır [51]. Üç farklı yüzey işlemi türü (standart, RFL kaplı, epoksi kaplı) ile Teijin Aramid'den elde edilen aramid elyaflarla birlikte doğal kauçuk kompozitleri hazırlamışlardır. Karşılaştırma için de, EPDM bazlı tipik bir hortum hamurunu referans almışlardır. RFL kaplı aramid elyafların EPDM matrisle daha iyi etkileşim sergilediği gözlenirken, NR'de RFL kaplamanın diğer iki yüzey işlem tipinden bir farklılık göstermediğini söylemişlerdir. Bunun birkaç nedeni olabileceğini, önemli sebeplerden birinin oksidasyon olabileceğini vurgulamışlardır. RFL'nin NR'ye yapışma sürecinde, RFL'deki lateksin, elyaf kaplaması ile kauçuk arasında kimyasal bağların oluşturulmasında önemli bir rol oynadığını, öte yandan, bu lateksin oksitlenebileceğini ve oksidasyondan sonra RFL'nin kimyasal olarak doğal kauçuğa yapışma yeteneğinin azalacağını belirtmişlerdir. Sadece kimyasal yapışmanın değil, aynı zamanda elyaf-matris arası mekanik etkileşimin de takviye mekanizmasında etkili olduğunu göstermişlerdir. “Arayüzde iyi bir sürtünme olduğunda, elyaflar kimyasal yapışma olmadan dahi yüksek uzamalarda bile takviye sağlayabilir” yorumunu yapmışlardır.

Shirazi ve Noordermeer 2011 yılında ise; NR ve EPDM kauçuklarının kısa aramid elyaflarla güçlendirilmesini etkileyen faktörleri araştırmıştır [52]. Bu çalışmada, EPDM ve NR olmak üzere iki tip kauçuk kullanarak, kısa aramid elyafların tipik radyatör hortumu ve kamyon lastiği sırt reçeteleri üzerindeki dinamik ve mekanik etkilerini incelemişlerdir. Aynı zamanda farklı vulkanizasyon sistemlerinin etkisine de bakmışlardır. Bu amaç ile RPA, DMA, çekme testi ve kopma yüzeylerine SEM testleri uygulamışlardır. İncelenen farklı kısa elyaf / kauçuk kompozitlerinde, RFL ile muamele edilmiş elyaflar ile peroksitle vulkanize edilen EPDM durumunda matris ve elyaf arasında yapışmanın kimyasal olarak gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Ek olarak, vulkanizasyon sisteminin elyaf-kauçuk etkileşiminde belirleyici bir faktör olduğunu göstermişlerdir. Özellikle EPDM kauçuk ve RFL ile kaplı kısa aramid elyaflar arasında peroksit vulkanizasyonu ile iyi bir bağlanma olduğunu belirtmişlerdir. Kimyasal

yapışma olmadığında bile, kısa aramid elyafları eklemenin, mekanik etkileşimler nedeniyle kauçuk hamurlarının mekanik özelliklerini geliştirdiği de görülmüştür.

Shirazi ve ark. kükürt ile vulkanize edilmiş NR ve peroksit ile vulkanize edilmiş EPDM matrislere aramid dahil olmak üzere RFL kaplı çeşitli tipte sürekli elyafların yapışmasını incelemişlerdir [53]. Pişirici ve elyaflar, dâhili karıştırıcıda hazırlanan ön karışıma milde eklenmiştir. RPA, yaşlanma testi ve sıyırma testlerini (strap peel adhesion force tests, SPAF) gerçekleştirmişlerdir. Sonuç olarak yaşlanma öncesinde elyafların matrise daha iyi yapışma sergilediğini görmüşlerdir. Peroksitle vulkanize edilmiş EPDM için RFL ve kauçuk arasında kimyasal bağlar oluşur; ancak peroksitli sistemde yapışma sınırlıdır. Ayrıca peroksitin doymuş zincirli polimerlerde bile çaprazbağ oluşturabildiği gerçeği göz önüne alınarak elyaf-matris arasındaki yapışmanın yaşlanmadan etkilenmemesi gerektiği yorumlarını yapışma deneyleri ile kanıtlamışlardır.

Shibulal ve Naskar, elyaf yükleme oranının ve uzunluğunun, doğal halinin ve işleme koşulları altında kompozitin mekanik ve termal özellikleri üzerindeki etkilerini araştırmışlardır [54]. Bu amaçla resorsinol formaldehit lateks (RFL) kaplı aramid kısa elyaf ve bir poliolefin bazlı termoplastik elastomer (etilen okten kopolimeri, EOC) bazlı kompozitleri eriyik karıştırma tekniği ile hazırlamışlardır. Örneklerle çekme testi, fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), DMA, TGA testleri ve SEM analizi uygulamışlardır. Sonuç olarak elyaf yükleme oranı ve uzunluğunun bir fonksiyonu olarak modülde artış gözlemişlerdir. Elyaf ve matris arasındaki zayıf arayüzey etkileşimi ve 6 mm'yi geçen elyaf boyları kullanımında agregalar oluşmuş ve kompozitin özelliklerinde düşme meydana gelmiştir. Bu sorunu çözmek için, aramid lifi üzerine maleik anhidrit aşılansmış polibütadien (MA-g-PB) uygulanmıştır. Bu yolla elyaf dispersiyonunda iyileşmeler sağlanmıştır. Bu sonuçlar, maleik anhidrid ilaveli polibütadienin, çok işlevli arayüz modifiye bir uyumlaştırıcı olduğunu işaret etmektedir. Muamele edilen elyafın FTIR analizleri ve kompozitin çekme testi kopma yüzeylerinin SEM analizleri ile bu sonuçları desteklemiş ve açıklamıştır.

Shirazi ve Noordermeer 2012 yılında; farklı yüzey işlemlerine sahip kısa aramid elyafları (standart ve RFL kaplı), NR ve EPDM esaslı, karbon karası içeren iki farklı hamur üzerinde dinamik özellikler ve arayüzey oluşumu açısından incelemişlerdir

[55]. RPA ve DMA testleri ile gözlenen depo modülündeki artışın iki ana sebebi olduğunu, elyaf ve kauçuk matrisi arasındaki mekanik ve kimyasal etkileşimlerin matris tipine, sıcaklığa, dinamik gerinime ve olası uygulamaya bağlı olarak değişebileceğini belirtmişlerdir. Kısa elyaflar ile kauçuk matris arasında mükemmel bir uyumun gözlenememesi halinde, beklenen takviyenin gerçekleşmesinin mümkün olmadığını vurgulamışlardır. Genel bir sonuç olarak sürekli elyaflara kıyasla kısa elyafların takviye ediciliğinin çok daha az olduğu, fakat işleme yöntemlerinin daha az maliyet ve zahmet gerektirmesi sebebiyle hala tercih edilebilir olduğu yorumunu getirmişlerdir. Kauçuklar ve elyaflar arasında takviye ediciliği sağlayan noktanın kimyasal etkileşimlerden ziyade mekanik etkileşimler olduğunu belirtmişlerdir.

Meissner ve Rzymski 2013 yılında, SBR ve kısa elyaf kullanılarak hazırlanan kompozitleri, karbon karası içeren alternatifleri ile vulkanizasyon süreci ve mekanik özellikleri açısından kıyaslamışlardır [56]. Hamurları oda sıcaklığında çift silindirli mil kullanarak hazırlamışlardır. Karakterizasyon aşamasında RPA, viskozimetre ve universal test cihazı kullanmışlardır. Karbon karası içeren kompozitlerin mekanik özelliklerinin elyaf takviyeli olanlardan üstün olduğu, kısa elyafların eklenmesinin (referans numuneyle karşılaştırıldığında), gerilme mukavemetinin hafifçe artmasına neden olduğu, sertliği arttırdığı ve kopmada uzamayı da düşürdüğü sonuçlarına varmışlardır.

Hintze ve ark. EPDM kauçukta iki tip aramid elyaf (standart ve RFL kaplı) kullanarak, bu elyafların matrisle etkileşimini ve dağılımının kompozitin mekanik özellikleri üzerine olan etkilerini araştırmıştır [57]. Matris ve elyaf arasındaki etkileşimi daha net görebilmek için karbon karası kullanmamışlardır. 40 rpm karıştırma hızında dahili karıştırıcı ile örneklerini hazırlamış, çift silindirli milden geçirmişlerdir. Amaçları doğrultusunda çalışmaları boyunca elyafların dağılımını, uzunluğunu ve mekanik özelliklere etkisini analiz etmek için floresan mikroskobu, konfokal lazer mikroskobu (CLSM), sıyrılma-yapışma kuvveti testi (SPAF), çekme testi ve SEM analizi yapmışlardır. Sonuçta RFL kaplı poli(parafenilen tereftalamid) (PPTA) elyaflarının matriste düzgün dağılım sergileyemediğini ve ko-poli-(parafenilen-3,4-oksidifenilen tereftalamid) (PP/ODPTA)'in dâhili karıştırıcıdaki kesme gerilimlerine daha iyi dayanabildiğini ve boyunu orijinale yakın tutabildiğini göstermişlerdir. RFL kaplamasının da elyaf kırılmasına karşı bariyer görevi gördüğünü söylemişlerdir. RFL

ile EPDM matris arasında kimyasal etkileşim bulunduğunu, bu etkileşimin standart elyafa karşı mekanik özellikleri daha fazla geliştirdiği sonucuna varmışlardır. Bu olumlu etkinin sadece oluşan yeni kimyasal etkileşimlerden değil elyaf boyunun neredeyse kırılmadan kalması sayesinde de olduğunu vurgulamışlardır.

Hintze ve ark. farklı işleme koşullarının ve elyaf içeriklerinin ortaya çıkan morfoloji ve makroskopik özellikler üzerindeki etkisini, şeffaf bir EPDM matrisi kullanarak floresan ve konfokal lazer mikroskobu yardımı ile incelemişlerdir [58]. Proses koşullarının elyaf kırılmasını ve takiben kompozit morfolojisi ve özelliklerini doğrudan etkileyen anahtar faktör olduğunu bulmuşlardır. 3,8 mm uzunluğunda ve 12 µm çapında PPTA kısa elyafları kullanmışlardır. Dahili karıştırıcı ve mil yardımıyla iki adımda örneklerini hazırlamışlardır. Örneklere RPA, DMA, çekme testi ve morfoloji analizi için mikroskop tekniklerini uygulamışlardır. Elyaf en/boy oranı, elyafın hacimsel oranı, oryantasyonu ve elyaf-elastomer etkileşimi gibi ana etki faktörlerini incelemiş ve nihai vulkanizat özellikleriyle ilişkilendirmişlerdir. Aramid liflerinin en/boy oranının işleme sırasında oldukça azaldığını görmüşlerdir. Sadece milde hazırlanan hamurların içerisindeki aramid liflerinin en/boy oranının, dahili karıştırıcıda hazırlanan hamurlardakine kıyasla neredeyse iki katı olduğunu göstermişlerdir. Bu oranın değişmesinde iki ana faktör olduğunu ve bunların elyafın sık sık bükülmesi kaynaklı fibrilasyona uğraması ve kesme gerilimleri sebebiyle kırılmaya maruz kalması olduğunu söylemişlerdir. Ölçülen en/boy oranlarının tam mukavemeti sağlaması gereken en boy oranından oldukça düşük olduğunu görmüşlerdir. Elyaf-elastomer arayüzü büyüdükçe statik modül artacağından, kopma uzamasının azaldığını ve dinamik modülün de arttığını söylemişlerdir. Gerinim değeri arttıkça elyaf çekilmesi nedeniyle depo modülünün düşeceğini göstermişlerdir.

Hintze ve ark. peroksit ile vulkanize edilen EPDM ve kükürt ile vulkanize edilen NR hamurlarına iki tip kısa aramid elyafı (standart ve RFL kaplı) eklenmiş kompozitleri dinamik mekanik termal davranış, ısı birikimi ve yorulma dayanımı açısından değerlendirmiştir [59]. Elyaflar dâhil edilmeden ön karışım dâhili karıştırıcı içerisinde hazırlanmış ve elyaflar milden geçirme aşamasında eklenmiştir. Karakterizasyon aşamasında RPA, DMA, yırtılma testi ve ısı birikimi testi uygulamışlardır. Kısa elyafın eklenmesi, elyafın cinsi ve muamelesinden bağımsız olarak pişme süresini kısaltmıştır. RFL kaplı kısa aramid elyaflar standart olanlara kıyasla, depo modülünü

arttırmak ve $\tan \delta$ değerini dűşűrmek konularında daha fazla etki göstermiştir. Elyafların yırtılma yönűne dik yönlenmesi durumunda çatlak yayılmasının durduğunu gözlemlemişlerdir. Elyafların eklenmesinin özellikle EPDM matrisli kompozitte ısı birikiminde azalmaya yol açtığını göstermişlerdir.

Pittayavinai ve ark. 2017 yılında; yönlendirilmiş kısa aramid elyaf ile takviye edilmiş doğal kauçuk ve nitril kauçuk harmanlarının özelliklerinin karşılaştırılmal olarak incelemişlerdir [60]. Aramid elyaf ve karbon karası miktarı değiştirilerek hazırlanan vulkanizatlara çekme, yırtılma, sertlik ve SEM testleri uygulamışlardır. Aramid elyafın, hem polar olmayan doğal kauçuk hem de polar nitril kauçuğa çok iyi bir takviye sağladığı görűlműştür. Nitril kauçuktaki takviye seviyesi, doğal kauçuktan çok daha büyük olmuştur. Karbon karası ise ek takviye sağlamıştir.

3. MALZEME VE YÖNTEMLER

3.1. Kullanılan Malzemeler

Tez kapsamında kullanılan malzemeler Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1. Deneysel çalışmada kullanılan malzemeler

Malzeme	Firma/Ticari Kodu
EPDM	Lanxess (Keltan 4869)
Karbon Karası	Omsk (FEF N550)
Parafinik Yağ	Petro yağ (Octopus P 522)
Çinko Oksit	RubberChem
Stearik Asit	RubberChem
CBS	RubberChem
ZBEC	RubberChem
ZTDP	RubberChem
Kükürt	RubberChem
Peroksit	RubberChem (Perkadox 14-40)
TAIC	RubberChem
Aramid/EPDM Önkarişım	Rhenogran (P9140/EPDM)
Selüloz/EPDM Önkarişım	Rhenogran (WPH65/EPDM)

Bu çalışmada kullanılan EPDM türü, yarı kristalin, yüksek yağ ve yüksek ENB (etiliden norbornen) ve %50 renksiz yağ içerikli, ortalama 48 MU vizkozitededir. Kullanılan EPDM’in tüm özellikleri Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.2. EPDM kauçuk özellikleri [62]

Özellik	Değer	Birim	Test Metodu
Mooney	48 +/- 4	MU	ISO 289
Viskozitesi			
Etilen İçeriği	64 +/- 2,1	Ağırlık %	ASTM D 3900
ENB İçeriği	8,7 +/- 0,8	Ağırlık %	ASTM D 6047
Yağ Miktarı	50 +/- 2,4	Ağırlık %	ISO 1407 metod D
Bağıl yoğunluk	0,88	-	-

Rhenogran® marka P91-40 / EPDM-Twaron® önkarişımı, genel olarak balistik koruma, optik fiber kablolar, ısı ve yırtılma koruması gibi uygulamalarda ve otomotiv endüstrisinde kullanılan, yüksek performanslı, 12 µm çapında para-aramid elyafından üretilen ve %40 aktif elyaf içeriği bulunan bir ticari üründür. Rhenogran® marka WPH68 / EPDM önkarişımı, kâğıt endüstrisinde veya biyobozunur bileşiklerde yaygın

olarak kullanılan, sert ağaçtan elde edilen, doğal selüloz elyaftan üretilen ve %65 aktif elyaf içeriği bulunan bir ticari üründür. Önkarişım hazırlama yoluyla işleme sırasında güvenliğin sağlanması, malzeme kaybının azaltılması, temizleme kolaylığı ve elyafın matriste kolay ve eşit dağılımı hedeflenmiştir [62].

3.2. Kauçuk Hamuru Hazırlama

Kauçuk hamurları, 2 L brüt hacimli, %70 dolım oranına ve 4 adet bıçağı sahip, Met-Gür marka dahili karıştırıcı (Banbury) ve çift silindirli açık mil kullanılarak hazırlanmıştır. EPDM kauçuğı, karışım işlemi için uygun viskoziteye getirilmek üzere 120 saniye boyunca 25 rpm hızla mastikasyon uygulanmıştır. Sonrasında ise karbon karası, elyaf önkarişımları ve proses yağı aynı anda karıştırıcıya atılarak 60 saniye 30 rpm hızla karıştırılmıştır. Diğer kimyasallar, Tablo 3.3'te verilen sırayla eklenerek her biri için 30 saniye karıştırma işlemi uygulanmıştır. Pişirici ve hızlandırıcılar karışıma en son eklenerek 60 saniye 30 rpm'de karıştırılıp ön pişme güvenliğinin sağlanması amaçlanmış ve işlem tamamlanmıştır. Hamurlar, çift silindirli açık milde levhalar haline getirilmiştir. Bu sayede homojenliğin sağlanması ve hamurun soğutulması hedeflenmiştir. Hazırlanan kauçuk hamuru içerikleri Tablo 3.3 ve 3.4'te verilmiştir.

Tablo 3.3. Peroksit pişirme sistemi ile hazırlanan kauçuk/elyaf kompozitleri içerikleri

Hamur Kodu	P-REF	PW-2,5	PP-2,5	PW-5	PP-5	PW-10	PP-10
Hamura Katılma Oranları (phr)							
EPDM (Keltan 4869)	100	100	100	100	100	100	100
WPH 65/EPDM	-	2,5	-	5	-	10	-
P 91-40/EPDM	-	-	2,5	-	5	-	10
Karbon Karası (FEF N550)	50	50	50	50	50	50	50
Parafinik Yağ	10	10	10	10	10	10	10
Çinko Oksit	5	5	5	5	5	5	5
Stearik asit	2	2	2	2	2	2	2
Peroksit (Perkadox 14-40)	5	5	5	5	5	5	5
TAIC	3	3	3	3	3	3	3

Tablo 3.4. Kükürt pişirme sistemi ile hazırlanan kauçuk/elyaf kompozitleri içerikleri

Hamur Kodu	S-REF	SW-2,5	SP-2,5
EPDM (Keltan 4869)	100	100	100
WPH 68/EPDM	-	2,5	-
P 91-40/EPDM	-	-	2,5
Karbon Karası (FEF N550)	50	50	50
Parafinik Yağ	10	10	10
Çinko Oksit	5	5	5
Stearik asit	2	2	2
CBS	2	2	2
ZBEC	1,5	1,5	1,5
ZTDP	1,5	1,5	1,5
Kükürt	2	2	2

3.3. Kauçuk Hamuru Karakterizasyonu

3.3.1. Reometre testi

Karışımların reolojik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla Alpha-Pioneer MDR model hareketli kalıp reometresi (MDR) kullanılmıştır. Hamurların 170°C’de reometre eğrileri elde edilmiştir. Minimum tork (ML), maksimum tork (MH), ts2, t90 gibi önemli reolojik parametreler reometre eğrisinden doğrudan okunmuş, pişme genliği (cure extent, CE) ve pişme hız indisi (cure rate index, CRI) değerleri ise sırasıyla Eşitlik 3.1 ve 3.2’ye göre hesaplanmıştır. Ölçümler hamurun 3 farklı noktasından alınan örnekler ile gerçekleştirilmiş, özellikler bu 3 ölçümün ortalaması alınarak raporlanmıştır. Reometre testi, ISO 1183-1 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

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

$$CRI = \frac{100}{t_{90} - t_{s2}} \quad (3.2)$$

Hidrolik pres ile, reometre sonrasında belirlenen süreler dahilinde 170°C’de ve 150 bar basınçta örneklerin vulkanizasyonu sağlanmıştır.

3.3.2. Kauçuk proses analizörü testi

Kauçuk proses analizörü (Rubber process analyser, RPA) ile Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımı uyarınca çaprazbağ yoğunluğu ölçümleri yapılmıştır. Bu yaklaşım,

vulkanizasyon reaksiyonu esnasında meydana gelen kimyasal çaprazbağların, vulkanizasyon öncesinde kauçuk hamurunda fiziksel dolaşmalar ve dolgu-polimer etkileşimi sebepleri ile mevcut olan çaprazbağlardan ayrı değerlendirilmesi esasına dayanmaktadır. Bu yaklaşım, vulkanizasyon reaksiyonunun stokiometrisinin daha net anlaşılabilceğini savunur.

Çaprazbağ yoğunluğunu kimyasal ve fiziksel dolaşmaların doğrudan toplanarak ifade edilmesinin mümkün görüldüğü bir yöntemdir.

$$X_{\text{toplam}} = X_{\text{kimyasal}} + X_{\text{fiziksel}} \quad (3.3)$$

Denklem 3.3'teki X_{fiziksel} ifadesi hamurda vulkanizasyon reaksiyonundan önce zaten var olan, zincirler arası dolaşmalar ve dolgu-polimer etkileşiminden kaynaklı başlangıç çaprazbağ konsantrasyonunu belirtir. X_{kimyasal} , vulkanizasyon reaksiyonu esnasında gerçekleşen çaprazbağların konsantrasyonunu, X_{toplam} ise görünür çaprazbağ konsantrasyonunu göstermektedir.

X_{fiziksel} , hamurun çaprazbağ konsantrasyonu gibi varsayılabilir; fiziksel çaprazbağ yoğunluğu, hamurun dinamik analizi sırasındaki plato depo modülü ile ilişkilendirilebilir. Plato modülü, bu durumda Eşlik 3.4 ile hesaplanabilir.

$$G_N^0 = g_N v_{\text{fiziksel}} RT \quad (3.4)$$

G_N^0 , hamur için, frekanstan bağımsız basamağın (yani plato bölgesinin) depo modülü (G) değeridir. " g_N ", öncül faktör değeri (front factor), R uluslararası gaz sabiti, T mutlak test sıcaklığı ve v_{fiziksel} hamurun başlangıçtaki çaprazbağ yoğunluğunu belirtir. zincir uçlarının etkisi ihmal edilmektedir ve dört boyutlu çaprazbağlanma noktaları göz önünde bulundurulursa;

$$v_{\text{fiziksel}} = 2X_{\text{fiziksel}} \quad (3.5)$$

Denklemden yerine konulduğunda;

$$G_N^0 = g_N 2X_{\text{fiziksel}} RT \quad (3.6)$$

şeklinde ifade edilebilmektedir.

Yüksek molekül ağırlıklı bir polimerin, plato modülü, genel olarak ortalama frekans bölgesinde yer almaktadır. X_{toplam} 'i yani görünür çaprazbağ konsantrasyonunu bulmak için kauçuk elastisite teorisi göz önüne alınarak, sıfır frekanstaki eşdeğer depo modülü (G') değerinden faydalanılabilir ve bu Eşitlik 3. 7'deki gibi gösterilebilir.

$$G_e^0 = g_e 2X_{\text{toplam}} RT \quad (3.7)$$

“ g_e ” değeri, fantom bir ağ yapı (bağlantı noktaları sabit olmayan) için 0,5; afin (uçları tamamen sabit) bir ağ yapı için 1,0'dır. Böylece,

$$G_e^0 = G_x + G_N^0 \quad (3.8)$$

yazılır. Denklemdaki G_x değeri vulkanizasyon reaksiyonu sırasındaki kimyasal çaprazbağlanmanın modüle sağladığı katkıdır; G_N^0 ise fiziksel dolaşmaların modüle sağladığı katkıdır. RPA'da G_e^0 ve G_N^0 sırasıyla 0,5 Hz'de vulkanize olmuş örnekten ve 5 Hz'de hamurdan ölçülen kayma depo modülü değerlerine eşittir. Ölçümler, %3,501 gerinimde (strain) ve 100 °C'de, 0,5-5 Hz frekans aralığındaki frekanstaraması şeklinde yapılır. Test sıcaklığının 100°C seçilme sebebi, bu sıcaklıkta hamurun test hassasiyeti bakımından uygun viskozitede olması ve henüz pişmeye başlamamasıdır. Teorik olarak ihmal edilebilir gerinim değerlerinde çalışmak daha doğrudur; fakat RPA'da bu frekans aralığı için yüksek sinyal/gürültü oranlarında çalışılabilen en düşük gerinim değeri %3,5 olarak daha önceden belirlendiği için bu gerinimde çalışılmıştır [63].

Bu çalışma kapsamında $g_e = g_N$ şeklinde alınmıştır;

Böylece;

$$G_e = G'_{\text{pişmiş}} (@0,5 \text{ Hz}) \quad (3.9)$$

$$G_N^0 = G'_{\text{pişmemiş}} (@5 \text{ Hz}) \quad (3.10)$$

$$G_e^0 = g_e 2X_{\text{toplam}} RT \quad (3.11)$$

$$G_N^0 = g_N 2X_{\text{fiziksel}} RT \quad (3.12)$$

$$X_{\text{toplaml}} = X_{\text{kimyasal}} + X_{\text{fiziksel}} \quad (3.13)$$

$$X_{\text{kimyasal}} = X_{\text{toplaml}} - X_{\text{fiziksel}} \quad (3.14)$$

$$X_{\text{kimyasal}} = \frac{G_e}{2 g_e RT} - \frac{G_N^0}{2 g_N RT} \quad (3.15)$$

$$g_e = g_N = 1 \quad (3.16)$$

$$X_{\text{kimyasal}} = (G_e - G_N^0) / 2RT \quad (3.17)$$

$$X_{\text{kimyasal}} = (G'_{\text{pişmiş}} (@0,5 \text{ Hz}) - G'_{\text{pişmemiş}} (@5 \text{ Hz})) / 2RT \quad (3.18)$$

Özellikle karbon karası ve silika gibi takviye edici dolgu maddeleri içeren kauçuk hamurlarının değişen deformasyona bağlı olarak dinamik modül özelliğinin değişimi payne etkisi olarak ilişkilendirilir. Bu durum malzemenin mikro yapısındaki deformasyona bağlı değişikliklere, yani dolgu gruplarını ve matrisi birbirine bağlayan zayıf fiziksel bağların kırılması olarak açıklanabilir. Bu nedenle, deformasyona karşı modül ölçümü, düşük gerinim bölgesinde dolgu yüklemesi, dolgu dispersiyonu ve dolgu-dolgu etkileşimini ve daha yüksek gerinimde polimer-dolgu etkileşimini anlamak ve ölçmek için uygulanır. Payne testinde, elastomere kuvvet uygulanıp gerinimi artırıldığında dolgu malzemesi tanecikleri ile polimer arasındaki etkileşimin kopması sonucu malzemenin depo modülündeki düşme miktarı ölçülmektedir. Bu çalışmada, hamur önce 170 °C'de 1,67 Hz ve %7 gerinimde vulkanize edilmiş, 60 °C'de sabit frekansta (1 Hz) %1'den %240 gerinime kadar depo modülü değerleri ölçülerek kaydedilmiştir.

3.4. Vulkanizasyon Sonrası Testler

Hamurlar 2 mm kalınlıklarda plakalar halinde, hidrolik preste 170°C'de ve 150 bar basınç altında, reometre eğrilerinden elde edilen optimum pişme süreleri göz önüne alınarak vulkanize edilmiştir. 2 mm'lik bu plakalardan, standart kesme bıçakları kullanılarak uygulanması planlanan testler için uygun geometride örnekler kesilmiştir.

Mekanik özellikler Zwick marka universal test cihazı ile, oda sıcaklığında ve ASTM D 412 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Test sırasında papyon geometrisinde

örnekler kullanılmış ve kalınlık ölçümleri seramik uçlu komperatör ile yapılmıştır. Vulkanizatların kopma dayanımı, kopmada uzaması ve çeşitli uzamalardaki gerilme modülü değerleri ölçülmüştür. Çekme testi, her vulkanizat için 5 kez tekrarlanmış ve ortalama değerler hesaplanarak rapor edilmiştir. Şekil 3.1’de örnek bir çekme testi numunesi gösterilmiştir.

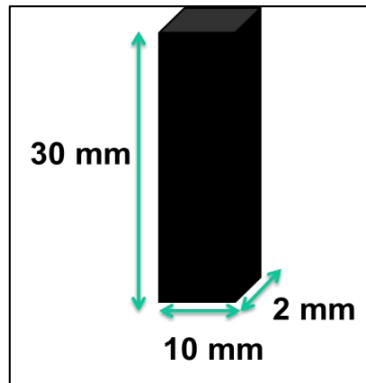


Şekil 3.1. Çekme testi numunesi

Isıl yaşlandırma testi için koşullar 1 hafta 120°C olarak belirlenmiş ve her örnek için bu koşullar uygulanmıştır. Isıl yaşlandırma sonrasında örnekler tekrar çekme testine tabi tutulmuştur.

Dinamik-mekanik testler Metravib (50N) markalı DMA cihazında gerçekleştirilmiştir. Bu testler için numuneler 2 mm kalınlığındaki levhalardan 30 mm yüksekliğinde ve 10 mm genişliğinde kesilerek hazırlanmıştır. Frekans taraması 0,1-100 Hz aralığında, 5×10^{-6} m dinamik gerinimde, sabit 60°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

Sıcaklık taraması testleri 30 - 100°C aralığında, 5°C/dk ısıtma hızında, 5×10^{-6} m dinamik gerinimde, 10 Hz sabit frekansta gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.2’de DMA test numunesi geometrisi gösterilmiştir.



Şekil 3.2. DMA test numunesi geometrisi

Elyafta kırılma analizi için polarize optik mikroskop kullanılmıştır. Elyaf takviyeli hamurlardan (vulkanize olmamış) 0,5 gram tartılarak 50 ml kloroform içerisinde 3 gün çözündürülmüştür. Çözelti süzülerek elyaflar çıkarılmış ve her birinden 5x büyütme oranında mercek ile görüntüler alınmıştır.

Elyaf dağılımı ve matris ile arayüzey oluşturup oluşturmadığını incelemek için çekme testi numunelerinin kopma yüzeylerine SEM analizi yapılmıştır.

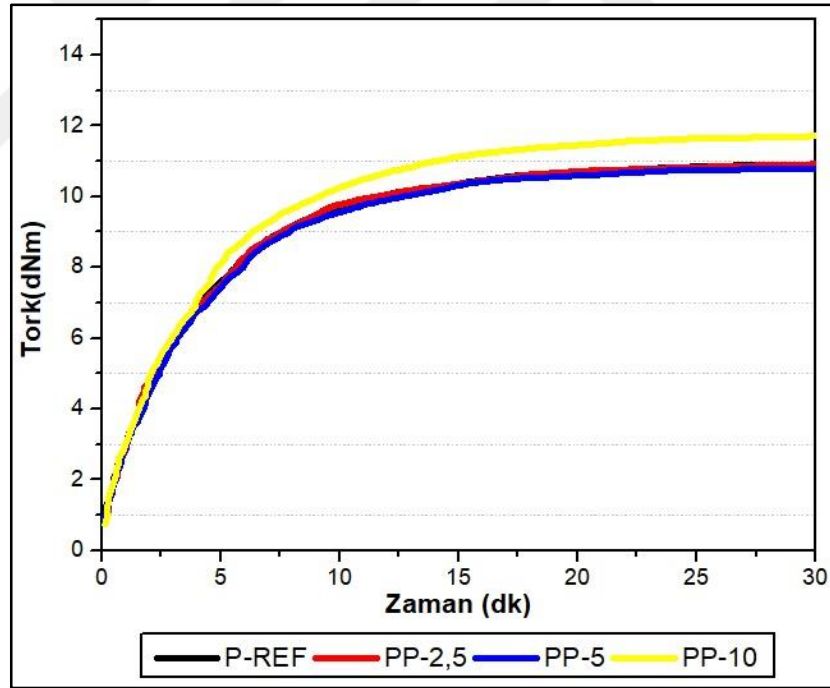


4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde, aramid ve selüloz kısa elyaflarının farklı miktarlarda eklendiği ve iki farklı pişirme sisteminin (peroksit ve kükürt) uygulandığı EPDM kompozitlerinin reolojik, mekanik ve dinamik-mekanik performanslarına dair bulgulara yer verilmiştir.

4.1. Reolojik Özelliklerin Değerlendirilmesi

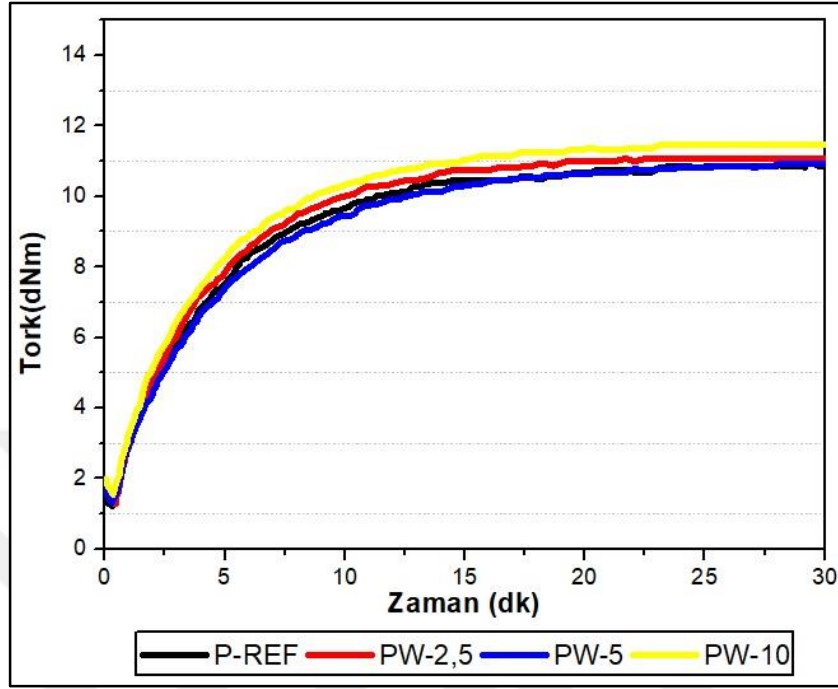
Peroksit pişirme sistemi uygulanan aramid elyaf içeren hamurların 170°C’de çekilen reometre eğrileri Şekil 4.1’de, selüloz elyaf içeren hamurların reometre eğrileri Şekil 4.2’de, reometre eğrilerinden okunan pişme genliği ve pişme hızı değerleri, elyaflara göre sırasıyla Şekil 4.3 ve 4.4’te verilmiştir.



Şekil 4.1. Peroksit pişirme sistemi-Aramid elyaf kullanılan hamurların reometre eğrileri

Her iki elyaf tipi ile hazırlanan hamurların viskozitelerinde 2,5 ve 5 phr (per hundred of rubber) yüklemelerde kayda değer bir değişiklik gözlenmemiştir.

Fakat 10 phr önkarişım yüklemelerinde her iki elyaf tipi için de akışkanlığın bir miktar azaldığı görülmektedir. Hesaplanan önemli büyüklükler Tablo 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.2. Peroksit pişirme sistemi-Selüloz elyaf kullanılan hamurların reometre eğrileri

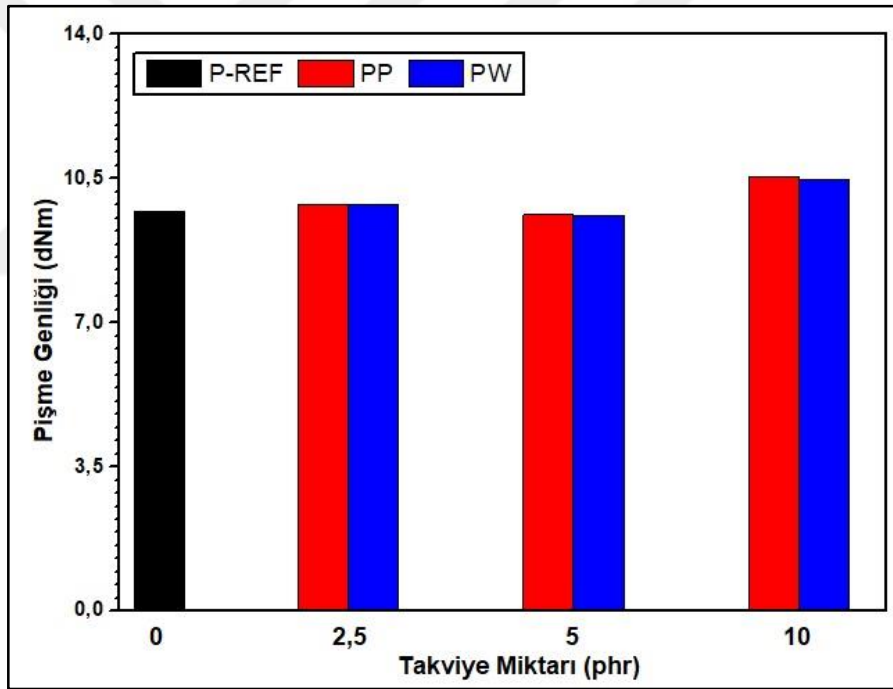
Reolojik özellikler incelendiğinde, 10 phr katkı dışında aramid elyaf ilavesinin reolojik özelliklerde önemli bir değişime neden olmadığı görülmektedir. Aramid elyaf içeren önkarişımın 2,5 phr kullanımı durumunda (aktif olarak %40 elyaf içeriği düşünüldüğünde, 1 phr aramid elyaf kullanımı) ML değerindeki küçük düşüş, karışım sistematığının oluşturulmasında ilk hamurun PP-2,5 olmasına bağlanmıştır ve değerlendirme dışı bırakılmıştır.

Tablo 4.1. Peroksit pişirme sistemi ile hazırlanan hamurların reolojik özellikleri

	ML (dNm)	MH (dNm)	t _{s2} (dk)	t ₉₀ (dk)
P-REF	1,24	10,94	1,10	11,00
PP-2,5	1,13	10,98	1,13	11,83
PP-5	1,21	10,84	1,21	11,21
PP-10	1,31	12,16	1,13	11,37
PW-2,5	1,26	11,12	1,08	11,23
PW-5	1,26	10,87	1,12	11,96
PW-10	1,39	11,88	1,04	11,05

10 phr aramid elyaf önkarişımı içeren PP-10 hamurunun MH değerinde, yüksek modüle bağlı bir miktar artış dışında reolojik özelliklerin elyaf varlığında değişmiyor olması avantaj olarak değerlendirilmiştir.

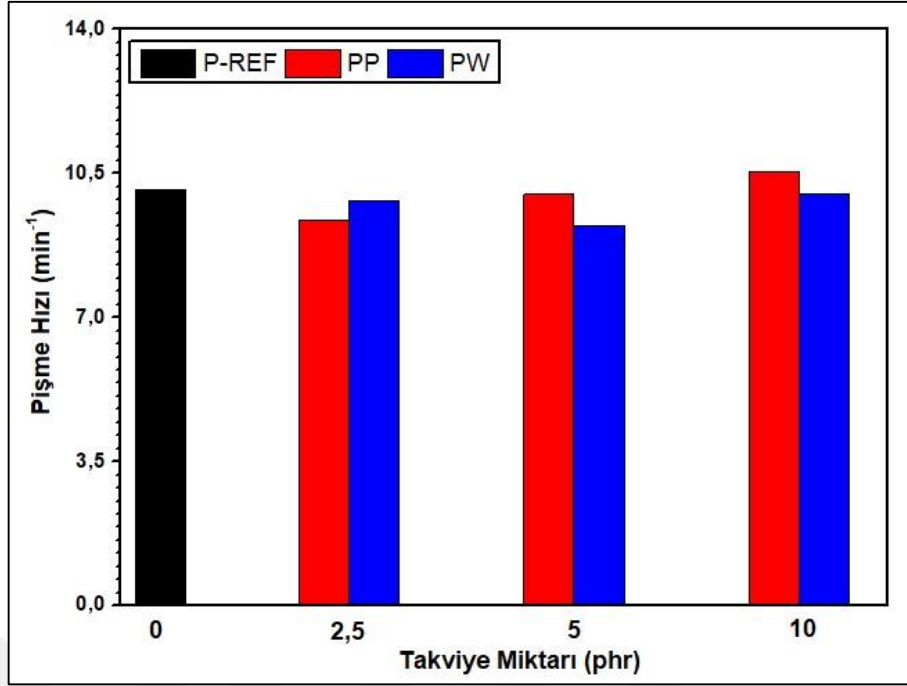
Peroksitle pişirilen hamurlar için pişme genliği ve pişme hız indeksi değerleri sırasıyla Şekil 4.3 ve 4.4'te verilmiştir. Her iki elyaf tipinde de sadece 10 phr yükleme durumunda pişme genliğinde gözlenen artış, pişme sonrası toplam çaprazbağ yoğunluğunun bu hamurlar için yüksek olacağını işaret etmektedir [64]. Bununla birlikte, pişme genliğindeki artışın ne kadarının kimyasal çaprazbağlar kaynaklı, ne kadarının elyaf-kauçuk arasındaki fiziksel etkileşimler ve dolaşmalar kaynaklı olduğunu reometre testi ile anlamak mümkün değildir. Bu değerlendirme için ilerleyen bölümlerde RPA analizi bulgularından faydalanılmıştır.



Şekil 4.3. Peroksitle pişirilen hamurların pişme genliği değerleri

Hamurların pişme hızlarındaki değişim ise, pişme genliğinin aksine, elyaf türüne bağlı olarak bir miktar farklıdır.

Aramid elyaf önkarişımı kullanılan PP hamurlarında düşük elyaf kullanım oranlarında pişme az da olsa yavaşlarken, elyaf miktarının artışı ile aynı referansa yakın pişme hızları yakalanabilmiştir. Selüloz elyaf varlığında ise pişmenin hafifçe yavaşladığı görülmektedir.



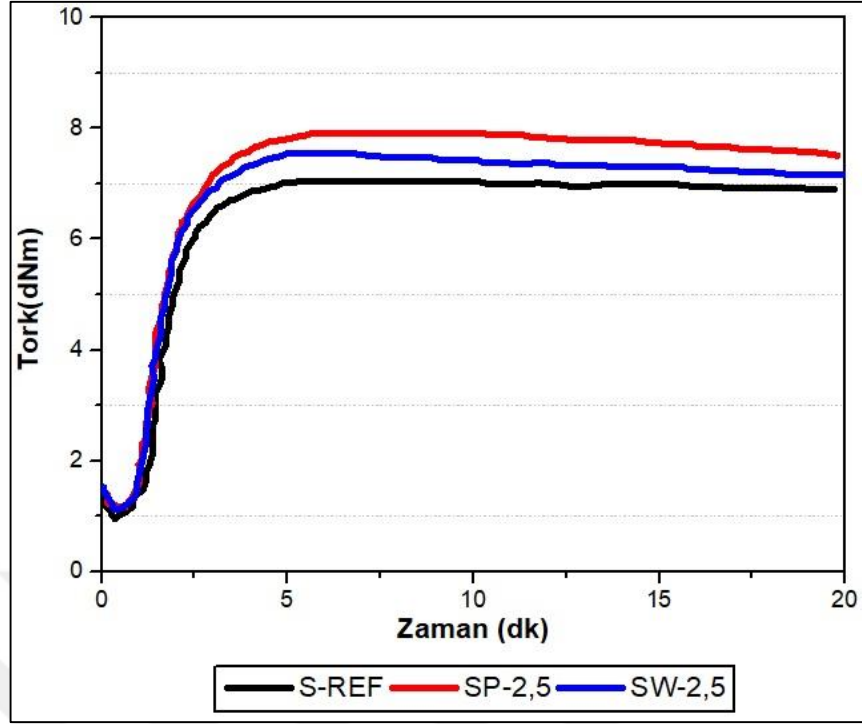
Şekil 4.4. Peroksitle pişirilen hamurların pişme hız indeksi değerleri

Bu durumu açıklamak üzere, elyaf yüzeylerinde bulunan reaktif grupların peroksi radikallerini az miktarda sönmülediği ve pişmeyi bu sebeple geciktirdiği ihtimalinden söz edilebilir. Bununla birlikte, sönmülenen radikallerin, reaksiyon sonunda oluşan toplam çaprazbağ miktarı üzerinde olumsuz etkisinin olmadığı da görülmektedir (bkz. Şekil 4.3).

Kükürtlü pişirme sistemi ile hazırlanan elyaflı hamurlarda, 2,5 phr'ı geçen yükleme oranları için tatmin edici ve tekrar edilebilir mekanik özelliklerin elde edilememesi nedeniyle, bu pişirme sistemi için sadece 2,5 phr elyaf önkarişımı ilavesi durumu değerlendirilmiştir. Söz edilen elyaflı hamurların 170°C'de çekilen reometre eğrileri Şekil 4.5'te, reometre eğrilerinden okunan önemli reolojik özellikler Tablo 4.2'de, pişme genliği ve pişme hızı değişimleri ise sırasıyla Şekil 4.6 ve 4.7'de verilmiştir.

Tablo 4.2. Kükürtlü pişirme sistemi ile hazırlanan hamurların reolojik özellikleri

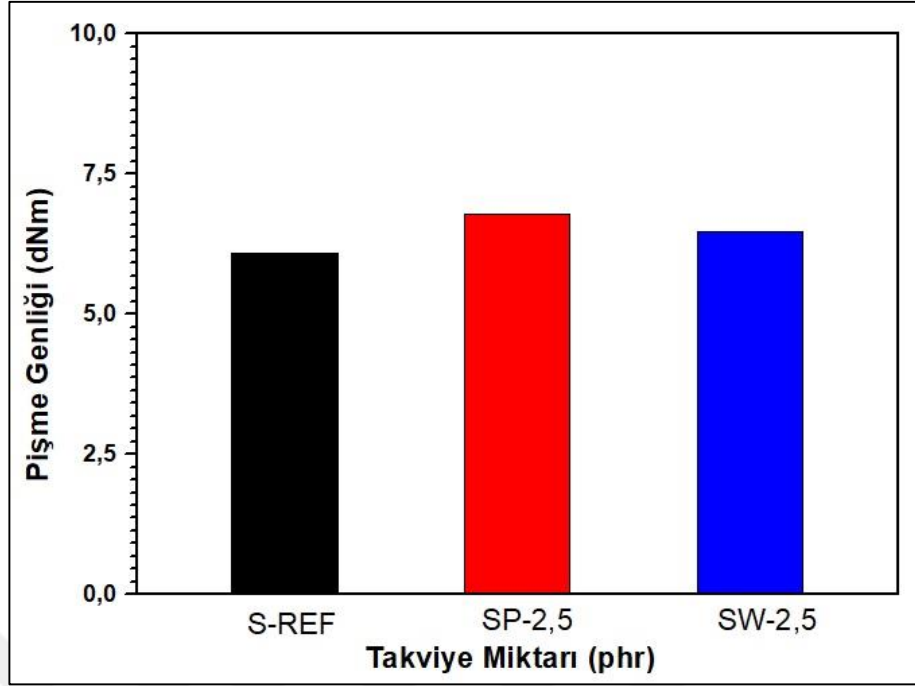
	ML (dNm)	MH (dNm)	ts2 (dk)	t90 (dk)
S-REF	1,02	7,11	1,50	2,97
SP-2.5	1,14	7,92	1,24	3,21
SW-2.5	1,11	7,58	1,28	2,92



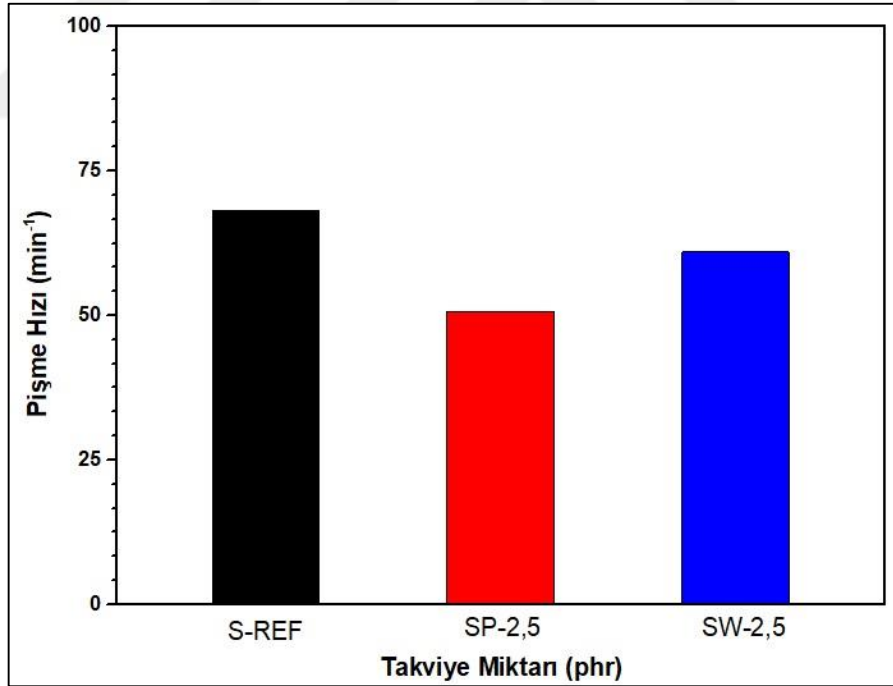
Şekil 4.5. Kükürtle pişirilen referans ve elyaf katkılı hamurların reometre eğrileri

S kodlu hamurlarda reometre eğrilerinin y eksenı boyunca yukarıya ötelendiğı, bir başka deyişle, diğere reolojik özelliklerinde belirgin farklar gözlenmezken, maksimum tork değerlerinde (MH) elyaf ilavesine bağılı olarak belirgin bir artış olduğı görölmektedir. Bu hamurlar için, aramid elyafta hafifçe daha yüksek olmakla birlikte, her iki elyaf türünde de daha yüksek pişme genliğı değerleri elde edildiğı görölmektedir. Bu durum, peroksitle pişirilen hamurlara benzer olarak toplam çaprazbağ yoğunluğundaki artışı işaret etmektedir.

Pişme hızları incelendiğinde, her iki elyaf tipi için de pişmenin yavaşladığı, daha yüksek çaprazbağ yoğunluğu veren aramid elyafta ise bu yavaşlamanın daha belirgin olduğı görölmüştür. Yavaş pişmelerine rağmen, elyaf içeren hamurlarda gözlenen reversiyon eğilimi ilginç bir bulgu olarak değerlendirilmiştir. Elyaf takviyesinin, hamuru reversiyona taşıdığı da dikkat çeken bulgular arasındadır [49].



Şekil 4.6. Kükürtle pişirilen referans ve elyaf katkılı hamurların pişme genliği düzeyleri



Şekil 4.7. Kükürtle pişirilen referans ve elyaf katkılı hamurların pişme hız indeksi düzeyleri

4.2. RPA İle Gerçekleştirilen Dinamik Test Sonuçlarının Değerlendirilmesi

4.2.1. Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımına göre hesaplanan çaprazbağ yoğunluğu değerleri

Örnekler, RPA cihazı kalıbına hamur halde iken yerleştirilmiş, Bölüm 3.3.2’de anlatıldığı şekilde hamur depo modülü ölçülmüştür. Hamur kalıptan çıkarılmadan, 170°C’de ve daha önce reometre testi ile belirlen optimum pişme süresince pişirilmiş, tekrar soğutulularak seçilen koşullarda bu kez vulkanizatın depo modülü ölçülmüştür [64]. Lee- Pawlowski-Coran yaklaşımına göre hesaplanan çaprazbağ yoğunluğu değerleri, peroksit pişirme sistemi için Tablo 4.3’te, kükürtlü pişirme sistemi için ise Tablo 4.4’te verilmiştir.

Tablo 4.3 Peroksitle pişirilen hamurların Lee-Pawlowski- Coran yaklaşımına göre hesaplanan çaprazbağ yoğunlukları

Çaprazbağ yoğunluğu (mol/m ³)	P-REF	PP-2,5	PP-5	PP-10	PW-2,5	PW-5	PW-10
Toplam	150,98	151,69	161,50	175,02	149,31	156,54	165,81
Fiziksel	50,05	52,94	59,84	60,73	52,33	57,65	59,24
Kimyasal	100,93	98,75	101,66	114,29	96,99	98,89	106,57

Peroksitle hazırlanan hamurların toplam çaprazbağ yoğunluklarına bakıldığında, aramid elyaf varlığında artan elyaf oranına paralel bir artış olduğu görülmektedir. Bu bulgu, reolojik testlerin sonuçları ile de kısmen örtüşmektedir. Bununla birlikte, 5 phr’a kadar yükleme oranlarında çaprazbağ yoğunluğundaki artışın, vulkanizasyon sırasında oluşan yeni çaprazbağlar kaynaklı değil, elyaf takviyeli hamurda gelişen çığ dayanım ve gelişmiş polimer-dolgu etkileşimi kaynaklı olduğu da, fiziksel ve kimyasal çaprazbağ yoğunluklarının birlikte değerlendirilmesi sonucu görülmektedir. Selüloz elyaf varlığında ise 5 phr yüklemeye kadar belirgin bir değişim söz konusu değil iken, PW-10 hamurunda toplam çaprazbağ yoğunluğu değerlerinin PP-10 hamurunda olduğu gibi farkedilir bir artış sergilediği dikkat çekmektedir. Benzer şekilde selüloz elyaf içeren hamurlarda da bu bulgu reolojik test sonuçlarıyla örtüşmektedir. Her iki elyaf tipi için de elyaf yüzeylerindeki reaktif grupların, belirli bir konsatrasyondan itibaren vulkanizasyon reaksiyonuna eşlik ettiğini, çaprazbağ oluşumunu

desteklediğini doğrular niteliktedir. Literatürde 2018 yılında YAZICI N. tarafından gerçekleştirilen tez çalışmasında aramid elyafların kimyasal yapısındaki amin bağları sayesinde çaprazbağ yapısında katıldığı belirtilmiştir [65]. Çaprazbağ yoğunluğu değerlerindeki artış değerlendirilrken, elyaf oranının artmasıyla hamur içinde mevcut kauçuk fraksiyonunun azalmasına rağmen bu değişikliğin meydana geldiği de göz önünde bulundurulmuştur.

Tablo 4.4. Kükürtle pişirilen hamurların Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımına göre hesaplanan çaprazbağ yoğunlukları

Çaprazbağ yoğunluğu (mol/m ³)	S-REF	SP-2,5	SW-5
Toplam	132,51	179,87	150,63
Fiziksel	44,77	77,03	56,6
Kimyasal	87,74	102,84	114,03

Kükürt ile pişirilen hamurların toplam çaprazbağ yoğunluklarına bakıldığında, her iki elyaf önkarişımı kullanıldığında da referansa göre belirgin bir artış olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, peroksitle pişirilen hamurlarda olduğu gibi aramid elyaf durumunda bu artış daha yüksektir. Kükürtlü pişirme sisteminde, peroksit sisteminden farklı olarak, selüloz elyafın rekasiyon sırasında yeni çaprazbağların oluşumunu aramid elyafa göre daha çok desteklediği görülmektedir. Bu bulguya daha önce Hamed. ve ark. tarafından da ulaşılmış, bu çalışmada elde edilen sonuçlar kükürt pişirici sistemi kullanıldığında selüloz elyaf takviyesinin daha fazla çaprazbağ oluşumuna yol açtığı şeklinde değerlendirilmiştir [46]. Hamur aşamasında söz konusu olan fiziksel çaprazbağ yoğunluğu ise aramid elyaf kullanımında daha yüksek ölçülmüştür.

4.2.2. Payne etkisi değerlendirmesi

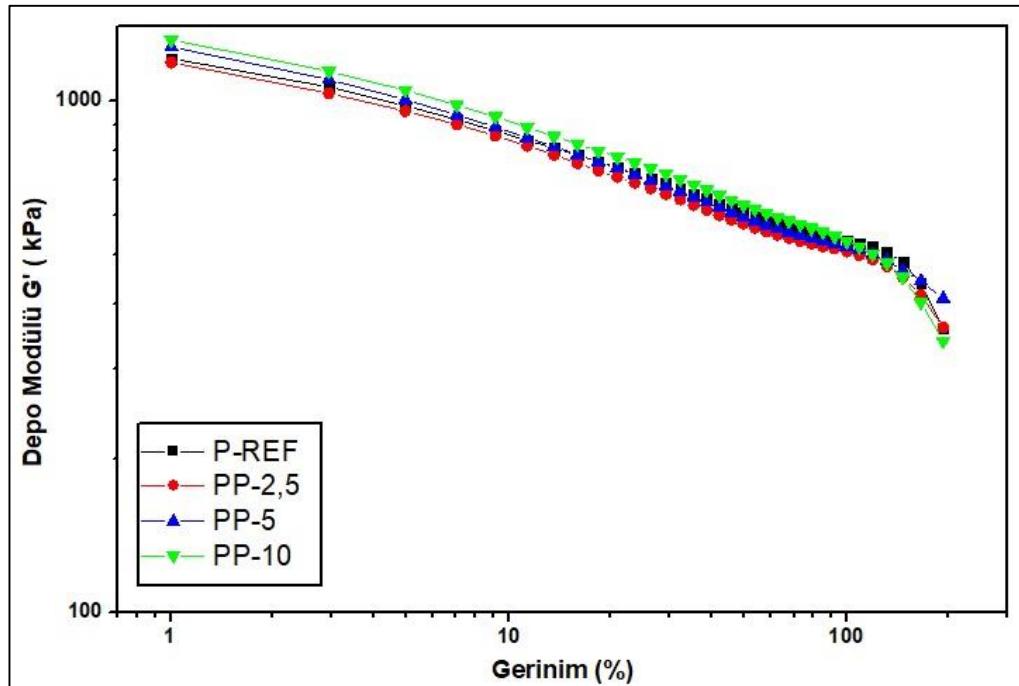
Payne testi ile dolgu dağılımı ve dolgu-matris etkileşim düzeyi gibi konular hakkında bilgi edinmek mümkündür. Sabit 60°C ve 1 Hz frekansta gerçekleştirilen, gerinim taraması testi sonuçları bu bölümde çeşitli şekillerde verilmiştir.

Şekil 4.8’de peroksit pişirme sistemi kullanılarak hazırlanmış referans ve artan aramid elyafli önkarişım kullanılarak hazırlanmış kompozitlerin gerinim - depo modülü grafikleri verilmiştir. Şekil 4.10’da ise benzer değişim, selüloz elyaf içeren

kompozitler için verilmiştir. Her iki takviye edici elyaf için de Payne etkisi, gerinim taraması bölgesinde en düşük ve en yüksek modül değerlerinin farkı alınarak farklı bir yolla da değerlendirilmiş, sonuçlar Şekil 4.9 ve 4.11’de verilmiştir.

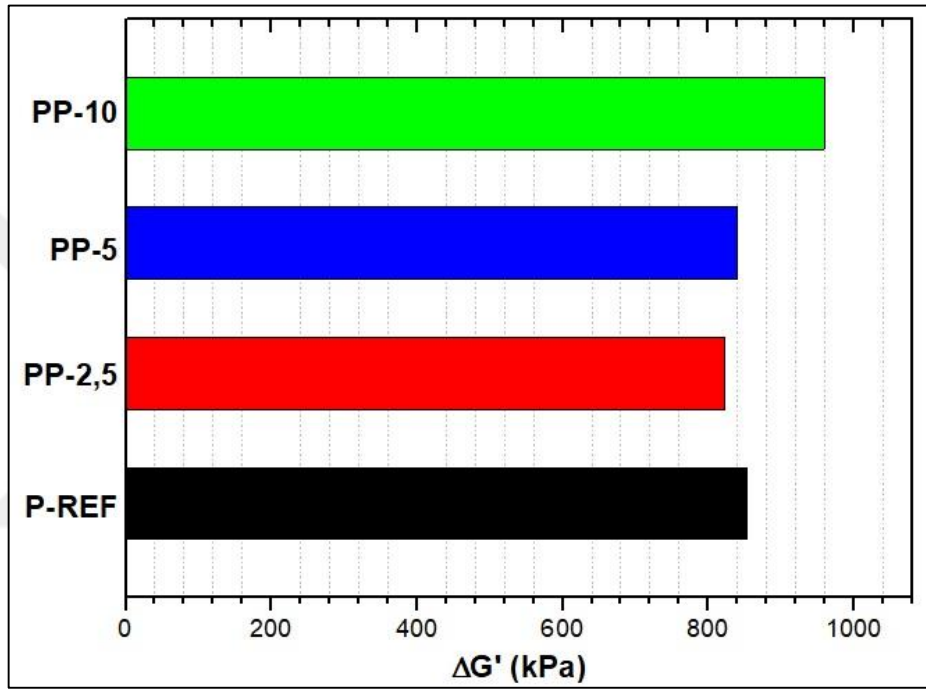
Dolgunun hamur içerisinde iyi dağılım göstermediğinde ve daha önemlisi polimer matris ile dolgu arasında fiziksel ve kimyasal etkileşimler yeterli düzeyde olmadığında, artan gerinim ile birlikte yapıda meydana gelen geri dönüşsüz ayrılmalar nedeniyle oluşan modül düşüşü Payne etkisi olarak ifade edilmektedir. Bir başka deyişle, Payne etkisi ne kadar yüksekse dolgu-polimer etkileşiminin o kadar zayıf olduğu görülür [66].

Peroksit pişirme sistemi-aramid elyaf kullanılan kompozitlerin payne etkisi grafikleri (Şekil 4.8 ve 4.9) incelendiğinde, 2,5 ve 5 phr önkarişım yüklemelerinde Payne etkisinde hafifçe bir gerileme görülürken, 10 phr önkarişım yüklemesinde Payne etkisinin referansa göre de daha yüksek olmasının, yüksek oranlarda, elyafın kauçuk matriste dağıtılabiliirliğinin zorlaşmasına bağlanmıştır. Daha düşük oranlardaki düşük Payne etkisi ise aramid elyaf ve kauçuk matris arasında kurulabilen fiziksel etkileşimin, hamurdaki toplam polimer-dolgu etkileşimine katkıda bulunduğuna işaret etmektedir.



Şekil 4.8. Peroksit pişirme sistemi uygulanan aramid elyaf takviyeli hamurlarında payne etkisi

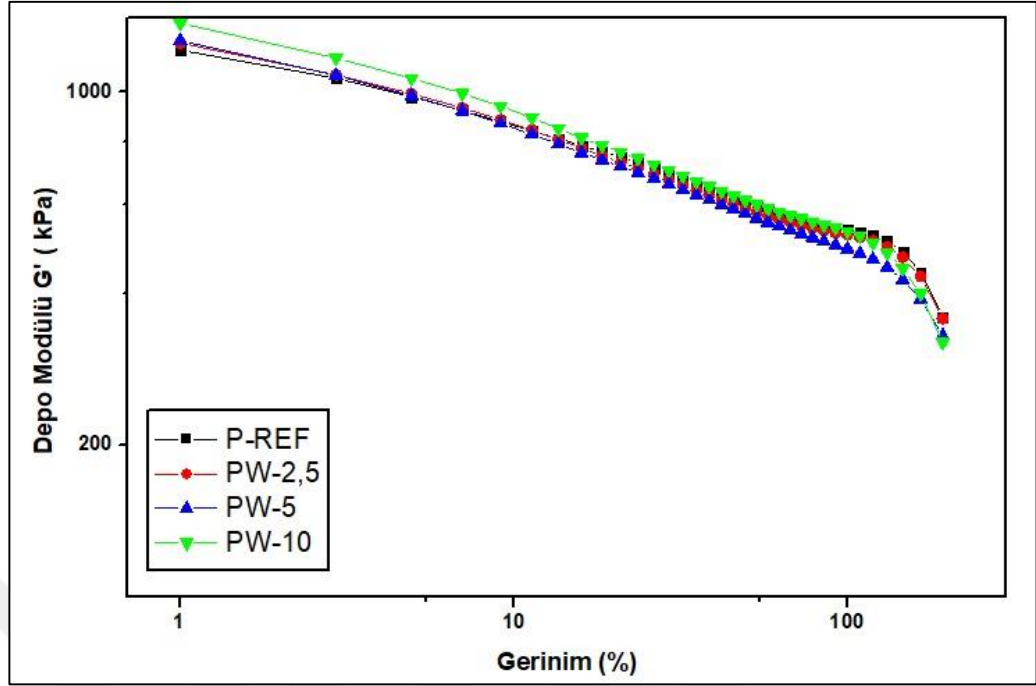
Peroksit pişirme sistemi kullanılan selüloz elyaf takviyeli kompozitlerinde payne etkisi (Şekil 4.10 ve 4.11) değerlendirildiğinde, tüm oranlarda Payne etkisinde bir artış söz konusudur; bununla birlikte bu artış 10 phr ykleme durumunda daha belirgindir. Bu durum, daha önce Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımına göre hesaplanan kimyasal ve fiziksel çaprazbağ yoğunlukları da göz önünde bulundurularak, selüloz elyafın kompozitleri fiziksel olarak takviye etmekten ziyade vulkanizasyon reaksiyonuna eşlik ederek reaktif olarak kısmen takviye ettiği bulgusu ile örtüşmektedir.



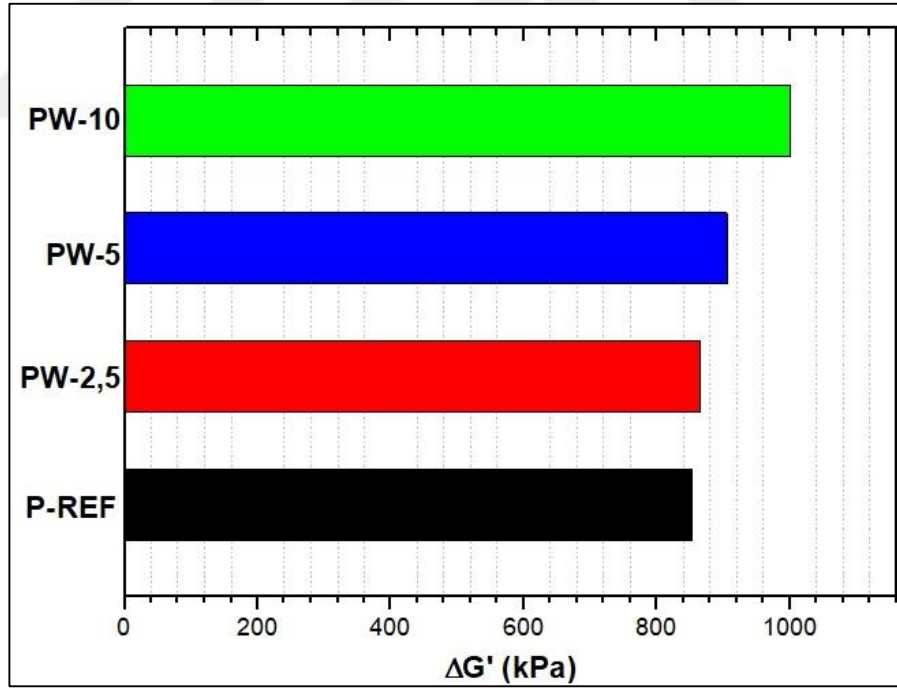
Şekil 4.9. Peroksit pişirme sistemi uygulanan aramid elyaf takviyeli hamurların $\Delta G'$ (kPa) değerleri

Kükürt pişirme sistemi ile hazırlanan referans ve 2,5 phr elyaf önkarişımı içeren hamurlarda Payne etkisi Şekil 4.12 ve 4.13'te sırasıyla gerinim artışı ile modül değişimi ve modül farkları şeklinde değerlendirilmiştir.

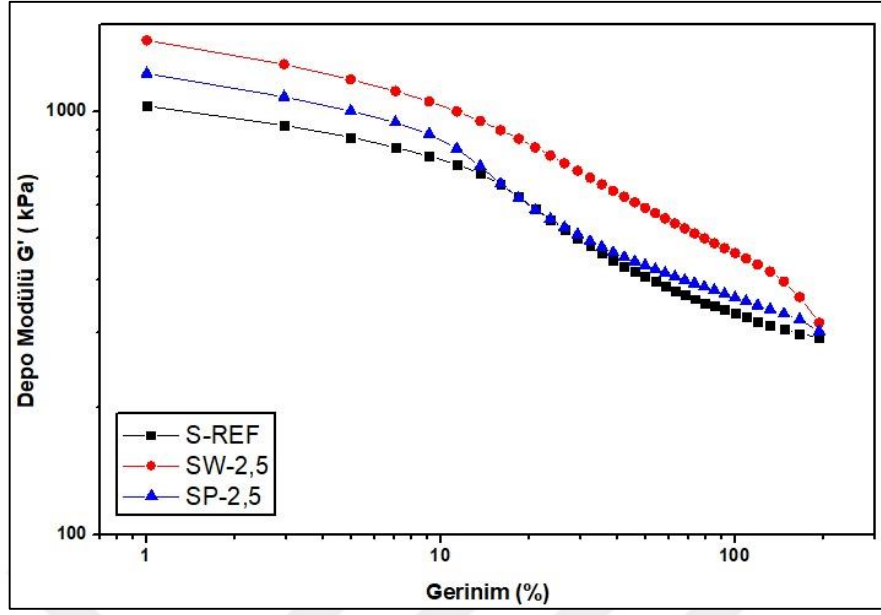
Şekil 4.12 ve 4.13 incelendiğinde, kükürtlü pişirme sistemi söz konusu olduğunda, her iki elyaf tipinin kullanımı durumunda da Payne etkisinde artış meydana geldiği görülmektedir.



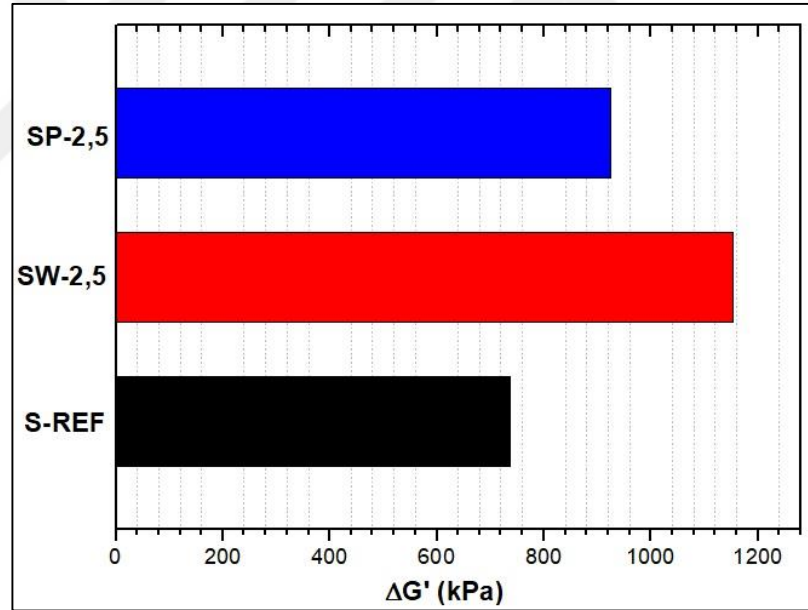
Şekil 4.10. Peroksit pişirme sistemi uygulanan selüloz elyaf takviyeli hamurlarında payne etkisi



Şekil 4.11. Peroksit pişirme sistemi uygulanan selüloz elyaf takviyeli hamurların $\Delta G'$ (kPa) değerleri



Şekil 4.12. Kükürtlü pişirme sistemi ile hazırlanan elyaf takviyeli hamurlarda Payne etkisi



Şekil 4.13. Kükürtlü pişirme sistemi ile hazırlanan elyaf takviyeli hamurların $\Delta G'$ (kPa) değerleri

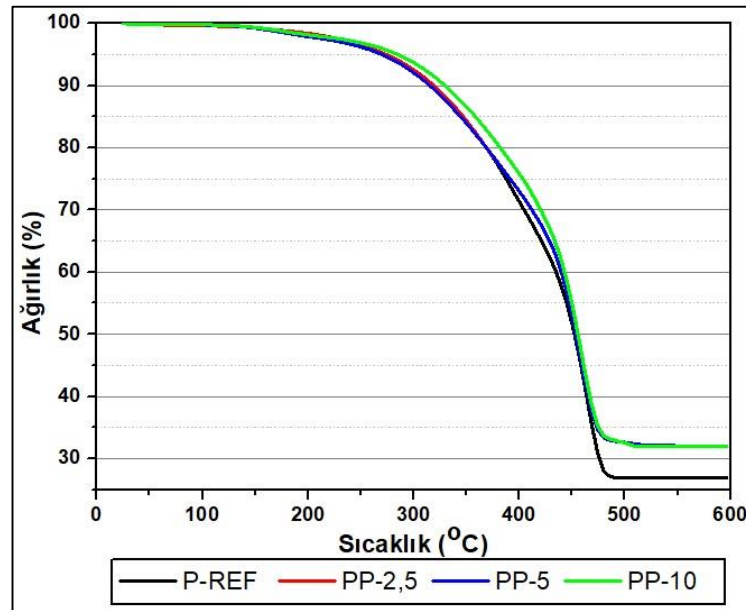
Bu artış selüloz elyaf takviyesinde daha belirgin olmakla birlikte, aynı hamurlar için daha önce ölçülen ve aramid elyaf takviyesinde gözlenen yüksek fiziksel çaprazbağ yoğunluğu değerleri ile örtüşmektedir.

4.3. Vulkanizatların Termogravimetrik Analiz ile Belirlenen Isıl Kararlılıkları

Peroksit pişirme sistemi kullanılan aramid elyaf takviyeli kompozit karışımları için kalan ağırlığın (%) sıcaklığa karşı fonksiyonu Şekil 4.14; selüloz elyaf takviyesi için Şekil 4.15 ve tüm karışımların sayısal verileri Tablo 4.5'te gösterilmiştir. Aramid elyaf katkılı karışımlar için T5 ve T10 sıcaklıklarına bakıldığında da termal dayanımın elyaf katkısı ile korunabileceği ya da geliştirilebilme ihtimali olduğu görülmüştür. Selüloz elyaf için T5 ve T10 değerleri incelendiğinde artan elyaf katkısının bir fonksiyonu olarak termal dayanımın arttırılabileceği görülmektedir. Kalan kül miktarında da her iki elyaf takviyesiyle referans vulkanizata göre artış meydana gelmiştir. Bunlar kimyasal çaprazbağ miktarındaki artış ile yorumlanabilir ve bu Pawlowski-Lee-Coran yaklaşımı ile hesaplanan kimyasal çaprazbağ yoğunluğu ile de yaklaşık olarak örtüşmektedir [67].

Tablo 4.5. Peroksit pişirme sistemi kullanılan hamurların TGA verileri

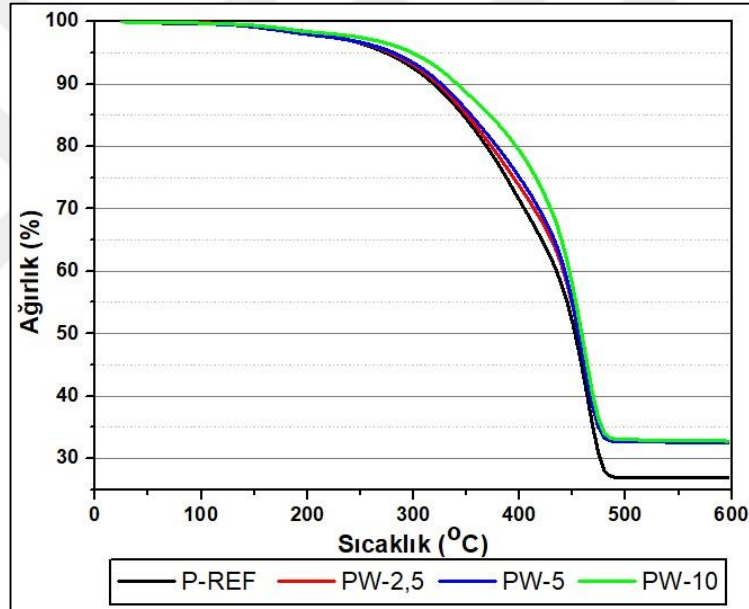
Numune Kodu	T ₅ (°C)	T ₁₀ (°C)	Kül Miktarı (%)
P-REF	272,83	318,78	26,855
PP-2,5	322,52	366,53	32,81
PP-5	272,45	317,10	31,96
PP-10	287,55	331,94	31,89
PW-2,5	281,61	324,97	32,81
PW-5	284,44	327,81	32,64
PW-10	301,74	342,27	33,01



Şekil 4.14. Peroksit pişirme sistemi kullanılan aramid elyaf takviyeli karışımların TGA bozunma eğrileri

Kükürt pişirme sistemi kullanılan elyaf takviyeli kompozit karışımları için kalan ağırlığın (%) sıcaklığa karşı fonksiyonu Şekil 4.6 ve sayısal verileri Tablo 4.6’da gösterilmiştir. T5 ve T10 sıcaklıkları kıyaslandığında aramid elyaf takviyesi ile birlikte termal dayanımın kısmen artırılabilceği; selüloz elyaf takviyesinin de termal dayanımı koruma ihtimali olduğu görülmüştür.

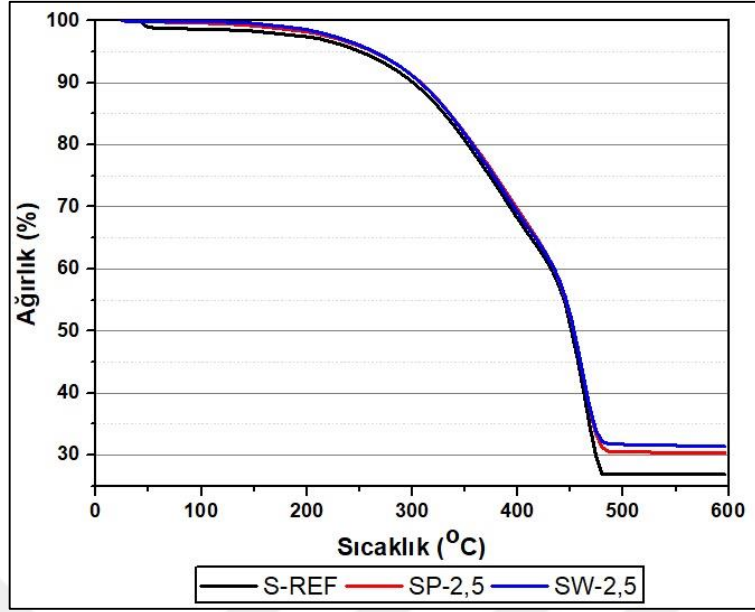
Kalan kül miktarlarına bakıldığında referans karışıma göre artış meydana gelmiştir. Aramid elyaf takviyesinde termal dayanımın daha fazla artma ihtimalinin yorumlanması elyaf-matris arası kimyasal çaprazbağ yoğunluğunun artması ile ilişkilendirilebilir ve bu Lee-Pawlawski-Coran yaklaşımı ile hesaplanan kimyasal çaprazbağ yoğunluğu ile de desteklenebilir.



Şekil 4.15. Peroksit pişirme sistemi kullanılan selüloz elyaf takviyeli karışımların TGA bozunma eğrileri

Tablo 4.6. Kükürt pişirme sistemi kullanılan hamurların TGA verileri

Numune Kodu	T ₅ (°C)	T ₁₀ (°C)	Kül Miktarı (%)
S-REF	272,83	318,78	26,855
SP-2,5	322,52	366,53	32,81
SW-2,5	272,45	317,10	31,96



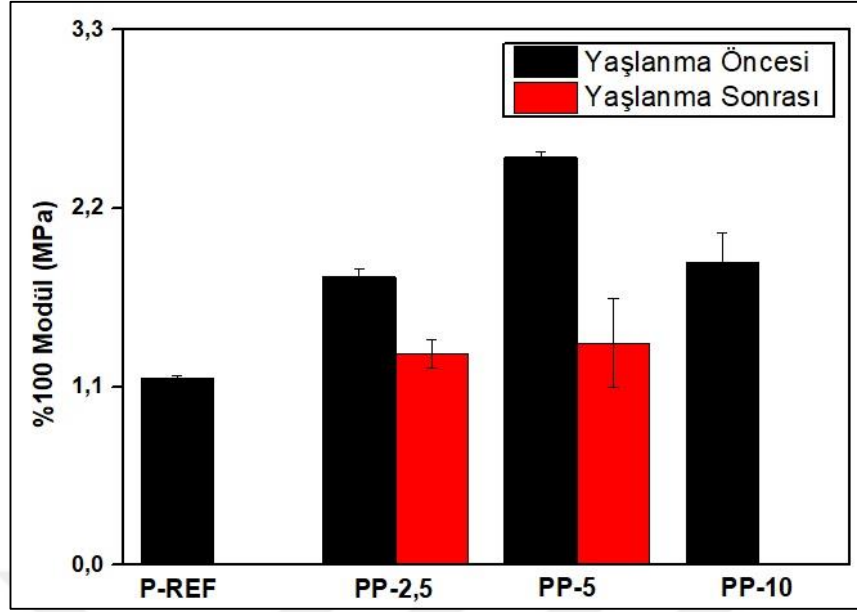
Şekil 4.16. Kükürt pişirme sistemi kullanılan elyaf takviyeli karışımların TGA bozunma eğrileri

4.4. Mekanik Özelliklerin Değerlendirilmesi

EPDM'nin kullanımında önemli motivasyonlardan biri de yüksek sıcaklıkta çalışma sonrası mekanik özellik kayıplarının az olmasıdır. Bu çalışmada, söz konusu durum göz önünde bulundurularak, vulkanizatların yaşlandırma sıcaklığı 120°C olarak seçilmiş ve uzun süreli sıcakta bekleme/çalışma sonrası mekanik kayıplarını simüle edebilmek amacıyla yaşlandırma, 1 hafta boyunca hava sirkülasyonlu etüvde gerçekleştirilmiştir.

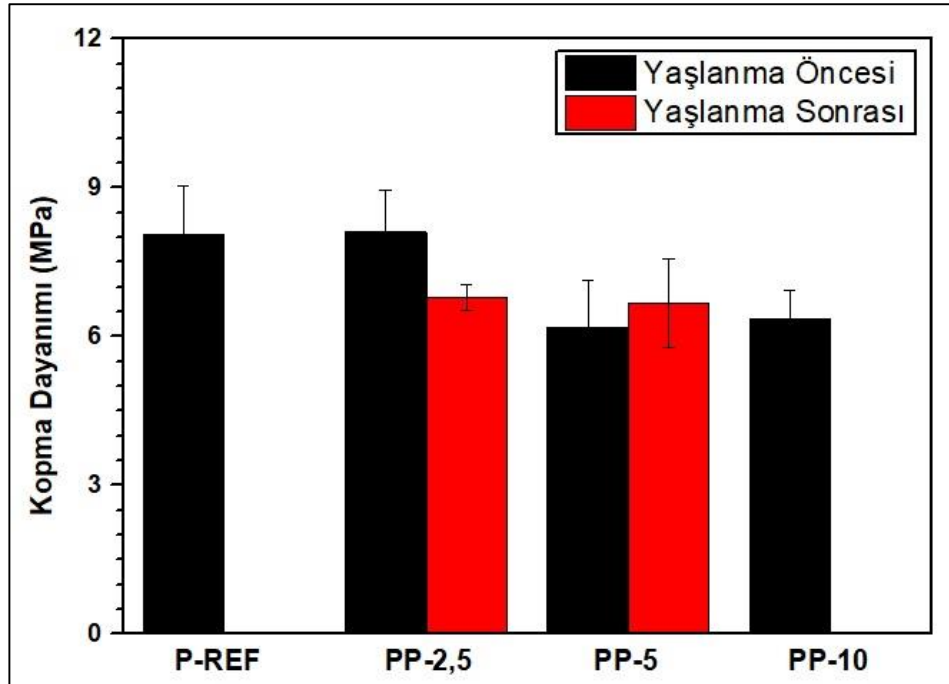
Peroksitle pişirilen aramid elyaf takviyeli vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası %100 uzamadaki gerilme modülü, kopma dayanımı ve kopma uzaması değerleri sırasıyla Şekil 4.17-4.19 arasında verilmiştir.

Aramid elyaf içeren önkarişım takviyeli vulkanizatların kopma dayanımı ve kopma uzamaları incelendiğinde 5 phr'ın üzerindeki yüklemelerde belirgin bir düşüş görülmektedir.

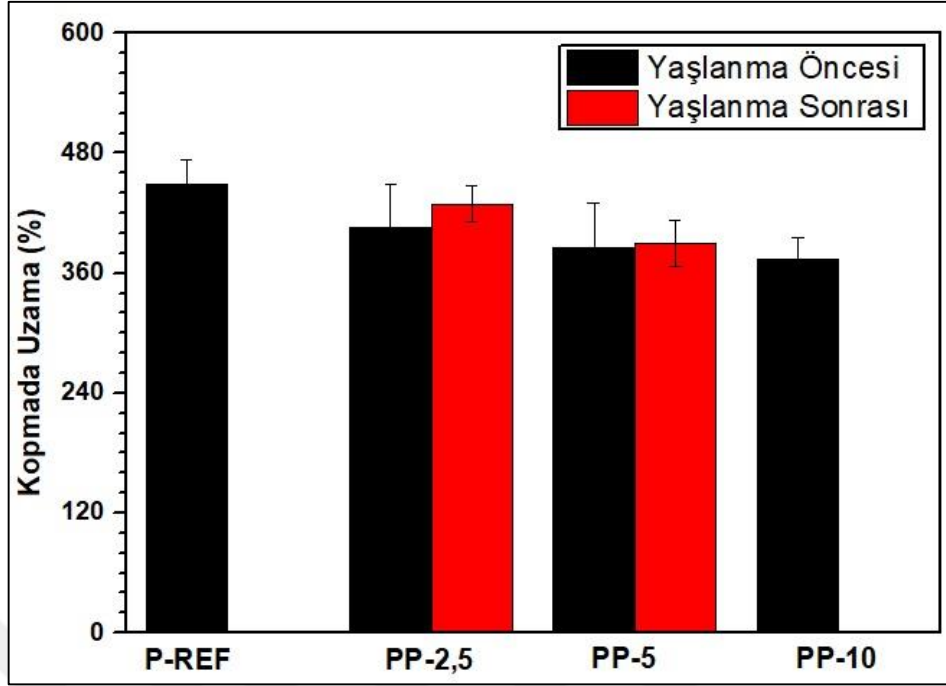


Şekil 4.17. Peroksit pişirme sistemi ile hazırlanan, aramid elyaf takviyeli vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası %100 gerilme modülü değerleri

Bununla birlikte 5 phr'a kadar elyaf önkarişımı takviyesinde, diğer mekanik özellikler kötüleşmeksizin en az 2 katı gerilme modülü elde edilmesi önemli bir katkı olarak görülmüştür.



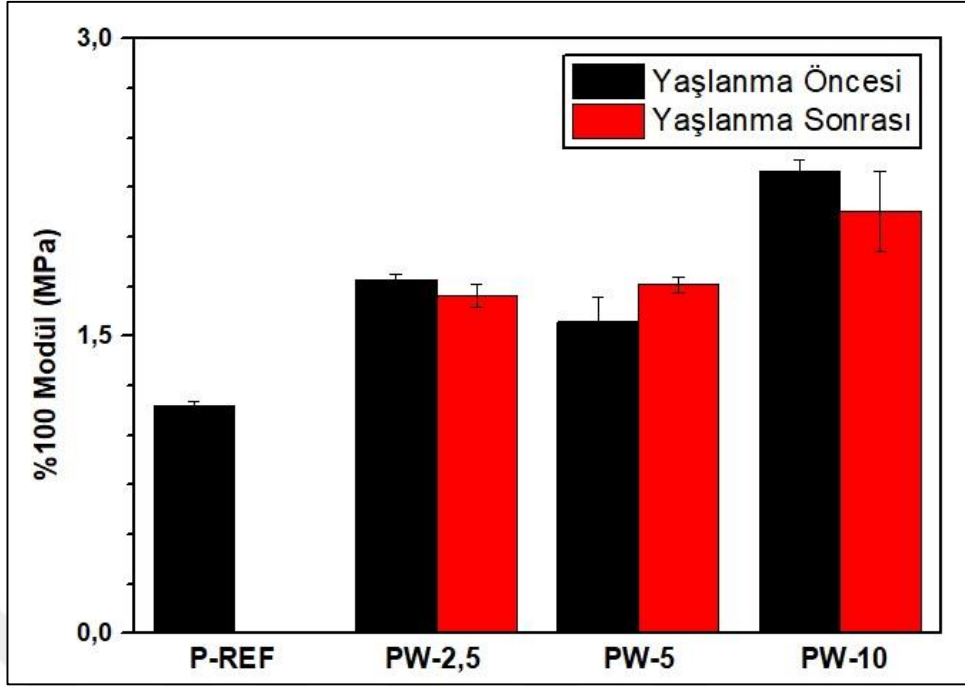
Şekil 4.18. Peroksit pişirme sistemi ile hazırlanan, aramid elyaf takviyeli vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma dayanımı değerleri



Şekil 4.19. Peroksit pişirme sistemi ile hazırlanan, aramid elyaf takviyeli vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma uzaması değerleri

Peroksitle vulkanize edilen EPDM referans vulkanizat, seçilen yaşlandırma koşullarında tamamen bozunmuş ve çekme testini tamamlayamamıştır. 10 phr önkarişım ilaveli vulkanizatı da, yaşlanma sonrası fazlasıyla kırılğan hale gelmesi sebebiyle, kullanılan çekme hızında test etmek mümkün olmamıştır. Bununla birlikte 2,5 ve 5 phr elyaf önkarişımı takviyeli vulkanizatlara baktığımızda, kopma uzamalarında yaşlanma ile kayıp olmadığı, kopma dayanımında tolere edilebilir düzeylerde kayıp söz konusu olduğu görülmektedir. Bu durum, elyaf takviyeli vulkanizatlarda ısı etkisinde bozunma gerçekleşirken bir yandan da elyaf ve kauçuk arasında muhtemel yeni etkileşimlerin gerçekleştiği ile açıklanabilmektedir [47].

Peroksitle pişirilen selüloz elyaf takviyeli vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası %100 uzamadaki gerilme modülü, kopma dayanımı ve kopma uzaması değerleri sırasıyla Şekil 4.20-4.22 arasında verilmiştir. Selüloz elyaf takviyesi durumunda modül değerlerinin yine belirgin seviyede arttığı, bununla birlikte artışın aramid elyafa göre daha düşük seviyelerde kaldığı görülmüştür. Ayrıca 10 phr selüloz elyaf önkarişımı ile aramid alyafa göre daha az kırılğan vulkanizatlar elde edilebilmesi selüloz elyafın önemli avantajları arasındadır. Bu grup vulkanizatlarda, orijinal kopma dayanımı ve kopma uzaması açısından olumlu sonuçlar elde edilememiştir.

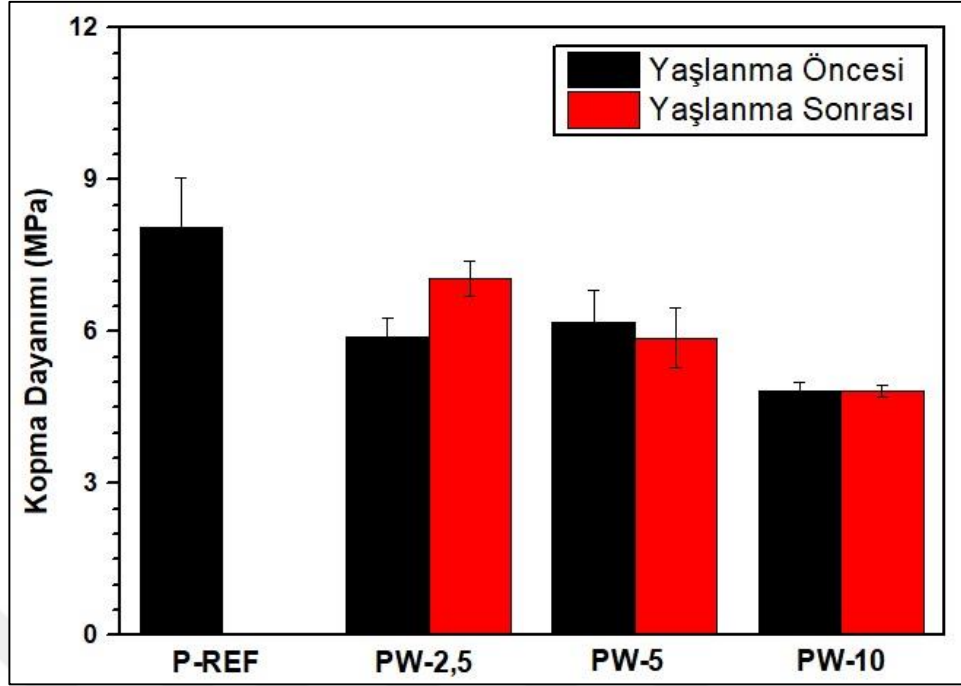


Şekil 4.20. Peroksit pişirme sistemi ile hazırlanan, selüloz elyaf takviyeli vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası %100 gerilme modülü değerleri

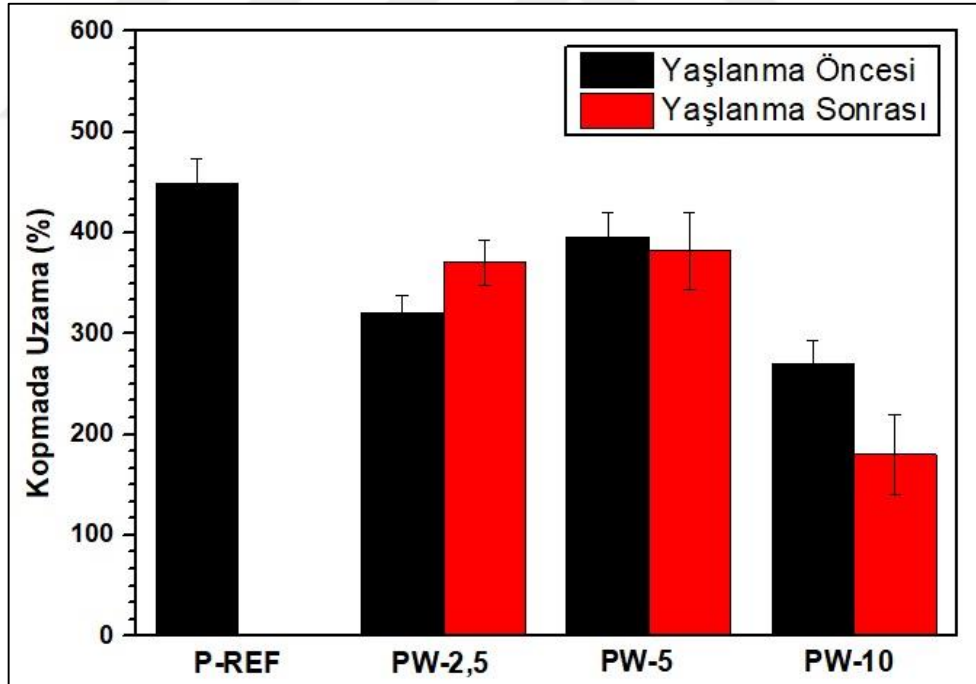
Özellikle germe yerine baskı altındaki uygulamalarda, malzemenin kopma dayanımı ve kopma uzamasından ziyade ömrünü belirleyen en önemli özellik elastik modülüdür [60].

EPDM, mükemmel ozon dayanımı, göreceli olarak yüksek sıcaklıklarda kullanılabilme potansiyeli gibi avantajları dolayısıyla dış ortam sızdırmazlık uygulamalarında tercih edilen bir malzemedir. Fakat kullanıldığı noktada yüksek miktarda yüke maruz kaldığı durumlarda düşük modülü dolayısıyla kullanım alanları sınırlanmaktadır. Bu yönden bakıldığında, her iki alyaf ile takviye durumunda da modülünün kaydadeğer miktarda arttırılabilmesi oldukça değerli bir katkı olarak değerlendirilmiştir.

120°C’de uzun yaşlandırma koşullarına dayanamayan referans EPDM vulkanizat ile kıyaslandığında selüloz elyaf ile de yaşlanma sonrasında kabul edilebilir seviyelerde mekanik performans elde edilebilmiş olması, bu çalışmada en çok üzerinde durulabilecek sonuçlarındandır.

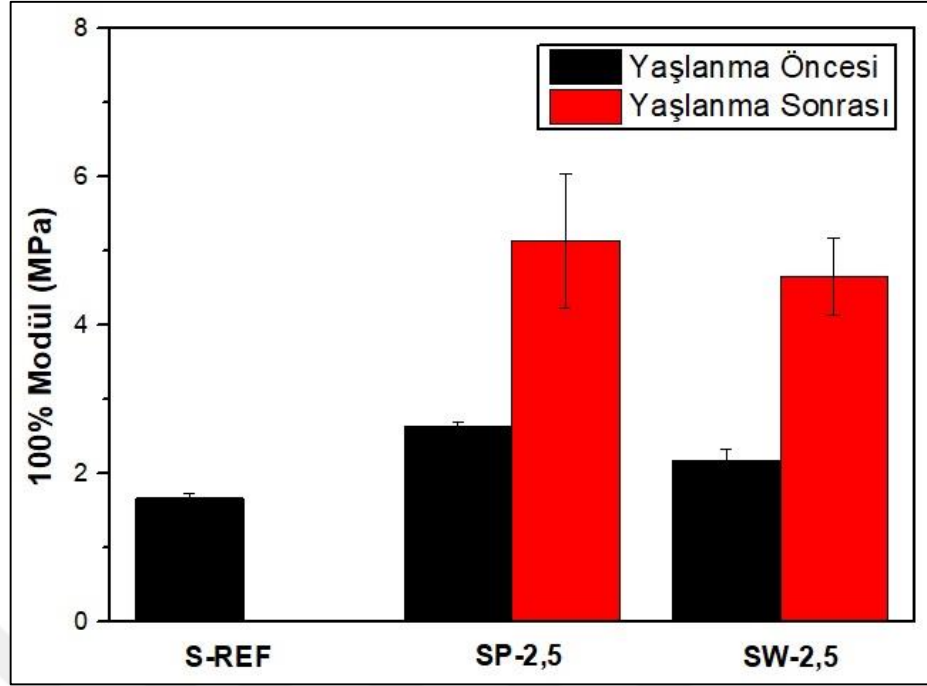


Şekil 4.21. Peroksit pişirme sistemi ile hazırlanan, selüloz elyaf takviyeli vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma dayanımı değerleri



Şekil 4.22. Peroksit pişirme sistemi ile hazırlanan, selüloz elyaf takviyeli vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma uzaması değerleri

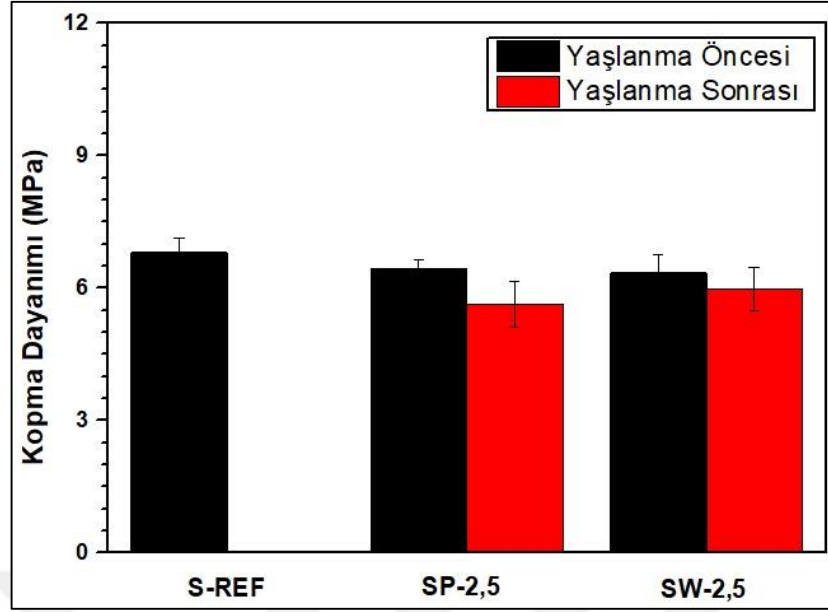
Kükürt ile pişirilen elyaf takviyeli vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası %100 uzamadaki gerilme modülü, kopma dayanımı ve kopma uzaması değerleri sırasıyla Şekil 4.23-4.25 arasında verilmiştir.



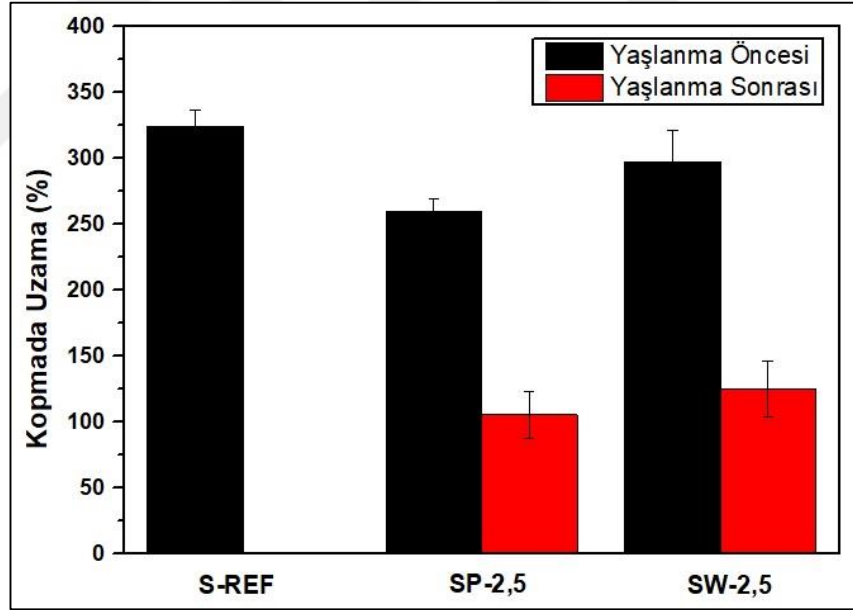
Şekil 4.23. Kükürtle pişirilen 2,5 phr elyaf önkarişımı takviyeli vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası %100 gerilme modülü değerleri

Şekil 4.23'ten görüldüğü gibi, kükürt vulkanizasyonu durumunda elyaf takviyesinin vulkanizatların gerilme modülü üzerindeki etkisi, peroksitle pişirme sistemine kıyasla daha düşüktür. Bununla birlikte, artış, aramid elyaf takviyesinde %50, selüloz elyaf takviyesinde %25 seviyelerindedir ve azımsanmayacak düzeydedir.

Vulkanizatların kopma dayanımı ve kopma uzamalarında ise artış gözlenmemiştir. Kükürt vulkanizasyonunda göze çarpan en önemli nokta, yine referans vulkanizat 120°C yaşlanma koşullarında dayanım gösteremezken, her iki elyaf takviyesi durumunda da yaşlanma sonrası tolere edilebilir kopma dayanımı ve kopma uzaması kaybı ile birlikte, modülde artışın devam ettiği.



Şekil 4.24. Kükürtle pişirilen 2,5 phr elyaf önkarişımı takviyeli vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma dayanımı değerleri

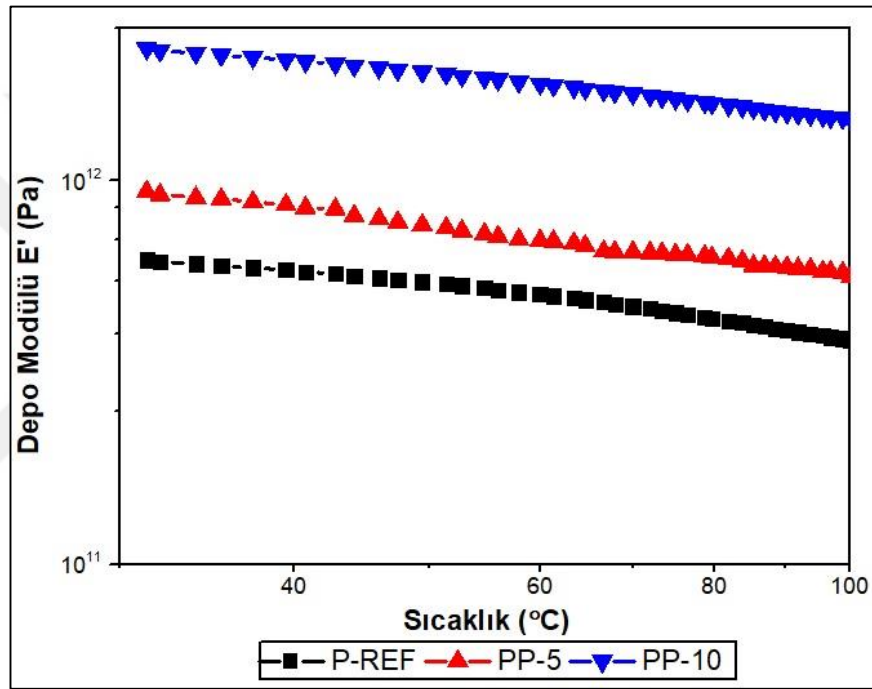


Şekil 4.25. Kükürtle pişirilen 2,5 phr elyaf önkarişımı takviyeli vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma uzaması değerleri

4.5. Dinamik-Mekanik Özelliklerin Değerlendirilmesi

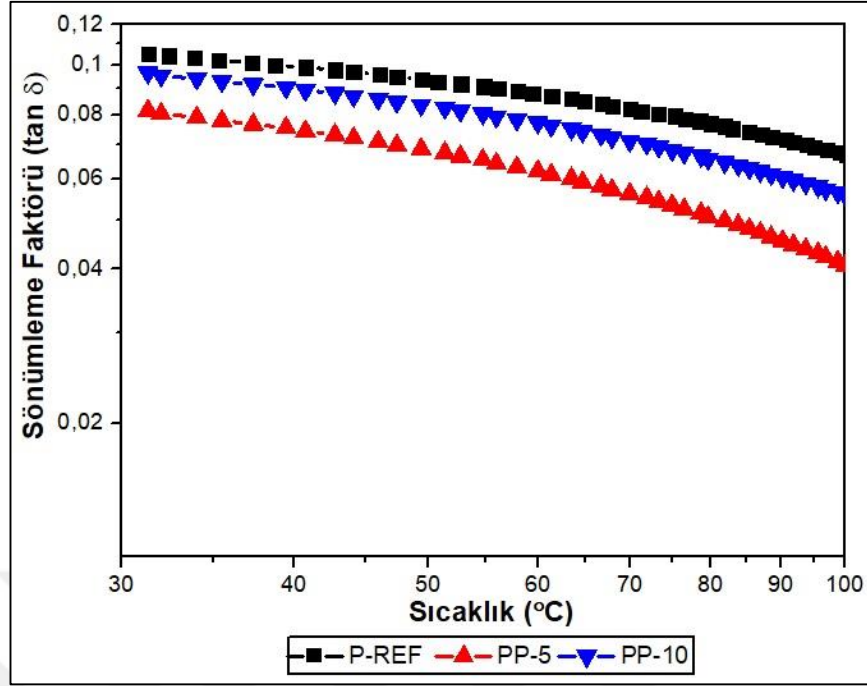
4.5.1. Sıcaklık taraması

Peroksitle pişirilen aramid elyaf takviyeli vulkanizatların dinamik sıcaklık taraması ile elde edilen depo modülü değerlerinin değişimi Şekil 4.26’da, aynı testte sönümlleme faktörü ($\tan \delta$) değerlerinin değişimi ise Şekil 4.27’de verilmiştir. Test olanaklarının sınırlı olması nedeniyle incelenen örnekler, referans vulkanizat, 5 ve 10 phr önkarişım takviyeli vulkanizatlar olacak şekilde seçilmiştir.



Şekil 4.26. Peroksit pişirme sistemi uygulanan, aramid elyaf takviyeli vulkanizatların sıcaklık-depo modülü ilişkisi

Dinamik çalışma koşulları söz konusu olduğunda da aramid elyaf takviyesinin oldukça yükek modül artışı sergilediği görülmektedir. Hatta, dinamik koşullarda, 10 phr elyaf önkarişımı kullanılan vulkanizattaki modül artışı, statik koşullardaki artışın 2 katı civarındadır. Daha önce de bahsedilen birçok uygulamada EPDM esaslı malzemelerde yüksek modül avantajı, elyaf takviyesiyle elde edilebilmektedir. Genel olarak elyaf varlığında, yüksek sıcaklıklardaki modül kaybının da referansa göre daha az olduğu söylenebilir. Sönümlleme özelliklerinde ise sıcaklığa göre değişim, referans ve aramid elyaf takviyeli vulkanizatlarda benzer seyretmektedir.

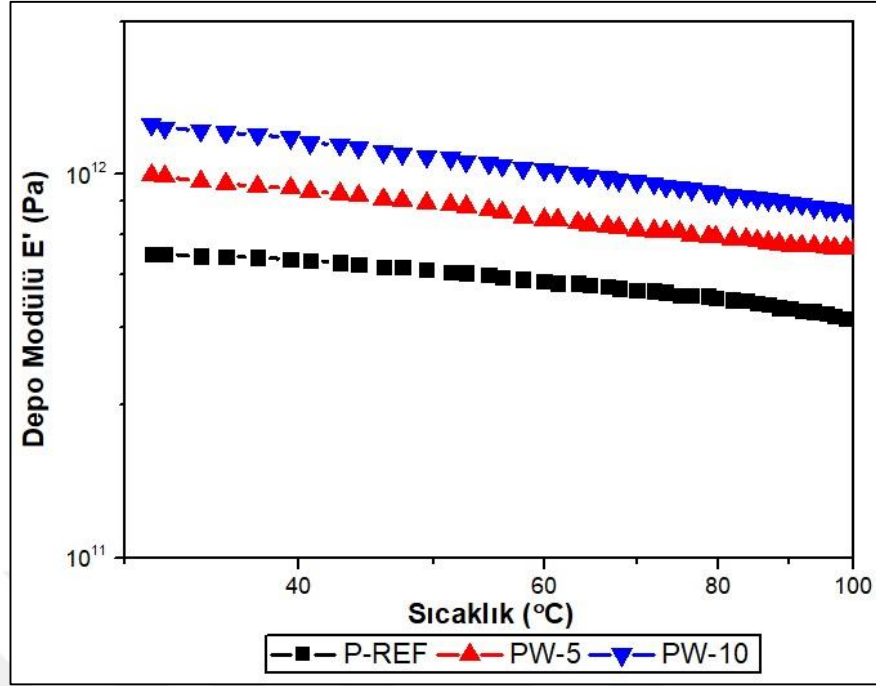


Şekil 4.27. Peroksit pişirme sistemi uygulanan, aramid elyaf takviyeli vulkanizatların sıcaklık-sönümlenme faktörü (tan δ) ilişkisi

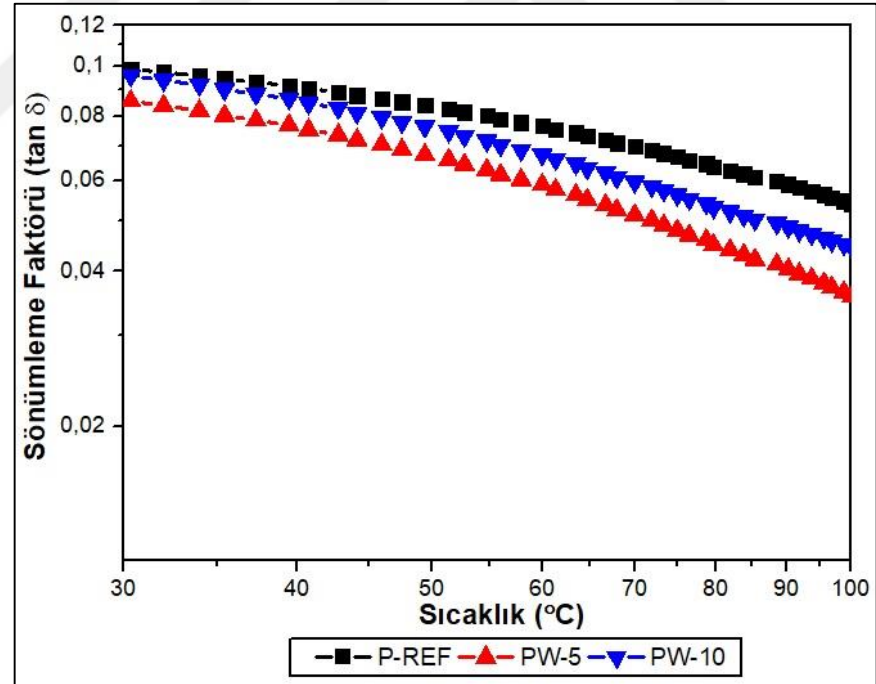
Peroksitle pişirilen selüloz elyaf takviyeli vulkanizatların dinamik sıcaklık taraması ile elde edilen depo modülü değerlerinin değişimi Şekil 4.28’de, aynı testte tan δ değerlerinin Şekil 4.29’da gösterilmiştir.

Selüloz elyaf takviyesinde de aramid elyafıta olduğu gibi yüksek dinamik modül değerleri gözlenmiştir. 10 phr önkarişım yüklemesi durumunda dinamik modüldeki artış, aramid elyafa göre daha düşük seyretmiştir. Artan sıcaklıkla modül kaybı, tüm elyaf oranlarında referansa göre daha azdır. Tan δ değerlerinin selüloz elyaf içeren vulkanizatlarda sıcaklıkla azaldığı görülmektedir. Bu durum selüloz elyafın ısı etkisinde yeni çaprazbağların oluşumunu destekleyici rol oynadığı bulgusunu destekler niteliktedir.

Kükürtlü pişirme sistemi ile hazırlanan, 2,5 phr elyaf önkarişımı takviyeli vulkanizatların dinamik sıcaklık taraması test sonuçları Şekil 4.30 ve 4.31’de verilmiştir.



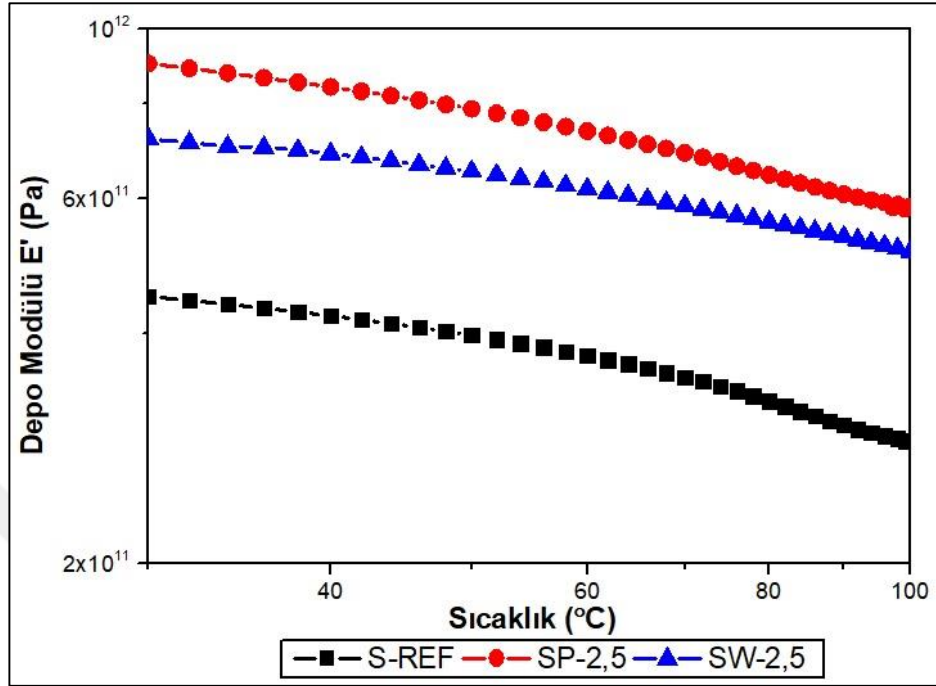
Şekil 4.28. Peroksit pişirme sistemi uygulanan, selüloz elyaf takviyeli vulkanizatların sıcaklık-depo modülü ilişkisi



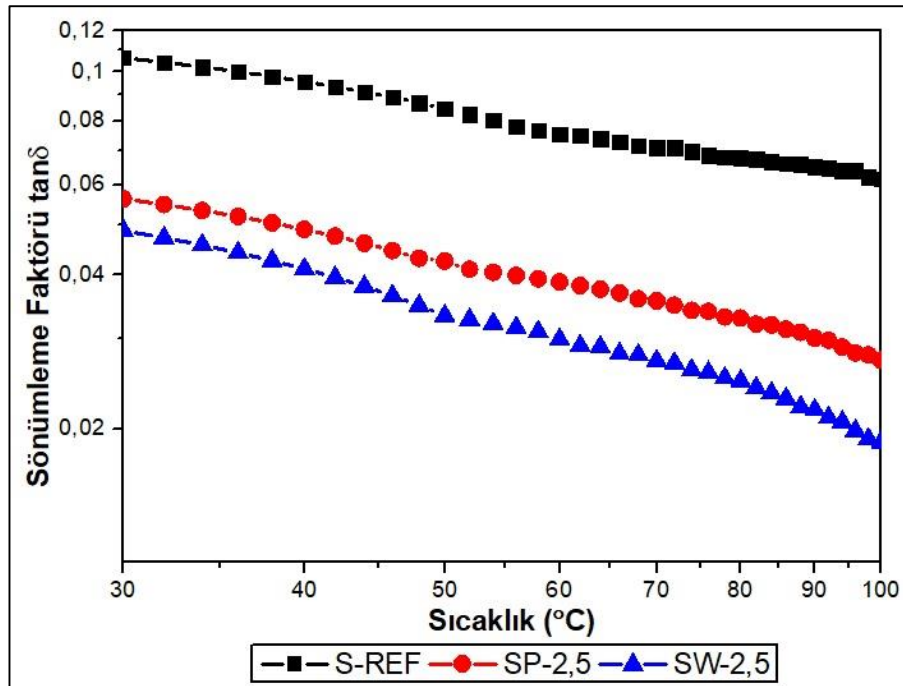
Şekil 4.29. Peroksit pişirme sistemi uygulanan, selüloz elyaf takviyeli vulkanizatların sıcaklık-sönümlleme faktörü ($\tan \delta$) ilişkisi

Tan δ değerleri kıyaslandığında aslında her iki elyaf tipinin 2,5 phr takviyesinde de azalma meydana geldiği görülmüştür. 2,5 phr selüloz elyaf içeren ön karışım takviyeli

vulkanizatın $\tan \delta$ 'sında referans vulkanizatın $\tan \delta$ değerine göre daha fazla azalma gözlenmiştir.



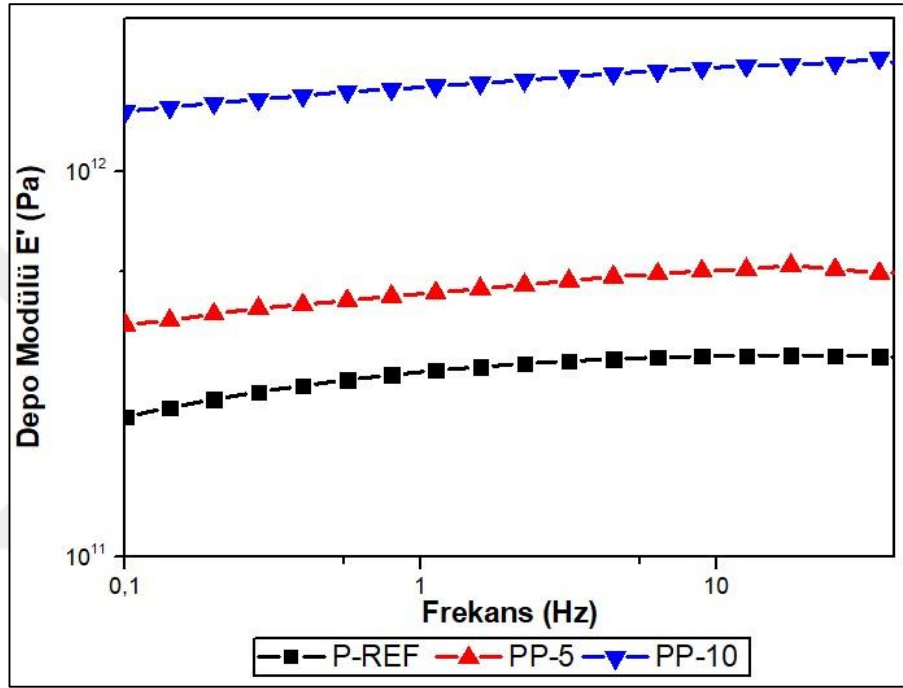
Şekil 4.30. Kükürtlü pişirme sistemi ile hazırlanan, elyaf takviyeli vulkanizatların sıcaklık-depo modülü ilişkisi



Şekil 4.31. Kükürtlü pişirme sistemi ile hazırlanan, elyaf takviyeli vulkanizatların sıcaklık-sönümlleme faktörü ilişkisi

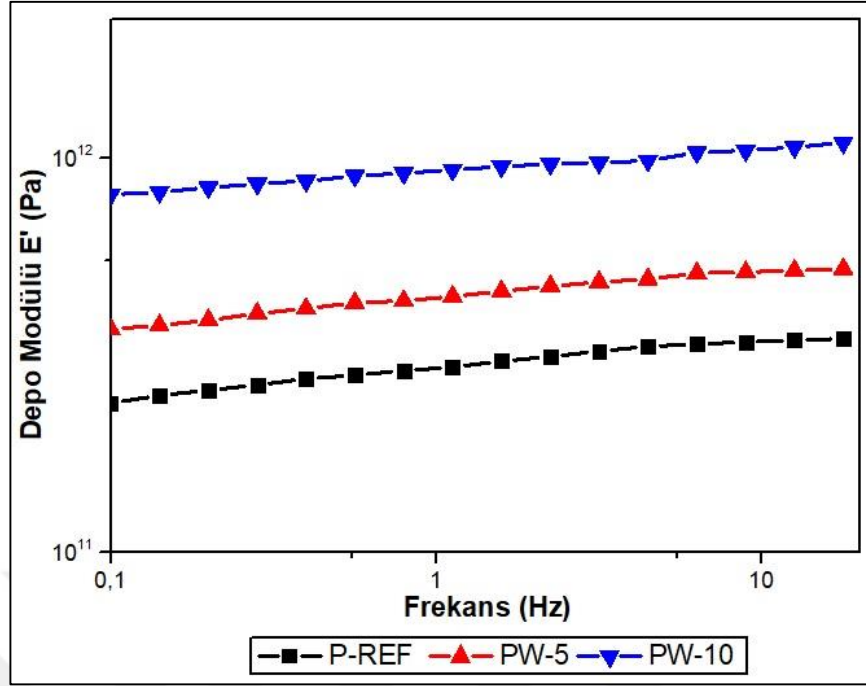
4.5.2. Frekans taraması

Tüm vulkanizatların, değişen frekans koşullarında gerçekleştirilen dinamik-mekanik analizleri sonucu depo modülü değişimleri, peroksitle pişirilen aramid elyaf takviyeliler için Şekil 4.32’de, yine peroksitle pişirilen selüloz elyafı olanlar için Şekil 4.33’te, kükürtle pişirilen ve 2,5 phr elyaf önkarişımı içeren vulkanizatlar için ise Şekil 4.34’te verilmiştir.

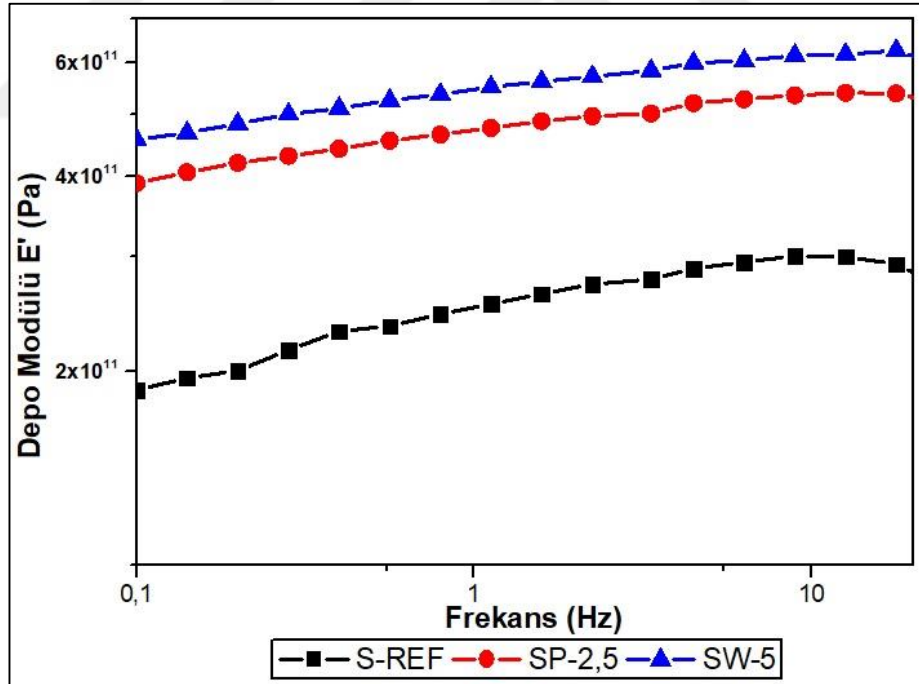


Şekil 4.32. Peroksitle pişirilen aramid elyaf takviyeli vulkanizatların frekans-depo modülü grafiği

Çalışma frekansı arttıkça, elyaf takviyesinin modül üzerindeki etkisinin de arttığı görülmektedir. Bunun dışında, elyaf tipi ve miktarı ile ilgili, sıcaklık taraması ile elde edilen bulgular dışında, frekans taraması ile yeni bir bulgu elde edilmemiştir.



Şekil 4.33. Peroksit pişirme sistemi uygulanan, selüloz elyaf takviyeli vulkanizatların frekans-depo modülü grafiği

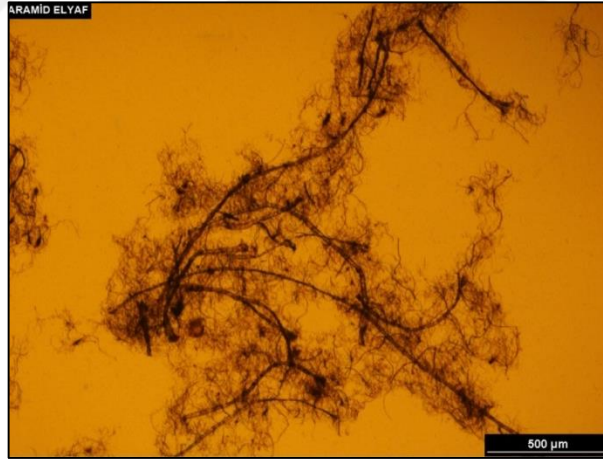


Şekil 4.34. Kükürt pişirme sistemi uygulanan, elyaf takviyeli vulkanizatların frekans-depo modülü grafiği

4.6. POM İle Elyafta Kırılma Analizi

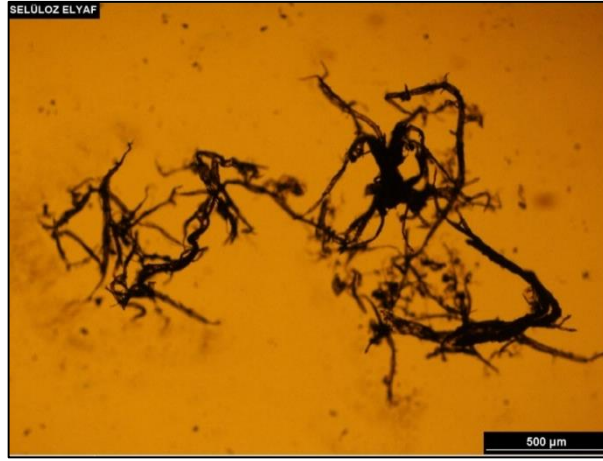
Elyaf takviyesinden sonra hamurdaki elyafın yapısını araştırmak için vulkanizasyondan önce yaklaşık 0,5 g kompozit karışımı klorofom içinde çözülmüş ve bir filtre kâğıdı kullanılarak elyaflar çıkarılmıştır. Ekstre edilen elyaflar kurutulmuş ve polarize optik mikroskop (POM) ile incelenmiştir. Açıkça anlaşılmaktadır ki, her iki elyaf tipi de dahili karıştırıcı içerisinde kırılmaktadır. Şekil 4.35’de ön karışım içerisindeki aramid elyafın, Şekil 4.36’da ise ön karışım içerisindeki selüloz elyafın polarize optik mikroskop ile çekilmiş yüzeysel görüntüleri yer almaktadır.

Şekil 4.37’de peroksit pişirme sistemi uygulanan, aramid elyaf takviyeli hamurların POM görüntüleri (a,b,c) ve selüloz elyaf takviyeli hamurların POM görüntüleri (d,e,f) yer almaktadır. Her iki elyaf tipi için de yükleme oranı arttıkça elyafların kırılma oranlarının arttığı gözlenmiştir. Hamurlardan çıkarılan aramid elyafın, 2,5 phr önkarişım içeren hamurda (Şekil 4.37(a)), neredeyse ilk hallerini koruduğu görülmüştür. Bu bulgu, literatürdeki benzer çalışmalarda elde edilen bulgularla da örtüşmektedir [68].

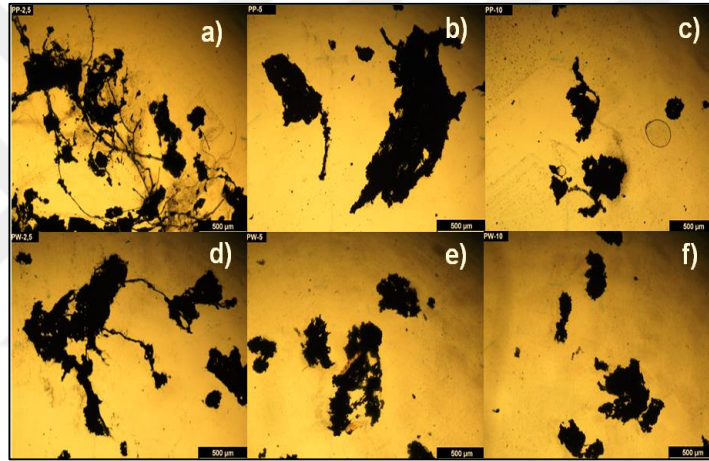


Şekil 4.35. Önkarişım içerisindeki aramid elyafın POM görüntüsü

Şekil 4.38’de kükürt pişirme sistemi ile hazırlanan, aramid elyaf (a) ve selüloz elyaf (b) takviyeli (POM görüntüleri yer almaktadır. Her iki elyaf tipi için de dahili karıştırıcı sonrasında orijinal boylarını koruyamadıkları görülmektedir. Selüloz elyaftaki kırılma miktarının aramid elyafa göre daha fazla olduğu görülmektedir.

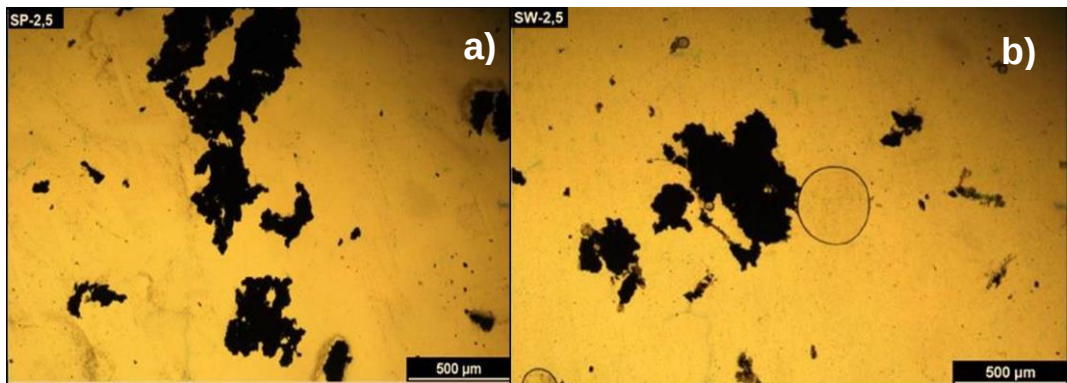


Şekil 4.36. Önkarişım içerisindeki selüloz elyafın POM görüntüsü



Şekil 4.37. Peroksit pişirme sistemi uygulanan, aramid elyaf (a,b,c) ve selüloz (d,e,f) elyaf takviyeli hamurların POM görüntüleri

Bu durumun, elyafların doğal rijitliklerinin farklı olmasından kaynaklandığı ve önkarişımın takviye potansiyeli üzerinde etkili olduğu düşünülmektedir.



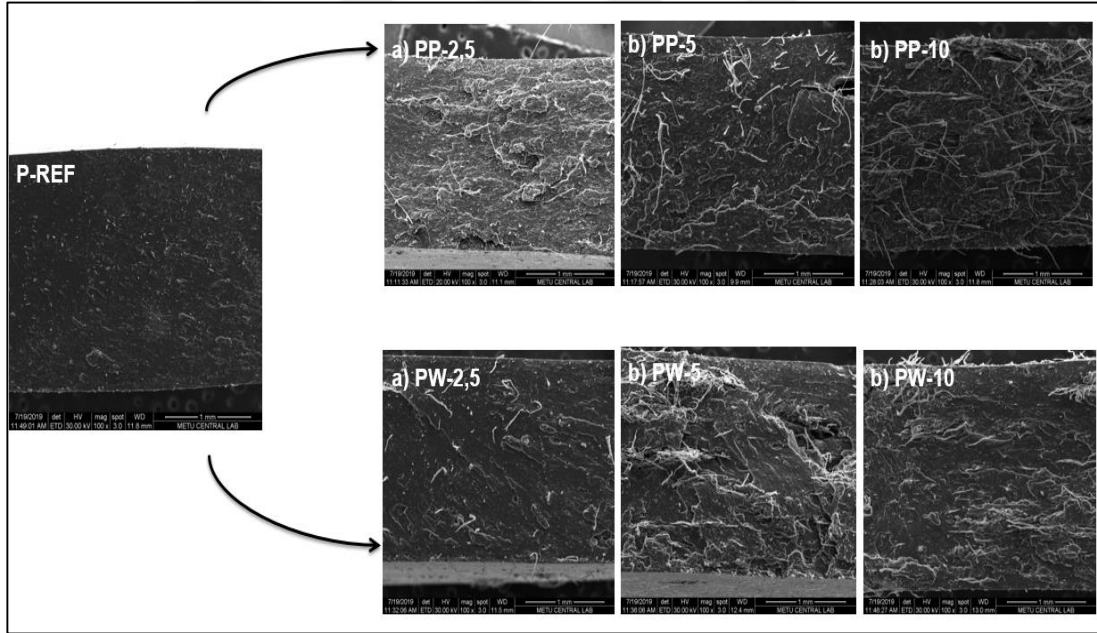
Şekil 4.38. Kükürtlü pişirme sistemi uygulanan aramid elyaf (a) ve selüloz elyaf (b) takviyeli hamurların POM görüntüleri

4.7. SEM Analizi İle Morfolojik Özelliklerin Değerlendirilmesi

Şekil 4.39’da peroksitle pişirilen aramid elyaf (a,b,c) ve selüloz elyaf (d,e,f) takviyeli vulkanizatların kopma yüzeylerinden alınan 100x, Şekil 4.40’ta 1000x büyütme oranına sahip SEM görüntüleri verilmiştir.

Elyafların matris içerisinde dağılım performansları 100x büyütme oranına sahip görüntüler ile incelenmiştir. Elyaf dağılımının 10 phr aramid elyaf katkısına kadar oldukça iyi olduğu, 10 phr elyaf takviyesinde artan fibrilasyon sebebiyle elyaf arası dolaşmalar başladığı görülmüştür. Selüloz elyaf takviyesinde artan yükleme oranlarında dağılım, aramid elyafa kıyasla kötüleşmeye başlamıştır.

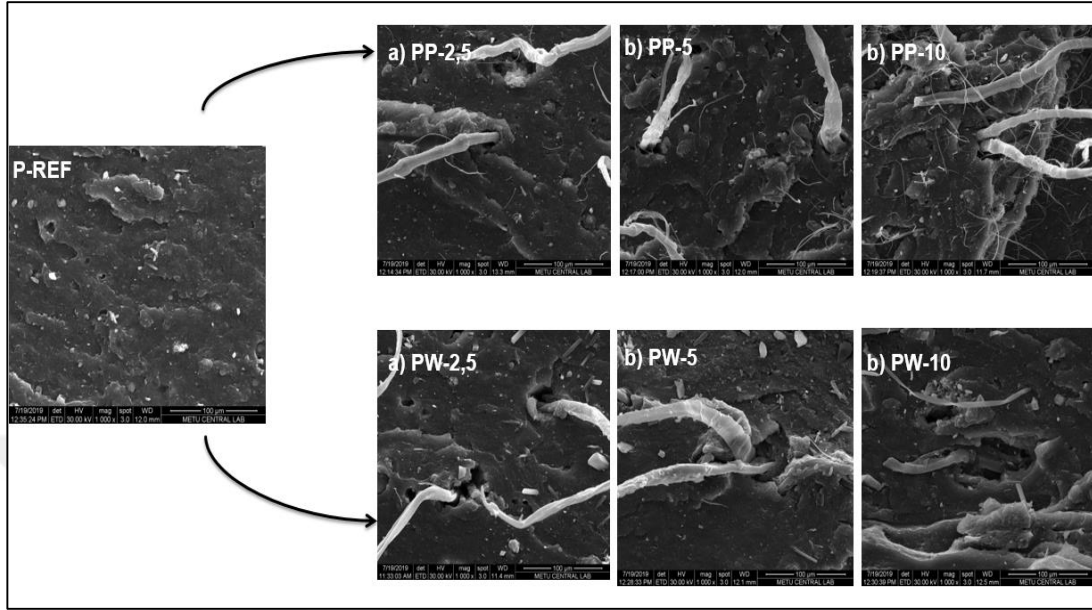
Aramid elyaf takviyesinde artan yükleme oranlarında fibrilasyonun da arttığı görülmektedir. Matristen ayrılan elyaflar üzerinde herhangi bir matris kalıntısına rastlanamamıştır.



Şekil 4.39. Peroksitle pişirilen aramid elyaf (a,b,c) ve selüloz elyaf (d,e,f) takviyeli vulkanizatların kırılma yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri ile dağılım analizi (100x Büyütme oranı)

Selüloz elyaf takviyesinde elyafların matrisle kimyasal olarak etkileştiği, elyaf üzerinde kalan matris parçalarından yorumlanmaktadır. 10 phr yükleme oranına kadar meydana gelen Payne etkisindeki düşüş, artan fibrilasyon sayesinde aramid elyafların

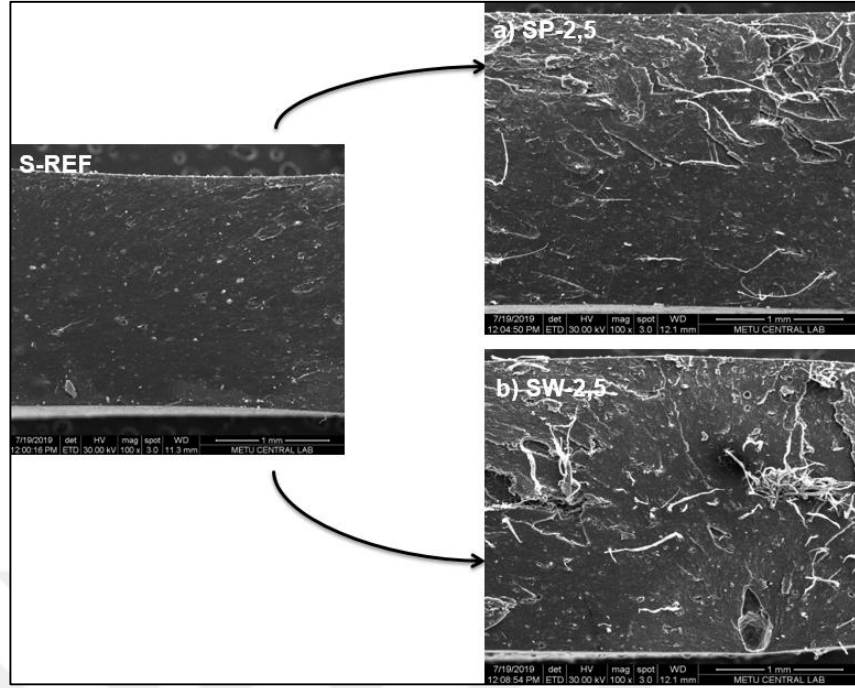
matrisi selüloz elyafa kıyasla fiziksel olarak daha çok takviye ettiğini desteklemektedir.



Şekil 4.40. Peroksitle pişirilen aramid elyaf (a,b,c) ve selüloz elyaf (d,e,f) takviyeli vulkanizatların kırılma yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri ile etkileşim analizi (1000x Büyütme oranı)

Şekildeki görüntülerden, kırılmanın rastgele bölgelerden gerçekleştiği görülmektedir. Kısa aramid ve selüloz elyafların, herhangi bir yüzey muamelesi yapılmaksızın kauçuk matrislerde yetersiz dağılım verdiği bilinmektedir [51-52,54]. Bu çalışmada kullanılan, önkarişım formundaki ticari kesikli elyafların iyi dağılım sergilemelerinin, mekanik ve dinamik özelliklerdeki geliştirici etkileri üzerinde önemli rol oynadığı düşünülmektedir.

Elyaf dağılımı peroksit ile pişirilen vulkanizatlara kıyasla daha kötü görülmektedir. Aramid elyaf takviyesinde elyafların ağırlıklı olarak bir katman halinde dağıldığı, selüloz elyaf takviyesinde ise topaklanmalar meydana geldiği göze çarpmaktadır. Bu da her iki elyaf tipi için de görülen yüksek payne etkisini destekler niteliktedir. Dağılımı pişirici sistemin de etkilediği yorumu yapılabilir.



Şekil 4.41. Kükürtle pişirilen aramid elyaf (a) ve selüloz elyaf (b) takviyeli vulkanizatların kopma yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri (100x büyütme)

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, iki farklı takviye elyafın (selüloz ve aramid) önkarişımının farklı yükleme oranlarında kullanılmasının peroksit ve kükürt sistemleri ile vulkanize edilmiş EPDM'nin reolojik ve dinamik özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Bu amaçla EPDM esaslı aramid ve selüloz elyafları ile takviye edilmiş, peroksit ve kükürt pişirici sistemleri kullanılmış kompozitler hazırlanmış ve 2 mm'lik kalıplarda preslenerek vullkanize edilmiştir. Elyaf kullanılmayan peroksit ve kükürt ile pişirilen EPDM hamurları referans örnek olarak seçilmiştir. Pişirici sistemler ayrı ayrı değerlendirilmiş ve kendi içerisinde, kullanılan iki tip elyafın takviye ediciliği üzerinden karşılaştırmalar yapılmıştır. Peroksit pişirici sistemi kullanılarak 2,5 – 5 ve 10 phr elyaf içerikli önkarişım takviyesi ile hazırlanan EPDM matrisli kompozitin reolojik dinamik özellikleri incelenmiştir. Sonraki aşamada pişirici sistemin etkisini görmek üzere, iki elyaf tipinden de oluşan 2,5 phr elyaf içerikli önkarişım takviyesi ile kükürt pişirici sistemi kullanılarak EPDM matrisli kompozitler hazırlanmıştır.

Peroksit ile pişirilen kompozitlerde her iki elyaf takviyesinin de vulkanizasyon karakteristikleri üzerinde önemli ölçüde bir değişime sebep olmadığı, pişme hızının her iki elyaf tipi ve her iki pişirici sistem için de bir miktar yavaşladığı görülmüştür. Kükürt ile pişirilen karışımlarda elyaf takviyesinin hamuru reversiyona uğrattığı görülmüştür.

Elyaf ve matris arasında bir etkileşim olduğu ve elyafların reaktif gruplarının vulkanizasyon reaksiyonuna katılma ihtimalinin yüksek olduğu sonucuna, pişirici sistem ve elyaf tipi farketmeksizin toplam çaprazbağ miktarında yükleme oranıyla neredeyse sistematik bir artış olması ile varılmıştır. Elyaf yüzeylerindeki reaktif grupların, belirli bir konsatrasyondan itibaren çaprazbağ oluşumunu desteklediği, fiziksel ve kimyasal çaprazbağ yoğunluklarının birlikte incelenmesiyle görülmüştür.

Belirli bir yüklemenin üzerinde Payne etkisinin referansa göre daha yüksek olmasının, elyafın kauçuk matriste dağıtılabilişliğinin zorlaşmasına bağlanmıştır.

Daha düşük oranlardaki düşük Payne etkisi ise aramid elyaf ve kauçuk matris arasında kurulabilen fiziksel etkileşimin, hamurdaki toplam polimer-dolgu etkileşimine katkıda bulunduğuna işaret etmektedir. Selüloz elyafın kompozitleri fiziksel olarak takviye etmekten ziyade vulkanizasyon reaksiyonuna eşlik ederek kısmen takviye ettiği bulgusu, Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımına göre hesaplanan kimyasal ve fiziksel çaprazbağ yoğunlukları da göz önünde bulundurularak Payne etkisinin artışı ile doğrulanmıştır. Kükürt ile pişirilen kompozitlerde elyaf takviyesi ile Payne etkisinde meydana gelen artışın selüloz elyafta daha belirgin olması, elyaf-matris arası etkileşimin düşük olması ya da elyaf dağılımının düzgün olmamasına atfedilebilir.

Peroksit ile pişirilen karışımlarda her iki elyaf tipi için de genel olarak tüm yüklemelerde termal dayanımın kısmen arttığı gözlenmiştir. Kükürt ile pişirilen karışımlarda aramid elyaf takviyesinde termal dayanımın daha belirgin artması elyaf-matris arası kimyasal çaprazbağ yoğunluğunun artması ile ilişkilendirilebilir. Pişirici ve elyaf tipi farketmeksizin kalan kül miktarında referans vulkanizata göre artış meydana gelmiştir. Bunların kimyasal çaprazbağ miktarındaki artış ile ilgili olduğu söylenebilir ve bu Lee- Pawlowski-Coran yaklaşımı ile hesaplanan kimyasal çaprazbağ yoğunluğu ile de yaklaşık olarak örtüşmektedir.

Peroksit ile pişirilen kompozitlerin statik modüllerinde artış meydana gelmiştir. Özellikle germe yerine baskı altındaki uygulamalarda, malzemenin kopma dayanımı ve kopma uzamasından ziyade ömrünü belirleyen en önemli özellik elastik modüldür. EPDM, mükemmel ozon dayanımı, göreceli olarak yüksek sıcaklıklarda kullanılabilme potansiyeli gibi avantajları dolayısıyla dış ortam sızdırmazlık (seal) uygulamalarında tercih edilen bir malzemedir. Fakat kullanıldığı noktada yüksek miktarda yüke maruz kaldığı durumlarda düşük modülü dolayısıyla kullanım alanları sınırlanmaktadır. Çalışmanın önemli katkılarından biri modülünün arttırılabilmesidir. Peroksit pişirici sistemi kullanıldığında 5 phr aramid elyaf takviyesine kadar vulkanizatın diğer mekanik özelliklerinde düşüş meydana gelmeden modülü neredeyse iki katına çıkarılabilmektedir. Her iki elyafta yaşlanma sonrası mekanik dayanımı arttırmış ve yaşlanma öncesi modüllerinde oldukça yüksek bir artış göstermiştir. Mesnet uygulamaları gibi yüksek modül gerektiren uygulamalarda tercih edilebilirliği artmıştır. Referans vulkanizat testi tamamlayamazken ısıtılma yaşlanma sonrasında elyaf takviyeli vulkanizatlar yüksek modül sergilemiştir. Kükürt pişirici

sistemi kullanıldığında kopma dayanımı ve kopmada uzama değerlerinde belirgin bir değişim olmamıştır. Elyaf takviyesi her iki elyaf tipi için de ısıl dayanımı arttırmış ve modül artışı göstermiştir.

Elyaf takviyesi ile pişirici sistem farketmeksizin düşük yükleme oranlarında sönümleme faktörü $\tan \delta$ düşürülebilmekte ve bunun da dinamik uygulamalarda malzeme içinde ısı birikimini dolayısı ile bozunmayı engellemesi açısından önemli bir katkı sağlayabileceği sonuçlarına varılmıştır.

Sonraki çalışmalarda elyafların vulkanizasyon reaksiyonuna hangi aşamadan dahil olduğu araştırılabilir. Bu çalışmada değerlendirilmeye alınmayan işleme yönteminin kısa elyafların yönlendirilmesi ve kırılması üzerindeki etkileri araştırılabilir. Karbon karası kullanılmadan, şeffaf, oluşturulabilecek örneklerle elyaflardaki kırılma ve yönlenmenin ölçülebilir hale getirilmesi sağlanarak inceleme gerçekleştirilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Simpson R. B., *Rubber Basics*, 1.Baskı, iSmithers Rapra Publishing, 2002.
- [2] Ciullo P.A., Hewitt N., *The Rubber Formulary*, 1.Baskı, William Andrew Inc. Publishing, 1999.
- [3] De S. K., White J. R., Natural Rubber, Editör: Mathew N. M., *Rubber Technologist's Handbook*, 1.Baskı, iSmithers Rapra Publishing, 11-46, 2009.
- [4] Harper C., Elastomeric Materials and Process, Editör: Margolis J. M., *Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites*, 4.Baskı, The McGraw-Hill Companies, 2002.
- [5] Mark J.E., Erman B., Eirich F.R., Polymerization: Elastomer Synthesis, Editörler: Quirk R. P., Gomochak P. D. L., *Science and Technology of Rubber*, 3.Baskı, Elsevier Inc., 2005.
- [6] Morton M., Introduction to Polymer Science, Editör: Morton M., *Rubber Technology*, Kluwer Academic Publishers, 1999.
- [7] FRANTA I., Synthetic Rubbers, Editörler: Meissner B., Schdtz M. and Brajko V., *Elastomers and Rubber Compounding Materials Manufacture, Properties and Applications*, Publishers of Technical Literature, 76-300, 1989.
- [8] Ciesielski A., *An Introduction to Rubber Technology*, Rapra Technology Limited, 1.Baskı, 180-340, 1999.
- [9] Morton M., Ethylene-Propylene Rubber, Editörler: Easterbrook. E. K., Allen. R. D., *Rubber Technology*, Kluwer Academic Publishers, 260-283, 1999.
- [10] Rodgers B., Carbon Black, Editörler: Wample. W. A., Carlson. T. F., Jones. W. R., *Rubber Compounding-Chemistry and Application*, Marcel Dekker, Inc., 1.Baskı, New York-Basel, 532-657, 2004.
- [11] Rodgers B., Carbon Black, Editörler: Wampler W. A., Nikiel L., Evans E. N., *Rubber Compounding-Chemistry and Application*, Taylor & Francis Group, 2.Baskı, New York- London, 486-612, 2016.
- [12] Mark J. E., Erman B., Eirich F. R., Reinforcement of Elastomers by Particulate Fillers, Editörler: Donnet J. B., Custodero E., Gomochak Pickel, D. L., *Science and Technology of Rubber*, 3.Baskı, Elsevier Inc., 367-400, 2005.
- [13] Mark J.E., Erman B., Roland C.M., The Science of Rubber Compounding, Editörler: Rodgers B., Waddell W., *Science and Technology of Rubber*, 4.Baskı, Elsevier Inc., 417-472, 2013.

- [14] FRANTA I., Compounding Materials And Special Purpose Additives, Editörler: Franta I., Vondracek P., Meissner B., Duchdcek V., *Elastomers and Rubber Compounding Materials Manufacture, Properties and Applications*, Publishers of Technical Literature, 325-494, 1989.
- [15] Dick J.S., Antidegradants, Editör: Hoover F., *Rubber Technology Compounding and Testing for Performance*, Hanser Publications, 2. Baskı, 448-464, USA, 2009.
- [16] Dick J.S., Sulfur Cure Systems, Editör: To B. H., *Rubber Technology Compounding and Testing for Performance*, Hanser Publications, 2. Baskı, 380-408, USA, 2009.
- [17] Whelan A., Lee K. S., Synthetic Polyisoprene Rubbers, Editörler: Shuttleworth M.J., Watson A. A., *Developments In Rubber Technology-2*, Applied Science Publishers, London, 233-265, 1981.
- [18] Goodyear C., Improvement In India Rubber Fabrics, 1844, U.S. Patent 3633, U.S.
- [19] Hancock T., Rubber, 1843, Patent 9952, UK.
- [20] Dick J. S., *Rubber Technology Compounding and Testing for Performances*, Hanser Publications, 2.Baskı, USA, 2009.
- [21] Dick J., Peroxide Cure Systems , Editör: Palys L. H., *Rubber Technology Compounding and Testing for Performance*, Hanser Publications, 2.Baskı, 411-437, USA, 2009.
- [22] Morton M., The Compounding And Vulcanization Of Rubber, Editör: Stephens H. L., *Rubber Technology*, Kluwer Academic Publishers, 20-58, 1999.
- [23] Rodgers B., Vulcanization, Editörler: Ignatz-Hoover F. and To B.H., *Rubber Compounding-Chemistry and Application*, Taylor & Francis Group, 2.Baskı, New York- London, 461-522, 2016.
- [24] FRANTA I., Synthetic Rubbers, Editörler: Meissner B., Schdtz M., Brajko V., *Elastomers and Rubber Compounding Materials Manufacture, Properties and Applications*, Publishers of Technical Literature, 76-299, 1989.
- [25] Continental M.R., Rubber Chemistry, Virtual Education, <https://www.coursehero.com>, (Ziyaret tarihi: 24 Şubat 2019).
- [26] Diefendorf R. J., *Hig - Performance Synthetic Fibers for Composites*, 1.Basım, National Academy Press, Washington, 1992.
- [27] Mark J. E., Erman C. M., Tire Engineering, Editörler: Rodgers B., Waddell W., *Science and Technology of Rubber*, 4.Baskı, Elsevier Inc., 653-697, 2013.

- [28] Rodgers B., Industrial Rubber Products, Editör: Burrowes G., *Rubber Compounding-Chemistry and Application*, Taylor & Francis Group, 2.Baskı, New York- London, 537-579, 2016.
- [29] Harper, C., Thermosets, Reinforced Plastics, and Composites, Editör: Wright R. E., *Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites*, 4.Baskı, The McGraw-Hill Companies, 109-189, 2002.
- [30] Biron M., *Thermosets and Composites*, 1.Basım, Elsevier Science & Technology Books, 2003.
- [31] Burningham N. W., Rumpel W. F., Properties of Boron Fibers and Composites, *Polymer Engineering And Science*, 1967, 7(2), 124-127.
- [32] Ishikawa T., Advances in Inorganic Fibers, *Advances in Polymer Science*, 2005, 178(1), 109-144.
- [33] Bhat G., High Performance PAN-Based Carbon Fibers and Their Performance Requirements, Editörler: Frank E., Ingildeev D., Buchmeiser M.R., *Structure and Properties of High-Performance Fibers*, 1.Basım, Elsevier Science & Technology Books, Germany, 7-31, 2017.
- [34] Harper C., Composite Materials and Processes, Editör: Peters S. T., *Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites*, 4.Baskı, The McGraw-Hill Companies, 229-321, 2002.
- [35] Stokke D.D., Wu Q., Han G., Wood and Natural Fiber Composites: An Overview, Editör: Stevens C.V., *Introduction to Wood and Natural Fiber Composites*, 1.Baskı, John Wiley & Sons Ltd., 1-19, 2014.
- [36] Hamad W., Cellulosic Materials Fibers, Networks And Composites, 1.Baskı, Springer Science and Business Media, New York, 2002.
- [37] Andreopoulos A.G., A New Coupling Agent for Aramid Fibers, *Journal of Applied Polymer Science*, 1989, 38(4), 1053-1064.
- [38] Franta I., Textile Materials For Rubber Reinforcement, Editörler: Zapletal J., Zeman J., *Elastomers and Rubber Compounding Materials Manufacture, Properties and Applications*, Publishers of Technical Literature, 482-587, 1989.
- [39] Rodgers B., Industrial Rubber Products, Editörler: Burrowes G., *Rubber Compounding-Chemistry and Application*, Taylor & Francis Group, 2.Baskı, New York- London, 549-590, 2016.
- [40] Dick J.S., Compound Processing Characteristics and Testing, Editör: Dick. J.S., *Rubber Technology Compounding and Testing for Performance*, Hanser Publications, 2. Baskı, 17-45, USA, 2009.
- [41] Perkin E., A Beginners Guide Thermogravimetric Analysis (TGA), <https://www.perkinelmer.com>, (Ziyaret Tarihi: 6 Mayıs 2019).

- [42] Menard, K.P., Dynamic Mechanical Analysis, 2.Baskı, 35-63, 2008.
- [43] Perkin E., A Beginners Guide Dynamic Mechanical Analysis (DMA), <https://www.perkinelmer.com>, (Ziyaret tarihi: 6 Mayıs 2019).
- [44] Laboratory Testing Inc (LTI), Scanning Electron Microscopy Sem Analysis With Eds Capabilities, <https://www.labtesting.com>, (Ziyaret tarihi: 6 Mayıs 2019).
- [45] Kocabıyık Ç., Polarize Mikroskop, <http://kisi.deu.edu.tr>, (Ziyaret tarihi: 6 Mayıs 2019).
- [46] Hamed P., ve Li P.C., Reinforcement of EPDM Elastomers Through Discontinuous Unregenerated Wood Cellulose Fibers, *Journal of Elastomers and Plastics*, 1977, **9**(1), 395-415.
- [47] Manchado M.A., Arroyo M., Short Fibers as Reinforcement of Rubber Compounds, *Polymer Composites*, 2002, **23**(4), 666-673.
- [48] Pazur R.J., ve Walker F., State of Cure Measurements in Peroxide and Sulfur Cured EPDM, *Rubber World*, 2009, **240**(5), 25-34.
- [49] Cataldo F., Ursini O., Lilla E., ve Angelini G., A Comparative Study on the Reinforcing Effect of Aramide and PET Short Fibers in a Natural Rubber-Based Composite, *Journal of Macromolecular Science*, 2009, **48**(6), 1241-1251.
- [50] Kashani M.R., Aramid-Short-Fiber Reinforced Rubber as a Tire Tread Composite, *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, **113**(1), 1355–1363.
- [51] Shirazi M. Noordermeer J. W. M., Tire Tread Reinforcement with Short Aramid Fibers, *Tire Technology International*, 1-10 Ocak, 2010.
- [52] Shirazi M., Noordermeer J. W. M., Factors Influencing Reinforcement of NR and EPDM Rubbers with Short Aramid Fibers, *Rubber Chemistry and Technology*, 2011, **84**(2), 187–199.
- [53] Shirazi M., Talma A. G., ve Noordermeer J.W.M., Adhesion of RFL-Coated Aramid Fibres to Sulphur and Peroxide-Cured Elastomers, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2012, **27**(9), 1048-1057.
- [54] Shibulal S., Naskar K., Exploring a Novel Multifunctional Agent to Improve the Dispersion Of Short Aramid Fiber in Polymer Matrix, *eXPRESS Polymer Letters*, 2012, **6**(4), 329–344.
- [55] Shirazi M. Noordermeer J. W. M., Viscoelastic Properties of Short Aramid Fibers Reinforced Rubbers, *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, DOI: 10.1002/app.38093.
- [56] Meissner N. ve Rzymiski W.M., Use of Short Fibers as a Filler in Rubber Compounds, *AUTEX Research Journal*, 2013, **13**(2), 40-43.

- [57] Hintze C., Shirazi M., Wiessner S., Talma A. G., Heinrich G., Noordermeer J. W. M., Influence of Fiber Type and Coating on The Composite Properties of EPDM Compounds Reinforced with Short Aramid Fibers, *Rubber Chemistry and Technology*, 2013, **86**(4), 579–590.
- [58] Hintze C., Boldt R., Wiessner S., Heinrich G., Influence of Processing on Morphology in Short Aramid Fiber Reinforced Elastomer Compounds, *Journal of Applied Polymer Science*, DOI: 10.1002/app.39353.
- [59] Hintze C., Stoczek R., Horst T., Jurk R., Wiessner S., Heinrich G., Dynamic Behavior of Short Aramid Fiber-Filled Elastomer Composites, *Polymer Engineering and Science*, 2014, DOI 10.1002/pen.23854.
- [60] Pittayavinai P., Thanawan S., Amornsakchai T., Comparative Study Of Natural Rubber And Acrylonitrile Rubber Reinforced with Aligned Short Aramid Fiber, *Polymer Testing*, 2017, **64**(3), 109-116.
- [61] Rheinchemie L., Product Data Sheet Keltan® 4869, <https://techcenter.lanxess.com>, (Ziyaret Tarihi: 18 Ocak 2018).
- [62] Rheinchemie L., Short fiber reinforcement for rubber Rhenogran® P / Rhenogran® WP, <https://techcenter.lanxess.com>, (Ziyaret Tarihi: 3 Şubat 2018).
- [63] Lee S., Pawlowski, Coran H., Method for Estimating The Chemical Crosslink Densities of Cured Natural Rubber and Styrene-Butadiene Rubber, *Rubber Chemistry and Technology*, 1994, **67**(5) 854-864.
- [64] Tabaei T.A., Bagheri R., Hesami M., Comparison of Cure Characteristics and Mechanical Properties of Nano and Micro Silica-Filled CSM Elastomers, *Journal of Applied Polymer Science*, DOI: 10.1002/app.42668.
- [65] YAZICI N., Fonksiyonel Hibrit Nanoparçacıklar İle Takviye Edilmiş Doğal Kauçuk Harmanlarının Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2018, 522088.
- [66] Fröhlich J., Niedermeier W., Luginsland H.D., The Effect of Filler–Filler and Filler–Elastomer Interaction on Rubber Reinforcement, *Composites: Part A*, 2005, **36**(1), 449–460.
- [67] Khalil A.M., El-Nemr K.F., Khalaf A.I., Effect of Short Polyethylene Terephthalate Fibers on Properties of Ethylene-Propylene Diene Rubber Composites, *J. Polym Res.*, 2012, **19**(9883), 8-17.
- [68] Sathi S.G., Jeon J., Kim H.H. ve Nah C., Mechanical, Morphological and Thermal Properties of Short Carbon and Aramid Fibres-Filled Bromoisobutylene-Isoprene Rubber Vulcanised with 4, 4' Bis(Maleimido)Diphenylmethane, *Plastics, Rubber and Composites*, 2019, DOI: 10.1080/14658011.2019.1577026.

KİŞİSEL YAYIN ve ESERLER

H.ASLI AVCI, BAĞDAGÜL KARAAĞAÇ “*Kısa Elyaf Takviyeli EPDM Kompozitleri -Reolojik ve Dinamik Özellikler* ” Uluslararası Polimer2018 Kongresi, Eskişehir, Türkiye, 09-12 Eylül, 2018.



ÖZGEÇMİŞ

1994 yılında Sakarya ilinin Adapazarı ilçesinde doğdu. Ortaöğretimini ve lise öğretimini Kocaeli Derince ilçesinde tamamladı. 2012 yılında Merkez Bankası Derince Anadolu lisesinden mezun olduktan sonra Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği bölümünde lisans eğitimine başladı. 2017-2018 eğitim-öğretim yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı. 2018-2019 yılları arasında Kocaeli Üniversitesi bünyesinde, TÜBİTAK proje asistanı olarak görev aldı.

