

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FARKLI DOLGU TİPLERİ VE ORANLARI KULLANILARAK POLİPROPİLEN /
POLİAMİD / ETİLEN-PROPİLEN-DİEN-MONOMER KOMPOZİTLERİNİN
ÜRETİMİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

EREN DALGAKIRAN

**DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. MUALLA ÖNER**

İSTANBUL, 2018

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FARKLI DOLGU TİPLERİ VE ORANLARI KULLANILARAK POLİPROPİLEN /
POLİAMİD / ETİLEN-PROPİLEN-DİEN-MONOMER KOMPOZİTLERİNİN
ÜRETİMİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Eren DALGAKIRAN tarafından hazırlanan tez çalışması 22.06.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Mualla ÖNER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Mualla ÖNER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Dr. Osman Gökhan ERSOY
Arçelik A.Ş.

Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM
Yalova Üniversitesi

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince her zaman yanımda olan, bilgisini ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen tez danışmanım ve hocam Prof. Dr. Mualla Öner'e,

Araştırmam sırasında yardımlarını ve desteğini her zaman yanımda hissettiğim, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım proje danışmanım Dr. Osman G. Ersoy'a,

Tez çalışmam boyunca her an yanımda olan, çalışmalarımı bitirebilmem için benim kadar uğraşan ve en zor zamanlarda bile verdiği destekler sayesinde bu tezin yazılmasını sağlayan Ceren Kiroğlu'na,

Sadece çalışmam konusunda değil her konuda bana destek olan ve her zaman arkamda hissettiğim Mehmet Ali Oral'a, malzemelerin hazırlanmasında ve deneylerin yapılmasında yardımlarını esirgemeyen Beyza Demir'e ve Canay Demir'e,

Çalışmamı gerçekleştirme ve bitirme imkânı veren, her türlü desteği veren ve laboratuvarları kullanmamı sağlayan Arçelik A.Ş. Malzeme Teknolojileri Yöneticisi Dr. Mustafa Sezer'e ve ekibine,

Projeme verdiği maddi manevi desteğin yanında hayatımdaki her adımda yanımda olan, beni destekleyen ve cesaretlendiren eşim Dilek Dalgakıran'a ve en büyük fedakarlığı yapan oğlum Levent'e,

En içten teşekkürlerimi sunarım.

Haziran, 2018

Eren DALGAKIRAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ÖZET	xv
ABSTRACT.....	xvii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	3
1.3 Hipotez.....	4
BÖLÜM 2	
TERMOPLASTİK ELASTOMERLER.....	6
2.1 Termoplastik Elastomer Bazlı Kompozitler.....	8
BÖLÜM 3	
ELASTOMERLER.....	9
3.1 Etilen Propilen Dien Kauçuk (EPM, EPDM)	9
3.2 Dolgu Maddeleri	11
3.2.1 Silika	12
3.2.2 Karbon Siyahı	13
3.2.3 Diğer Dolgu Maddeleri.....	14
3.3 Aktivatörler	14
3.3.1 Çinko Oksit ve Stearik Asit	14
3.3.2 Demir Oksit	15

3.3.3	Kurşun Oksit.....	15
3.3.4	Magnezyum Oksit	15
3.4	Proses Katkı Maddeleri	15
3.5	Vulkanizasyon Ajanları.....	16
3.5.1	Sülfür.....	16
3.5.2	Peroksit	17
3.6	Katalizörler.....	18
3.7	Diğer Malzemeler	19
3.7.1	Antioksidanlar	19
3.7.2	Plastifiyanlar	19
3.7.3	Pigmentler	20
3.7.4	Antistatik Ajanlar	20
3.7.5	Alev Geciktiriciler	20
3.7.6	Ön Vulkanizasyon İnhibitörleri	20
BÖLÜM 4		
POLİPROPİLEN.....		21
4.1	Polipropilenin Yapısı	22
4.2	Polipropilenin Temel Özellikleri.....	23
4.2.1	Yoğunluk	23
4.2.2	Mekanik Özellikler	23
4.2.3	Termal Özellikler	24
4.3	Polipropilenin Uygulamaları ve Önemi.....	24
BÖLÜM 5		
POLİAMİD.....		26
5.1	Poliamidlerin Endüstriyel Ölçekte Üretimi	27
5.1.1	Poliamid 6.6	27
5.1.2	Poliamid 6	28
5.2	Poliamidlerin Özellikleri	28
5.3	Poliamidlerin Termal Bozunmaları	29
5.4	Poliamid Kompozitler	30
5.4.1	Poliamid/Kil Nanokompozitleri.....	30
BÖLÜM 6		
KAUÇUK VE PLASTİK ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....		33
6.1	Açık Mil	33
6.2	Dahili Karıştırma Makinaları	34
6.3	Ekstrüderler	36
BÖLÜM 7		
İSTATİSTİKSEL ÇALIŞMA		38

BÖLÜM 8

DENEYSEL ÇALIŞMA	43
8.1 Malzemeler	43
8.2 Üretim Prosesi	44
8.2.1 Banbury.....	45
8.2.1.1 Kauçuğun Karıştırılması	45
8.2.2 Açık Mil	46
8.2.3 Çift Vidalı Ekstrüder	47
8.3 Enjeksiyonla Kalıplama	49
8.4 Formülasyonlar	51
8.5 Test Metodları	53
8.5.1 Mekanik Özellikler	53
8.5.1.1 Çekme Dayanımı Testi	54
8.5.1.2 Yırtılma Dayanımı Testi.....	55
8.5.1.3 Dinamik-Mekanik Analiz.....	56
8.5.2 Fiziksel Özellikler.....	57
8.5.2.1 Sertlik Tayini	57
8.5.2.2 Aşınma Dayanımı Testi	58
8.5.2.3 Yoğunluk Tayini.....	60
8.5.3 Morfolojik Özelliklerin Tayini.....	60
8.5.4 Termal Özelliklerin Tayini	60
8.5.4.1 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	60
8.5.4.2 Termogravimetrik Analiz (TGA)	61
8.5.5 Karakterizasyon Özelliklerinin Tayini.....	61
8.5.6 Yaşlanma Özellikleri.....	62

BÖLÜM 9

DENEYSEL SONUÇLAR	63
9.1 Mekanik Özellikler	63
9.1.1 Çekme Dayanımı	63
9.1.2 Yırtılma Dayanımı.....	70
9.1.3 Dinamik-Mekanik Analiz	78
9.2 Fiziksel Özellikler.....	81
9.2.1 Sertlik Tayini	81
9.2.2 Aşınma Dayanımı	87
9.2.3 Yoğunluk Tayini.....	93
9.3 Morfolojik Özellikler	94
9.4 Termal Özellikler	96
9.4.1 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Sonuçları	96
9.4.2 Termogravimetrik Analiz Sonuçları	99
9.5 Karakterizasyon Sonuçları	102
9.6 Yaşlandırma Sonuçları	105

BÖLÜM 10

SONUÇ VE ÖNERİLER	110
KAYNAKLAR	114
ÖZGEÇMİŞ	123



SİMGE LİSTESİ

E''	Kayıp modülü
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
E'	Depolama modülü
F	Kuvvet
ΔV_{rel}	Görelî hacim kaybı
Δm_{const}	Referans bileşik test parçasının mg cinsinden kütle kaybı değeri
Δm_t	Kauçuk test parçasının mg cinsinden kütle kaybı
ρ_t	Test kauçuğunun mg/mm ³ cinsinden yoğunluğu
Δm_r	Referans bileşik test parçasının mg cinsinden kütle kaybı

KISALTMA LİSTESİ

ASTM	Amerikan Test ve Malzemeler Derneği
CBS	N-sikloheksil-2-benzotiyazol sülfonamit
DMA	Dinamik mekanik analiz
DPG	Difenil guanidin
EPDM	Etilen-propilen-dien monomer
IR	İzopren kauçuk
ISO	Uluslararası standartlar örgütü
i-PP	İzotaktik polipropilen
MA	Maleik anhidrit
MA-EPM	Maleik anhidrit aşılanmış etilen-propilen monomer
MA-PP	Maleik anhidrit aşılanmış polipropilen
MBT	Merkaptobenzotiyazol
NR	Doğal kauçuk
PA	Poliamid
PE	Polietilen
PEG	Polietilen glikol
phr	100 birim kauçuk başına
PP	Polipropilen
PVC	Polivinil klorür
SBR	Stiren bütadien kauçuk
SBS	Stiren bütadien stiren blok kopolimeri
SEBS	Stiren-etilen-bütillen kauçuk
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TMTD	Tetrametiltiüram disülfür
TPE	Termoplastik elastomer
TPO	Termoplastik poliolefin
TPU	Termoplastik poliüretan
TPV	Termoplastik vulkanizat
XRD	X-ışını kırınımı
ZDBC	Çinko dibutil ditiyokarbamat

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1 EPDM/PP kompozitinin vulkanizasyon sonrası değişimi	3
Şekil 2.1 Sert Alanlardaki Polar Bağı Gösteren, Termoplastik Elastomerin Yumuşak ve Sert Alanları.....	7
Şekil 3.1 Terpolimer: disiklopentadien.....	10
Şekil 3.2 Terpolimer: etiliden norbornen	10
Şekil 3.3 Terpolimer: 1,4-heksadien.....	11
Şekil 3.4 Vulkanize kauçuğun yapısal özellikleri	16
Şekil 3.5 Vulkanizasyon sonrası özellikler	17
Şekil 4.1 Polipropilenin yapısı.....	21
Şekil 4.2 İzotaktik PP yapısı.....	22
Şekil 4.3 Sindiyotaktik PP yapısı	22
Şekil 4.4 Ataktik PP yapısı.....	22
Şekil 5.1 Poliamidin sentez reaksiyonları	27
Şekil 5.2 Poliamid 6 bozunma reaksiyonu	30
Şekil 5.3 Poliamid 6 bozunma reaksiyonu.....	30
Şekil 5.4 Polimer/Kil Nanokompozitlerde dispersiyon düzeyleri	31
Şekil 6.1 Kauçuk mil silindirlerinin kavramsal görünümü.....	33
Şekil 6.2 Teğetsel (tangential) rotorlara sahip bir dahili karıştırma makinesinde kavramsal çapraz kesit	36
Şekil 6.3 Temel bir ekstrüderin kavramsal görünümü	36
Şekil 8.1 Met-Gür MG-4 banbury	45
Şekil 8.2 Met-Gür MG/H-300 açık mil	46
Şekil 8.3 EPDM kompozitinin granül haline getirilmesi.....	47
Şekil 8.4 Prism TSE 24 HC 28:1 ekstrüder.....	47
Şekil 8.5 Ekstrüder proses parametreleri	49
Şekil 8.6 Poliamidin maleik anhidrit ile reaksiyona girerek kopolimer oluşturması ..	49
Şekil 8.7 Her ünitenin ana bileşenleriyle birlikte üç ana fonksiyonel üniteyi gösteren enjeksiyonlu kalıplama makinesi	50
Şekil 8.8 Test numuneleri (a: çekme dayanımı; b: yırtılma dayanımı; c: sertlik; d: aşınma dayanımı	51
Şekil 8.9 Çekme testi numunesi	54
Şekil 8.10 Yırtılma dayanımı test numunesi.....	55
Şekil 8.11 Dinamik mekanik analiz cihazı	57
Şekil 8.12 Shore A tip durometre için izaçar	58

Şekil 8.13	Aparatın şematik gösterimi	59
Şekil 8.14	Diferansiyel taramalı kalorimetre	61
Şekil 8.15	Termogravimetrik analiz cihazı	61
Şekil 8.16	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometre cihazı	62
Şekil 9.1	EPDM hamurları çekme dayanımı (N/mm ²)	64
Şekil 9.2	EPDM-PP-Uyumlaştırıcı formüllerine ait çekme dayanımları (N/mm ²)	65
Şekil 9.3	EPDM-PA-Uyumlaştırıcı formüllerine ait çekme dayanımları (N/mm ²)	66
Şekil 9.4	EPDM/PP ve EPDM/PA çekme dayanımı (N/mm ²)	67
Şekil 9.5	Bentonit ve polipropilen kompozitinin maleik anhidrit aşılınmış polipropilen ile uyumlaştırılmasının şematik gösterimi	68
Şekil 9.6	Bentonitli hamur içeren grupların çekme dayanımı (N/mm ²)	69
Şekil 9.7	PP ve PA arasında maleik anhidrit ile gerçekleşen kopolimer oluşum reaksiyonu	69
Şekil 9.8	Tüm grupların çekme dayanımı (N/mm ²)	70
Şekil 9.9	EPDM hamurlarının yırtılma dayanımı (N/mm)	72
Şekil 9.10	EPDM-PP-Uyumlaştırıcı formüllerine ait yırtılma dayanımları (N/mm)	73
Şekil 9.11	EPDM-PA-Uyumlaştırıcı formüllerine ait yırtılma dayanımları (N/mm)	75
Şekil 9.12	EPDM-PP-PA formüllerine ait yırtılma dayanımları (N/mm)	76
Şekil 9.13	Bentonitli grupların yırtılma dayanımı (N/mm)	77
Şekil 9.14	Tüm grupların yırtılma dayanımı (N/mm)	78
Şekil 9.15	Kayıp Modülünün sıcaklığa bağlı değişimi	79
Şekil 9.16	Depolama modülünün sıcaklığa bağlı değişimi	80
Şekil 9.17	Tan deltanın sıcaklığa bağlı değişimi	80
Şekil 9.18	EPDM hamurları sertlik değerleri (Shore A)	82
Şekil 9.19	EPDM-PP-Uyumlaştırıcı formüllerine ait sertlik değerleri (Shore A)	83
Şekil 9.20	EPDM-PA-Uyumlaştırıcı formüllerine ait sertlik değerleri (Shore A)	84
Şekil 9.21	Bentonitli hamurların sertlik değerleri (Shore A)	86
Şekil 9.22	Tüm grupların sertlik değerleri (Shore A)	87
Şekil 9.23	EPDM hamurlarının aşınma miktarı (mm ³)	89
Şekil 9.24	EPDM-PP-Uyumlaştırıcı formüllerine ait aşınma dayanımları (mm ³)	90
Şekil 9.25	EPDM-PA-Uyumlaştırıcı formüllerine ait aşınma dayanımları (mm ³)	91
Şekil 9.26	Bentonitli grupların aşınma miktarları (mm ³)	92
Şekil 9.27	Tüm grupların aşınma miktarı (mm ³)	93
Şekil 9.28	(a)EPDM kompoziti morfolojisi (b)EPDM/PP kompoziti morfolojisi	94
Şekil 9.29	(a)EPDM/PA (b)EPDM/PA/MA-PP kompozitlerinin morfolojisi	95
Şekil 9.30	(a)EPDM/PP/PA (b)EPDM/PP/PA MA-PP ile uyumlaştırılmış kompozitler ..	95
Şekil 9.31	EPDM'e ait DSC grafiği	96
Şekil 9.32	R-PP'ye ait DSC grafiği	97
Şekil 9.33	R-PA'ya ait DSC grafiği	97
Şekil 9.34	R-PP-PA'ya ait DSC grafiği	98
Şekil 9.35	R-PP-PA-FB8'e ait DSC grafiği	98
Şekil 9.36	R-PP-PA-RT5'e ait DSC grafiği	98
Şekil 9.37	R'ye ait TGA grafiği	100
Şekil 9.38	R-PP'ye ait TGA grafiği	100
Şekil 9.39	R-PA'ya ait TGA grafiği	101
Şekil 9.40	R-PP-PA-FB8'e ait TGA grafiği	101

Şekil 9.41	R-B20'ye ait TGA grafiğı	102
Şekil 9.42	R ve R-B20 formüllerine ait FTIR grafikleri.....	103
Şekil 9.43	R-PP ve uyumlaştırıcı formüllerine ait FTIR grafikleri	104
Şekil 9.44	R-PA ve uyumlaştırıcı formüllerine ait FTIR grafikleri.....	105
Şekil 9.45	Yaşlandırma sonrası test numunelerin görseli	109



ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 1.1 Polimerlerin Sınıflandırılması	2
Çizelge 3.1 Tipik katalizörler	19
Çizelge 8.1 Prism TSE 24 HC 28:1 ekstrüderin teknik özellikleri	48
Çizelge 8.2 Kauçuk hamur formülasyonları (phr, 100 birim kauçuk başına).....	51
Çizelge 8.3 Kompozit formülasyonları (phr cinsinden)	52
Çizelge 8.4 Kompozit formülasyonları (% ağırlık)	53
Çizelge 8.5 Test numunelerinin boyutu	55
Çizelge 8.6 Test numunelerinin boyutu	56
Çizelge 9.1 Varyans analiz sonucu (R – R- B)	64
Çizelge 9.2 Varyans analiz sonucu (R – R-PA).....	65
Çizelge 9.3 Varyans analiz sonucu (R-PA – R-PA-RT8).....	66
Çizelge 9.4 Varyans analiz sonucu (R-PP – R-PA)	67
Çizelge 9.5 Varyans analiz sonucu (R-B-PP – R-B-PP-RT5)	68
Çizelge 9.6 Varyans analiz sonucu (R – R-B).....	71
Çizelge 9.7 Varyans analiz sonucu (R – R30)	71
Çizelge 9.8 Varyans analiz sonucu (R – R-B20).....	71
Çizelge 9.9 Varyans analiz sonucu (R – R-PP)	73
Çizelge 9.10 Varyans analiz sonucu (R-PP – R-PP-RT8)	73
Çizelge 9.11 Varyans analiz sonucu (R – R-PA).....	74
Çizelge 9.12 Varyans analiz sonucu (R-PA – R-PA-RT5).....	74
Çizelge 9.13 Varyans analiz sonucu (R-PP – R-PA)	75
Çizelge 9.14 Varyans analiz sonucu (R-B – R-B-PP)	76
Çizelge 9.15 Varyans analiz sonucu (R-B-PP – R-B-PP-FB5)	77
Çizelge 9.16 Varyans analiz sonucu (R – R-B).....	81
Çizelge 9.17 Varyans analiz sonucu (R – R-30).....	81
Çizelge 9.18 Varyans analiz sonucu (R-B – R-B20)	82
Çizelge 9.19 Varyans analiz sonucu (R – R-PP).....	83
Çizelge 9.20 Varyans analiz sonucu (R-PP – R-PP-RT5)	83
Çizelge 9.21 Varyans analiz sonucu (R – R-PA).....	84
Çizelge 9.22 Varyans analiz sonucu (R-PA – R-PA-RT5).....	84
Çizelge 9.23 Varyans analiz sonucu (R-B – R-B-PP)	85
Çizelge 9.24 Varyans analiz sonucu (R-B-PP – R-B-PP-FB5)	85
Çizelge 9.25 Varyans analiz sonucu (R – R-B).....	88
Çizelge 9.26 Varyans analiz sonucu (R – R-30).....	88
Çizelge 9.27 Varyans analiz sonucu (R-B – R-B20)	88

Çizelge 9.28	Varyans analiz sonucu (R – R-PP).....	90
Çizelge 9.29	Varyans analiz sonucu (R-PP – R-PP-RT8)	90
Çizelge 9.30	Varyans analiz sonucu (R-PA-RT5 ve R-PA-RT8)	91
Çizelge 9.31	Varyans analiz sonucu (R-B – R-B-PP)	92
Çizelge 9.32	Varyans analiz sonucu (R-B-PP – R-B-PP-FB5)	92
Çizelge 9.33	Tüm grupların yoğunluk ölçümleri (gr/cm ³)	93
Çizelge 9.34	DSC sonuçları ve kristalinite oranları	99
Çizelge 9.35	TGA sonuçları	102
Çizelge 9.36	Yaşlandırma sonunda çekme dayanımı sonuçları.....	106
Çizelge 9.37	Yaşlandırma sonunda yırtılma dayanımı sonuçları.....	106



FARKLI DOLGU TİPLERİ VE ORANLARI KULLANILARAK POLİPROPİLEN / POLİAMİD / ETİLEN-PROPİLEN-DİEN-MONOMER KOMPOZİTLERİNİN ÜRETİMİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Eren DALGAKIRAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mualla ÖNER

Kompozit malzemeler günümüzde hayatımızın her alanında kullanılmaktadır. İlk sentetik polimer kompoziti olan bakelitin üretimi 1907 yılında gerçekleşmiştir. O günden bugüne kadar çok sayıda polimer kompoziti hazırlanarak yaygın kullanıma ulaşmıştır. En genel hatları ile kompozit malzemeler birden fazla malzemenin birleşerek her bileşenin iyi özelliklerini son ürüne yansıttıkları malzemelerdir. Polimerik kompozitlerde ise ana bileşen en az bir polimerden oluşmaktadır.

Polimerik kompozitlerin oluşturulması esnasında birçok amaçla katkı malzemeleri kullanılmaktadır. Ayrıca kompozitlerin hazırlanması yöntemleri de yine değişkenlik göstermektedir. Son uygulamaya göre katkılar ve üretim yöntemleri seçilmektedir. Katkılar arasında en yaygın kullanım dolgu malzemeleridir. Dolgu malzemeleri son ürünün hem daha ucuz olmasını sağlayabilmektedir hem de başta mekanik özellikler olmak üzere birçok kritik davranışını değiştirmektedir. İlave olarak mineral dolgu malzemeleri kullanıldığında organik malzemeler olan polimerlerle karıştırmak problem olabilmektedir. Bu iki malzeme birbirine uyumsuz oldukları için uyumlaştırıcı malzemeler üretimde eklenebilmektedir. Bu iki tür katkının haricinde üretim yardımcıları, renk katkıları, bozunmayı engelleyen katkılar gibi birçok katkı malzemesi daha vardır.

Gelişen polimer ve polimer kompozitleri teknolojisi ile çok daha karmaşık malzemeler yapılmaktadır. Özellikle son yıllarda ikili, üçlü polimer matrislerin içerisine farklı katkılar

katarak yeni malzemelerin elde edilmesinde çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu sayede her bir polimerin kendi karakteristik özelliğinden yararlanılmakta ve ortaya çok geniş yelpazede ürün özelliklerine sahip malzemeler çıkmaktadır.

Bu çalışmada endüstride yaygın olarak kullanılan etilen propilen dien monomer (EPDM) kauçuğu ile polipropilen (PP) ve poliamid (PA) plastikleri karıştırılarak yüksek sıcaklıklarda kullanılabilen elastik ancak rijit bir malzeme elde edilmek istenmiştir. Oluşturulan polimerik kompozite istenilen mekanik özellikleri elde edebilmek amacıyla beyaz dolgular ilave edilmiştir. Tüm sistemin etkileşime girebilmesi için iki farklı uyumlaştırıcı denenmiştir. Tüm bu malzemeler ekstrüderde karıştırılmış olup enjeksiyon makinası ile test numuneleri hazırlanmıştır.

Elde edilen sonuçlarda EPDM, PP ve PA kompozitine uyumlaştırıcı ilavesinin mekanik özelliklerde iyileşme sağladığı tespit edilmiştir. Üçlü kompozit için mekanik özellikleri maleik anhidrit aşılansız polipropilen (MA-PP) ilavesinin daha fazla arttırdığı görülmüştür. Bununla birlikte EPDM ve PA kompozitlerinde maleik anhidrit aşılansız etilen propilen monomer (MA-EPM) ajanı daha fazla etki göstermektedir. Ayrıca PA'ın EPDM-PP kompozitlerine eklenmesi kopma dayanımında bir artış getirmiştir.

İlave olarak beyaz dolgu olarak kompozitlere eklenen bentonit ve silikanın son ürüne olan etkileri incelendiğinde aynı miktar silikanın bentonite göre daha fazla takviyelendirme sağladığı tespit edilmiştir.

Termoplastik olan PP ve PA polimerlerine EPDM eklendiğinde hem kayıp hem de depolama modülünde artış sağladığı görülmektedir. Bu etki kompozitlere uyumlaştırıcı eklendiğinde artmaktadır.

Anahtar Kelimeler: EPDM, polipropilen, poliamid, uyumlaştırıcı, vulkanizasyon, mekanik özellikler, maleik anhidrit

PREPARATION OF POLYPROPYLENE / POLYAMIDE / ETHYLENE- PROPYLENE-DIENE-MONOMER COMPOSITES BY USING DIFFERENT FILLERS AND RATIOS AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES

Eren DALGAKIRAN

Department of Chemical Engineering

PhD. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Mualla ÖNER

Composite materials are used today in all areas of our lives. The first synthetic polymer composition, bakelite, was produced in 1907. Since then, many polymer composites have been prepared and widely used. Composites are prepared by combining one or more materials and reflects the best properties of each of them to the final product. In polymeric composites, the main ingredient should be at least one polymer.

Generally, additives are used in polymeric composites for many purposes. In addition to this, preparation methods of composites are a critical parameter. Additives and production method are selected according to final product's properties. Fillers are the most common additives and they are used to make cheap the composites and also improving the properties, especially mechanical properties. When mineral fillers are used in composites, it is very hard to mix fillers and polymers because of incompatibility problem. Compatibilizers are used to solve this problem. In addition to these two types of additives, there are many other additive materials such as production aids, color additives, antioxidants etc.

More complex composite materials are being made with developing polymer and polymer composites technology. Especially in recent years, there have been many studies on developing new materials by adding different additives to the binary or ternary polymer matrices. With these studies, many new polymeric composites are released to market in a wide range.

In this study, polypropylene (PP) and polyamide (PA) plastics with ethylene propylene diene monomer (EPDM) rubber which they are widely used in the industry, are mixed to achieve developing a new composite which is elastic but also rigid material which can be used at high temperatures. To obtain good mechanical properties, white fillers were added to polymeric composites. Two different compatibilizers were used for improving interaction between polymers and fillers. All these materials were mixed in an extruder and test samples were prepared by using an injection machine.

The results showed that the addition of compatibilizers to the EPDM, PP and PA mixture improves the mechanical properties. Maleic anhydride grafted polypropylene increased the mechanical properties of ternary composites much more than maleic anhydride grafted ethylene propylene monomer. The addition of PA to the EPDM-PP mixture increased the tear strength.

In addition to these results, when bentonite and silica were added to the mixture as white fillers, it was found that silica had more reinforcement effect compared with bentonite. When EPDM was added to PP and PA polymers which are thermoplastic, it was observed that both loss and storage modules were increased. This effect was increased when the compatibilizer was added to the mixtures.

When EPDM was added to PP-PA blend, it was observed that both loss and storage modules were increased. This effect was increased when the compatibilizer was added to the mixtures.

Keywords: EPDM, polypropylene, polyamide, compatibilizer, vulcanization, mechanical properties, maleic anhydride

1.1 Literatür Özeti

Termoplastik elastomerler ilk defa 1965 yılında vulkanizasyon işlemine gerek olmadan modern termoplastik işleme yöntemleri ile şekillendirilebilen ve kauçuk özellikleri taşıyan yeni bir polimer sınıfı olarak özel bir firma tarafından dünyaya tanıtılmıştır [1].

Termoplastik elastomerler (TPE), kauçuk fazından gelen elastik özelliklere ve plastik fazından gelen kolay işlenebilme ve geri dönüştürülebilme özelliklerine sahip olan bir malzemedir. Mekanik özellikleri ve geri dönüştürülebilmesi nedeniyle son dönemlerde sıkça araştırılan ve kullanılan bir malzeme haline gelmiştir.

TPE'ler sert ve yumuşak olmak üzere iki farklı fazdan oluşurlar. Termoplastik sert fazı oluştururken, kauçuk ise yumuşak fazı oluşturmaktadır. Termoplastikler yüksek sıcaklarda kullanabilmeleri, ekstrüzyon, enjeksiyon, şişirme gibi yöntemlerle işlenebilmeleri, çekme dayanımı gibi mekanik özellikleri iyileştirmeleri gibi özelliklere sahiptir. Elastomerler ise sertlik, elastikiyet gibi özelliklere sahiptir [2].

Polimerlerin sınıflandırılması Çizelge 1.1'de verilmiştir.

Çizelge 1.1 Polimerlerin Sınıflandırılması [3]

	Termoset	Termoplastik
Rijit	Epoksi, Fenol-Formaldehit, Sert kauçuk	Polistiren, Poli(vinil klorür), Polipropilen
Esnek	Yüksek düzeyde yüklü ve/veya yüksek düzeyde vulkanize kauçuklar	Polietilen, Etilen-Vinil Asetat Kopolimeri, Plastize PVC
Kauçuksu	Vulkanize Kauçuklar (NR, SBR, IR, vb.)	<i>Termoplastik Elastomerler</i>

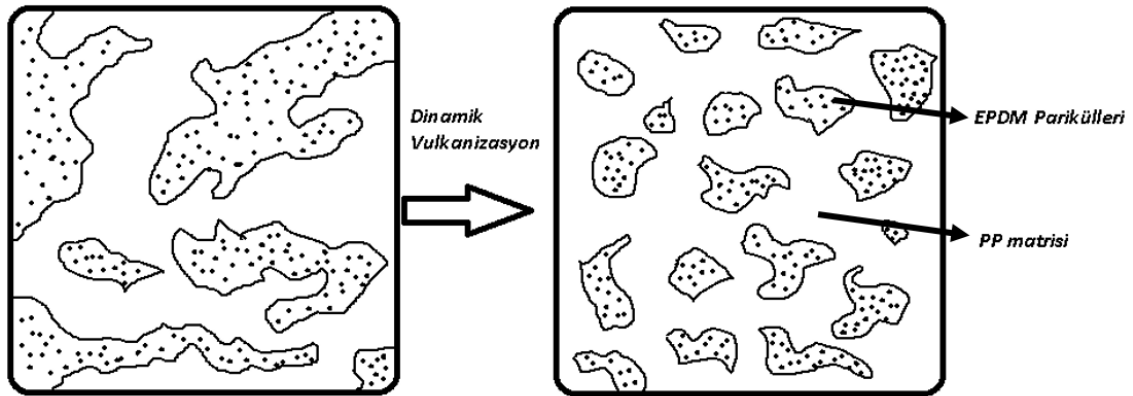
TPE'ler kimyasal ve morfolojik özelliklerine göre sınıflandırılabilir. Kimyaları moleküler seviyedeki bileşimi kapsamakta, morfolojileri ise moleküler seviyede bileşimi ile ilgilenmektedir. TPE'lerin işlenebilirliği, özellikleri ve işlevselliği, kimya ve morfolojisinden ciddi ölçüde etkilenmektedir. TPE'ler yapılarına göre;

- Termoplastik Vulkanizatlar(TPV)
- Stiren Blok Kopolimerleri (SBS, SEBS)
- Termoplastik Poliolefin (TPO)
- Termoplastik Poliüretan (TPU)
- Polieterblokamid Kopoliester olmak üzere farklı alt gruplara ayrılırlar [4].

Endüstride yaygın olarak kullanılan termoplastik vulkanizatlar, eriyik karıştırma yöntemi ile termoplastik (genellikle polipropilen) ve kauçuk (EPDM) fazının vulkanizasyon ajanları ile (sülfür veya peroksit) karıştırılmasıyla hazırlanan, kauçuk fazının çapraz bağ içerdiği malzemelerdir. Şekil 1.1'de vulkanize olmamış EPDM/PP kompoziti ile vulkanize edilmiş EPDM/PP kompozitinin morfolojik yapısı gösterilmektedir. Kauçuk partiküllerinin PP matrisinde dağılması sayesinde gelişmiş mekanik özelliklere sahip olurken, aynı zamanda plastik işleme yöntemleri ile de kolayca işlenebilirler. Ayrıca TPV'ler tekrar kullanılabilme özelliğine de sahiptir [5].

Dinamik vulkanizasyonda oluşan çapraz bağlar malzeme erime sıcaklığına ulaştığında etkinliğini kaybedip TPV'nin akmasını yani klasik termoplastlar gibi ekstrüzyon, enjeksiyon teknikleriyle işlenebilmesini sağlarlar. Malzeme soğutulduğunda ise çapraz

bağlar yeniden oluşarak EPDM kauçukları gibi termoset kauçukların elastomerik özelliklerini sergilerler (Şekil 1.1).



Şekil 1.1 EPDM/PP kompozitinin vulkanizasyon sonrası değişimi [6]

Son zamanlarda yapılan çalışmalarda EPDM ve polipropilenden (PP) farklı termoplastikler kullanılarak oluşturulan yeni TPV'ler üzerine yoğunlaşmıştır. Bunlardan biri de EPDM ve poliamid (PA) kullanılarak hazırlanan termoplastik elastomer kompozitleridir. Poliamid kullanılmasının nedeni yüksek sıcaklara dayanıklı bir malzeme elde edilmesidir. Ancak bu iki faz arasında homojen bir matris oluşturabilmek için uyumlaştırıcı ajanlar kullanılması gerekmektedir.

Polimer kompozitleri konusunda yapılan çalışmalar incelendiği zaman üçlü kompozitlere de sıkça rastlanmaktadır. Özellikle PP, PA ve elastomer fazı içeren kompozitler oldukça yaygın şekilde çalışmaktadır. Elastomerler ve termoplastikler uyumlaştırıcı kullanılarak karıştırıldığında mekanik, termal ve elastik özelliklerde iyileşmeler görülmektedir. Bunun nedeni karıştırılan polimerlerin en iyi karakteristik özelliklerinin bir araya gelmesidir [7].

1.2 Tezin Amacı

Endüstride yaygın olarak kullanılan polimerik malzemelerin servis sıcaklıkları genel olarak 130°C'yi geçememektedir. Bu özellikleri plastik malzemelerin kullanım alanlarını kısıtlamaktadır. Bu çalışma ile birlikte, literatürde yer alan endüstriyel plastik malzemelerin çalışma sıcaklık aralığını genişletmeye yönelik çalışmalardan farklı olarak hem mekanik hem de termal kararlılıkları iyileştirilmiş bir kompozit malzeme geliştirilmesi sağlanmıştır.

Bu amaçla iki farklı dolgu malzemesi ile EPDM, PP ve PA malzemeler kullanılarak ekstrüderde üçlü kompozitler elde edilmiştir. Termoplastik ve termoset malzemelerin birbirleri ile ve dolgu malzemeleri ile uyumlaştırılması amacıyla maleik anhidrit aşılantı iki farklı uyumlaştırıcı kullanılmıştır. Çalışma iki aşamada gerçekleştirilmiştir:

Birinci aşamada tüm malzemeler ekstrüderde ısıtma işlemi altında karıştırılmıştır. Dolgu malzemesi olarak kullanılan silika ve bentonitin değişen oranları, maleik anhidrit aşılantı iki farklı uyumlaştırıcı ajan ile birlikte kullanılarak plastik kompozit oluşturulmuştur. Termoset bir malzeme olan EPDM'in vulkanizasyonu dinamik vulkanizasyon ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kompozitlerden enjeksiyon ile kalıplama yöntemi kullanılarak test numuneleri hazırlanmıştır.

İkinci aşamada hazırlanan test numuneleri kullanılarak fiziksel, mekanik, morfolojik, termal ve karakterizasyon özellikleri olarak incelenmiştir. Fiziksel özellikler olarak sertlik tayini, aşınma dayanımı ve yoğunluk değerleri belirlenmiştir. Mekanik özellikler olarak çekme dayanımı, yırtılma dayanımı ve dinamik mekanik analizler yapılmıştır. Morfolojik inceleme ise taramalı elektron mikroskopu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Termal özellikler olarak diferansiyel taramalı kalorimetri ve termogravimetrik analiz yapılmıştır. Karakterizasyon özellikleri ise Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi ile incelenmiştir.

Tez çalışmasında EPDM, PP ve PA malzemelerden oluşan üçlü bir yapı için en uygun dolgu malzemesi ve oranı ile etkileşimi en çok arttıran uyumlaştırıcı ve oranının araştırılması hedeflenmiştir.

1.3 Hipotez

Şekillendirilebilmesi ve maliyetleri sebebiyle plastik malzemeler her geçen yıl endüstride daha fazla kullanılmaktadır. Metal malzemelerin yerine plastik malzemelerin kullanılması amacıyla birçok çalışma yapılmaktadır. Ayrıca plastik malzemelere yeni kullanım alanları oluşturmak için de çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Burada karşılaşılan en büyük problemlerden birisi plastik malzemelerin kullanım sıcaklıklarının göreceli olarak düşük olmasıdır. Endüstriyel olarak en çok kullanılan plastik malzemelerin servis sıcaklıkları genel olarak 130°C'yi

geçememektedir. Bu da kullanım alanlarını kısıtlayan bir özellik olarak karşımıza çıkmaktadır.

Ticari olarak en çok üretilen kopolimerlerden birisi olan EPDM – PP kompozitlerinin kullanım sıcaklıkları da benzer şekilde düşük kalmaktadır. Bu tez kapsamında servis sıcaklığının yükseltilebilmesi amacıyla ikili kompozite bir termoplastik malzeme daha katılmıştır. Bu malzeme poliamid olarak seçilmiştir. Bu üçlü kompozite mekanik özellikleri iyileştirmek adına beyaz dolgu malzemeleri olarak silika ve bentonit katılmıştır. Üçlü kompozit ve dolgu malzemelerini uyumlaştırmak için de ortama uyumlaştırmacılar eklenmiştir. Bu çalışma ile birlikte kullanım sıcaklıkları ve mekanik özellikleri iyileştirilmiş bir kompozit malzeme geliştirilmesi sağlanmıştır.



TERMOPLASTİK ELASTOMERLER

Termoplastik elastomerler (TPE'ler), elastomerik ve termoplastik bileşenlerin özelliklerini belirli bir sıcaklık aralığında birleştiren kopolimerlerdir. En az iki segment içerirler. Bu segmentler, kristal-sert ve amorf-yumuşak fazların kombinasyonudur. Kauçuksu durumdaki moleküler hareket nedeniyle tersinir bir faz oluşur ve yüksek sıcaklıklarda amorf bölgelere sahip esnek yumuşak segment sayesinde elastomerik davranış elde edilir. Fiziksel çapraz bağlar, sert segment tarafından oluşturulur. Bu çapraz bağlar, yüksek sıcaklıklarda sıvılaşmış olan sert segmentteki hidrojen bağlarından, polar etkileşimlerden ve kristalizasyondan ortaya çıkar [8-11].

TPE termoplastik davranış gösterse de mekanik özellikleri vulkanize kauçuğa benzer fakat birçok avantajı vardır. TPE'ler yumuşatılabildiği ve eritilebildiği için, TPE'leri tekrar işleyerek tamamen tersinir polimerler elde etmek mümkündür. Hızlı işlenebilmeleri ve elastiklik özellikleri, termoset malzemelerin sunamayacağı tasarım ve işleme avantajları sunar [9-10].

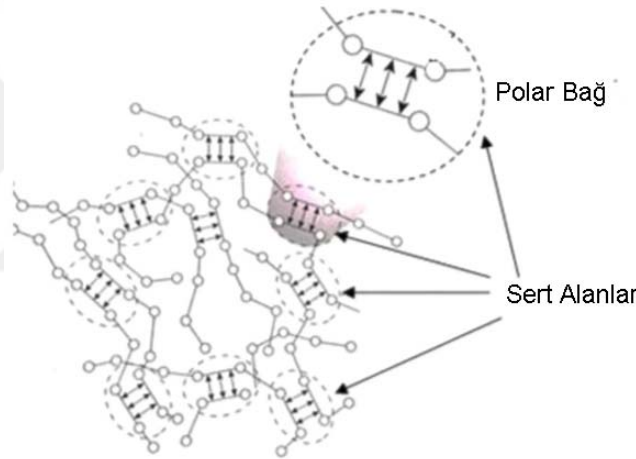
TPE'ler, geleneksel kauçuklara kıyasla daha kısa bir çevrim süresinde işlenebilir [12]. Enjeksiyon dökümün uygunluğu da TPE'lerin bir başka avantajıdır [13]. Termoplastiklerin tüm bu özellikleri, sonsuz bir ağ yapılandırması içerisindeki çapraz bağlı makromolekül sıralarının bağlantısıyla ilişkilidir. Bu çapraz bağlar, fiziksel güçlerle birlikte camsı, kristal bağlar, hidrojen bağlı moleküller veya iyonik bağlar gibi farklı bağlantı noktalarına sahiptir [9-10].

Termoplastik elastomerler, çok bloklu kopolimerler ve harmanlar olarak sınıflandırılır. Örneğin stirenli blok kopolimerler, termoplastik blok amidler, termoplastik kopolyesterler ve termoplastik üretanlar çok bloklu kopolimerlerdir. Bunlar

elastomerik yumuşak ve termoplastik sert bloklardan oluşur. İkinci grup olan termoplastik harmanlar, dinamik vulkanizasyonlu harmanlar ve polyolefin kompozitleri olarak iki gruba ayrılır [11, 14-16]. Termoplastik kopolyesterler yüksek performanslı mühendislik malzemeleri olduğu ve rijit termoplastikler ile çapraz bağlı elastomerler arasındaki boşluğu kapatmaktadır [17].

Sert segment rijidite katarken, yumuşak segment polimere hem geri alınabilirlik hem de yüksek elastiklik katar [16]. Termoplastik elastomerlerin benzersiz yapısı; otomobil, elektronik, ilaç, lastik endüstrisi ve benzeri birçok uygulama için uygun olan ve talep edilen özellikler sunar [11, 14, 16].

Sert segmentler ise genelde aromatikdir ve birden fazla polar gruba sahiptir. Termoplastik elastomerin yumuşak ve sert segmentleri Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Sert Alanlardaki Polar Bağı Gösteren, Termoplastik Elastomerin Yumuşak ve Sert Alanları [3]

Polar gruplar, komşu moleküllerle kolaylıkla polar hidrojen bağları oluşturur. Sonuç olarak, bu polimerler katılaştığında, sert segmentlerden bazıları diğer moleküllerdeki sert segmentlerle polar bağlar oluşturarak bu lokasyonları bir arada tutar. Bağı bu kısımlarına sert alanlar adı verilir. Sert segmentler birçok açıdan fiziksel çapraz bağlar gibi davranır; diğer bir deyişle, polar bağ bölgelerindeki polimer hareketlerini kısıtlar. Ancak, yumuşak alanlar serbestçe hareket eder. Sonuçta, polimer yumuşak alanlara esneyebilir fakat sert segmentlerin bağı nedeniyle hızlı ve tam bir şekilde eski haline geri döner. Dolayısıyla, polimer, çapraz bağlı bir elastomer gibi davranır [3]. Polimer

yapısında sert faz yoksa polimer kullanılamaz. Bunun nedeni, elastomer fazının gerilim altında serbest şekilde hareket edebilecek olmasıdır [18].

Sert ve yumuşak segmentler birçok monomerden seçilebilir. Bunlar, çoğunlukla sert segmentlere göre gruplanır. Elastomerik performansa ulaşılması için blok uzunluğu, monomer seçimi, sert ve yumuşak segmentlerin ağırlık fraksiyonları önemlidir [1].

Örneğin poliüretanlara, stirene, polyesterlere ve poliamidlere bağlı termoplastik elastomer familyaları mevcuttur. Bu polimerler çok sayıda elastomerik segmentle entegredir. [3].

TPE'ler, yumuşak elastomerin ve sert termoplastığın özelliklerini bir araya getirdiği gibi benzersiz bir yapıya da sahiptir. Bunlar elastik, esnek ve düşük modüllü polimerlerdir. Üstün yağ, yüksek ısı dayanımına, iyi kimyasal dayanıma, düşük ağırlığa ve yorulmaya dirençlilik özelliğine sahiptir [19].

2.1 Termoplastik Elastomer Bazlı Kompozitler

Termoplastik elastomerlerin işlenebilirliğini, elektrik iletkenliğini, şekil hafızasını ve mekanik özelliklerini iyileştirmek, ayrıca malzeme maliyetini düşürmek amacıyla TPE matrisine farklı katkı maddeleri eklenmektedir. TPE'lerde en yaygın şekilde kullanılan dolgu maddeleri kaolin, mika ve talk gibi yassı dolgu maddeleri; kalsiyum karbonat, silika ve karbon siyahı gibi kübik ve küremsi dolgu maddeleri; karbon nanotüpler, nanokiller ve nanosilika gibi nano dolgu maddeleri; cam elyaflar, aramid elyaflar ve karbon elyaflar gibi lifli dolgu maddeleridir [20]. Kil, silika, karbon siyahı, karbon nanotüpler ve elyaf (fiber) takviyeler, kompozitlerin mekanik ve termal özelliklerinde diğer dolgu maddelerinden daha iyi sonuç verir [14].

Elastomerler, genellikle polimerlerin darbe dayanımını iyileştirmek için kullanılır. Elastomer matris içerisinde dağılırken bir toklaştırma sağlar. Elastomerler, moleküller arası kuvvetleri zayıf olmasına rağmen birçok farklı kimyasal yapıyı kapsarlar. Elastomer, yüksek gerilme ile uygulanan kuvvete karşı tersinir bir tepkiye uğrar [14].

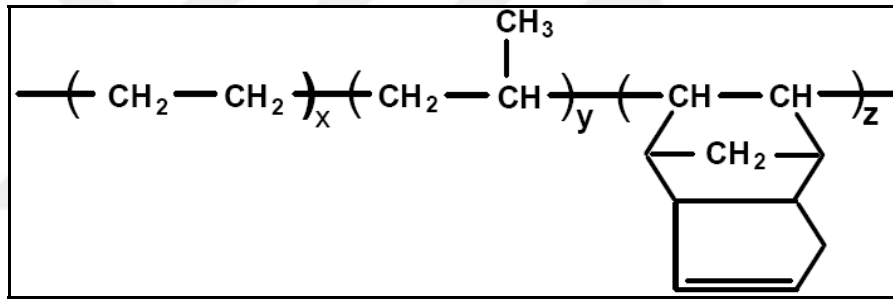
ELASTOMERLER

Elastomer terimi, vulkanize polimer malzemeleri tanımlamak için kullanılır. Elastomerler oldukça yüksek seviyede deforme olup basınç kaldırıldıktan sonra orijinal uzunluklarına dönebilir. Camsı geçiş sıcaklıkları ise ortam sıcaklığının altındadır. Elastomerlerin ortak özellikleri elastik, esnek ve dayanıklı olmalarıdır. Kauçuk malzemeleri şu şekilde kategorize edilebilir: kauçuk, vulkanize etme ya da çapraz bağlama ajanları, işleme yardımcıları, bozunma önleyiciler, plastikleştirici ya da başka özel katkı maddeleri [21].

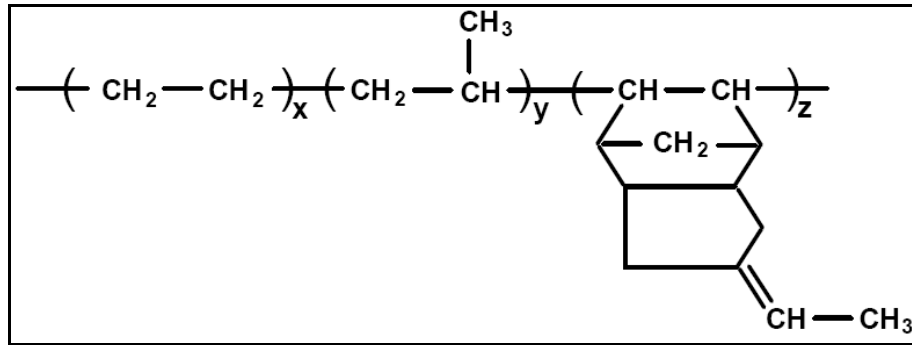
3.1 Etilen Propilen Dien Kauçuk (EPM, EPDM)

EPDM (Etilen Propilen Dien Monomer) etilen, propilen ve vulkanizasyon amaçlı üçüncü bir doymamış monomer içerir. %40 ile %80 oranında değişen etilen içeriği, genellikle ticari amaçlarla kullanılır. Etilen içeriği arttıkça polimer kristallliği de artar. Bunun tersine, etilen içeriği azaldıkça ve propilen içeriği arttıkça polimer daha amorf hale gelir. Dolayısıyla, %62 oranında ya da daha yüksek oranda etilen içeren EPDM yarı kristal olarak sınıflandırılırken %62'den daha düşük oranda etilen içeren EPDM amorf olarak sınıflandırılır. Yarı kristal EPDM, amorf EPDM'ye oranla daha yüksek çığ mukavemet (vulkanizasyon öncesindeki mukavemet değeri), daha yüksek gerilme katsayısı ve daha fazla sertlik gösterir. Ancak, amorf EPDM de yarı kristal EPDM'ye kıyasla düşük sıcaklıklarda daha esnektir, sertliği daha düşüktür ve daha elastiktir. Üçüncü doymamış monomer, genellikle, sülfür vulkanizasyonunun kullanımına olanak sağlayan konjüge diendir. EPDM'deki dien içeriği arttıkça vulkanizasyon oranı da artar [22].

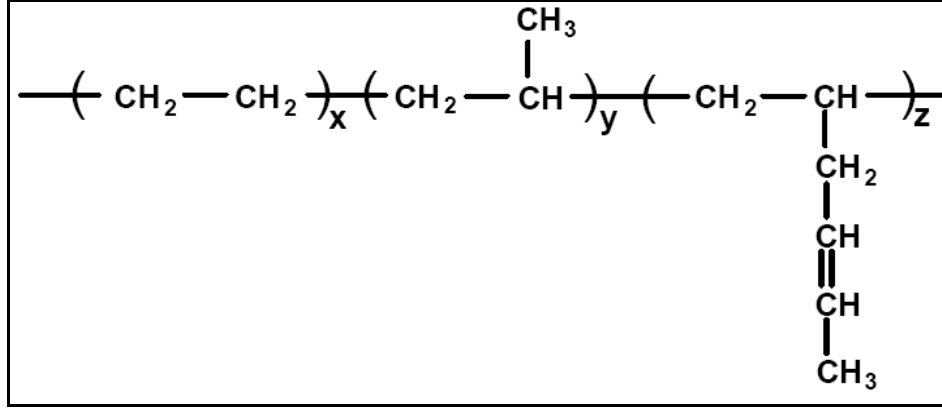
Etilen ve propilenin kopolimerizasyonu, yararlı kopolimerler ortaya koyar. Etilen içeriği %45-60 arasındaysa her iki polimerin de kristalleşmesi önlenir; daha yüksek (%70-80) etilen içeriği durumunda ise kısmi kristalleşme görülebilir. Daha düşük etilen tipleri genellikle daha kolay işlenir. Ayrıca, etilen içeriği artırılarak çığ mukavemet ve ekstrüde olma kapasitesi de artırılabilir. Kopolimerin bir dezavantajı, ana zincirde doymamışlık olmaması nedeniyle sülfür ile çapraz bağlanamamasıdır. Bu sorunun üstesinden gelmek için doymamışlığa sahip üçüncü bir monomer kullanılır. Ancak, ana zincirin mükemmel kararlılığını korumak amacıyla söz konusu doymamışlık buna bağlı hale getirilir. Piyasada kullanılan üçüncü monomerin üç tipi disiklopentadien (Şekil 3.1), etiliden norbornen (Şekil 3.2) ve 1,4-heksadiendir (Şekil 3.3). Genellikle, termonomerlerin %4-5'i kabul edilebilir vulkanizasyon karakteristikleri gösterirken %10'u hızlı vulkanizasyonlar sağlar. Disiklopentadien en yavaş vulkanizasyon oranını verirken etiliden norbornen en yüksek oranı verir.



Şekil 3.1 Terpolimer: disiklopentadien [23]



Şekil 3.2 Terpolimer: etiliden norbornen [23]



Şekil 3.3 Terpolimer: 1,4-heksadien [23]

EPM ve EPDM kauçukların ana zinciri doymuş olduğundan hem kopolimerler hem de terpolimerler oksijene, ultraviyole ışına karşı mükemmel kararlılık göstermelerinin yanı sıra ozona dayanıklıdır [24].

EPM ve EPDM yağa dayanıklı değildir. Bunlar, alifatik ve aromatik hidrokarbonlar ile halojenli solventler tarafından yutulurlar. Mükemmel elektriksel özelliklere ve radyasyona karşı kararlılığa sahiptirler [25]. Sentetikler içinde en düşük yoğunluğa sahiptirler, yüksek miktarlarda dolgu maddesi ve yağ kabul edebilirler. Tutunma özellikleri zayıftır ve tutturucu/yapıştırıcı maddeler eklendiğinde bile yapı işleri için pek uygun değildir. Metale, kumaşlara ve diğer materyallere yapışmaları zor olabilir [26].

Kopolimerler yalnızca peroksitlerle ya da radyasyonla kürlenebilirken terpolimerler peroksitlerle, sülfür sistemleriyle, reçine kürleriyle ve radyasyonla kürlenebilir.

Hem kopolimerin hem de terpolimerin peroksit ile kürlenmesinde kür halini artırmak için koajan kullanımı yaygın bir uygulama olsa da disiklopentadien terpolimerin peroksitlerle kürlenmesi, kopolimerin peroksitlerle kürlenmesinden daha yüksek kür halleri verebilir. Triaril izosiyanürat ya da sülfür en yaygın koajanlardır [27].

3.2 Dolgu Maddeleri

Dolgu maddeleri, genellikle özellikleri iyileştirmek (güçlendirici dolgu maddeleri) ya da malzeme maliyetini azaltmak (seyreltici dolgu maddeleri) amacıyla kauçuk matrislerine dahil edilir. Bazı uygulamalarda, daha düşük bozunabilirlik ya da kimyasal direnç gibi belirli özellikler elde etmek amacıyla polimer matrislerine özel dolgu maddeleri eklenir. Ancak, bir dolgu maddesinin performansı, o dolgu maddesinin karakteristiklerine

bağlıdır. Örneğin partikül boyutu, yüzey aktivitesi, polimer matrisiyle etkileşim derecesi, kimyasal bileşim ve dolgu maddesinin şeklindeki düzensizlik derecesi. Dolayısıyla, kaynağına, işleme koşullarına, kimyasal işlemlere vb.ne bağlı olarak, aynı kaynaktan farklı dolgu maddesi dereceleri elde etmek mümkündür. Farklı karakteristikleri ile farklı dereceleri olan ve oldukça yaygın olarak kullanılan birçok ticari dolgu maddesi vardır. Karbon siyahı ve silika bunun klasik örnekleridir [28].

Siyah olmayan eski dolgu maddeleri, genellikle üretimin yan ürünleri ya da doğal olarak meydana gelen minerallerdir (örneğin kil, kalsiyum karbonat, barit). Tutunmayı azaltmak, sertliği artırmak, daha fazla dayanıklılık sağlamak ve maliyeti düşürmek için doğal kauçuğa eklenirlerdi. Birçok kauçuk uygulamasında siyah olmayan daha fazla güçlendirici dolgu maddesine ihtiyaç duyulması, 1940 ile 1960 yılları arasında kalsiyum karbonatların, kalsiyum silikatların, hidratlı silikatların ve silikaların ortaya çıkmasına neden oldu. Siyah olmayan bu dolgu maddeleri, oldukça küçük partikül boyutuna sahiptirler. Bunlar, güçlendirici karbon siyahına benzer. Günümüzde, siyah olmayan başlıca dolgu maddeleri kil, kalsiyum karbonat ve silikadır [29].

3.2.1 Silika

Kauçuk sektörüne sunulan silika dolgu maddeleri üç türe sahiptir:

- İnceltilmiş mineral silika,
- Çökertilmiş silika,
- İslı veya pirojenik silika.

İnceltilmiş Mineral Silika: Genellikle 47 μm 'den daha küçük boyutlarda bulunan inceltilmiş silika, birçok bileşik için ucuz, ısıya dayanıklı bir dolgu maddesi olarak kullanılır. Vulkanizasyon oranı üzerinde bir etkisi yoktur.

Hidratlı Çökertilmiş Silika: Kauçuklar için dolgu maddesi olarak kullanılan silikon dioksit, "silika" olarak bilinir. Partikül boyutları 10-40 μm arasındadır. Silika, kimyasal bağlı %25 su içeriği ile %4-6 ilave adsorbe suya sahiptir. Silikanın yüzeyi oldukça polardır ve hidroksil grupları, silika partiküllerinin yüzeyine bağlıdır. Benzer şekilde, diğer kimyasal gruplar da dolgu maddesinin yüzeyine adsorbe edilebilir. Adsorpsiyon,

kauçuk bileşenleri içinde silikanın davranışını ciddi anlamda etkiler. Silikanın yüzeyinde bulunan gruplar genellikle siloksan, silanol ve çeşitli sulu oksitlerin tepkime ürünleridir. Silikanın çeşitli kauçuklarla olan uyumunu iyileştirmek için yüzeyini modifiye etmek mümkündür. Silikaların güçlendirilmesi, partiküller kauçukta bir dereceye kadar kümelenmiş olsa da nihai partikül boyutuyla belirlenir [29].

Silika dolgu maddeleri kauçuk ile tepkimeye girer [30]. Bu da viskozite artışına ve kontrol edilemez işleme davranışına neden olur. Bu sorunların giderilmesi için, silika ile takviyelendirilmiş hamurlara dolgu maddesi olarak aktivatörler eklenmelidir. Genellikle kullanılan dolgu maddesi aktivatörleri dietilen glikol, polietilen glikol (PEG) ve trietanolamin gibi aminlerdir. Bu aktivatörlerden bazıları işleme ve katalizör absorpsiyonu sorunlarının üstesinden gelmenin yanı sıra, kullanılan kür sistemine bağlı olarak vulkanizasyon aktivatörü olarak da işlev görür [31].

Silika dolgu maddelerinin işleme karakteristiklerinin üstesinden gelmek amacıyla silan, titanat ve zirkonat gibi başka katkı maddeleri de kullanılır [32]. Silanlar, silika dolgulu bileşiklere iyileştirilmiş işlenebilirlik kazandırmakla kalmaz, aynı zamanda silika partikülü yüzeyi ile kauçuk arasındaki "çapraz bağlar"ı da kurar [33]. %2-5 düzeyinde silan bağlayıcı ajanların kullanılması, silikanın güçlendirme performansını, benzer boyutta karbon siyahının güçlendirme performansı düzeyine getirir [34].

3.2.2 Karbon Siyahı

Karbon siyahı, kauçuk endüstrisinde en önemli ve en çok kullanılan ham maddeler sıralamasında kauçuktan sonra ikinci malzemedir. Bu maddenin kauçuğu sağlamlaştırma ve güçlendirme konusundaki olağanüstü kapasitesi 1915 yılı civarında keşfedilmiştir. Karbon siyahı, temel olarak ağır petrol ürünlerinin ve az miktarda bitki yağının eksik yanmasıyla ortaya çıkar. Ağırlıklı olarak iki sınıfı vardır: aktif olan fırın siyahları (%95 siyah kullanım) ve pasif olan termal siyahlar (%5 kullanım). Bunlar, kauçuk hamurda kullanmak için oldukça küçük partikül boyutuna sahiptir. Karbon siyahı partikülünün boyutu, bir kauçuk matrisi içinde dağılım karakteristikleri üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Dağılım karakteristiği, kauçuk bileşeninin son vulkanizat özelliklerini belirler. Çok küçük boyuttaki partiküllerin yeterli şekilde dağılması zordur. Dağılım gerçekleştiğinde ise bu partiküller yüksek düzeyde güçlendirme yapar. Büyük

boyuttaki partiküller kolaylıkla tamamen dağıtılsa da güçlendirme sağlamaz. Siyahın yapısı, kauçuk bileşeninin işleme özelliklerini etkiler fakat genellikle güçlendirme konusunda çok büyük bir etki yaratmaz [35].

3.2.3 Diğer Dolgu Maddeleri

Silikanın özelleştirilmiş bir tür olan isli silika, oldukça güçlendiricidir ve tipik bir kauçuk kompozitinde kolaylıkla dağılmaz. Silikon kauçuk ile kullanılır. Diğer dolgu maddesi, kalsiyum karbonattır. Bu malzeme, hiçbir güçlendirme özelliği bulunmayan düşük maliyetli bir dolgu maddesi olarak kullanılır. Çökertilmiş formunda bir miktar takviyelendirme özelliği bulunur. Bir başka dolgu maddesi grubu ise, doğal olarak oluşan hidratlı alüminyum silikatlar olan killerdir. Silikadan daha düşük maliyetlidir ve takviyelendirme amaçlı kullanılabilirler. Yumuşak killerin takviye verme özellikleri bulunmaktadır ve birkaç yüz phr (parts per hundred of rubber) kullanılabilirler. Sert killeri, yumuşak killere kıyasla gözle görülür derecede iyileştirilmiş düzeyde takviyelendirme sağlar. Sert kil kalsine edilerek (suyu gidermek için ısıtılarak) üstün elektriksel (yalıtım) özelliklerine sahip bir ürün elde edilebilir. Diğer dolgu maddeleri alüminyum hidroksit, kömür tozu, lignin, silikalar ve talktır [23].

3.3 Aktivatörler

3.3.1 Çinko Oksit ve Stearik Asit

Organik katalizörlerin sülfür vulkanizasyonu üzerinde tam etki gösterebilmesi için neredeyse her zaman aktivatörlere ihtiyaç vardır. Çok sayıda metal oksit, aktivatör olarak etkilidir. Ancak, bu grubun en önemli temsilcisi çinko oksittir. Kauçuk ürünlere ilişkin neredeyse tüm formüller bu metal oksiti içerir [23].

Çinko oksit (ZnO), kauçuk teknolojisinde çok işlevli bir rol oynar. Temel kullanım amacı, sülfür çapraz bağlanma tepkimesinde aktivatör işlevi görmesidir. Çinko oksit, bir pigmentasyon maddesi olarak da kullanılmaktadır; bu alanda, ultraviyole ışınları absorbe etmekte oldukça etkilidir. Aynı zamanda, kalıp çekmesi değerlerinin düşürülmesine de yardımcı olabilir [34].

Stearik asit, kauçuk vulkanizasyon prosesinde önemli bir unsurdur. Vulkanizasyon sırasında stearik asidin çinko oksit ya da diğer metalik oksitler ile tepkimeye girerek kauçukta çözünebilen bir tuz ya da sabun meydana getirdiği düşünülmektedir. Bu ürün katalizör ile tepkimeye girer ve bu tepkime, katalizörün tam etki göstermesini sağlar.

Stearik asit ve çinko oksit, genellikle sülfür ve katalizör ile birlikte kullanılır. Çinko oksit, stearik asitle tepkimeye girerek çinko stearat oluşturur. Bu da katalizör ile bir araya gelerek sülfür vulkanizasyonunu hızlandırır. Yalnızca sülfür kullanılırsa kürlenme prosesi saatler sürebilir. Çinko oksit ve stearik asit kullanıldığında bu süre dakikalara indirgenebilir. Stearik asit ve çinko oksit yerine sadece çinko stearatın eklenmesi, her iki madde de ayrı ayrı eklendiğinde alınan verimi sunmaz [34].

3.3.2 Demir Oksit

Demir oksit, ısıya karşı kararlılığı artırmak amacıyla silikon kauçuklarda kullanılır. Genellikle ferrik oksit olan demir oksit aynı zamanda pigment olarak da kullanılır [23].

3.3.3 Kurşun Oksit

Kurşun monoksit, temel olarak katalizör aktivatörü ve asit akseptörü olarak kullanılır. Bu madde, özellikle suya dayanıklı bileştirmede kullanışlıdır [34].

3.3.4 Magnezyum Oksit

Magnezyum oksit, halojen içeren kauçukların vulkanizasyonunda asit akseptörü olarak kullanılır. Hafif sınıftan daha büyük partikül boyutuna sahip olan ağır magnezyum oksit ise asit akseptörü olarak daha az aktiftir [29].

3.4 Proses Katkı Maddeleri

Kauçuk üretimi genel itibarıyla zor bir süreçtir. Kauçuk malzeme yapışkan özellik göstererek makinanın rotorlarına ve kenar boşluklarına yapışma eğilimi gösterir [36].

Bir proses katkı maddesi, malzemenin üretimini kolaylaştırmak ya da dolgu maddesi dağılımına yardımcı olarak fiziksel özellikleri iyileştirmek amacıyla bileşiğe küçük bir miktarda eklenen malzemedir [37].

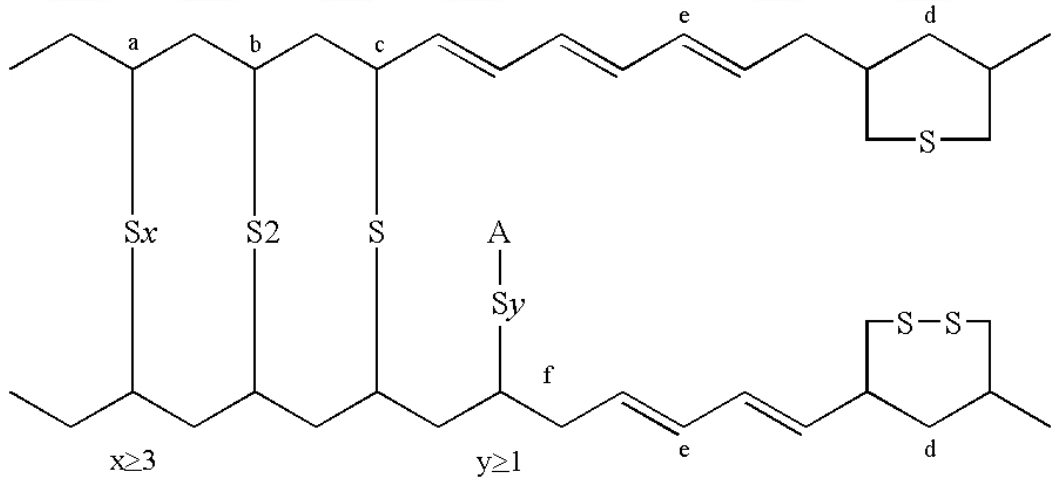
Proses katkı maddesi ideal olarak:

- ❖ Dağılıma yardımcı olmalıdır,
- ❖ Polimer gerginliğini azaltmalıdır,
- ❖ Bileşiğin akış karakteristiklerine destek olmalıdır,
- ❖ Düşük dozaj seviyesinde işlev göstermelidir,
- ❖ Bitmiş ürünü olumsuz etkilememelidir,
- ❖ Güç tüketimini azaltmalıdır.

3.5 Vulkanizasyon Ajanları

3.5.1 Sülfür

Sülfür, aktivatörler ve organik katalizörler ile birlikte en çok kullanılan vulkanizasyon ajanıdır. Bu, oldukça kompleks bir tepkimedir ve sülfür halkasının kırılmasını sağlayan (S₈) aktivatörler içerir. Sülfür donörleri, termal ve oksidatif direnci iyileştirmek amacıyla elementel sülfürün bir kısmının ya da tamamının yerine kullanılır [21, 29].



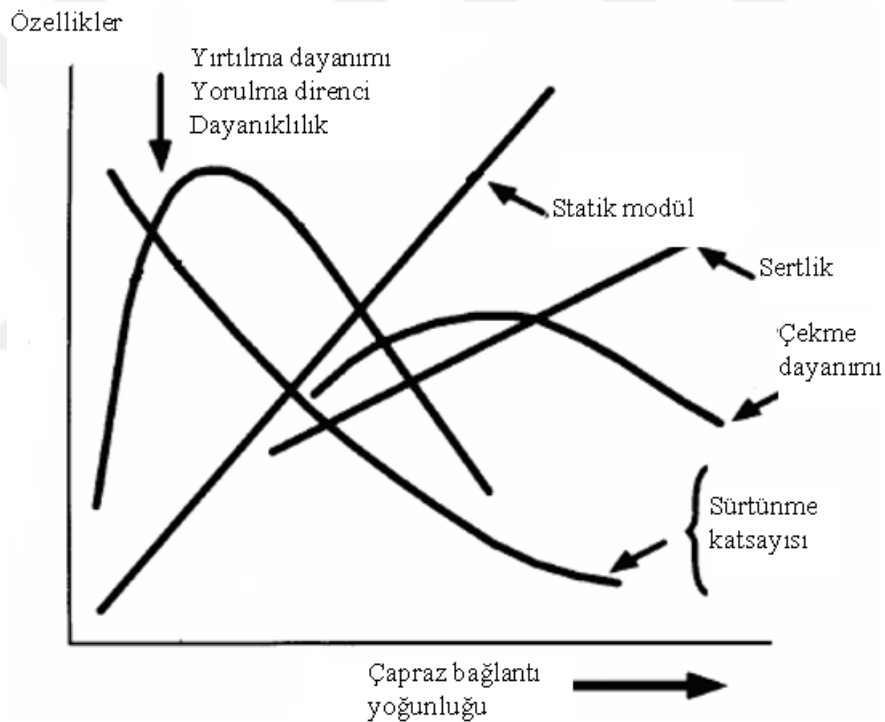
Şekil 3.4 Vulkanize kauçuğun yapısal özellikleri [39]

Sülfürün iki temel kristalleşme hali vardır: monoklinik ve rombik. Rombik, 96°C'ye kadar en kararlı haldir; diğer tipler, sıcaklığa bağlı bir hızla bu kararlı hale döner. Sülfür, eriyik halden katı hale geçtiğinde (erime noktası 114°C) oluşan kristal formu

monokliniktir. 96°C'nin altındaki sıcaklıklarda monoklinik form yarı kararlı hale gelir ve rombik forma dönüşür [38].

Bir bileşikteki sülfür düzeyi, çapraz bağlantı için gereken dereceden daha fazlaysa kalıntı sorunları ortaya çıkar. Bileşik karıştırma sırasında sıcaklık yükseldiğinde sülfür kauçuk içinde çözünebilir hale gelir. Sülfür, yüksek sıcaklıkta çözünürlük düzeyinden yüksek bir düzeyde kauçuğa dönüşür (aşırı doymuş çözelti) fakat ortam sıcaklıklarında, kauçuk bileşiği yüzeyinde istenmeyen kalıntılara neden olur. Aşırı doymuş çözeltiden gelen fazla sülfürün kristalleşme oranı, kauçuk tipine bağlıdır [34].

Kauçuğun vulkanizasyon özelliklerinin ardından, bileşikler de Şekil 3.5'de görüldüğü üzere çapraz bağlanma yoğunluğuna göre değişir [39].



Şekil 3.5 Vulkanizasyon sonrası özellikler [29]

3.5.2 Peroksit

Çapraz bağlanma için uygun olan yalnızca birkaç peroksit vardır. En uygun peroksitler, homolitik ayrışma yoluyla radikaller meydana getirenlerdir. Bu radikaller o kadar agresiftir ki, polimer zincirindeki hidrojen atomlarını parçalayabilirler. Kararlı peroksit ayrışma ürünleri ve polimer radikalleri üretebilirler. Bu polimer radikalleri yeniden bir araya getirilerek kararlı C-C çapraz bağları elde edilebilir.

Peroksit bazlı çapraz bağlantı sistemleri genellikle basittir. Sülfür vulkanizasyon sistemlerinin aksine, ZnO ve stearik asit eklemek zorunlu değildir [35].

3.6 Katalizörler

Genellikle organik maddeler olan katalizörler vulkanizasyon hızını artırır. Birçok katalizör vardır. Bunlar birkaç kimyasal sınıfa ayrılabilir. Bazılarında kendiliğinden bir gecikme süresi vardır. Yani, bileşiğe ısı uygulandığında, kürlenme prosesinin başlangıcında belirli bir süre boyunca herhangi bir vulkanizasyon işlemi gerçekleşmez. Bunlara gecikmeli etki katalizörleri denir. Sülfonamitler buna örnek verilebilir. Bir hamurun ısıtılmış bir kalıptaki boşluğu tamamen doldurması uzun sürüyorsa bu gecikme oldukça yararlıdır [34].

Bazı katalizörler, kendi kimyasal yapılarından sülfür sağlayabilir. Böylelikle, elementel sülfüre olan ihtiyaç azaltılabilir ya da formülden tamamen çıkarılabilir. Bunlara sülfür donörleri adı verilir (örneğin tetrametiltiüram disülfür, TMTD) [40].

Katalizör miktarı, elastomer tipine göre belirlenir. Örneğin çok az çift bağı bulunan EPDM'nin makul bir kürlenme sunabilmesi için "daha hızlı" kürlenme katalizörlerine ihtiyacı vardır.

Çizelge 3.1, mevcut katalizörlerin bazı tipik kimyasal sınıflarının bir özetini sunmaktadır.

Çizelge 3.1 Tipik katalizörler [40]

Ditiyokarbamatlar	Örnek: Çinko dibutil ditiyokarbamat (ZDBC). Yanma eğilimini çok artırır ve oldukça hızlı kürlenme yapar. Düşük sıcaklıklı (100°C'ye kadar) vulkanizasyonda ve EPDM gibi düşük doymamışlık düzeyine sahip elastomerlerde kullanışlıdır.
Tiuramlar	Örnek: Tetrametiltiuram disülfür (TMTD). Yanma eğilimini ditiokarbamatlardan daha az artırır ve hızlı kürlenme yapar. TMTD, sülfür yokken yanma eğilimini daha az artırır.
Tiyazoller	Örnek: Merkaptobenzotiyazol (MBT). Ortalama kür oranı ve düşük modül vulkanizatı sunan yanma.
Guanidinler	Örnek: Difenil guanidin (DPG). Yanma eğilimini artırır ve yavaş kürleme sunar. Genellikle başka katalizörlerle birlikte kullanılır.
Sülfonamitler	Örnek: N-sikloheksil-2-benzotiyazol sülfonamit (CBS). Uzun yanma ve orta-hızlı kür.

3.7 Diğer Malzemeler

3.7.1 Antioksidanlar

Antioksidan terimi, yalnızca oksijenin etkilerini inhibe eden ürünler için kullanılır [41]. Antioksidanlar, kauçuğu termal oksidasyonun etkilerinden korumak için kullanılır. Peroksit vulkanizatlar, genellikle dihidrokinolinlerle korunur. Diğer antioksidanlar peroksitle tepkimeye girerek çapraz bağlantı tepkimesini inhibe eder [23].

3.7.2 Plastifiyanlar

Yağlar ve diğer kaygan maddeler plastifiyan olarak adlandırılır. ASTM D 1566 [42], bunları "polimerik bir malzemenin deforme olma özelliğini iyileştirmek için kullanılan bileştirme malzemeleri" olarak tanımlar. Düşük düzeylerdeki işlevleri, dolgu maddelerinin dağılımına yardımcı olmaktır. Yüksek miktarlarda ise kürlenmemiş bileşik viskozitesini düşürürler, bileşik maliyetini azaltırlar, vulkanizat sertliğini azaltırlar ve

bazı durumlarda düşük sıcaklık esnekliğini iyileştirirler [43]. Aynı zamanda, kürlenmemiş bileşiği daha az elastik hale getirip viskoziteyi ve sürtünmeyi azaltarak ekstrüzyon ve kalıplama işlemlerindeki akışı iyileştirirler. Petrol ürünleri, plastifiyanların temel kaynaklarından biridir. Bu ürünler üç kimyasal kategoriye ayrılır: aromatik, naftenik ve parafinik [44].

3.7.3 Pigmentler

Kauçuk ürünlerin çok az bir kısmı renkli olarak üretilmektedir. Renkli ürünler imal edilirken beyaz dolgu maddeleri kullanılır. Kauçuk sektöründe doğru rengi tutturmak oldukça zordur. Vulkanize olmayan bileşiğin rengini belirli bir standart renkle eşleştirmek yeterli olmayabilir. Pigmentler ısıya ve bileşiğin içindeki koruyucu malzemelere/vulkanizasyon malzemelerine maruz kaldıklarında küçük veya büyük ölçüde renk değiştirirler [29].

3.7.4 Antistatik Ajanlar

Düşük statik elektrik özellikleri gösteren açık renkli ürünler imal etmek için, kauçuğa düşük elektrik direnci sağlayabilecek bir malzemeler eklenmektedir [34, 45].

3.7.5 Alev Geciktiriciler

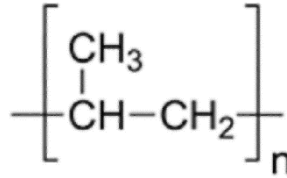
Kauçukların çoğunluğu yanmayı destekler. Yanmayı destekleyen kauçukları korumak için kauçuk bileşiğine alev geciktiriciler eklenebilir. Bu malzemeler organik ya da inorganik olabilir [44].

3.7.6 Ön Vulkanizasyon İnhibitörleri

Kauçuğun sülfür vulkanizasyonu, alkali maddeler tarafından katalize edilir. Vulkanizasyon sisteminin bu aktivasyonu, istenmeyen sürelerde pişmenin başlamasına neden olabilir. Kauçuk bileşiğine zayıf asitler eklemek, çapraz bağlanma mekanizmasının gecikmesine yol açar [44].

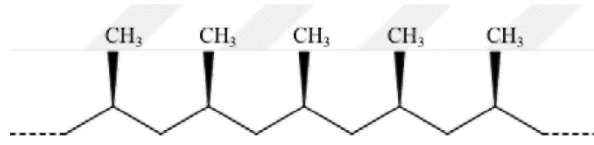
POLİPROPİLEN

Termoplastik bir polimer olan polipropilen (PP), propilen monomerlerinin uzun PP zincirlerine polimerizasyonuyl oluşur. Kimyasal formülü $(C_3H_6)_n$ olan PP'nin yapısı Şekil 4.1'deki gibi gösterilebilir.

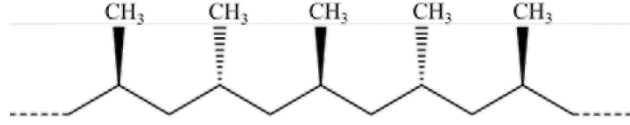


Şekil 4.1 Polipropilenin yapısı [46]

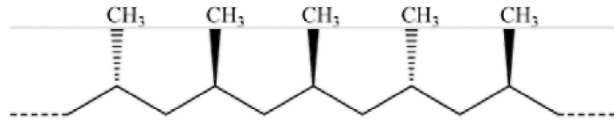
1954'te K. Ziegler ve G. Natta'nın müteakip çalışması sonucunda, propilen monomerlerinin polimerizasyonuyl ilk PP üretilmiştir. Daha sonra, 1957'de Montecatini, kristalleşebilen zincirlerin oluşumuna yol açan Ziegler-Natta katalizörlerin (Alüminyum ve Titanyum bazlı katalizörler) yardımıyla ticari PP'lerin en çok kullanılan şeklini üretmiştir [46-48]. Monomer moleküllerinin bağlanması sırasında metil gruplarının (CH_3) yönelimi, ortaya taktisite (yönlenme) konusunu çıkarmaktadır. Tüm metil grupları moleküler yapı zincirinde aynı taraftaysa buna izotaktik PP adı verilir (Şekil 4.2). Metil grupları moleküler yapı zincirine değişimli bir şekilde bağlıysa buna sindiyotaktik PP denir (Şekil 4.3). Metil gruplarının polimer moleküler yapı zincirinde rastgele şekilde konumlandığı bir PP yapısı, ataktik PP olarak adlandırılır (Şekil 4.4).



Şekil 4.2 İzotaktik PP yapısı [49]



Şekil 4.3 Sindiyotaktik PP yapısı [49]



Şekil 4.4 Ataktik PP yapısı [49]

İzotaktik PP ele alındığında, metil gruplarının, zincirlerin istiflenmesini inhibe etmesi beklenir. Ancak, bu asılı gruplar (CH₃) polimerin moleküler yapısında spiral bir sarmal oluşturur, ardından da kristalizasyon gerçekleşebilir. Spiral yapılar istiflenerek kristal oluşturabilir. Buna karşılık, ataktik PP spiral bir yapı oluşturmaz ve kristalizasyon engellenir. Sonuç olarak, ataktik PP yumuşak, esnek bir katı madde iken izotaktik PP rijittir [50].

Grupların dağılımı göz önüne alındığında ataktik PP kristalleşemediği için daha çok ataktik PP endüstride kendisine yer bulmaktadır [47]. Dolayısıyla, asılı grupların birbirine karşı bağıl yönelimi, PP'nin, fiziksel ve mekanik özelliklerin belirlenmesinde önemlidir.

4.1 Polipropilenin Yapısı

PP, ilk bakışla polietileni (PE) andıran lineer bir hidrokarbon polimeridir. Bu nedenle, PP ve PE, elektriksel davranış da dahil olmak üzere birçok benzer özellik göstermektedir [47]. Ancak, asılı metil grubunun var olması, PP'nin özelliklerini PE'den farklı kılmaktadır. Örneğin PP zincirlerinin daha sert, erime noktasının ise daha yüksek

olmasına neden olmaktadır. Ayrıca, asılı metil grupları nedeniyle PP'nin çekme dayanımı ve modülü PE'ye kıyasla daha yüksektir. Diğer yandan, PP'nin fiziksel, termal ve mekanik özellikleri taktisitesine (yönlenmesine), kristallik yüzdesine, moleküler ağırlığına ve dağılımına göre değişebilir [47]. Polimer zincirleri tarafından şekillendirilen kristal ve amorf bölgeler tarafından oluşturulan kristallik yüzdesi, PP'nin fiziksel özellikleri üzerinde önemli etkiye sahiptir.

Moleküler zincirlerin lineerliği, PP'ye, düzenli istifleneceği şekilde bir kristal yapı oluşturma imkanı verir. Ancak, bazı bölgelerde zincirler karışabilir. Bu da, yapının tamamen düzenli olmasını engelleyen dallar oluşmasına neden olur. Dolayısıyla, PP, kristal ve amorf segmentlerden oluşan yarı kristal bir polimer olarak tanımlanır [51].

Kristallik arttıkça polimerin yoğunluğu, sertliği, modülü ve aşınma dayanımı da artar. Diğer yandan, kristallik azaldıkça daha iyi şeffaflık, iyi termal şekillendirme kapasitesi ve iyi işlenebilirlik elde edilir [47].

4.2 Polipropilenin Temel Özellikleri

Polipropilen, diğer termoplastikler gibi viskoelastik bir maddedir. Diğer bir deyişle hem viskoz madde özellikleri hem de elastik madde özellikleri (gerilim kaldırıldığında hızlı bir şekilde eski durumuna dönme) gösterir. Dolayısıyla, PP'nin viskoelastik davranışı, zamana bağlı gerilme oranı ile tanımlanır. Bu da PP'nin mekanik özelliklerini zamana ve gerilime bağlı kılar [47,52].

4.2.1 Yoğunluk

Polipropilenin yoğunluğu 0,895 ile 0,920 g/cm³ arasında, izotaktik polipropilenin (i-PP) tipik yoğunluğu ise 0,900 g/cm³ değerindedir. Bu da iPP'yi, yaygın olarak kullanılan termoplastikler arasında en hafif viskoelastik madde yapar. i-PP'nin bu özelliği, üreticilere birçok ürünü kolayca imal etme imkanı sunar [47].

4.2.2 Mekanik Özellikler

PP'nin mekanik dayanımı, kristallik derecesiyle yakından ilişkilidir. Yarı kristal PP'nin kristal fazı mekanik dayanıma sahip olduğu için, bu madde yüksek çekme dayanımına,

sertliğe ve katılığa sahiptir. Bunlar da tasarım mühendislerinin aradığı başlıca özelliklerdir. Buna karşın, moleküler ağırlıktaki artış, çekme dayanımında, sertliğinde ve katılığında azalmaya neden olur. Bu da PP'nin darbe dayanımını artırır [47,53].

4.2.3 Termal Özellikler

Polimerlerin kullanımında ve işlenebilirliğinde, fiziksel, kimyasal ve elektriksel özellikleri sıcaklığa karşı oldukça duyarlı olduğu için bunların sıcaklık değişimlerine verdiği tepki önemlidir. PP'nin mekanik özellikleri temel olarak PP'nin kristallliği ve camsı geçiş sıcaklığıyla (maddenin camsı sert halden yumuşak hale geçtiği sıcaklık) belirlenir. PP'nin ikinci derece camsı geçiş sıcaklığı (tahmini) -10°C 'dir. Gerçek değer, ısınma oranına bağlı olarak $0-20^{\circ}\text{C}$ aralığında bulunabilir. Erime noktası $160-170^{\circ}\text{C}$ arasında, tekrar kristalleşme sıcaklığı ise eriyiğin düşük soğuma hızı nedeniyle $115-135^{\circ}\text{C}$ arasındadır [47]. PP'nin farklı morfolojik formları farklı erime davranışları gösterir. Örneğin PP'nin altıgen birim hücreye sahip beta formu $152-155^{\circ}\text{C}$ 'de erirken, monoklinik alfa fazı daha yüksek sıcaklıklarda, $165-168^{\circ}\text{C}$ 'de erir. PP'nin bu iki formunun karakteristik XRD sinyalleri vardır [54].

4.3 Polipropilenin Uygulamaları ve Önemi

PP, fiziksel, termal ve mekanik özellikleri açısından mükemmel olması nedeniyle sektörde yaygın olarak kullanılmaktadır. Her şeyden önce, düşük maliyetli bir mühendislik plastiğidir. Yüksek sıcaklıklara karşı dayanımı ve düşük yoğunluktaki yüksek sertliği, PP'nin temel karakteristik özellikleridir. İkinci olarak, iyi kimyasal direnç ve yorulma direnci, sertlik, dış gerilme çatlama dayanımı ve makineyle işleme kolaylığı sunmasının yanı sıra işlenebilirlik düzeyinin iyi olması, yaygın olarak kullanılan ürün malzemeleri arasında PP'nin oldukça önemli olmasını ve rağbet görmesini sağlamaktadır. Yüksek esneklik düzeyi, düşük yoğunluğu ve korozyon dayanımı, PP'nin birçok uygulama için tercih edilen madde olmasını sağlamaktadır [47, 55].

PP'nin kullanıldığı başlıca uygulamalardan bazıları ev ürünleri (şişe, şişe kapağı, kova, kase, bavul, vb.), ambalajlama (film, blister ambalajlama, bağlama bandı, tek kullanımlık ürün tepsileri için ince duvarlı ambalajlama, vb.) otomotiv sektörü (tekerlek kemeri kaplaması, direksiyon kılıfı, radyatör genleşme tankı, fren hidrolik deposu

parçaları, tampon, vb.), borular ve bağlantı elemanları (akımlı tel rezervuarları, evsel atık su boruları, ısı eşanjörleri, som çubuk, vb.), ev aletleri (mikrodalga fırın dolapları, buzdolabı bileşenleri, bulaşık ve çamaşır makinesi parçaları, vb.), elyaflar (filament iplikler, yapay spor yüzeyleri, dokuma halı tabanı, ip monofilamentleri, vb.), mobilya (istiflenebilir sandalyeler, vb.) ve benzeri uygulamalardır [47].

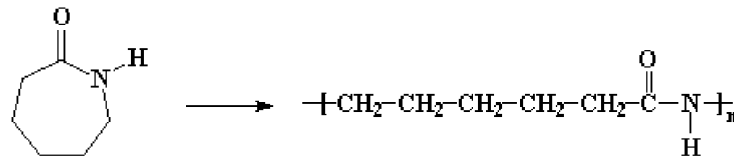
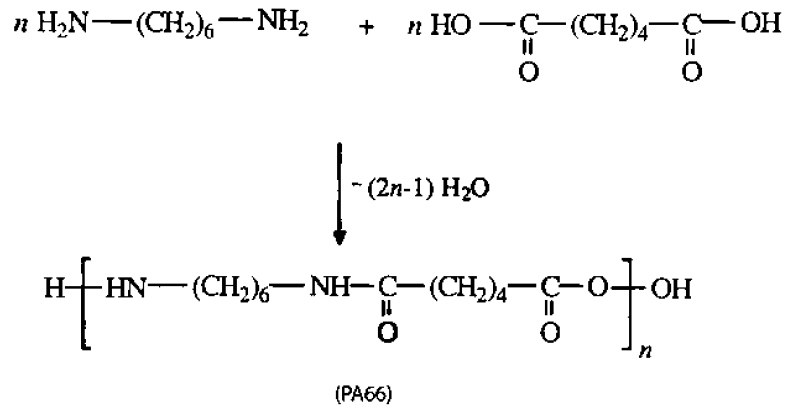


BÖLÜM 5

POLİAMİD

Poliamidler, moleküler yapılarında düzenli amit bağları (-CONH-) bulunan bir polimerdir. Poliamidler, DuPont tarafından verilen ticari isim olan "naylon" adıyla da bilinir. Naylonun tarihi, DuPont'ta çalışan Wallace Carothers ve ekibinin 1938 yılında bir lif sentezleyebilmesiyle başladı. Bu lif, ipek gibi, oldukça fazla kullanılan bazı doğal liflerin yerine kullanılabilirdi [56]. Naylon 66 (PA66) adı verilen bu sentetik lif, heksametilen diamin ile adipik asidin yoğunlaşma polimerizasyonu sonucunda elde edilmiş bir üründü. I. G. Farbenindustrie'de çalışan Paul Schlack, bu yeni üretim alanında bir yer edinmek amacıyla 1938 yılında Naylon 66 ile benzer özelliklere sahip başka bir polimer geliştirdi. Naylon 6 (PA6) adındaki bu polimer, ϵ -Kaproilaktamın halka açılma polimerizasyonu ile sentezlenmişti [57].

Poliamidler, yapısal birimdeki karbon atomlarının sayısını belirten bazı sayılarla birlikte kullanılır. Sayının ilk hanesi diaminin karbon atomlarını belirtirken, ikinci hane dikarboksilik asidin karbon atomlarını ifade eder. Carothers tarafından bulunan naylon, "naylon 66", "Poliamid 66" veya "poli(heksametilenadipamit)" olarak bilinir. Bu da demektir ki söz konusu naylon, her biri altı karbon atomuna, yani heksametilen diamin ($H_2N(CH_2)_6NH_2$) ve adipik aside ($HOOC(CH_2)_4COOH$) sahip iki yapısal birimden oluşur. Naylon 6 veya poli (6-kaprolaktam) tek bir yapısal birimden, yani 6-aminokaproik asitten ($H_2N(CH_2)_4COOH$) oluşur. PA66'nın ve PA6'nın sentez reaksiyonları Şekil 5.1'de sırasıyla verilmiştir.



Şekil 5.1 Poliamidin sentez reaksiyonları [58]

Poliamidlerden yapılan ilk ürün naylon kılıklı diş fırçalarıyken, daha sonra naylon kadın çorapları yaygın hale gelmiş, ilerleyen yıllarda da naylon, birçok uygulamada ipeğin yerini almıştır. Günümüzde üretilen Poliamidlerin %70'i fiber (lif) endüstrisinde kullanılırken, geri kalanı otomotiv, elektronik, yapı ve tüketim ürünleri sektörlerinde birçok uygulamada kullanılmaktadır. Tüm Poliamidlerin yaklaşık %90'ı PA6 ve PA66'dır. Diğer poliamidler yalnızca bazı özel uygulamalar için tercih edilmektedir.

5.1 Poliamidlerin Endüstriyel Ölçekte Üretimi

5.1.1 Poliamid 6.6

PA66, adipik asit ve heksametilen diaminin reaksiyonu ile sentezlenir. Diamin, genellikle yaklaşık %85 konsantrasyonda suda saklanır. Üretimden önce %50 tuz konsantrasyonuna seyreltilir. Ardından, fazla diasidin bir kısmı diamin çözeltisine eklenir, iyice çözündürülür ve nötralize edilir. Bu tuz çözeltisi, polimerizasyon prosesine gönderilene kadar inert gaz altında tutulur.

Tuz çözeltisi, bir evaporatörde kaynatılarak yaklaşık %75'e konsantre edilir. Tuz konsantre edildikten sonra bir otoklava aktarılır. Otoklav, polimerizasyonun gerçekleştiği, büyük ve karıştırılabilir bir basınçlı kaptır. Otoklavın basıncı, 1,75 MPa'ya

karşılık gelen bir değere yükseltilir. Bu aşamada, diamin ve diasidin büyük bir bölümü tepkimeye girerek oligomerleri oluşturur. Ardından, kaynayan kütle, moleküler ağırlığın artması için gereken dengeye ulaşması amacıyla sıcakta tutulur. Son aşamada, basınç 1 atm değerinde tutulurken sıcaklık 275°C'ye yükseltilir. Böylelikle, polimerizasyon dengeye ulaşır.

Polimerizasyon bittikten sonra, polimer, bir kalıp yardımıyla otoklavdan alınır ve bir döküm makinesine aktarılır. Bu makine, polimeri suda soğutup katılaştırdıktan sonra küçük topaklar haline getirir. Ardından, bu topaklar kurutulur ve işleme ya da satış için depolanır [57].

5.1.2 Poliamid 6

PA6, ε-Kaprolaktamın hidrolitik ya da anyonik mekanizmalar aracılığıyla gerçekleşen halka açılma reaksiyonu ile sentezlenir. Daha kolay kontrol edilebildiği için genellikle hidrolitik proses tercih edilir. Poliamid 6'nın hidrolitik mekanizma aracılığıyla polimerizasyonu kesikli ya da sürekli olabilir.

Kesikli proseste, eriyik bir sıvı olan kaprolaktam ve istenilen katkı maddeleriyle karıştırılır ve ardından bir otoklava beslenir. İki aşamalı polimerizasyon döngüsü sırasında sıcaklık 80°C'den 260°C'ye yükseltilir. İlk aşamada su reaktörde tutulur, basınç artar, hidroliz ve ekleme adımları gerçekleşir. Belirli bir süre sonra, basınç alınır ve son yoğunlaşma reaksiyonu gerçekleşir. Ardından, elde edilen polimerler bir kalıp aracılığıyla alınır polimer şeritler elde edilir. Bu şeritler daha sonra suda soğutulur ve topaklar halinde kesilir. Sürekli prosesin farkı, birbirine bağlı birden fazla kapta ya da uzun, dikey, tübüler tek bir reaktörde gerçekleşmesidir [57].

5.2 Poliamidlerin Özellikleri

Poliamidler, yarı kristal maddelerdir. Kristal bölgeler sertliği, dayanımı, kimyasal direnci, sürünme direncini, ısı kararlılığı ve elektriksel özellikleri artırırken, amorf alanlar darbe direncini ve kopma anındaki uzamayı artırır. Ancak, bunlar çentik hassasiyetine sahiptir. Dolayısıyla, bunlara çentik açıldığında darbe dayanımları ciddi oranda düşer [59].

Karbonil ve NH grupları arasında güçlü hidrojen bağları mevcuttur. Bu sayede zincir içi ve zincirler arası güçlü bağ ve yüksek kristallik içerir. Zincirleri arasındaki güçlü hidrojen bağları ve yüksek kristallik düzeyleri nedeniyle poliamidlerin erime noktaları bir hayli yüksektir.

Yüksek miktarlarda su absorpsiyonu da poliamidlerin bir başka karakteristik özelliğidir. Su molekülleri, polar amit grupları etrafında kolayca koordine olabilir. Su absorpsiyonu, hidrojen bağlanmasını keserek daha esnek hale getirir ve darbe dayanımını artırır.

Poliamidler, özellikle polar olmayan solventlere (örneğin hidrokarbonlara) karşı dayanıklı olma eğilimindedir. Ancak, bazı güçlü asitler ve fenoller hidrojen bağlanmasını engelleyerek poliamidleri çözebilir. Bunların formik asitte, piridinde, m-krizolde, dimetil sülfoksitte ve hekzametil fosforik triamitte çözüldüğü bilinmektedir.

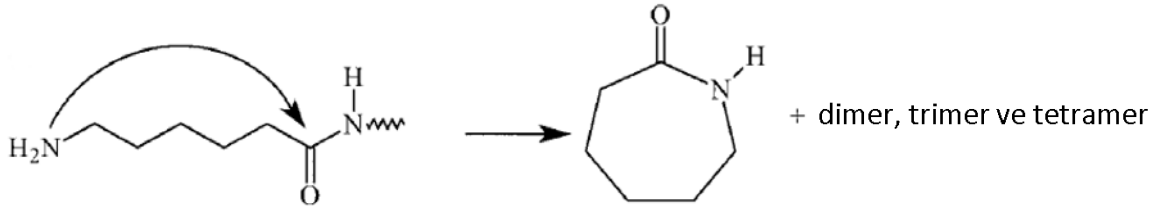
Poliamidler, kolayca tutuşabilen maddelerdir. Bunların kendiliğinden söndüğü bilinmektedir; ancak, tutuşabilirlik performansları görece olarak iyi değildir [60].

Poliamidler, düşük sıcaklık ve düşük nem koşullarında iyi elektrik yalıtkanlarıdır. Poliamidler, ayrıca aşınma direnci ve sürtünme katsayısında da çoğu polimerden daha avantajlıdır [61].

5.3 Poliamidlerin Termal Bozunmaları

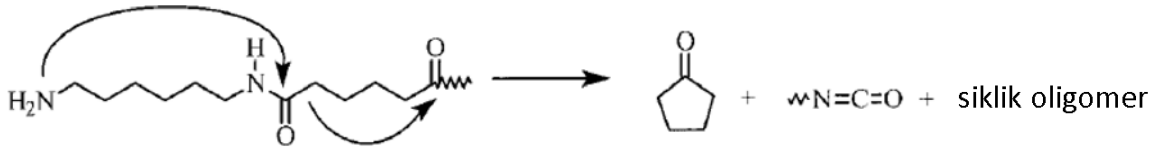
Poliamidler, termal kararlılıklarının iyi olması nedeniyle birçok uygulamada tercih edilmektedir. Ancak, uzun süre yüksek sıcaklıklarda tutulan poliamidler bozunma eğilimi gösterir. Bozunma, fiziksel ve mekanik özellikleri olumsuz etkilediği gibi işleme sırasında da bazı zorluklara yol açar. Poliamidlerin bozunması sırasında gerçekleşen kimyasal değişimler çapraz bağlanma, aromatik konjüge madde oluşumu ve son olarak da kalıcı siyah karbon oluşumudur.

Poliamid 6'nın temel bozunma ürününün ϵ -kaprolaktam olduğu bildirilirken, eser miktardaki diğer ürünler siklik oligomerler ve akrilonitrildir [2,3]. Kaprolaktam, görece zayıf N-H bağının yarılmasıyla ve ardından siklizasyonla oluşur. PA6'ya yönelik baskın bozunma reaksiyonu, Şekil 5.2'de gösterilen moleküller arası uç reaksiyonudur [62].



Şekil 5.2 Poliamid 6 bozunma reaksiyonu [58]

Poliamid 66'da temel bozunma ürünü siklopentanondur. Bu ürün, iki N-H bağının yarıp bir diradikal ve iki karbonil ester ortaya çıkarmasıyla oluşur. Ancak, izosiyanat ve bazı siklik oligomerler de bulunur. PA66'ya ilişkin temel bozunma mekanizması moleküller arası uç reaksiyonudur ve reaksiyon Şekil 5.3'de gösterilmiştir [62].



Şekil 5.3 Poliamid 66 bozunma reaksiyonu [58]

Poliamidlerin bozunması sırasında, çapraz bağların oluşmasıyla birlikte kristallik azalır. Bu da konjüge aromatik yapının oluşmasına yol açar.

Rengin sarı-kahverengiye dönmesi, konjüge yapının oluştuğunun belirtisidir. Son olarak, çözünmez bir jel fraksiyonu kalır.

Holland ve arkadaşları [2,4], PA6'ya kıyasla PA66'nın hidrojen bağının yüksek sıcaklıklarda daha uzun süre kalması nedeniyle, PA66'nın karbon ürününün herhangi bir sıcaklıkta PA6'nın karbon ürününden daha fazla olduğunu belirterek, kalan karbon miktarının yüksek sıcaklıklarda düştüğünü belirtmiştir.

5.4 Poliamid Kompozitler

5.4.1 Poliamid/Kil Nanokompozitleri

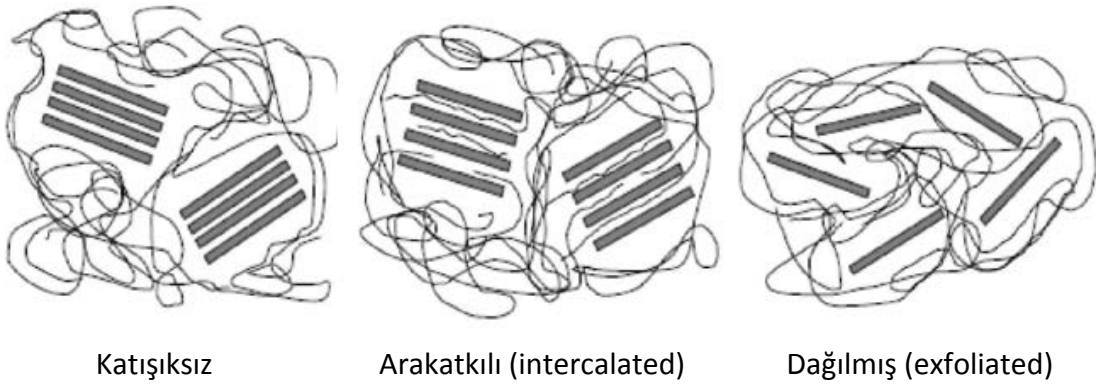
Nanokillerin kimyasındaki yeni gelişmeler, fiziksel ve mekanik özellikleri iyileştirmek amacıyla polimer malzemelerde dolgu maddesi olarak kullanılmasını sağlamıştır. Bu nanokompozitler, geleneksel kompozitlere kıyasla daha düşük geçirgenliğe, daha yüksek optik saydamlığa, daha düşük yoğunluğa, daha iyi termal ve mekanik özelliklere sahiptir. Ayrıca, tutuşabilirlikleri de daha azdır; yükleme düzeyleri oldukça düşüktür

(%1-10 ağırlıkça). Nanoölçekte matris ile takviye arasındaki nanoölçek etkileşimi ve takviyenin saflığı, özelliklerin iyileştirilmesine yardımcı olur.

Özellik iyileştirmenin boyutu; dispersiyon derecesi, dolgu maddelerinin en-boy oranı, matrisin yönelimi ve matris ile dolgu maddesi arasındaki ara yüzey dayanımı gibi birçok faktöre bağlıdır [10]. Nanokillerin dispersiyon derecesi, Şekil 5.4'te gösterildiği üzere üç grupta incelenir: Karıştırılmamış (mikrokompozit veya taktoid olarak da bilinirler), arakatkılı (intercalated) ve dağılmış (exfoliated, delaminated). Karıştırılmamış nanokillerde, bir faz ayrımı görülür ki bu da geleneksel kompozitlerle benzer özellikler gösterir. Arakatkılı (intercalated) nanokillerde, polimer zincirleri, katmanları arasında küçük ayrılma mesafeleri (birkaç nanometre) olan yığın silikat katmanlarının arasına nüfuz eder. Dağılmış (exfoliated, delaminated) morfolojide, silikat katmanları polimer matriste iyi bir şekilde dağılır.

Montmorillonit gibi katmanlı silikatlar, yüksek en-boy oranları ve benzersiz arakatkı/dağılma özellikleri nedeniyle polimerlere yönelik takviye malzemesi olarak oldukça fazla ilgi görmektedir. Genel olarak, inorganik malzemeler, polimer matrisinde zayıf dispersiyona ve zayıf ara yüzey dayanımına sahiptir. Dolayısıyla, bu maddelerin yüzeyleri, polimer matrisle uyumu artıracak şekilde organik olarak modifiye edilir [63].

Organik polimerlerle daha iyi bir etkileşim yaratmak için, alüminyum/silikat katmanın negatif yükünü dengeleyen, montmorillonit yüzeyindeki katyonlar (genellikle sodyumdur), alkil amonyum iyonları gibi bir katyon grubuna sahip organik moleküllerle değiştirilir. Bu iyon alışverişi reaksiyonunun son ürününe organokil de denir.



Şekil 5.4 Polimer/Kil Nanokompozitlerde dispersiyon düzeyleri [58]

Organokillerin polimerlere katılmasına ilişkin çalışmalar 1950li yıllara dayanmaktadır [64, 65]. Unichika Co'da çalışan Fujiwara ve Sakomoto [66], 1976'da ilk organokil hibrid poliamid nanokompoziti tanımlamıştır. On yıl sonra, Toyota'da çalışan bir araştırma ekibi, Unichika'nın prosesine benzer in-situ polimerizasyon kullanarak PA6-kil nanokompozit üretmeye dair gelişmiş yöntemleri açıklamışlardır [67]. Toyota ekibi, oda sıcaklığı çekme modülünde %70 artış, ısı çarpılma sıcaklığında 87°C artış ve nanokompozitin su geçirgenliğinde önemli bir azalma ortaya koymuştur.



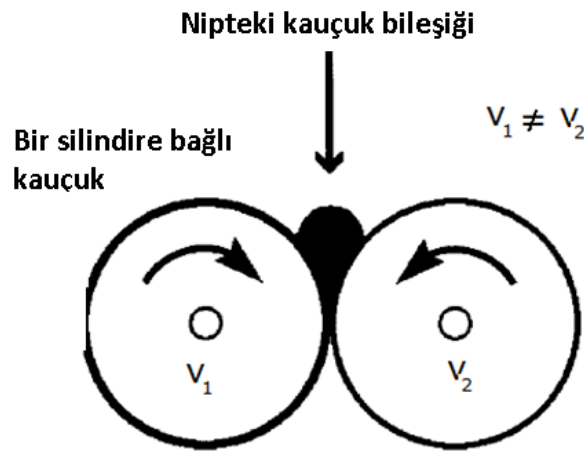
KAUÇUK VE PLASTİK ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Kauçuk formülündeki malzemeler genellikle yüksek miktarda tozlardan, sıvılardan ve ham kauçuk balyalarından ya da granüllerinden oluşmaktadır. Bunlar hassas bir şekilde tartılır. Tartma işlemi her parti için yapılmalıdır. Bu kimyasalların karıştırılması ve karıştırma işleminden sonra katı homojen bir kompozitin elde edilebilmesi için açık mil, dahili mikser (banbury) ya da ekstrüder gibi bazı makinelere ihtiyaç vardır.

6.1 Açık Mil

Kauçuk sektörünün ortaya çıkışından beri kullanılan açık miller, günümüzde de kauçuk işleme ekipmanları için elzem makinelerdir.

Bir açık mil, yatay olarak yerleştirilmiş olan ve birbirine doğru dönen iki adet metal silindirden oluşur (Şekil 6.1). Silindirler arasındaki mesafe, genellikle 0,25 cm ile 2,0 cm arası olmak üzere değişebilir [44]. Silindirler arasındaki bu boşluğa "nip" adı verilir.



Şekil 6.1 Kauçuk mil silindirlerinin kavramsal görünümü [44]

Ham kauçuk elastomeri, iki mil silindiri arasındaki boşluğa (mil nipi) yerleştirilir. Ardından, sürekli bir levha olarak silindirlerden birinin üzerinde toplanır. İki silindirin hızı farklıdır; genellikle, arka silindir ön silindirden daha hızlı döner. İki silindir arasındaki hız farkı "sürtünme oranı" olarak adlandırılır. Bu sürtünme oranı, malzemelerin dağılması ve bileşiğin, tercihen ön silindir olmak üzere silindirlerden birinin üzerinde kalmaya zorlanması amacıyla, nipte bir kesme işlemi (sürtünme) olmasını sağlar. 1.25:1 değerindeki sürtünme oranı yaygın orandır. Ardından, belirli bir sırayla nipe tozlar, sıvılar vb. eklenir. Proses sürtünmeyi, sürtünme ise ısıyı meydana getirir. Bu fazla ısının alınması gerekir. Bu, silindirin içine soğutma suyu püskürtülerek/akıtılarak ya da silindirin duvarına delinmiş kanallardan su geçirilerek yapılabilir.

Kauçuğun, silindirlerin ucundan geçmesini engellemek için bir alet şarttır. Bu da yatak adı verilen bir metal parçasıyla sağlanır. Yatak, silindirin her bir ucuna yerleştirilir ve neredeyse yüzeye temas eder. Karıştırma prosesinin başlangıcında, malzeme parçaları silindirlerden düşebilir. Bu nedenle, düşen parçaları yakalaması için bir tepsi (mil kabı) kullanılır. Düşen bu malzemeler alınarak tekrar silindire dökülür. Tüm malzemeler tamamen karıştırılıp dağıldığında, bir levha almak amacıyla döner bıçaklar kauçuk kaplı silindire otomatik olarak uygulanabilir. Alternatif olarak, operatör, manuel bir mil bıçağı kullanarak her bir levhayı çıkarabilir.

Mil operatörünün güvenlik prosedürlerini bilmesi kritik bir husustur. Eski üretim millerinde operatörün üzerinde bir tel ya da bar bulunurken, başka millerde operatörün önünde bir bar yer alır. Bar itildiğinde ya da tel çekildiğinde silindirin dönüşü hızlı bir şekilde durur. Bar ya da tel harekete geçtikten sonra izin verilen maksimum silindir dönüşü güvenlik standartlarında belirtilmektedir. Bazı miller, silindirleri tersine çevirir [68].

6.2 Dahili Karıştırma Makinaları (Banbury)

Dahili karıştırma makineleri, helezon etkisi yaratmaları amacıyla bükümlü yapıya sahiptir. Dahası, mil nipinin üzerine, çekiç (ram) adı verilen bir çelik blok yerleştirilir. Çekiç yukarı hareket ettiğinde, mikser malzemelerin nipe eklenmesine izin verir. Ekleme işlemi sona erdiğinde, aşağı hareket ederek bileşik malzemelerini nipe iter [69].

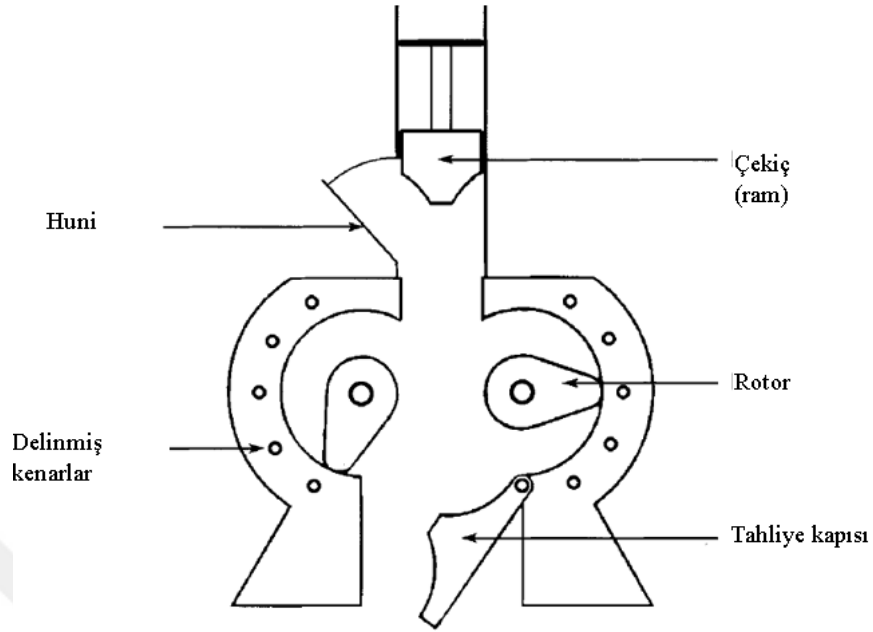
1916'da Fernley H. Banbury bir dahili karıştırma makinesinde iyileştirme yaptı. Bu, Werner & Pfeiderer tarafından banbury mikser tasarlanarak yapılmıştı [70].

Banbury mikserde modifiye edilmiş motorlar ve bir yüzer ağırlık eklemesi bulunur (Şekil 6.2). Dahili mikser, hızlı bir şekilde kauçuk sektörünün ayrılmaz bir parçası haline gelmiştir. Günümüzde, bir kilogram ile beş yüz kilogram karıştırma kapasitesine sahip boyutlarda mikserler mevcuttur. Dahili mikser daha hızlıdır, daha temizdir (karbon siyahı, silika ve kil gibi tozlu malzemelerden daha az toz çıkarır), daha az yer kaplar ve operatöre daha az duyarlıdır [71]. Bu nedenle, birçok üretim yerinde milin yerini almıştır. Ancak, bir milin üzerindeki değişken nip açıklığı ve karıştırma sırasında hemen görsel geri bildirim alınabilmesi sayesinde, mil operatörüne daha fazla kontrol sağlar [72].

İki ile on dakika arasında hızlı karıştırma kapasitesine sahip olan dahili mikser, verimli bir soğutma sistemi gerektirir. Bu da karıştırma haznesinin duvarlarına açılan kanallarla sağlanır. Su, bu kanallardan geçerek kompozitin sıcaklığını kontrol eder. Rotorlar ve alt kapaklar da suyla soğutulabilir. Bileşiğin sıcaklığı, karıştırma çemberinin yanındaki bir sıcaklıkölçer ile ölçülür. Karıştırma prosesinde ölçülebilen ve kontrol edilebilen diğer parametreler elektrik gücü (amper ya da watt) ve zamandır.

Ham kauçuk elastomeri, huni aracılığıyla karıştırma haznesine bırakılır ve burada rotorlar tarafından karıştırılır. Kauçuk kompoziti üzerinde baskı yapan çekiç, pnömatik ya da hidrolik olarak kontrol edilen bir silindir aracılığıyla aşağı itilir. Yağ, huniden dökülebilir ya da karıştırma haznesinin hemen üzerinde bulunan huni duvarındaki bir valf aracılığıyla enjekte edilebilir. Karıştırma, makineye bağlı olarak rotorlar arasında (birbirinin içine geçen (intermeshing) rotorlar) ya da karıştırma haznesi duvarları ile rotorlar (teğetsel (tangential) rotorlar) arasında gerçekleşebilir. Rotorlar arası ya da rotor ile duvar arasındaki karıştırma boşluğunu düzeltmek çok önemlidir. Yakın zamanda yapılan modifikasyonlar banbury ST rotorları (senkronize teknoloji) ve Pomini VIC (değişken iç içe geçen (intermeshing) açıklık) üzerindedir. Burada, rotorlar arasındaki mesafe değişebilir. Günümüzde, birçok araştırmacı sonlu eleman analizi teknikleri kullanarak yeni rotor tasarımı üzerinde çalışmaktadır. Karıştırma haznesinin

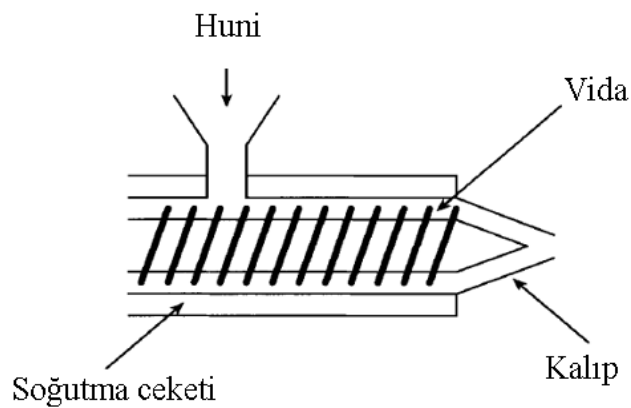
tamamının dönüşüyle ya da mikserin altındaki alt kapaklar aracılığıyla, karıştırılmış kauçuk makineden alınır [73].



Şekil 6.2 Teğetsel (tangential) rotorlara sahip bir dahili karıştırma makinesinde kavramsal çapraz kesit [44]

6.3 Ekstrüderler

Ekstrüderler, malzemeyi ileriye doğru iten bir vidadan ve vidanın etrafındaki bir kovandan oluşan bir pompa olarak düşünülebilir (Şekil 6.3). Vida ve kovan, malzemenin hareket etmesine yardımcı olup sıcaklık kontrolü sağlar. Kauçuğu vidaya koymaya yarayan bir ya da daha fazla besleme silosu, ön uçta ise kauçuğun ekstrüde olduğu bir kalıp vardır [74].



Şekil 6.3 Temel bir ekstrüderin kavramsal görünümü [44]

Geleneksel ekstruderlerin bir sorunu, malzemenin vidada hareket etmesi nedeniyle az karışmasıdır. Bu, malzemede eşit olmayan sıcaklık dağılımına neden olur. Bu da değişken viskoziteye ve dolayısıyla da sürekli değişen kalıp şişmesine yol açar. Bileşik katmanları, birbirine karışmadan hareket eder. Buna laminar akış adı verilir [75].

Görece güncel bir fikir 1970'lerde ortaya atılmıştır. Bu da kovanın içinden çıkıntı yapan pimleri vidaya doğru yöneltmektir. Bu sayede katmanlar ayrılır ve karıştırılabilir, termal varyasyon azalır ve homojenleştirme artar. Bu makine, pim-kovan ekstruder olarak bilinir [76].

Alternatif bir konsept ise vidanın uç kısmına ve kocanın içine küçük, kâse şekilli boşluklar koymaktır. Bu sayede, boşluklarda türbülanslı akış olur, dolayısıyla fiziksel ve termal karışma artar. Bu düzen standart bir ekstruderin ucuna eklenir ve buna boşluk transfer mikseri adı verilir [77].

Yaygın olarak kullanılan sürekli vidalı ekstruderler iki gruba ayrılabilir: Tek vidalı ekstruderler ve çift vidalı ekstruderler. Bunlardan birincisi, ekstruderlerin en temel formudur; malzemeyi yalnızca eritir ve şekillendirir. Modüler vida ve kovan tasarımları sayesinde daha esnek olan çift vidalı ekstruderlerin besleme, eritme, karıştırma ve gaz giderme özellikleri tek vidalı ekstruderlere kıyasla daha iyidir. Çift vidalı ekstruderler, polimer karıştırmanın yanı sıra gıda, yağ, boya ve diğer birçok viskoz maddenin işlenmesi gibi çok sayıda uygulamada yaygın olarak kullanılır [78].

İSTATİSTİKSEL ÇALIŞMA

Tez kapsamında 3 farklı polimer, 2 farklı dolgu ve 2 farklı uyumlaştırıcı ajan olduğundan dolayı sonuçları istatistiksel olarak yorumlayabilmek adına Anova analizinden yararlanılmıştır.

Bir deney, farklı etkilere sahip birden fazla faktörden oluşur. Klasik yöntemde, bu faktörlerden birisi değiştirilir ve deney sonuçlarının etkileri gözlemlenir. Değiştirilen parametrenin etkisi bu yöntemle gösterilebilir. Bu yöntemde, parametreler arası etkileşim görmezden gelinir. Elbette, etkileşimler ana faktörlerden daha anlamlı olabilir. Klasik yöntem zaman ve maliyet kaybına neden olur ve etkileşimin etkilerini yok sayar.

Klasik yöntemlerde bazı noktaların eksikliği, istatistiksel tasarım yöntemlerinin geliştirilmesine yol açmıştır. Faktörler arasındaki etkileşim istatistiksel olarak tanımlanabilir. Deney sırasında, kontrolsüz bazı faktörler modellenip kontrol edilebilir. Böylelikle, deney hataları en aza indirilebilir. Değişkenler arası etkileşimler, istatistiksel yöntemlerle belirlenir. Asıl değişikliğin tahmin edilmesinden sonra bu değişiklik değişkenleri kullanılarak bazı çıkarımlarda bulunulabilir.

Faktöriyel tasarım, Fisher ve Yates tarafından öne atılmış yaygın bir tasarım yöntemidir. Bu yöntemle, faktörlerin temel etkileri ve etkileşimlerin etkileri aynı anda araştırılabilir. Faktör sayısı iki ya da üzeri olabilir. Bir birim zamanda tek bir faktör araştırmaktansa aynı anda birden fazla faktör araştırılabilir. Bu nedenle, bu yöntem, klasik yöntemlerden daha kullanışlıdır.

Bu tasarımda her bir faktörün etkisinin olup olmadığını belirlemek için hipotezler test edilir. Örneğin;

A faktörünün etkisini test etmek üzere:

$$H_0: \tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau_a = 0$$

H_0 : Ortalamalar arasında fark yoktur (faktörlerin etkisi yoktur).

$$H_1: \text{en az bir } \tau_1 \neq 0$$

H_1 : En az iki ortalama arasında anlamlı bir farklılık vardır (faktörlerin etkisi vardır).

Bu yöntemde hipotezlerin kabul edilmesi o faktörün çıktı üzerinde bir etkisi olmadığını gösterirken hipotezin reddi faktörün çıktı üzerinde etkisi olduğunu göstermektedir.

Bu hipotezler ANOVA (varyans analizi) yöntemi ile test edilir. ANOVA’da her bir faktörün toplam değişkenlik içerisindeki payı hesaplanır ve olağan değişkenlik ile karşılaştırılır. Faktörden gelen değişkenlik olağan değişkenlikten fazla ise bu faktör etkilidir denilir [79].

İlgili formüller aşağıda verilmiştir [80];

Uygulama kareler toplamı ve varyansı;

$$SS_T = \sum_{i=1}^k n_i (\bar{X}_i - \bar{X}_{GM})^2 \quad (7.1)$$

$$df_T = k - 1 \quad (7.2)$$

$$S_T^2 = \frac{SS_T}{df_T} \quad (7.3)$$

Hata kareler toplamı ve varyansı;

$$SS_E = \sum_{j=1}^{n_1} (X_{1j} - \bar{X}_1)^2 + \sum_{j=1}^{n_2} (X_{2j} - \bar{X}_2)^2 + \dots + \sum_{j=1}^{n_k} (X_{kj} - \bar{X}_k)^2 \quad (7.4)$$

$$df_E = N - k \quad (7.5)$$

$$S_E^2 = \frac{SS_E}{df_E} \quad (7.6)$$

$$S_{TOT} = SS_T + SS_E \quad (7.7)$$

$$df_{TOT} = N - 1 \quad (7.8)$$

$\bar{X}_{GM}$: Büyük ortalama

$\bar{X}_i$: Grup ortalaması

df_T : Grupların serbestlik derecesi

df_E : Hatanın serbestlik derecesi

S_T^2 : Grupların varyansı (MST)

S_E^2 : Grupların varyansı (MSE)

N : Toplam grup büyüklüğü

n_i : Grup büyüklüğü

X_{k_i} : k. gruptaki j. gözlem

S_{TOT} : Karelerin toplamı

S_T : Gruplar arası kareler toplamı

S_E : Grup içi (hata) kareler toplamı

Varyans analizinin gerçekleştirilebilmesi için serbestlik derecesi de bulunmalıdır [81].

$$Sd_t = Sd_A + Sd_B + Sd_{A \times B} + Sd_e \quad (7.9)$$

Sd_t : Toplam serbestlik derecesi

Sd_A : A faktörünün serbestlik derecesi

$Sd_{A \times B}$: AxB faktörünün serbestlik derecesi

Sd_e : Hata serbestlik derecesi

Toplam serbestlik derecesi deneme sayısının 1 eksiğidir.

$$Sd_t = N - 1 \quad (7.10)$$

Eğer ki bir faktöre ait serbestlik derecesi bulunmak istenirse seviye sayısının 1 eksiği alınır.

$$Sd_A = k_A - 1 \quad (7.11)$$

Buradan etkileşimin serbestlik derecesini bulmak için etkileşim faktörlerinin dereceleri çarpılmaktadır.

$$Sd_{A \times B} = (Sd_A).(Sd_B) \quad (7.12)$$

Toplam serbestlik derecesinden tüm faktör ve faktörlerin etkileşimlerinin serbestlik derecesinin çıkartılması ile hata serbestlik derecesi bulunur.

$$Sd_e = Sd_T - Sd_A - Sd_B - Sd_{A \times B} \quad (7.13)$$

Faktör varyanslarını hesaplamak için faktörlerin kareler toplamının serbestlik derecesine bölünür.

A faktörü için varyans formülü:

$$V_A = \frac{KT_A}{Sd_A} \quad (7.14)$$

Kontrol edilemeyen faktörler ve ölçümlerdeki hatalar hata varyansını oluşturur ve aşağıdaki formül ile hesaplanır;

$$V_e = \frac{KT_{Ae}}{Sd_e} \quad (7.15)$$

F testi hangi faktörlerin önemli olduğunu göstermektedir. Bu değer varyans analizi tablosunda yer alır. F değeri ile güven aralığındaki F_{tablo} değeri karşılaştırılır. Bulunan F değeri tabloda elde edilen değerden büyükse $1-\alpha$ kabul edilebilir. Varyans analizi tablosundaki F değeri, faktör / etkileşim varyansının hata varyansına oranlanması ile bulunur.

$$F_A = \frac{V_A}{V_E} \quad (7.16)$$

$$F_{tablo} = f_{\alpha v_1 v_2} \quad (7.17)$$

α : Anlamlılık düzeyi

v_1 : Faktörün serbestlik derecesi ve v_e : Hata serbestlik derecesi

Tüm bu analizlerin sonunda ilgili ana faktörler ve faktörlerin etkileşimleri belirlenmiş olur. Ayrıca F ve p değerlerine bakılarak sonuçlar yorumlanır. Ortalamayı tahmin etmek için;

$$\mu_{A_1B_2} = A_1 + B_1 - (N - 1)\bar{T} \quad (7.18)$$

n : Belirlenen faktör-seviye kombinasyonundaki faktör sayısı

T : Seçilen faktör-seviye kombinasyonundaki faktörlerin tüm seviyelerinin ortalaması

Tahmin edilen ortalama etrafında güven aralığı hesabı;

$$G.A. = \sqrt{F_{a, sd_T, sd_e} \cdot V_e \left[\left(\frac{1}{n_{eff}} \right) + \left(\frac{1}{r} \right) \right]} \quad (7.19)$$

$$n_{eff} = \frac{1}{1 + c} \quad (7.20)$$

c : μ bulunurken kullanılan tüm faktörlerin toplam serbestlik derecesi

r : Yapılan doğrulama deneyi sayısı

sd_T : Ortalama ait serbestlik derecesi olup daima 1'dir

sd_e : Hata serbestlik derecesi

V_e : Hata varyansı

N : Deney sayısı

$G.A.$: Güven aralığı

$\mu - G.A. \leq \text{performans karakteristiği değeri} \leq \mu + G.A.$ [82].

Analizler için genellikle istatistik yazılımlarından yardım alınmaktadır. Bu programlar arasında en önemlileri Minitab ve SPSS'dir. Bu programlarda çalışma yapılırken bir güven aralığı seçilmektedir. Endüstride genel olarak bu değer %95 olarak seçilmektedir. Buna göre yapılan hesaplamalar sonucunda program bir p değeri verir. Bu değeri güven aralığına göre test edilir ve hipotezin doğruluğu bu p değerine bakılarak belirlenir.

DENEYSEL ÇALIŞMA

8.1 Malzemeler

Bu çalışmada, baz elastomer matrisi olarak Keltan 5469 sınıfı etilen propilen dien kauçuk (EPDM) kullanılmıştır. EPDM'nin etilen içeriği %63,2, propilen içeriği %32,3, yağ içeriği %50 ve ENB içeriği %4,5'tir. Hollanda'daki Arlanxeo'dan temin edilmiştir.

Termoplastik malzeme olarak kullanılan polipropilen Capilene Y 50 V'dir. Erime akış indeksi 120 g/10 dk (230°C/2,16 kg). İsrail'deki Carlem Olefins'den temin edilmiştir.

Termoplastik malzeme olarak kullanılan diğer polimer poliamid Elvamide 8061'dir. Erime noktası 156°C'dir ve çekme dayanımı 51,4 MPa'dır. Erime akış indeksi 95 g/10 dk (230°C/2,16 kg). Amerika'daki DuPont firmasından temin edilmiştir.

Uyumlaştırıcı ajan olarak DuPont Fusabond P613 (Amerika) ve Addivant Royaltuf 485 (Hollanda) malzemeleri kullanılmıştır. Fusabond P613 maleik anhidritle modifiye edilmiş polipropilendir ve erime akış indeksi 120 g/10 dk (190°C/2,16 kg)'dır. Royaltuf 485 ise maleik anhidritle aşılınmış edilmiş etilen-propilen-dien terpolimeridir ve 125°C'deki Mooney viskozitesi 30 ML(1+4)'dir.

Dolgu malzemesi olarak kullanılan öğütülmüş bentonit E-BNT grade'dir. Tanecik boyutu 74 µ 'dan küçüktür. Türkiye'deki Esan firmasından temin edilmiştir.

Dolgu maddesi olarak kullanılmış olan Egesil BM30 sınıfı silikanın özgül yüzey alanı 175 m²/g'dır ve tanecik boyut dağılımı 300 µm(≥%80) ile 75µm(≤%10) arasında değişmektedir.

Aktivatör olarak Ege Kimya firmasına ait EGEZinc 120 kodlu çinko oksit (ZnO) ve RDC S.r.l firmasından temin edilen stearik asit (St. asit) kullanılmıştır.

RDC S.r.l'den temin edilen Polietilen glikol 4000 (PEG 4000), proses yardımcısı olarak kullanılmıştır. Sülfür, vulkanizasyon ajanı olarak kullanılmıştır. MBT (merkaptobenzotiyazol), TMTD (tetrametil tiuram disülfür) ve ZDBC (çinko dibutil ditiyokarbamat) ise katalizör olarak kullanılmıştır. Bunlar İtalya'daki RDC Chemical'dan temin edilmiştir.

8.2 Üretim Prosesi

Bu çalışmada dinamik vulkanizasyon metodu kullanılarak numuneler hazırlanmıştır.

Dinamik vulkanizasyon, erimiş bir plastik ile kauçuğun karıştırılması esnasında kauçuğun vulkanize edilmesidir. Bu proses sırasında, kauçuk ve plastiğin vulkanizasyon öncesinde çok iyi karıştırılması ve vulkanizasyon sırasında da karıştırmanın devam etmesi gerekmektedir [83].

Bu çalışmada dinamik vulkanizasyonun çift vidalı ekstrüderde, vida boyunca devam ederek yapılması hedeflenmiştir. Vulkanizasyon ajanı olarak sülfür kullanılmıştır.

Termoplastik elastomer malzemenin hazırlanması için ilk olarak kauçuk fazı olan EPDM hamuru hazırlanmıştır. Bu hamur EPDM, dolgu malzemeleri ve vulkanizasyon kimyasallarını içermektedir. Ardından hazırlanan kauçuk fazı çift vidalı ekstrüderde plastik fazı ile karıştırılarak hazırlanan TPV, enjeksiyon ünitesinde test plakası haline getirilmiştir. EPDM kompozitinin granül hale getirilerek plastik fazı ile aynı anda çift vidalı ekstrüdere beslenmesinin amacı, EPDM kompozitini hazırlanırken eklenen dolguların ve diğer katkıların kauçuk fazı içerisinde dağılıp, PP matrisinde dağılmasını önleyerek mekanik, termal ve elastik özelliklerde değişme göstermesini sağlamaktır.

Bu araştırmada, banbury-açık mil sıralı çalışması (banbury çalışması olarak adlandırılmıştır) ile 4 formül ve çift vidalı ekstrüder (ekstrüder çalışması olarak adlandırılmıştır) ile 18 farklı formül hazırlanmıştır.

8.2.1 Banbury

Banbury, 4 litrelik Met-Gür MG- 4tür (Şekil 8.1). Dolgu faktörü 0,85 olarak seçilmiştir ve tüm formüller için sabittir. Dolgu faktörü banbury içerisine konulan malzemenin ağırlığının banbury'nin hacmine bölünmesi ile bulunmaktadır (dolgu faktörü; banbury içerisine konulan malzeme ağırlığının banbury'nin hacmine oranlanması ile bulunmaktadır).



Şekil 8.1 Met-Gür MG-4 banbury

8.2.1.1 Kauçuğun Karıştırılması

Kauçuk hamurlarının hazırlanmasında açık mil, banbury kullanılmıştır. Referans hamur hazırlanırken öncelikle EPDM hamur şeklini alması için banbury'ye eklenmiştir. Ardından dolgu malzemesi olan silika eklenip, EPDM hamuruna yedirilmesi sağlanmıştır. ZnO, PEG ve Stearik asit eklendikten sonra kompozit homojen hale gelince banbury'den alınarak açık mile götürülmüştür. Homojen hale gelen kompozitin banbury'den alındığı sıcaklık 55-65°C'dir.

8.2.2 Açık Mil

Açık mil, 300 mm rotor çağına ve 800 mm rotor uzunluğuna sahip Met-Gür MG/H-300'dür (Şekil 8.2). Milin ön rotoru 12,8 rpm ile dönerken arka rotoru 14,7 rpm ile dönmüştür (sürtünme oranı 1,15'tir).



Şekil 8.2 Met-Gür MG/H-300 açık mil

Açık mil bu çalışmada banbury operasyonundan çıkan kauçuk kompozitlerinin levha haline getirilmesi aşamasında kullanılmıştır.

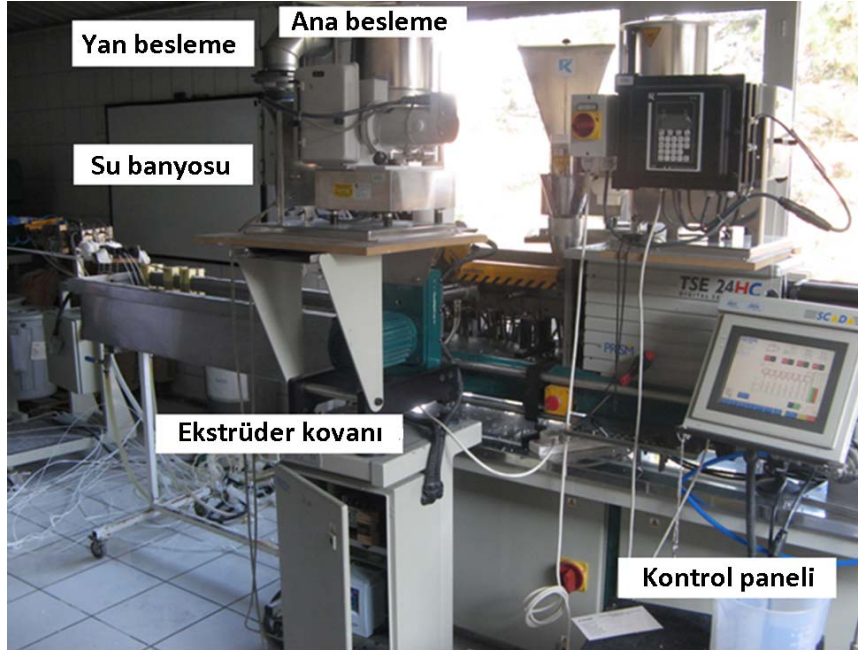
Hamur düzleştirilip levha haline getirilerek 3-4 cm kalınlıklardaki şeritler halinde kesilerek açık milden alınmıştır. Elde edilen şeritler plastik pelet kesicide kesilerek erişte haline getirilmiştir. Oda sıcaklığına bekletilmiş EPDM hamuru yüksek mukavemete sahip olduğu için granül haline getirilmesi son derece zor bir işlemdir. Bu noktada kriyojenik öğütme metoduna başvurulmuştur. EPDM'in camsı geçiş sıcaklığı - 54°C olup, bu sıcaklık değeri altında camsı özellik göstermektedir. Kriyojenik sıvı olarak kullanılan sıvı azot sayesinde EPDM kompoziti bu sıcaklık altına düşerek camsı davranış göstermiştir. Bu sayede pelet haline getirilen EPDM, granül kesme makinasında kolaylıkla granül hale getirilebilmiştir. 3 adımdan oluşan kesme işleminin şematik gösterimi Şekil 8.3'de verilmiştir.



Şekil 8.3 EPDM kompozitinin granül haline getirilmesi

8.2.3 Çift Vidalı Ekstrüder

Bu çalışmada, kauçuk hazırlamak için birlikte dönen, iç içe geçen (intermeshing) çift vidalı ekstrüder kullanılmıştır. Kullanılan çift vidalı ekstrüder, 24 mm vida çapına (D) ve 28:1 L/D oranına (vida çapı üzerinden shaft uzunluğu) sahip PRISM TSE 24 HC'dir (Şekil 8.4). Ürün teknik özelliklerine göre bazı yararlı özellikler Çizelge 8.1'de verilmiştir.



Şekil 8.4 Prism TSE 24 HC 28:1 ekstrüder

Çizelge 8.1 Prism TSE 24 HC 28:1 ekstrüderin teknik özellikleri

PRISM TSE 24 HC 28:1	Birimler	Değerler
Kovan silindir çapı	mm	24
Vida çapı	mm	23,6
Kanal derinliği	mm	5,15
Maksimum vida devri	rpm (dev/dak.)	1000
Maksimum vida devrinde güç	kW	9,0
Maksimum tork/şaft	Nm	43
Kovan bölgeleri	Adet	7
Ekstrüder boyutları (U x G x Y)	Cm	165 x 60 x 135

Prism TSE 24 HC, 7 modüler kovan segmentine sahiptir. Bunlardan her biri ısı kontrollüdür ve uzunlukları 4D'dir. Set sıcaklıkları, elektrik dirençleri ve su soğutma kanalları tarafından kontrol edilmiştir. Üçüncü, beşinci ve yedinci kovanlarda, kovanların içerisindeki kompozitin erime sıcaklığını ölçmeye yarayan termokuplar kullanılmıştır.

İlk kovana giriş bölgesi adı verilmiştir. Polimerik malzemeler buradan beslenmiştir ve ekstrüder vidalarının uyguladığı torkun etkisiyle, vidalar aracılığıyla iletilmiştir. Altıncı kovanda, bağlı bir gaz giderme ünitesi yer almıştır. Proses süresince ortaya çıkan gazlar, bir vakum aracılığıyla alınmıştır.

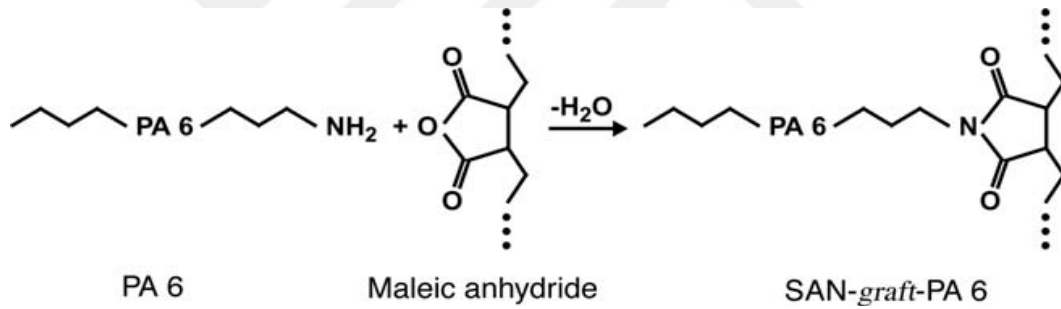
Ekstrüder, iki adet K-Tron gravimetrik besleyici ile donatılmıştır. Bu besleyiciler kendi yazılım programlarıyla kontrol edilmiştir.

EPDM çift vidalı ekstrudere ana giriş ağzından; PP, PA ve uyumlaştırıcılar ise yan giriş ağzından beslenmiştir. Ekstruder kalıbından çıkan şerit halindeki kompozit tekrar kriyojenik öğütme yöntemi ile granül hale getirilip, enjeksiyon kalıplama ile test numuneleri elde edilmiştir. Çift vidalı ekstruder proses parametreleri Şekil 8.5'te gösterilmiştir. Çalışmada hazırlanan tüm polimer kompozitleri için aynı proses parametreleri kullanılmıştır.

	Die	7	6	5	4	3	2	1	200 rpm
Soğutma Banyosu	Die								
Melt temperature (°C)	193		195			183			
Real Tempature (°C)	190	190	185	180	180	175	175	28	
Set temperature (°C)	190	190	185	180	180	175	175	70	

Şekil 8.5 Ekstrüder proses parametreleri

EPDM ve PP içeren gruplar tek seferde aynı anda ekstrüderden beslenerek üretilirken, PA içeren gruplarda önce PA ve uyumlaştırıcı ekstrüderden geçirilmiş ve kompozit granül haline getirilmiştir. Daha sonra EPDM kompoziti ile birlikte beslererek üretim yapılmıştır. Bunun nedeni ise poliamidin içerdiği amin gruplarının maleik anhidrit grubu ile reaksiyona girerek oluşturdukları kopolimerin matris içerisindeki dağılımı iyileştirmesidir (Şekil 8.6) [84].



Şekil 8.6 Poliamidin maleik anhidrit ile reaksiyona girerek kopolimer oluşturmaları [85]

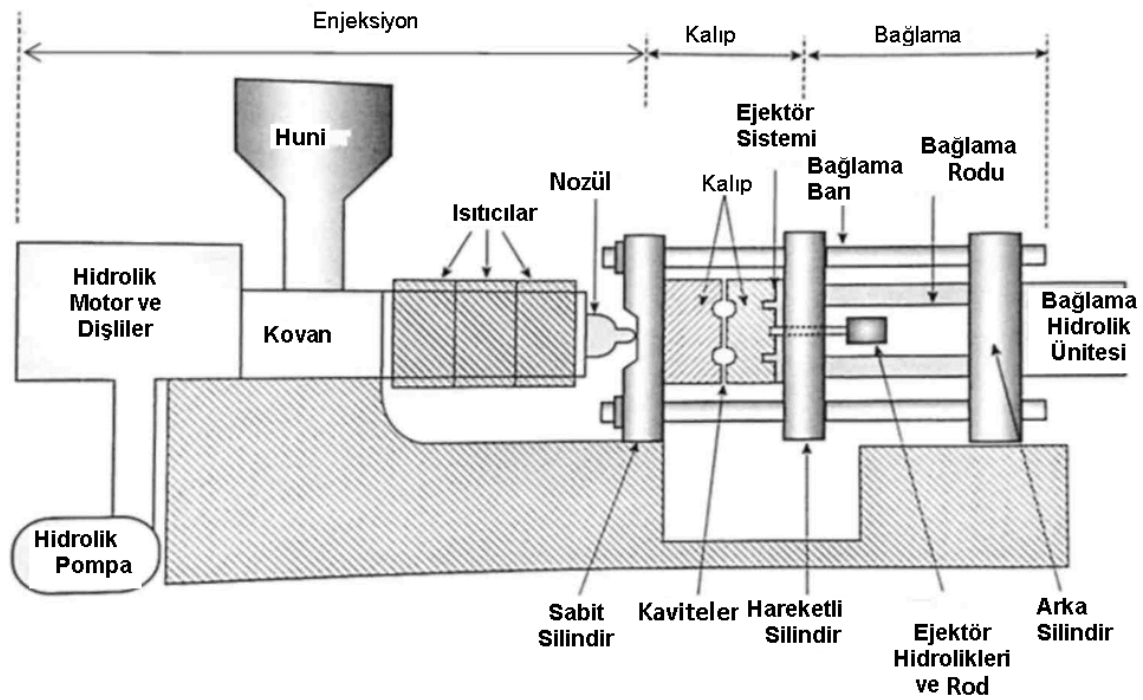
Ekstrüder aşaması tamamlandıktan sonra kalıptan çıkarılarak tekrar kriyojenik öğütme ile granül hale getirilen TPV'ler, enjeksiyonda plaka halinde basılarak test numuneleri hazırlanmıştır.

8.3 Enjeksiyonla Kalıplama

Enjeksiyonlu kalıplama cihazı, karmaşık ve değişken kesitleri bulunan standart parçaları, yüzey dokuları ve özellikleri olan farklı parçalar yapar. Prosesin esnekliği sayesinde, neredeyse tüm termoplastikler ve bazı termosetler enjeksiyonlu kalıplama yöntemiyle kalıplanabilir. Enjeksiyonlu kalıplama prosesi teorik olarak basittir. Plastik eritilir ve ardından uygulanan basınçla kapalı bir kalıbın açıklığından (kavitesinden) içeri

enjekte edilir. Eriyik plastik parçanın katılaşması için yeterli süre geçtikten sonra kalıp açılır ve katılaşmış polimer kalıptan çıkarılır [3].

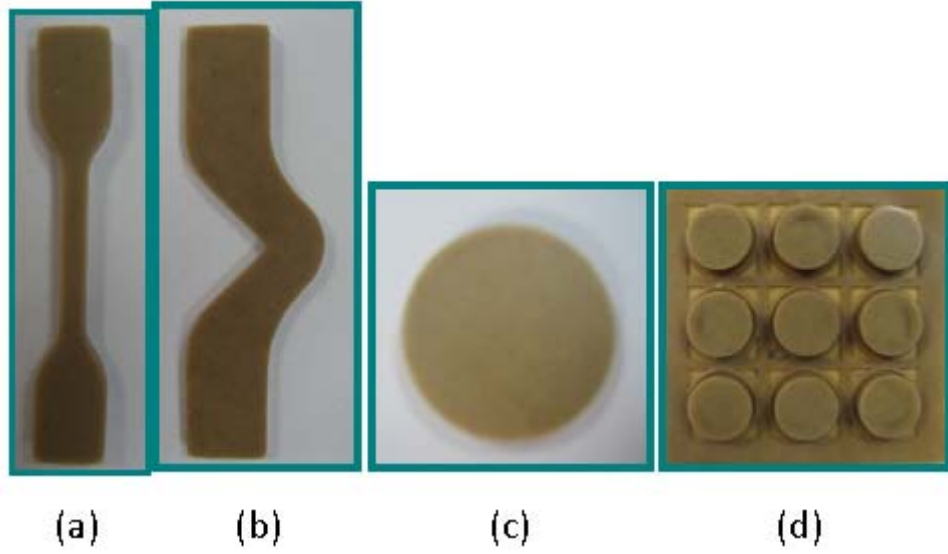
Enjeksiyonlu kalıplama ekipmanları üç üniteyle karakterizedir: (1) enjeksiyon, (2) kalıp, (3) bağlama. Bu bölümler, Şekil 8.7'de her ünitenin ana bileşenleriyle birlikte gösterilmiştir.



Şekil 8.7 Her ünitenin ana bileşenleriyle birlikte üç ana fonksiyonel üniteyi gösteren enjeksiyonlu kalıplama makinesi [86]

Polimer, bir huni yardımıyla cihaza beslenir. Bir makineyi birden fazla huni besleyebileceği için, aynı anda dolgu maddeleri, renklendiriciler ve diğer katkı maddeleri de eklenebilir. Bu durumlarda, enjeksiyonlu kalıplama makinesi mikser olarak kullanılabilir. Ancak, enjeksiyonlu kalıplama cihazlarının kovan uzunluğu sınırlı olduğu için karıştırma performansı zayıftır. Bu nedenle, çoğu dolgu maddesinin ve plastik reçinenin, ekstrüzyon prosesinde karıştırılması tercih edilir. Enjeksiyonlu kalıplama cihazının bir diğer özelliği de bazı silolarda, net besleme oranlarını belirlemeye yarayan volümetrik ya da gravimetrik üniteler olmasıdır [3].

Enjeksiyonlu kalıplama yöntemi kullanarak testlerde kullanılacak standart test numuneleri hazırlanmıştır. Bu numunelere ait görseller Şekil 8.8'de verilmiştir.



Şekil 8.8 Test numuneleri (a: çekme dayanımı; b: yırtılma dayanımı; c: sertlik; d: aşınma dayanımı)

8.4 Formülasyonlar

Banbury operasyonu ile ilk başta kauçuk hamur formülasyonları hazırlanmıştır. Bu formülasyonlar Çizelge 8.2’de verilmiştir. Formülasyon kodlarındaki R, kauçuk kompozitini ifade etmektedir ve silika dolgu malzemesi içermektedir. B kodu bentonitin kısaltması olarak kullanılmıştır ve ayrıca belirtilmektedir.

Çizelge 8.2 Kauçuk hamur formülasyonları (phr, 100 birim kauçuk başına)

Formülasyonlar	R	R-B	R-30	R-B20
Malzemeler	phr			
EPDM	200	200	200	200
Silika	50	30	30	-
Bentonit	-	20	-	20
ZnO	5	5	5	5
Steraik Asit	1	1	1	1
PEG 4000	4	4	4	4
MBT	1,5	1,5	1,5	1,5
ZDBC	2,5	2,5	2,5	2,5
TMTD	0,8	0,8	0,8	0,8
S	2	2	2	2

İkinci üretim aşaması olan çift vidalı ekstrüderde hazırlanan formüller aşağıda verilmiştir. Çizelge 8.3 plastik fazları ve uyumlaştırıcı ajanlar eklenen kompozit malzemelerdeki bileşenlerin phr cinsinden, Çizelge 8.4 ise kompozit malzemelerdeki

bileşenlerin yüzde cinsinden verildiği tablodur. Formüllerde kullanılan R kauçuk kompoziti temsil etmektedir. PP, polipropileni; PA, poliamidi; FB, Fusabond P613'ü ve RT, Royaltuf 485 kodlu malzemeyi temsil etmektedir. FB ve RT kodlarının yanında yazan rakamlar formül içerisinde bu malzemelerden kaç phr kullanıldığını göstermektedir. B ise bentoniti göstermektedir.

Çizelge 8.3 Kompozit formülasyonları (phr cinsinden)

Numune Adı	EPDM karışımı	Polipropilen	Poliamid	MA-g-PP	MA-g-EPDM
R-PP	100	35	-	-	-
R-PP-FB5	100	35	-	5	-
R-PP-FB8	100	35	-	8	-
R-PP-RT5	100	35	-	-	5
R-PP-RT8	100	35	-	-	8
R-PA	100	-	35	-	-
R-PA-FB5	100	-	35	5	-
R-PA-FB8	100	-	35	8	-
R-PA-RT5	100	-	35	-	5
R-PA-RT8	100	-	35	-	8
R-B-PP	100	35	-	-	-
R-B-PP-FB5	100	35	-	5	-
R-B-PP-RT5	100	35	-	-	5
R-PP/PA	100	25	10	-	-
R-PP/PA-FB5	100	25	10	5	-
R-PP/PA-RT5	100	25	10	-	5
R-PP/PA-FB8	100	25	10	8	-
R-PP/PA-RT8	100	25	10	-	8

Çizelge 8.4 Kompozit formülasyonları (% ağırlık)

Numune Adı	EPDM karışımı	Polipropilen	Poliamid	MA-g-PP	MA-g-EPDM
R-PP	74,1	25,9	-	-	-
R-PP-FB5	71,4	25,0	-	3,6	-
R-PP-FB8	69,9	24,5	-	5,6	-
R-PP-RT5	71,4	25,0	-	-	3,6
R-PP-RT8	69,9	24,5	-	-	5,6
R-PA	74,1	-	25,9	-	-
R-PA-FB5	71,4	-	25,0	3,6	-
R-PA-FB8	69,9	-	24,5	5,6	-
R-PA-RT5	71,4	-	25,0	-	3,6
R-PA-RT8	69,9	-	24,5	-	5,6
R-B-PP	74,1	25,9	-	-	-
R-B-PP-FB5	71,4	25,0	-	3,6	-
R-B-PP-RT5	71,4	25,0	-	-	3,6
R-PP/PA	74,1	18,5	7,4	-	-
R-PP/PA-FB5	71,4	17,9	7,1	3,6	-
R-PP/PA-RT5	71,4	17,9	7,1	-	3,6
R-PP/PA-FB8	69,9	17,5	7,0	5,6	-
R-PP/PA-RT8	69,9	17,5	7,0	-	5,6

8.5 Test Metodları

8.5.1 Mekanik Özellikler

Enjeksiyon kalıplama ile hazırlanan test numuneleri iklimlendirilmiş bir odaya getirilmiştir ve bu odada en az 48 saat bekletilmiştir. Oda sıcaklığı $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de sabitken

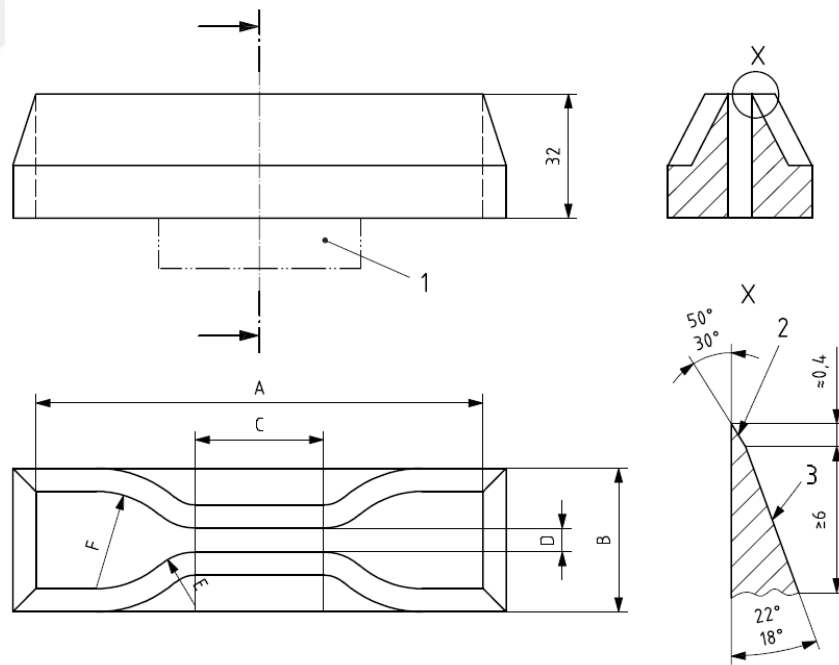
bağıl nem ise %50'dir. Bu koşullarda, kalıcı deformasyon testleri haricinde mekanik testler de yapılmıştır.

Çekme ve yırtılma dayanımı testi gerçekleştirilmiş ve tüm sonuçlar ile birlikte Bölüm 9'da verilmiştir. Bu çalışmanın deneysel kısmı, çekme dayanımı testleri en az 6 kez, yırtılma dayanımı testleri ise en az 5 kez tekrarlanarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar tablo haline getirilerek birbirleriyle karşılaştırılmıştır.

8.5.1.1 Çekme Dayanımı Testi

Malzemelerin kısmında çekme dayanımı ve uzama, ISO 37 [87] uyarınca Zwick Universal Çekme Testi Makinesi Z020 ile ölçülmüştür. Yük göstergesi ekipmanı 2,5 kN bir yük hücresi, uzama göstergesi ise mekanik bir uzun stroklu ekstensometredir.

Test numuneleri ISO 23529 [88] uyarınca vulkanize edilmiş 2 mm düz test levhasından kesilmiş ve iklimlendirilmiş odada ($23\pm 2^{\circ}\text{C}$ sıcaklık, %50 bağıl nem) en az 48 saat bekletilmiştir. Ardından, numunenin çapraz kesit alanını öğrenebilmek adına numunelerin kalınlığı ve genişliği ölçülmüştür.



Şekil 8.9 Çekme testi numunesi [87]

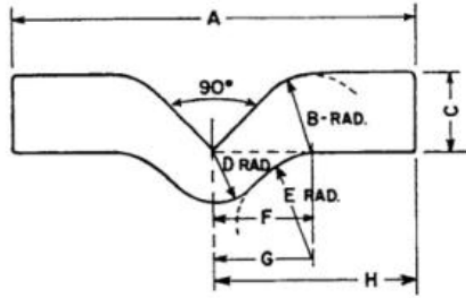
Çizelge 8.5 Test numunelerinin boyutu [87]

Boyut	Tip 2 (ISO 37)
A Toplam uzunluk (mm)	75
B Uçların genişliği (mm)	12,5±1
C Dar bölümün uzunluğu (mm)	25±1
D Dar bölümün genişliği (mm)	4±1
E Geçiş yarıçapı, dış (mm)	8±1
F Geçiş yarıçapı, iç (mm)	12,5±1
Kalınlık (mm)	2 (ISO 23529 [88])

8.5.1.2 Yırtılma Dayanımı Testi

Malzemelerin yırtılma dayanımı testi, ASTM D624 [89] uyarınca Zwick Universal Çekme Testi Makinesi Z020 ile yapılmıştır. Yük göstergesi ekipmanı 2,5 kN bir yük hücresidir.

Test numuneleri, ASTM D624 uyarınca vulkanize edilmiş 2 mm düz test levhasından kesilmiş ve iklimlendirilmiş odada ($23\pm 2^{\circ}\text{C}$ sıcaklık, %50 bağıl nem) en az 48 saat bekletilmiştir. Ardından, numunenin çapraz kesit alanını öğrenebilmek adına numunelerin kalınlığı ve genişliği ölçülmüştür.



Şekil 8.10 Yırtılma dayanımı test numunesi [89]

Çizelge 8.6 Test numunelerinin boyutu [89]

Boyut	Kalıp C (ASTM D624)
A (mm)	102±0,5
B (mm)	19±0,05
C (mm)	19±0,05
D (mm)	12,7±0,05
E (mm)	25±0,05
F (mm)	27±0,05
G (mm)	28±0,05
H (mm)	51±0,25
Kalınlık (mm)	2

8.5.1.3 Dinamik-Mekanik Analiz

Dinamik-Mekanik analiz ile polimerik malzemelerin viskoelastik özellikleri belirlenebilmektedir. Hazırlanan deney gruplarının mekanik özellikleri TA Instruments Q 800 DMA cihazı ile incelenmiştir. Ölçümler 1 Hz frekansa sahip bir osilasyon hareketi uygulanarak (strain), 2 °C/dk ısıtma hızında ve 30 °C ile 200 °C arasında gerçekleştirilmiştir. DMA ölçümlerinde malzemedeki depolanan deformasyon enerjisinin ölçüsü olarak depolama (storage) modülü (E'), malzemenin elastik karakteri hakkında bilgi verir. Malzemenin ısı biçiminde kaybettiği deformasyon enerjisinin büyüklüğü olan kayıp (loss) modülü (E'') ise, malzemenin viskoz karakteri ve bozunmanın plastik davranışı hakkında bilgi vermektedir. Kayıp modülün, depolama modülüne oranlanmasıyla $\tan\delta$ tanımlı yeni bir ifade elde edilir. Elde edilen $\tan\delta$ grafiğiyle malzemenin camı geçiş sıcaklığı (T_g) hakkında bilgi edinmek mümkündür [90].



Şekil 8.11 Dinamik mekanik analiz cihazı

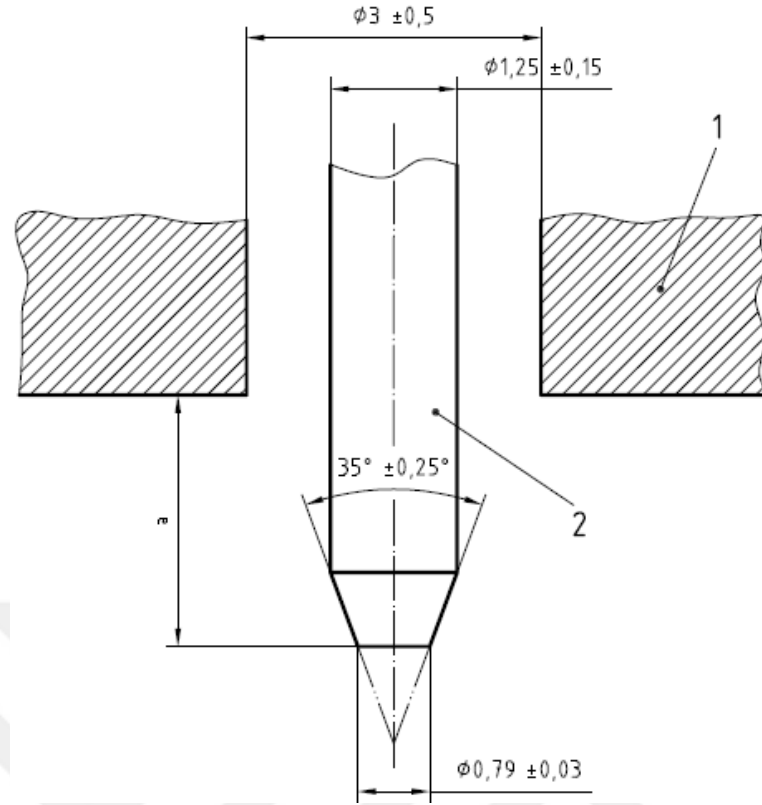
8.5.2 Fiziksel Özellikler

Enjeksiyon kalıplama ile hazırlanan test numuneleri iklimlendirilmiş bir odaya getirilmiştir ve bu odada en az 48 saat bekletilmiştir. Oda sıcaklığı $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de sabitken bağıl nem ise %50'dir. Bu koşullarda, kalıcı deformasyon testleri haricinde fiziksel testler de yapılmıştır.

Sertlik ve aşınma dayanımı ve aşağıda raporlanmıştır. Bu çalışmanın deneysel kısmı, sertlik ölçümü en az 6 kez, aşınma dayanımı testleri en az 5 kez tekrarlanarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar tablo haline getirilerek birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Bu testlerin yanı sıra, yoğunluk ölçümleri de yapılmıştır.

8.5.2.1 Sertlik Tayini

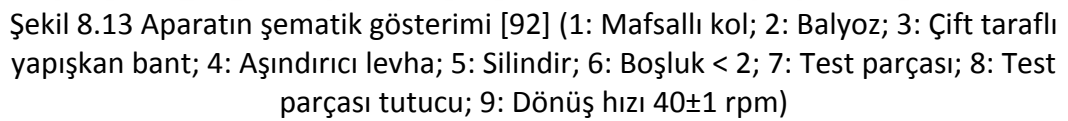
Malzemelerin sertliği, ISO 868 uyarınca Frank Analog Shore A Durometre ile ölçülmüştür. $1,25\pm 0,15$ çapında sertleştirilmiş çelik çubuktan yapılan izaçar, Şekil 8.12'de gösterilen şekle ve boyutlara getirilmiştir. Sertlik testi numunelerinin kalınlığı 6 mm, çapı 78 mm'dir.



Şekil 8.12 Shore A tip durometre için izaçar (1: baskı ayağı; 2: izaçar) [91]

8.5.2.2 Aşınma Dayanımı Testi

Malzemelerin aşınma dayanımı, ISO 4649-A [92] uyarınca Coesfeld Aşınma Test Cihazıyla ölçülmüştür. Silindirik kauçuk test parçaları, 21 m üzeri temas basıncında belirtilen aşındırıcılık derecesine sahip aşındırıcı bir levha üzerinden kaydırılmıştır. Silindirik test parçasının uç yüzeylerinden birinde aşınma meydana gelmiştir. Test parçalarının kütle kaybı tespit edilmiştir ve test parçaları için kullanılan malzemenin yoğunluğundan faydalanılarak hacim kaybı hesaplanmıştır. Test parçalarının hacim kaybı, aynı koşullar altında test edilen referans bileşiğin hacim kaybıyla karşılaştırılmıştır.


$$\Delta V_{rel} = (\Delta m_t \times \Delta m_{const}) / (\rho_t \times \Delta m_r) \quad (8.1)$$

ρ_t test kauçuğunun mg/mm^3 cinsinden yoğunluğudur

Δm_r referans bileşik test parçasının mg cinsinden kütle kaybıdır.

8.5.2.3 Yoğunluk Tayini

Malzemelerin yoğunluğu, ISO 2781 [93] uyarınca Mettler AT201 Elektronik Analitik Yarı Mikro Terazî kullanılarak ölçülmüştür. Numune öncelikle havada, ardından suda ölçülmüştür. Suyun yoğunluğunun 1 g/cm³ olduğu varsayılmıştır. Böylelikle, numunenin yoğunluğu, sudaki kütle başına havadaki kütle ile bulunmuştur.

8.5.3 Morfolojik Özelliklerin Tayini

Polimerik kompozitin morfolojisini incelemek için taramalı elektron mikroskopu (SEM) kullanılmıştır. SEM görüntüleri yardımıyla üretilen numunelerdeki EPDM, PP ve PA fazlarının dağılımı ve etkileşimleri tespit edilmiştir. Bu amaçla numunelere 2 mm çentik açıldıktan sonra sıvı azot içerisinde kırılmıştır. Kırık yüzeyler sputter ile altın kaplanarak JSM 6400 JEOL taramalı elektron mikroskopunda yüzeyler incelenmiştir.

8.5.4 Termal Özelliklerin Tayini

Hazırlanan malzemelerin termal özelliklerini tayin etmek amacıyla diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA) cihazları kullanılmıştır.

8.5.4.1 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetre ile camsı geçiş sıcaklığı, ergime noktası ve entalpi değerleri bulunabilmektedir. Bunun için numune cihaz içerisine yerleştirilir ve ısıtma-soğutma çevrimi uygulanır. Cihaz, bu sırada soğurulan ya da saliverilen enerji miktarını ölçer ve zamana bağlı olarak bu sonuçları verir. Cihaz içerisinde numune haricinde referans da bulunur ve numune-referans karşılaştırması yapar. Eğer ki ikisi arasında bir sıcaklık farkı olursa cihaz sıcaklığı sabit tutmaya çalışır. Buradan da faz değişimi için gerekli ısı transferi miktarı saptanır. Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda TA Instrument Q200 cihazı kullanılmıştır. Metot olarak iki çevrim yapılmış olup 1. çevrimde -90°C – 240°C arası gidilmiş olup tekrar 90°C'ye düşüldükten sonra 2. çevrimde 300°C'ye çıkılmıştır. Sıcaklık artış hızı 10°C/dk'dır.



Şekil 8.14 Diferansiyel taramalı kalorimetre

8.5.4.2 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz ile malzemedeki kristalleşme, ergime, oksitlenme, yanma ve diğer faz değıştirme reaksiyonları ile kütledeki azalma ve artış tespit edilebilmektedir. Dolgu miktarı tayini için de kullanılabilir. Bu tez kapsamında TA Instrument Q500 cihazı kullanılmıştır. Cihaz yazılan programa uygun olarak sıcaklığı arttırmakta ve azaltmaktadır. Analiz sonunda zamana bağılı olarak numunedeki kütle değışimini vermektedir. Isıtma hızı 10°C/dk'dır.



Şekil 8.15 Termogravimetrik analiz cihazı

8.5.5 Karakterizasyon Özelliklerinin Tayini

Karakterizasyon için Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi (FTIR) cihazı kullanılmıştır. Bu yöntemde moleküler düzeydeki bağ titreşim frekanslarını ölçerek

fonksiyonel gruplar, iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu ve bağlanma yerleri ve aromatiklik/alifatiklikleri belirlenebilir. Bu çalışma kapsamında Bruker Tenson marka ATR-FTIR cihazı kullanılmıştır.



Şekil 8.16 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometre cihazı

8.5.6 Yaşlanma Özellikleri

Elde edilen kompozit malzemelerin uzun vadeli kullanımlarını ve sıcaklık dayanımlarını belirlemek amacıyla yaşlandırma testi yapılmıştır.

İki farklı yaşlandırma testi yapılmıştır;

- Etüvde yaşlandırma
- Su buharı ile yaşlandırma

Etüvde yaşlandırma, 100°C'ye ayarlanmış bir etüvde yapılmaktadır. Çekme ve yırtılma test numuneleri hazırlanarak etüve koyulur ve toplam 300 saat bekletilir. Sonrasında çekme ve yırtılma testleri yapılır. Elde edilen sonuçlar yaşlandırılmadan yapılan testlerle karşılaştırmalı olarak verilir.

Benzer şekilde su buharı için de aynı yöntem kullanılır. Ancak bu sefer numuneler bir su buharı cihazına konur ve cihaz 95°C'ye ayarlanarak 300 saat bekletilir. 300 saat sonunda alınan numunelerin testleri yapılarak başlangıç değerleri ile karşılaştırılır.

DENEYSEL SONUÇLAR

9.1 Mekanik Özellikler

9.1.1 Çekme Dayanımı

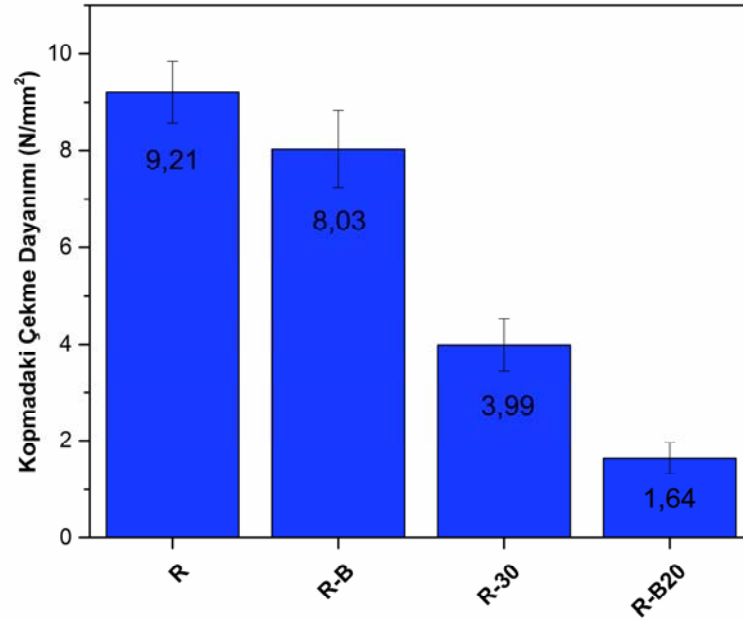
Referans hamur formülünde (R kodlu hamur) bulunan 50 phr silika, 30 phr'a azaltıldığında (R-30 kodlu hamur) çekme dayanımında %57 azalma görülmüştür (Şekil 9.1). Silikanın çekme dayanımını takviyelendirme özelliği bulunması sebebiyle miktarındaki azalma direk olarak mukavemeti düşürmektedir [94]. Bu formüle 20 phr bentonit eklendiğinde (R-B kodlu hamur) ise çekme dayanımında yükselme gözlenmiş ancak ilk değeri geçememiştir.

Silika formülden çıkarılıp yerine 20 phr bentonit eklendiğinde (R-B20 kodlu hamur) ise çekme dayanımı $1,66 \text{ N/mm}^2$ 'ye kadar düşmüştür. Dayanımındaki azalmaya bentonitin EPDM içerisinde homojen yayılamamasından dolayı kümeleşip, yüzey alanının azalmasının sebep olduğu düşünülmektedir [95].

R ve R-B kodlu formüllerin ortalama değerleri birbirine yakın olduğu için iki ölçüm grubu arasında fark olup olmadığı ANOVA ile analiz edildiğinde p değeri 0,017 olarak bulunmuştur. p değerinin 0,05'in altında olması sebebiyle iki hamurun test sonuçları birbirinden farklıdır denilebilmektedir (Çizelge 9.1). Ayrıca serbestlik derecelerine göre F_{kritik} değeri bulunmuş olup bu değer 5,99'tur. F değeri 10,71 çıktığı ve bu değer de F_{kritik} değerinden büyük olduğu için fark vardır denilebilir ve bu örneklerin anakütlelere ait olduğuna karar verilebilir.

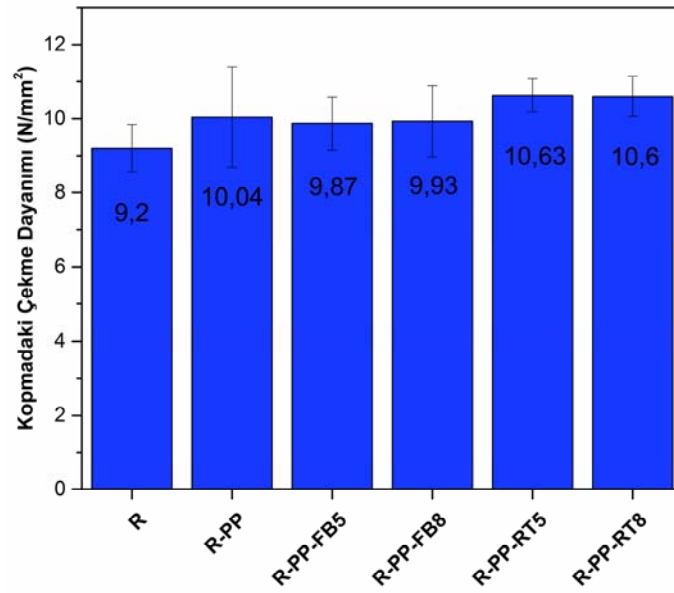
Çizelge 9.1 Varyans analiz sonucu (R – R- B)

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	p-Value
Kodlar_çekme	1	3,523	3,5226	10,71	0,017
Error	6	1,974	0,3289		
Total	7	5,496			



Şekil 9.1 EPDM hamurları çekme dayanımı (N/mm²)

EPDM kompoziti ve PP karıştırıldığında çekme dayanımı 9,2 N/mm²'den 10,04 N/mm²'ye yükselmiştir (Şekil 9.2). Artışın sebebi olarak PP'nin çekme dayanımının EPDM kompozitine göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Uyumlaştırıcı olarak Fusabond kullanıldığında benzer sonuçlar çıkarken, Royaltuf kullanıldığında çekme dayanımında artış görülmüş olup PP'nin çekme dayanımına yaklaşmıştır. Uyumlaştırıcının kullanılması EPDM ve PP arasındaki ara yüzey etkileşimi artırmış olup buna bağlı olarak PP'nin takviyelendime özelliğini daha fazla göstermesini sağlamıştır [96].



Şekil 9.2 EPDM-PP-Uyumlaştırıcı formüllerine ait çekme dayanımları (N/mm²)

EPDM kompoziti ve poliamid (PA) karıştırıldığında çekme dayanımda %62 oranında azalma görülmüştür (Şekil 9.3). Bunun sebebi olarak PA6 ve EPDM'in plastik ve kauçuk fazlarında uyumsuz olmalarından ileri gelmektedir [97]. Uyumlaştırıcı kullanımı ile çekme dayanımı artmaktadır ve en büyük artış Royaltuf kullanıldığı durumda ve en yüksek oran ile gerçekleşmiştir (6,24 N/mm²). EPDM ve PA6'nın uyumsuz olması sebebiyle ortama katılan uyumlaştırıcılarla PA6'nın uç kısımları EPDM partiküllerinin etrafını çevirerek onlara bağlanır ve oluşan yapının güçlenmesini sağlar [97].

Sonuçları istatistiksel yöntem ile test ettiğimizde R ve R-PA arasında fark olduğunu Çizelge 9.2'deki p değeri göstermektedir (p değeri 0 çıkmıştır). Serbestlik derecelerine göre F_{kritik} değeri bulunmuş olup bu değer 5,11'dir. F değeri 424,54 olarak verilmiştir ve bu değer de F_{kritik} değerinden büyük olduğu için fark vardır denilir.

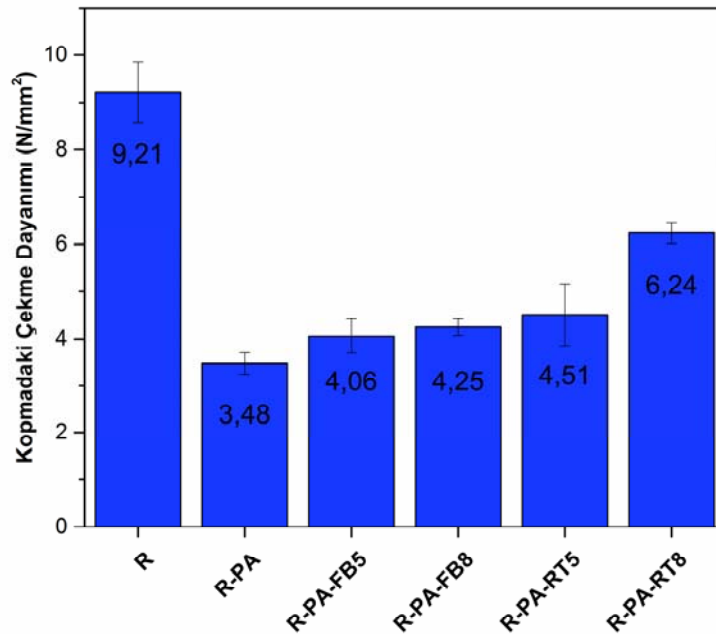
Çizelge 9.2 Varyans analiz sonucu (R – R-PA)

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	p-Value
Kodlar_çekme	1	89,076	89,0761	424,54	0,000
Error	9	1,888	0,2098		
Total	10	90,964			

Ayrıca R-PA ve Royaltuf içeren formüller karşılaştırıldığında benzer şekilde iyileşmeyi gösteren p değerleri elde edilmiştir (Çizelge 9.3, p değeri 0 çıkmıştır). Aynı F_{kritik} değeri ile karşılaştırıldığı için burada da F değeri kritik değerden büyüktür ve sonuçlar anakütlelere aittir.

Çizelge 9.3 Varyans analiz sonucu (R-PA – R-PA-RT8)

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	p-Value
Kodlar_çekme	1	20,7602	20,7602	409,50	0,000
Error	9	0,4563	0,0507		
Total	10	21,2165			



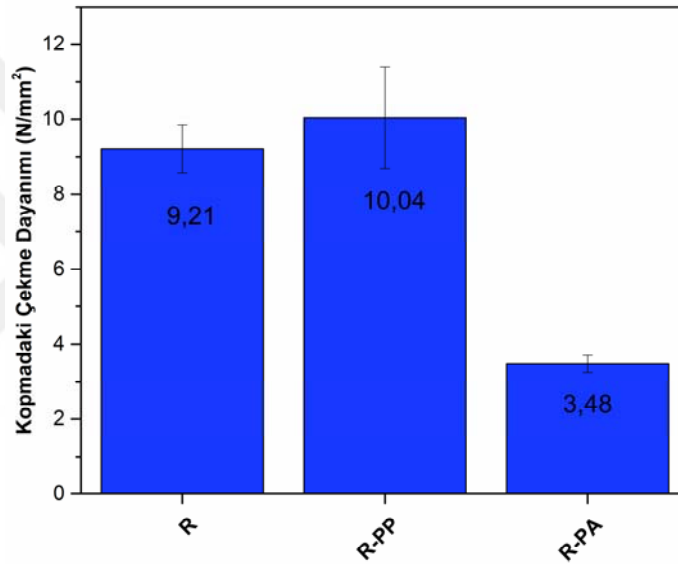
Şekil 9.3 EPDM-PA-Uyumlaştırıcı formüllerine ait çekme dayanımları (N/mm²)

EPDM kompoziti ile PP karıştırıldığında daha önce belirtildiği gibi dayanımda artış görülmektedir (Şekil 9.4). EPDM ile PA karıştırılması çekme dayanımında azalmaya neden olmaktadır ve çekme dayanımı 3,48 N/mm²'ye düşmektedir. EPDM ve PA yüksek arayüzey enerjisine sahip oldukları için uyumlaştırıcı olmadan karışması son derece zor olan polimerlerdir. Bu nedenle uyumlaştırılmamış EPDM/PA matrisinde mekanik özelliklerde azalma görülmektedir [98].

Bu sonuçlar ANOVA yöntemi ile analiz edildiğinde R-PP ve R-PA arasındaki fark olduğu Çizelge 9.4'te görülmektedir. Buradaki F_{kritik} değeri 5,32'dir ve F değeri kritik değerden büyük olduğu için örnek ortalamaları arasındaki farklılık önemlidir denilir.

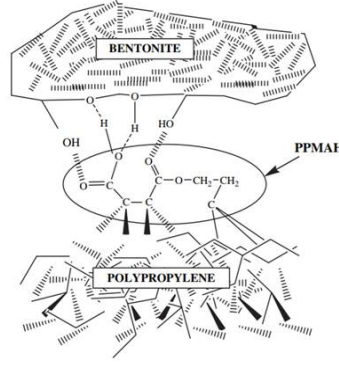
Çizelge 9.4 Varyans analiz sonucu (R-PP – R-PA)

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	p-Value
Kodlar_çekme	1	103,202	103,202	142,88	0,000
Error	8	5,778	0,722		
Total	9	108,980			



Şekil 9.4 EPDM/PP ve EPDM/PA çekme dayanımı (N/mm²)

Bentonit içeren gruplarda bentonitli hamura PP eklendiğinde çekme dayanımı artarak 9,21 N/mm²'ye çıkmaktadır. Uyumlaştırıcılardan MA-PP daha iyi bir etki göstermektedir. MA-EPM ise herhangi bir etki göstermemiştir. Uyumlaştırıcı eklendiğinde çekme dayanımının artması ise maleik anhidritin ile EPDM'in oluşturdukları hidrojen bağlarının EPDM ve bentonit partikülleri arasında oluşturdukları yapı sayesinde bentonit partiküllerinin EPDM içerisindeki dağılımının artması ile mümkün olmaktadır (Şekil 9.5) [99]. Ayrıca literatürde yapılan bir diğer araştırmaya göre bentonit dolgulu PP kompozitlerine MA-PP katılması ile çekme dayanımında artış görüldüğü belirtilmiştir. Bunu da MA-PP'nin bentonit ve PP'nin arasındaki etkileşime arttırarak yaptığı belirtilmiştir [100].



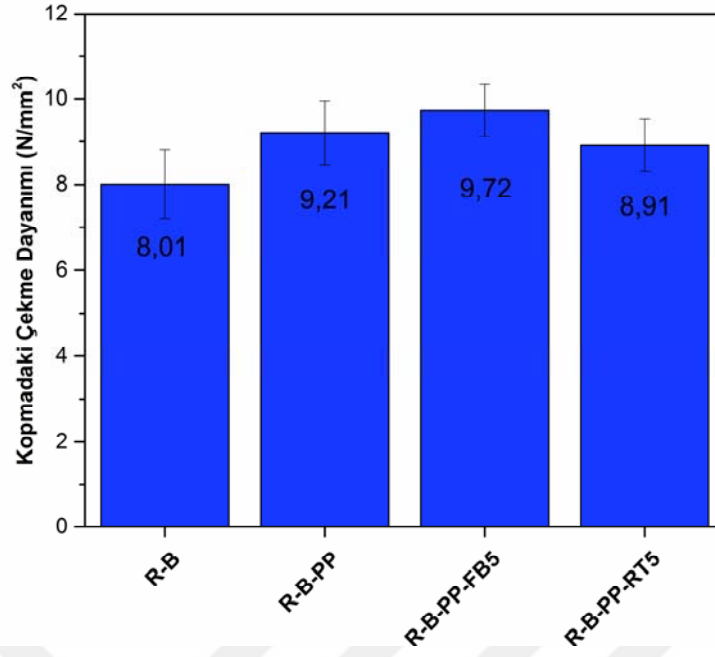
Şekil 9.5 Bentonit ve polipropilen kompozitinin maleik anhidrit aşılansmış polipropilen ile uyumlaştırılmasının şematik gösterimi [100]

Buna karşılık bentonitin oranının artması ile çekme dayanımında azalma meydana gelmektedir. Bunun sebebi bentonitin düzensiz şeklinin uygulanan kuvvetin polimer matrisine transferine daha çok engel olması gösterilmektedir [100].

R-B-PP ve R-B-PP-RT5 formülleri için elde edilen sonuçlar ANOVA yöntemi ile analiz edildiğinde p değerinin 0,489 olduğu görülmektedir. Bu sonuca istinaden iki formül arasında anlamlı bir fark olmadığı söylenebilir (Çizelge 9.5). F_{kritik} değeri 5,32 olarak hesaplanmıştır. Bu değer ile F değeri karşılaştırıldığında F değerinin daha küçük olduğu görülmektedir. Bu durumda örnek ortalamaları arasındaki farklılık olmadığı, örneklerin aynı kütleye ait olduğu söylenebilir.

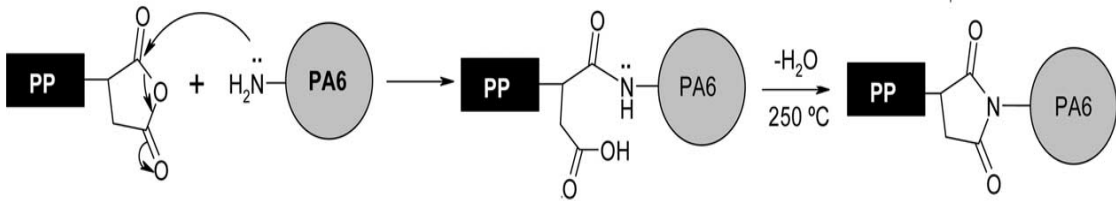
Çizelge 9.5 Varyans analiz sonucu (R-B-PP – R-B-PP-RT5)

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	p-Value
Kodlar_çekme	1	0,2306	0,2306	0,52	0,489
Error	8	3,5164	0,4395		
Total	9	3,7470			

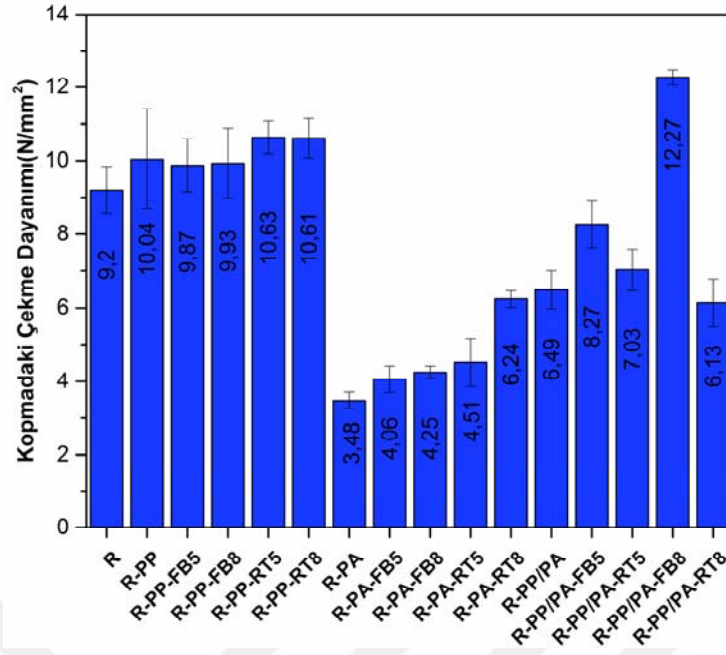


Şekil 9.6 Bentonitli hamur içeren grupların çekme dayanımı (N/mm²)

Genel olarak bakıldığında en iyi sonucu 12,27 N/mm² ile R-PP/PA-FB8 grubu göstermiştir (Şekil 9.8). MA-PP eklendiğinde çekme dayanımında iyileşme görülmüş olup en yüksek çekme dayanımı elde edilmiştir, MA-EPM eklenmesi kompozitlerde etki göstermemiştir. Hamur ile PP karıştırılması çekmeyi artırırken, PA karıştırılması çekmeyi azaltmıştır. Uyumlaştırıcı olarak MA-PP kullanılmasının kompozitin mekanik özelliklerini geliştirmesinin sebebi, maleik anhidrit ile modifiye edilmiş PP, PP ve PA arasında bir kopolimer oluşturmaktadır. Bu kopolimer sayesinde PA'nın PP matrisindeki homojen dağılımı artmaktadır (Şekil 9.7) [101].



Şekil 9.7 PP ve PA arasında maleik anhidrit ile gerçekleşen kopolimer oluşum reaksiyonu [102]



Şekil 9.8 Tüm grupların çekme dayanımı (N/mm²)

9.1.2 Yırtılma Dayanımı

Referans hamur formülünde silikanın 30 phr'a düşürülmesi (R-30), yırtılma dayanımını da azaltmıştır (17,91 N/mm, Şekil 9.9). Bu etki çekme dayanımı ile benzerdir. Bu formüle 20 phr bentonit eklenmesi (R-B) durumunda yırtılma dayanımı artmaktadır. Sadece 20 phr bentonit kullanılan (R-B20) formülde daha yüksek bir yırtılma dayanımı görülmektedir. EPDM zincirlerinin bentonit partikülleri sayesinde, herhangi bir kuvvet altında oluşan stresi daha iyi transfer edebilmesi bentonit içeren formülün yırtılma dayanımının daha fazla olmasını sağlamıştır [103].

R ve R-B formüllerinin karşılaştırması için ANOVA yöntemi kullanıldığında iki formül arasında fark olduğu görülmektedir (Çizelge 9.6). F_{kritik} değeri 5,59 olarak hesaplanmıştır. 10,28 olan F değeri kritik değerden büyük olduğu için örneklerin farklı anakütlelere ait olduğu söylenebilir.

Çizelge 9.6 Varyans analiz sonucu (R – R-B)

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	p-Value
Kodlar_yırtılma	1	85,01	85,009	10,28	0,015
Error	7	57,88	8,269		
Total	8	142,89			

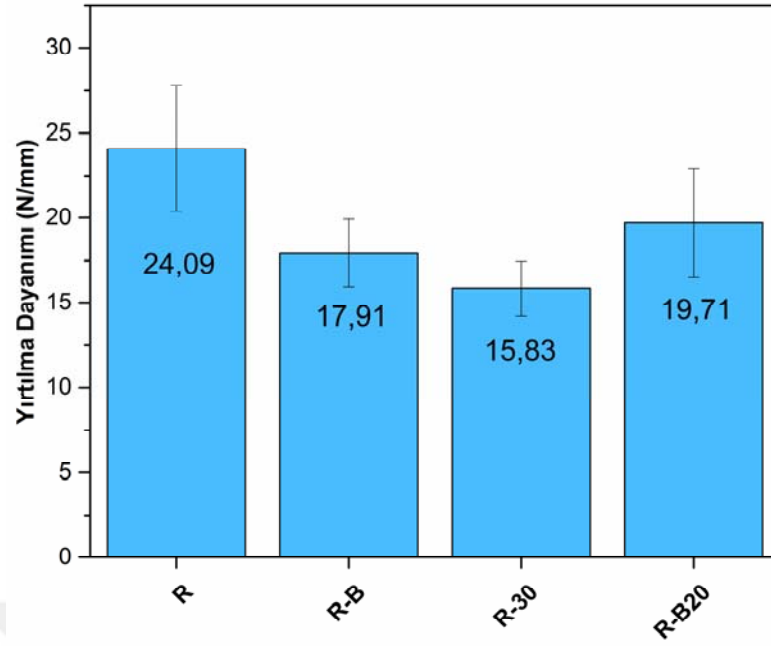
Benzer şekilde R ve R-30 formülleri ile R ve R-B20 formülleri kıyaslandığında p değerleri 0,05'ten düşük çıkmaktadır ve farklıdır denilebilmektedir (Çizelge 9.7 ve Çizelge 9.8). Her iki varyans analizi için de F_{kritik} değeri 5,99'dur. Her iki analiz sonucunda bulunan F değerleri kritik değerden büyük olduğu için örneklerin ortalamaları arasında fark olduğu söylenebilir.

Çizelge 9.7 Varyans analiz sonucu (R – R30)

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	p-Value
Kodlar_yırtılma	1	136,13	136,125	16,37	0,007
Error	6	49,89	8,315		
Total	7	186,02			

Çizelge 9.8 Varyans analiz sonucu (R – R-B20)

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	p-Value
Kodlar_yırtılma	1	66,87	66,875	9,00	0,024
Error	6	44,60	7,434		
Total	7	111,47			



Şekil 9.9 EPDM hamurlarının yırtılma dayanımı (N/mm)

EPDM kompoziti ile PP karıştırılması yırtılma dayanımını 24,09 N/mm'den 67,44 N/mm'ye arttırmıştır (Şekil 9.10). Bu sonuç çekme dayanımındaki sonuç ile uyumludur. Ancak yırtılma dayanımını çekme dayanımına göre daha fazla artmıştır. Bunun sebebinin yırtılma test numunesinin çentikli yapıda olması sebebiyle takviyelendirmede etkisinin daha fazla ortaya çıkması olduğu düşünülmektedir [103]. Uyumlaştırıcı kullanıldığında ise önemli bir değişme görülmemiştir, maksimum yırtılma dayanımı tüm PP'li formüllerde benzerdir.

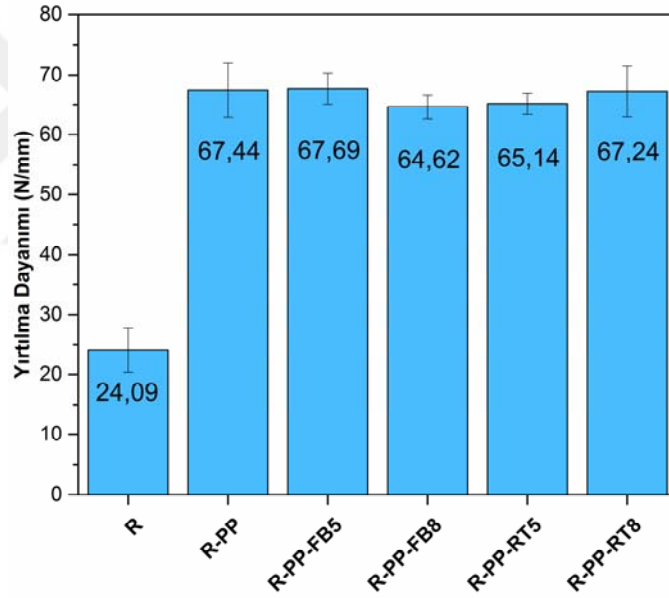
Bu sonuçları istatistiksel metotlarla incelediğimizde R ve R-PP formülleri arasında fark var (Çizelge 9.9, p değeri 0) ve R-PP ve uyumlaştırıcı formüllerin arasında fark yoktur çıkmaktadır (Çizelge 9.10, p değeri > 0,05). Her iki varyans analizi için de F_{kritik} değerleri sırasıyla 5,59 ve 5,32'dir. R – R-PP için F değeri 234,04 olduğu ve kritik F değerinden büyük olduğu için örnek ortalamalarının farklı anakütlelere ait olduğu; R-PP – R-PP-RT8 analizi sonucunda bulunan F değerinin ise 0,01 olduğu ve kritik F değerinden küçük olması sebebiyle örnek ortalamalarının aynı anakütleye ait olduğu söylenebilir.

Çizelge 9.9 Varyans analiz sonucu (R – R-PP)

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	p-Value
Kodlar_yırtılma	1	4177,4	4177,4	234,04	0,000
Error	7	124,90	17,85		
Total	8	4302,30			

Çizelge 9.10 Varyans analiz sonucu (R-PP – R-PP-RT8)

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	p-Value
Kodlar_yırtılma	1	0,106	0,1061	0,01	0,943
Error	8	156,328	19,5411		
Total	9	156,434			



Şekil 9.10 EPDM-PP-Uyumlaştırıcı formüllerine ait yırtılma dayanımları (N/mm)

EPDM kompozitini temsil eden R ve EPDM kompozitine PA karıştırılarak elde edilen R-PA numunelerinin yırtılma dayanımı sonuçları kıyaslandığında PA eklenen durumda dayanımın azaldığı görülmektedir (19,52 N/mm). Ancak uyumlaştırıcı olarak %5 oranında MA-PP eklendiğinde yırtılma dayanımında iyileşme gözlemlenmiştir (27,77 N/mm), oran arttırıldığında iyileşme de artmaktadır (Şekil 9.11). Kompozite uyumlaştırıcı olarak MA-EPM eklendiğinde ise 5 phr'da bir değişim gözlenmezken

uyumlaştırıcı oranı 8 phr'a çıkarıldığında 38,85 N/mm ile en yüksek yırtılma dayanımı değerini vermiştir.

R ve R-PA formülleri ANOVA metodu ile karşılaştırıldıklarında p değeri 0,03 olarak çıkmaktadır (Çizelge 9.11). Bu sonuç 0,05'ten küçük olduğu için iki formül arasında fark vardır denilebilir. F_{kritik} değeri 5,59 olup analiz sonunda bulunan F değerinden (7,35) küçük olmasından dolayı örnek ortalamalarının birbirinden farklı olduğu söylenebilir.

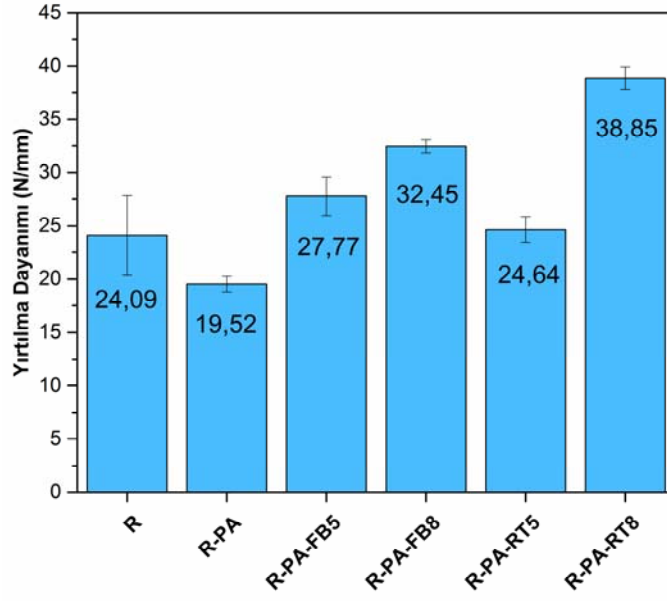
Çizelge 9.11 Varyans analiz sonucu (R – R-PA)

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	p-Value
Kodlar_yırtılma	1	46,27	46,269	7,35	0,030
Error	7	44,070	6,295		
Total	8	90,34			

Ortalamalar itibariyle R-PA'ya en yakın uyumlaştırıcı formül olan R-PA-RT5 ANOVA ile karşılaştırıldığında p değeri 0 çıkmaktadır (Çizelge 9.12). Buna göre uyumlaştırıcı formüllerle R-PA arasında fark vardır denilebilir. F_{kritik} değeri 5,12'dir ve 66,59 olarak bulunan F değerinden küçüktür. Buna göre örnek ortalamaları farklı anakütlelere aittir.

Çizelge 9.12 Varyans analiz sonucu (R-PA – R-PA-RT5)

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	p-Value
Kodlar_yırtılma	1	71,298	71,298	66,59	0,000
Error	9	9,637	1,071		
Total	10	80,935			



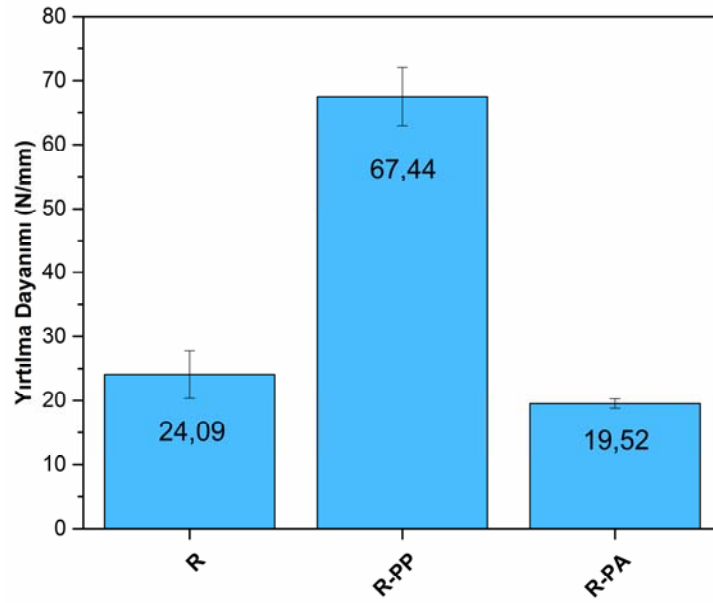
Şekil 9.11 EPDM-PA-Uyumlaştırıcı formüllerine ait yırtılma dayanımları (N/mm)

Şekil 9.12 verildiği üzere EPDM kompoziti ile PP karıştırıldığında yırtılma dayanımı 24,09 N/mm'den 67,44 N/mm'ye artarken, EPDM ile PA karıştırılması durumunda yırtılma dayanımı 24,09 N/mm'den 19,52 N/mm'ye azalmaktadır. Bu sonuçlar çekme dayanımında görülen sonuçlarla paraleldir.

R-PP ve R-PA formülleri ANOVA yöntemi ile analiz edildiğinde fark var olarak bulunmaktadır (Çizelge 9.13, p değeri 0). F_{kritik} değeri 5,32'dir ve analiz sonunda bulunan F değeri (537,94) bu değerden büyüktür. Buna göre örnek ortalamaları farklı anakütlelere aittir.

Çizelge 9.13 Varyans analiz sonucu (R-PP – R-PA)

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	p-Value
Kodlar_yırtılma	1	5740,82	5740,82	537,94	0,000
Error	8	85,370	10,67		
Total	9	5826,19			



Şekil 9.12 EPDM-PP-PA formüllerine ait yırtılma dayanımları (N/mm)

Bentonit içeren formüllere bakıldığında PP eklenmesi yırtılma dayanımını artırırken uyumlaştırıcı eklendiğinde ufak bir artış olmasına rağmen uyumlaştırıcılar arasında bir fark gözlemlenmemiştir.

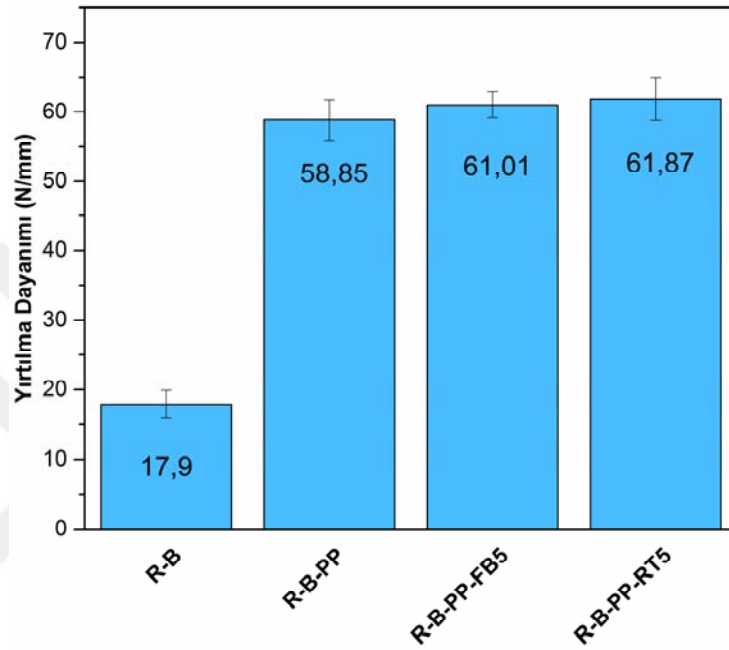
Bentonit eklenmesi durumundaki sonuçları ANOVA ile analiz ettiğimizde R-B ve R-B-PP arasında fark olduğu (Çizelge 9.14, p değeri 0) ve R-B-PP ile uyumlaştırıcılı formüller arasında fark olmadığı (Çizelge 9.15, p değeri > 0,05) görülmektedir. Serbestlik derecelerine göre bulunan F_{kritik} değeri 5,12'dir. F değeri ise 704,27 olarak bulunmuştur. F değeri kritik F değerinden büyük olduğu için örnek ortalamaları farklı anakütlelere aittir. Ancak R-B-PP – R-B-PP-FB5 için F_{kritik} değeri 4,96 olup 2,36 olan F değerinden büyük olduğu için örnek ortalamaları aynı kütleye aittir.

Çizelge 9.14 Varyans analiz sonucu (R-B – R-B-PP)

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	p-Value
Kodlar_yırtılma	1	4572,63	4572,63	704,27	0,000
Error	9	58,430	6,49		
Total	10	4631,06			

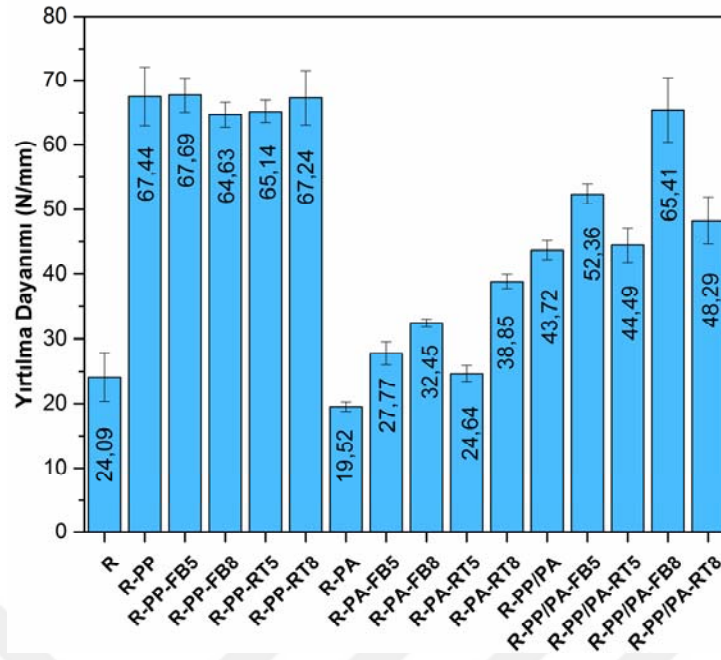
Çizelge 9.15 Varyans analiz sonucu (R-B-PP – R-B-PP-FB5)

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	p-Value
Kodlar_yırtılma	1	14,04	14,040	2,36	0,156
Error	10	59,57	5,957		
Total	11	73,61			



Şekil 9.13 Bentonitli grupların yırtılma dayanımı (N/mm)

EPDM/PP/PA kompozitlerinde yırtılma dayanımı poliamidli kauçuk formüllerine göre artmaktadır (19,52 N/mm'den 43,72 N/mm'ye, Şekil 9.14). Uyumlaştırıcı eklenmesi de yırtılma dayanımını arttırmaktadır. Üçlü kompozitte MA-PP kullanıldığında en yüksek yırtılma dayanımı değerleri elde edilmiştir, oran arttırıldığında yırtılma dayanımı da artmaktadır (65,41 N/mm). MA-EPM kullanıldığında da az miktarda bir iyileşme görülmektedir. Uyumlaştırıcı eklendiğinde PP ve PA'in oluşturduğu kopolimer sayesinde PA, PP matrisi içerisinde dağılmıştır [84]. Aynı zamanda PA'in uyumlaştırıcı aracılığıyla EPDM parçacıklarıyla etkileşime girmesi homojen bir yapı oluşmasını sağlayarak mekanik özellikleri ve deformasyon davranışlarını iyileştirmiştir. Bu yüzden akma ve kopma için gerekli olan enerji daha fazladır [97].



Şekil 9.14 Tüm grupların yırtılma dayanımı (N/mm)

9.1.3 Dinamik-Mekanik Analiz

Analiz yapılan örnekler; EPDM kompoziti, EPDM/PP ve MA-g-PP, EPDM/PA ve MA-g-PP son olarak da EPDM/PP/PA ve MA-g-PP kompozitleridir.

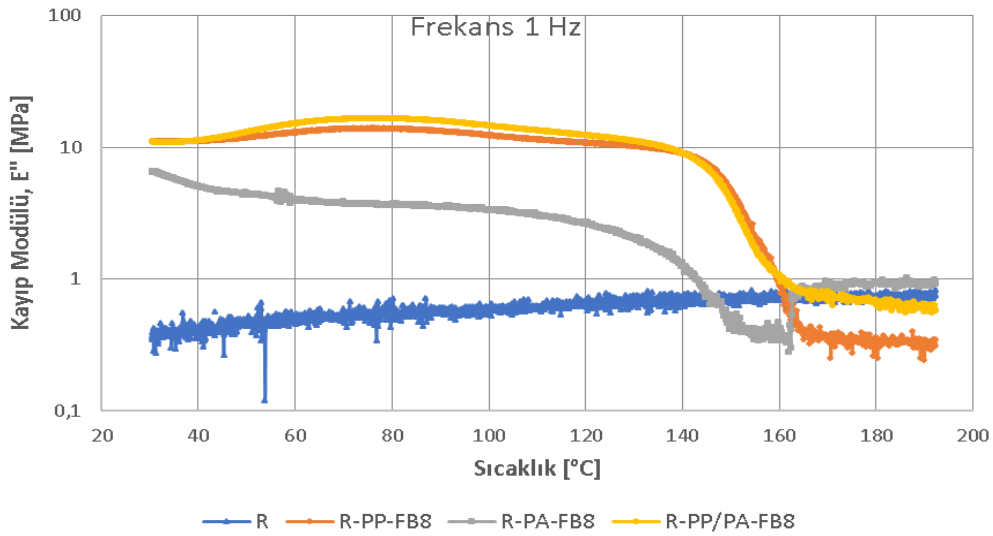
Şekil 9.15'te bu örneklerle ait kayıp modülü, Şekil 9.16'da depolama modülü ve Şekil 9.17'de tan delta verileri görülmektedir. R kodlu herhangi bir termoplastik faz içermeyen EPDM kompozit örneği ile termoplastik faz içeren kompozitler karşılaştırıldığında, termoplastik faz içeren kompozitlerin hem kayıp modülünün hem de depolama modülünün daha yüksek olduğu görülmektedir (Gri, sarı ve kırmızı eğriler, mavi eğriden yukarıda kalmaktadır).

Kayıp modülü malzemenin üzerindeki enerjiyi dağıtma kabiliyeti olarak tanımlanabilir ve malzemenin sertliği ve katılığı ile ilgili bilgi verir. Depolama modülü ise malzemenin elastikliği hakkında bilgi verir ve enerjiyi depolama kabiliyeti olarak tanımlanır. Kayıp modülü ve depolama modülünün birbirine oranlanması ile tan delta değeri bulunur. Tan delta değeri malzemenin sönümleme kabiliyetinin bir ölçüsüdür.

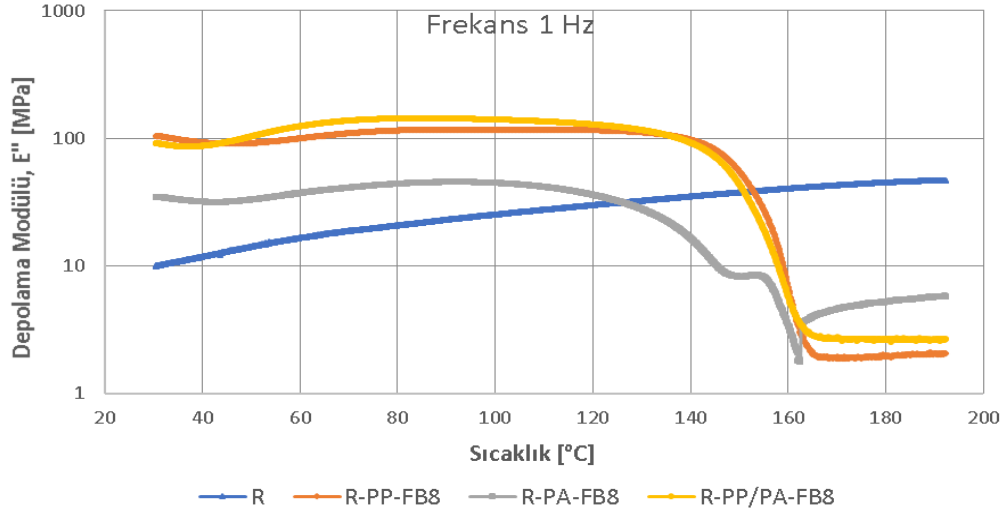
Malzeme erime sıcaklığına ulaşıncaya kadar hem kayıp hem de depolama modülünde bir miktar azalma görülür. Erime sıcaklığı üzerindeki sıcaklık değerlerinde molekül içi zincir hareketlerinin artmasına bağlı olarak, bu değere ulaşıldığında kayıp modülü ve

depolama modülü değeri anı düşme görülmektedir. R-PP-PA-FB8 formülü için kayıp modülü 9,58 MPa'dan 0,8 MPa'a ve depolama modülü 102,5 MPa'dan 2,9 MPa'a düşmüştür. Malzeme erime sıcaklığının üzerindeki değerlere ısıtmaya devam ettiğinde, zincirler arası geçişlere bağlı sürtünme kayıpları azalır. Buna bağlı olarak da dağılan enerji miktarı azalır ve kayıp modülü yeniden düşer. R-PP-PA-FB8 formülü için gerçekleşen değerler kayıp modülünde 0,5 MPa ve depolama modülünde 2,4 MPa'dır. Şekil 9.15-9.17 incelendiğinde R kodlu EPDM kompozit örneğinin herhangi bir erime sıcaklığı piki vermediği görülmektedir. Ayrıca EPDM kompozit numunesine ait eğride sıcaklık ile birlikte bir miktar artış görülmektedir. Bunun sebebi sıcaklıkla birlikte çapraz bağlanmanın artmaya devam etmesidir.

R kodlu plastik faz içermeyen EPDM kompozitinin PA veya PP gibi bir plastik faz içeren diğer numuneler ile kıyaslandığında daha düşük kayıp modülü ve depolama modülüne sahip olmasının temel sebebi eklenen plastik fazın numunedeki kristaliniteyi arttırmasıdır. Artan kristalinite aynı sıcaklık aralığında daha yüksek modül değerine sebep olmaktadır [104].



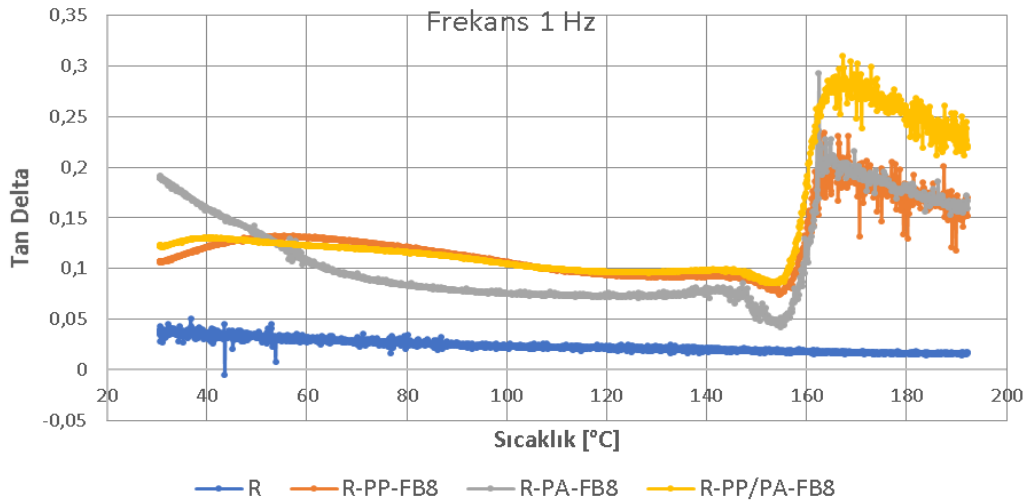
Şekil 9.15 Kayıp Modülünün sıcaklığa bağlı değişimi



Şekil 9.16 Depolama modülünün sıcaklığa bağlı değişimi

Şekil 9.17'deki Tan delta grafiği incelendiğinde ise R kodlu herhangi bir plastik faz içermeyen EPDM kompozit örneği ile diğer numunelere ait sonuçlar karşılaştırıldığında plastik faz içeren numunelerin daha yüksek tan delta değerine sahip olduğu görülmektedir. Düşük tan delta değeri malzemenin daha elastik olduğunun göstergesidir. Dolayısı ile kauçuk faz içeren R kodlu numune diğer örneklerle göre daha düşük tan delta değerine sahiptir.

EPDM kompoziti ile PA karıştırılarak elde edilen formülün tan delta değeri diğer EPDM/plasik kompozitlerine göre daha azdır. Bunun nedeni, PA'nın kristal plastik yapısının fiziksel bir bağ gibi davranması ile uygulanan kuvvetlere karşı engel oluşturmasıdır [104].



Şekil 9.17 Tan deltanın sıcaklığa bağlı değişimi

9.2 Fiziksel Özellikler

9.2.1 Sertlik Tayini

Referans hamur formülündeki silika miktarı 30 phr'a düştüğünde sertlik 33,75 ShA'ya azalmıştır (Şekil 9.18). Dolgu malzemesindeki azalma ile sertliğin azalmasının paralel olması beklenen bir durumdur. Bu formüle 20 phr bentonit eklendiğinde az miktarda bir artış gözlenmektedir. En düşük sertlik değeri sadece bentonit 20 phr kullanılan formülden elde edilmiştir.

Bu sertlik sonuçları ANOVA yöntemi ile analiz edildiklerinde R ve R-B; R ve R-30; R-B ve R-B20 formülleri arasında fark vardır denilebilmektedir. Tüm formüllerin p değeri 0 çıkmıştır (Çizelge 9.16, Çizelge 9.17 ve Çizelge 9.18). Serbestlik derecelerine göre bulunan F_{kritik} değerleri ilk iki analiz için 5,59; son analiz için 5,99'dur. Tüm F değerleri kritik F değerlerinden büyüktür ve buna göre örnek ortalamaları farklı anakütlelere aittir.

Çizelge 9.16 Varyans analiz sonucu (R – R-B)

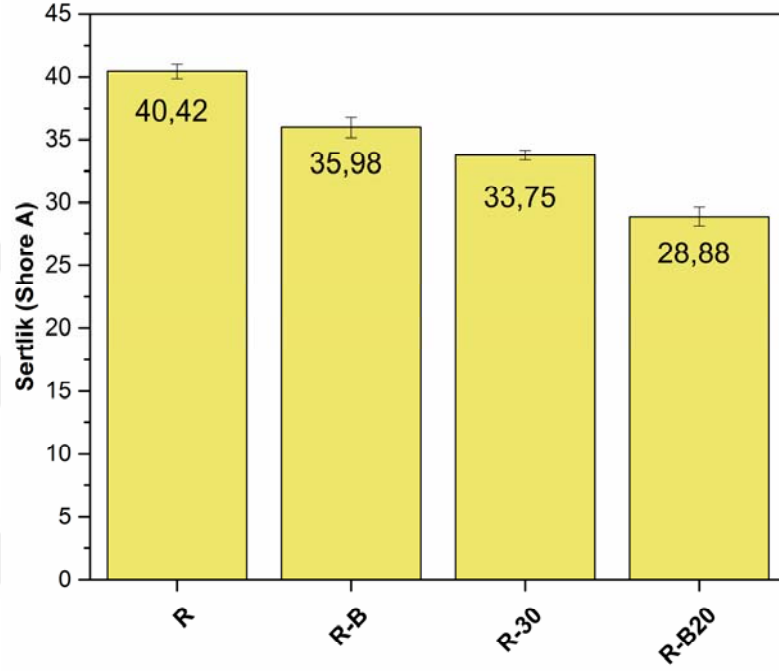
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	p-Value
Kodlar_sertlik	1	43,907	43,9067	90,52	0,000
Error	7	3,395	0,4851		
Total	8	47,302			

Çizelge 9.17 Varyans analiz sonucu (R – R-30)

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	p-Value
Kodlar_sertlik	1	98,864	98,8642	407,57	0,000
Error	7	1,698	0,2426		
Total	8	100,562			

Çizelge 9.18 Varyans analiz sonucu (R-B – R-B20)

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	p-Value
Kodlar_sertlik	1	100,820	100,820	151,42	0,000
Error	6	3,995	0,666		
Total	7	104,815			



Şekil 9.18 EPDM hamurları sertlik değerleri (Shore A)

EPDM kompoziti ile PP karıştırıldığında sertlik yaklaşık 2 katına artmaktadır (Şekil 9.19). Uyumlaştırıcı ilavesi durumunda sertlik değerinde kayda değer bir değişim görülmemiştir.

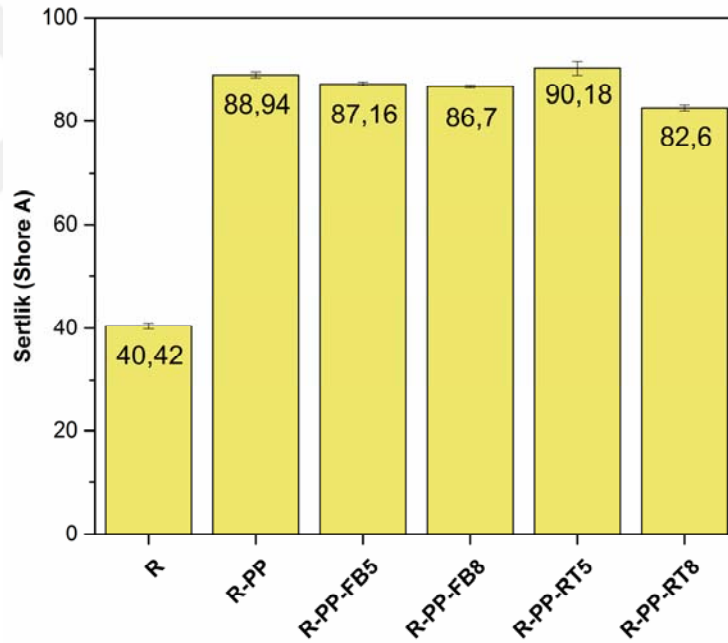
Elde edilen sonuçları ANOVA ile analiz ettiğimizde R ve R-PP arasında fark olduğu görülmektedir (Çizelge 9.19, p değeri 0). Buna karşılık R-PP ve uyumlaştırıcı formüller kıyaslandığında p değeri 0,05'ten büyük bulunmaktadır ve buna göre de fark olmadığı söylenebilmektedir (Çizelge 9.20). Her iki analiz için de F_{kritik} değeri 5,32'dir. İlk analizin F değeri (19296,64) kritik F'ten büyüktür ve ortamlar farklıdır denilebilir. İkinci analizin F değeri (3,94) ise kritik F değerinden küçüktür ve ortalamalar aynıdır denilebilir.

Çizelge 9.19 Varyans analiz sonucu (R – R-PP)

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	p-Value
Kodlar_sertlik	1	5885,48	5885,48	19.296,64	0,000
Error	8	2,44	0,31		
Total	9	5887,92			

Çizelge 9.20 Varyans analiz sonucu (R-PP – R-PP-RT5)

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	p-Value
Kodlar_sertlik	1	3,844	3,844	3,94	0,082
Error	8	7,800	0,975		
Total	9	11,644			



Şekil 9.19 EPDM-PP-Uyumlaştırıcı formüllerine ait sertlik değerleri (Shore A)

EPDM kompoziti ile PA karıştırıldığındaki sonuçlar PP eklenmesi ile elde edilen sonuçlarla benzerlik göstermektedir. PA ilavesi ile sertlik yaklaşık 2 katına armakta, uyumlaştırıcı ilavesi ile önemli bir değişiklik bulunmamaktadır (Şekil 9.20). Bununla beraber PP eklendiğinde elde edilen sertlik değeri PA eklendiğindeki sertlik değerine göre daha yüksektir.

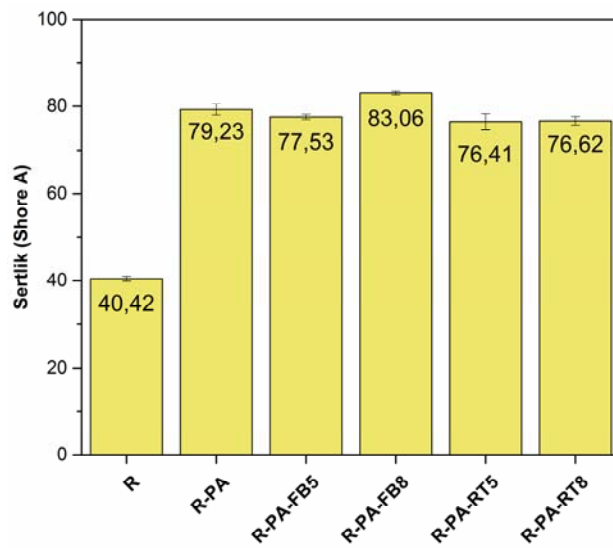
R ve R-PA sertlik değerleri ile R-PA ve R-PA-RT5 sertlik değerleri ANOVA yöntemi ile kıyaslandığında p değerleri sırasıyla 0 ve 0,06 elde edilmiştir. Buna göre R ve R-PA arasında fark var, R-PA ve R-PA-RT5 arasında fark yoktur denilebilir (Çizelge 9.21 ve Çizelge 9.22). Serbestlik derecelerine göre her iki analiz için de bulunan F_{kritik} değeri 5,9)'dur. İlk analizin F değeri olan 3927,96 kritik F değerinden büyük olduğu için örnek ortalamaları farklı anakütlelere aittir. Buna karşılık ikinci analizin F değeri 5,35 olduğu ve kritik F değerinden küçük olduğu için örnek ortalamaları aynı kütleye aittir.

Çizelge 9.21 Varyans analiz sonucu (R – R-PA)

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	p-Value
Kodlar_sertlik	1	2824,64	2824,64	3927,96	0,000
Error	6	4,31	0,72		
Total	7	2828,95			

Çizelge 9.22 Varyans analiz sonucu (R-PA – R-PA-RT5)

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	p-Value
Kodlar_sertlik	1	15,05	15,052	5,35	0,060
Error	6	16,89	2,814		
Total	7	31,94			



Şekil 9.20 EPDM-PA-Uyumlaştırıcı formüllerine ait sertlik değerleri (Shore A)

Bentonit içeren gruplara PP eklendiğinde sertlik yaklaşık 2,5 katına artmaktadır. Uyumlaştırıcı eklendiğinde ise önemli bir değişiklik olmamıştır (Şekil 9.21).

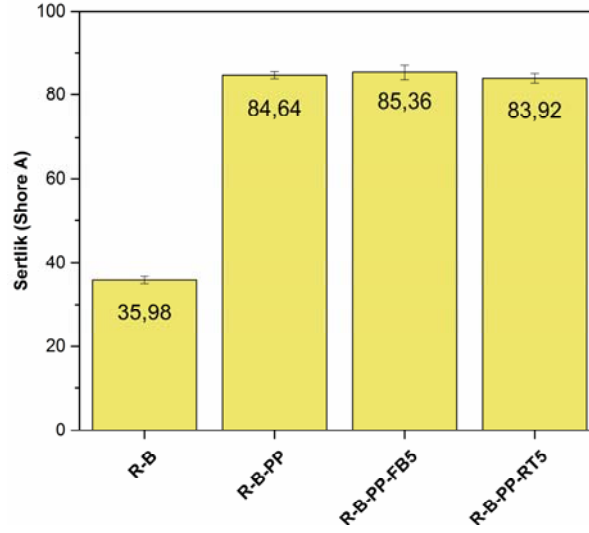
Sonuçlar istatistiksel analiz yöntemleri ile incelendiğinde R-B ve R-B-PP arasında fark vardır (Çizelge 9.23, p değeri 0) ve R-B-PP ile uyumlaştırıcı formüller arasında fark yoktur (Çizelge 9.24, p değeri > 0,05) denilebilir. Serbestlik derecelerine göre bulunan F_{kritik} değerleri sırasıyla 5,59 ve 5,32'dir. İlk analizin F değeri olan 7281,34 kritik F değerinden büyük olduğu için örnek ortalamaları farklı anakütlelere aittir. İkinci analizin F değeri 0,66'tır ve kritik F değerinden küçük olduğu için örnek ortalamaları aynı kütleyle aittir.

Çizelge 9.23 Varyans analiz sonucu (R-B – R-B-PP)

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	p-Value
Kodlar_sertlik	1	5262,85	5262,85	7281,34	0,000
Error	7	5,06	0,72		
Total	8	5267,91			

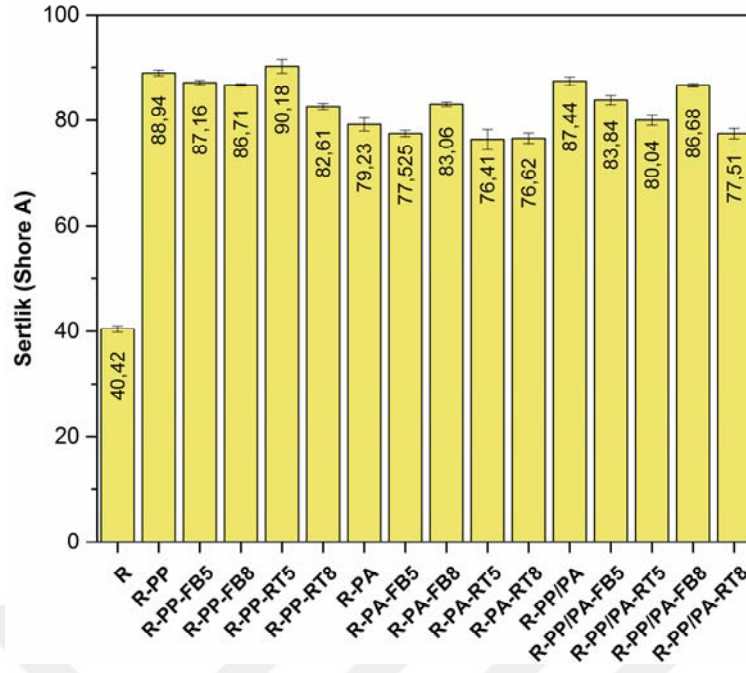
Çizelge 9.24 Varyans analiz sonucu (R-B-PP – R-B-PP-FB5)

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	p-Value
Kodlar_sertlik	1	1,296	1,296	0,66	0,441
Error	8	15,764	1,970		
Total	9	17,060			



Şekil 9.21 Bentonitli hamurların sertlik değerleri (Shore A)

EPDM/PP/PA kompozitlerinde ise sertlik artmıştır. PP ve PA ilavesi ile elde edilen sertlik sadece EPDM-PP formülüne göre daha düşük olmuştur. Ancak bu değer EPDM-PA formülünden daha yüksektir. Uyumlaştırıcı eklendiğinde ise sertlik değerlerinde düşme gözlemlenmektedir. MA-PP 8 phr eklendiğinde sertlik değişmezken, MA-EPM aynı miktarda eklendiğinde sertlik en düşük değeri vermektedir. MA-PP miktarı azaldığında sertlik de azalırken, MA-EPM miktarı azaldığında sertlik artmaktadır. Plastik fazın EPDM fazına eklenmesiyle sertliğin artması kompozit malzemelerin oluşum kuralına göre beklenmektedir. Uyumlaştırıcı eklenmesi ile içerisinde dolgu bulunan EPDM fazının plastik matrisi içerisinde daha kolay hareket edebilmesi sayesinde sertlik değeri düşük çıkmıştır [105].



Şekil 9.22 Tüm grupların sertlik değerleri (Shore A)

9.2.2 Aşınma Dayanımı

Referans hamur formülündeki silika miktarı 30 phr'a düşürüldüğünde aşınma dayanımında %55 oranında azalma görülmüştür (Şekil 9.23). Bu formüle 20 phr bentonit eklendiğinde aşınma dayanımında az miktarda bir iyileşme görülmüştür ($141,26 \text{ mm}^3$). Sadece 20 phr bentonit kullanıldığında ise aşınma dayanımı bir miktar daha iyileşmiştir. Dolgu malzemesinin artışı viskoziteyi ve kauçuk fazın modülünü artırır. Bentonitin yüzeyden sıyrılarak uzaklaşması silikaya göre daha zor olduğu için bentonit ilavesi ile aşınma dayanımında iyileşme görülmüştür [106].

Aşınma, yırtılmanın bir sonucu olarak ortaya çıkar. Yerel gerilmeler yırtılmanın başlaması için gerekli noktayı geçtikten sonra veya uzun bir süre boyunca yüksek gerilmede kalırsa, bu yırtılma malzemedan bir parçanın ayrılması ile sonuçlanır. Buradan yola çıkarak yırtılma dayanımı sonuçları ile aşınma miktarı karşılaştırıldığında sonuçlar tutarlılık göstermektedir. Yırtılma dayanımının düşük olduğu örnekler, en fazla aşınma miktarını vermektedir.

Aşınma dayanımı sonuçları ANOVA ile analiz edildiğinde R ve R-B; R ve R-30 p değerleri 0,05'den küçük olduğu için aralarında fark vardır (Çizelge 9.25 ve Çizelge 9.26) ve R-B ve R-B20 arasında p değeri 0,05'den büyük olduğu için fark yoktur denilebilir (Çizelge

9.27). Üç analiz için de F_{kritik} değeri 10,13'dür. İlk iki analizin F değerleri sırasıyla 58,74 ve 144,98'dir. Bu değerler kritik F değerinden büyük olduğu için örnek ortalamaları farklı anakütlelere aittir. Son analizin F değeri 0,14'tür ve kritik F değerinden küçük olduğu için örnek ortalamaları aynı kütleye aittir.

Çizelge 9.25 Varyans analiz sonucu (R – R-B)

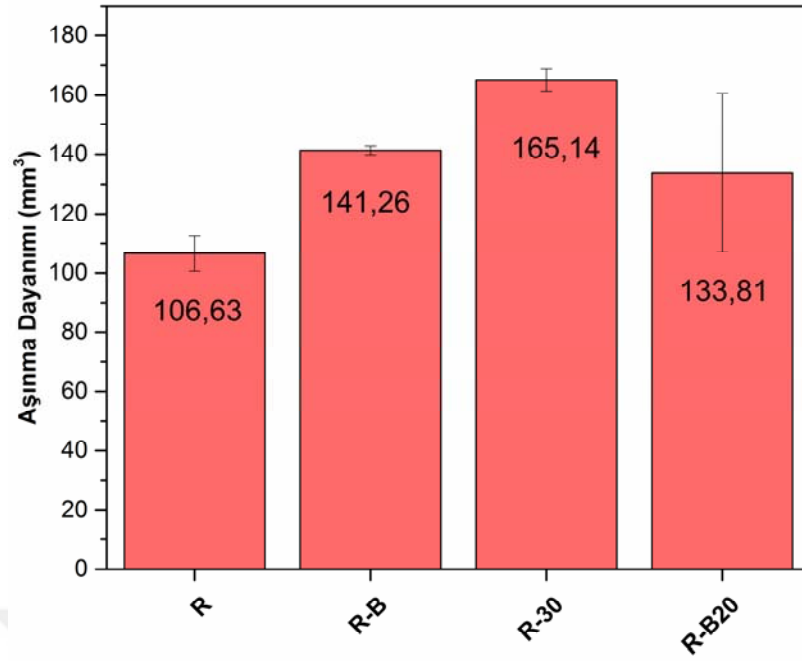
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	p-Value
Kodlar_aşınma	1	1438,00	1438,00	58,74	0,005
Error	3	73,44	24,48		
Total	4	1511,44			

Çizelge 9.26 Varyans analiz sonucu (R – R-30)

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	p-Value
Kodlar_aşınma	1	4107,32	4107,32	144,98	0,001
Error	3	84,99	28,33		
Total	4	4192,31			

Çizelge 9.27 Varyans analiz sonucu (R-B – R-B20)

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	p-Value
Kodlar_aşınma	1	66,51	66,51	0,14	0,735
Error	3	1442,50	480,83		
Total	4	1509,01			



Şekil 9.23 EPDM hamurlarının aşınma miktarı (mm³)

EPDM kompoziti ile PP karıştırıldığında aşınma dayanımında %27 oranında iyileşme görülmektedir (106,63 mm³'ten 77,89 mm³'e iyileşmiştir). Uyumlaştırıcılar eklendiğinde aşınma miktarı daha da azalmıştır (Şekil 9.24). MA-EPM eklenmesi aşınma dayanımını daha fazla iyileştirmiştir. Ayrıca uyumlaştırıcı miktarının artışı da aşınma dayanımını iyileştirmiştir. R formülü ile uyumlaştırıcı içeren PP'li formülleri karşılaştırdığımızda %39 iyileşme görülmektedir.

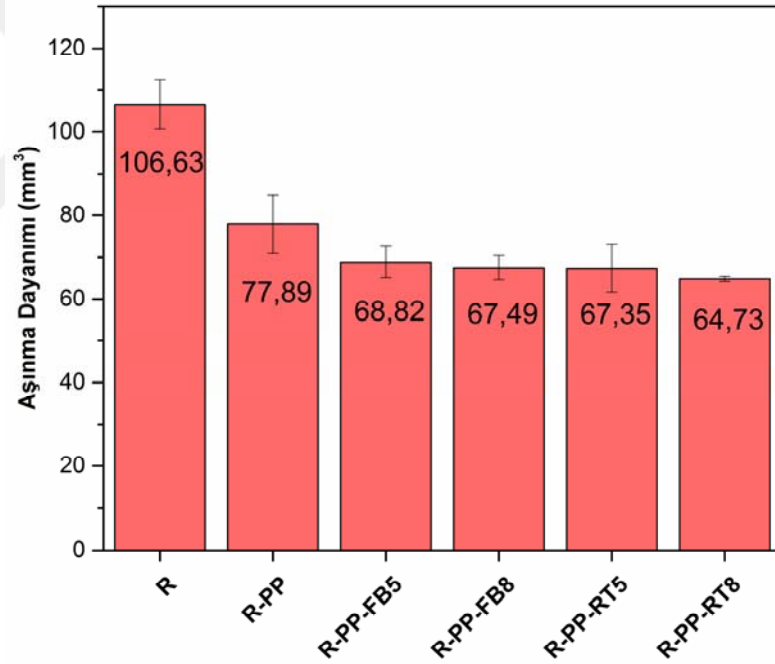
Elde edilen sonuçlar ANOVA metodu ile test edilildiğinde R ve R-PP arasında fark vardır (Çizelge 9.28, p değeri 0) bulunmuştur. R-PP ve uyumlaştırıcı eklenmiş formüller analiz edildiğinde benzer şekilde p değeri 0,05'ten küçük bulunduğu için fark vardır denilebilir (Çizelge 9.29, p değeri 0,03 < 0,05). İki analiz de aynı F_{kritik} değerine sahiptir ve bu değer 7,71'dir. Her iki analizin de F değerleri (29,33 ve 10,56) kritik F değerinden büyüktür ve örnek ortalamaları farklıdır denilebilir.

Çizelge 9.28 Varyans analiz sonucu (R – R-PP)

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	p-Value
Kodlar_aşınma	1	1239,1	1239,08	29,33	0,006
Error	4	169,0	42,25		
Total	5	1408,1			

Çizelge 9.29 Varyans analiz sonucu (R-PP – R-PP-RT8)

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	p-Value
Kodlar_aşınma	1	259,82	259,82	10,56	0,031
Error	4	98,46	24,62		
Total	5	358,28			



Şekil 9.24 EPDM-PP-Uyumuşturıcı formüllerine ait aşınma dayanımları (mm³)

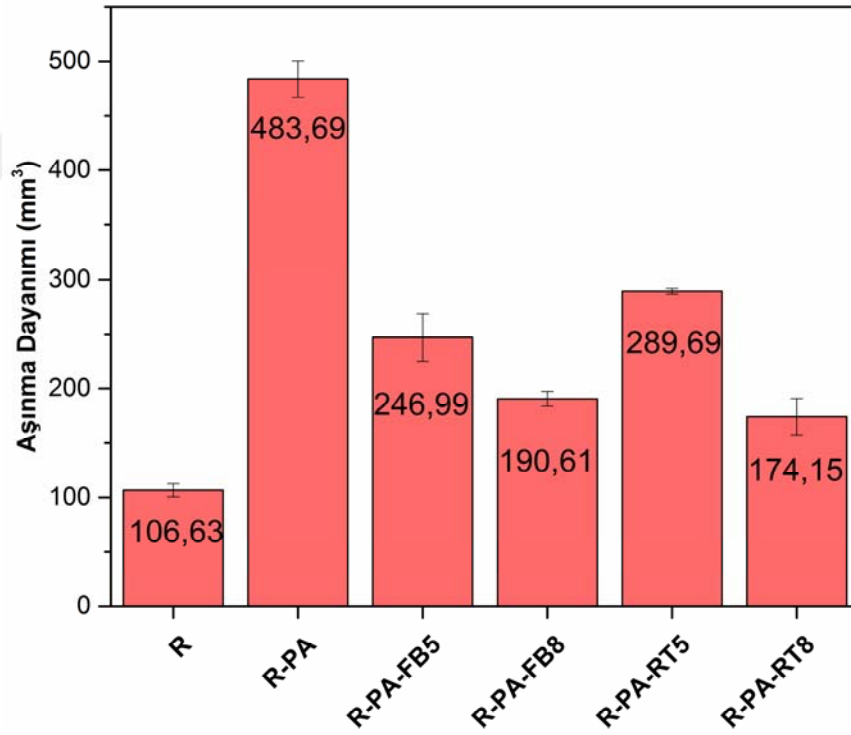
Şekil 9.25’de EPDM kompoziti ile PA karıştırıldığında aşınma miktarı verilmiştir. R-PP formülünün aşınma dayanımı R-PA formülüne göre 5 kat daha fazladır. Uyumuşturıcı kullanılması iyileşme sağlamıştır. MA-PP kullanıldığında en iyi iyileşme miktarları görülmüştür. MA-PP oranı arttıkça aşınma dayanımının da arttığı gözlemlenmektedir. MA-EPM eklendiğinde de oran arttıkça iyileşme artmaktadır. MA-EPM’deki maleik

grupları PA'deki amin grupları ile imidizasyon reaksiyonuna girerek EPDM ve PA arasındaki uyumlaşmayı artırır. Bu sayede özelliklerde iyileşme sağlanır [107].

Royaltuf eklendiği durumdaki iyileştirme ANOVA ile analiz edildiğinde p değeri 0,01 bulunmuş olup sonuçlar arasında fark olduğu söylenebilir (Çizelge 9.30). F_{kritik} değeri 18,51'dir ve analiz sonucu olan F değeri 93,93'tür. Bu değer kritik F değerinden büyüktür. Buna göre örnek ortalamaları farklıdır denilir.

Çizelge 9.30 Varyans analiz sonucu (R-PA-RT5 ve R-PA-RT8)

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	p-Value
Kodlar_aşınma	1	13.350,1	13.350,1	93,93	0,010
Error	2	284,3	142,10		
Total	3	13.634,4			



Şekil 9.25 EPDM-PA-Uyumlaştırıcı formüllerine ait aşınma dayanımları (mm³)

Bentonit içeren gruplarda PP eklenmesi aşınmayı azaltırken, uyumlaştırıcı eklenmesi az miktarda da olsa bir iyileşme sağlamıştır. Ancak uyumlaştırıcı tipleri arasında bir fark gözlemlenmemektedir.

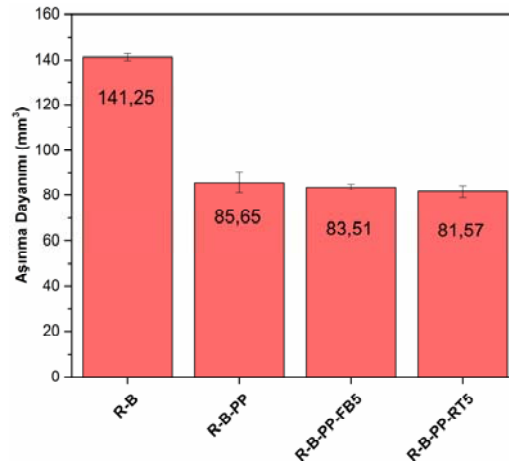
Bentonit içeren formüller ANOVA ile incelendiğinde R-B ve R-B-PP arasında fark vardır (Çizelge 9.31, p değeri 0) ve R-B-PP ile uyumlaştırıcı formüller arasında fark yoktur (Çizelge 9.32, p değeri > 0,05) çıkmıştır. F_{kritik} değerleri sırasıyla 10,13 ve 7,71'dir. İlk analizin F değeri olan 241,27 kritik F değerinden büyük olduğu için örnek ortalamaları farklı anakütlelere aittir. İkinci analizin F değeri 0,57'dir ve kritik F değerinden küçük olduğu için örnek ortalamaları aynı kütleyle aittir.

Çizelge 9.31 Varyans analiz sonucu (R-B – R-B-PP)

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	p-Value
Kodlar_aşınma	1	3.710,10	3.710,10	241,27	0,001
Error	3	46,13	15,38		
Total	4	3.756,23			

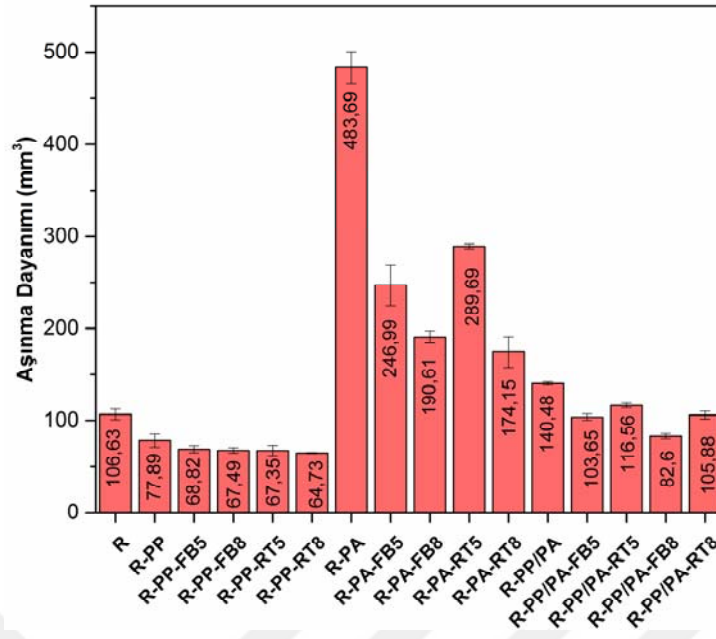
Çizelge 9.32 Varyans analiz sonucu (R-B-PP – R-B-PP-FB5)

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	p-Value
Kodlar_aşınma	1	6,853	6,853	0,57	0,492
Error	4	48,102	12,026		
Total	5	54,955			



Şekil 9.26 Bentonitli grupların aşınma miktarları (mm³)

EPDM/PP/PA kompozitlerine bakıldığında ise uyumlaştırıcı kullanılmadığında aşınma dayanımı azalırken, MA-PP 8 phr eklendiğinde en yüksek aşınma dayanımı gözlemlenmiştir.



Şekil 9.27 Tüm grupların aşınma miktarı (mm³)

9.2.3 Yoğunluk Tayini

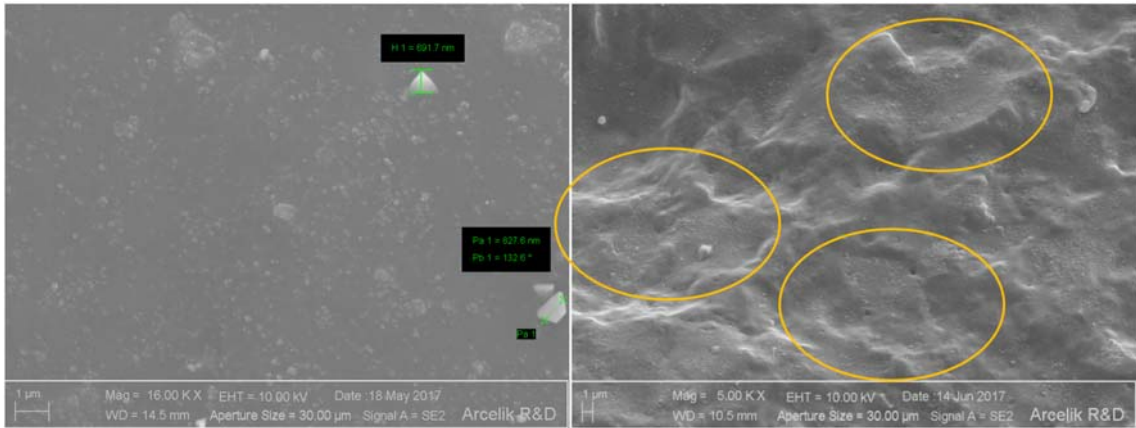
Yoğunluk değerleri Çizelge 9.33’de verilmiştir. Örneklerin yoğunluk değerleri genellikle birbirine yakındır ve 0.9-1 gr/cm³ arasında değişmektedir.

Çizelge 9.33 Tüm grupların yoğunluk ölçümleri (gr/cm³)

Numune Adı	Yoğunluk (gr/cm ³)	Numune Adı	Yoğunluk (gr/cm ³)
R	0,9469	R-PP-RT8	0,9197
R-B	0,9499	R-PA	0,9702
R-30	0,9095	R-PA-FB5	0,9662
R-B20	0,8979	R-PA-FB8	0,9639
R-B-PP	0,9342	R-PA-RT5	0,9609
R-B-PP-FB5	0,9274	R-PA-RT8	0,9663
R-B-PP-RT5	0,9198	R-PP/PA	0,9420
R-PP	0,9284	R-PP/PA-FB5	0,9358
R-PP-FB5	0,9210	R-PP/PA-RT5	0,9369
R-PP-FB8	0,9109	R-PP/PA-FB8	0,9419
R-PP-RT5	0,9289	R-PP/PA-RT8	0,9408

9.3 Morfolojik Özellikler

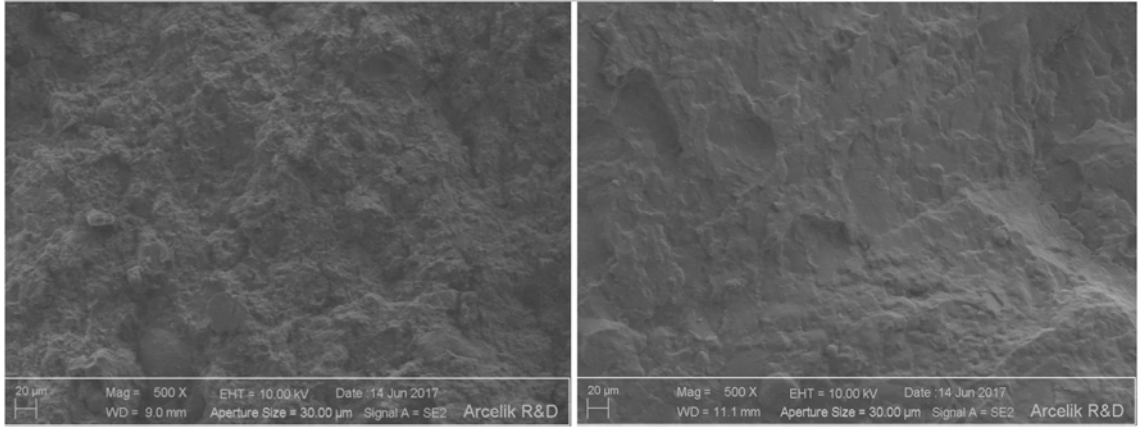
Taramalı elektron mikroskobundan alınan görüntüler incelenmiştir. EPDM kompozitine bakıldığında dağılmış halde bulunan partiküller göze çarpmaktadır (Şekil 9.28 (a)). Elemental analiz yapıldığında bu partiküllerin silika olduğu anlaşılmıştır. Üretilen EPDM hamurlarında silikanın homojen şekilde dağıtılabildiği sonucuna varılmaktadır.



Şekil 9.28 (a) EPDM kompoziti morfolojisi (b) EPDM/PP kompoziti morfolojisi

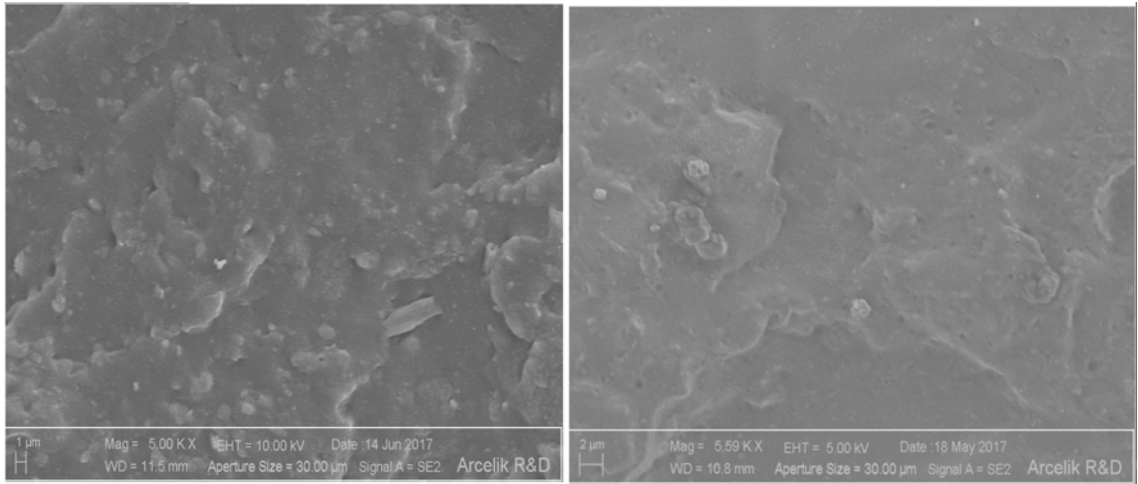
EPDM kompoziti ile PP karıştırıldığında elde edilen formül incelendiği zaman EPDM parçacıklarının PP matrisi içerisinde sürekli bir yapıda dağıldığı görülmektedir. (Şekil 9.28 (b)) EPDM parçacıklarının olduğu bölgelerde ise EPDM'in içerisindeki silika partikülleri de görülebilmektedir. (Şekil 9.28 üzerinde sarı ile işaretlenmiş bölgeler)

EPDM kompoziti ile PA karıştırıldığında elde edilen formül ile uyumlaştırıcı eklendiğinde elde edilen formül incelendiğinde, uyumlaştırıcı varlığında matrisin daha sürekli bir yapıda olduğu ve EPDM parçacıklarının daha az kümeleştiği görülmektedir. (Şekil 9.29) Uyumlaştırıcı eklenmesi kompozitin arayüz enerjisini düşürerek morfolojiyi daha sabit bir yapıya getirmektedir. Bu da matris içerisinde oluşabilecek kümeleşmeleri engellemektedir [104].



Şekil 9.29 (a)EPDM/PA (b) EPDM/PA/MA-g-PP kompozitlerinin morfolojisi

EPDM/PP/PA kompozitleri incelendiğinde ise uyumlaştırıcı kullanılmayan kompozit içerisinde kümeleşmeler ve homojen olmayan bir morfoloji gözlemlenirken, uyumlaştırıcı varlığında homojen ve sürekli bir yapı gözlemlenmiştir. Yapılan araştırmalarda maleik anhidrit ile modifiye edilmiş PP'nin (MA-g-PP) EPDM/PP/PA kompozitlerinde kauçuk fazı yerine sadece PP ve PA ile etkileşime girdiği bulunmuştur. Bu durumda Şekil 9.30'da verilen uyumlaştırıcı olarak MA-g-PP içeren örneğin morfolojik yapısındaki iyileşme, PP ve PA arasında oluşan etkileşimi sonucunda meydana gelen kopolimerin matris dağılımını etkilemesi ile oluşmuştur [84]. Morfolojik yapının mekanik, termal ve elastik özellikleri direkt olarak etkilemesinden ötürü R-PP/PA-RT8 kodlu numune en iyi mekanik özellikleri göstermektedir.



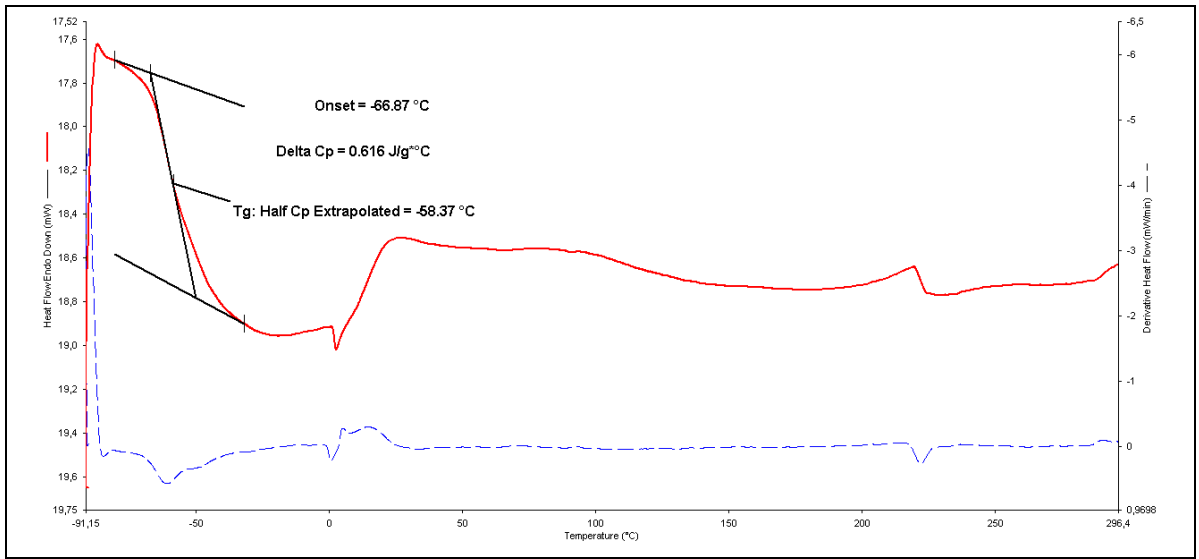
Şekil 9.30 (a) EPDM/PP/PA (b) EPDM/PP/PA MA-g-PP ile uyumlaştırılmış kompozitler

9.4 Termal Özellikler

9.4.1 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Sonuçları

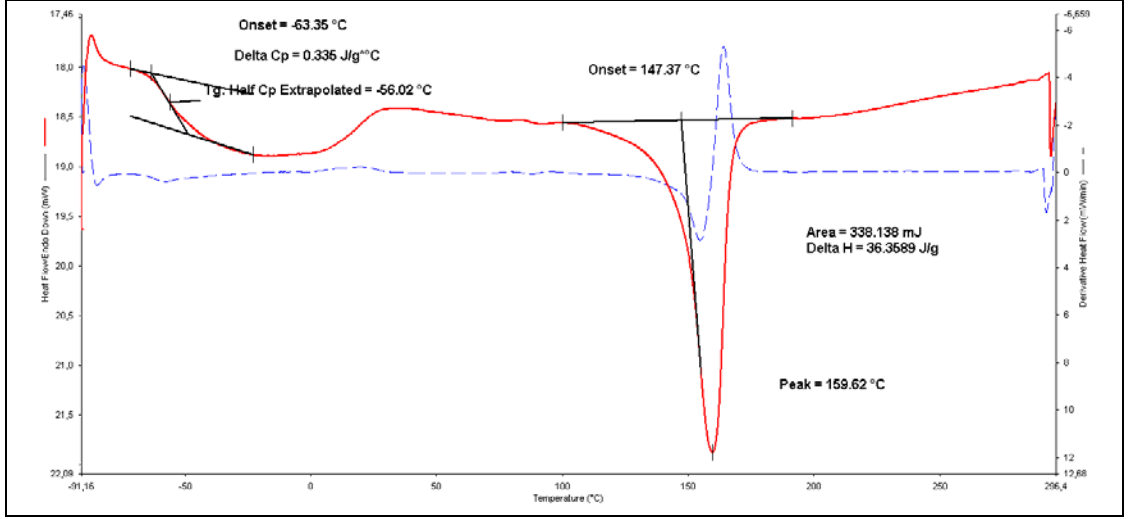
Elde edilen formüllerin camsı geçiş sıcaklıkları, erime sıcaklıkları ve ısı kapasitelerinin tespiti için diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı ile testler yapılmıştır.

R formülüne ait DSC grafiğinde beklendiği üzere sadece camsı geçiş sıcaklığı görülmüş olup -60°C 'de gerçekleşmiştir. Formül içerisinde termoplastik bir malzeme bulunmadığı için ayrıca bir erime sıcaklığı bulunmamaktadır.

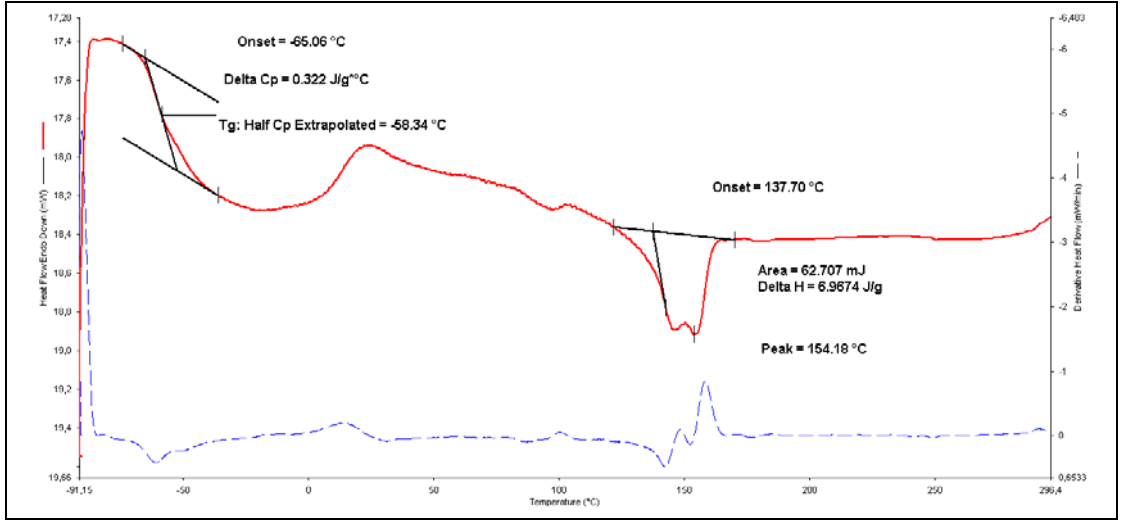


Şekil 9.31 EPDM'e ait DSC grafiği

R-PP ve R-PA formüllerinin içerisinde termoplastik polimerler olduğu için ayrıca bir erime sıcaklığı bulunmaktadır. EPDM'in işlenme sıcaklıklarını 200°C 'nin altında tutabilmek için düşük sıcaklıklarda eriyen poliamid temin edilmiştir. Bu yüzden hem R-PP'nin hem de R-PA'nın erime sıcaklıkları benzer olup sırasıyla 159°C ve 154°C bulunmuştur.

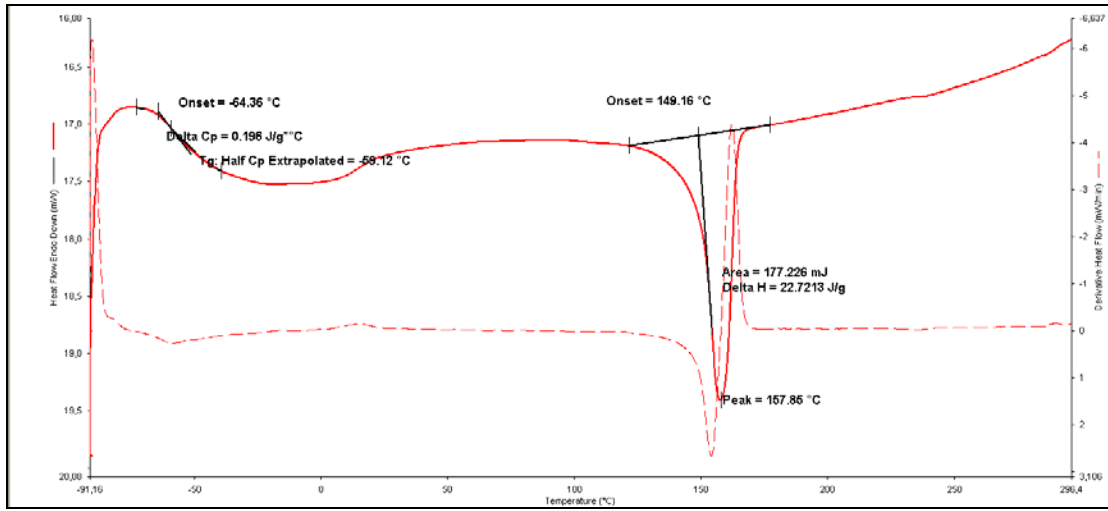


Şekil 9.32 R-PP'ye ait DSC grafiği

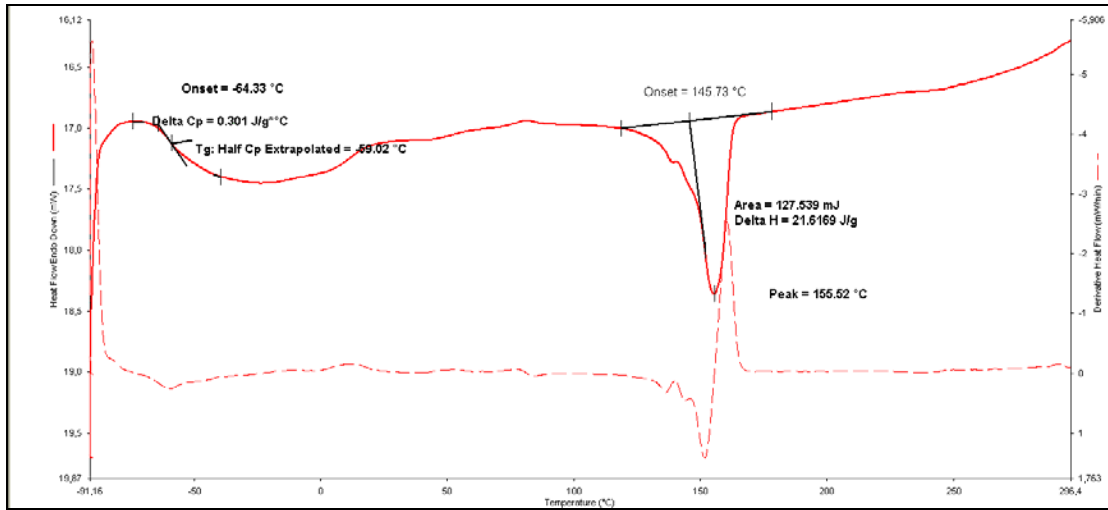


Şekil 9.33 R-PA'ya ait DSC grafiği

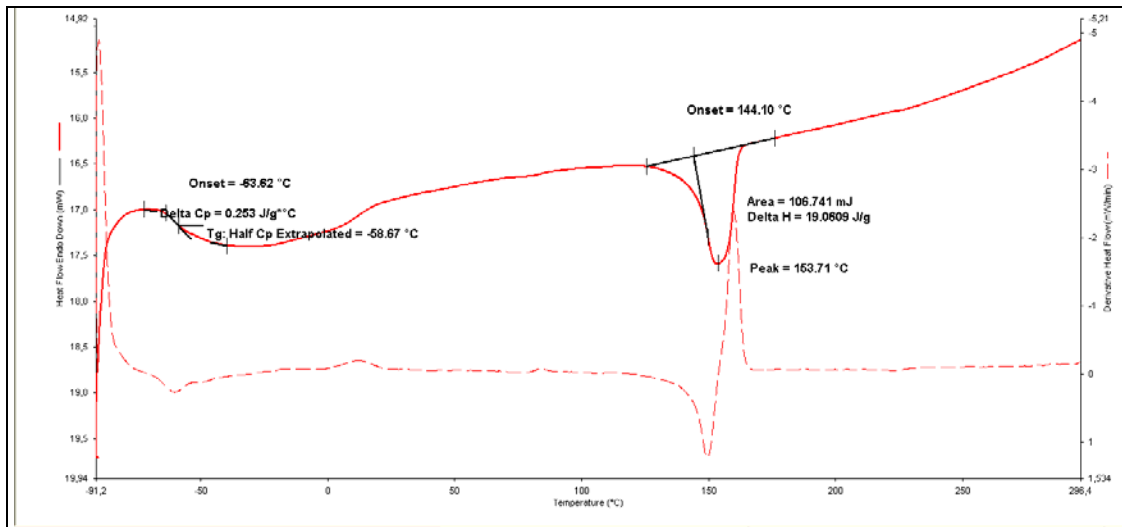
R-PP-PA ve bu formüle uyumlaştırıcı eklenerek hazırlanan R-PP-PA-FB8 ve R-PP-PA-RT5 formüllerinin de DSC grafikleri incelendiğinde -59°C civarında camı geçiş sıcaklığı ile 153°C - 155°C aralığında erime sıcaklığı tespit edilmiştir.



Şekil 9.34 R-PP-PA'ya ait DSC grafiği



Şekil 9.35 R-PP-PA-FB8'e ait DSC grafiği



Şekil 9.36 R-PP-PA-RT5'e ait DSC grafiği

Termal analizlerin sonunda elde edilen veriler Çizelge 9.34'te verilmiştir. DSC sonuçları birinci ısıtma, soğutma ve ikinci ısıtma için ayrı ayrı verilmiştir. Ayrıca % kristalinite hesabı da Formül 9.1'e göre yapılmıştır [108].

$$\frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f100\%}^o \cdot w} \times 100 \quad (9.1)$$

ΔH_f : Görünür entalpi

w: Ağırlık oranı

$\Delta H_{f100\%}$: Referans polimerin %100 kristalin olması durumundaki entalpisi

PP ve PA6 için alınan referans değerler sırasıyla 207,1 J/g ve 230,1 J/g'dır [109].

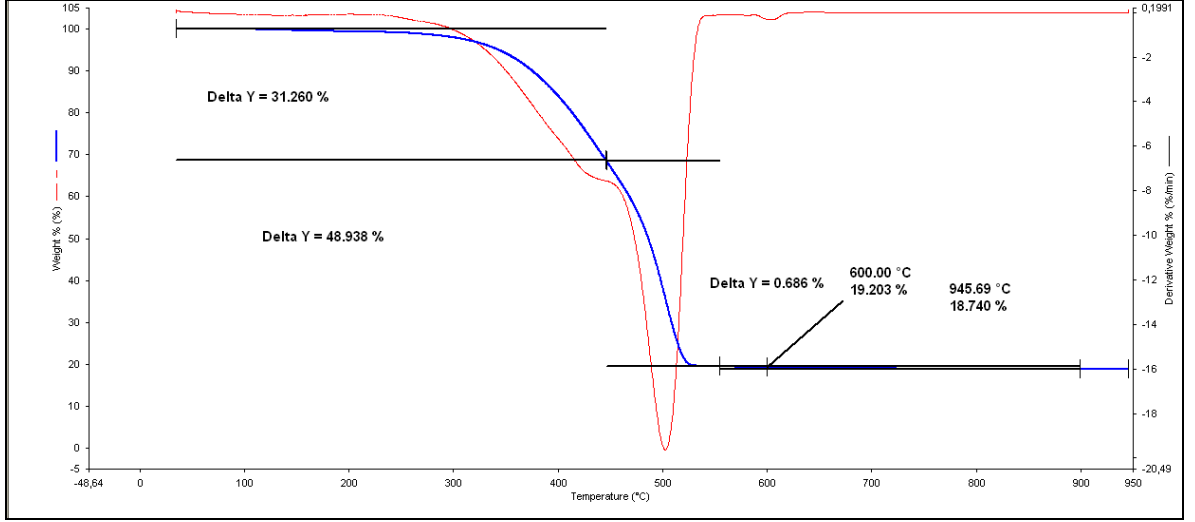
Çizelge 9.34 DSC sonuçları ve kristalinite oranları

Numuneler	Birinci Isıtma				Soğutma		İkinci Isıtma			
	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	ΔH_{m1} (J/g)	X _c (%)	T _c (°C)	ΔH_c (J/g)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	ΔH_{m2} (J/g)	X _c (%)
R	-	-			-9,78	0,2354	-	-		
R-PP	142,95	168,84	31,31	58,36	103,49	-34,49	147,40	166,97	35,92	66,96
R-PA	115,32	147,89	5,36	8,99	93,67	-6,94	137,57	160,95	7,16	12,02
R-PP-PA	147,46	166,18	24,60	44,46	107,08	-23,32	149,14	164,34	23,02	41,59
R-PP-PA-FB8	139,70	164,32	24,93	47,63	107,36	-18,80	145,63	162,72	22,77	43,50
R-PP-PA-RT5	138,94	161,84	20,17	37,77	104,38	-19,72	143,96	161,63	20,07	37,57

9.4.2 Termogravimetrik Analiz Sonuçları

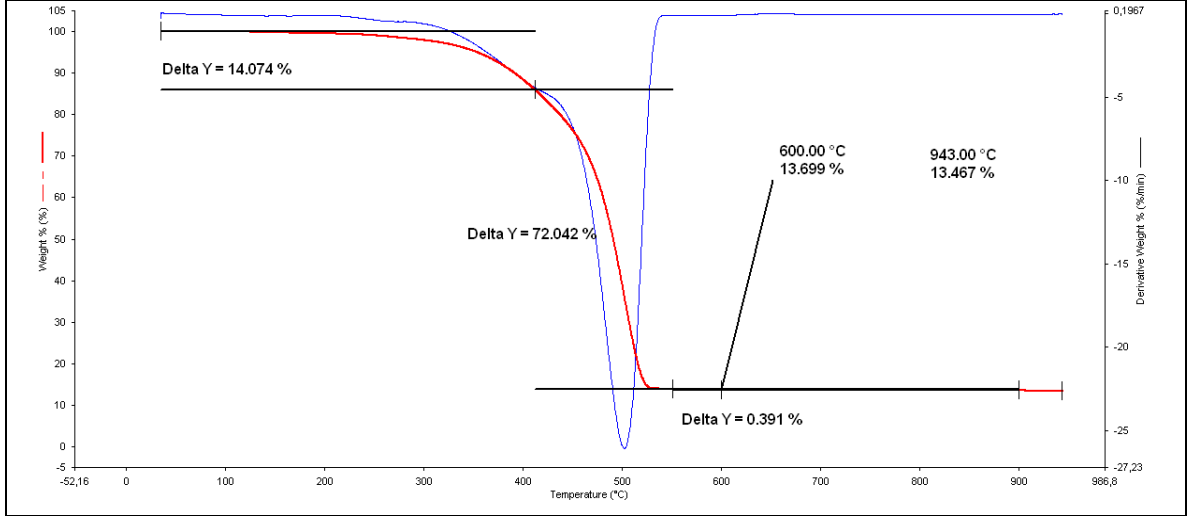
Formüllerin içerisindeki dolgu miktarı belirlemek ve aynı zamanda organik bileşenlerin bozundukları sıcaklık aralığının tespiti için termogravimetrik analizler yapılmıştır.

R formülünün toplam phr'ı 266,8'dir. İçerisindeki silika miktarı 50 phr olup R formülü içerisindeki dolgu oranı %18,7'dir. Teorik olarak elde edilen sonucu TGA grafiği ile karşılaştırıldığında sonuçların tutarlı olduğu görülmektedir. TGA sonucunda 945°C'de kalan miktar %18,7 olarak belirlenmiştir (Şekil 9.37).



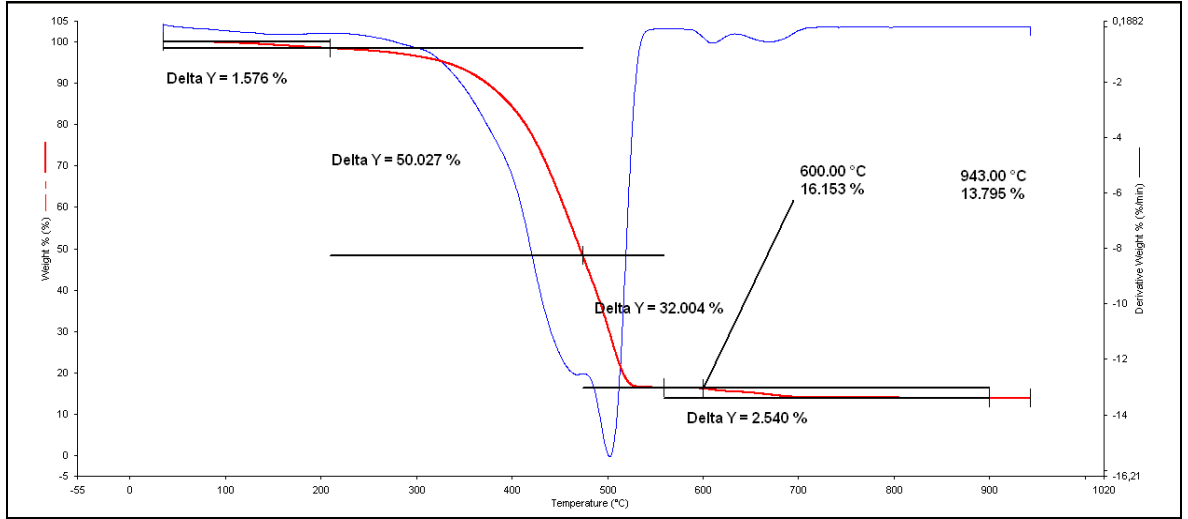
Şekil 9.37 R'ye ait TGA grafiği

R-PP içerisindeki kauçuk kısmın oranı %74,1'dir. Buna göre dolgu miktarı hesabı için bu oranın %18,7'si alınır ve dolgu yüzdesi %13,9 olarak hesaplanır. TGA grafiğine bakıldığında bu oranın %13,5 olduğu görülmektedir (Şekil 9.38). Bu iki sonucun birbiri ile paralel olduğu ve ekstrüder beslemesinde problem olmadığı düşünülmektedir.



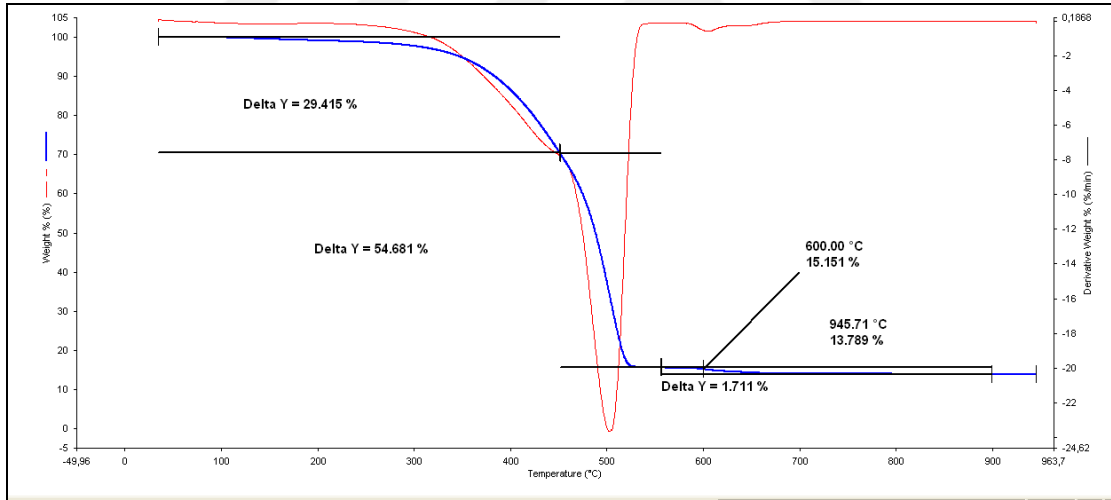
Şekil 9.38 R-PP'ye ait TGA grafiği

Benzer şekilde R-PA'ya ait dolgu miktarının da teorik hesabı %13,9 olarak hesaplanmaktadır. TGA sonucuna göre dolgu miktarı %13,8 olarak gerçekleştiği için dolgu miktarının teorik hesap ile aynı olduğu kabul edilmiştir (Şekil 9.39).



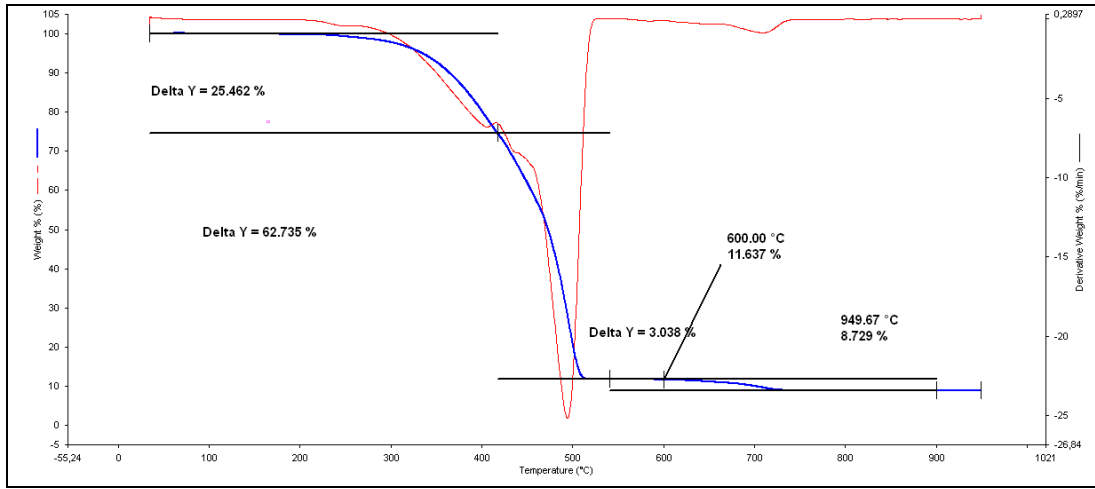
Şekil 9.39 R-PA'ye ait TGA grafiği

Uyumlaştırcılı üçlü kompozitlerden olan R-PP-PA-FB8 formülüne ait dolgu miktarı analiz edildiğinde TGA'dan %13,8 değeri bulunmaktadır (Şekil 9.40). Teorik hesaba göre bu oran %13,1 olarak hesaplanmıştır. İki sonucun birbiri ile uyumlu olduğu düşünülmektedir.



Şekil 9.40 R-PP-PA-FB8'e ait TGA grafiği

Bentonitli formüllerden olan R-B20 formülüne ait TGA sonucuna göre dolgu miktarı %8,7'dir (Şekil 9.41). Teorik hesaba göre bu oran %8,4 olarak bulunmaktadır. Buna göre dolgu miktarlarının paralel olduğu düşünülmektedir.



Şekil 9.41 R-B20'ye ait TGA grafiği

TGA sonuçları tablo halinde Çizelge 9.35'te verilmiştir.

Çizelge 9.35 TGA sonuçları

Numuneler	T _i (°C)	T _{maks} (°C)	T _{max} 'taki Katı Kalıntı (%)	950°C'deki Katı Kalıntı (%)
R	256	542	19,20	18,74
R-PP	251	532	13,70	13,47
R-PA	165	532	16,15	13,80
R-PP-PA-FB8	219	529	15,15	13,79
R-B-20	259	520	11,64	8,73

9.5 Karakterizasyon Sonuçları

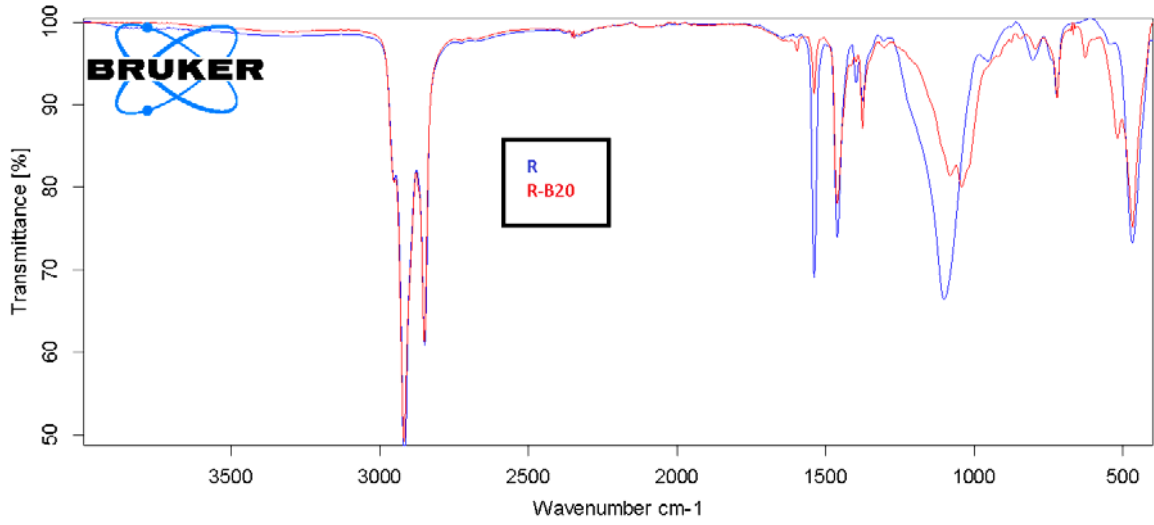
Hazırlanan formüllerin karakterizasyonu için FTIR cihazı kullanılmıştır.

R ve R-B20 formüllerine ait FTIR grafikleri Şekil 9.42'te verilmiştir.

2918 ve 2850 cm⁻¹ dalgaboylarında görülen keskin pikler EPDM polimerik zincirindeki –CH bağ gerilmelerine bağlı titreşimlerden kaynaklanmaktadır. 1460 cm⁻¹ 'de görülen absorbance metilen (-CH₂) gruplarının açılal deformasyonundan; 1376 cm⁻¹'de görülen absorbans değeri ise metil (-CH₃) gruplarının açılal deformasyonundan kaynaklanmaktadır [110].

1101 cm^{-1} dalgaboyunda görülen geniş spectrum ise numunedeki EPDM hamurunun içerdiği silikadan kaynaklı Si-O-Si bağ gerilmelerine aittir. 468 cm^{-1} 'de görülen pik ise yine silikaya ait Si-O bağlarının düzlem dışı deformasyonlarından kaynaklanmaktadır [111].

850 cm^{-1} mertebelerinde görülen pik değerlerinin bentonitin yapısında bulunan Al-OH-Mg bağlarından, 750-780 cm^{-1} bantındaki pik değerlerinin ise Fe³⁺-OH-Mg bağlarına ait olduğu literatürde belirtilmektedir. 628-670 cm^{-1} bantındaki gerilmeler ise Si-O-Al ve Si-O-Mg bağları ile ilişkilendirilmektedir [112-114].

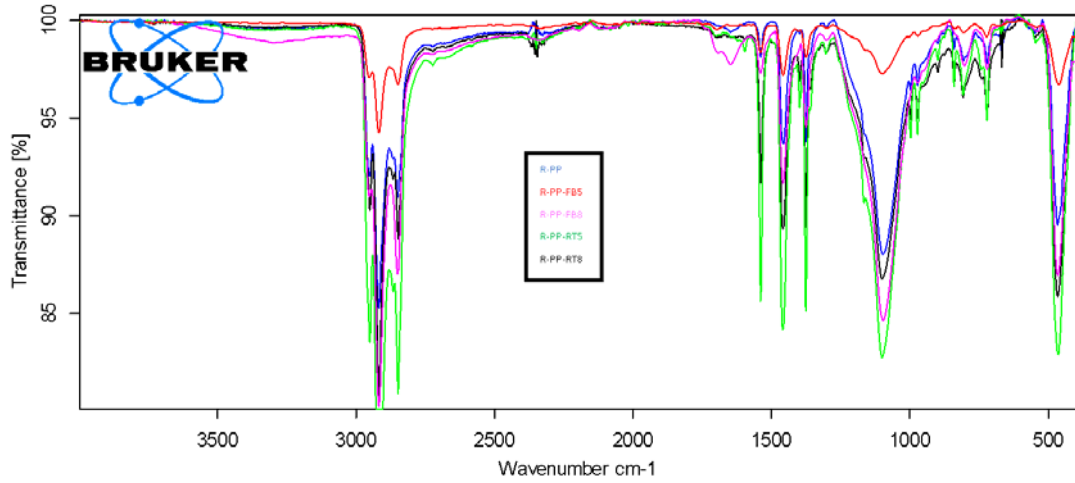


Şekil 9.42 R ve R-B20 formüllerine ait FTIR grafikleri

R-PP ve uyumlaştırıcı içeren formüllere ait FTIR grafikleri Şekil 9.43'te verilmiştir.

2917 ve 2850 cm^{-1} dalgaboyunda görülen keskin pikler EPDM polimerik zincirindeki –CH bağ gerilmelerine bağlı titreşimlerden kaynaklanmaktadır. 1457 cm^{-1} 'de görülen absorbance metilen (-CH₂) gruplarının açısız deformasyonundan; 1376 cm^{-1} 'de görülen absorbans değeri ise metil (-CH₃) gruplarının açısız deformasyonundan kaynaklanmaktadır [110]

1098 cm^{-1} dalgaboyunda görülen geniş spectrum ise numunedeki EPDM hamurunun içerdiği silikadan kaynaklı Si-O-Si bağ gerilmelerine aittir. 467 cm^{-1} 'de görülen pik ise yine silikaya ait Si-O bağlarının düzlem dışı deformasyonlarından kaynaklanmaktadır [111].



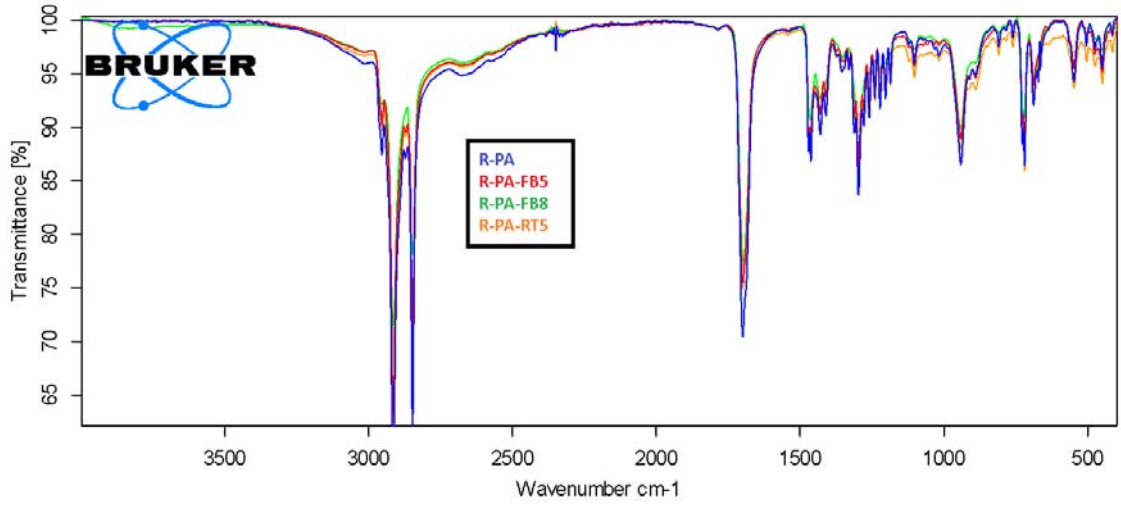
Şekil 9.43 R-PP ve uyumlaştırıcı formüllerine ait FTIR grafikleri

R-PA ve uyumlaştırıcı içeren formüllere ait FTIR grafikleri Şekil 9.44'te verilmiştir.

2914 ve 2847 cm^{-1} dalgaboyunda görülen keskin pikler EPDM polimerik zincirindeki –CH bağ gerilmelerine bağlı titreşimlerden kaynaklanmaktadır. 1462 cm^{-1} 'de görülen absorbance metilen ($-\text{CH}_2$) gruplarının açılmal deformasyonundan; 1374 cm^{-1} 'de görülen absorbans değeri ise metil ($-\text{CH}_3$) gruplarının açılmal deformasyonundan kaynaklanmaktadır [110].

1462 cm^{-1} dalgaboyunda görülen absorbans değeri -NH bağ deformasyonu ve $-\text{CH}_2$ bağlarının kesilme hareketlerinden kaynaklanmaktadır. 1699 cm^{-1} 'deki pik değeri ise amid bandındaki C=O bağ gerilmelerinden ileri gelmektedir. 650-750 cm^{-1} dalgaboyu arasında görülen pik değeri ise N-H bağlarının sallanma (wagging) hareketinden kaynaklanmaktadır [112, 113].

941 cm^{-1} dalgaboyunda görülen geniş spectrum ise numunedeki EPDM hamurunun içerdiği silikadan kaynaklıdır [111].



Şekil 9.44 R-PA ve uyumlaştırıcı formüllerine ait FTIR grafikleri

9.6 Yaşlandırma Sonuçları

Etüvde ve su buharı cihazında 300 saat bekletilen numuneler cihazlardan alınarak testleri gerçekleştirilmiştir.

Çekme ve yırtılma sonuçları Sonuçlar Çizelge 9.36 ve Çizelge 9.37’de, numunelerin test sonundaki görselleri Şekil 9.45’de verilmiştir. Parantez içerisinde yazan değerler standart sapmaları göstermektedir.

Çizelge 9.36 Yaşlandırma sonunda çekme dayanımı sonuçları

Numuneler	Başlangıç	Sıcak Ortamda (100°C)		Su Buharında (95°C)	
	(Mpa)	(Mpa)	Değişim (%)	(Mpa)	Değişim (%)
R	4,69 (0,18)	3,45	-26%	3,76 (0,11)	-20%
R-PP	10,99 (0,27)	9,86	-10%	10,06 (0,16)	-8%
R-PA	3,25 (0,14)	4,7	45%	3,85 (0,24)	18%
R-PP-FB8	10,38 (0,29)	9,88	-5%	9,71 (0,48)	-6%
R-PA-FB8	4,23 (0,16)	5,6	32%	5,12 (0,33)	21%
R-PP-RT8	11,05 (0,28)	8,37	-24%	7,69 (0,37)	-30%
R-PA-RT8	5,83 (0,21)	6,73	15%	6,12 (0,22)	5%
R-PP/PA	5,96 (0,26)	6,03	1%	6,25 (0,29)	5%
R-PP/PA – FB8	11,46 (0,19)	10,88	-5%	10,38 (0,32)	-9%
R-PP/PA – RT8	5,64 (0,26)	6,38	13%	6,10 (0,28)	8%

Çizelge 9.37 Yaşlandırma sonunda yırtılma dayanımı sonuçları

Numuneler	Başlangıç	Sıcak Ortamda (100°C)		Su Buharında (95°C)	
	(Mpa)	(Mpa)	Değişim (%)	(Mpa)	Değişim (%)
R	21,48 (0,8)	15,45	-28%	19,59 (1,4)	-9%
R-PP	68,2 (2,1)	63,37	-7%	59,93 (3,2)	-12%
R-PA	15,00 (1,0)	47,84	219%	23,21 (2,8)	55%
R-PP-FB8	69,92 (3,2)	62,43	-11%	61,69 (4,5)	-12%
R-PA-FB8	32,42 (0,2,8)	45,73	41%	36,11 (2,9)	11%
R-PP-RT8	66,29 (2,9)	57,75	-13%	56,49 (3,6)	-15%
R-PA-RT8	31,79 (2,1)	51,93	63%	28,25 (2,7)	-11%
R-PP/PA	42,59 (2,5)	43,16	1%	44,14 (3,1)	4%
R-PP/PA – FB8	68,96 (4,5)	67,88	-2%	62,34 (3,8)	-10%
R-PP/PA – RT8	52,24 (3,8)	49,99	-4%	47,54 (3,2)	-9%

Kauçuk bazlı bir komponentin servis ömrünü tahminlemenin en bilinen yolu komponent ya da bir test örneği üzerinde hızlandırılmış yaşlandırma testi yürütmektir. Literatürde verilen polimerik malzemelerin yüksek sıcaklık ile mekanik özelliklerindeki değişimler Arrhenius eşitliği ile modellenenilmektedir. Ancak kauçuklar için sıcaklık altındaki değişimleri böyle bir eşitlik ile ilişkilendirmek pek mümkün olmamaktadır. Bunun temel sebebi vulkanize kauçukların kompleks kimyasal yapıları olarak gösterilmektedir [115].

Çekme dayanımı ve kopma uzaması başta olmak üzere mekanik özellikler ile yaşlandırma sıcaklıkları arasında direkt bir ilişki bulunmaktadır. Sıcaklık değeri yükseldikçe çekme dayanımı ve kopma uzaması da belirgin ölçüde azalmaktadır. Kauçuklarda termal yaşlandırma iki temel mekanizma üzerinden ilerlemektedir: bunlar çapraz bağlanma ve zincir açılma hareketidir (chain scission). Çapraz bağlanma genellikle sıcaklık etkisi ile meydana gelmektedir ve belirli bir noktaya kadar sertlik başta olmak üzere mekanik özellikleri arttırıcı yönde etki yapmaktadır. Çapraz bağlanma malzemenin modülünü arttırmakta ve uzama yeteneğini kötüleştirir. Moleküler zincirlerin açılma hareketi de kopma uzaması başta olmak üzere elastomerik malzemelerin dayanımını kötüleştirir [116]. Ayrıca kauçuk faz içeren malzemeler polimerik zincirlerindeki doymamış C-C çift bağları nedeniyle oksidatif bozunmaya karşı oldukça duyarlıdır ve sıcaklık etkisi oksidatif yaşlanmayı da tetiklemektedir [117].

Yaşlandırma test sonuçlarına göre sadece formülde EPDM olduğu zaman hem etüvde hem de su buharında yaşlandırma sonucunda mekanik özelliklerde azalma olmuştur (%20 ve üzeri oranlarda). Formüle PP ilave edildiğinde mekanik özelliklerdeki düşme azalmıştır (%10 seviyesine gerilemiştir). İlave olarak PA eklendiğinde mekanik özelliklerde azalma yerine artma olmuştur (%20'den daha yüksek oranlarda). Bu sonuçlar PA'in katılması ile kompozit malzemelerin kullanım sıcaklığının arttığını göstermektedir.

R-PP, R-PP-FB8 ve R-PP-RT8 formüllerinin yaşlanma sonuçlarına bakıldığında MA-PP uyumlaştırıcısının eklenmesi ile sıcaklığın etkisinin azaldığı görülmektedir (%10 olan azalma %5'e, %8 olan azalma %6'ya gerilemiştir). Buna karşılık MA-EPM'in katıldığı

durumda yaşlanma özelliklerinde bir iyileşme görülmemiştir (%10 olan azalma %45'e, %8 olan azalma ise %30'a artmıştır).

PA'li formüllerde ise hem uyumlaştırıcısız hem de uyumlaştırıcılı kompozitlerin mekanik dayanımlarında sıcaklıkla iyileşme görülmüştür (%5 ile %45 arasında değişen oranlarda). Uyumlaştırıcılı formüllerdeki değişim göreceli olarak daha düşük olmakla birlikte başlangıç değerleri daha yüksek olduğu için yaşlanma sonundaki en yüksek dayanımlar bu formüllerde görülmüştür (6,73 MPa).

Sıcaklık kaynaklı zincir açılması, çapraz bağlanma ve oksidatif bozunma dışında polimerik matrisin içinde bulunan düşük molekül ağırlıklı bazı bileşenlerin matris dışına migrasyonunun da mekanik özellikleri olumsuz yönde etkilediği bilinmektedir [118, 119].

Kauçuk faz içeren bir malzeme uzun süre yüksek sıcaklığa maruz kaldığında genellikle sertleşerek sönümlene yeteneğini kaybetmektedir. Bu yaşlanma süreci temelde histerik kayıplardan kaynaklanmakta ve sadece malzemenin mekanik özelliklerini değil servis ömrünü de kötüleştirmektedir [120].

Yaşlanma sürecindeki kimyasal değişimler tersinir olmayan reaksiyonlardır ve bozunmayı tetiklemektedir. Malzemenin mekanik özelliklerini de etkilen bu reaksiyonlar çapraz bağlanma ve istenmeyen kovalent bağların oluşumu ya da parçalanması olarak açıklanmaktadır. Sıcaklığın yükselmesi ile birlikte tersinir olmayan kimyasal değişimlerin oranı da artmaktadır. Fiziksel değişimler ise moleküler zincirlerin hareketinden ileri gelmektedir ve tersinir değişimlerdir. Bir diğer tersinir fiziksel değişim ise 'termal genleşme'dir. Tersinir termal genleşmenin mekanik özelliklere ve malzemenin servis ömrüne etkisi ise diğer etkilere oranla ihmal edilebilecek düzeydedir [120].

Tek başına kullanılan polimerlerde termal genleşme mekanik özellikleri çok fazla etkilemezken, kompozit halindeki polimerik malzemelerin termal genleşmelerinin farklı oranda gerçekleşmesi ara yüzdeki bağlantı noktalarının zayıflamasına neden olmakta ve matrisin mekanik özelliklerini kötüleştirmektedir [121].



Şekil 9.45 Yaşlandırma sonrası test numunelerin görseli

PA6'nin bozunmasının en bilinen sonucu numune üzerinde görülen sararma ve diğer renk bozulmalarıdır. Şekil 9.45'te numunelerin yaşlandırma sonundaki görselleri bulunmaktadır. Literatürde bu durumun nedeni; birincil amino grupları ile karbonil grupları arasındaki kimyasal reaksiyon sonucu oluşan azomethine grupları olarak gösterilmektedir. Bu grupların etkisi ile birlikte zaman zaman sarıdan kahverengiye hatta siyaha doğru değişen gözle görülür renklenmeler meydana gelmektedir [122].

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, her geçen gün önemi ve kullanımı artan plastik kompozit malzemelerin farklı alanlarda değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Termoplastik elastomerlerin mevcut ticari ürünlerinin büyük kısmı EPDM-PP kompozitlerinden oluşmaktadır. Buradaki en büyük kısıtlardan birisi kullanım sıcaklığıdır. Kullanım sıcaklığının artırılması ile ilave kullanım alanları oluşturulabilecektir. Yapıya PA katılması ile oluşan uyumsuz yapının mekanik özellikleri düşürdüğü gözlemlenmiştir. Bu üçlü kompozitin uygun uyumlaştırıcı ile etkileşime girebilen bir hale dönüştürülmesi gerekmektedir. Aynı zamanda son zamanlarda araştırmalarda sıklıkla yer alan beyaz dolgulardan olan bentonitin üçlü kompozitlerdeki etkisi incelenerek farklı tip dolguların özellikleri tespit edilmiştir.

Çekme dayanımı için özet sonuçlar aşağıda verilmiştir.

- Kauçuk kompozitindeki dolgu malzemesi silika yerine bentonit olduğunda çekme dayanımında azalma görüldüğü,
- Kompozitteki silika oranı 50 phr'dan 30 phr'a düşürüldüğünde çekme dayanımında yarıdan fazla azalma olduğu;
- Silika formülden çıkartılıp sadece bentonit koyulduğunda kauçuk formülleri arasındaki en düşük çekme dayanımı elde edildiği,
- Kauçuk kompozitine polipropilen eklendiği durumda çekme dayanımının arttığı ve özellikle uyumlaştırıcı olarak MA-EPM katıldığı durumda EPDM-PP kompozitlerindeki en yüksek çekme dayanımına ulaşıldığı,

- Kauçuk kompozitine poliamid eklendiğinde çekme dayanımında azalma olduğu ancak buna karşılık uyumlaştırıcı ile bu dayanımın yaklaşık iki katına çıktığı,
- Formülde bentonit kullanıldığı ve polipropilen ile kauçuk formülün karıştırıldığı durumda en yüksek çekme dayanımının MA-PP ajanının kullanılması ile elde edildiği belirlenmiştir.

Yırtılma dayanımı için özet sonuçlar aşağıda verilmiştir.

- Kauçuk kompozitindeki dolgu malzemesi silika yerine bentonit olduğunda yırtılma dayanımında azalma görüldüğü,
- Kompozitteki silika oranı 50 phr'dan 30 phr'a düşürüldüğünde yırtılma dayanımında önemli miktarda azalma olduğu;
- Silika formülden çıkartılıp sadece bentonit koyulduğunda yırtılma dayanımında azalma olduğu ancak silika-bentonit kompozitine göre daha iyi bir değer elde edildiği,
- Kauçuk kompozitine polipropilen eklendiği durumda yırtılma dayanımının 3 kata yakın arttığı ancak uyumlaştırıcı ilavesi ile kayda değer bir değişim olmadığı,
- Kauçuk kompozitine poliamid eklendiğinde yırtılma dayanımında azalma olduğu ancak uyumlaştırıcı ilavesi ile özellikle de MA-EPM katkısı ile yırtılma dayanımında ciddi bir artış görüldüğü,
- Formülde bentonit kullanıldığı ve polipropilen ile kauçuk formülün karıştırıldığı durumda uyumlaştırıcının kayda değer bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.

Dinamik mekanik analiz için özet sonuçlar aşağıda verilmiştir.

- Kauçuk kompoziti ile termoplastik fazın karıştırılmasıyla kayıp ve depolama modüllerinde artış sağlandığı,
- Kauçuk fazı termoplastik fazın sönümleme faktörünü arttırdığı,
- EPDM-PA kompozitinin tan delta değerinin EPDM-PP ve EPDM-PP-PA formüllerine göre daha düşük olduğu görülmüştür.

Sertlik için özet sonuçlar aşağıda verilmiştir.

- Kauçuk kompozitindeki dolgu malzemesi silika yerine bentonit olduğunda sertlikte azalma olduğu,
- Silika oranın azaldıkça sertliğin düştüğü;
- Silika formülden çıkartılıp sadece bentonit koyulduğunda benzer şekilde sertliğin yine azaldığı,
- Kauçuk kompozitine polipropilen eklendiği durumda sertliğin iki kattan fazla arttığı ve uyumlaştırıcı ile çok önemli bir değişim göstermediği,
- Kauçuk kompozitine poliamid eklendiğinde polipropilen ile benzer sonuçlar verdiği ve sertliğin iki kata yakın arttığı,
- Formülde bentonit kullanıldığı ve polipropilen ile kauçuk formülün karıştırıldığı durumda silika ile benzer sonuçlar verdiği ve uyumlaştırıcının önemli bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir.

Aşınma dayanımı için özet sonuçlar aşağıda verilmiştir.

- Kauçuk kompozitindeki dolgu malzemesi silika yerine bentonit olduğunda aşınma dayanımında azalma olduğu,
- Kompozitteki silika oranının azalması ile aşınma dayanımının azaldığı;
- Silika formülden çıkartılıp sadece bentonit koyulduğunda sadece silika olan duruma göre aşınma dayanımında azalma olduğu,
- Kauçuk kompozitine polipropilen eklendiği durumda aşınma dayanımında önemli miktarda iyileşme olduğu ve bu etkinin uyumlaştırıcı ile daha da arttığı,
- Kauçuk kompozitine poliamid eklendiğinde aşınma dayanımının yaklaşık 5 kat azaldığı ancak uyumlaştırıcı ilavesi ile dayanımın yaklaşık iki kat attığı,
- Formülde bentonit kullanıldığı ve polipropilen ile kauçuk formülün karıştırıldığı durumda aşınma dayanımını arttığı görülmüştür.

Morfolojik özellikler için özet sonuçlar aşağıda verilmiştir.

- Üretilen kauçuk kompozitlerindeki silikanın homojen olarak dağıtılabildiği,

- EPDM-PP kompozitlerinde, EPDM'in PP matrisi içerisinde düzgün dağıldığı ve silikaların da EPDM içerisinde dağıldığı,
- EPDM-PA kompozitlerinde, uyumlaştırıcı ile EPDM'in PA içerisinde dağıldığı ve EPDM parçacıklarının kümüleşmesinde azalma olduğu,
- EPDM-PP-PA kompozitlerinde da uyumlaştırıcı ilavesi EPDM'in plastik fazı içerisinde kümeleşmediği ve homojen olarak yayıldığı tespit edilmiştir.

Isıl yaşlandırma altındaki sonuçlar incelendiğinde yaşlandırma sonrası en yüksek mekanik mukavemet EPDM-PP-PA üçlü karışımının MA-PP ile uyumlaştırılması ile elde edildiği görülmektedir.

Sonuç olarak, EPDM-PP-PA kompozitleri içerisine uyumlaştırıcı katılması ile mekanik ve fiziksel özelliklerde iyileşme sağlanabildiği hem testler yardımıyla hem de morfolojik olarak görülmüştür. Yapılan sıcak ortam ve sıcak su buharı yaşlandırmaları sonrasında en yüksek mukavemetin PA ve MA-PP içeren formüllerde olduğu görülmektedir. Ayrıca dolgu malzemesi olarak silika kullanılan kompozitlerin mekanik dayanımlarının bentonite göre dah yüksek olduğu tespit edilmiştir. Buna göre uzun süreli yüksek sıcaklıklarda çalışması beklenen ve mekanik mukavemetin önemli olduğu parçalarda EPDM-PP kompozit malzemesine PA ve uyumlaştırıcı ilave edilmesinin performansa etkisinin olacağı görülmüştür. Dolgu malzemesi olarak silika kullanılması önerilmekle birlikte maliyet düşürmek için silika-bentonit karışımları da kullanılabilir.

Bu malzemenin yüksek kullanım sıcaklıkları ve iyi mekanik özellikler gereken yerlerde kullanılması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Holden, G., Bishop, E.T. ve Legge, N.R., (2007). "Thermoplastic Elastomers", Polym. Sci. Part C Polym. Symp., 26:37-57.
- [2] Komalan, C., George, K.E., Kumar, P.A., Varughese, K.T. ve Thomas, S., (2007). "Dynamic mechanical analysis of binary and ternary polymer blends based on nylon copolymer/EPDM rubber and EPM grafted maleic anhydride compatibilizer", Express Polymer Letters, 10:641-653.
- [3] Strong, A.B., (2006). Plastics: Materials and Processing, 3rd Ed., Pearson Prentice Hall, Birmingham.
- [4] Amin, S. and Amin, M., (2011). "Thermoplastic elastomeric (TPE) materials and their use in outdoor electrical insulation", Rev. Adv. Mater. Sci., 29:15-30.
- [5] Holden, G., Bishop, E.T. ve Legge, N.R., (2007). "Thermoplastic Elastomers", J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp., 26:37-57.
- [6] Elastron Thermoplastic Elastomers, Thermoplastic Vulcanizate (TPV), <http://www.elastron.com/what-is-thermoplastic-vulcanizate>, 7 Nisan 2018.
- [7] Deniz, V., Karakaya, N., Karağaç, B., Aytaç, A. Ve Gümüş, S., (2008). "Stirenik termoplastik elastomer malzeme geliştirilmesi", TÜBİTAK Destekli Projeler Veri Tabanı, 625.
- [8] Cho, J.W., Kim, J.W., Jung, Y.C. ve Goo, N.S., (2005). "Electroactive Shape-Memory Polyurethane Composites Incorporating Carbon Nanotubes", Macromol. Rapid Commun, 26:412-416.
- [9] Deniz, V., Karakaya, N. ve Ersoy, O.G., (2009). "Effects of Fillers on the Properties of Thermoplastic Elastomers", Soc. Plast. Eng., 3-6.
- [10] Rieger, B. ve Müller, G., (2002). "Propene Based Thermoplastic Elastomers by Early and Late Transition Metal Catalysis", 27:815-851.
- [11] Sreekanth, M.S., Bambole, V.A., Mhaske, S.T. ve Mahanwar, P.A., (2009). "Effect of Concentration of Mica on Properties of Polyester Thermoplastic Elastomer Composites", 8:271-282.
- [12] McKeen, W., (2008). The Effect of Temperature and Other Factors on Plastic and Elastomers, Plastic Design Library, California.

- [13] Ren, J., Zhong, Q. ve Wang, Q., (2011). "Improved Mechanical Properties of a Polylactide Thermoplastic Elastomer", Soc. Plast. Eng., 5-7.
- [14] Shanks, R. ve Kong, I., (2012). Thermoplastic Starch, Thermoplastic Elastomers, InTech, Rijeka.
- [15] Acquarulo, L.A. ve Charles, J.O., (1999). "Design Properties of High Performance Thermoplastic Elastomer Compounds", Rubber Plast. News, 29:10.
- [16] Hsu, J. ve Choi, K.Y., (1987). "Kinetics of Transesterification of Dimethyl Terephthalate with Poly(tetramethylene Ether)Glycol and 1,4-Butanediol Catalyzed by Tetrabutyl Titanate", J. Appl. Polym. Sci., 33:329-351.
- [17] Drobny, J.G., (2007). Handbook of Thermoplastic Elastomers, 1st. Ed., William Andrew Publishing, New Hampshire.
- [18] Olabisi, O. ve Adewale, K., (2015). Handbook of Thermoplastics, 2nd. Ed., CRC Press, Boca Raton.
- [19] Acquarulo, L.A. ve Charles, J.O. (1999). "Design Properties of High Performance Thermoplastic Elastomer Compounds", Rubber Plast. News, 29:10.
- [20] Aso, O., Eguiazabal, J.I. ve Nazabal, J. (2007). "The Influence of Surface Modification on the Structure and Properties of a Nanosilica Filled Thermoplastic Elastomer", Compos. Sci. Technol., 67:2854-2863.
- [21] Karşal, Ç., (2008). Preparation and physical characterization of clay/EPDM nanocomposites, Yüksek Lisans Tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, İzmir.
- [22] İnaler, E., (2007). Accelerated aging of elastomers in aqueous media, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara.
- [23] Kempermann, T., Koch, S. ve Summer, J., (1993). Manual for rubber industry, Bayer AG, 237, Leverkusen.
- [24] Loadman, J., (2005). Tears of the tree: The story of rubber – A modern marvel, Oxford University Press, Oxford.
- [25] Soyubol, B., (2006). Elastomerlerin Statik ve Dinamik Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- [26] Meurant, G., (2009). Tribology: a systems approach to the science and technology of friction, lubrication, and wear, Elsevier Science, Amsterdam.
- [27] Simpson, R.B., (2002). Rubber basics, Rapra Technology LTD, 89-90, Shawbury.
- [28] Siriwardena, S., Ismail, H. Ve Ishiaku, U.S., (2001). "A comparison of White rice husk ash and silica as fillers in ethylene-propylene-diene terpolymer vulcanizates", Polymer International, 50:707-713.
- [29] Morton, M., (1987). Rubber Technology, 3rd Edition, Van Nostrand Reinhold, 86-94, New York.

- [30] Ramier, J., Gauthier, C., Chazeau, L., Stelandre, L. ve Guy, L., (2006). "Payne Effect in Silica-Filled Styrene-Butadiene Rubber: Influence of Surface Treatment", *Journal of Polymer Science Part B*, 45:286-298.
- [31] Fröhlich, J., Niedermeier, W., Luginsland, H.D., (2004). "The effect of filler-filler and filler-elastomer interaction on rubber reinforcement", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 36:449-460.
- [32] Hunsche, A., Görl, U., Müller, A., Knaack, M. ve Göbel T., (1997). "Investigation concerning the reaction silica/organosilane and organosilane/polymer", *International Rubber Conference IRC'97*, 30 Haziran 1997, Nurmberg, Almanya.
- [33] Kim, K. ve VanderKooi, J., (2004). "Temperature effects of silane coupling on moisture treated silica surface", *Journal of applied polymer science*, 95:623-633.
- [34] Simpson, R.B., (2002). *Rubber basics*, Rapra Technology LTD, Shawbury.
- [35] Babbitt, R.O., (1978). *The Vanderbilt rubber Handbook*, Vanderbilt Company, 408-409, New York.
- [36] Rosca, I.D. ve Vergnaud, J.M., (2003). "Rheometers with square root of time/temperature programming for the cure of rubbers", *Polymer*, 44:4067-4074.
- [37] Gent, A.N., (2001). *Engineering with rubber: How to design rubber components*, 2nd Ed, HanserGardner Publications, Ohio.
- [38] De, S.K. ve White, J.R., (2001). *Rubber Technologist's Handbook*, Rapra Technology LTD., Shawbury .
- [39] Çavdar, S., (2007). Effect of different compositions on rheological and mechanical properties of EPDM rubber, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [40] Öztürk, E. (2008). Farklı kauçuk karışımlarının vulkanizasyonuna hızlandırıcıların etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [41] İnaler, E., (2007). Accelerated aging of elastomers in aqueous media, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [42] ASTM D1566, (2015). *Standard Terminology Relating to Rubber*, ASTM, Pensilvanya.
- [43] Vahapoğlu, V., (2006). Kauçuk Türü Malzemelerin İn elastik Özelliklerinin Deneyisel Olarak İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- [44] Ciesielski, A., (1999). *An introduction to rubber technology*, Rapra Technology LTD, 31-41, Shawbury.
- [45] Al-Hartomy, O.A., Al-Solamy, F., Al-Ghamdi, A., Dishovsky, N., Ivanov, M., Mihaylov, M. ve El-Tantawy, F., (2011). "Influence of Carbon Black Structure

and Specific Surface Area on the Mechanical and Dielectric Properties of Filled Rubber Composites”, *Int. J. Polym. Sci.*, 2011:1-8.

- [46] Gowariker, V.R., Viswanathan, N. ve Sreedhar, J., (1986). *Polymer Science*, New Age International, New Delhi.
- [47] Tripathi, D., (2002). *Practical guide to polypropylene*, Smithers Rapra Publishing, Shawbury.
- [48] Saunders, K.J., (2013). “A Organic polymer chemistry: an introduction to the organic chemistry of adhesives, fibres, paints, plastics, and rubbers”, Springer Science and Business Media.
- [49] Yavuz, Z., (2016). Investigation and control of the static electrification in polypropylene, Yüksek Lisans Tezi, Bilkent Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [50] Pethrick, R.A., (2013). “Polymer Structure Characterization: From Nano to Macro Organization in Small Molecules and Polymers”, Royal Society of Chemistry.
- [51] Fried, J.R., (2004). *Polymer Science and Technology* 2nd. Ed., Prentice Hall, Amerika Birleşik Devletleri.
- [52] Ferry, J.D., (1980). *Viscoelastic properties of polymers*, John Wiley & Sons, New York.
- [53] Karian, H., (2003). *Handbook of polypropylene and polypropylene composites*, revised and expanded, CRC press, Boca Raton.
- [54] Markarian, J., (2004). “Impact Modifiers: How to Make Your Compound Tougher”, *Plastic Additives and Compounding*, 6:46-49.
- [55] Callister, W.D. ve Rethwisch, D.G., (2012). *Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach*, John Wiley & Sons, New York.
- [56] Liu, Y.J., Lan, X., Lu, H.B. ve Leng, J.S. (2010). “Recent Progresses in Polymeric Smart Materials”, *Int. J. Mod. Phys. B*, 24:2351-2356.
- [57] Othmer, K., (2009). *Encyclopedia of chemical technology*, John Wiley & Sons, New York.
- [58] Gündüz, H.Ö., (2009). Flame retardancy of polyamide compounds and micro/nano composites, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [59] Curtis, P.T, Bader, M.G. ve Bailey, J.E., (1978). “The stiffness and strength of a polyamide thermoplastic reinforced with glass and carbon fibres”, *Journal of Materials Science*, 13:377-390.
- [60] Holland, B.J. ve Hay, J.N., (2000). “Thermal degradation of nylon polymers”, *Polymer International*, 49:943-948.
- [61] McKeen, L.W., (2008). *The Effect of Temperature and Other Factors on Plastic and Elastomers*, Plastic Design Library, Massachusetts.

- [62] Holland, B.J. ve Hay, J.N., (2000). "Thermal degradation of nylon polymers", *Polymer International*, 49:943-948.
- [63] Bae, J., Kim, K.N., Koji, H., Yoshinari, M., Kawada, E. Ve Oda, Y., (2001). "The Flexural Properties of Fiber-Reinforced Composite with Light-Polymerized Polymer Matrix", *Int. J. Proshodontics*, 14:33-39.
- [64] Carter, L.W., Hendricks, J.G. ve Bolley, D.S., (1950). Elastomer reinforced with a modified clay, US Patent 2531396.
- [65] Nahin, P.G. ve Backlund, P.S., (1963). Organoclay-polyolefin compositions, US Patent 3084117.
- [66] Fujiwara, S. Ve Sakamoto, T., (1976). Elastomer reinforced with a modified clay, Japanese Kokai Patent 109998.
- [67] Kawasumi, M., Kohzaki, M. ve Kojima, Y., (1989). Process for producing composite material, US Patent 4810734.
- [68] Barlow, F.W., (1993). *Rubber Compounding: Principles, materials, and techniques*, CRC Press, 211-221, Boca Raton.
- [69] Alves, T., Silva, Neto, J.E.S, Silva, S.M.L., Carvalho, L.H. ve Canedo, E.L., (2016). "Process simulation of laboratory internal mixers", *Polymer Testing*, 50:94-100.
- [70] Isayev, A.I. ve Palsule, S., (2011). *Encyclopedia of Polymer Blends, Volume 2: Processing*, Wiley-VCH, Ohio.
- [71] Moribe, T., (2008). "Advanced mixing technologies of intermeshing mixer for silica filled compound", *Rubber World Magazine*, 49:38-43.
- [72] Dick, J.S., (2001). *Rubber technology: Compounding and testing for performance*, HanserGardner Publications, Cincinnati.
- [73] İşlier, M.B., (2008). Effects of compatibilizer type and processing parameters on mechanical properties of polypropylene-clay nanocomposites prepared by melt mixing, Yüksek Lisans Tezi, Boğaziçi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [74] Haberstroh, E. ve Köppen, H., (2008). Continuous compounding of silica filled rubber in a twin extruder, Machinery and equipments of Aachen University, Aachen.
- [75] Charrier, J.M. ve Verlag, C.H., (1992). "Polymeric Materials and Processing: Plastics, Elastomers and Composites", *Polymer International*, 27:87.
- [76] Strong, A.B., (2006). *T Plastics: Materials and Processing 3rd Ed.*, Pearson Prentice Hall, Birmingham.
- [77] Rodgers, B., (2004). *Rubber compounding: Chemistry and applications*, Marcel Dekker Inc., Ohio.
- [78] İşlier, M.B., (2008). Effects of compatibilizer type and processing parameters on mechanical properties of polypropylene-clay nanocomposites, Yüksek Lisans Tezi, Boğaziçi Üniversitesi, İstanbul.

- [79] Demir, L., (2004). İstatistiksel Deney Tasarımı Yöntemi ve Bir Tekstil İşletmesinde Uygulanması, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Denizli.
- [80] Keskin, F.Ş., (2016). Perlit ve taban külü katkılı harç özelliklerinin Taguchi deneysel tasaram yöntemi ile incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli.
- [81] Özsoy, N., (2015). Polimer esaslı fiber takviyeli kompozit malzemelerin tribolojik ve mekanik özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya.
- [82] Taylan, D., (2009). Taguchi deney tasarımı uygulaması, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta.
- [83] Ma, P.L., Favis, D., Crasp, P., Champagne, M.F., Huneault, M.A. ve Group, L., (2002). "Effect of Dynamic Vulcanization on the Microstructure and Performance of Polyethylene Terephthalate/Elastomer Blends", Polym. Eng. Sci., 42:1976-1989.
- [84] Mazidi, M.M. ve Aghjeh, M.K., (2015). "Effects of blend composition and compatibilization on the melt rheology and phase morphology of binary and ternary PP/PA6/EPDM blends", Polymer Bulletin, 72:1975-2000.
- [85] Handge, U.A., Galeski, A., Kim, S.C. ve Steininger, H., (2012). "Melt processing, mechanical, and fatigue crack propagation properties of reactively compatibilized blends of polyamide 6 and acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer", Journal of Applied Polymer Science, 124:740-754.
- [86] Strong, A.B., (2006). Plastics: Materials and Processing", 3rd Ed., Pearson Prentice Hall, Birmingham.
- [87] ISO 37, (2005). Rubber, vulcanized or thermoplastic -- Determination of tensile stress-strain properties, ISO, Cenevre.
- [88] ISO 23529, (2016). Rubber — General procedures for preparing and conditioning test pieces for physical test methods, ISO, Cenevre.
- [89] ASTM D624, (2007). Standard Test Method for Tear Strength of Conventional Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers, ASTM, Pensilvanya.
- [90] Ray, S.S., Yamada, K., Okamoto, M. ve Ueda, K., (2003). "New polylactide-layered silicate nanocomposites. 2. Concurrent improvements of material properties, biodegradability and melt rheology", Polymer, 44:857-866.
- [91] ISO 868, (2003). Plastics and ebonite -- Determination of indentation hardness by means of a durometer (Shore hardness), ISO, Cenevre.
- [92] ISO 4649, (2002). Rubber, vulcanized or thermoplastic -- Determination of abrasion resistance using a rotating cylindrical drum device, ISO, Cenevre.
- [93] ISO 2781, (2008). Rubber, vulcanized or thermoplastic -- Determination of density, ISO, Cenevre.

- [94] Tan, H. ve Isayev, A.I., (2008). "Comparative Study of Silica-, Nanoclay- and Carbon Black-Filled Ethylene Propylene Diene Monomer (EPDM) Rubbers Treated by Ultrasound", *Rubber Chemistry and Technology*, 81:138-155.
- [95] Mishra, S., Sonawane, S.H., Singh, R.P, Bendale, A. ve Patil, K., (2004). "Effect of nano-Mg(OH)₂ on the mechanical and flame-retarding properties of polypropylene composites", *Journal of applied polymer science*, 94:116-122.
- [96] Purnima, D., Maiti, S.N. ve Gupta, A.K., (2006). "Interfacial adhesion through maleic anhydride grafting of EPDM in PP/EPDM blend", *Applied Polymer*, 102:5528-5532.
- [97] Mazidi, M.M., Aghjeh, M.K.R. ve Hasanpour, M., (2006). "Fracture resistance and micromechanical deformations in PP/PA6/EPDM ternary blends: Effect of rubber functionality, dispersion state and loading conditions", *Engineering Fracture Mechanics*, 191:65-81.
- [98] Sudar, A., Renner, K., Moczo, J., Lummerstorfer, T., Burgstaller, C.H., Jerabek, M., Gahleitner, M., Doshev, P. ve Pukanszky, B., (2016). "Fracture resistance of hybrid PP/elastomer/wood composites", *Composite Structures*, 141:146-154.
- [99] Ismail, H. ve Mathialagan, M., (2012). "Compatibilization of bentonite filled ethylene-propylene-diene monomer composites: Effect of maleic anhydride grafted EPDM", *Journal of Applied Polymer Science*, 127:1164-1171.
- [100] Othman, N., Ismail, H. ve Mariatti, M., (2006). "Effect of compatibilisers on mechanical and thermal properties of bentonite filled polypropylene composites", *Polymer Degradation and Stability*, 91:1761-1774.
- [101] Roeder, J., Oliveira, R., Gonçalves, M., Soldi, V. ve Pires, A., (2002). "Polypropylene/polyamide-6 blends: influence of compatibilizing agent on interface domains", *Polymer Testing*, 21:815-821.
- [102] Wang, Q., Zhu, J., Wang, P., Li, L., Yang, Q. ve Huang, Y., (2012). "Effect of blending sequence on the morphology and properties of polyamide 6/EPDM-g-MA/epoxy blends", *Applied Polymer*, 124:5064-5070.
- [103] Che Mat, N.S., Ismail, H. ve Othman, N., (2016). "Curing Characteristics and Tear Properties of Bentonite Filled Ethylene Propylene Diene (EPDM) Rubber Composites", *Procedia Chemistry*, 19:394-400.
- [104] Komalan, C., George, K.E., Kumar, P.A., Varughese, K.T. ve Thomas, S., (2007). "Dynamic mechanical analysis of binary and ternary polymer blends based on nylon copolymer/EPDM rubber and EPM grafted maleic anhydride compatibilizer", *Express Polymer Letters*, 1:641-653.
- [105] Yin, B., Li, L.P., Zhou, Y., Gong, L., Yang M.B. ve Xie, B.H., (2013). "Largely improved impact toughness of PA6/EPDM-g-MA/HDPE ternary blends: The role of core-shell particles formed in melt processing on preventing micro-crack propagation", *Polymer*, 54:1938-1947.
- [106] Ning, N., Shangqing, L., Hanguang, W., Hongchi, T., Pengjun, Y., Guo-Hua, H., Tian, M. ve Zhanh, L., (2018). "Preparation, microstructure, and

microstructure-properties relationship of thermoplastic vulcanizates (TPVs): A review”, *Progress in Polymer Science*, 79:61-97.

- [107] Jung, H.S, Choi, M.C., Chang, Y.W., Kang, P.H. ve Hong, S.C., (2015). “Facile preparation of thermoplastic elastomer with high service temperature from dry selective curing of compatibilized EPDM/polyamide-12 blends”, *European Polymer Journal*, 66:367-375.
- [108] Özsağıroğlu, E., (2011). Enzimatik polimerizasyon ile sentezlenen polikaprolaktona reaksiyon koşullarının etkisinin ve polikaprolaktonun biyobozunurluğunun incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [109] Blaine, R.L., (2012). Polymer heats of fusion, Thermal Applications Note, TA Instruments Publications, Delaware.
- [110] Barra, G.M.O, Crespo, J.S., Bertolino, J.R., Soldi, V. ve Pires, A.T.N., (1999). “Maleic anhydride grafting on EPDM: Qualitative and quantitative determination”, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 10:31-34.
- [111] Shokri, B., Firouzjah, M.A. ve Hosseini, S.I., (2009). FTIR analysis of silicon dioxide thin film deposited by Metal organic-based PECVD, 19th international symposium on plasma chemistry society, Bochum.
- [112] Stuart, B., (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications*, Wiley, 121-135.
- [113] Skoog, D.A., Holler, F.J. ve Nieman, T.A., (1998). *Principles of Instrumental Analysis 5th Ed.*, Saunders College Publishing, Philadelphia.
- [114] Alabarse, F.G., Conceição, R.V., Balzaretto, N.M., Schenato, F. Ve Xavier, A.M., (2011). “In-situ FTIR analyses of bentonite under high-pressure”, *Applied Clay Science*, 51:202-208.
- [115] Stokoe, A.L., (1972). Heat ageing of rubbers, Explosives Research and Development Establishment Waltham Abbey, Essex.
- [116] White, C.C., White, K.M. ve Pickett, J.E., (2017). *Service Life Prediction of Polymers and Plastics Exposed to Outdoor Weathering*, William Andrew, Oxford.
- [117] Hu, X., Li, Y., Liu, X. Ve Luo, W., (2013). Experimental Studies of Thermal Aging Effects on the Tensile and Tearing Fracture Behavior of Carbon Black Filled Rubbers, 13th International Conference on Fracture, Beijing.
- [118] Pourmand, P., Hedenqvist, M.S., Furo, I. Ve Gedde, U.W., (2017). “Deterioration of highly filled EPDM rubber by thermal ageing in air: Kinetics and non-destructive monitoring”, *Elsevier*, 64:267-276.
- [119] Sung, W.P. ve Kao, J., (2015). “Effect of Thermal Aging on Mechanical Properties of EPDM Rubber”, *Applied Mechanics and Materials*, 318-321.
- [120] Liu, J., Li, X., Xu, L. Ve He, T. (2017). “Service Lifetime Estimation of EPDM Rubber Based on Accelerated Aging Tests”, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 26:1735-1740.

- [121] Maxwell, A., Broughton, W.R. ve Sims, G., (2005). Review of Accelerated Ageing Methods and Lifetime Prediction Techniques for Polymeric Materials, National Physical Laboratory, Middlesex.
- [122] Kiliaris, P., Papaspyrides, C.D. ve Pfaendner, R., (2009). "Influence of accelerated aging on clay-reinforced polyamide 6", Polymer Degradation and Stability, 94:389-396.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Eren DALGAKIRAN
Doğum Tarihi ve Yeri : 17.12.1984 / İstanbul
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : edalgakiran@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Polymer Science&Tech	İstanbul Teknik Üniversitesi	2010
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2008
Lise	Fen-Matematik	Vefa Anadolu Lisesi	2002

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2016-Bugün	Arçelik A.Ş.	Takım Lideri
2010-2015	Arçelik A.Ş.	Uzman
2007-2009	Arçelik A.Ş.	Proje Mühendisi

YAYINLARI

Bildiri

1. Dalgakıran, E., Demir, C., Öney, C., Ersoy, O.G. ve Öner, M., Termoplastik (PP ve PA) ve termoset (EPDM) malzemelerden oluşan üçlü kompozit malzemenin mekanik ve morfolojik özelliklerinin incelenmesi, 29. Ulusal Kimya Kongresi, 10-14 Eylül 2017, Ankara.
2. Dalgakıran, E., Demir, C., Öney, C., Ersoy, O.G., Başım, G.B. ve Öner, M., Polipropilen (PP)/Poliamid (PA)/Etilen-Propilen-Dien Monomer (EPDM) karışımlarının uyumlaştırıcı ajan ile üretimi ve özelliklerinin incelenmesi, 6. Fiziksel Kimya Kongresi, 15-18 Mayıs 2017, Zonguldak.

