



Farklı Akseleratör Grupları için EPDM Karışımlarının Reolojik, Mekanik ve Isıl Yaşlandırma Değerlerinin İncelenmesi

Investigating Rheological, Mechanical and Heat Aging Effects of Different Accelerator Systems at EPDM Compounds

Ezgi Erbek Cömez^{1*}, Selda Öztürk²

¹Haksan Otomotiv Mamülleri San. Ve Tic. A.Ş., 16140 ve Bursa, TÜRKİYE

²Haksan Otomotiv Mamülleri San. Ve Tic. A.Ş., 16140 ve Bursa, TÜRKİYE

Başyuru/Received: 31/01/2023

Kabul / Accepted: 02/06/2023

Çevrimiçi Basım / Published Online: 30/06/2023

Son Versiyon/Final Version: 30/06/2023

Öz

Kauçuk yapısal olarak yapışkanlık içeren bir maddedir ancak vulkanizasyon prosesi ile yapışkanlık azaltılıp, kuvvetli mekanik değerlere sahip olmaktadır. Vulkanizasyon prosesi için kükürt vulkanizasyonu en çok tercih edilen metottur. Kükürt vulkanizasyonunda kükürt yalnız kullanılmayıp hızlandırıcıların yardımıyla vulkanizasyon sağlanmaktadır. Hızlandırıcılar kendi içlerinde kimyasal yapılarına göre thiazole, sülfenamide, dithiocarbamate ve thiuram gibi gruplara ayrılmaktadırlar. Çalışmada MBTS, TBBS, ZBEC, TMTM içeren bir EPDM karışımı oluşturulmuş, karışım içerisindeki her gruba ait farklı kimyasal yapılara sahip thiazole grubu için MBT, sülfenamide grubu için CBS, dithiocarbamate grubu için ZDBC ve thiuram grubu için TMTD ve TBZTD içeren 5 ayrı karışım daha yapılmıştır. Karışımların reolojik, mekanik ve ısıl yaşlandırma sonuçları incelenmiştir. Reolojik verilerde CBS kullanılan karışımların daha erken vulkanize olup, akış değerlerinin viskozite değerleri ile paralel çıktığı görülmüştür. Hızlandırıcı değişimleriyle sertliğin arttıkça kopma mukavemetinin de arttığı ancak uzama değerinin düştüğü görülmüştür. Thiuram değişimleri ile en yüksek sertlik ve kopma değeri, en düşük uzama değeri görülmüştür. Çaprazbağ yoğunluğu yüksek olan grupların düşük kalıcı deformasyon sergilediği görülmüştür. Yaşlandırmalar 100°C ve 150°C’de yapılmış her grup içinde sıcaklık yükseldikçe değişimler de artmıştır. En düşük yüksek sıcaklık dayanımı TBZTD’de bulunmuştur. Hızlandırıcı gruplarındaki değişiklik yırtılma sonuçlarında önemli etki yaratmamıştır.

Anahtar Kelimeler

“Hızlandırıcı, EPDM, Vulkanizasyon, Kauçuk”

Abstract

Rubber is a structurally stickiness material but with the vulcanization process, the stickiness is reduced and it become has strong mechanical values. Sulfur vulcanization is the most preferred method for the vulcanization process. In sulfur vulcanization, sulfur is not used alone, the vulcanization is provided with accelerators. Accelerators are divided into groups such as thiazole, sulfenamide, dithiocarbamate and thiuram according to their chemical structures. In the study, EPDM compound containing MBTS, TBBS, ZBEC, TMTM was formed, and 5 different compounds containing MBT for thiazole group, CBS for sulfenamide group, ZDBC for dithiocarbamate group and TMTD and TBZTD for thiuram group with different chemical structures belonging to each group in the compound were made. The rheological, mechanical and thermal aging results of the mixtures were investigated. In the rheological data, it was observed that the mixtures using CBS cured earlier and the flow values were parallel to the viscosity values. It was observed that as the hardness and tensile strength increased with the accelerator changes,, but the elongation value decreased. With Thiuram changes, the highest hardness and breaking value and the lowest elongation value were observed. It was observed that the groups with high crosslink density exhibited low compression deformation. Ages were made at 100°C and 150°C, and the changes increased as the temperature increased in each group. The lowest high temperature resistance was found in TBZTD. The change in the accelerator groups did not have a significant effect on the tearing results.

Key Words

“Accelerator, EPDM, Vulcanisation, Rubber”

1. Giriş

Kauçuk, bazı tropik bitkilerin sütümsü öz suyundan (lateks) doğal halde ya da petrol ve alkolün bileşimlerinden suni olarak elde edilen bir malzemedir. Kauçuk terimi normalde Hevea Brasiliensis ağacından elde edilen malzemeye karşılık gelmekte olup, günümüzde bu terim uygulanan kuvvetin serbest bırakılmasıyla tekrar eski konumuna geri dönebilen malzemeler olarak adlandırılmaktadır (Vahapoğlu, 2007). Kauçuğun yapısındaki yapışkanlık ve dış etmenlere karşı dayanıksızlık sebebiyle 1839 yılında Charles Goodyear geniş bir sıcaklık aralığında özelliklerini koruyabilen ve kauçuğu elastik bir malzeme haline getiren vulkanizasyonu keşfetmiştir (Kalle vd, (2007). Vulkanizasyon prosesi; kauçuk parçaların kuvvetli mekanik özelliklere ve yüksek performansa sahip olması için önemli bir proses adımıdır (Kordayioğlu, 2018). Vulkanizasyon sonrası değişen mekanik özellikler yapıda oluşan çapraz bağların yoğunluğu ve çapraz bağların uzunluğu ile ilgilidir. Kükürt ile çapraz bağlanma en eski fakat hala en fazla kullanılan vulkanizasyon çeşididir. Ancak kauçuk vulkanizasyonunda kükürt yalnız kullanılmaz. Aktivatörler ve kükürt-hızlandırıcı kombinasyonu ile çapraz bağlanma gerçekleştirilir. Aktivatörler ve hızlandırıcılar kükürt vulkanizasyonunda kürlenme kinetik parametrelerini, optimum çapraz bağlanma için gerekli kükürt miktarını ve proses güvenliğini etkiler (Başdemir, 2022).

Vulkanizasyonda hızlandırıcıların temel görevi karışım içerisindeki serbest kükürdü polimer zincirine taşımak ve polimer zinciri ile kükürdün reaksiyonunu tetiklemektir. Böylece vulkanizasyon hızı artarak, vulkanizasyon süresi önemli ölçüde azalmaktadır (Kılıç, 2018). Hızlandırıcı sistemleri ve etkileri kauçuğun türüne göre belirlenmektedir. Kükürt ile vulkanize olup, hızlandırıcı sistemlerin kullanıldığı bir kauçuk türü de EPDM (Etilen Propilen Dien Monomer) dir. EPDM, etilen ve propilenin yanı sıra bir dienin reaksiyona katılması ile meydana gelmektedir. Dienin reaksiyona katılması ile zincirde çift bağ yani doymamışlık oluşmaktadır (Öztürk, 2008). EPDM kauçuk türünde birçok hızlandırıcı grubu vulkanizasyonun optimum şekilde yapılması için kullanılmaktadır. Thiazole hızlandırıcılar, sülfenamide hızlandırıcılar, dithiocarbamate hızlandırıcılar ve thiuram hızlandırıcılar başlıca hızlandırıcılardır. Thiazole hızlandırıcılara MBT (2-mercaptobenzothiazole) ve MBTS (2,2-Dithiobis(benzothiazole)), sülfenamide hızlandırıcılara TBBS (N-tert-Butylbenzothiazole-2-sulphenamide) ve CBS (N-Cyclohexylbenzothiazole-2-sulfenamide), dithiocarbamate hızlandırıcılara ZBEC (Zinc bis(dibenzylidithiocarbamate)) ve ZDBC (Zinc bis(dibutylidithiocarbamate)), thiuram hızlandırıcılara TMTM (Tetramethylthiuram monosulfide), TMTD (tetramethyl thiuram disulfide) ve TBZTD (tetrabenzyl thiuram disulfide) verilebilir. Kimyasal tanımlamaları için hızlandırıcılar sınıflandırılmıştır. Birincil hızlandırıcı grubunda yer alan sülfenamid ve thiazoleler, İkincil hızlandırıcılar ise thiuram ve dithiocarbamatlardır (Koç ve Yüken, 2019). Vulkanizasyon hızlarına göre de hızlandırıcılar gruplanmıştır. Birincil hızlandırıcılar genellikle kayda değer bir scorch gecikmesi, hızlı vulkanizasyon ve iyi modül geliştirme etkisi verirler. İkincil hızlandırıcılar ise genellikle çok hızlı ya da çok yavaş vulkanizasyona neden olurlar (Yıldırım, 2019). Literatürde farklı tür kauçukların vulkanizasyonuna hızlandırıcıların etkisi araştırmalarına rastlanmaktadır. Ghosh ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada PE ve EPDM karışımları iki farklı kükürt hızlandırıcı sistemi kullanılarak vulkanize edilmiştir. A reçetesinde TMTD, MBTS ve kükürt kullanılırken (geleneksel), B reçetesinde TMTD, Si69 (silan iyileştirme sistemi) ve kükürt kullanılmıştır. Her iki sistem için reometrik ve morfolojik çalışmalar dinamik kürlenme koşulları altında eş ve sürekli faz morfolojisinin geliştirdiğini göstermiştir. Geleneksel sistem ile vulkanizasyonda biraz daha yüksek stabilite kazanıldığı ve dinamik kürlenme altında termal olarak daha kararlı olduğu görülmüştür. Her iki sistem için de ömür testleri yapılarak malzemenin 70°C altında ömrünün 10-15 sene olduğu bulunmuştur (Ghosh vd, 1996).

Bir başka çalışmada Sae-oui ve arkadaşları EPDM/NR karışımlarında 3 farklı tür hızlandırıcı grubunun (TBBS, TMTD, MBT ve MBTS) karışımlar üzerinde karışımın işlenebilirliği ve mekanik etkileri incelenmiştir. Yapılan çalışmada sadece kür özelliklerinin etkilenmediği aynı zamanda mekanik değerlerin de etkilendiği görülmüştür. TBBS NR/EPDM karışımlarında yüksek kürlenme durumuyla en güvenilir aralıkta hızlandırıcı olarak bulunmuştur. Ayrıca TBBS yüksek mekanik özelliklere yol açmıştır. TMTD yüksek bir kürlenme durumu verebilmesine rağmen, ciddi kür uyumsuzluğuna neden olarak zayıf gerilme mukavemetine yol açmıştır. İki merkaptto hızlandırıcı sisteminden edilen vulkanizatlar düşük modül ve sertliğin yanı sıra elastikiyet derecesine de sahip çıkmıştır (Sae-Oui vd, 2007).

Diğer bir çalışmada Zhao ve arkadaşları farklı oranlardaki EPDM/SBR karışımlarının vulkanizasyon ve mekanik özelliklerine hızlandırıcıların etkisini araştırmışlardır. Hızlandırıcı sistemleri ile peroksit vulkanizasyonu karşılaştırılmış gerek yüksek sıcaklıkta yaşlandırma gerekse kalıcı deformasyon davranışlarının sülfenamid bazlı hızlandırıcılarının peroksit kürlenme sistemiyle karşılaştırılabilir olduğu görülmüştür (Zhao vd, 2001).

Mayasari ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada 60/40 EPDM /NR karışımları MBTS, TMTD ve TBBS hızlandırıcılarıyla kürlenmiş, reolojik, mekanik ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. Yapılan çalışma sonrası tek veya ikili hızlandırıcı sisteminde kullanılan MBTS, iyi mekanik özellikler sağlamıştır. TBBS en uzun kavrulma süresini, en düşük çapraz bağ yoğunluğunu ve zayıf mekanik özellikler (yırılma mukavemeti dışında) vermiştir. İkili hızlandırıcı, MBTS/TMTD, en düşük işlem süresini ve en yüksek mekanik değerleri sağlamıştır. Belirlenen bu sonuçlar SEM ile örtüşmektedir. Çalışmadan, EPDM/NR harmanı için ikili hızlandırıcı sistemin uygun hızlandırıcı olduğu sonucu çıkarılmıştır (Mayasari, 2019).

Literatür incelendiğinde sadece hızlandırıcı türlerinin birbirleriyle veya kombinasyonu ile karşılaştırılması çalışmaları görülmektedir. Aynı grup hızlandırıcıların hem birbirleriyle hem de diğer gruplarla karşılaştırıldığı bir çalışmaya literatürde rastlanmamıştır. Bu çalışmada tüm hızlandırıcı gruplarını barındıran ana karışım ile, bu karışım içerisindeki farklı tür hızlandırıcıların aynı grupta olup kimyasal yapısı farklı olan hızlandırıcılar ile karşılaştırması yapılmıştır. Bulunan bu sonuçlar ile hem aynı grup içindeki hızlandırıcılar ile karşılaştırılmış hem de diğer gruplarla karşılaştırma yapılmıştır. Bu şekilde farklı koşullarda en optimum kombinasyonun bulunması hedeflenmiştir.

2. Materyal ve Metod

2.1 Hammaddeler

Bu çalışmada polimer olarak Arlanxeo firmasından tedarik edilen 15 phr (Per Hundred Rubber) yağlı grubundan Keltan 6471 kodlu kauçuk kullanıldı. Dolgu malzemesi olarak Fef N-550 karbon siyahı kullanıldı. Karbon siyahı Orion firmasından tedarik edildi. Aktivatör grubundan aktif çinko Melos firmasından, stearin Werba Chemical firmasından, Peg 4000 Polivin firmasından alındı. Karışımın akış özelliklerini iyileştirebilmek için kaydırıcı grubundan Werbalub ZP Werba Chemical ve olefin grubundan Finawax-O üçgen pigmentler firmasından alındı. Yağlayıcı olarak Petrol Ofisi firmasından tedarik edilen 46 viskoziteli parafinik yağ kullanıldı. Tüm karışım reçeteleri kükürt vulkanizasyon sistemine göre vulkanize edildi. Reçetelerde kullanılan kükürt (S-80) Univar firmasından tedarik edildi. Vulkanizasyona etkilerini incelemek için kullanılan hızlandırıcılardan thiazole gruplarından MBT, MBTS, sülfenamide gruplarından TBBS, CBS, Dithiocarbamate gruplarından ZBEC, ZDBC, thiuram gruplarından TMTM, TMTD ve TBZTD hammaddeleri Univar firmasından tedarik edildi. Reçete içerisindeki tüm bileşenler phr cinsinden hesaplanarak karışımlar oluşturuldu. Deneme reçetelerinde karşılaştırma için baz alınan reçeteye EPDM-O, thiazole değişim reçetesine EPDM-T, sülfenamide değişim reçetesinde EPDM-S, dithiocarbamate değişim reçetesine EPDM-D ve thiuram değişimleri için yapılan iki reçeteye EPDM-TH1 ve EPDM-TH2 olarak isim verildi.

2.2 Karışımın Hazırlanması

Bu çalışmada tüm karışımlar aynı proses parametrelerinde yapıldı. Karışımlar 3L laboratuvar tipi banbury ve mil (Werner Pfeedener-Almanya) makinelerinde yapıldı. Banbury'e ilk önce EPDM kauçuğu atıldı. Kauçuğun parçalanması için 15 sn karışıma devam edildi. Ardından karbon siyahı, aktif çinko, stearin, peg 4000, werbalub ZP ve finawax-O eklendi ve en üst kısma parafinik yağ ilavesi yapılarak banbury karışıma bırakıldı. 6 dk boyunca 50 rpm hızda tüm bileşenler karıştırıldı. Karışımın sıcaklığı 125°C olduğunda banburyden karışım alınarak ikili millerde hem ilk sıcaklığın atılması sağlandı hem de deneme reçetelerinin hızlandırıcı grupları ve S-80 ilavesi yapıldı. Bu şekilde 5 dk boyunca tüm kimyasalların oluşan karışıma homojen bir şekilde dağılımı sağlandı. Tüm karışımlar ISO 2393 normuna göre hazırlandı. Nihai hamur karışımlarından testlerin yapılabilmesi için kompresyon üretim metodu ile 2 ve 6 mm kalınlığında test plakaları 170°C 15 dk vulkanizasyon parametrelerinde Şekil 1'de belirtilen kompresyon preste üretildi. Şekil 2'de ise üretilen karışımlara ait test plakalarının görselleri yer almaktadır.



Şekil 1. Kompresyon Kauçuk Pres



Şekil 2. Karışım Test Plakaları

Karışım reçetelerinden kullanımı aynı olan baz hammaddeler Tablo 1’de, karşılaştırması yapılan hızlandırıcı grupları Tablo 2’de belirtilmiştir.

Tablo 1. Baz Karışım Reçeteleri

İçindekiler	EPDM-0 (phr)	EPDM-T (phr)	EPDM-S (phr)	EPDM-D (phr)	EPDM-TH-1 (phr)	EPDM-TH-2 (phr)
Keltan 6471	115	115	115	115	115	115
Fef N-550	200	200	200	200	200	200
Aktif Çinko	3	3	3	3	3	3
Stearin	1	1	1	1	1	1
Peg 4000	5	5	5	5	5	5
Werbalub ZP	2	2	2	2	2	2
Finawax-O	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Parafinik Yağ	120	120	120	120	120	120
S-80	1	1	1	1	1	1

Tablo 2. Karışımların Hızlandırıcı Grupları

İçindekiler	EPDM-0 (phr)	EPDM-T (phr)	EPDM-S (phr)	EPDM-D (phr)	EPDM-TH-1 (phr)	EPDM-TH-2 (phr)
MBTS	1,5	0	1,5	1,5	1,5	1,5
MBT	0	1,5	0	0	0	0
TBBS	1,5	1,5	0	1,5	1,5	1,5
CBS	0	0	1,5	0	0	0
ZBEC	1,5	1,5	1,5	0	1,5	1,5
ZDBC	0	0	0	1,5	0	0
TMTM	1,5	1,5	1,5	1,5	0	0
TMTD	0	0	0	0	1,5	0
TBZTD	0	0	0	0	0	1,5

2.3 Reolojik ve Mekanik Özellikler

Tüm karışımlar için reolojik özellikler Alpha MDR 2000 (USA) test cihazında 190°C 3dk parametrelerinde yapılarak vulkanizasyon yapıları incelendi. Viskozite değerleri Ektron (Malezya) Mooney Viskozimetre cihazında 100°C de (1+4) kriterlerinde yapıldı.

Mekanik ölçümler için karışım numuneleri DIN ISO 23529'a göre hazırlandı. Mekanik testlerden sertlik testi ISO 48-4'e göre yapıldı. Sertlik testi için Zwick Roell (Almanya) Shoremetre cihazı kullanıldı. Kopma mukavemeti, kopma anındaki uzama testleri DIN 53504 standardına göre S2 dambıl numunesinden, yırtılma testi ASTM D624 standardına göre Tip-C numunesinden Zwick Roell Z010 cihazında yapıldı. Kalıcı deformasyon testleri 100°C ve 70h boyunca ISO 815-1 şartnamesine göre Tip-B numune boyutlarında metot-A'ya göre yapıldı. Havada yaşlandırma testleri için Memmert (Almanya) havalandırılmalı etüvler kullanılarak test DIN 53508 standardına göre yapıldı. Havada yaşlandırma testleri 100°C ve 150°C olarak iki ayrı sıcaklıkta ve 70h olarak yapıldı. Çapraz bağ yoğunluğu (CLD) için EPDM ile en uyumlu çözücü olan toluen kullanılarak ASTM D6814 standardına göre testler yapıldı.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Reolojik ve Akış Özellikleri

Karışımların vulkanizasyon verileri reometre test cihazından elde edilmiştir. Tablo 3'de karşılaştırma için baz alınan EPDM-O karışımının, Tablo 4'de EPDM-T, EPDM-S, EPDM-D, EPDM-TH-1 ve EPDM-TH-2 karışımlarının reolojik verileri yer almaktadır.

Tablo 3. EPDM-O Karışımının Reolojik Verileri

Reometre Kriterleri	EPDM-O
ML(Ib-In)	0,90
MH (Ib-in)	7,07
Ts2 (mm:ss)	00:42
T90 (mm:ss)	01:25

Tablo 4. EPDM-T, EPDM-S, EPDM-D, EPDM-TH-1 ve EPDM-TH-2 Karışımlarının Reolojik Verileri

Reometre Kriterleri	EPDM-T	EPDM-S	EPDM-D	EPDM-TH-1	EPDM-TH-2
ML (Ib-in)	0,91	1,02	0,95	1,03	1,06
MH (Ib-in)	8,05	6,91	6,73	8,17	8,26
Ts2 (mm:ss)	00:41	00:38	00:42	00:41	00:37
T90 (mm:ss)	01:20	01:10	01:20	01:21	01:20

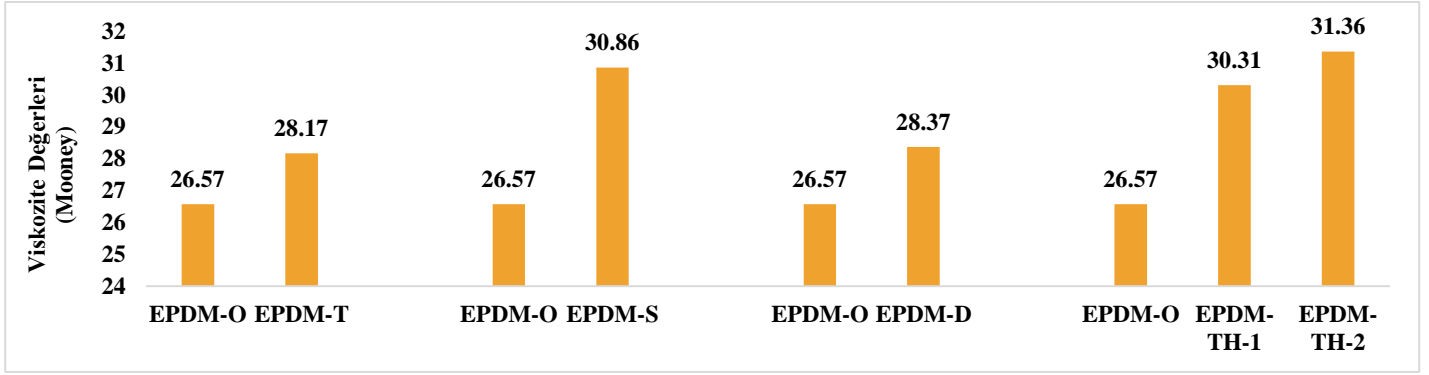
Her hızlandırıcı grubu EPDM-O reçete ile karşılaştırılmıştır. EPDM-T ile EPDM-O reolojik verileri karşılaştırıldığında ML (minimum tork) değerleri arasında farklılık görülmemektedir. MH (maksimum tork) değerlerinde EPDM-T karışımında biraz yükselme yaşanmıştır. Vulkanizasyon zamanlarında Ts2 (vulkanizasyona başlama süresi) ve T90 (vulkanizasyonun %90'ının gerçekleştiği süre) sürelerinde gerileme görülmektedir. Bu da MBTS'ye nazaran MBT kullanılan karışımlarda daha erken vulkanizasyonun başlaması anlamına gelmektedir.

EPDM-S ile EPDM-O karşılaştırıldığında EPDM-S karışımının ML değeri daha yüksek çıkmıştır. Bununla beraber MH değerinde ise ufak bir azalma görülmektedir. Vulkanizasyon sürelerine bakıldığında ise hem Ts2 hem de T90 değerlerinde geriye çekilme yani erken vulkanizasyon fark edilmektedir. Bu verilerden de CBS kullanılan karışımların TBBS kullanılan karışımlardan daha erken vulkanize olması çıkarılabilmektedir. Kzysztof ve arkadaşları yaptığı çalışmada CBS ve TBBS'i ayrı ayrı kükürt ile 2:1 oranında karışıma katmış ve reolojik sonuçlarını incelemiştir. Yaptıkları çalışma sonrasında CBS hızlandırıcısının TBBS karşısında daha erken vulkanizasyona başladığını bulmuşlardır (Formela vd., 2015).

EPDM-D ile EPDM-O karşılaştırıldığında EPDM-D karışımında MH değerinde radikal bir farklılık görülmezken MH değerinde EPDM-S karışımındaki gibi bir azalma yaşanmıştır. Vulkanizasyon süreleri ise Ts2 değeri değişmezken T90 değerinde ufak bir gerileme vardır. Bu verilerden ZBEC ve ZDBC hızlandırıcılarının vulkanizasyona başlama süresinde farklılıklar yaratmadığı ancak tamamlanma süresinde ZDBC hızlandırıcısının daha etkin olduğu sonucu çıkarılabilmektedir.

EPDM-TH-1 ve EPDM-TH-2 karışımları ML, MH ve T90 kriterleri için benzer değerler vermiştir. EPDM-TH-2 karışımının EPDM-TH-1 karışımına kıyasla TS2 süresi gerilemiştir. Bu da daha erken vulkanizasyona başladığını gösterebilir. EPDM-O ile karşılaştırıldığında ise ML ve MH değerlerinde artış T90 değerinde gerileme görülmektedir. Elde edilen verilerden üç hızlandırıcı grubu karşılaştırıldığında vulkanizasyona etkileri TBZTD, TMTD ve TMTM olarak sıralanabilmektedir.

Karışımların viskozite değerleri de incelenmiştir. Şekil 3'de tüm karışımlara ait viskozite değerleri bulunmaktadır.



Şekil 3. Karışımların Viskozite Değerleri

Viskozite değerleri incelendiğinde reometre verilerine paralel sonuçlar ile karşılaşılmıştır. ML değeri testin yapıldığı sıcaklıktaki minimum viskozitedir. Çapraz bağlanmanın başladığı noktadır (Saraç, 2013). Bu sebeple reometre sonucunda elde edilen ML değerleri ile viskozite sonuçlarının orantılı ve birbirini destekleyici şekilde çıkması beklenen bir durumdur.

3.2. Mekanik Özellikler

3.2.1. Sertlik, kopma mukavemeti ve uzama değerleri

Kauçuk malzemelerde sertlik malzemeye belirli bir yükte basılması sonucu oluşan girintinin derinliğinin ifadesidir. Karışımların sertlikleri incelendiğinde EPDM-O karışımında en düşük sertlik değerine rastlanmıştır. En yüksek sertlik değerleri thiuram değişimleri sonucunda elde edilmiştir. En yüksek sertlik değeri EPDM-TH-2 karışımında bulunmuştur. Samarasinghe ve arkadaşlarının yaptığı DIXP, TBZTD, ZBEC ve TBBS karşılaştırmasında TBZTD karışımının yüksek sertlik değeri verdiği görüşmüştür (Samarasinghe vd, 2021).

Kopma mukavemeti belirli bir güç altında birim alandaki maksimum kuvveti; uzama, kopma noktasındaki malzemenin yüzde uzama değerini vermektedir. Kopma mukavemeti değeri en yüksek karışım yine EPDM-TH-2 ardından EPDM-TH-1 olarak bulunmuştur. Marković ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada NR/CSM karışımlarında MBT, TMTD ve CBS mekanik karşılaştırmasında TMTD ile yapılan karışımların daha yüksek kopma mukavemeti değerine sahip olduğu bulunmuştur (Markovic vd, 2009). Bu sonuç EPDM-TH-1 karışımının EPDM-T ve EPDM-S karışımlarından yüksek kopma mukavemetine ve aynı zamanda thiuram çeşidi değişimi yapılan EPDM-O karışımından da yüksek kopma mukavemeti değerine sahip olmasını desteklemektedir.

Buna karşın en düşük uzama değeri yine bu karışıma aittir. Uzama, kopana kadar esneme üzerine numunenin esnekliği ile ilgilidir. Kopmadaki uzama, vulkanizatların esnekliğini ve sünekliğini gösterir. Çekme mukavemeti arttıkça uzama azalır (Mayasari vd, 2019). Sertlik, kopma mukavemeti ve uzama değerleri baz karışım EPDM-O için Tablo 5’de, hızlandırıcı değişimleri ile oluşan deneme karışımların ise Tablo 6’da belirtilmiştir.

Tablo 5. EPDM-O Karışımın Sertlik, Kopma Mukavemeti ve Uzama Değerleri

Yapılan Test	EPDM-O
Sertlik (Sh-A)	61
Kopma Mukavemeti (Mpa)	8,1
Kopma Anındaki Uzama (%)	460

Tablo 6. Deneme Karışımların Sertlik, Kopma Mukavemeti ve Uzama Değerleri

Yapılan Test	EPDM-T	EPDM-S	EPDM-D	EPDM-TH-1	EPDM-TH-2
Sertlik (Sh-A)	64	63	63	65	66
Kopma Mukavemeti (Mpa)	8,5	8,3	8,3	8,6	8,8
Kopma Anındaki Uzama (%)	428	449	433	422	392

Tüm karışımlar birbirleri ile karşılaştırıldığında sertliğin arttıkça kopma mukavemetinin arttığı buna karşın uzamanın azaldığı görülmektedir. Yüksek sertlik bu grupların yüksek çaprazbağ yoğunluğu sağlama özelliklerinin bir sonucu olarak değerlendirilebilir.

Çaprazbağ sayısı arttıkça üç boyutlu yapıya uygulanan kuvvete karşı direnç artmaktadır. Buna bağlı olarak aynı sebeple yine aynı gruplar yüksek kopma dayanımı değerleri göstermektedir (Öztürk, 2008). Uzama, kauçuk malzemenin elastikiyetini gösteren değerlerden biridir. Oksman ve arkadaşlarının polipropilen malzeme üzerinde yaptığı çalışmada kopma dayanımı artmasıyla uzama değerinin düştüğü görülmüştür (Akçakale, 2008). Thiuram değişimleri ile en yüksek sertlik ve kopma mukavemeti değerleri, en düşük uzama değerleri görülmektedir. Bu da TMTD ve TBZTD hızlandırıcılarının TMTM'ye nazaran karışıma dirilik katıp, elastikliğini azalttığını, MBT, CBS ve ZDBC hızlandırıcılarının TMTD ve TBZTD hızlandırıcıları kadar olmasa da MBTS, TBBS ve ZBEC hızlandırıcılarına nazaran benzer etkiler yarattığını göstermektedir.

3.2.2. Yırtılma dayanımı değerleri

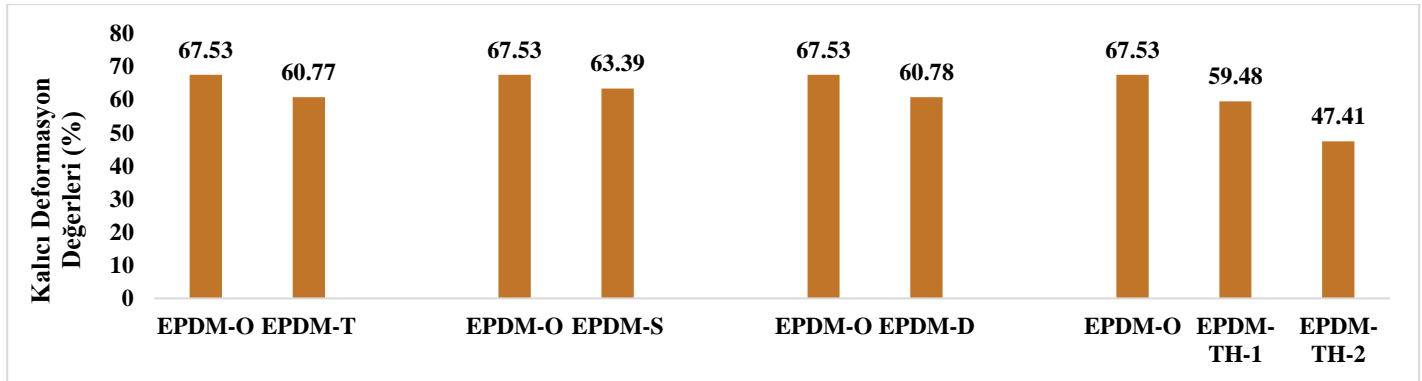
Yırtılma dayanımı ham kauçuğun cinsi ve reçete içerisinde kullanılan dolgu malzemeleriyle doğrudan ilişkilidir. Karışımların içine katılan dolgu malzemeleri ile değişim incelemeleri literatürde bulunmaktadır (Bülbül, 2014). Çalışmada karışımların yırtılma dayanımları incelendiğinde baz alınan EPDM-O karışım değerleri ile hızlandırıcı değişimlerinin yapıldığı karışımların sonuçlarında radikal bir değişim fark edilmemiştir. Bu durum reçeteyi oluşturan kauçukta ve dolgu malzemelerinde değişiklik yapılmadan sadece hızlandırıcı etkisiyle yırtılma değerlerinde önemli ölçüde bir değişim yaratılmadığı sonucunu çıkarabilmektedir. Tablo 7'te tüm karışımlara ait yırtılma değerleri yer almaktadır.

Tablo 7. Karışımların Yırtılma Dayanımları

Yapılan Test	EPDM-O	EPDM-T	EPDM-S	EPDM-D	EPDM-TH-1	EPDM-TH-2
Yırtılma Dayanımı (N/mm)	28	27,4	28,8	27,9	27,4	27

3.2.3. Kalıcı deformasyon değerleri

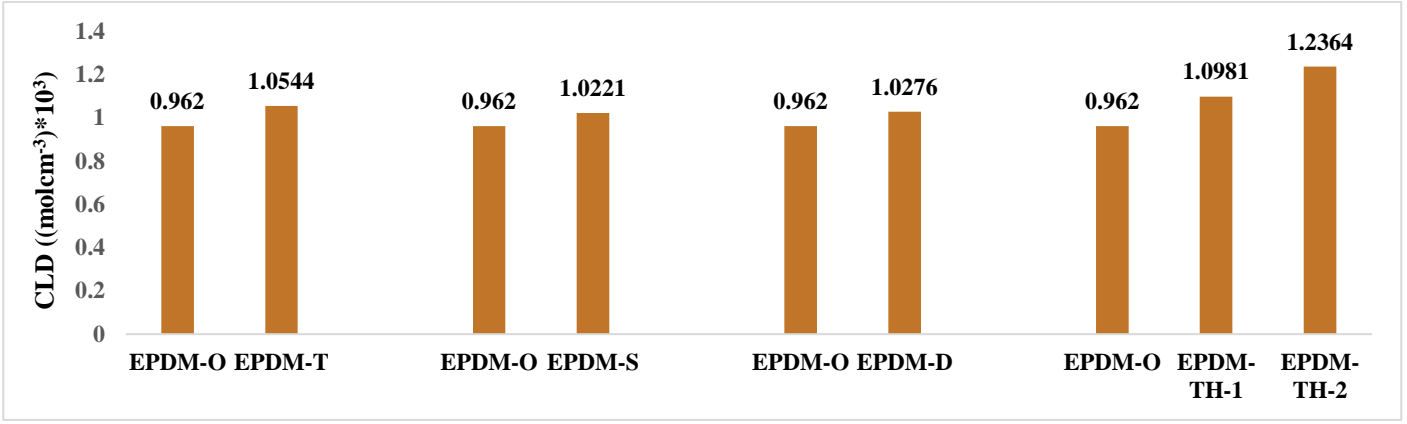
EPDM-T, EPDM-S ve EPDM-D karışımları EPDM-O ile karşılaştırıldığında yakın sonuçlar bulunmuştur. EPDM-TH-1 ve EPDM-TH-2 karışımları ise hem EPDM-O hem de diğer karışımlar ile karşılaştırıldığında deformasyon değerleri daha düşük çıkmıştır. En düşük deformasyon sonucu EPDM-TH-2 karışımında bulunmuştur. Deformasyon değerinin düşük çıkması malzemenin daha az deforme olduğu anlamına gelmektedir. Bulunan sonuçlara göre TBZTD kullanılan karışımın belirlenen sıcaklık ve sürede diğer hızlandırıcı denemelerine nazaran en az deforme olduğunu göstermektedir. Deformasyonun yüksek çıkması çapraz bağ oluşumunun istenilen seviyelere çıkmadığı anlamını taşıyabilmektedir (Güler, 2021). Şekil 4'de karışımlara ait kalıcı deformasyon sonuçları belirtilmiştir.



Şekil 4. Kalıcı Deformasyon Test Sonuçları

3.2.4. Çapraz bağ yoğunluğu değerleri

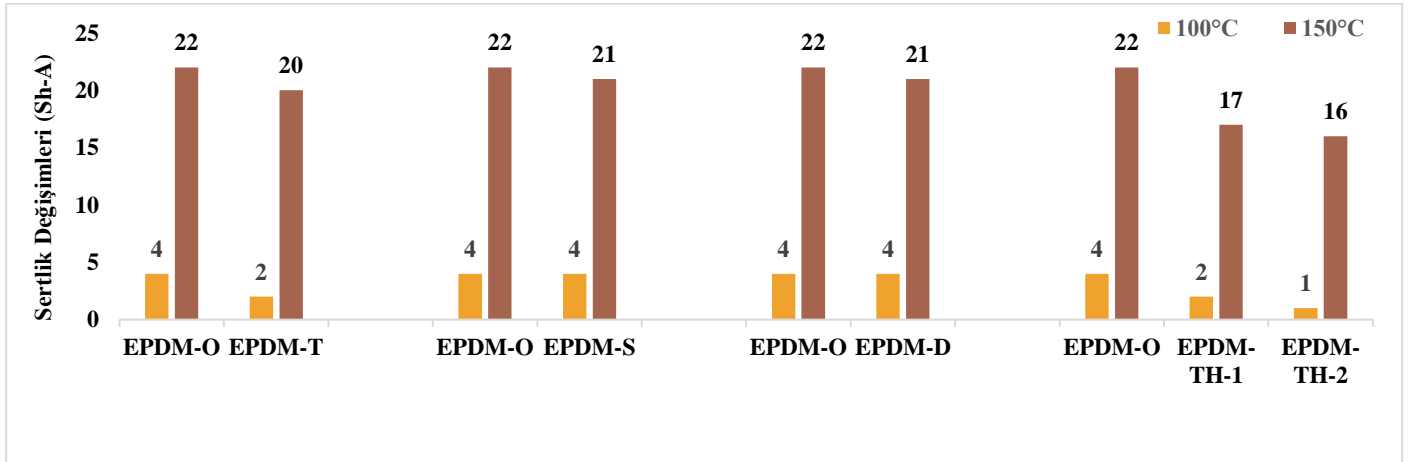
En düşük CLD değeri EPDM-O karışımında görülmektedir. En yüksek çapraz bağlanma EPDM-TH-2 karışımında bulunmaktadır. Vulkanizatin sertliği bileşenlerin sertliğine bağlıdır. Kopma mukavemeti, malzemenin yüke karşı direnci ile ilgilidir. Sertlik ve kopma mukavemeti, çapraz bağlanma yoğunluğu ile ilişkilidir. Sertlik ve kopma mukavemeti arttıkça çapraz bağlanma artmaktadır (Mayasari vd, 2019). Tüm deneme karışımların EPDM-O karışımından yüksek CLD değerine sahip olması, sertlik değerlerinin de orantılı olarak arttığı ile desteklenmektedir (Şahin, 2022). Ayrıca EPDM-T, EPDM-S, EPDM-D, EPDM-TH-1 ve EPDM-TH-2 karışımları EPDM-O ile karşılaştırıldığında CLD değerlerinde artış kalıcı deformasyon değerlerinde düşüş görülmektedir. Bu da bulunan CLD değerlerinin karışımların kalıcı deformasyon sonuçlarıyla birbirini desteklediğini göstermektedir. En düşük deforme olan karışım ile çapraz bağlanmanın en kuvvetli olduğu karışım aynıdır. Diğer karışımların deformasyon sonuçları da CLD sonuçlarıyla orantılıdır. Şekil 5'te karışımların CLD değerleri görülmektedir.



Şekil 5. Karışımların CLD Değerleri

3.2.5. Havada yaşlandırma değerleri

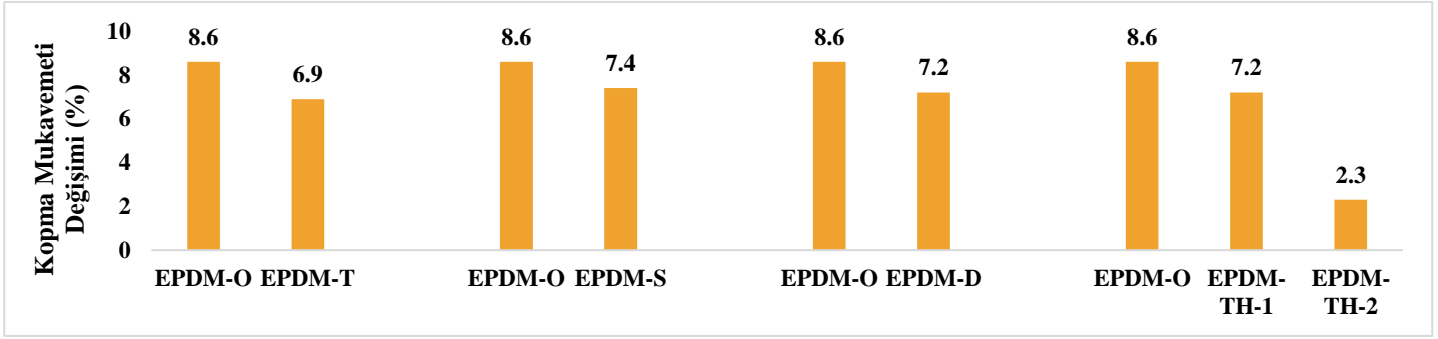
Havada yaşlandırma testleri malzeme özelliklerinde değişikliklerin derecesini tahmin etmek için kullanılan yaygın bir uygulamadır (Onay, 2020). Nihai son ürünün kullanım yerindeki ömrü ve dayanıklılığı hakkında yorum yapabilmek adına çok önemli testlerdir. Bu çalışmada hızlandırıcı değişikliğinin verdiği tepkiyi görebilmek adına iki ayrı sıcaklıkta yaşlandırma testleri yapılmıştır. Karışımların sertlik değişimlerine bakıldığında çapraz bağlanmanın kuvvetli olduğu karışımlarda sertlik değişimlerinin daha az olduğu görülmektedir. Her iki sıcaklıktaki minimum sertlik değişimleri thiuram değişimleri sonucu TBZTD kullanılan karışımda görülmektedir. Şekil.6'da deneme karışımlarının EPDM-O karışımı ile karşılaştırmalı 100°C ve 150°C yaşlandırma sonrası sertlik değişimleri görülmektedir.



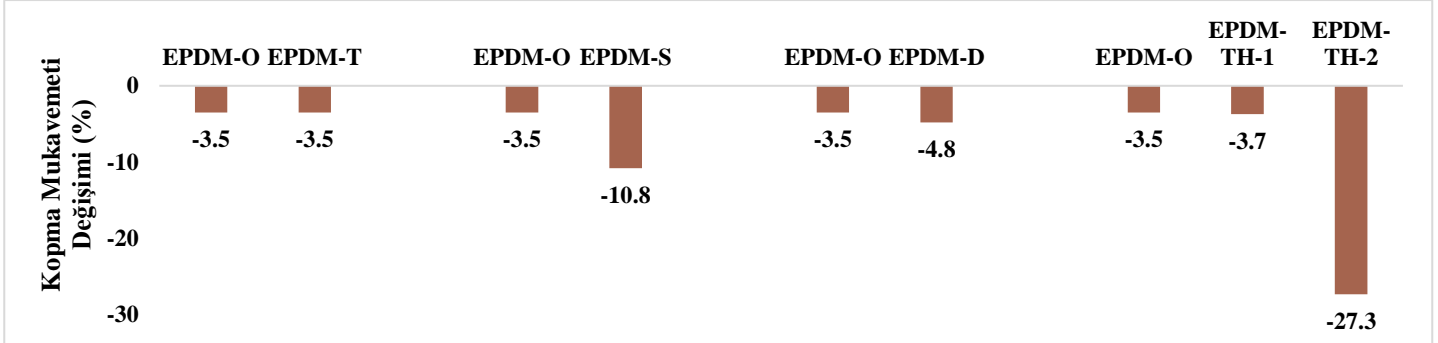
Şekil 6. 100°C ve 150°C Yaşlandırma Sertlik Değişimleri

Yaşlandırma sonrasında özellik değişimi istenmeyen bir durumdur. Yaşlanma sonrası sertlik değişimleri incelendiğinde 100°C'deki değişimler 150°C'deki değişimlerden daha azdır. İki sıcaklığı birbiri ile karşılaştırdığımızda her grup paralel değişimler göstermiştir. Bu değişimler çapraz bağların oranlarıyla örtüşmektedir. Yaşlandırma sıcaklığının artmasıyla beraber sertlik değişimleri de artmaktadır. Bunun sebebi yüksek sıcaklıklarla yaşlandırmanın kauçuk malzemenin elastikiyet özelliklerini kaybettiği şeklinde yorumlanabilir.

Karışımların 100°C ve 150°C yaşlandırma sonucunda kopma mukavemet değişimlerine de bakılmıştır. 100°C yaşlandırma sonrası değerler incelendiğinde EPDM-TH-2 karışımındaki kopma mukavemeti değişimi en az çıkmıştır. 100°C yaşlandırma sonrası kopma mukavemeti korumasının en iyi TBZTD hammaddesinde olduğu görülmektedir. 150°C'de EPDM-T, EPDM-D ve EPDM-TH-1 ile EPDM-O karşılaştığında benzer tepkiler verirken EPDM-S ile EPDM-TH-2 karışımları kopma mukavemeti değişimleri yüksek çıkmıştır. Özellikle EPDM-TH-2 karışımında EPDM-O karışımına nazaran değişim çok yüksek görülmüştür. Bunun sebebi EPDM-TH-2 karışımı içerisinde kullanılan TBZTD hızlandırıcısının yüksek sıcaklıklarda mukavemet koruyamadığı şeklinde yorumlanabilir. Şekil 7'de 100°C'de, Şekil 8'de 150°C'de yaşlandırma sonrası karışımların EPDM-O karışımına karşı kopma mukavemet değişimleri yer almaktadır.



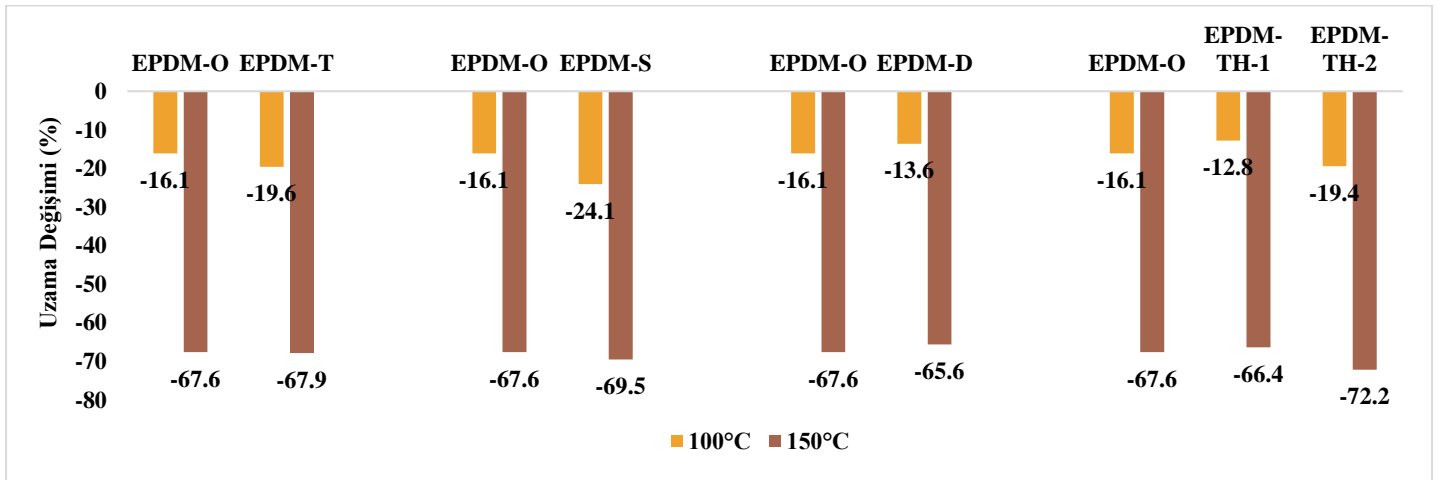
Şekil 7. 100°C Yaşlandırma Sonrası Kopma Mukavemet Değişimleri



Şekil 8. 150°C Yaşlandırma Sonrası Kopma Mukavemet Değişimleri

Sıcaklık yaşlandırmaları sonrası karışımların uzama değerlerindeki değişim de incelenmiştir. 100°C'deki karışımların uzama değişimleri değerlendirildiğinde EPDM-O karşısında en kötü değerler EPDM-S karışımında görülmüştür. CBS hızlandırıcısı ile 100°C'deki yaşlandırma değerlerinde uzama değişimi yüksek çıkmıştır. Bu da CBS hızlandırıcısının reçete içerisinde kullanılması ile elastikiyetin olumsuz etkilendiğini gösterebilmektedir. Buna karşın EPDM-D ve EPDM-TH-1 karışımında EPDM-O karşısında uzama miktarındaki değişimde iyileşme söz konusudur. Bu veri de ZBEC'ye karşı ZDBC'nin, TMTM'ye karşı TMTD'nin ısı yaşlandırma sonrası elastikiyet korumasında daha etkili olduğunu gösterebilmektedir.

150°C'deki uzama değerleri incelendiğinde EPDM-T ve EPDM-S değerleri EPDM-O ile benzer sonuçlar vermektedir. EPDM-O karşısında en büyük değişim EPDM-TH-2 karışımının uzama değerinde görülmüştür. Bu veri 150°C yaşlandırma sonrası kopma mukavemeti değişimi ile paralel çıkmıştır. Sıcaklığın artışı ile beraber TBZTD kullanılan karışımın elastikiyetini kaybettiği görülmektedir. Elastikiyet, kauçuk malzemenin aranan özelliklerindedir ve kauçuk malzeme kullanım alanında çevresel şartlardan çok etkilenmemeli, ön değerlerini koruyabilme özelliğine sahip olmalıdır. 150°C'deki EPDM-TH-2 karışımındaki yüksek elastikiyet kaybı TMTM hızlandırıcısına nazaran TBZTD hızlandırıcısının sıcaklığa karşı direncinin az olduğunu gösterebilmektedir. Şekil 9'da tüm karışımların yaşlandırma sonrası uzama değişimleri görülmektedir.



Şekil 9. 100°C ve 150°C Yaşlandırma Sonrası Uzama Değişimleri

4. Sonuçlar

Yapılan çalışmada EPDM formülasyonunda farklı tür hızlandırıcılar eklenerek 6 farklı karışım oluşturulmuş, elde edilen karışımların reolojik ve mekanik sonuçları değerlendirilmiştir. Reolojik sonuçlar değerlendirildiğinde thiazole grupları karşılaştırmasında MBTS kullanılan karışımın MBT kullanılan karışıma nazaran daha geç vulkanizasyon sürelerine sahip olduğu görülmektedir. MH değerini değişiklik radikal bir şekilde etkilemezken, ML değerinde ufak bir yükselme görülmüştür. Sülfenamide gruplarında CBS ile TBBS karşılaştırıldığında CBS kullanılan karışımların TBBS kullanılan karışımlardan daha erken vulkanize olduğu görülmektedir. Değişiklik ile ML değerinde artış görülürken, MH değerinde düşüş yaşanmıştır. Dithiocarbamate gruplarında değişim ile MH değerinde ufak bir azalma görülmüş, ZDBC hızlandırıcısının ZBEC'ye nazaran vulkanizasyonu tamamlamasında daha etkili olduğu görülmüştür. Thiuram gruplarında ise TMTM'nin TBZTD ve TMTD olarak değişimiyle ML ve MH değerlerinde artış, T90 değerlerinde ise gerileme görülmüştür. Karışımların viskozite sonuçları da ML değerleriyle paralel sonuçlar vermiştir. ML değeri testin yapıldığı sıcaklıktaki minimum viskozitedir. Bu sebeple reometre sonucunda elde edilen ML değerleri ile viskozite sonuçlarının orantılı ve birbirini destekleyici şekilde çıkması beklenen bir durumdur. Karışımların sertlikleri ve kopma mukavemetleri incelendiğinde MBTS, TMTM, ZBEC, TBBS kombinasyonlu EPDM-O karışımında en düşük sertlik ve kopma değeri, TMTM yerine TBZTD'nin kullanıldığı EPDM-TH-2 karışımında en yüksek sertlik ve kopma değeri görülmektedir. Buna karşın en düşük uzama değeri EPDM-TH-2 ve en yüksek uzama değeri EPDM-O karışımında bulunmuştur. Yüksek sertlik, bu grupların yüksek çaprazbağ yoğunluğu sağlama özelliklerinin bir sonucu olarak değerlendirilebilir. Buna bağlı olarak yüksek sertlikler ile yüksek kopma dayanımı değerleri elde edilebilir. Uzama, kauçuk malzemenin elastikiyetini gösteren değerlerden biridir. Kopma dayanımı artmasıyla uzama değerinin düştüğü görülmüş literatürde desteklenmektedir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda TMTD ve TBZTD hızlandırıcılarının TMTM'ye nazaran karışıma dirilik katıp, elastikliğini azalttığını, MBT, CBS ve ZDBC hızlandırıcılarının TMTD ve TBZTD hızlandırıcıları kadar olmasa da MBTS, TBBS ve ZBEC hızlandırıcılarına nazaran benzer etkiler yarattığını göstermiştir. Yırtılma dayanımı ham kauçuğun cinsi ve reçete içerisinde kullanılan dolgu malzemeleriyle doğrudan ilişkilidir. Literatürde bu özellikle alakalı malzeme yapısının farklılığının etkilerinin incelendiği çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmada hızlandırıcıların yırtılma değeri üzerinde kauçuk ve dolgu malzemeleri gibi önemli ölçüde etki yaratmadığı görülmüştür. Çaprazbağ yoğunluğu ile kalıcı deformasyon sonuçları orantılı sonuçlanmıştır. Çaprazbağ yoğunluğu yüksek olan grupların düşük kalıcı deformasyon sergilediği görülmüştür. Yüksek bağ yapısına sahip TBZTD hızlandırıcısının en düşük deformasyona uğradığı bulunmuştur. 100°C ve 150°C havada yaşlandırma testleri de yapılmıştır. Her kauçuğun belirli bir sıcaklık dayanımı vardır ve bu sıcaklıkların üstünde kauçuk dayanım sergilemeyip bağ yapısı bozulmaktadır. Çalışmada 150°C'deki değişimler 100°C'deki değişimlerden yüksek çıkmıştır. Bunun nedeni EPDM kauçuğun maksimum dayanım sıcaklığının 150°C olmasıdır. Her iki sıcaklıktaki minimum sertlik değişimleri thiuram değişimleri sonucu TBZTD kullanılan karışımda görülmektedir. Tüm değişimler CLD değerleri ile paralel bulunmuştur. 150°C için en yüksek kopma mukavemeti değişimi thiuram değişimleriyle TBZTD kullanılan karışımda görülmüştür. Bu da TBZTD'nin hem thiuram hem de diğer gruplara kıyasla yüksek sıcaklıklarda bağ yapısını ve mukavemeti koruyamadığını göstermiştir. Uzama verileri incelendiğinde 100°C yaşlandırma sonrası en fazla kayıp CBS ile değişimde görülmüştür. ZDBC ve TMTD değişimlerinde ise 100°C için iyileşme görülmüştür. 150°C yaşlandırma için ise bağ yapısındaki bozulmadan dolayı TBZTD değişimi yapılan EPDM-TH-2 karışımının hem EPDM-0 karışımından hem de diğer karışımlardan çok daha fazla elastikiyetini kaybedip uzama değerinde değişim sergilediği görülmüştür.

Kauçuk malzemeler beyaz eşya, otomotiv, demir yolları, inşaat, uçak endüstrisi gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Kullanım yerindeki ihtiyaca, hedef maliyete göre kauçuk reçetenin içeriği de değişebilmektedir. Hızlandırıcı seçimi kauçuk parçanın nihai kullanım alanındaki dış ortam maruziyetlerine ve mekanik ihtiyaçlarına göre seçilmelidir. Yapılan çalışmada farklı tür hızlandırıcıların baz reçete içerisine katılmasıyla özelliklerinin değişimi ve ekstrem koşullar altında etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan TBZTD hızlandırıcısının diğer hızlandırıcılara nazaran düşük sıcaklıklar için daha uygun olup yüksek sıcaklığa maruz kalacak son ürünlerde kullanımının uygun olmadığı sonucu çıkarılabilmektedir.

Referanslar

Akçakale N. (2008). NR/SBR tipi elastomer esaslı ayakkabı taban malzemelerinin mekaniksel özelliklerine bazı dolgu maddelerinin etkilerinin incelenmesi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Başdemir D. Y. (2022). Karbon siyahı tipinin ve vulkanizasyon sisteminin yeni nesil etilen propilen dien monomer (EPDM) elastomerlerinin statik ve dinamik mekanik özelliklerine etkisi. Hacettepe Üniversitesi, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı.

Bülbül Ş. (2014). Farklı inorganik ve organik dolguların NR/SBR tipi elastomer malzemelerin mekanik özellikleri üzerindeki etkisi. Karabük Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Formela K., Wasowicz D., Formela M., Hejna A., Haponiuk J. (2015). Curing characteristics, mechanical and thermal properties of reclaimed ground tire rubber cured with various vulcanizing systems. Iran Polymer. DOI:10.1007/s13726-015-0320-9

Ghosh P., Chattopadhyay B. & Sen A.A. (1996). Thermal and oxidative degradation of PE-EPDM blends vulcanized differently using sulfur accelerator systems. European Polymer Journal; 1996; Vol.32 Issue:8 p1015-1021, 7p.

Güler E. (2021). Otomotivde kullanılan AEM (etilen akrilik monomer) kauçuk hava hortumlarının ekstrüzyon ve otoklav parametrelerinin optimizasyonu. Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü.

Kalle H., Minna P. & Hanna-Mari T. (2007). Elastomeric materials, Leonardo Da Vinci.

Koç A. & Tüken T. (2019). EPDM Kauçuk karışımlarının kükürt vulkanizasyon sistemlerinde kullanılan hızlandırıcıların rheolojik özelliklerine etkisinin incelenmesi. Ç.Ü. Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi.

Kordayıoğlu A. (2018). Vulkanizasyon parametrelerinin doğal kauçukların çaprazbağ yoğunluğu ve malzeme ömrü üzerindeki etkisinin incelenmesi. Bursa Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Kılıç B. (2018). Çaprazbağ yoğunluğu hesabında kullanılan tekniklerin doğal kauçuk (NR) ve etilen propilen dien kauçuk (EPDM) için karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesi. Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Markovic G., Radovanovic B., Cincovic M. M. & Simendic J. B. (2009). The effects of accelerators on curing characteristics and properties of natural rubber/chlorosulphonated polyethylene rubber blend. <https://doi.org/10.1080/10426910902967087>.

Mayasari H.E., Setyorini I. & Yuniari A. (2019). The blending of EPDM/NR with maleic anhydride as compatibilizer: comparing the effect of accelerators on cure characteristic and mechanical properties. Indones. J. Chem. Doi:10.22146/ijc.27730

Onay M. (2020). Silikon elastomerlerin ömür sürelerine etki eden parametrelerin belirlenmesi. Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Öztürk E. (2008). Farklı kauçuk karışımlarının vulkanizasyonuna hızlandırıcıların etkisi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Sae-Oui P., Sirinsinha C., Thepsuwan U. & Thapthong P. (2007). Influence of accelerator type on properties of NR/EPDM blends. Polymer Testing, volume26 issue8, <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.07.004>.

Samarasinghe H., Walpalage S., Edirisinghe D. & Egodage S. (2021). Comparative study on cure, mechanical and dynamic-mechanical properties of natural rubber compounds formulated with DIXP, TBZTD, ZBEC and TBBS accelerators. Moratuwa Engineers Conferences 2021.

Saraç S. (2018). İnorganik katkılı kauçuk malzemenin özelliklerinin incelenmesi. Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Şahin B. (2022). EPDM kauçuk esaslı hidrolifik kompozitler. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Vahapoğlu V. (2007). Kauçuk türü malzemeler 1. Doğal kauçuk. CBÜ Fen Bilimleri Dergisi. 3.1 (2007)57-70.

Yıldırım Ö. (2019). Sıcaklık dayanım performansı geliştirilmiş EPDM esaslı malzeme geliştirilmesi. Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Zhao J. (2001). Effects of sulfur accelerators on the performance of EPDM/SBR blends. Kautschuk and Gummi Kunststoffe.