



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

**ULTRAVİYOLE (UV) STABİLİZATÖRLERİN, OTOMOTİV
SEKTÖRÜNDE KULLANILAN KAUÇUK ESASLI
SIZDIRMAZLIK PROFİLLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN
ARAŞTIRILMASI**

SİBEL DİKMEN KÜÇÜK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KOMPOZİT MALZEME TEKNOLOJİLERİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. HÜSNÜ GERENGİ**

DÜZCE, 2018

T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ULTRAVİYOLE (UV) STABİLİZATÖRLERİN, OTOMOTİV
SEKTÖRÜNDE KULLANILAN KAUÇUK ESASLI
SIZDIRMAZLIK PROFİLLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN
ARAŞTIRILMASI

Sibel DİKMEN KÜÇÜK tarafından hazırlanan tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kompozit Malzeme Teknolojileri Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Hüsnü GERENGİ

Düzce Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Hüsnü GERENGİ

Düzce Üniversitesi

Doç. Dr. Haydar GÖKSU

Düzce Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Nurettin AKÇAKALE

Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi

Tez Savunma Tarihi: 28/06/2018

BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve etik kurallar içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını beyan ederim.

28 Haziran 2018

Sibel DİKMEN KÜÇÜK

TEŐEKKÜR

Bu tez alıŐmamn baŐından sonuna kadar bana her konuda desteğini esirgemeyen, çok değerli fikirleri ile yol gösteren, ufkumu aan saygıdeğer Hocam Doç. Dr. Hüsnu GERENGI'ye teŐekkür ederim.

Bu tez çalışması için bana laboratuvar imkânını sunan STANDARD PROFİL A.Ő. firmasına, özellikle de katkılarından dolayı Ar-Ge Direktörü Sayın Dr. Ali Erkin KUTLU ve Ar-Ge Yönetmeni Yusuf GÜNER'e, laboratuvar alıŐanları Fatih SARAçOęLU, Metin ÇARIKÇI'ya ve emeiği geçen tüm çalıŐanlara teŐekkür ederim.

Bu tezi hazırlamamda benden destek, sevgi ve muhabbetini esirgemeyen, beni yetiŐtiren, bugünlere gelmemde en büyük pay sahibi olan başta babam Nihat DİK MEN olmak üzere tüm aileme teŐekkür ederim.

Ve bu çalışmam sürecinde yanımda olduğunu sürekli hissettiren, motive eden, sabredip anlayıŐ gösteren sevgili eŐim Caner KÜÇÜK'e teŐekkür ederim.

Bu tez alıŐması, Düzce Üniversitesi BAP-2016.06.05.491 numaralı Bilimsel Araştırma Projesi ile desteklenmiŐtir. Deneysel alıŐmaları STANDARD PROFİL A.Ő. Ar-Ge merkezi laboratuvarı ve Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Laboratuvarı (DÜBİT) ile birlikte yürütülmüŐtür.

28 Haziran 2018

Sibel DİK MEN KÜÇÜK

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ŞEKİL LİSTESİ	IX
ÇİZELGE LİSTESİ	XI
KISALTMALAR	XII
ÖZET	XIII
ABSTRACT	XIV
1. GİRİŞ	1
1.1. KAÜÇUK KAVRAMI	2
1.1.1. Doğal Kauçuk (NR)	3
1.1.2. Sentetik Kauçuk	4
1.2. ETİLEN-PROPİLEN-DİEN KAÜÇUK (EPDM)	6
1.2.1. EPDM Üretimi	6
1.2.1.1. <i>EPDM Üretiminde Kullanılan Termonomerler</i>	7
1.2.2. EPDM Özellikleri	8
1.2.3. EPDM Karışımları Reçeteleri ve Kullanılan Malzemeler	9
1.2.3.1. <i>Karbon Siyahları</i>	10
1.2.3.2. <i>Beyaz Dolgu Malzemeleri</i>	10
1.2.3.3. <i>Yumuşatıcılar ve Proses Kolaylaştırıcılar</i>	10
1.2.3.4. <i>Aktivatörler</i>	11
1.2.3.5. <i>Hızlandırıcılar (Akseleratörler)</i>	12
1.2.3.6. <i>Geciktiriciler</i>	12
1.2.3.7. <i>Vulkanizasyon Ajanları</i>	12
1.2.4. EPDM Kauçuğun Kullanım Alanları	15
1.3. SIZDIRMAZLIK PROFİLLERİ	15
1.3.1. Sızdırmazlık Profillerinin Görevleri	16
1.3.2. Sızdırmazlık Profillerinde Kullanılan Malzemeler	17
1.4. EPDM PROFİL ÜRETİLMESİ	17
1.4.1. Karışım Hazırlama	17

1.4.1.1. İç Karıştırıcı.....	18
1.4.1.2. Haddehane	18
1.4.2. Profilin Üretilmesi.....	18
1.5. EPDM PROFİLİN MÜŞTERİ GEREKLİLİKLERİ.....	19
1.5.1. Reolojik Gereklilikler	19
1.5.2. Mekanik Gereklilikler	20
1.5.2.1. Sertlik Kontrolü.....	20
1.5.2.2. Çekme Özellikleri Kontrolü	20
1.5.2.3. Yırtılma Direnci Kontrolü.....	20
1.5.3. Yaşlandırma Testleri Gereklilikleri	21
1.5.3.1. UV Işınlarnın EPDM Profilleri Üzerindeki Etkisi.....	21
1.5.3.2. UV Stabilizatörler	22
1.5.3.3. UV Işını Altında Yaşlandırma Testi	23
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	25
2.1. MATERYAL	25
2.1.1. Kullanılan Malzemeler	25
2.1.1.1. EPDM Karışım Reçetesi	25
2.1.1.2. Kullanılan UV Stabilizatörler.....	25
2.1.2. Kullanılan Cihazlar	26
2.2. YÖNTEM	31
2.2.1. HALS - UV Emicilerin Tek Olarak Etkisinin Araştırılması(1.Aşama).31	31
2.2.2. Flamestab NOR 116 Malzemesinin Etkisinin Araştırılması (2.Aşama) 32	32
2.2.3. HALS - UV Emicilerin Birlikte Etkisinin Araştırılması (3.Aşama).....33	33
2.2.4. Plakalara Uygulanan Testler	33
2.2.4.1. Yoğunluk Testi.....	33
2.2.4.2. Mooney Viskozite Testi	33
2.2.4.3. Mooney Scorch (SC) Testi	34
2.2.4.4. Reometre (MDR) Testi	34
2.2.4.5. Mekanik Testler.....	34
2.2.4.6. Yaşlandırma Testleri.....	34
2.2.4.7. Parlaklık Testi.....	35
2.2.4.8. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	35
2.2.4.9. FTIR Analizi.....	35

2.2.4.10. SEM-EDX Analizi	36
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	37
3.1. HALS VE UV EMİCİLERİN TEK OLARAK ANALİZ SONUÇLARI.....	37
3.1.1. Yoğunluk Testi Sonuçları.....	37
3.1.2. Mooney Viskozite Testi Sonuçları.....	38
3.1.3. Mooney Scorch Testi Sonuçları.....	39
3.1.4. Reometre Test Sonuçları.....	39
3.1.5. Mekanik Test Sonuçları	41
3.1.6. Kalıcı Deformasyon Test Sonuçları.....	43
3.1.7. UV Yaşlandırma (Florida) Test Sonuçları	44
3.1.7.1. Görsel Kontrol	44
3.1.7.2. Parlaklık Kontrolü	49
3.1.8. FTIR Analiz Sonuçları	49
3.1.9. SEM-EDX Analiz Sonuçları	50
3.2. FLAMESTAB NOR 116 MALZEMESİNİN ANALİZ SONUÇLARI.....	53
3.2.1. Yoğunluk Testi Sonuçları.....	53
3.2.2. Mooney Viskozite Testi Sonuçları.....	53
3.2.3. Mooney Scorch Testi Sonuçları.....	54
3.2.4. Reometre Test Sonuçları.....	55
3.2.5. Mekanik Test Sonuçları	56
3.2.6. Kalıcı Deformasyon Test Sonuçları.....	59
3.2.7. UV Yaşlandırma (Florida) Test Sonuçları	60
3.2.7.1. Parlaklık Kontrolü	60
3.2.7.2. Görsel Kontrol	61
3.2.8. SEM-EDX Analiz Sonuçları	63
3.3. HALS VE UV EMİCİLERİN BİRLİKTE ANALİZ SONUÇLARI.....	66
3.3.1. Yoğunluk Testi Sonuçları.....	66
3.3.2. Mooney Viskozite Testi Sonuçları.....	66
3.3.3. Mooney Scorch Testi Sonuçları.....	67
3.3.4. Reometre Test Sonuçları.....	68
3.3.5. Mekanik Test Sonuçları	69
3.3.6. Kalıcı Deformasyon Test Sonuçları.....	71
3.3.7. UV Yaşlandırma (Florida) Test Sonuçları	72

3.3.7.1. Görsel Kontrol	72
3.3.8. SEM-EDX Analiz Sonuçları	74
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	77
5. KAYNAKLAR.....	79
ÖZGEÇMİŞ.....	82



ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. Hevea Brasiliensis ağacından lateks eldesi.	4
Şekil 1.2. EPDM molekül yapısı.	7
Şekil 1.3. Proses yağlarının sınıflandırılması.	11
Şekil 1.4. Çinko oksitin vulkanizasyon sistemindeki aktifliği.....	12
Şekil 1.5. Vulkanizasyonun şematik gösterimi.....	13
Şekil 1.6. Kükürt vulkanizasyon mekanizması.....	14
Şekil 1.7. Peroksit vulkanizasyon mekanizması.....	14
Şekil 1.8. Araç üzerinde sızdırmazlık profilleri görünümü.	15
Şekil 1.9. Karışım hazırlamanın şematik gösterimi.	18
Şekil 1.10. Tipik bir ekstruzyon hattı ve sızdırmazlık profili üretimi.	19
Şekil 1.11. Vulkanizasyon eğrisi.	20
Şekil 1.12. Ultraviyole (UV) ışınlarının sınıflandırılması.	21
Şekil 1.13. UV yaşlandırma sonrası profil yüzeyindeki görünüm.....	22
Şekil 1.14. UV ışınlarının dalga boyuna bağlı suni lambalar.	24
Şekil 2.1. Laboratuvar tipi karıştırıcı ve silindir.....	26
Şekil 2.2. Laboratuvar tipi pres.....	26
Şekil 2.3. ALPHA MDR 2000 cihazı.	27
Şekil 2.4. Sartorius yoğunluk ölçme kiti.....	27
Şekil 2.5. Zwick Roell Z010 test cihazı.....	28
Şekil 2.6. Shore A shoremetre cihazı.....	28
Şekil 2.7. Kalıcı deformasyon testi için etüv ve mihengir.....	29
Şekil 2.8. BYK parlaklık ölçüm cihazı.	29
Şekil 2.9. Shimadzu DTG 60.	29
Şekil 2.10. Shimadzu IRPrestige 21 FTIR analiz cihazı	30
Şekil 2.11. SEM ve EDX analiz cihazı.....	30
Şekil 2.12. Atlas Ci4000 Florida yaşlandırma testi cihazı.....	31
Şekil 3.1. UV stabilizatörlerin EPDM hamurun yoğunluğuna etkisi.	38
Şekil 3.2. UV stabilizatörlerin EPDM hamurun akışkanlığına etkisi.	38
Şekil 3.3. UV stabilizatörlerin EPDM'in pişme süresine etkisi.	39
Şekil 3.4. Reometre testi ML – MH değerleri grafiği.....	40
Şekil 3.5. Reometre testi/pişme süreleri grafiği.....	40
Şekil 3.6. UV stabilizatörlerin kopma mukavemeti üzerindeki etkisi.	41
Şekil 3.7. UV stabilizatörlerin yırtılma üzerindeki etkisi.	42
Şekil 3.8. UV stabilizatörlerin uzama üzerindeki etkisi.	42
Şekil 3.9. UV stabilizatörlerin sertlik üzerindeki etkisi.....	43
Şekil 3.10. UV stabilizatörlerin kalıcı deformasyona etkisi.	44
Şekil 3.11. UV stabilizatörlerin yüzey parlaklığına etkisi.	49
Şekil 3.12. EPDM plakası-12'nin bekleme sonrası yüzey görünümü.	50
Şekil 3.13. EPDM plakası-12'nin FTIR analiz sonucu.	50
Şekil 3.14. 1.aşama çalışmasının elementel analiz sonuçları.	51
Şekil 3.15. SEM görüntüleri.	52
Şekil 3.16. Flamestab NOR 116 malzemesinin yoğunluğa etkisi.....	53

Şekil 3.17. Flamestab NOR 116 malzemesinin akışkanlığa etkisi.	54
Şekil 3.18. Flamestab NOR 116 malzemesinin pişme süresine etkisi.....	54
Şekil 3.19. Reometre testi ML – MH değerleri grafiği.....	55
Şekil 3.20. Reometre testi/pişme süreleri grafiği.....	56
Şekil 3.21. Flamestab NOR 116 malzemesinin kopma üzerindeki etkisi.....	57
Şekil 3.22. Flamestab NOR 116 malzemesinin yırtılma üzerindeki etkisi.	57
Şekil 3.23. Flamestab NOR 116 malzemesinin uzama üzerindeki etkisi.	58
Şekil 3.24. Flamestab NOR 116 malzemesinin sertlik değerine etkisi.....	58
Şekil 3.25. Flamestab NOR 116 malzemesinin çapraz bağlanma yoğunluğuna etkisi...	59
Şekil 3.26. Flamestab NOR 116 malzemesinin deformasyona etkisi.....	60
Şekil 3.27. Flamestab NOR 116 malzemesinin yüzey parlaklığına etkisi.....	61
Şekil 3.28. SEM görüntüleri.	64
Şekil 3.29. Plakaların kükürt ve oksijen bileşenleri analizi.....	65
Şekil 3.30. Plakaların çinko ve azot bileşenleri analizi.	65
Şekil 3.31. HALS ve UVA malzemelerinin yoğunluğa etkisi.....	66
Şekil 3.32. HALS ve UVA malzemelerinin akışkanlığa etkisi.....	67
Şekil 3.33. HALS ve UVA malzemelerinin pişme süresine etkisi.	67
Şekil 3.34. Reometre testi ML – MH değerleri grafiği.....	68
Şekil 3.35. Reometre testi/pişme süreleri grafiği.....	69
Şekil 3.36. HALS ve UVA malzemelerinin kopma üzerindeki etkisi.....	70
Şekil 3.37. HALS ve UVA malzemelerinin uzama değerlerine etkisi.	70
Şekil 3.38. HALS ve UVA malzemelerinin sertlik değerlerine etkisi.....	71
Şekil 3.39. HALS ve UVA malzemelerinin deformasyona etkisi.	72
Şekil 3.40. SEM görüntüleri.	75
Şekil 3.41. Plakaların kükürt ve oksijen bileşenleri analizi.....	76
Şekil 3.42. Plakaların çinko ve azot bileşenleri analizi.	76

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 1.1. Elastomerlerin özellikleri.	3
Çizelge 1.2. Bazı sentetik kauçukların kimyasal formülleri.	5
Çizelge 1.3. EPDM karışımları için reçeteler.	9
Çizelge 1.4. Örnek bir EPDM karışım reçetesi.	9
Çizelge 2.1. EPDM karışım reçetesi.	25
Çizelge 2.2. UV stabilizatörlerin kimyasal formülleri.	25
Çizelge 2.3. 1.Aşama çalışmasında EPDM deneme plakalarının içeriği.	32
Çizelge 2.4. 2.Aşama çalışmasında EPDM deneme plakalarının içeriği.	32
Çizelge 2.5. 3.Aşama çalışmasında EPDM deneme plakalarının içeriği.	33
Çizelge 3.1. EPDM plakaların Florida sonrası görsel kontrol sonuçları.	44
Çizelge 3.2. EPDM plakaların Florida sonrası görsel kontrol sonuçları.	61
Çizelge 3.3. EPDM plakaların Florida sonrası görsel kontrol sonuçları.	73

KISALTMALAR

ASTM	American Society for Testing Materials
BR	Bütadien Kauçuk
CR	Kloropen Kauçuk
DCP	Dicyclopentadiene
DIN	Deutsche Industrie Norm
EDX	Energy Dispersive X-Ray Analysis
ENB	Ethyldiene Norbonen
EPDM	Ethylene-propylene diene monomer
EPM	Etilen propilen kopolimer
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
HALS	Hindered Amine Light Stabilizers
IR	İzopren Kauçuk
IIR	Bütıl Kauçuk
MDR	Moving Die Reometer
MF	Test Sonundaki Viskozite
MH	Maksimum Viskozite
MI	Başlangıç Viskozite Değeri
ML	Minimum Viskozite
NBR	Akrilonitril Bütadien Kauçuk
NR	Doğal Kauçuk
Phr	Parts per Hundred Rubber
SBR	Stiren Bütadien Kauçuk
SEM	Scanning Electron Microscope
ShA	Shore A
TGA	Thermogravimetric Analysis
ts2	Scorch Süresi
t90	Optimum Pişme Süresi
UV	Ultraviyole
UVA	Ultraviolet Absorber

ÖZET

ULTRAVİYOLE (UV) STABİLİZATÖRLERİN, OTOMOTİV SEKTÖRÜNDE KULLANILAN KAUÇUK ESASLI SIZDIRMAZLIK PROFİLLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Sibel DİKMEN KÜÇÜK

Düzce Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, Kompozit Malzeme Teknolojileri Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Hüsnü GERENGİ

Haziran 2018, 81 sayfa

Otomotiv sektöründe, sızdırmazlık profilleri denen hava tutucu bantlar kullanılmaktadır. Kapı, pencere, kaput, bagaj gibi aracın görünen ve görünmeyen birçok yüzeyinde kullanılan bu profiller; araca su, hava, ses ve toz girişini engellemenin yanında aracın içindeki sürüş sesi gibi gürültüleri azaltmakta ve kapı/cam/kapakların minimum sürtünme kuvveti ile hareket etmesini sağlamaktadır. Etilen-Propilen-Dien Monomer (EPDM) kauçuk, etilen ve propilenin kopolimerizasyonu sırasında bir dien monomerinin ilave edilmesiyle elde edilen bir kauçuk türüdür. Kolay işlenebilme ve üstün fiziko-mekaniksel özellikleri nedeniyle EPDM başta sızdırmazlık profilleri olmak üzere, lastik hortum ve kablo üretimlerinde yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak, tüm polimerik malzemelerde olduğu gibi EPDM'den üretilen malzemelerde de UV ışınlarının etkisiyle zamana bağlı olarak renk değişimleri ve lekelenmeler gözlenmektedir. Bu çalışmada; halihazırda sızdırmazlık profili olarak kullanılan EPDM kauçuk hamuruna, termoplastiklerin UV dayanımını arttırmak için kullanılan UV-stabilizatör ve UV-emicilerin kullanılabilme potansiyeli araştırılmıştır. Farklı oranlarda kullanılan UV-stabilizatör ve UV emicilerin etkileri; reolojik, mekanik, Florida suni hava yaşlandırma testleri ile araştırılmıştır. Yaşlandırma öncesi ve sonrası numunelerin yüzeyleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı X-ray (EDX) analizi ve Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, Tinuvin-123 HALS malzemesi ile Tinuvin-213 UV emicinin birlikte EPDM hamuruna 1,0 phr oranında eklenmesinin UV dayanımını arttırdığını ve Flamestab NOR 116 malzemesinin EPDM hamurunda 1,25 – 2,0 phr oranında katıldığında UV stabilizatör olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Anahtar sözcükler: EPDM, Sızdırmazlık profilleri, UV, UV-stabilizatörler.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF EFFECT OF ULTRAVIOLE (UV) STABILIZERS ON RUBBER BASED SEALINGS USED IN AUTOMOTIVE SECTOR

Sibel DİKMEN KÜÇÜK

Duzce University

Graduate School of Science Engineering and Technology, Department of
Composite Material Technologies

Master of Science Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Hüsnü GERENGİ

June 2018, 81 pages

Airtight bands called sealing profiles are used in the automotive sector on many visible and concealed areas of vehicles including doors, windows, hoods (bonnets) and trunks (boots). They reduce driving noise in the vehicle, block entry of water, air, external noise and dust and enable motion of the doors, windows, etc. with minimal friction. Ethylene-Propylene-Diene Monomer (EPDM) is a type of rubber obtained by the addition of a diene monomer during the copolymerization of ethylene and propylene. Due to its easy workability and superior physico-mechanical properties, it is extensively used, especially in sealing profiles as well in the production of rubber hose and cables. However, as is the case with all polymeric materials, due to the effects of ultraviolet (UV) rays, subject to time, color changes and staining are observed in materials produced from EPDM. UV stabilizers and UV absorbers are widely-used to increase the UV resistance of thermoplastics. This study investigated the possibility of using these UV stabilizers and UV absorbers on the EPDM rubber currently used in sealing profiles. The effects of UV stabilizers and UV absorbers added in different amounts were investigated rheologically, mechanically and via the Florida artificial weathering test. Surfaces of samples before and after aging were analyzed via scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray (EDX) analysis and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The results showed that addition of Tinuvin-123 HALS (hindered amine light stabilizer) and Tinuvin-213 UV absorber together to EPDM rubber in the amount of 1.0 phr enhanced the UV resistance of the sealing profiles, and that Flamestab NOR 116 could be used as a UV stabilizer when added to EPDM rubber at 1.25–2.0 phr.

Keywords: EPDM, Sealing Profiles, UV, UV stabilizers.

1. GİRİŞ

İlk çağlarda saf haldeki metallerin ergitilerek şekillendirilmesiyle başlayan metalurji, günümüzde demir-çelik, cam-seramik, polimerler, yarı iletkenler, biyomalzemeler ve metal dışı malzemeleri de kapsayacak şekilde gelişerek disiplinler arası çalışmayı gerekli kılan malzeme bilimine dönüşmüştür. Malzeme biliminin genel amacı; malzemelerin iç yapısını tanımak, yaşamı kolaylaştıracak ve insanlığın yaşam kalitesini yükseltecek yeni malzemeler tasarlamak, geliştirmek, üretmek ve var olan malzemelere yeni kullanım alanları oluşturmaktır.

Mühendislik ürün ve sistemlerinin üretiminde kullanılan ve mekanik, fiziksel ve kimyasal olarak arzu edilen özelliklere sahip katılar; malzeme olarak adlandırılır ve karbonun H, O, OH, Cl gibi element veya iyonlarla kovalent bağ karakterinde yaptığı bileşiklere ait zincir moleküllerinin, Van-der Waals bağları ile birarada bulunması sonucu oluşan malzemeler polimerler olarak gruplandırılırlar. Plastik malzeme olarak da bilinen sentetik polimerler düşük üretim maliyetleri, kolay şekil almaları ve amaca uygun üretilebilmeleri nedeniyle her alanda yaygınlaşmışlardır.

Özellikle 2.Dünya Savaşı'ndan sonra polimer sektöründe gelişmeler sağlanarak farklı plastik, lif ve elastomer türleri sentetik olarak üretilmeye başlanmış ve kullanıma sunulmuştur. Modern endüstrinin en gözde malzemesi haline gelen kauçuk; 19. y.y. başlarında yıllık 30 ton üretilirken, bugün sentetik yollarla elde edilen 1 milyon ton suni kauçuk dışında dünya doğal kauçuk üretimi yılda 3 milyon tonu bulmuştur [1]. Esnekliği, aşınmaya dayanıklılığı ve su geçirmezliği ön plana çıkan kauçuk; motorlu ve motorsuz taşıtların tekerlekleri, çeşitli yağmurluklar, ayakkabılar, elektrikçilikte en önemli izoleler, düğme, tarak, kalem gibi maddeler, yapıştırma solüsyonları, vernikler, vb. gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda yaygın kullanılmaya başlanmasından dolayı doğal kauçuk ihtiyaca cevap verememeye başlamış ve 1906 yılında Almanlar tarafından sentetik kauçuk elde edilmiştir. Son yıllarda doğal kauçuğun yanı sıra sentetik kauçuğun da yaygınlaşması ile pek çok kauçuk türü ortaya çıkmış olup; her yıl üretilen milyonlarca ton kauçuğun büyük bir kısmı sentetiktir.

Sentetik kauçukların arasında en yaygın kullanılanı ise Etilen propilen dien monomer (EPDM) kauçuktur. EPDM'in düşük ısılarda çok iyi elastik özelliği; yüksek dielektrik özelliği; ekonomik karışımlar oluşturmaya yarayan yüksek dolgu ve yağ alabilme özelliği; kimyasallar, hava şartları, ozon, ısı ve oksidasyona mükemmel dayanım; düşük gramajda ve hafif mamul üretimi sağlayan düşük yoğunluk özelliği; sulu, konsantre asit ve alkalilere karşı yüksek dayanıklılık özelliği gibi avantajları [2], onu hemen hemen her sektörde yaygın bir şekilde kullanılan malzeme haline getirmiştir [3].

1.1. KAUÇUK KAVRAMI

Kauçuk; bazı bitkilerin sütümsü öz suyundan doğal halde ya da petrol ve alkolün bileşimlerinden suni olarak elde edilen bir malzemedir. Kauçuk terimi günümüzde uygulanan kuvvetin serbest bırakılmasıyla tekrar eski konumuna geri dönebilen malzemeler için kullanılmaktadır.

Kauçuk türü malzemeler, katı bir malzeme olan polimerler içinde yer almaktadır. Polimerler içinde ise moleküllerin dizilişleri ve göstermiş olduğu mekanik davranış açısından elastomerler grubunda yer almaktadır. Günlük kullanımda elastomer ve kauçuk kelimeleri aynı anlamları ifade etse de bu iki kavram "American Society for Testing Materials (ASTM)" standartlarında birbirinden ayrılmıştır. ASTM D1566 standartlarında elastomerler, uygulanan kuvvetin serbest bırakılmasıyla orijinal boylarına hemen geri dönen makromoleküler bir malzeme olarak tanımlanmaktadır. Kauçuk ise uygulanan kuvvetin kaldırılması sonucunda belli bir zaman dilimi içinde orijinal boyuna dönebilen makromoleküler malzeme olarak tanımlanmaktadır. Böylece, tüm kauçuk malzemeler elastomer iken tüm elastomerler kauçuk malzeme değildir. Çünkü elastomerlerin tanımında geri dönüş zamanı tanımlanmamıştır [4]. Çizelge 1.1 kauçuk ve elastomerlerin özelliklerini göstermektedir.

Çizelge 1.1. Elastomerlerin özellikleri.

Kauçuk (Vulkanize olmamış)	Elastomer (Vulkanize olmuş)
Isıtıldığında akabilir (plastik)	Yüksek elastikiyet
Çözünebilir	150 °C'ye kadar sıcaklık dayanımı
Şekillendirilebilir	100 °C ve -30 °C arasında sabit elastik özellikler
Yapışkan ve yumuşak	Sert ve yapışkan olmayan
Yüksek kalıcı deformasyon	Düşük kalıcı deformasyon
Düşük mukavemet	Yüksek mukavemet

1.1.1. Doğal Kauçuk (NR)

Doğal kauçuk, hevea brasiliensis ağacının lateksinden elde edilir [5]. Brezilya'nın Amazon bölgesi ormanlarına has bir bitki olan bu ağaç daha sonra iklim şartları aynı olan Uzakdoğu ülkelerinde de yetiştirilmiştir. Lateks, ağacın kabuğunun özel bir bıçakla çizilip özel bir kaptan toplanması ile elde edilir (Şekil 1.1). Elde edilen sıvı, formik asit ilave edildikten 10-30 dk kadar sonra pıhtılaşır ve elastik bir hamur halini alır. Hamur iki silindir arasında haddelenerek fazla su dışarı atılır. Haddelenmenin ardından formik asitin tamamen uzaklaştırılması için durulama işlemi yapılır ve 5 saat kadar askılarda kurutulur. Kurutulan malzeme daha sert ve sağlam bir yapıya kavuşarak rengi de koyulaşır. Daha sonra raflara alınan ürün, küf oluşumunun önlenmesi için tuğla fırınlarda 45 gün dumanda bekletilir. Böylece elde edilen kauçuk, sınıflara ayrılarak yapraklar halinde üst üste istiflenir ve daha az yer kaplaması amacı ile presleme işlemi ardından depolara alınır.

Ağaçtan elde edilen lateks 1700'li yıllarda, lastik adı altında, mürekkep lekelerini kağıt üzerinden çıkarmak için silgi olarak kullanıldı. Sonrasında terebentin içinde eriterek su geçirmez bir madde elde edildiği anlaşıncaya su geçirmez pardesüler (muşamba) üretilmeye başlandı. Ancak ilk lastik eşyalar sıcak havaya dayanamayıp eriyor, çabuk eskiyor; soğuk havalarda ise sertleşip esnekliğini kaybediyordu. 1800'li yıllarda ise Charles Goodyear, lateksi ısıtıp kükürtle işleyerek daha elastiki ve dayanıklı bir duruma getirdi. Böylece kauçuğa hava şartlarından etkilenmez bir nitelik kazandırdı ve motorlu kara araçlarının hızla gelişmesi ile lastik tekerlek piyasasında doğal kauçuk ve lateks kullanımını hızla artırmış oldu.

Lateksten elde edilen doğal kauçuğun amfirik formülü 1826 yılında Faraday tarafından $[C_5H_8]_n$ olarak açıklanmıştır. Molekül yapısı %99 cis-1,4-poliizoprendir.

Doğal kauçuğun ortalama molekül ağırlığı 200000–400000 arasındadır. Geniş bir molekül ağırlığı olduğundan mükemmel işlenebilme özelliği gösterir. Her izopren birimi arasında yer alan çift bağlar ve α -metilen grupları reaktif gruplardır. Çift bağlar kükürt vulkanizasyonu için gereklidirler. Fakat yine bu çift bağlar oksijen ve ozonla da reaksiyona girerek yaşlanmaya neden olmaktadır [6].



Şekil 1.1. *Hevea Brasiliensis* ağacından lateks eldesi.

1.1.2. Sentetik Kauçuk

1900'lü yıllardan itibaren hızla artan teknolojik gelişmeler, kauçuk malzeme kullanımının hızlı bir şekilde artmasına sebep olmuştur. Artan kauçuk ihtiyacı, doğal kauçuktaki üretimin belirli ülkelerde olması ve savaş yıllarının doğurduğu ihtiyaç, araştırmacıları sentetik kauçuk üretimine yöneltmiştir. Çok geniş bir yelpazede üretilen kauçuk ürünlerden istenilen fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerin, her bir üründe farklı olması ve istenilen özelliklerin tek bir kauçuk türü tarafından karşılanamaması, farklı özelliklere sahip birçok sentetik kauçuk türlerinin araştırılmasına ve sonuçta yeni sentetik kauçuk malzemelerin ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Günümüz teknolojisinde en fazla tüketilen sentetik kauçuklar, sırasıyla, Çizelge 1.2'de kimyasal formülleri verilen Stiren-Bütadien kauçuğu (SBR), Bütadien kauçuğu (BR), Butil kauçuğu (IIR), Etilen-Propilen kauçuğu (EPM ve EPDM), İsoopren kauçuğu (IR), Kloropren kauçuğu (CR) ve Akrilonitril-Bütadien kauçuğu (NBR)'dur [7].

Çizelge 1.2. Bazı sentetik kauçukların kimyasal formülleri.

ADI	KİMYASAL FORMÜLÜ
Stiren Bütadien Kauçuk (SBR)	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{H} \\ \text{Bütadien} \end{array} + \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C}=\text{C}-\text{H} \\ \text{Stiren} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{Bütadien-Stiren Kauçuğu (SBR)} \end{array} $
Bütadien Kauçuk (BR)	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{H} \\ \text{Bütadien} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2- \\ \text{Polibütadien (BR)} \end{array} $
İsopren Kauçuk (IR)	$ \begin{array}{c} -\text{H}_2\text{C} \quad \quad \text{CH}_2- \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \quad \quad \text{H} \\ \text{Cis 1-4 Poliisopren} \end{array} \quad \quad \quad \quad \begin{array}{c} -\text{H}_2\text{C} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_2- \\ \text{Trans 1-4 Poliisopren} \end{array} $
Bütıl Kauçuk (IIR)	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{İsobütilen} \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \text{İsopren} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \quad \text{H} \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{CH}_3 \\ \text{Butil Kauçuk (IIR)} \end{array} $
Kloropen Kauçuk (CR)	$ 2(\text{CH}=\text{CH}) \xrightarrow{\text{CuCl}_2} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH} \xrightarrow[\text{HCl}]{\text{CuCl}_2} \text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2 \longrightarrow -\text{CH}_2-\overset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \text{Asetilen} \quad \longrightarrow \quad \text{Vinilasetilen} \quad \longrightarrow \quad \text{2-Kloro-1,3-Bütadien} \quad \longrightarrow \quad \text{Kloropen} $
Etilen Propilen Kauçuk (EPDM)	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 + \text{CH}=\text{CH}_2 + \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{Etilen} \quad + \quad \text{Propilen} \quad + \quad \text{Dien} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} (\text{CH}_2-\text{CH}_2)_m - \text{C}_6\text{H}_4 - \overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{EPDM} \end{array} $

1.2. ETİLEN-PROPİLEN-DİEN KAUÇUK (EPDM)

EPDM, etilen ve propilenin kopolimerizasyonu sırasında bir dien monomerin ilave edilmesiyle elde edilen kauçuk türüdür. Etilen-propilen kopolimerlerinin ilk üretimi 1950'li yıllarda Ziegler-Natta katalizör sistemlerinin keşfine kadar uzanır. Etilen ve propilenen katalizör etkisinde kopolimerizasyonu ile elde edilen etilen-propilen monomer (EPM) ve EPDM iki farklı kauçuğu ifade ederler. EPM, etilen ve propilenin kopolimerizasyonu ile üretilmektedir. Reaksiyonda çift bağ yoktur. Yani tamamen doymuş bir yapıdır. Bu yapı, kopolimerlerin ozon ve oksijene mükemmel dayanıklılık göstermesini sağlar. Ancak diğer polimerlerle karıştırma imkânı yoktur. Peroksit ve radyasyon dışında vulkanize edilemezler. Terpolimer EPDM ise etilen ve propilenin yanı sıra üçüncü bir monomer olarak, dienin reaksiyona girmesi ile elde edilir. Bu durumda diğer polimerlerle karıştırılabilme ve peroksit dışında kükürt ve kükürt verici sistemlerle de vulkanizasyon imkânı sağlar.

EPDM kauçukları ısı, ışık ve oksidasyona karşı mükemmel dayanıklıdır. Mükemmel elektrik özellikleri vardır. Yüksek dolgu ve yağ alabilme özelliğinden düşük maliyette karışımlar oluştururlar. Sulu veya konsantre asit ve alkalilere dayanıklılık gösterirler. Düşük yoğunluklu olup hafif malzemeler üretilir. Mekanik özellikleri doğal kauçuk ile butil kauçuk arasındadır.

Butil kauçuk gibi petrol esaslı yağlara dayanıksız olduğundan kullanımları otomobil uygulamaları ile sınırlıdır. Bunun yanında kapı ve cam fitili, sünger fitil, radyatör ve ısıtma hortumları, beyaz eşya körük ve contaları, konveyör kayışları, tank kaplama ve silindir kaplamada kullanılmaktadır.

Etilen-Propilen kauçukları farklı firmalar tarafından Nordel, Royalene, Enjay EPR, Dutral N, Olemiene, Epsyn, Epcar, Vistalon, Kelton, Buna AP ve Buna EP ticari isimleri altında üretilmekte olup; sahip oldukları hava ve ozona karşı yüksek dayanım, renk kararlılığı, ısı dayanımı özellikleri ile geniş kullanım alanı bulan ve her geçen gün kullanım alanı genişleyen polimerler arasındadır [8]-[15].

1.2.1. EPDM Üretimi

Etilen ve propilenin yanı sıra üçüncü bir monomer olarak, dienin reaksiyona girmesi ile elde edilir (Şekil 1.2). Oluşan polimer yan zincirde çift bağ içerdiğinden kükürt ile çapraz bağlanmayı mümkün kılar [16].

DCP-EPDM, ENB-EPDM tipine göre daha az derecede çapraz bağ ve daha yavaş vulkanizasyon sağlar. Çapraz bağ derecesinin artması, çapraz bağ oranını arttırdığı için kalıcı deformasyonu azaltır. Bu nedenle ENB-EPDM tipi kauçuğun yaşlanma direnci DCP-EPDM tipine göre daha yüksektir [16].

1.2.2. EPDM Özellikleri

- EPDM molar kütlesi 200.000-300.000 g/mol'dur. EPDM'nin molekül ağırlığı, kauçuğun çeşitli özellikleri üzerinde etkilidir. Örnek olarak; molekül ağırlığı yükseldikçe karbon siyahı dispersiyonu da artar. Yüksek molekül ağırlıklı EPDM çeşitleri yağlarla çoğaltılmış olup, iyi işleme özelliklerine sahiptir ve ucuzdur [17].
- 177°C'ye kadar yüksek sıcaklık ve -51°C'ye kadar düşük sıcaklıklarda kullanılabilir.
- Optimum şekilde ayarlanmış vulkanizatlar ile EPDM, SBR ile yaklaşık olarak aynı gerilme kuvvetine sahiptir.
- Çiziklere karşı olan direnci NR ile benzerdir.
- Kalıcı deformasyonu çok düşüktür.
- Kükürt vulkanizatlıların yorulma gibi dinamik özellikleri SBR ve NR ile aynıdır.
- SBR ve NR'ye göre daha yüksek ısı direncine sahiptir.
- Pahalı olmayan bir polimerdir.
- Yapısı doymuştur.
- Düşük yoğunluğa sahiptir.
- Yüksek dolgu kapasitesi sayesinde takviyelendirilebilir.
- Su geçirmezlik özelliği çok iyidir.
- Yüksek mekanik özelliklere sahiptir. (Gerilme kuvveti ağırlığı: 500-2500 psi, Uzama: maximum %600, Sertlik: 30-90 ShA, Esneklik: iyi, Aşınma Direnci: iyi, Yırtılma direnci: iyi, Kalıcı Deformasyonu: iyi)
- Çapraz bağlanma için gereken çift bağlar yan zincirde bulunduğu için C-C yapısı çift bağ içermez. Bu nedenle oksijen, ozon ve kimyasallara karşı çok dirençlidir [16].
- Bunların yanında metallerle aşınması iyi olup, yağ ve çözücülere direnci zayıftır.

1.2.3. EPDM Karışımları Reçeteleri ve Kullanılan Malzemeler

Sızdırmazlık profilleri üretebilmek için öncelikle EPDM kauçuk, nihai üründen istenen özellikler göz önünde bulundurularak farklı dolgu malzemeleri ile takviyelendirilir ve EPDM karışım reçeteleri hazırlanır. Çizelge 1.3 ve Çizelge 1.4 EPDM reçetelerini göstermektedir.

Çizelge 1.3. EPDM karışımları için reçeteler.

	Kükürt Vulkanizasyonlu (phr¹)	Peroksit Vulkanizasyonlu (phr)
Kauçuk	100	100
Etilen	35 - 70	35 - 70
Propilen	25 - 60	25 - 60
Dien	2 - 10	2 - 10
Yumuşatıcı	40 - 90	40 - 90
Proses		
Kolaylaştırıcı	5 - 20	5 - 20
Karbon Siyahı	70 - 160	70 - 150
Çinko Oksit	3 - 6	--
Kükürt	0,5 - 4	--
Peroksit	--	5 - 9
Antioksidan	0,5 - 5	1 - 5

¹phr: parts per hundred rubber (100 birim kauçuk için kullanılan oran)

Çizelge 1.4. Örnek bir EPDM karışım reçetesi.

	Oran (phr)	Ağırlık (%)
Sentetik Kauçuk (EPDM)	100	30,0
Karbon Siyahı	100	30,0
Beyaz Dolgu	40	12,0
Yumuşatıcı (Parafin)	70	22,0
Aktivatör	6	1,7
Dispersan	2	0,6
Akıştırmacı	2	0,6
Kurutucu	5	2,0
Vulkanizasyon Ajanı (Kükürt)	1,5	0,5
Hızlandırıcı	1	0,3
Hızlandırma Aktivatörü	0,5	0,2
Geciktirici	0,1	0,1

1.2.3.1. Karbon Siyahları

Karbon siyahı 1904 yılında, İngiltere’de Mote Mathews tarafından takviye bir pigment olarak keşfedilmiştir [18]. Yarı grafit yapıda ve amorf bir karbon olup formüle katıldığında kauçuğun kopma direnci ile aşınma ve yırtılma dayanımını artırır [19].

Karbon siyahlarının özellikleri aşağıdaki gibidir:

- Polimerlerin bütün fiziksel özelliklerini etkilerler. Özellikler genellikle karbon siyahı miktarı ile doğrusal olarak artar. Örnek olarak; karbon siyahının 10 phr artması polimerin sertliğini 3 Shore A artırır.
- Elastomerlerin aşınma direncini artırır. Yırtılma mukavemetinin maksimum olduğu karbon siyahı miktarında aşınma direnci minimum olur.
- Miktarı arttıkça karışımın viskozitesi artar ancak karışımın işlenebilmesi için viskozite üst sınırı 80-100 mooney olmalıdır.
- Karışımın ısı kapasitesini azaltır ve bu nedenle miktarının artmasıyla karışımın pişme süresi (scorch) kısalır.

1.2.3.2. Beyaz Dolgu Malzemeleri

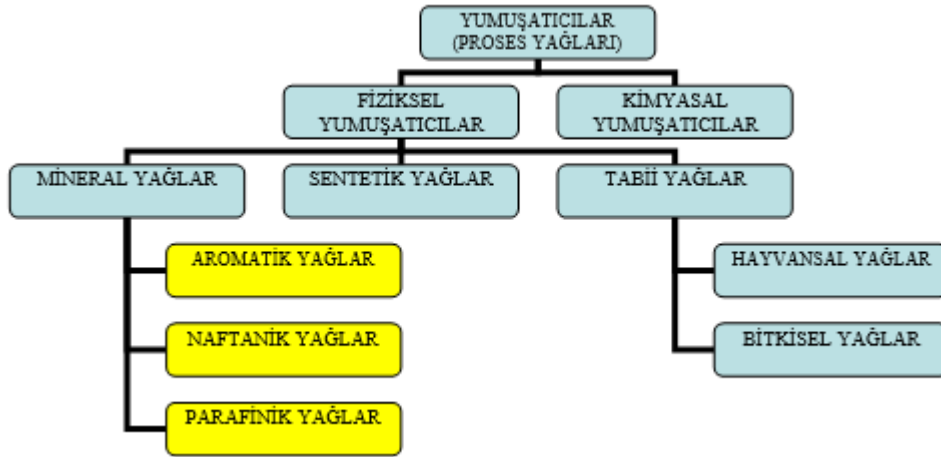
Karışıma katılan mineral veya siyah olmayan kalsiyum karbonat, silika, kil, talk ve çinko oksit gibi dolgu maddeleridir [18]. Beyaz dolgu malzemeleri ile kauçuk arasında oluşan bağlar zayıftır ve inorganik yapılarından dolayı polimer matrisi ile uyumlu değildir [20]. Bu nedenle kauçuğa kazandıracakları güç, hiçbir zaman karbon siyahınıninki kadar olamamaktadır. Karbon siyahı dışındaki bu dolgu malzemeleri, kauçuğu kuvvetlendirmekten çok, formüllerin maliyetinin düşürülmesi ve kauçuğun işleme özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla kullanılmaktadır [21].

1.2.3.3. Yumuşatıcılar ve Proses Kolaylaştırıcılar

Yumuşatıcılar karışım hazırlamada proses kolaylaştırıcı olarak kullanılan proses yağlarıdır. Karıştırma sırasında karışımın viskozitesini düşürürler, karıştırma esnasında meydana gelen sürtünmeleri azaltır ve homojen bir karışım olmasını sağlarlar.

Karışım içerisinde kullanılacak olan proses yağları kauçuklarla uyumlu olmalıdır. Eğer kauçuk ile uyumu zayıf olursa, karışım içerisindeki kimyasallar ve dolgu malzemelerinin dağılımında kötüleşme, karışımın yapışkanlığında azalma ve hamurun fiziksel özelliklerinde zayıflama görülebilir. Yağların kauçuk ile uyumunun yüksek olması durumunda hamurun karıştırma performansını yükseltir, daha kararlı pişme sağlar, fiziksel ve dinamik özelliklerin gelişmesine katkıda bulunur. Proses yağlarında

sınıflandırma yapılırken kauçuklarla olan etkileşimleri göz önüne alınır [22] ve genel olarak fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar (Şekil 1.3).



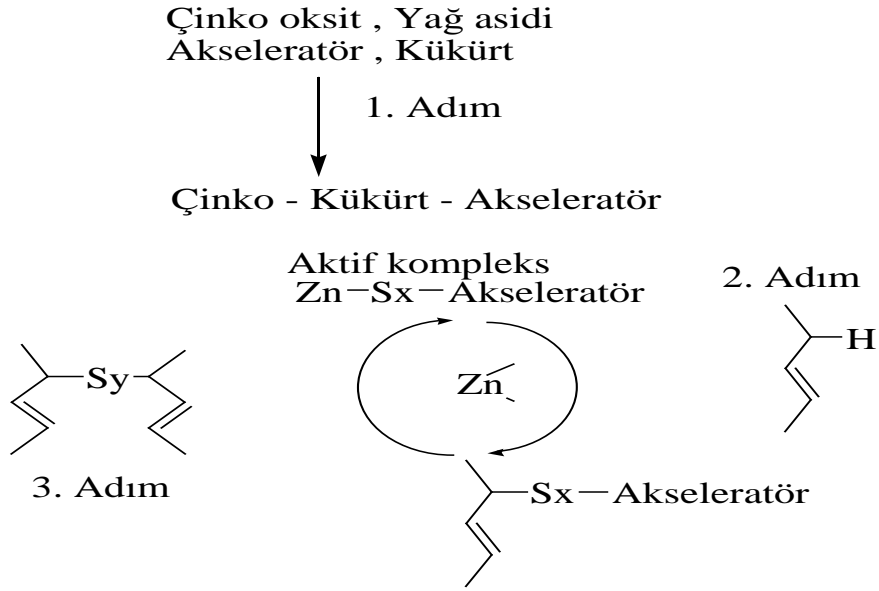
Şekil 1.3. Proses yağlarının sınıflandırılması.

EPDM kauçuk karışımlarında naftanik ve parafinik yağlar kullanılır iken aromatik yağlar EPDM kauçuk ile uyumlu değildir.

1.2.3.4. Aktivatörler

Vulkanizasyon için gereksinim duyulan hızlandırıcı (akseleratör) adı verilen organik maddeler ile kükürt arasında bağ kurulmasını sağlayan malzemelere aktivatör denir [23], [24]. Bu malzemelerin başında metal oksitleri ve yağ asitleri gelmekte olup en çok kullanılan aktivatörler çinko oksitlerdir [6],[25].

Çinko oksitlerin kauçuk karışımına katılma oranı genellikle 2-10 phr arasındadır. Çoğunlukla 5 phr oranında kullanılan ve yüksek derecede aktive etme özelliğine sahip bir aktivatördür. Kauçukta ilk zamanlarda dolgu maddesi olarak kullanılmış daha sonra aktivatör olarak önem kazanmıştır. Stearik asitte aktivasyonun bir parçasıdır. Görevi, çinko oksidin, kauçukta çözünürlüğünü arttırmaktır. Çinko oksitin vulkanizasyon sistemindeki aktifliği aşağıdaki şemada gösterilmektedir.



Şekil 1.4. Çinko oksitin vulkanizasyon sistemindeki aktifliği.

1.2.3.5. Hızlandırıcılar (Akseleratörler)

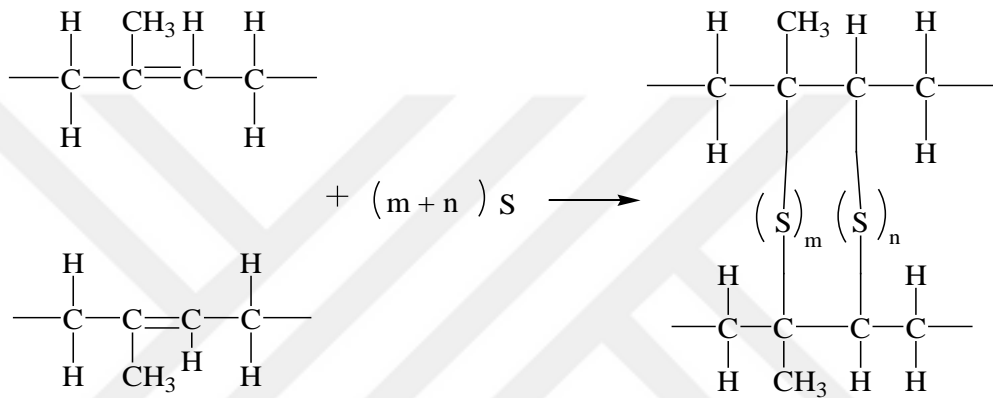
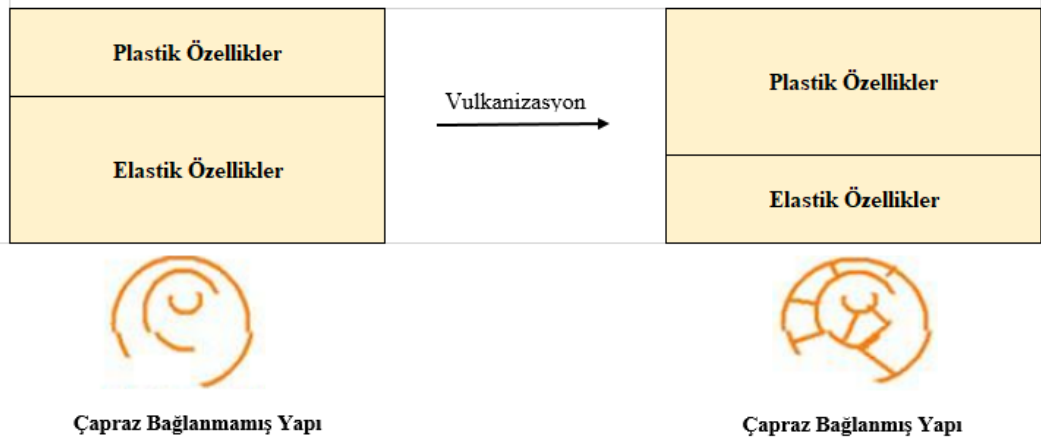
Hızlandırıcılar, kauçuk zincirleri arasında çapraz bağlanma işlemini hızlandırmak için kullanılan malzemelerdir. Kükürt vulkanizasyonlu sistemlerde, sistemin etkinliğini artırarak vulkanizasyon hızını artırırlar [16],[25].

1.2.3.6. Geciktiriciler

Kükürt vulkanizasyonlu sistemlerde; vulkanizasyonun hızını geciktiren katkı malzemeleridir. Ftalik anhidrit, salisilik asit, benzoik asit ve sodyum asetat pişme (scorch) süresini uzatarak vulkanizasyon süresini uzatır. Böylece bir hızlandırıcının etkimesini azaltırlar. En çok kullanılan geciktiriciler N-cyclohexylthiophthalimide (PVI)'dir [16],[6].

1.2.3.7. Vulkanizasyon Ajanları

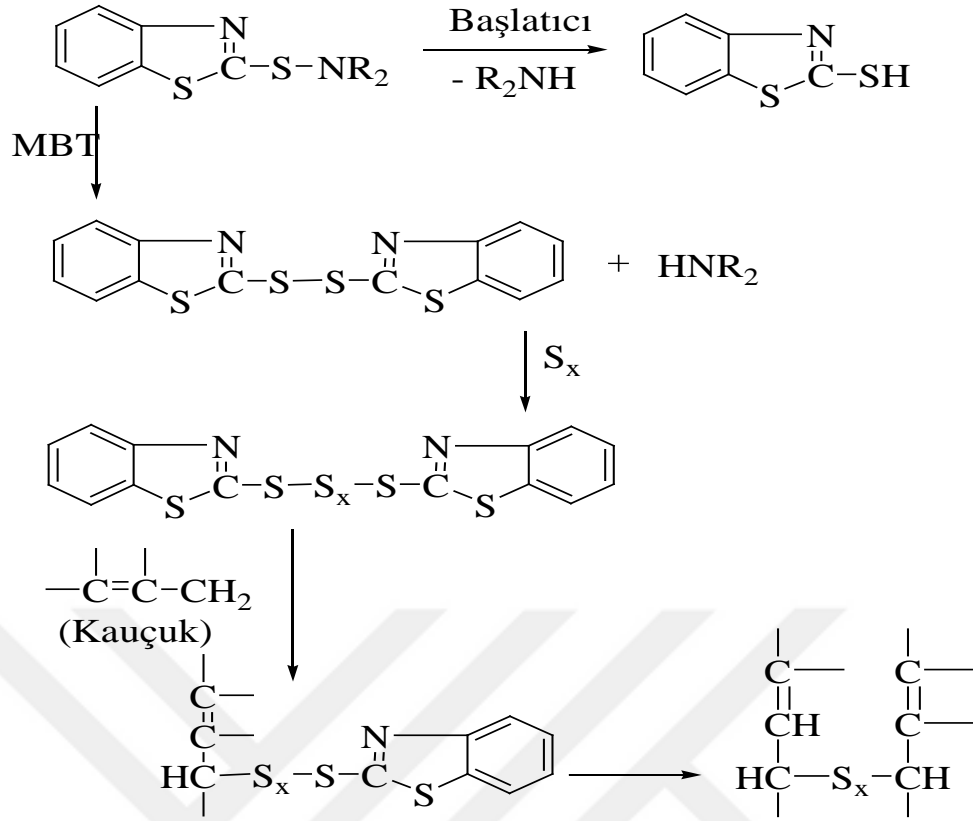
Vulkanizasyon, bazı ajanlar tarafından çapraz bağlama köprülerinin oluşturulması ile kauçuk moleküllerinin çapraz bağlanması anlamına gelmektedir. Şekil 1.5'te görüldüğü gibi kükürt atomları çift bağlı karbon atomları ile köprü şeklinde çapraz bağlantı yapar.



Şekil 1.5. Vulkanizasyon işleminin şematik gösterimi.

Vulkanizasyon ajanı olarak, en sık kükürt olmak üzere, kükürt veya peroksit kullanılır. 8 tane kükürt atomu birbirlerine belli bir enerji ile bağlı olup bu enerjinin üzerinde bir etki ile bu bağ kırılır [26].

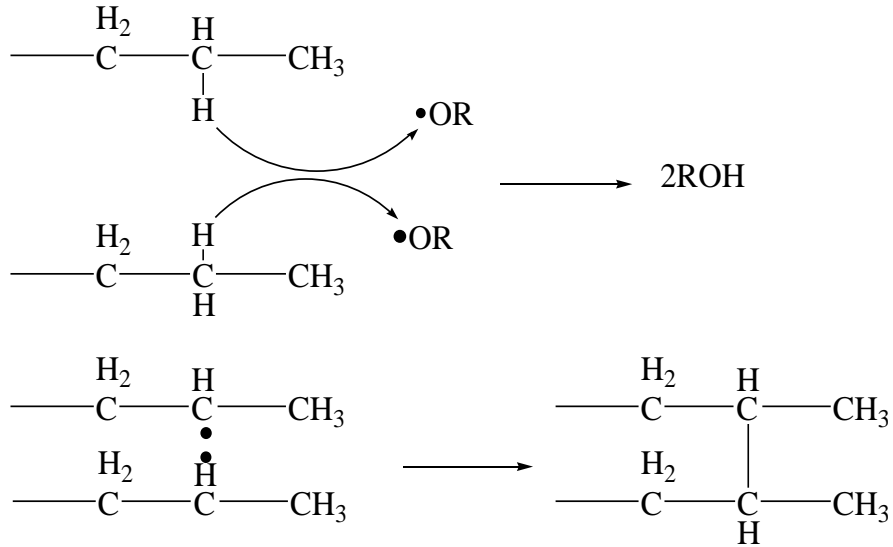
Peroksitlerle çapraz bağlanma ise; propilen grupları daha kolay bölünme eğilimi gösterdiği için, EPDM kauçuğun etilen içeriği en az %50 olduğunda mantıklıdır. Bu nedenle sızdırmazlık profili üretiminde vulkanizasyon ajanı olarak peroksit kullanılmaz. Kükürt veya peroksit ile vulkanizasyon prosesi Şekil 1.6 ve Şekil 1.7’de gösterilmektedir.



Şekil 1.6. Kükürt vulkanizasyon mekanizması.



Sonra peroksitler polimer yapısındaki en düşük güçteki hidrojeni alır.



Şekil 1.7. Peroksit vulkanizasyon mekanizması.

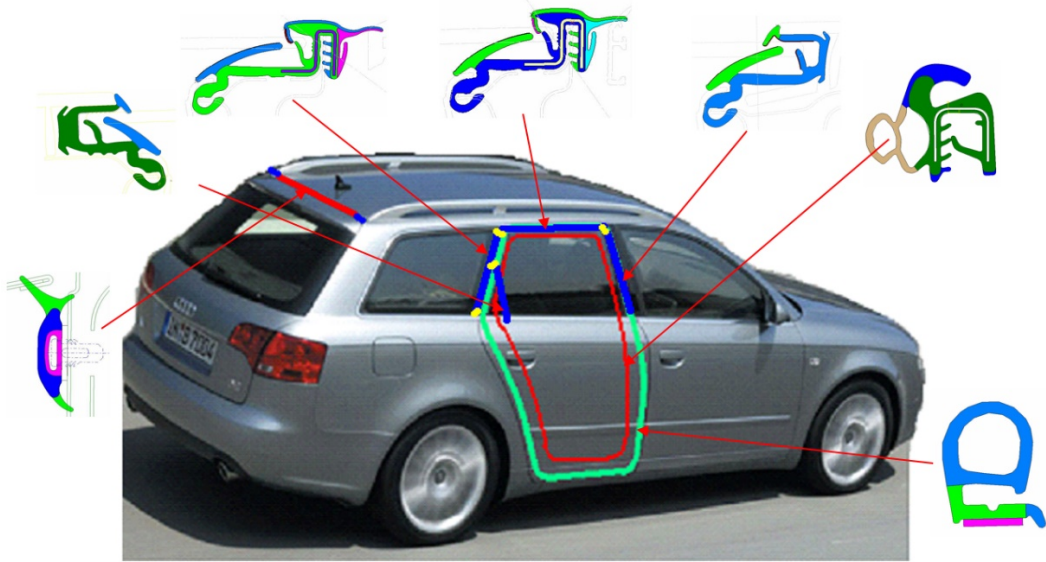
1.2.4. EPDM Kauçuğun Kullanım Alanları

EPDM kauçuk:

- İnşaat sektöründe; kapı ve pencere profilleri, yer ve çatı kaplama malzemelerinin yapımı,
- Beyaz eşya sektöründe; çamaşır ve bulaşık makinesi körükleri, conta ve hortum yapımı,
- Elektrik endüstrisinde; koruyucu kaplar ve kablo imalatında, hortum, konveyör kayışı, vals kaplama ve keçe gibi teknik parça yapımı,
- Otomotiv sektöründe; radyatör, ısıtma ve emici hortumlar, fren sistemi elemanları, silecek lastikleri, paspas ve pencere, kapı, kaput profilleri gibi sızdırmazlık profilleri üretimi gibi pek çok alanda kullanılmaktadır.

1.3. SIZDIRMAZLIK PROFİLLERİ

Otomotiv araçlarında, çok sayıda gövde paneli bulunan bir dış sac, plastik veya fiberglas gövde vardır ve hemen hemen tüm otomobil araçlarının yan kapılarında hareketli ve/veya sabit pencereler mevcuttur. Buna göre, bir gövde paneli yapısı ile bir başka gövde paneli yapısı ya da bir hareketli veya sabit pencere içindeki bir gövde paneli yapısı arasındaki boşlukları kapatmak için çeşitli hava tutucu bant tasarımlarına ihtiyaç duyulmakta olup bu tasarımlar sızdırmazlık profilleri olarak adlandırılmaktadır [27]. Araç üzerindeki sızdırmazlık profilleri görünümü Şekil 1.8’de verilmiştir.



Şekil 1.8. Araç üzerinde sızdırmazlık profilleri görünümü.

Sızdırmazlık profilleri, ticari araçlardan prestij araçlara kadar tüm otomotiv segmentlerinde kullanılmakta olup aşağıdaki sistemlere sahiptir [16]:

- Cam kanal profilleri
- İç ve dış sıyırıcı profilleri
- Sabit üçgen profilleri
- Çatı profilleri
- Cabrio araç profilleri
- Sürgülü tavan profilleri
- İç ve dış kapı profilleri
- Direk profilleri
- Bagaj profilleri
- Kaput profilleri
- Su ve toz çukurları profilleri

1.3.1. Sızdırmazlık Profillerinin Görevleri

Sızdırmazlık profilleri aşağıdaki görevleri yerine getirmelidir:

- Aracın iç mekanını, mekanik ve elektronik aksamını toz, kir, nem, tuz, vb. gibi yabancı maddelere karşı korumak
- Araç üzerindeki hareketli camların buldukları kanal/pano üzerinde sessiz ve minimum sürtünme kuvveti ile çalışmasını sağlamak
- Aracı rüzgâr sesine karşı korumak
- Araç içerisinde sürtüş sesi gibi gürültüleri azaltmak
- Hava giriş çıkışını engelleyerek ısıtıcı/klima ihtiyacını azaltarak enerji tasarrufu sağlamak
- Kapı ve kapakların iyi kapanmasını sağlamak
- Aracın görünen yüzeylerinde araç çizgisini ve tasarımını tamamlayarak estetiklik sunmak
- Tüm bu görevleri yerine getirebilmesi için, sızdırmazlık profilleri aşağıdaki gerekliliklere sahip olmalıdır:
 - Güzel görünüm ve his
 - Gıcırtı yapmayan
 - Su geçirmez
 - Çok iyi ses yalıtımlı

- Çok iyi kapı kapanma davranışı
- Rüzgâr geçirmez
- İyi kazınma direnci

Sızdırmazlık profilleri statik ve dinamik profiller olmak üzere ikiye ayrılır. Statik profiller sabit camlar ve ön kaput profilleri gibi rijit, çok hareketli olmayan bölgelerde kullanılırken, dinamik profiller kapı profilleri gibi hareketli bölgelerde kullanılır [16].

1.3.2. Sızdırmazlık Profillerinde Kullanılan Malzemeler

Sızdırmazlık profilleri büyük oranda EPDM kauçuktan oluşmaktadır. EPDM, sponge hamur olabileceği gibi katı hamur da olabilir. Katı kauçuk, kompakt bir EPDM karışımından oluşur ve sadece hafif miktarda sıkıştırılabilir. Sponge kauçuk ise kısmen açık, kısmen kapalı hava boşlukları içerdiği için havayı daha iyi sıkıştırabilir. Bu özelliği nedeni ile deformasyon özellikler katı kauçuğa kıyasla daha iyidir.

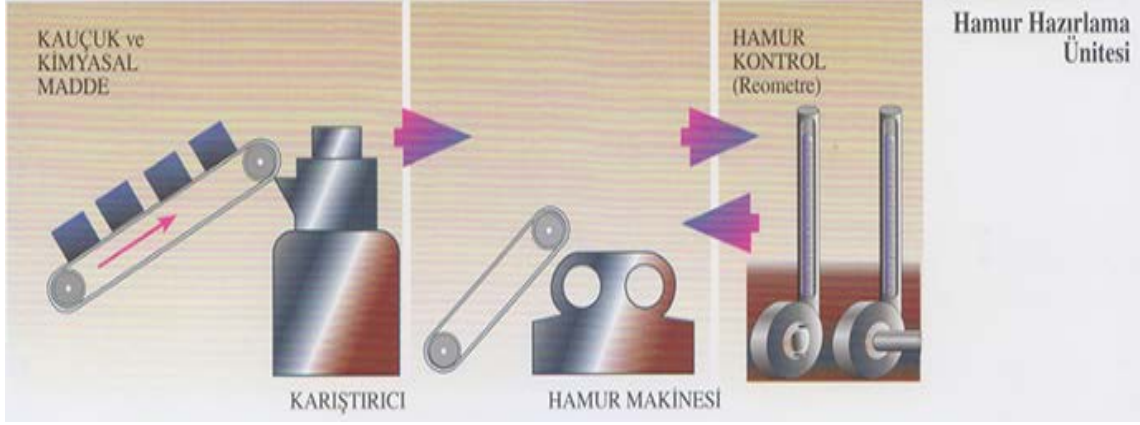
Sızdırmazlık profillerinin tasarımına bağlı olarak, EPDM hamurun yanında aşağıdaki malzemeler ile de fonksiyonlandırılabilir:

- Kapı, bagaj veya pencere kılavuzlarının tavan profilleri gibi bir flanş üzerine yerleştirilen profillerde genellikle takviye olarak metal taşıyıcılar kullanılır. Bu metal taşıyıcılar tel takviye olabildiği gibi, çelik veya alüminyumdan yapılan metal bantlar da olabilir.
- Cam kanal veya iç/dış sıyrıcı profillerinde, camın pencere klavuzlarında sessiz ve minimum sürtünme kuvveti ile kaymasını sağlamak için polyamid veya polyester malzemeden yapılan flok ya da flok bant kullanılır.
- Aracın çeşitli bölgelerinde yer alan sızdırmazlık profillerinde, çeşitli gereksinimleri karşılayabilmek için kaplama malzemeleri kullanılır. Bunlar, uygulanacağı bölgeye göre silikon, poliüretan, polietilen, vb. gibi çeşitli malzemelerden üretilen farklı özellikteki kaplamalar olabilir [16].

1.4. EPDM PROFİL ÜRETİLMESİ

1.4.1. Karışım Hazırlama

EPDM karışımlarının hazırlanması önce bir iç karıştırıcıda başlar ve bunu haddeleme işlemi takip eder. Şekil 1.9'da karışım hazırlamanın şematik gösterimi mevcuttur.



Şekil 1.9. Karışım hazırlamanın şematik gösterimi.

1.4.1.1. İç Karıştırıcı

Sızdırmazlık profilleri için EPDM karışımları iç karıştırıcılarda yapılır ve bunlar genelde kesikli olarak çalışırlar. Karışım, tek aşamalı veya çok aşamalı şekilde hazırlanabilir. İlk olarak, dolgu maddesi ve plastikleştirici, kritik olmayan kimyasallar ve yaşlanma önleyiciler karıştırılır. Yaklaşık 24 saatlik depolama süresi sonrası kürlenme tamamlanır. Ürünün kalitesi için karıştırma homojen olmalıdır, aksi takdirde sonraki adımlarda iyileştirme yapılamaz [16].

1.4.1.2. Haddehane

İç karıştırıcıdan sonra karışım tabaka haline gelmesi için haddehaneye gelir. Haddehanede karışım sırasıyla sıkıştırma, karıştırma, soğutma, tabakaların hazırlanması, biten karışımın ön ısıtılması işlemleri uygulanır [16].

1.4.2. Profilin Üretilmesi

Ekstrüzyon profilleri, karışımın ekstruderler vasıtasıyla harmanlanması, ısıtılması ve sonrasında profilin istenen şekle sahip bir kalıptan preslenmesiyle üretilir. Aynı zamanda ağız kısmından metal eleman geçirilir. Daha sonra profil, çapraz bağlama veya şoklama için ısıtıcılar kullanılan çeşitli tünellerde vulkanize edilir. Ayrıca havalandırma delikleri, kesme ve laminasyon cihazları ve bir etiketleme istasyonu bulunmaktadır.

Şekil 1.10 tipik bir ekstrüzyon hattını göstermektedir ve aşağıdaki kısımlardan oluşur:

1. Metal elemanın bobini
2. Ekstrüzyon prosesi esnasında bobini değiştirebilmek için metal depolama aygıtı
3. Metal eleman içim delme ve bükme ünitesi

4. EPDM karışımının metale yapışmasını sağlamak için indüksiyon veya gaz yakıtlı çelik şerit ısıtması
5. Üst akış süzgeçli ekstruderler (birden fazla karışımdan profil üretmek için 1, 2 veya 3 adet olabilir)
6. Profildeki polyester iplikler için iplik besleme ünitesi
7. Ağız kıvrırma ünitesi
8. Profil geometrisini desteklemek ve yüzeyini sağlamak için gerektiği kadar şok tünel ünitesi
9. Genelde infrared ve konveksiyonun kombinasyonu olan fırınlar
10. Soğutma kanalı
11. Kaplama veya flok uygulaması için ön işlem aygıtı (Plazma, vb.)
12. Kaplama kabini
13. Flok kabini
14. Sıcak hava kurutma fırını
15. Kaplama/flok soğutma kanalı
16. Delik delme ünitesi
17. Bantı astarlamak için astarlama ünitesi
18. Metal insertli profiller için sarmal testereleler
19. Kesme ünitesi
20. Markalama ünitesi



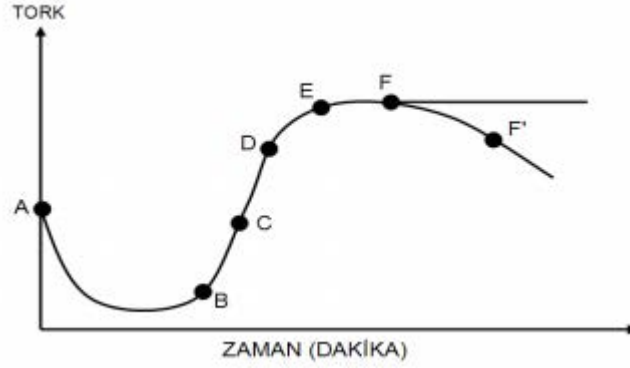
Şekil 1.10. Tipik bir ekstrüzyon hattı ve sızdırmazlık profili üretimi.

1.5. EPDM PROFİLİN MÜŞTERİ GEREKLİLİKLERİ

1.5.1. Reolojik Gereklilikler

Bir reometre vasıtasıyla tork ölçümü esas alınarak, belirli bir sıcaklıkta vulkanizasyonunun seyrinin ölçülmesine dayanır. Buradan çıkan vulkanizasyon eğrisi ile üretim sürecindeki kauçuk karışımının işlenebilirliği ve özellikleri değerlendirilebilir. Şekil

1.11’de gösterilen vulkanizasyon eğrisi incelendiğinde, AB arasında karışım yumuşar ve akışkandır, bu zamanın uzun olması emniyetli çalışmayı sağlar; BC arasında eklenen kükürt halkası açılır, karışım içinde bulunan polimer ile etkileşmeye başlar; CD arasında kükürt çapraz bağlar yapmaya başlar, bu vulkanizasyonun hızını verdiği için grafiğin en önemli aralığıdır; DE arası vulkanizasyonun en uygun olduğu sıcaklık aralığıdır ve EF’de karışım hamuru tekrar sertleşmeye başlar [28].



Şekil 1.11. Vulkanizasyon eğrisi.

1.5.2. Mekanik Gereklilikler

EPDM profilin sertlik, kopma mukavemeti, kopma uzaması ve yırtılma mukavemeti gibi mekanik testlerini kapsar.

1.5.2.1. Sertlik Kontrolü

Standart boyuttaki iğnenin belirlenmiş zamanda ilk olarak az ön kuvvetle, sonrasında daha fazla kuvvetle elastomer ile temas etmesiyle oluşan batma derinliğinin sertlik ölçümüne dönüştürülmesidir. Kullanılan baticı uç tiplerine göre farklı sertlik tayini cihazları bulunur.

1.5.2.2. Çekme Özellikleri Kontrolü

Standart test numunesine sabit hız ile çekme kuvveti uygulanarak; çekme dayanımı, kopma-uzama ve modül kontrollerinin yapılmasıdır. Çekme ile uygulanan kuvvetin oluşturduğu gerilime malzemenin reaksiyonu ölçülerek; onun ne kadar uzayacağı ile birlikte mukavemeti ve uzatılıp gerildiğindeki deformasyonu kontrol edilir.

1.5.2.3. Yırtılma Direnci Kontrolü

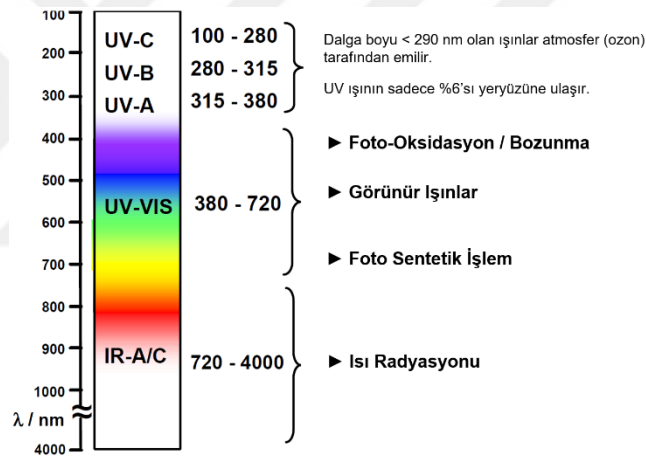
Çentikli veya çentiksiz test numunelerinin yırtılması için gerekli maksimum kuvvetin kalınlığa oranının ölçülmesi esasına dayanır.

1.5.3. Yaşlandırma Testleri Gereklilikleri

EPDM kauçuktan üretilen sızdırmazlık profillerinden, dünyadaki tüm otomotiv üreticileri ve nihai kullanıcıların mekanik, fonksiyonel ve görsel olmak üzere çeşitli beklentileri vardır. Tüm otomotiv üreticilerinin uluslararası standartlarında tanımlanan bu beklentilerin en önemlilerinden biri; profillerin Ultraviyole (UV) ışınlarına karşı olan dayanımıdır.

1.5.3.1. UV Işınlarnın EPDM Profiller Üzerindeki Etkisi

Güneşten gelen enerjinin içinde UV ışınları %6,3 gibi küçük bir paya sahip olmasına rağmen, farklı dalga boylarında önemli biyolojik etkileri (anti-bakteriyel etki, D vitamini sentezi, eritem oluşumu ve albümin koagülasyonu vb.) olduğu gibi malzemeler üzerinde de önemli olumsuz etkileri vardır. Şekil 1.12, farklı dalga boylarındaki UV ışınlarının sınıflandırılmasını göstermektedir.

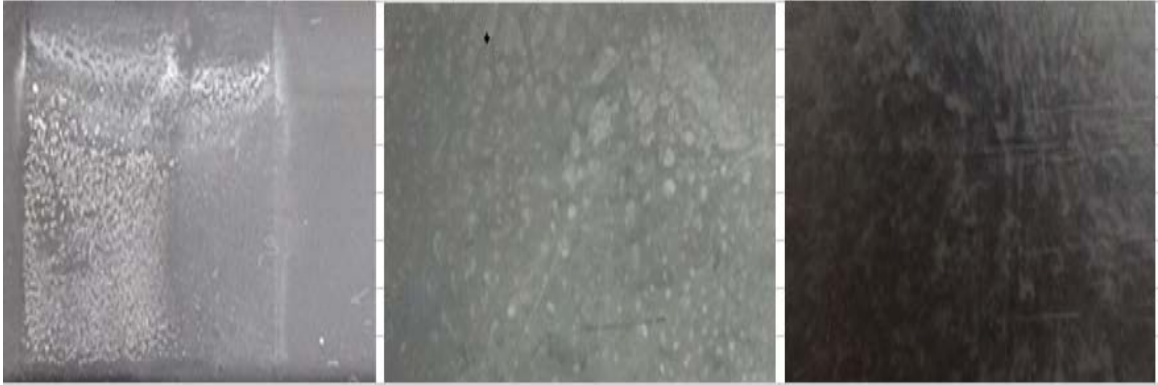


Şekil 1.12. Ultraviyole (UV) ışınlarının sınıflandırılması.

Güneşten gelen 295 nm dalga boyu altındaki UV ışınları, doğal koşullarda bozunmayan makromoleküler bileşiklerin bozunmasına neden olur [29]. Emilen UV ışığı enerjisi, bir polimer molekülündeki bağların (çoğunlukla C-C ve C-H), primer fotokimyasal ürünler olarak serbest radikaller üretmesine ve böylece oluşan foto-oksidasyonun, polimerlerin yüzeyinde çapraz bağlanmaya bağlı olarak zayıflama ve kırılabilirlik meydana getirmesine sebep olur. Bu nedenle UV ışını etkisiyle zamanla polimerin yüzeyinde çatlama, kırılma, lekelenme veya renk değişimi oluşur. UV ışığının fotonları, molekül içi bağları bölmek için yeterli enerjiye sahiptir ve böylece yüzey tabakasının 100 mikrometreden daha fazla bir derinlikte aşındırıldığı bir reaksiyon başlatır. Bu kırılabilir yüzey tabakası, alçak gerilmelerde, etkilenmeyen malzemenin içine ve dışına yayılabilen çatlaklar oluşturur

[30]. Polimerin bozunması, yüzeyde renk değişikliği, kırılgenlık, yapışkanlık, yüzey parlaklığının kaybolması, yüzeyin çatlaması veya beyazlaması gibi etkileri nedeniyle fark edilir [31]. Bozulma sonrasında plastikleştiriciler gibi bazı katkı maddelerinin kaybı, pigment solması, polimer kompozitlerde fiber-polimer matrisinin bozulması gibi makro yapıda değişiklikler de gözlemlenmektedir [32]. Polimerlerin bozunması ilk önce dış yüzeyde görülür ve sonrasında polimer içine karbonil, karboksil, hidroksil veya peroksit gruplarının sokulmasıyla malzemenin daha derinine nüfuz eder [33].

UV ışınlarının polimerler üzerinde görülen tüm olumsuz etkileri, EPDM kauçuktan üretilen ve otomotiv sektöründe kullanılan sızdırmazlık profilleri üzerinde de görülmektedir (Şekil 1.13).



Şekil 1.13. UV yaşlandırma sonrası profil yüzeyindeki görünüm.

Özellikle görünür yüzeyde güneş ışığına maruz kalan bölgelerde kullanılan sızdırmazlık profilleri için, UV dayanımı büyük önem kazanmakta olup; ürünün servis ömrü boyunca yüzeyinde herhangi bir renk değişimi, çatlama, lekelenme ve mekanik özelliklerinde azalma olmamalıdır.

1.5.3.2. UV Stabilizatörler

Polimerlerin UV ışını altında foto-oksidasyona uğrayarak bozunmasını engellemek için karışımlarına ışın emen pigmentler, antioksidanlar veya UV-stabilizatörler eklenir [34]. Pek çok araştırmacı tarafından, etkili bir katkı maddesinin polimerde iyi çözünmesi ve polimer matrisi boyunca kolaylıkla dağılabilmesi gerektiği kabul edilmektedir. Bu nedenle polimerlerin UV dayanımını arttırmak için eklenen katkı maddesi yüksek çözünürlüğe, minimum difüzyona ve yüksek homojenliğe sahip olmalıdır [35].

Yapılan birçok çalışma, polimere katılan UV stabilizatörün oksidasyon hızını büyük oranda azalttığını göstermektedir. Yaygın olarak kullanılan UV stabilizatörler; UV

emiciler veya pigmentler (UV-absorbers, UVA), deaktivatörler, hidroperoksit ayrıştırıcılar ve kısıtlanmış amin ışın stabilizatörleri (Hindered Amine Light Stabilizers, HALS) olarak sınıflandırılmaktadır. Bazı araştırmalar, UV emiciler ve HALS malzemelerinin birlikte kullanılmasının, organik malzemelerin yüzeyini UV ışını ve atmosfer koşullarına karşı koruyabildiğini ve direncini geliştirebildiğini göstermektedir [11].

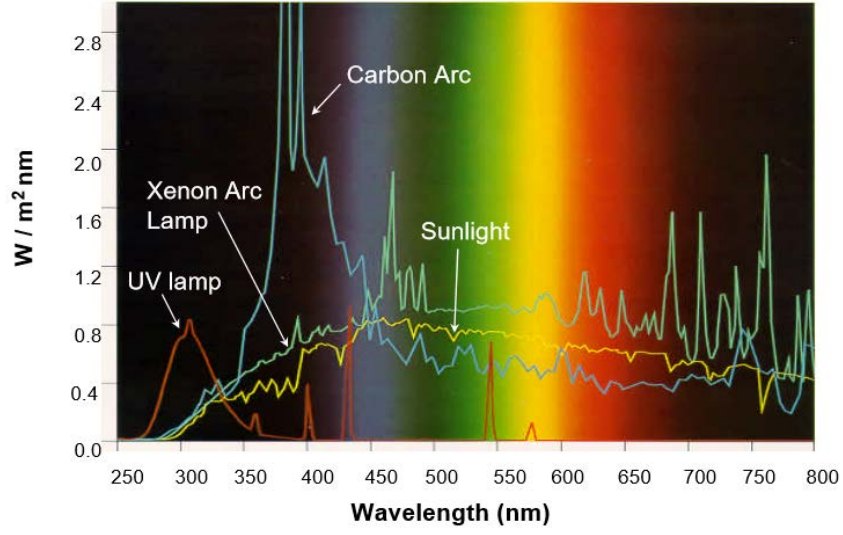
UV emiciler UV ışığını filtrelemek ve enerjiyi ısı formunda dağıtmak için kullanılırlar. Uygulamalarda kullanılabilir olabilmeleri için geniş kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olmaları gerekir [36]. Onların önemli bir dezavantajı, bir polimerin iyi korunmasını sağlamak için polimerin belirli bir derinliğe ve kalınlığa sahip olması gerekir. Bu nedenle filmler ve elyaflar gibi ince polimerlerin korunması için uygun olmayabilirler [37]. *orto*-Hidroksifenil benzotriazololler yaygın kullanılan UV emiciler olup, UV radyasyonun potansiyel yıkıcı ışınlarını emerek belli bir zaman aralığında yok eder ve boşa tükenmesini sağlarlar [38]-[43].

Radikal toplayıcılar veya HALS malzemeleri ise yüksek enerjili bir UV fotonunun polimerde bir kimyasal bağ oluşturmaya neden olan serbest radikallerle reaksiyona girerler. Serbest radikallere "sıçrama" yaparken rejenere olur, böylece uzun vadeli stabilizatörler olarak çok etkili olurlar.

EPDM kauçuklarının UV dayanımı vulkanizasyon ve yüksek miktarda karbon siyahı eklenmesiyle iyileştirilir. Bu iyileştirmeye uygun bir UV stabilizatörün eklenmesi ile daha da kuvvetlendirilebilir [44]. Karbon siyahı içeren ve kükürt vulkanizasyonlu EPDM kauçuk sistemlerinde, kükürtten önce çinko karboksilatların ilk tepkimeyi vermesi ve birçok stabilizatörün 100 °C'ye kadar etkili olması nedeniyle kullanılan stabilizatörün etkisinin kaybolması mümkündür. Bu nedenle EPDM kauçuk malzemelerine katılacak stabilizatörlerin seçimi önemli olup yüksek sıcaklıklarda ve uzun süreli yaşlanmalar için uygun olan malzemeler seçilmelidir.

1.5.3.3. UV Işını Altında Yaşlandırma Testi

Bu test; profillerin UV ışımına karşı dirençlerini öngörebilmek adına yapılan; yüksek yoğunlukta güneş ışığı, yüksek şiddette UV, yüksek oranda sıcaklık ve nem içeren Florida bölgesi iklim koşullarını simüle eden suni yaşlandırma esasına dayanır.



Şekil 1.14. UV ışınlarının dalga boyuna bağlı suni lambalar.

Şekil 1.14'te dalga boylarına uygun suni yaşlandırma lambaları verilmekte olup; Florida iklim koşulunu simule eden 340 nm dalga boyu için Xenon-Arc lambası kullanılmalıdır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. MATERYAL

2.1.1. Kullanılan Malzemeler

2.1.1.1. EPDM Karışım Reçetesi

EPDM kauçuk karışımı reçetesi için kullanılan kimyasallar Çizelge 2.1’de gösterilmiştir.

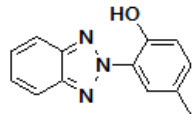
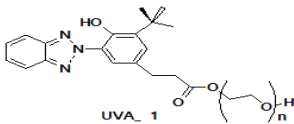
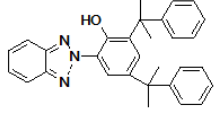
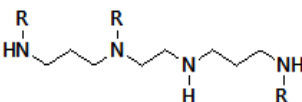
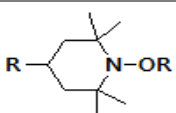
Çizelge 2.1. EPDM karışım reçetesi.

Hamur Bileşenleri	Phr
EPDM	100
Karbon Siyahı + Beyaz Dolgu	175
Proses Yağı	65
Kimyasallar	10
Kükürt (S) + Akseleratörler	6.5

2.1.1.2. Kullanılan UV-Stabilizatörler

Çizelge 2.2 kullanılan UV-stabilizatörleri ve kimyasal özelliklerini göstermektedir.

Çizelge 2.2. UV stabilizatörlerin kimyasal özellikleri.

Malzeme Adı	Türü	Kimyasal Adı	Kimyasal Formül
Tinuvin-P	UV-emici	2-(2H-benzotriazol-2-yl)-p-cresol	
Tinuvin-213	UV-emici (sıvı)	3-(3-(2H-benzotriazole-2-yl)-5-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate	
Tinuvin-234	UV-emici (katı)	2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1-ethyl-1-phenylethyl)phenol	
Flamestab NOR 116	Nor HALS (HMW)	Triazine Derivative	
Tinuvin-123	Nor HALS (LMW)	bis (1-octyloxy-2,2,6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate	

2.1.2. Kullanılan Cihazlar

EPDM hamur plakaları laboratuvar tipi karıştırıcı ve silindirde (Şekil 2.1) hazırlanarak laboratuvar tipi preste (Şekil 2.2) basılmıştır. Mikserin bamburi iç sıcaklığı sabit kalmamakla birlikte, oda sıcaklığında ($23\pm 2^{\circ}\text{C}$) başlayıp 100°C 'de tamamlanmaktadır. Sabit 47 rpm hızda 5 dakika karıştırılmış olan karışım preste 180°C 'de 7,5 dakika pişirilerek plakalar elde edilmiştir.



Şekil 2.1. Laboratuvar tipi karıştırıcı ve silindir.



Şekil 2.2. Laboratuvar tipi pres.

Reometre testleri, ALPHA MDR 2000 cihazı (Şekil 2.3) ile yapılmıştır.



Şekil 2.3. ALPHA MDR 2000 cihazı.

Yoğunluk testi, katı cisimlerin yoğunluğunu ölçmeye yönelik tasarlanmış Sartorius yoğunluk ölçme kiti ile yapılmıştır (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Sartorius yoğunluk ölçme kiti.

Kopma mukaveti, kopma uzaması ve modulus testleri, Zwick Roell Z010 cihazı ile yapılmıştır (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Zwick Roell Z010 test cihazı.

Sertlik ölçümü, Shore A shoremetre cihazı ile yapılmıştır (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Shore A shoremetre cihazı.

Sıcakta ve baskıda yaşlanma davranışını ölçen kalıcı deformasyon testi için etüv ve Mitutoyo marka mihengir kullanılmıştır (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Kalıcı deformasyon testi için etüv ve mihengir.

Parlaklık ölçümü için kullanılan BYK glosmetre cihazı Şekil 2.8’de gösterilmiştir.



Şekil 2.8. BYK parlaklık ölçüm cihazı.

Hamur plakalarının TGA analizi için Shimadzu DTG 60 cihazı kullanılmıştır (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Shimadzu DTG 60.

FTIR analizi Shimadzu IRPrestige 21 cihazı ile yapılmıştır (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. Shimadzu IRPrestige 21 FTIR analiz cihazı.

Plakaların morfolojik karakterizasyon analizleri için taramalı elektron spektroskopisi ve EDX analizleri Şekil 2.11’de gösterilen FEI Quanta FEG 250 SEM cihazında yapılmıştır.



Şekil 2.11. SEM ve EDX analiz cihazı.

Plakalara yapılacak UV ışını ve çevre koşullarına karşı dayanım testi için Atlas Ci4000 suni yaşlandırma cihazı kullanılmıştır (Şekil 2.12).



Şekil 2.12. Atlas Ci4000 Florida yaşlandırma test cihazı.

2.2. YÖNTEM

Sızdırmazlık profilleri üretiminde kullanılan mevcut EPDM kauçuk reçetesine, farklı tip ve farklı oranlarda UV stabilizatörler eklenerek laboratuvar tipi mikserde karıştırılmıştır. Elde edilen karışımlar laboratuvar tipi silindirden geçirilerek, laboratuvar tipi preste 180°C’de 7,5 dakika basılmış ve vulkanize olması (kürlenmesi) sağlanmıştır. Bu yöntemle EPDM deneme plakaları hazırlanmış olup plakalara reolojik, mekanik, morfolojik ve yaşlandırma testleri uygulanmıştır. EPDM deneme plakaları 3 farklı aşamada hazırlanmış ve testler ile sonuçların değerlendirilmesi 3 aşama için de tekrar edilmiştir.

2.2.1. HALS ve UV Emicilerin Tek Olarak Etkisinin Araştırılması (1.Aşama)

Mevcut EPDM reçetesine; Çizelge 2.2’de kimyasal isimleri ve formülleri gösterilen, ticari isimleri Tinuvin-P, Tinuvin-213 ve Tinuvin-234 olan UV emiciler ile ticari isimleri Flamestab NOR 116 ve Tinuvin-123 olan HALS malzemeleri sırasıyla 0,5, 1,0, 1,5 ve 2,0 phr eklenerek 21 farklı EPDM deneme plakası oluşturulmuştur. EPDM plakaların detayları Çizelge 2.3’te gösterilmiştir.

Çizelge 2.3. 1.Aşama çalışmasında EPDM deneme plakalarının içeriği.

EPDM Plakalar	EPDM (+kimyasallar)	Tinuvin-P	Tinuvin-213	Tinuvin-234	Flamestab NOR 116	Tinuvin-123
1	x					
2	x	0,5 phr				
3	x	1,0 phr				
4	x	1,5 phr				
5	x	2,0 phr				
6	x		0,5 phr			
7	x		1,0 phr			
8	x		1,5 phr			
9	x		2,0 phr			
10	x			0,5 phr		
11	x			1,0 phr		
12	x			1,5 phr		
13	x			2,0 phr		
14	x				0,5 phr	
15	x				1,0 phr	
16	x				1,5 phr	
17	x				2,0 phr	
18	x					0,5 phr
19	x					1,0 phr
20	x					1,5 phr
21	x					2,0 phr

2.2.2. Flamestab NOR 116 Malzemesinin Etkisinin Araştırılması (2.Aşama)

HALS ve UV emicilerin tek olarak etkisinin araştırılması sonucunda HALS malzemelerinin, UV emicilere göre daha iyi sonuç vermesi sebebiyle ticari ismi Flamestab NOR 116 olan malzeme daha detaylı incelenmiştir. Mevcut EPDM reçetesine 0,5, 1,25, 2,0 ve 4,0 phr Flamestab NOR 116 malzemesi eklenerek, Çizelge 2.4'te içeriği gösterilen 5 farklı EPDM plakası hazırlanmıştır.

Çizelge 2.4. 2.Aşama çalışmasında EPDM deneme plakalarının içeriği.

EPDM Plakaları	EPDM (+kimyasallar)	Flamestab NOR 116
1	x	
2	x	0,5 phr
3	x	1,25 phr
4	x	2,0 phr
5	x	4,0 phr

2.2.3. HALS ve UV Emicilerin Birlikte Etkisinin Araştırılması (3.Aşama)

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde; UV emicilerin malzemenin içini korurken, HALS malzemelerinin malzemenin yüzeyini koruduğu tespit edildiği için 3.aşamada iki malzeme birlikte kullanılmıştır. Flamestab NOR 116 ve Tinuvin-123 ticari isimli HALS malzemeleri ile Tinuvin-213 ticari isimli UV emici malzemesi 0,5 ve 1,0 phr katılarak 5 adet EPDM deneme plakası oluşturulmuştur. Çizelge 2.5 plakaların bileşenlerini göstermektedir.

Çizelge 2.5. 3.Aşama çalışmasında EPDM deneme plakalarının içeriği.

EPDM Plakaları	EPDM (+kimyasallar)	Tinuvin-213	Flamestab NOR 116	Tinuvin-123
1	x			
2	x	0,5 phr	0,5 phr	
3	x	1,0 phr	1,0 phr	
4	x	0,5 phr		0,5 phr
5	x	1,0 phr		1,0 phr

2.2.4. Plakalara Uygulanan Testler

2.2.4.1. Yoğunluk Testi

Yoğunluk, belirli bir sıcaklıkta EPDM kauçuk malzemenin birim hacminin kütlesidir. Malzemenin gramajının belirlenerek maliyetinin hesaplanması açısından önemlidir. Bu çalışmada test DIN EN ISO 1183-1 standartına göre yapılmıştır. Yüzeyleri düzgün, çatlak ve toz bulunmayan numuneler alınarak önce havadaki daha sonra su içerisindeki ağırlıkları ölçülmüş ve bu şekilde malzemenin yoğunluğu hesaplanmıştır.

2.2.4.2. Mooney Viskozite Testi

Kauçuk malzemenin ekstruderde akış, hareket ve şekil alma özelliklerini inceleyip karışımın akışkanlığını kontrol etmek amacıyla yapılan testtir ve birimi 'mooney' ile ifade edilir. ASTM 1646 standardı referans alınarak 100 °C'de (1+4) dakika süre ile yapılmıştır. Money viskozite test parametreleri aşağıdaki gibidir:

MI: Hamurun test cihazına ilk konduğu andaki başlangıç viskozite değeridir

ML: Hamurun en akışkan olduğu noktada ölçülen viskozite değeridir, minimum viskozitedir.

MF: Karışımın test sonundaki viskozite değeridir.

2.2.4.3. Mooney Scorch (SC) Testi

Mooney scorch, karışımın ekstrüderde geçirdiği süre içerisindeki özelliklerini ifade eden terimdir. Bu çalışmada test, 121 °C 'de (1+20) dakika süre ile ASTM 1646 standartına göre gerçekleştirilmiştir.

2.2.4.4. Reometre (MDR) Testi

Karışımın vulkanizasyon özelliklerini ölçmek ve vulkanizasyon eğrisini kaydetmek için yapılan bir testtir. Bu çalışmada ASTM 1646 standardı referans alınmış ve 180 °C 'de 2,5 dakika süre ile vulkanizasyon değişkenleri kaydedilmiştir. Reometre test parametreleri aşağıdaki gibidir:

ML: Testin yapıldığı sıcaklıkta görülen minimum tork değeridir ve karıştırma koşulları ile ilgili bir parametredir.

MH: Testin yapıldığı sıcaklıkta görülen maksimum tork değeridir ve pişmenin %100 tamamlandığı andaki tork değeri olarak da bilinir. Gerilme, yırtılma ve kopma dayanımı gibi özelliklerle ilişkilidir.

ts2: Scorch süresi, pişmeye başlama zamanı olup proses güvenliğini belirlemede yardımcı bir parametredir.

t90: Optimum pişme süresi olup maksimum tork (MH) değerinin % 90'nına ulaştığı süredir. Üretim esnasında pres süresini belirlemede yardımcı parametredir.

2.2.4.5. Mekanik Testler

Plakaların mekanik özellikleri kopma mukavemeti, kopma uzaması, yırtılma kuvveti ve sertlik testleri ile incelenmiştir. Kopma mukavemeti ve kopma uzaması testleri DIN 53504 standartına göre uygulanırken yırtılma kuvveti testi için DIN ISO 34-1 standardı referans alınmıştır. Bu mekanik testler 23 °C 'de ve 200 mm/dakika test hızı ile gerçekleştirilmiştir.

Sertlik testi; iğnenin kauçuk içinde ilerlediği derinlikler arasındaki farkın ölçülmesi ile hesaplanır. Birimi Shore A olup DIN ISO 7619-1 standardı referans alınmış ve güvenilir sonuçlar elde etmek için 5 numune üzerinden ölçüm yapılmıştır.

2.2.4.6. Yaşlandırma Testleri

A) Kalıcı Deformasyon Testi

EPDM deneme plakalarının sıcakta ve baskıda yaşlanma davranışları kalıcı deformasyon testi ile ölçülmüştür. DBL 5571 standardı referans alınarak, 100 °C'de (22+2) saat

yaşlandırma sonrası test numuneleri mihengir ile ölçülmüş olup aşağıdaki denkleme göre kalıcı deformasyon hesabı yapılmıştır:

$$\text{Kalıcı Deformasyon} = \frac{h_i - h_f}{h_i - h_o} \times 100 \quad (2.1)$$

h_i sıcakta yaşlanma öncesi yükseklik, h_f yaşlanma sonrası yükseklik, h_o sıkıştırma yüksekliğidir. Güvenilir sonuçlar elde etmek için 3 adet numune üzerinden ölçüm alınmış ve test yapılmıştır.

B) Florida Yaşlandırma Testi

EPDM deneme plakalarının, UV altında ve dış hava koşullarında yaşlanma özelliklerini ölçmek için PV 3930 standartı referans alınarak Atlas Ci4000 cihazı kullanılmış ve Florida iklimi suni olarak simule edilmiştir. Plakalar 65 °C sıcaklıkta, %(60-80) bağıl nemde, 340 nm dalga boyunda ve 0.50 W.m⁻² ışımaya şiddetinde; 100 ve 250 saat boyunca yaşlandırılmıştır. Yaşlandırılan plakalardan görsel kontroller ve plakaların yüzeyinden parlaklık ölçümleri alınmıştır.

2.2.4.7. Parlaklık Testi

VW 50190 standartı referans alınarak plakaların yüzeyinden 60° ışımaya açısı ile parlaklık değerleri ölçümü yapılmıştır.

2.2.4.8. Termogravimetrik Analiz (TGA)

0-550 °C arasında 20 °C/dakika ısıtma hızı ile 75 ml/dakika dinamik azot atmosferinde numunelere TGA analizleri uygulanmıştır. TGA ölçüm prensibine göre plakalar sabit ısıtma hızına sahip bir ısıtma programı ile ısıtıldıktan sonra numunenin kütlesinde meydana gelen değişimler teraziler ile ölçülmüştür. Sonuç olarak sıcaklık artışına karşılık kütle değişimi hesaplanmıştır.

2.2.4.9. FTIR Analizi

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi, moleküllerdeki çeşitli bağların titreşim frekanslarını ölçerek moleküldeki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi sahibi olmak ve organik bileşikleri tanımlamak için kullanılan bir tekniktir. Step-1 çalışmasında, ticari ismi Tinuvin-234 olan UV emicinin katılmasıyla elde edilen plakaların yüzeyinde kuma sebebi ile beyazlama meydana gelmiş olup bu plakaların analizi için FTIR analizi yapılmıştır.

2.2.4.10. SEM-EDX Analizi

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) yüksek enerjili elektronlar ile numune yüzeyinin taranması prensibiyle çalışır. Bu analiz ile malzeme yüzeyi ve kesitinde bulunan her türlü hatanın mikro düzeyde kimyasal analizi, elementel kimyasal analizleri, renkli kompozisyon görüntülemesi, kristalografik yapı analizi, tane boyutu ve tane boyut dağılımı vb. analizler yapılabilmektedir. Cihaz; optik kolon, numune haznesi, görüntüleme sistemi ve enerji dağılım spektrometre (EDX) bağlantısı olmak üzere dört temel kısımdan oluşur. Bu çalışmada UV altında yaşlanan plakaların yüzey görüntüleri alınmış ve kimyasal elementel analizleri yapılmıştır.



3. BULGULAR VE TARTIŞMA

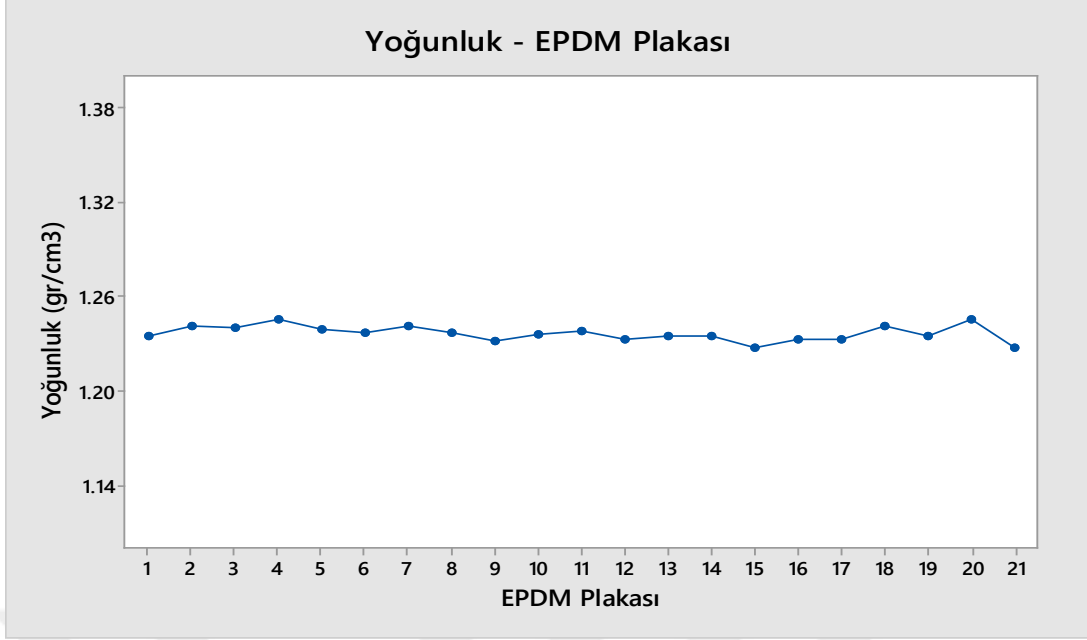
Hâlihazırda otomobillerde kapı, pencere ve bagaj profili yapımında kullanılan formülasyonla üretilen EPDM kauçuk plakaların, UV dayanımını arttırmak için üç aşamalı bir araştırma dizini uygulanmıştır. Herbir aşama için ayrı hazırlanan EPDM plakalar sırasıyla reolojik, mekanik, yaşlandırma ve yüzey morfolojisi inceleme testleri uygulanarak incelenmiştir.

3.1. HALS VE UV EMİCİLERİN TEK OLARAK ANALİZ SONUÇLARI

Bu aşamada; UV emici ve HALS malzemelerinin çeşidinin ve oranlarının (Çizelge 2.3) EPDM kauçuğun UV dayanımı yanı sıra reolojik, mekanik ve yaşlandırma davranışları üzerindeki etkisinin de analiz edilmesi sağlanmıştır.

3.1.1. Yoğunluk Testi Sonuçları

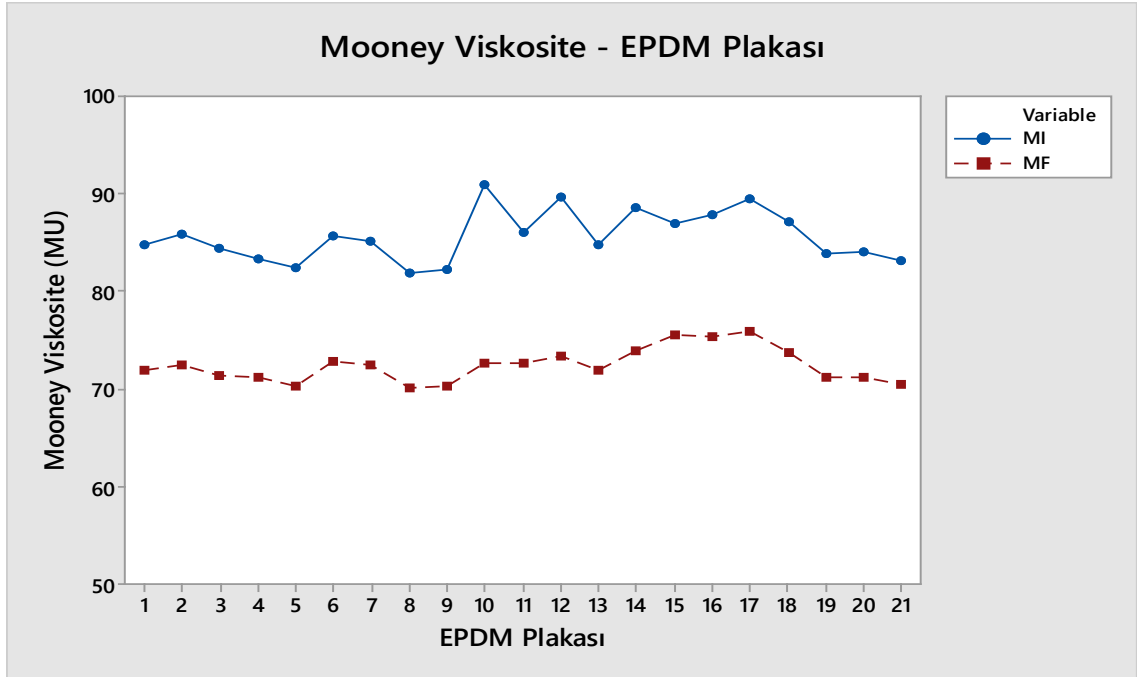
Yoğunluk testi, hamurun metre gramajı ve maliyetinin hesaplanması için önemlidir. Mevcut EPDM hamuruna katılan UV stabilizatörlerin karışımın yoğunluğuna olan etkisi Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Grafikten de anlaşılacağı gibi; farklı tip ve oranlarda UV stabilizatör katılarak hazırlanan 20 plaka, mevcut EPDM hamur plakası olan 1.plaka ile benzer yoğunluk değerine sahiptir.



Şekil 3.1. UV stabilizatörlerin EPDM hamurun yoğunluğuna etkisi.

3.1.2. Mooney Viskozite Testi Sonuçları

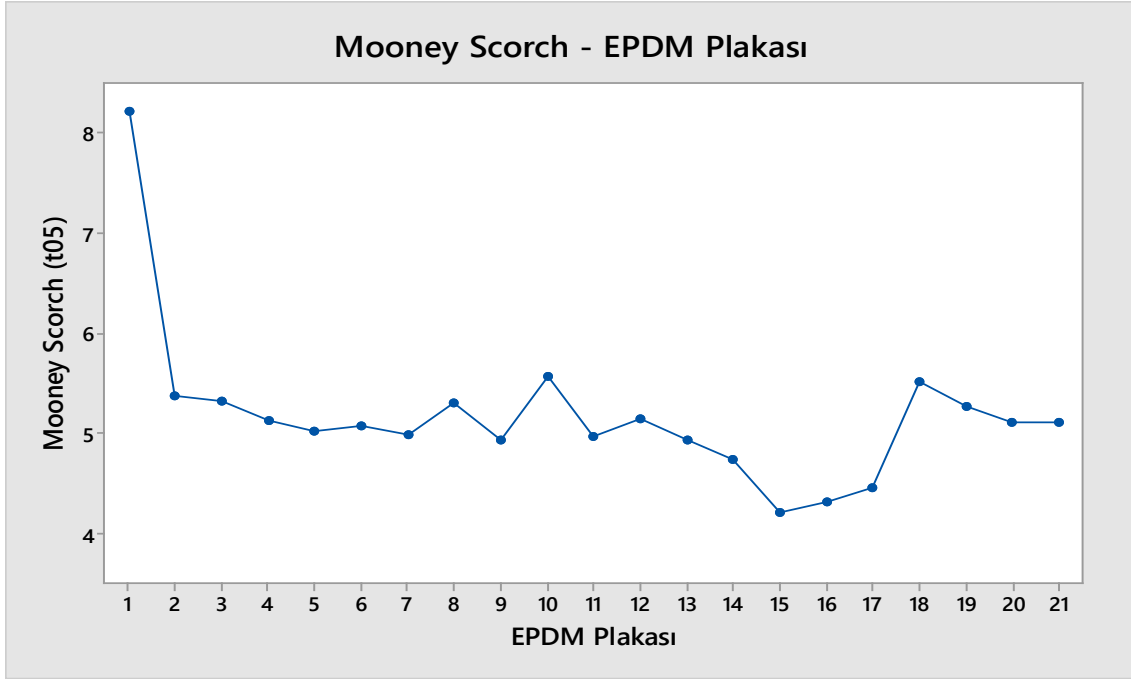
Hazırlanan 21 plakanın mooney viskozite değerleri Şekil 3.2’de gösterilmiştir. UV stabilizatör eklenmesi, karışımın akışkanlığı kontrol etmek için uygulanan bu test sonuçlarını etkilememektedir.



Şekil 3.2. UV stabilizatörlerin EPDM hamurun akışkanlığına etkisi.

3.1.3. Mooney Scorch Testi Sonuçları

UV stabilizatörlerin eklenmesiyle elde edilen EPDM plakalarının t05 değerleri karşılaştırması Şekil 3.3'te gösterilmiştir.

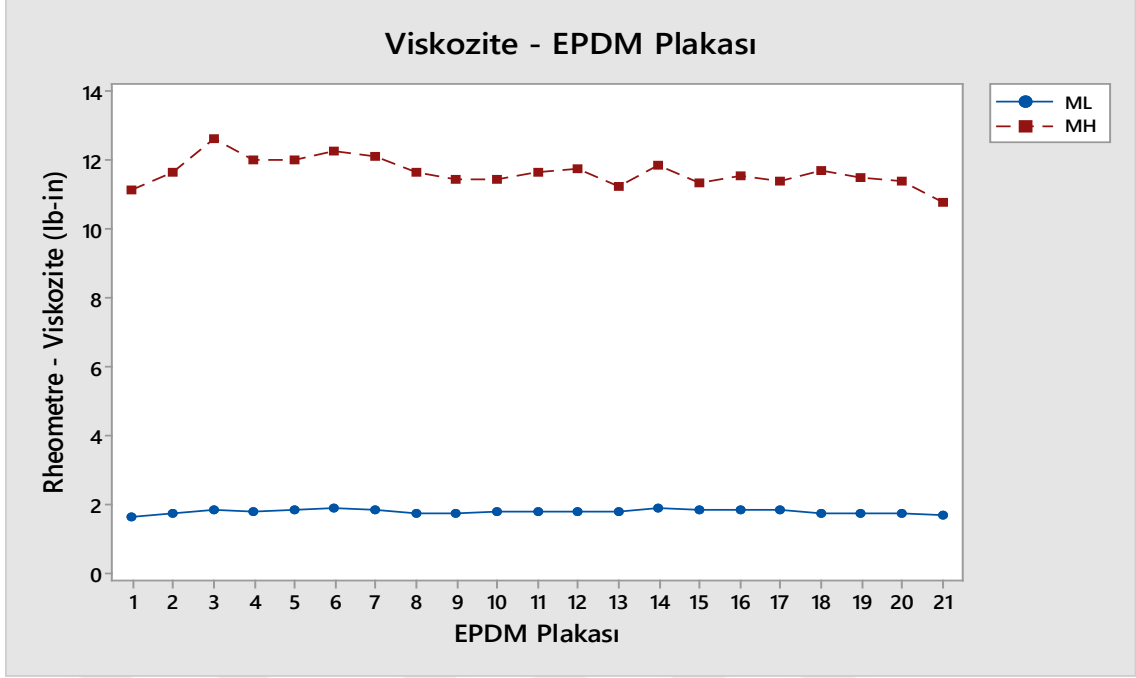


Şekil 3.3. UV stabilizatörlerin EPDM'in pişme süresine etkisi.

Karışımın viskozite değerinin ML değerinden 5 birim yükselmesi için gereken süre t05 olarak tanımlanmaktadır. Grafikten görüleceği gibi; UV stabilizatör eklenen plakaların t05 değerleri, mevcut EPDM plakası olan 1.plakanın t05 değerinden düşüktür. Bu değerlerin düşmesi hamurun ekstruderde daha erken sertleşmesine sebep olacaktır.

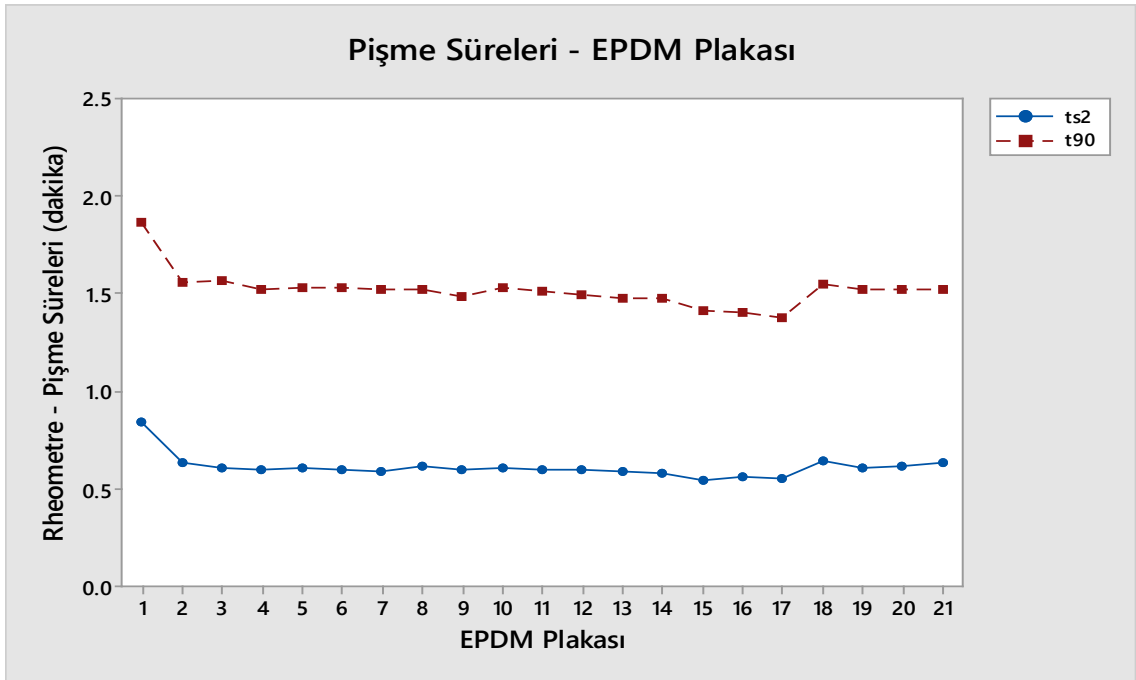
3.1.4. Reometre Test Sonuçları

Reometre testi viskozite, pişmeye başlama süresi (ts2) ve pişme süresi (t90) hakkında bilgi veren önemli bir test olup hamurlar hakkında işleme öncesi bilgi sahibi olmamızı sağlar. Hazırlanan 21 plakanın reometrik davranışı Şekil 3.4 ve Şekil 3.5'te gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Reometre testi ML – MH değerleri grafiği.

Grafikte plakaların en düşük (ML) ve en yüksek (MH) viskozite değerleri görülmektedir. Mevcut EPDM plakası ile UV stabilizatör eklenerek elde edilen plakaların ML ve MH değerleri birbirine yakındır. UV stabilizatörler EPDM kauçuk karışımlarının ML ve MH değerlerinde belirgin bir değişikliğe sebep olmamaktadır.

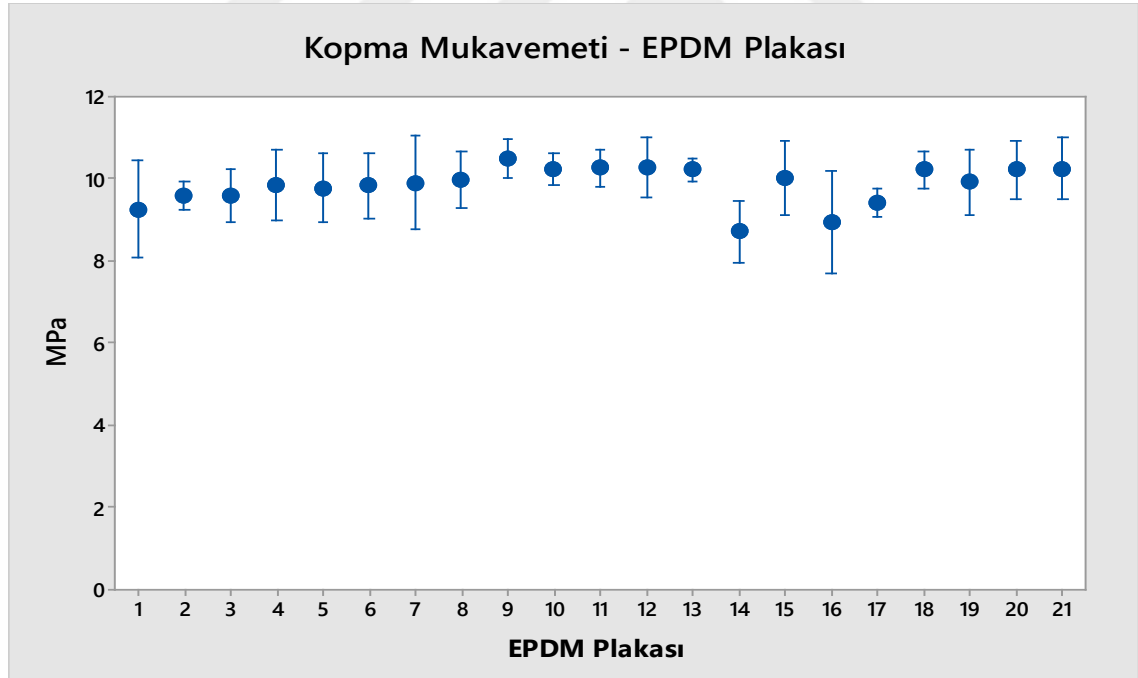


Şekil 3.5. Reometre testi/pişme süreleri grafiği.

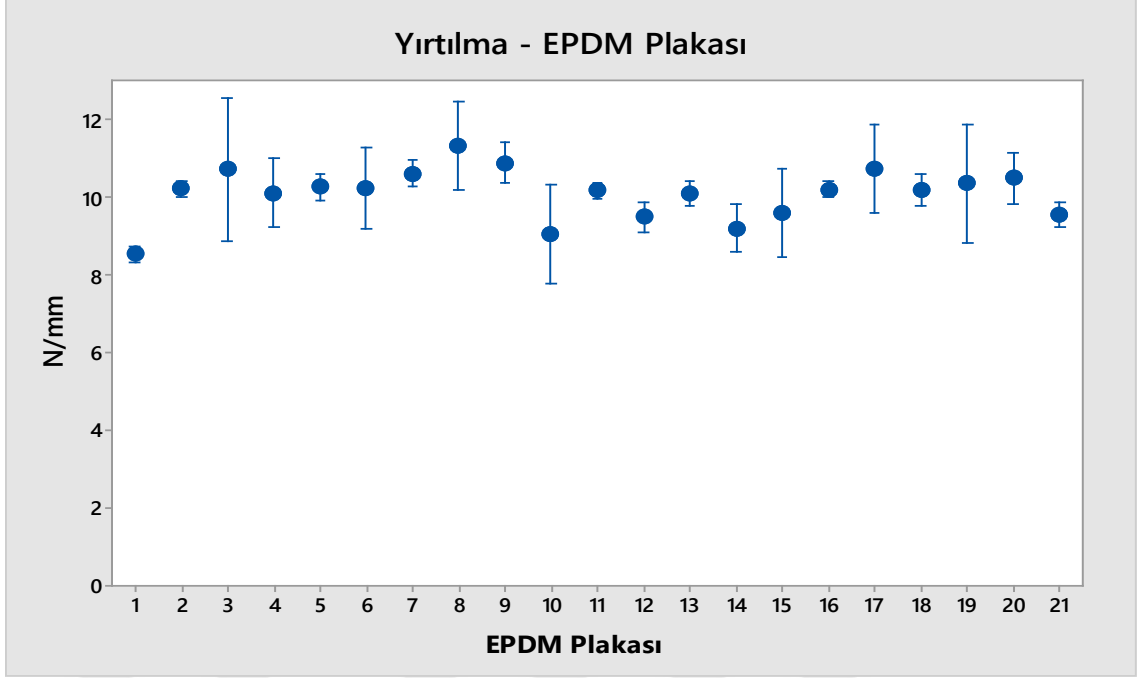
Grafikte 21 plaka için; hamurların pişmeye başlama süresi (ts2) değerleri ve hamurun optimum pişme (t90-hamurun %90'ının pişmesi için geçen süre) süresi değerleri görülebilmektedir. Viskozite ve ts2 değerleri pişirme öncesi proseslerdeki işleme bilgisini verirken, t90 değeri ise hamurun pişirme sisteminde ne kadar kalması gerektiğinin bilgisini vermektedir. UV stabilizatör eklenerek hazırlanan 20 plakanın ts2 ve t90 değerleri, mevcut EPDM plakasının değerlerinden düşüktür. Hamurların ts2 değerlerinin azalması; işleme esnasında ısı üretiminin artacağını ve dolayısıyla hamur güvenliğinin azalacağını göstermektedir. Benzer şekilde t90 değerlerinin azalması, UV stabilizatör eklenen EPDM kauçuk karışımlarının daha erken pişeceğini göstermektedir. Bu sonuçlar mooney scorch test değerleri ile aynı sonucu vermektedir.

3.1.5. Mekanik Test Sonuçları

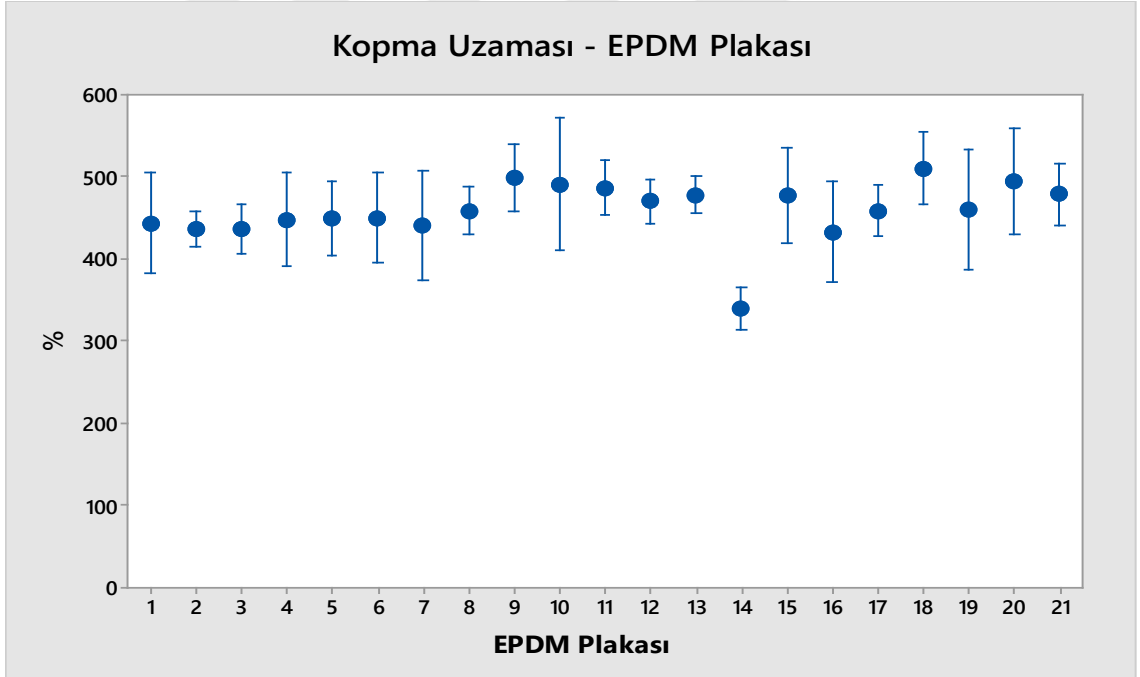
Hazırlanan plakaların mekanik davranışları kopma mukavemeti, yırtılma mukavemeti, kopma uzaması ve sertlik testleri ile kontrol edilmiş olup değerler sırasıyla; Şekil 3.6 – 3.9'da gösterilmektedir.



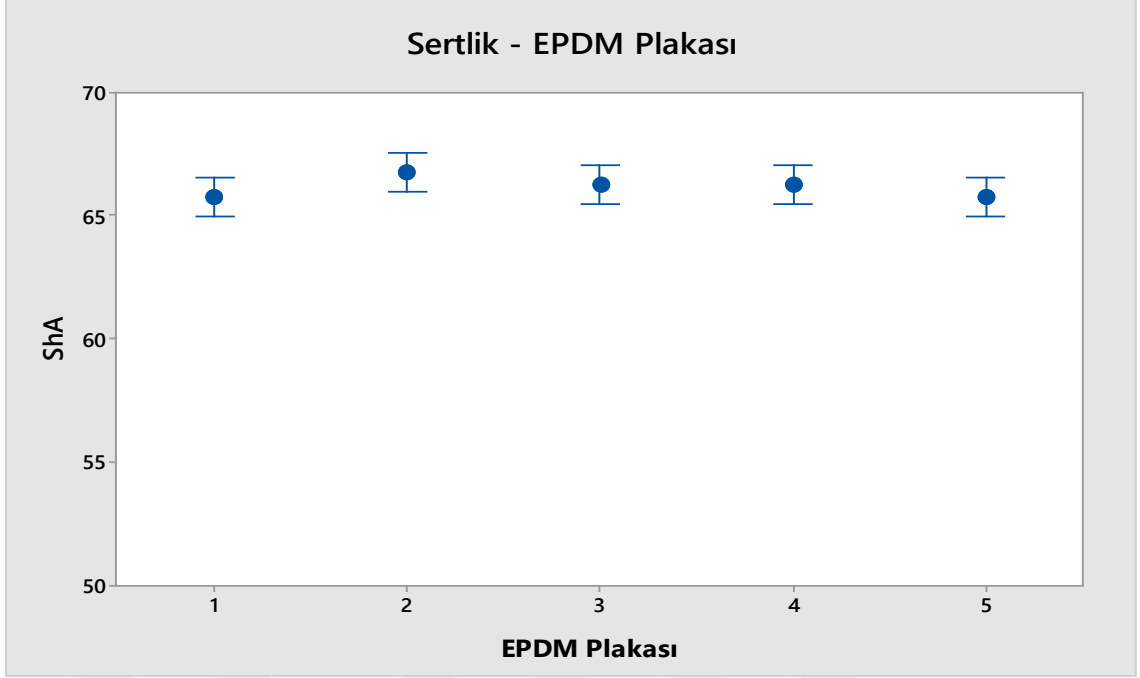
Şekil 3.6. UV stabilizatörlerin kopma mukavemeti üzerindeki etkisi.



Şekil 3.7. UV stabilizatörlerin yırtılma üzerindeki etkisi.



Şekil 3.8. UV stabilizatörlerin uzama üzerindeki etkisi.

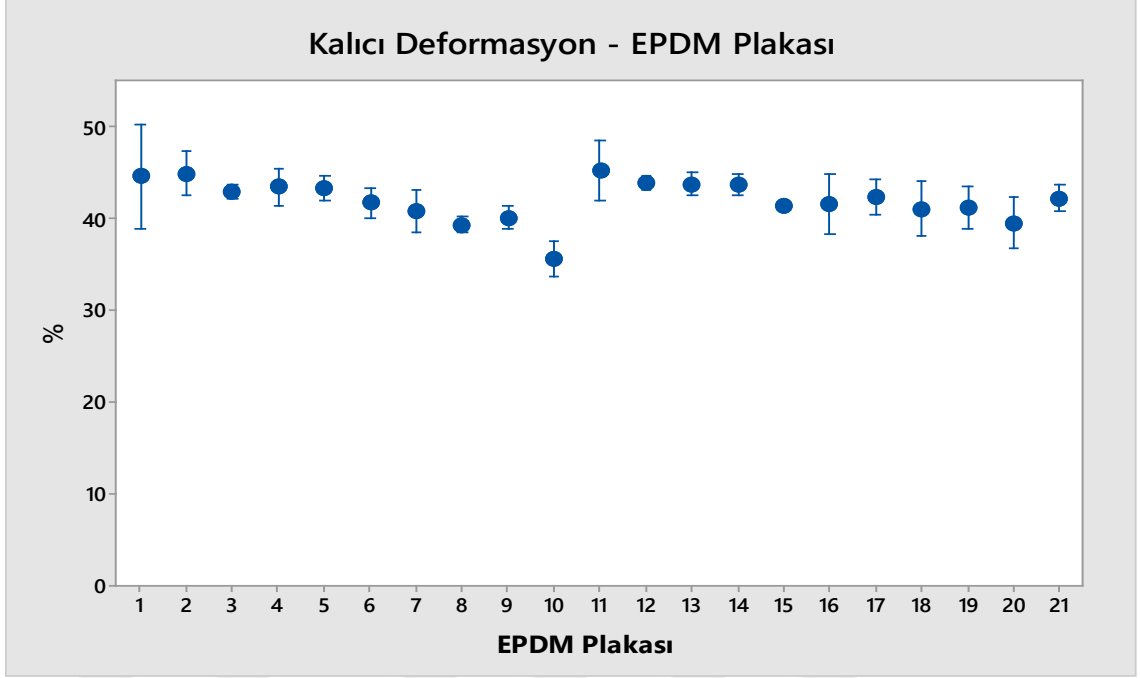


Şekil 3.9. UV stabilizatörlerin sertlik üzerindeki etkisi.

Hazırlanan EPDM plakalarının mekanik özelliklerini gösteren grafikler incelendiğinde; UV stabilizatör eklenen plakaların mevcut EPDM plakası ile benzer değerler verdiği görülmektedir. Buradan çıkan sonuca göre; UV stabilizatörlerin çeşidi veya oranının EPDM kauçuğun mekanik özellikleri üzerinde herhangi bir etkisi yoktur.

3.1.6. Kalıcı Deformasyon Test Sonuçları

EPDM kauçuğun sıcakta ve baskıda yaşlanma davranışını ölçen kalıcı deformasyon test sonuçları incelendiğinde, UV stabilizatörlerin herhangi bir etkisinin olmadığı tespit edilmiş olup grafik Şekil 3.10'da verilmektedir.



Şekil 3.10. UV stabilizatörlerin kalıcı deformasyona etkisi.

3.1.7. UV Yaşlandırma (Florida) Test Sonuçları

Mevcut EPDM plakası ve UV stabilizatör eklenerek elde edilen 20 plaka UV altında ve suni hava koşullarında (Florida iklimi) 100 ve 250 saat yaşlandırıldıktan sonra yüzeyden önce görsel kontrol sonrasında da parlaklık kontrolü yapılmıştır.

3.1.7.1. Görsel Kontrol

Florida yaşlanma sonrası 21 plakanın görsel kontrol sonuçları Çizelge 3.1'de verilmektedir.











Çizelge 3.1. EPDM plakaların Florida sonrası görsel kontrol sonuçları.

EPDM Plaka	Florida 100 saat yaşlanma	Florida 250 saat yaşlanma
1		











Çizelge 3.1. (devam). EPDM plakaların Florida sonrası görsel kontrol sonuçları.

EPDM Plaka	Florida 100 saat yaşlanma	Florida 250 saat yaşlanma
2		
3		
4		
5		
6		




Çizelge 3.1. (devam). EPDM plakaların Florida sonrası görsel kontrol sonuçları.

EPDM Plaka	Florida 100 saat yaşlanma	Florida 250 saat yaşlanma
7		
8		
9		
10		
11		

Çizelge 3.1. (devam). EPDM plakaların Florida sonrası görsel kontrol sonuçları.

EPDM Plaka	Florida 100 saat yaşlanma	Florida 250 saat yaşlanma
12		
13		
14		
15		
16		

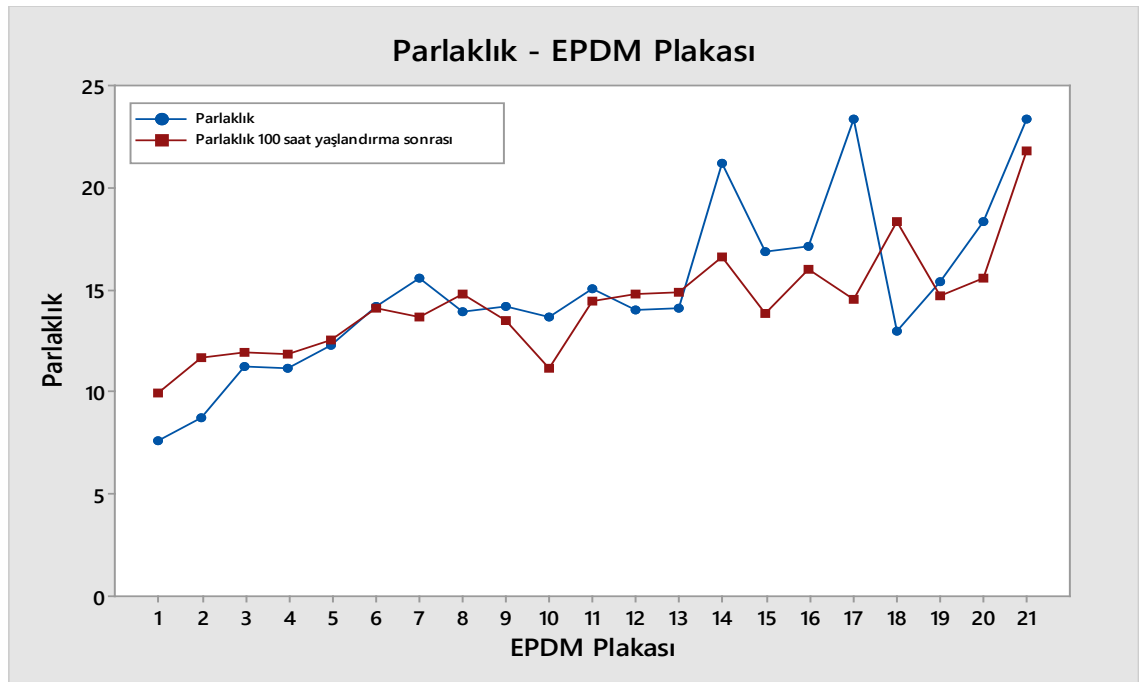
Çizelge 3.1. (devam). EPDM plakaların Florida sonrası görsel kontrol sonuçları.

EPDM Plaka	Florida 100 saat yaşlanma	Florida 250 saat yaşlanma
17		
18		
19		
20		
21		

Florida yaşlandırma sonrası plakaların yüzeyleri görsel olarak kontrol edildiğinde; 14.plakaya kadar olan tüm plakaların yüzeylerinde çizikler ve renk değişimleri olduğu görülmektedir. 14. ve 21. EPDM plakaları arasındaki plakalarda ise yüzeyler daha pürüzsüz olup UV ışınına karşı daha iyi korundukları net bir şekilde söylenebilmektedir. Sonuç olarak; HALS malzemelerinin UV emicilere göre EPDM kauçuğun yüzeyini UV ışınına karşı daha iyi koruduğu tespit edilmiştir.

3.1.7.2. Parlaklık Kontrolü

Florida koşullarında ve UV altında yaşlandırma sonrasında plakaların yüzeyinden parlaklık değerleri ölçülmüş ve değerler Şekil 3.11’de verilmiştir.



Şekil 3.11. UV stabilizatörlerin yüzey parlaklığına etkisi.

Grafikten de görülebileceği gibi; 14. ve 21. plakalar arasındaki EPDM plakaların parlaklık değerleri diğer plakalara göre daha yüksektir. Bunun nedeni daha pürüzsüz bir yüzeye sahip oldukları için gelen ışığı daha iyi yansıtıyor olmalarıdır. Sonuç olarak; HALS malzemeleri EPDM kauçuğun yüzeyini UV emicilere göre daha pürüzsüz yapmaktadır.

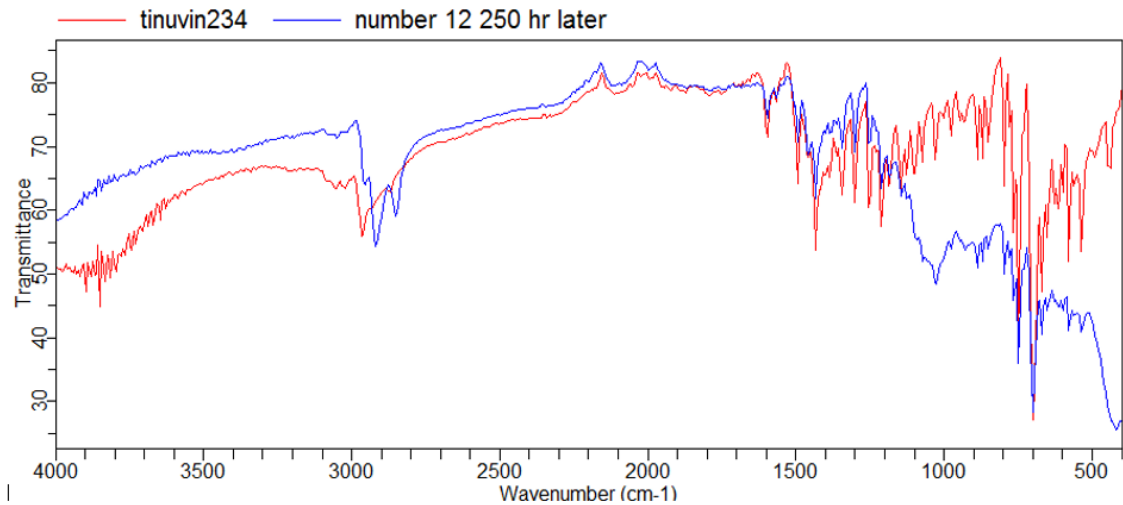
3.1.8. FTIR Analiz Sonuçları

Hazırlanan 21 plaka, Florida yaşlandırma sonrası analiz edildikten sonra, yaklaşık 1 ay bekletilmiştir. 12 numaralı plakanın 1 ay sonunda yüzeyinde Şekil 3.12’de gösterildiği

gibi beyazlama olduğu tespit edildiği için FTIR analizi yapılmıştır. FTIR analiz sonucu Şekil 3.13'te verilmektedir.



Şekil 3.12. EPDM plakası-12'nin bekleme sonrası yüzey görünümü.



Şekil 3.13. EPDM plakası-12'nin FTIR analiz sonucu.

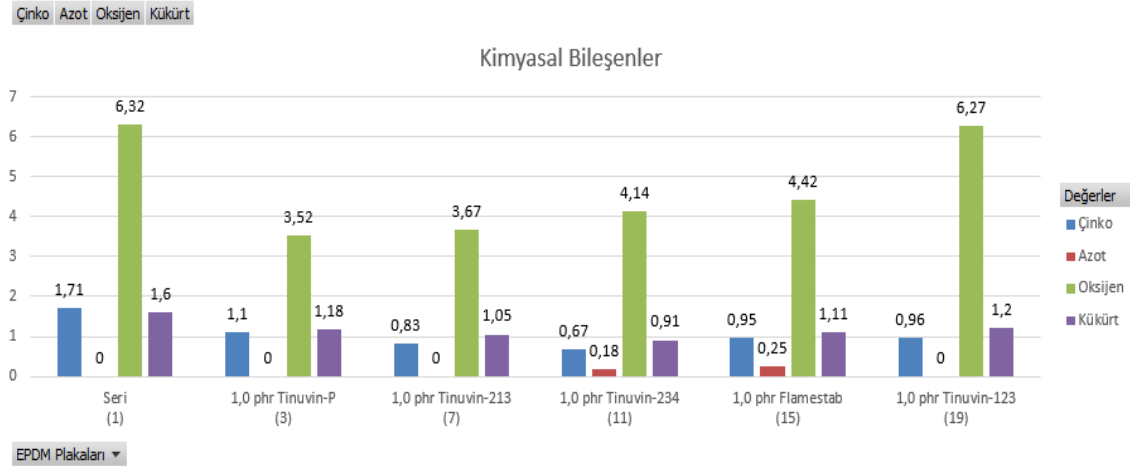
FTIR analiz sonucu, 12 numaralı plakanın yüzeyinde görülen malzemenin bileşeninin Tinuvin-234 malzemesine çok benzediğini göstermektedir. 2900 cm^{-1} (aromatik -CH), 2800 cm^{-1} (alifatik -CH), 1400 cm^{-1} (aromatic C=C and C=N) ve 1100 cm^{-1} (C-C and C-O bağları) dalga boylarındaki pikler; yüzeye kusan malzemesin Tinuvin-234 malzemesi olduğunu açıkça ortaya koymaktadır. Bu sonuçlara dayanarak Tinuvin-234 malzemesinin EPDM kauçuk için uygun bir stabilizatör olmadığı tespit edilmiştir.

3.1.9. SEM-EDX Analiz Sonuçları

Bu aşama için kullanılan UV emici ve HALS malzemelerinin, EPDM kauçuğun UV dayanımını nasıl değiştirdiğini analiz etmek için Florida yaşlandırma sonrası 1., 3., 7.,

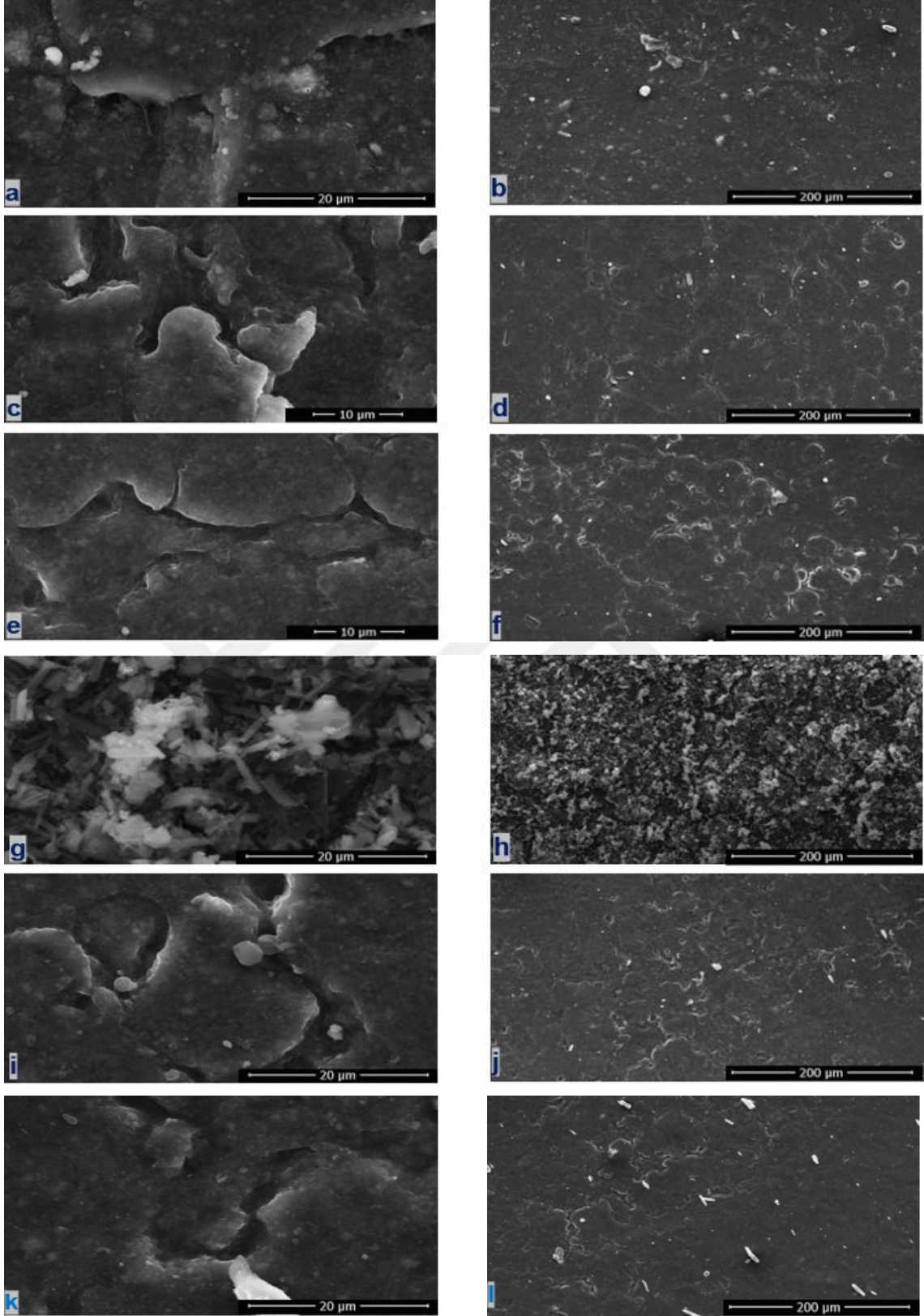
11., 15. ve 19. plakalara SEM-EDX analizi yapılmıştır. SEM görüntüleri Şekil 3.15'te gösterilmektedir.

Plakaların Florida yaşlandırma sonrası EDX spektrumu incelenerek kimyasal elementel analizleri yapılmış olup Şekil 3.15'te gösterilmektedir.



Şekil 3.14. 1.Aşama çalışmasının elementel analiz sonuçları.

EPDM plakaların yaşlandırma sonrası kimyasal içeriklerinde özellikle azot, oksijen, kükürt ve çinko bileşenlerinde değişim olmuştur. Şekil 3.14'te görüldüğü gibi Tinuvin-234 ve Flamestab NOR 116 malzemelerinin azot miktarlarında artış görülmüş olup; malzemelerin kimyasal formüllerinde bulunan azot moleküllerinin UV, sıcaklık ve nem etkisiyle yüzeye kustuğu tespit edilmiştir. Bu sonuç FTIR analizi ile de desteklenmektedir.



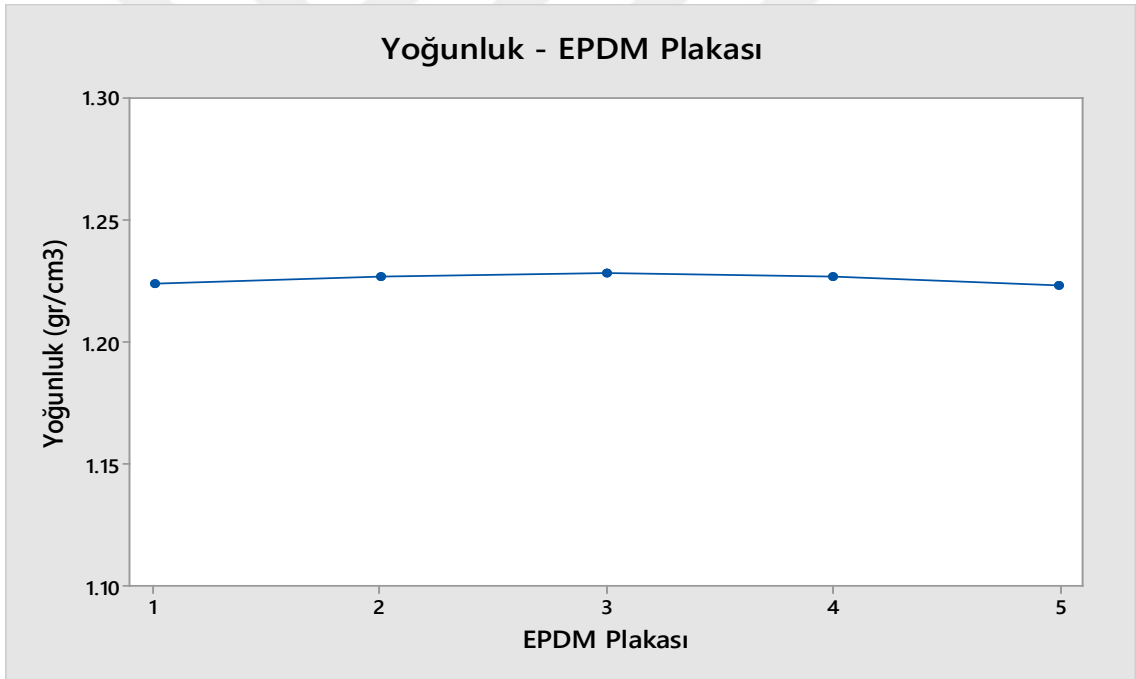
Şekil 3.15. SEM görüntüleri (a) EPDM plakası-1 20 μm, (b) EPDM plakası-1 200 μm, (c) EPDM plakası-3 10 μm, (d) EPDM plakası-3 200 μm, (e) EPDM plakası-7 10 μm, (f) EPDM plakası-7 200 μm, (g) EPDM plakası-11 20 μm, (h) EPDM plakası-11 200 μm, (i) EPDM plakası-19 20 μm, (j) EPDM plakası-19 200 μm, (k) EPDM plakası-15 20 μm, (l) EPDM plakası-15 200 μm.

3.2. FLAMESTAB NOR 116 MALZEMESİNİN ANALİZ SONUÇLARI

HALS ve UV emicilerin tek olarak etkisinin araştırılması sonucunda HALS malzemelerinin, EPDM kauçuğun yüzeyini UV ışınlarına karşı koruduğu tespit edilmiş olup bu aşamada HALS malzemesi olan Flamestab NOR 116 ticari isimli UV stabilizatör daha detaylı incelenmiştir. Bu aşamada; EPDM karışımına Çizelge 2.4'te gösterildiği oranlarda Flamestab NOR 116 malzemesi eklenerek 5 farklı EPDM plakası hazırlanmış ve 1. aşamada olduğu gibi analiz edilmiştir.

3.2.1. Yoğunluk Testi Sonuçları

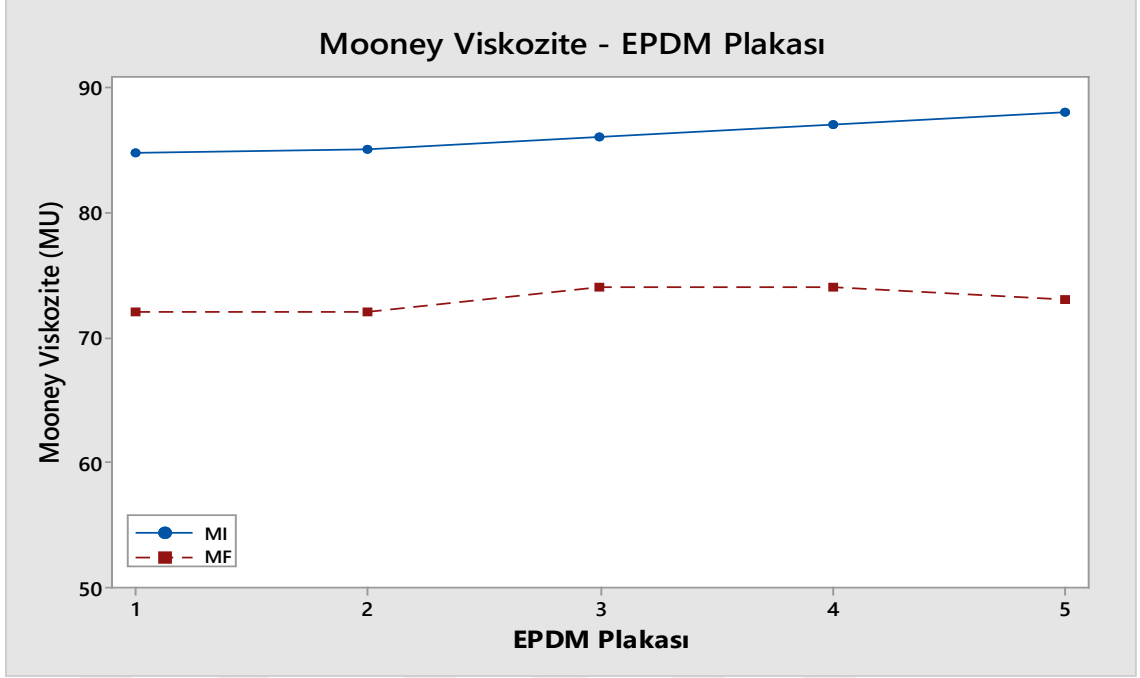
Bu aşamada hazırlanan 5 plakanın yoğunluk değerleri Şekil 3.16'da gösterilmiştir. Mevcut EPDM plakasının yoğunluk değeri, farklı oranlarda Flamestab NOR 116 katılarak elde edilen plakaların yoğunluk değerleriyle benzerdir.



Şekil 3.16. Flamestab NOR 116 malzemesinin yoğunluğa etkisi.

3.2.2. Mooney Viskozite Testi Sonuçları

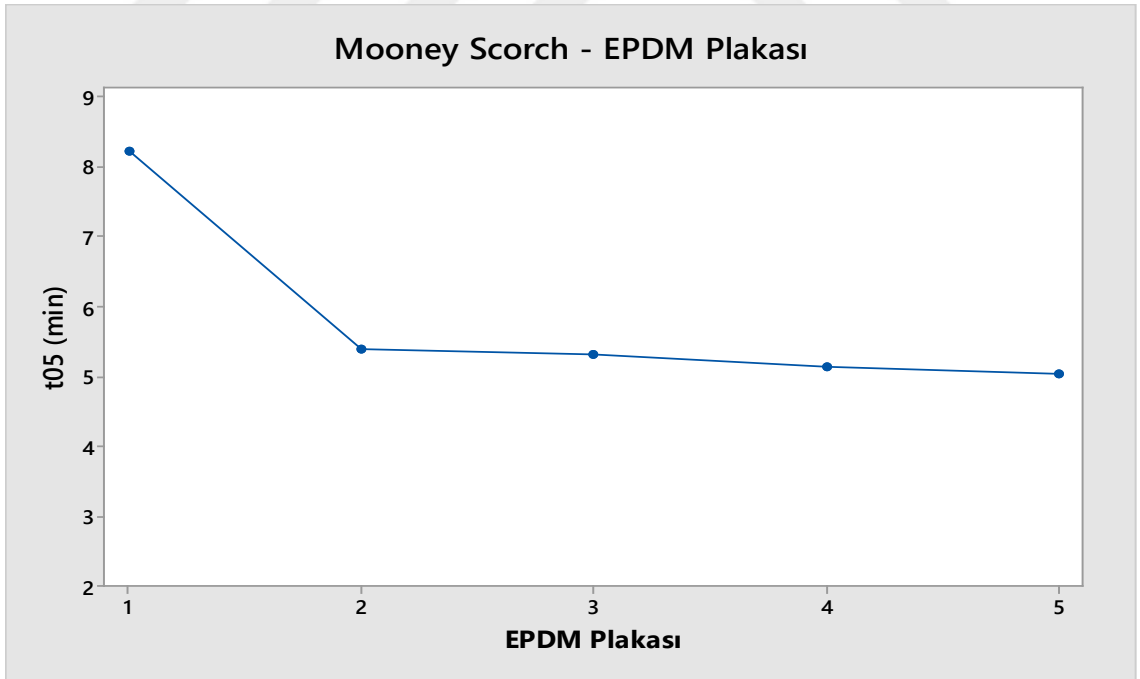
Hazırlanan 5 plakanın mooney viskozite değerleri Şekil 3.17'de gösterilmiştir. Flamestab NOR 116 eklenmesi hamurun akışkanlığında gözle görülür bir değişiklik yapmamaktadır.



Şekil 3.17. Flamestab NOR 116 malzemesinin akışkanlığa etkisi.

3.2.3. Mooney Scorch Testi Sonuçları

EPDM plakalarının t05 değerleri karşılaştırması Şekil 3.18’de gösterilmiştir.

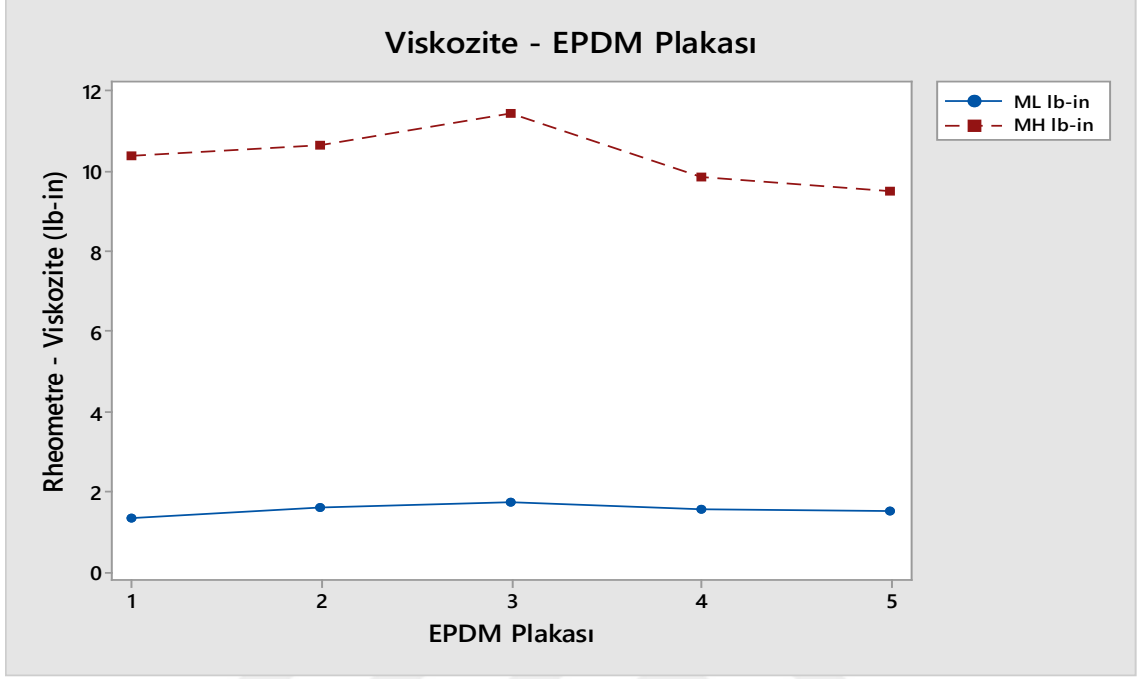


Şekil 3.18. Flamestab NOR 116 malzemesinin pişme süresine etkisi.

Grafikten görüleceği gibi; Flamestab NOR 116 eklenen plakaların t05 değerleri, mevcut EPDM plakasının t05 değerinden düşüktür.

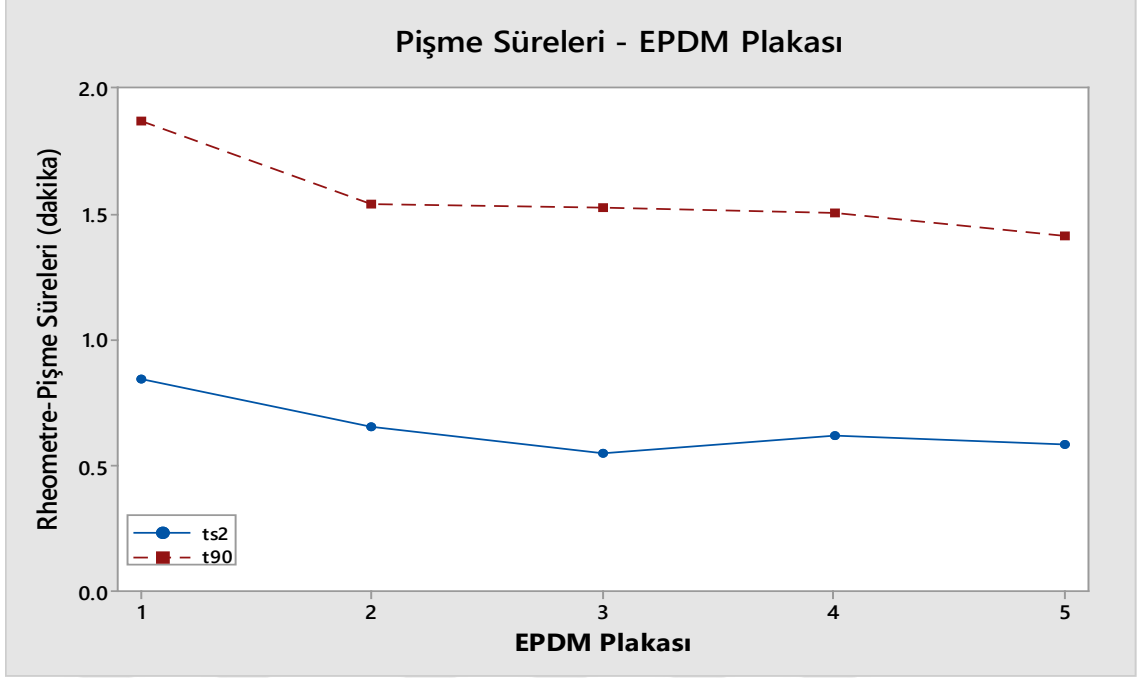
3.2.4. Reometre Test Sonuçları

Hazırlanan 5 plakanın reometrik davranışı Şekil 3.19 ve Şekil 3.20’de gösterilmiştir.



Şekil 3.19. Reometre testi ML – MH değerleri grafiği.

Grafikte plakaların en düşük (ML) ve en yüksek (MH) viskozite değerleri görülmektedir. Mevcut EPDM plakası ile Flamestab NOR 116 malzemesi eklenerek elde edilen plakaların ML ve MH değerleri birbirine yakındır.

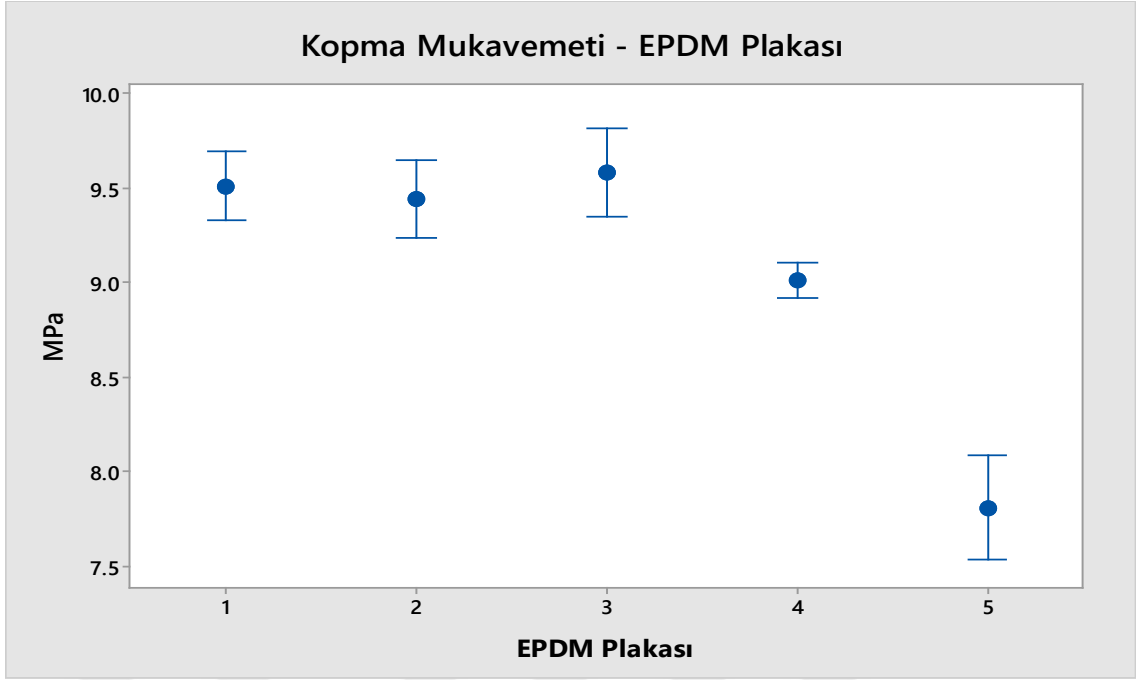


Şekil 3.20. Reometre testi/pişme süreleri grafiği.

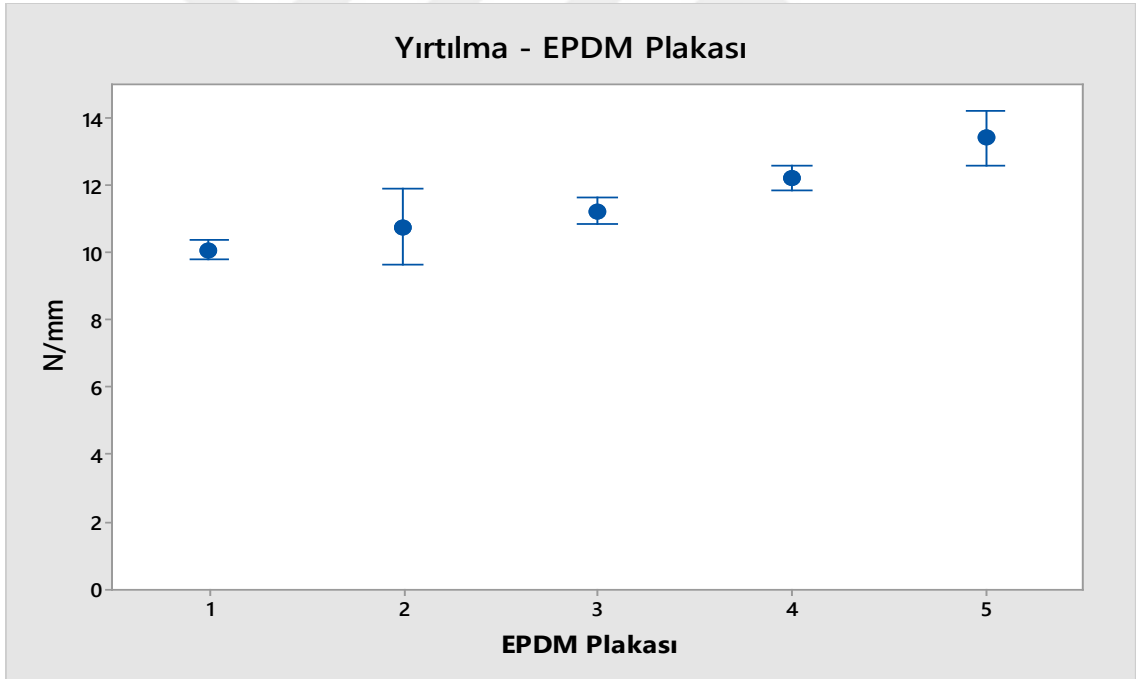
Flamestab NOR 116 eklenerek hazırlanan 4 plakanın ts2 ve t90 değerleri, mevcut EPDM plakasının değerlerinden düşüktür.

3.2.5. Mekanik Test Sonuçları

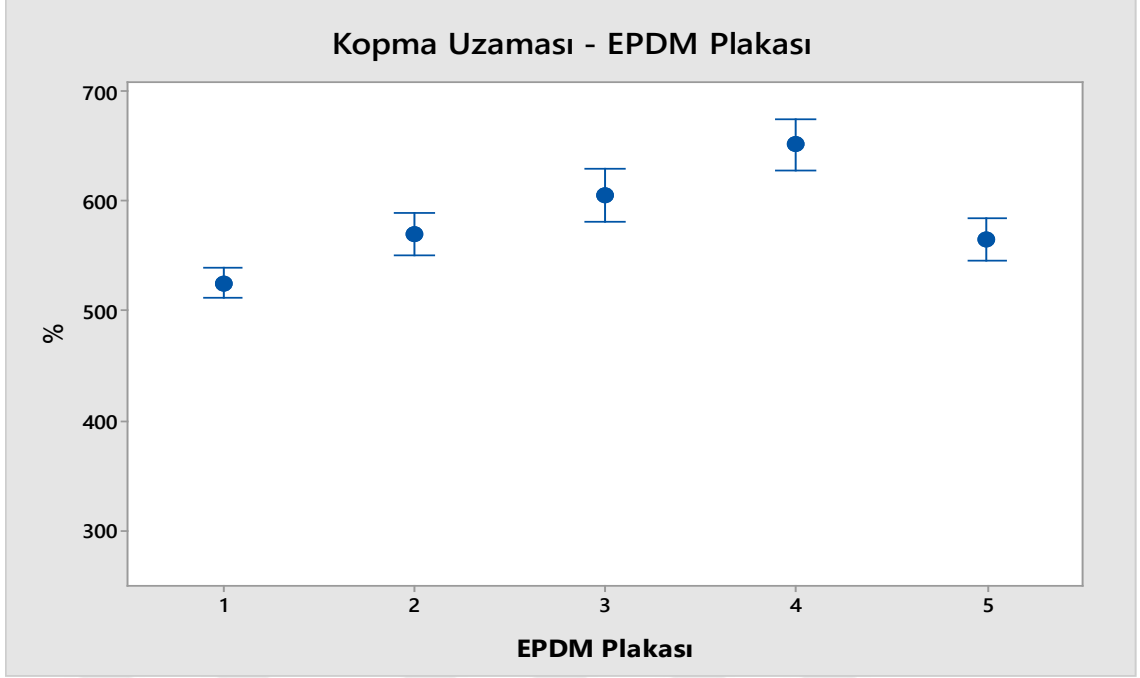
Hazırlanan plakaların mekanik davranışları kopma mukavemeti, yırtılma mukavemeti, kopma uzaması ve sertlik testleri ile kontrol edilmiş olup değerler sırasıyla; Şekil 3.21 – 3.24'te gösterilmektedir.



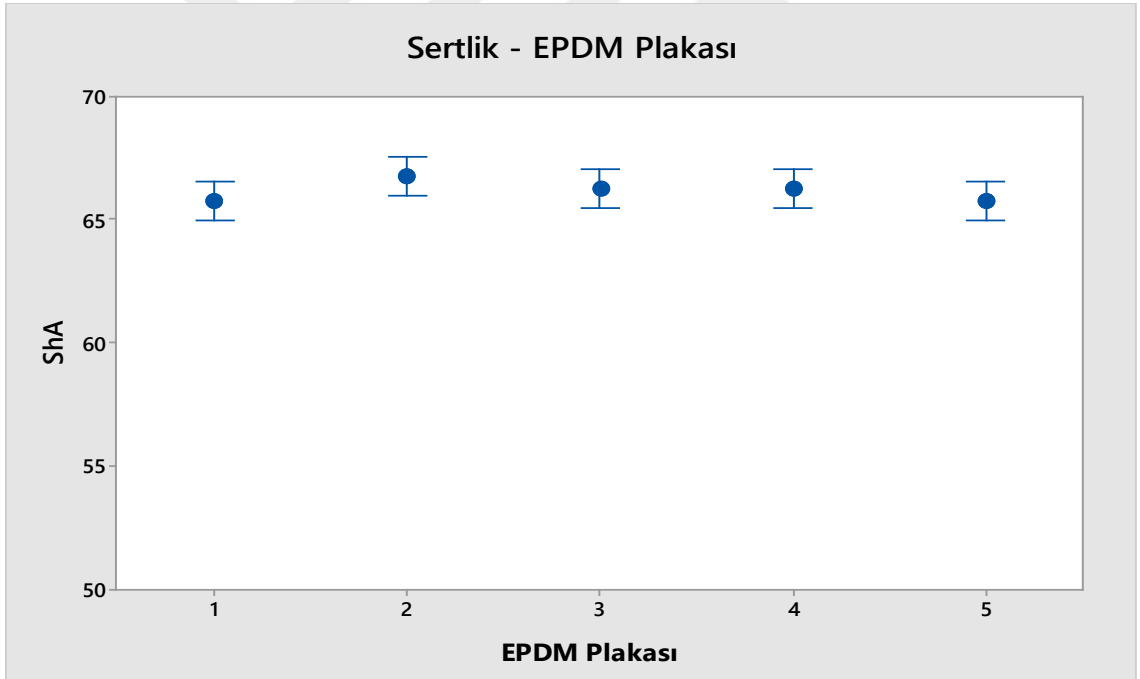
Şekil 3.21. Flamestab NOR 116 malzemesinin kopma üzerindeki etkisi.



Şekil 3.22. Flamestab NOR 116 malzemesinin yırtılma üzerindeki etkisi.



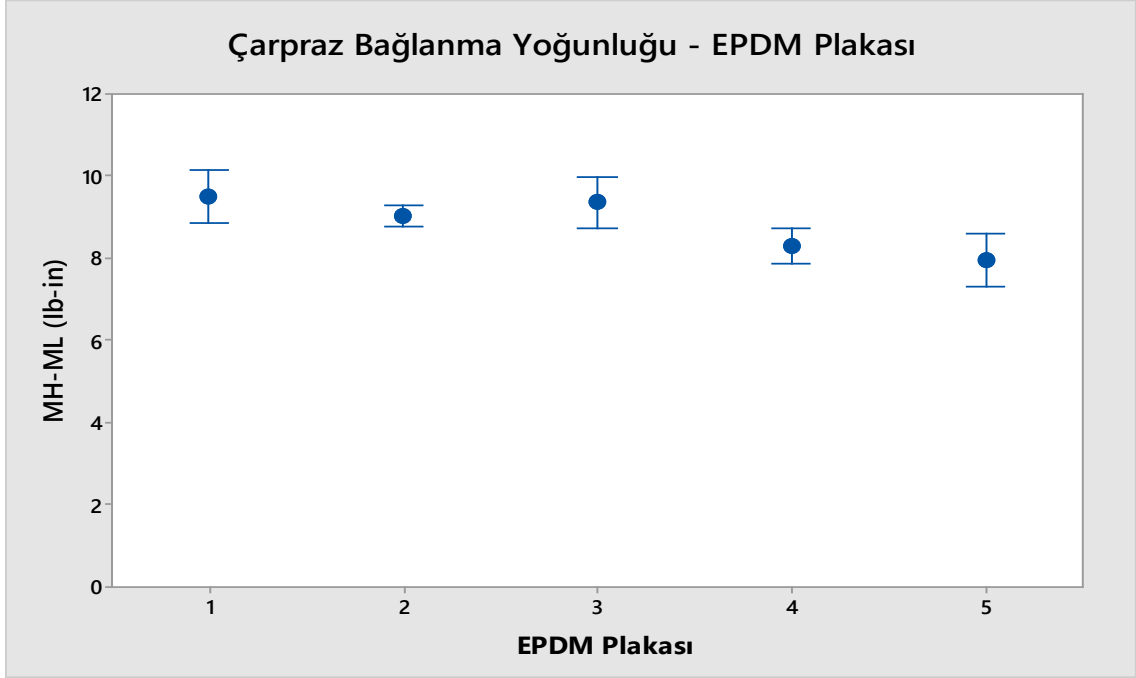
Şekil 3.23. Flamestab NOR 116 malzemesinin uzama üzerindeki etkisi.



Şekil 3.24. Flamestab NOR 116 malzemesinin sertlik değerlerine etkisi.

Hazırlanan EPDM plakalarının mekanik özelliklerini gösteren grafikler incelendiğinde; Flamestab NOR 116 eklenen plakaların belli bir noktaya kadar mevcut EPDM plakası ile benzer değerler verdiği görülmektedir. Buradan çıkan sonuca göre; Flamestab NOR 116 malzemesi 2 phr orana kadar EPDM kauçuğun mekanik özelliklerini etkilememektedir. Ancak 2 phr'nin üstüne çıkıldığında EPDM kauçuğun kopma mukavemeti ve uzama

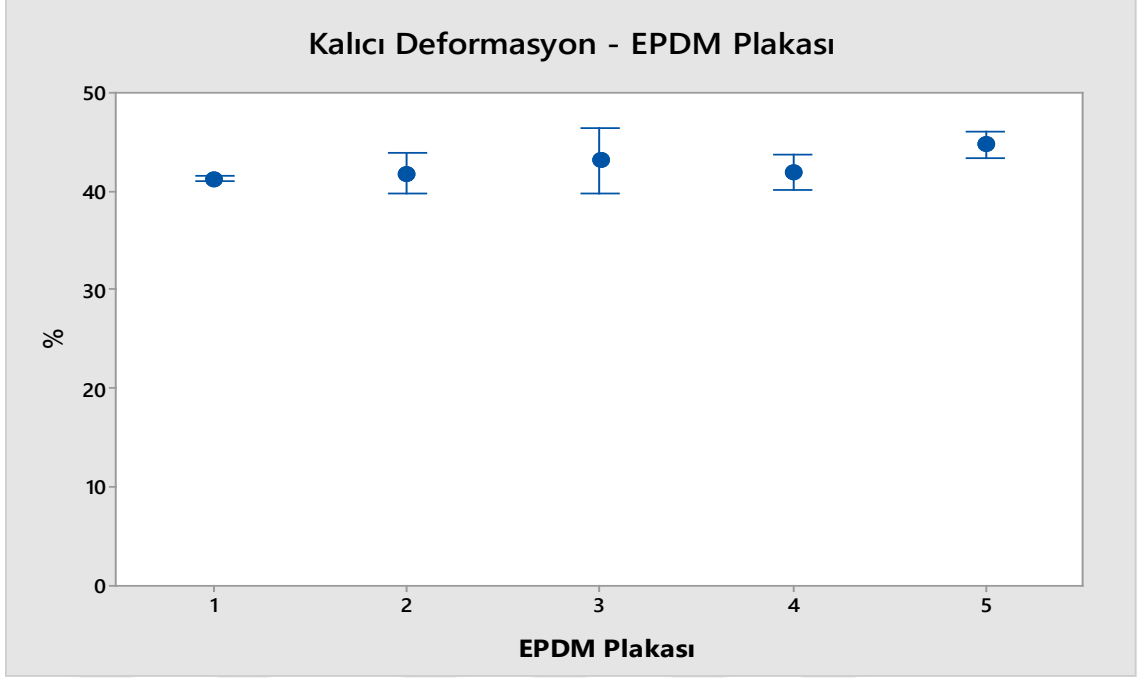
değerleri düşerken yırtılma mukavemeti değerleri yükselmektedir. Bu değerler, maksimum tork (MH) ile minimum tork (ML) arasındaki fark olarak hesaplanan çapraz bağlanma yoğunluğu ile açıklanmaktadır. Şekil 3.25'te gösterildiği gibi; çapraz bağlanma yoğunluğu 4. plakaya kadar sabitken sonra azalmaktadır. Sonuç olarak çapraz bağlanma yoğunluğu, daha önceki çalışmalarda da ortaya konduğu gibi, kopma mukavemeti ile doğru yırtılma mukavemeti ile ters orantılıdır [45]-[47].



Şekil 3.25. Flamestab NOR 116 malzemesinin çapraz bağlanma yoğunluğuna etkisi.

3.2.6. Kalıcı Deformasyon Test Sonuçları

Flamestab NOR 116 malzemesinin EPDM kauçuğun kalıcı deformasyon değerleri üzerinde herhangi bir etkisinin olmadığı tespit edilmiş olup değerler Şekil 3.26'da verilmektedir.



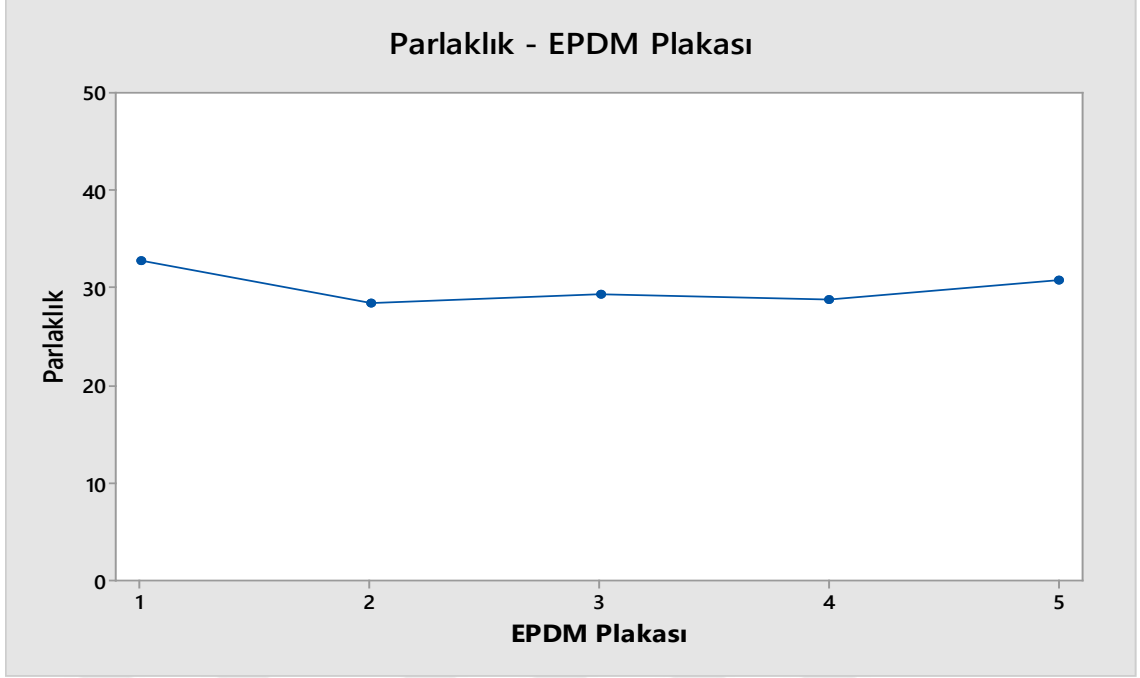
Şekil 3.26. Flamestab NOR 116 malzemesinin deformasyona etkisi.

3.2.7. UV Yaşlandırma (Florida) Test Sonuçları

Mevcut EPDM plakası ve Flamestab NOR 116 stabilizatörü eklenerek elde edilen 5 plaka UV altında ve suni hava koşullarında (Florida iklimi) 100 saat yaşlandırıldıktan sonra yüzeyden parlaklık kontrolü ve görsel kontrol yapılmıştır.

3.2.7.1. Parlaklık Kontrolü

Florida yaşlanma sonrası 5 plakanın parlaklık değerleri Şekil 3.27'de verilmiştir. Mevcut hamura göre Flamestab NOR 116 malzemesi eklenen hamurların parlaklık değerlerinde bir miktar düşme vardır ancak 4 plakada da aynı malzeme kullanılması nedeniyle parlaklık değerleri birbirine yakındır. Bu sonuçlara göre Flamestab NOR 116 malzemesinin eklenmesi EPDM kauçuğun parlaklığını düşürmekte olup miktarının parlaklık üzerinde herhangi bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.



Şekil 3.27. Flamestab NOR 116 malzemesinin yüzey parlaklığına etkisi.




3.2.7.2. Görsel Kontrol

Florida yaşlanma sonrası plakanın görsel kontrol sonuçları Çizelge 3.2’de verilmektedir.

Çizelge 3.2. EPDM plakaların Florida sonrası görsel kontrol sonuçları.

EPDM Plaka	Florida 100 saat yaşlanma
1	

Çizelge 3.2. (devam). EPDM plakaların Florida sonrası görsel kontrol sonuçları.

EPDM Plaka	Florida 100 saat yaşlanma
2	 A dark blue, textured surface showing signs of weathering, including some lighter, irregular patches and a slightly grainy appearance.
3	 A dark blue, textured surface showing signs of weathering, including some lighter, irregular patches and a slightly grainy appearance.
4	 A dark blue, textured surface showing signs of weathering, including some lighter, irregular patches and a slightly grainy appearance.

Çizelge 3.2. (devam). EPDM plakaların Florida sonrası görsel kontrol sonuçları.

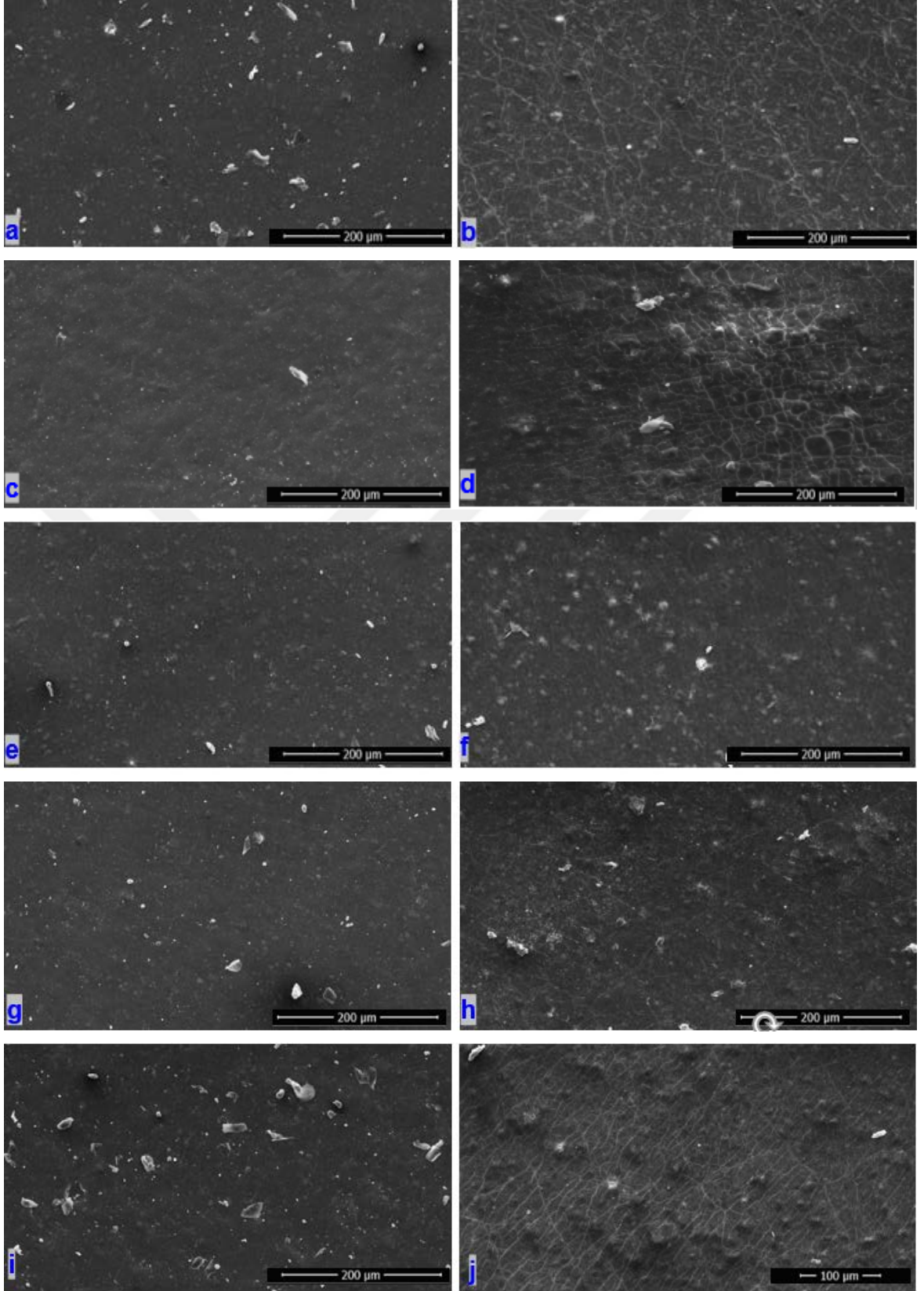
EPDM Plaka	Florida 100 saat yaşlanma
5	

Çizelge 3.2’den görüldüğü üzere; 3 ve 4. plakaların yüzeyi yaşlandırma sonrası uygunken diğer plakaların yüzeyinde lekelenme görülmektedir. Flamestab NOR 116 malzemesi EPDM kauçuk karışımı içerisine 1,25 ve 2,0 phr arasında katıldığında kauçuğun yüzeyini koruyabilirken; 2,0 phr üzerine çıktığında yüzeyde Florida yaşlandırma sonrası lekelenme oluşmaya başlamaktadır.

3.2.8. SEM-EDX Analiz Sonuçları

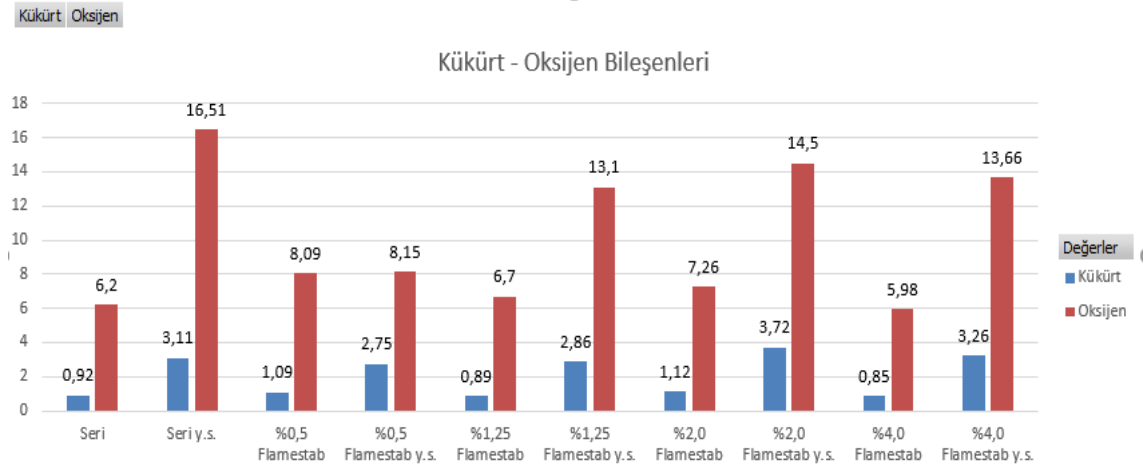
Bu aşama için kullanılan Flamestab NOR 116 malzemesi ile elde edilen plakaların SEM-EDX analizleri yapılmış ve Şekil 3.28’de verilmiştir.

SEM görüntüleri incelendiğinde; Florida yaşlandırma öncesinde plakaların yüzeyinde bir problem yokken Florida şartlarında UV ışınları ile yaşlandırıldığında yüzeylerinde çatlaklar oluştuğu görülmektedir. Flamestab NOR 116 malzemesi 1,25 ve 2,0 phr arasında eklendiğinde EPDM kauçuğun yüzeyini çatlaklara karşı korurken; 2,0 phr üzerine çıkıldığında yüzeyde çatlaklar oluşmaya devam etmektedir. Bu sonuç; Florida yaşlandırma sonrası görsel kontrol sonuçlarını desteklemektedir.

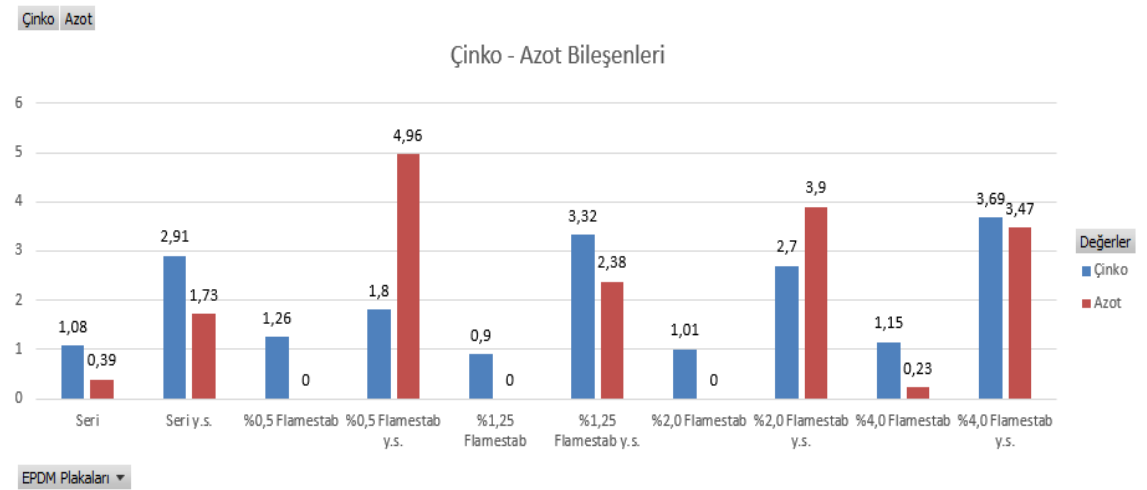


Şekil 3.28. SEM görüntüleri (a) EPDM plakası-1 Florida öncesi, (b) EPDM plakası-1 Florida sonrası, (c) EPDM plakası-2 Florida öncesi, (d) EPDM plakası-2 Florida sonrası, (e) EPDM plakası-3 Florida öncesi, (f) EPDM plakası-3 Florida sonrası, (g) EPDM plakası-4 Florida öncesi, (h) EPDM plakası-4 Florida sonrası, (i) EPDM plakası-5 Florida öncesi, (j) EPDM plakası-5 Florida sonrası.

Mevcut EPDM plakası ile Flamestab NOR 116 malzemesi eklenerek hazırlanan plakalara Florida yaşlandırma öncesi ve sonrası EDX analizleri yapılmış olup kimyasal bileşen analizleri Şekil 3.29 ve Şekil 3.30’da gösterilmektedir.



Şekil 3.29. Plakaların kükürt ve oksijen bileşenleri analizi.



Şekil 3.30. Plakaların çinko ve azot bileşenleri analizi.

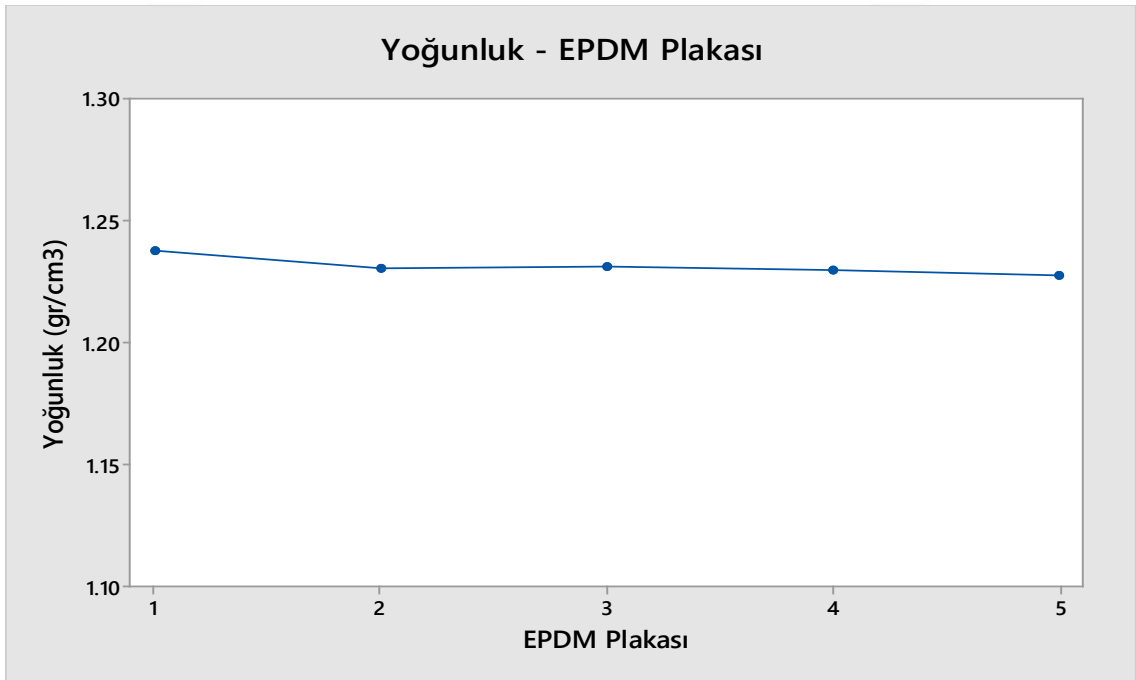
EDX analizleri incelendiğinde tüm plakaların Florida yaşlandırma sonrasında kükürt, oksijen, azot ve çinko bileşen miktarında artış olduğu görülmüştür. Karışımda bulunan çinko ve stearik asit yaşlandırma sırasında reaksiyona girerek çinko stearat oluşturur. Yaşlandırma sonrasında çinko ve kükürt UV ışını, ısı ve nemin etkisiyle yüzeye kusar. Kusmanın sonucu olarak çinko ve kükürt miktarlarında artış olur. Azot ve oksijen miktarlarındaki artış ise Flamestab NOR 116 malzemesinin formülünden gelmektedir.

3.3. HALS VE UV EMİCİLERİN BİRLİKTE ANALİZ SONUÇLARI

1. ve 2. aşama çalışmaları sonucunda HALS malzemelerinin EPDM kauçuğun yüzeyini korurken, UV emicilerin kauçuğun içini koruduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle bu aşamada UV emici ve HALS malzemeler birlikte kullanılarak Çizelge 2.5'te gösterilen 5 plaka oluşturulmuştur. Elde edilen plakalar 1. ve 2. aşamada olduğu gibi bu aşamada da analiz edilmiştir.

3.3.1. Yoğunluk Testi Sonuçları

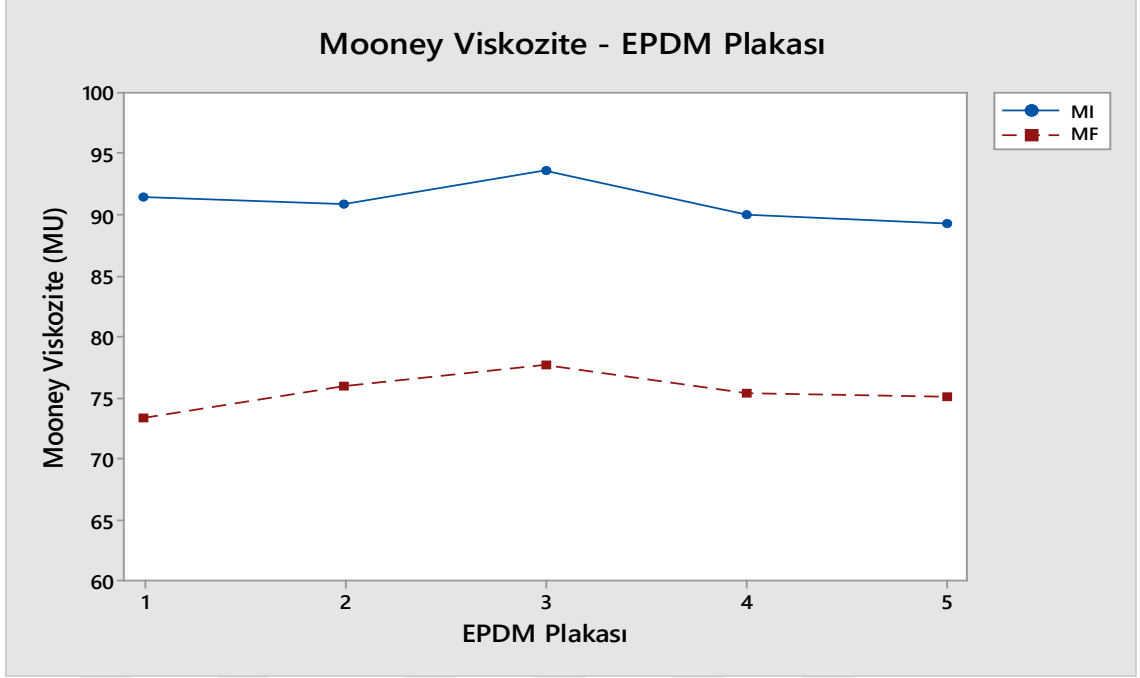
Bu aşama için hazırlanan 5 plakanın yoğunluk değerleri ölçülmüş ve Şekil 3.31'de gösterilmiştir. Yoğunluk değerleri herbir plaka için benzerdir.



Şekil 3.31. HALS ve UVA malzemelerinin yoğunluğa etkisi.

3.3.2. Mooney Viskozite Testi Sonuçları

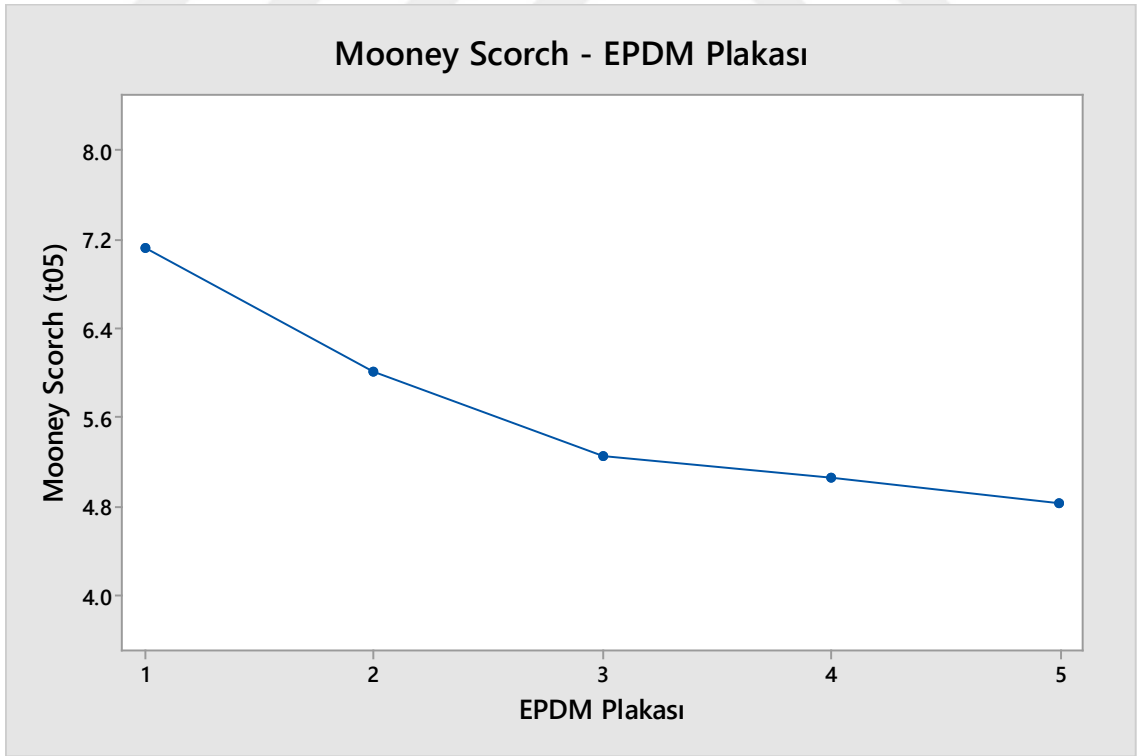
Hazırlanan 5 plakanın mooney viskozite değerleri Şekil 3.32'de gösterilmiştir. Grafikten de görüleceği gibi HALS ve UVA malzemelerinin birlikte kullanılması hamurun akışkanlığını değiştirmemektedir.



Şekil 3.32. HALS ve UVA malzemelerinin akışkanlığa etkisi.

3.3.3. Mooney Scorch Testi Sonuçları

EPDM plakalarının t05 değerleri karşılaştırması Şekil 3.33'te gösterilmiştir.

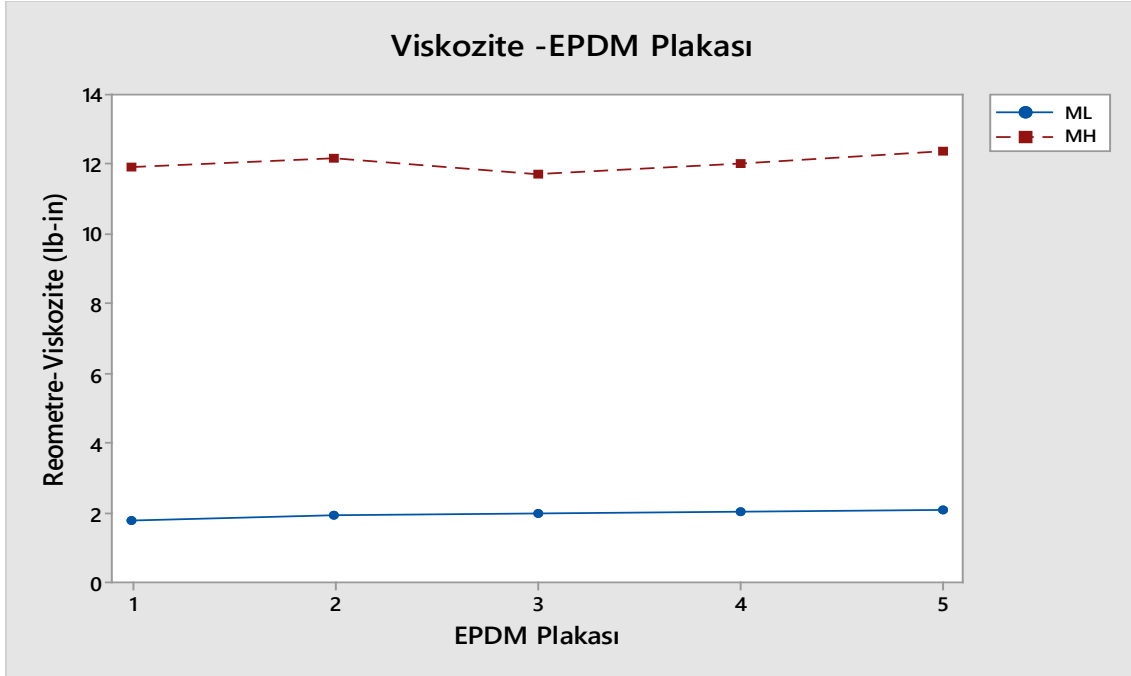


Şekil 3.33. HALS ve UVA malzemelerinin pişme süresine etkisi.

Grafikten görüleceği gibi; HALS ve UVA malzemelerinin birlikte eklenmesi mevcut EPDM hamuruna göre t05 değerini düşürmektedir.

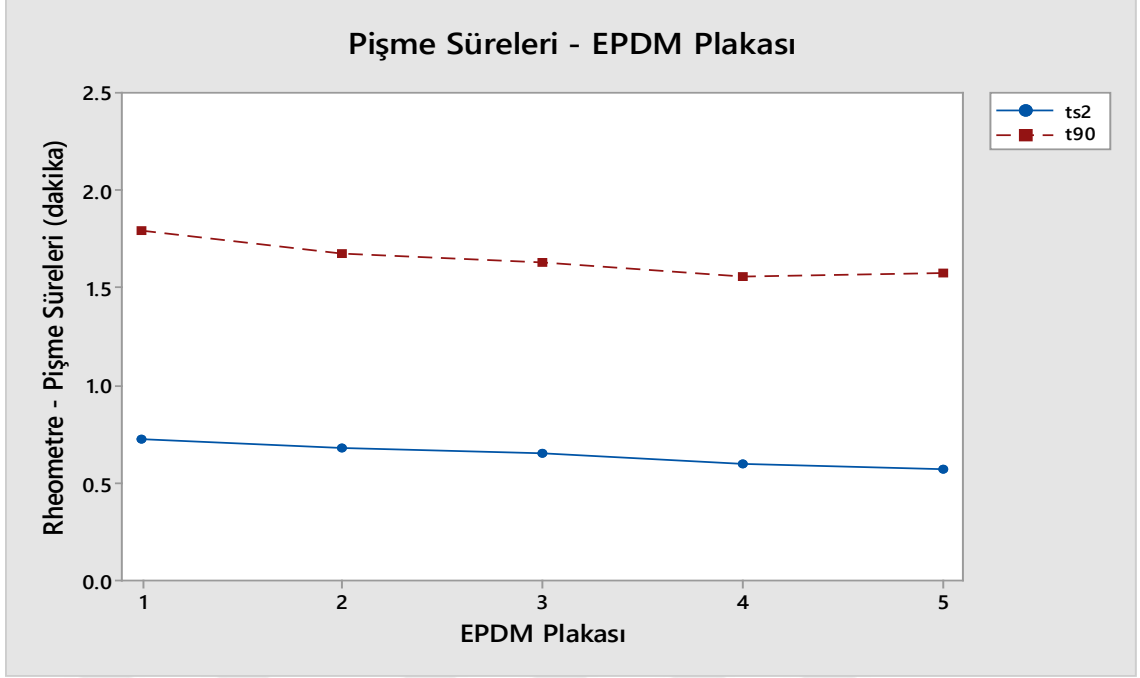
3.3.4. Reometre Test Sonuçları

Hazırlanan 5 plakanın reometrik davranışı Şekil 3.34 ve Şekil 3.35'te gösterilmiştir.



Şekil 3.34. Reometre testi ML – MH değerleri grafiği.

Grafikte plakaların en düşük (ML) ve en yüksek (MH) viskozite değerleri görülmektedir. HALS ve UVA malzemelerinin birlikte kullanılması ML ve MH değerlerini mevcut EPDM plakasına göre değiştirmemektedir.

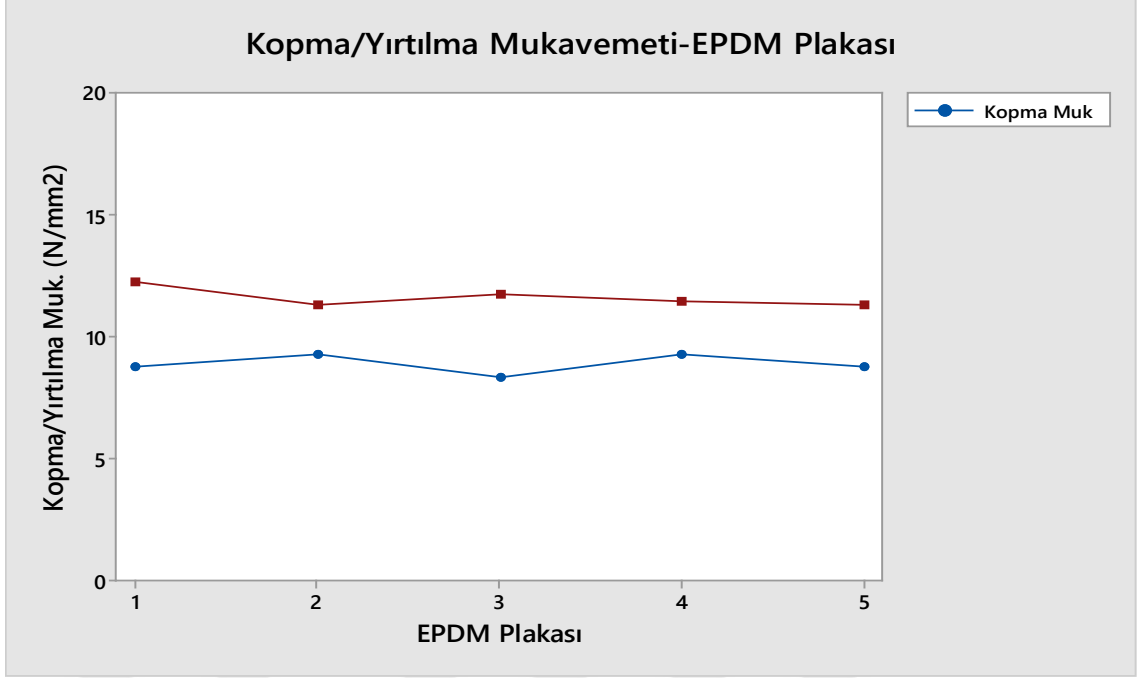


Şekil 3.35. Reometre testi/pişme süreleri grafiği.

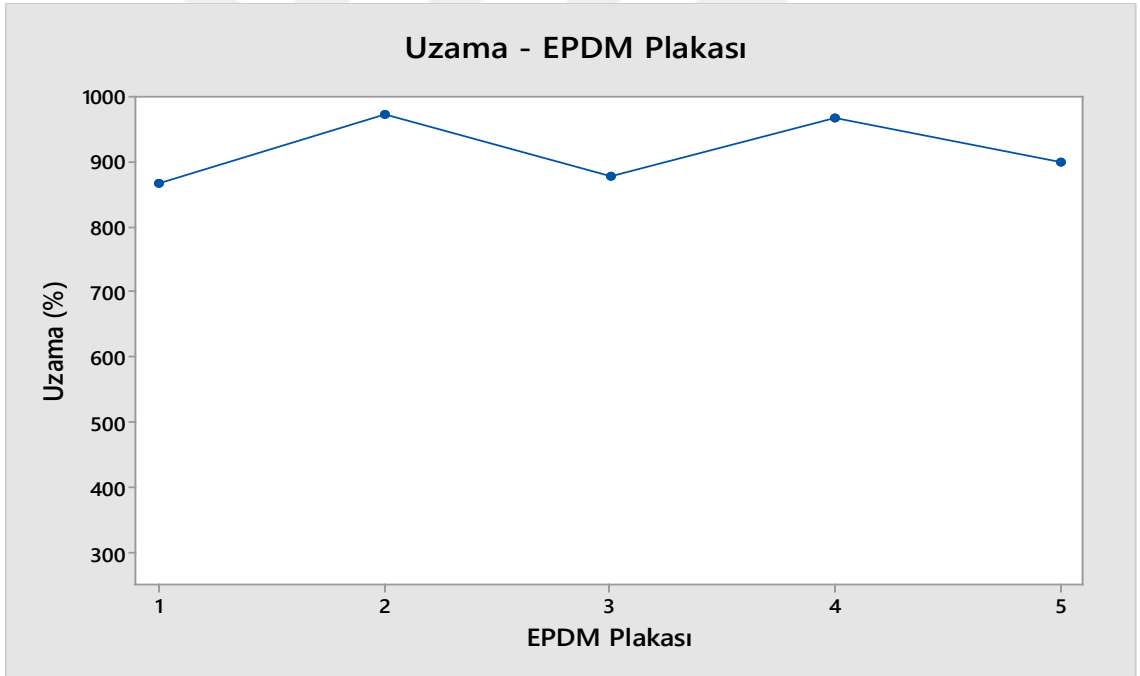
HALS ve UVA malzemelerinin birlikte katılması mevcut EPDM plakasına göre pişme süresini bir miktar düşürmektedir.

3.3.5. Mekanik Test Sonuçları

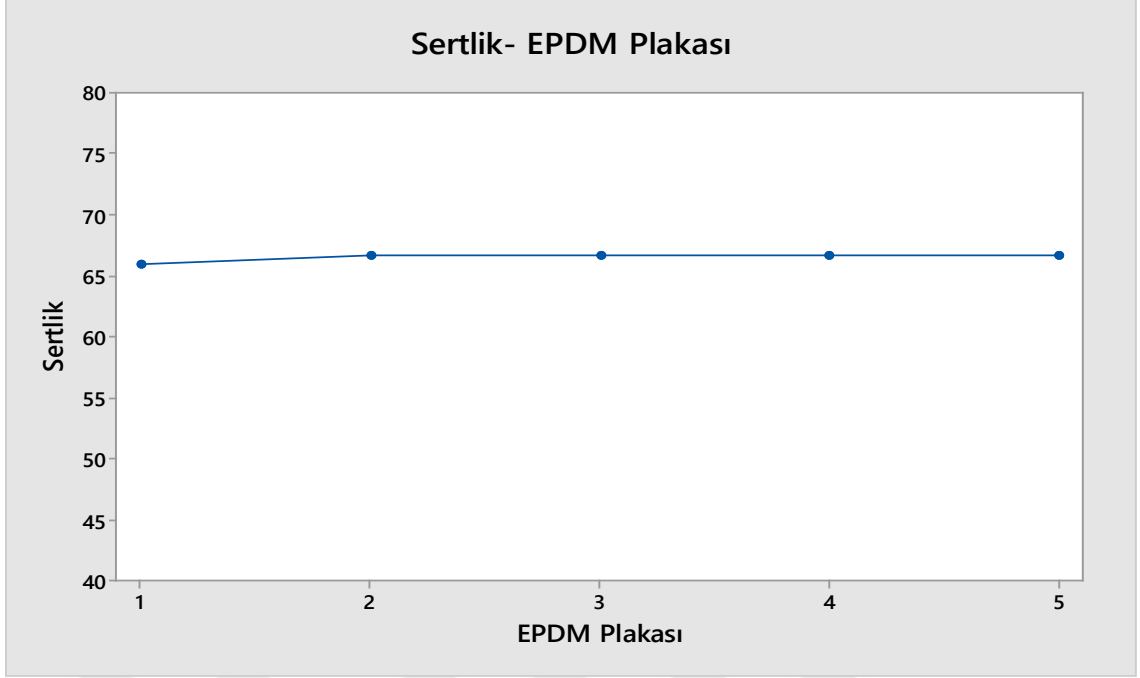
Hazırlanan plakaların mekanik davranışları kopma mukavemeti, yırtılma mukavemeti, kopma uzaması ve sertlik testleri ile kontrol edilmiş olup değerler sırasıyla; Şekil 3.36 - 3.38'de gösterilmektedir.



Şekil 3.36. HALS ve UVA malzemelerinin kopma üzerindeki etkisi.



Şekil 3.37. HALS ve UVA malzemelerinin uzama değerlerine etkisi.

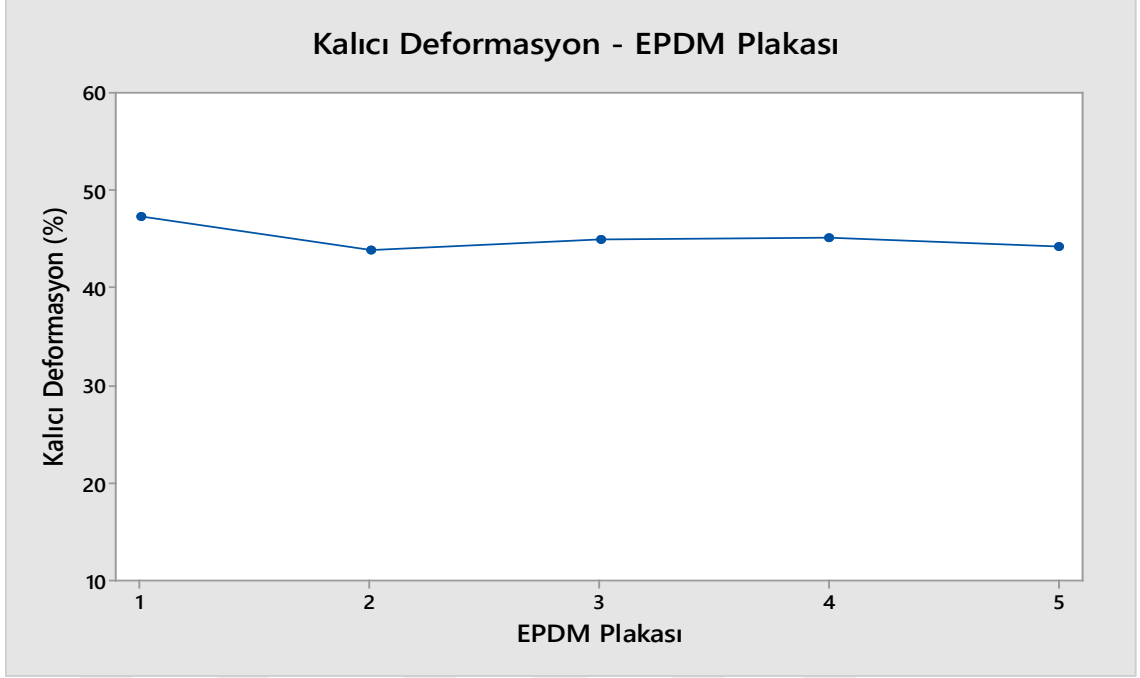


Şekil 3.38. HALS ve UVA malzemelerinin sertlik değerlerine etkisi.

Hazırlanan EPDM plakalarının mekanik özelliklerini gösteren grafikler incelendiğinde; HALS ve UVA malzemelerinin birlikte kullanılmasının EPDM hamurunun mekanik özellikleri üzerinde herhangi bir etkisinin olmadığı görülmektedir.

3.3.6. Kalıcı Deformasyon Test Sonuçları

HALS ve UVA malzemelerinin birlikte kullanılmasının mevcut EPDM kauçuğun kalıcı deformasyon değerleri üzerinde herhangi bir etkisinin olmadığı tespit edilmiş olup değerler Şekil 3.39'da verilmektedir.



Şekil 3.39. HALS ve UVA malzemelerinin deformasyona etkisi.





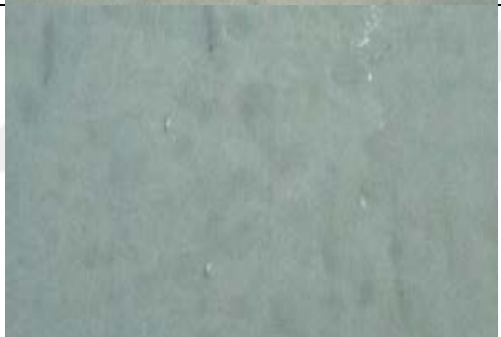
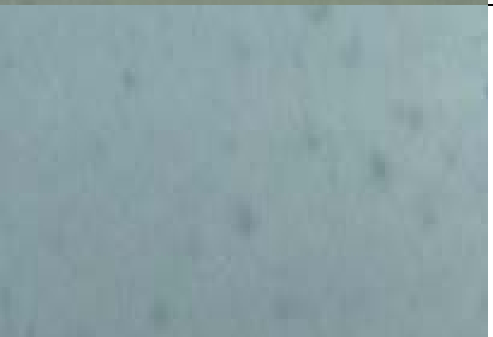
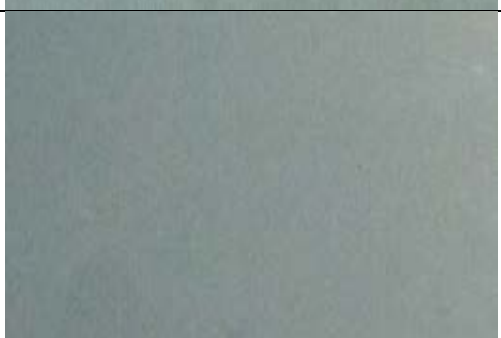

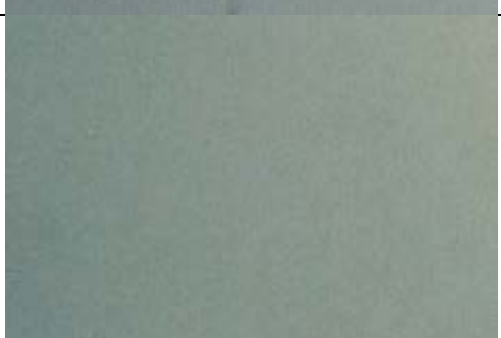

3.3.7. UV Yaşlandırma (Florida) Test Sonuçları

Mevcut EPDM plakası ve hazırlanan deneme plakaları UV altında ve suni hava koşullarında (Florida iklimi) 100 ve 250 saat yaşlandırıldıktan sonra yüzeyden görsel kontrol yapılmıştır.

3.3.7.1. Görsel Kontrol

Florida yaşlanma sonrası plakaların görsel kontrol sonuçları Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3. EPDM plakaların Florida sonrası görsel kontrol sonuçları.

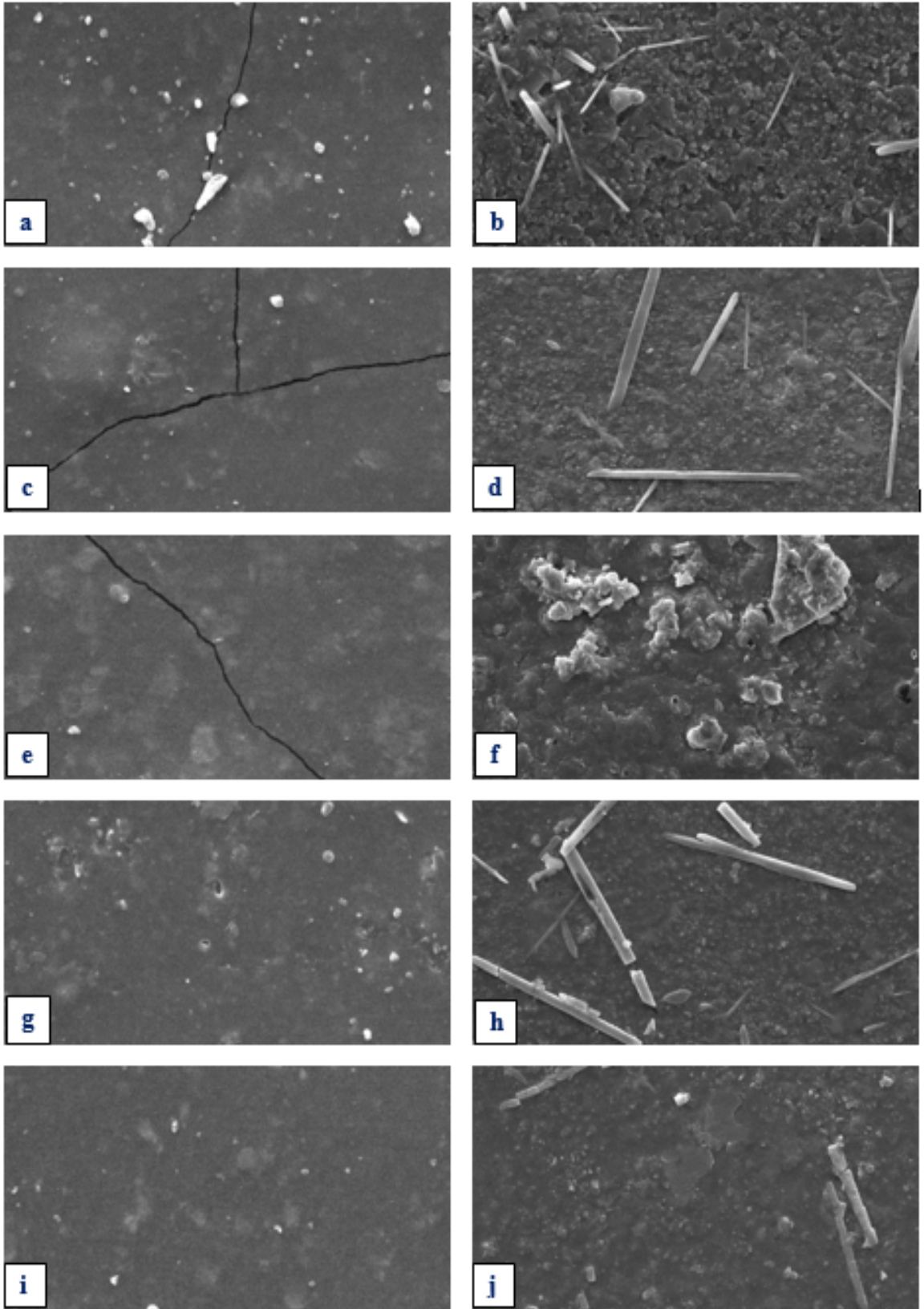
EPDM Plaka	Florida 100 saat yaşlanma	Florida 250 saat yaşlanma
1		
2		
3		
4		
5		

Çizelge 3.3'ten görüldüğü üzere; hazırlanan plakaların ilk üçünde lekelenme ve renk değişimi gözlenirken 4. Ve 5. Plakaların 100 ve 250 saat yaşlandırılmaları sonrasında yüzeylerinde herhangi bir değişim olmamıştır. 1. ve 2. aşama çalışmalarında Flamestab malzemesi plakaların yüzeyini koruyabiliyorken bu çalışmada UVA malzemesi ile birlikte kullanıldığında yüzeyi UV ışınına karşı koruyamamaktadır. Diğer bir HALS malzemesi olan Tinuvin-123 malzemesi ise; 1. ve 2. aşama çalışmaları sonucunda görüldüğü gibi, EPDM hamuruna tek başına veya UVA malzemesi ile birlikte eklendiğinde yüzeyi UV ışınına karşı koruyabilmektedir.

3.3.8. SEM-EDX Analiz Sonuçları

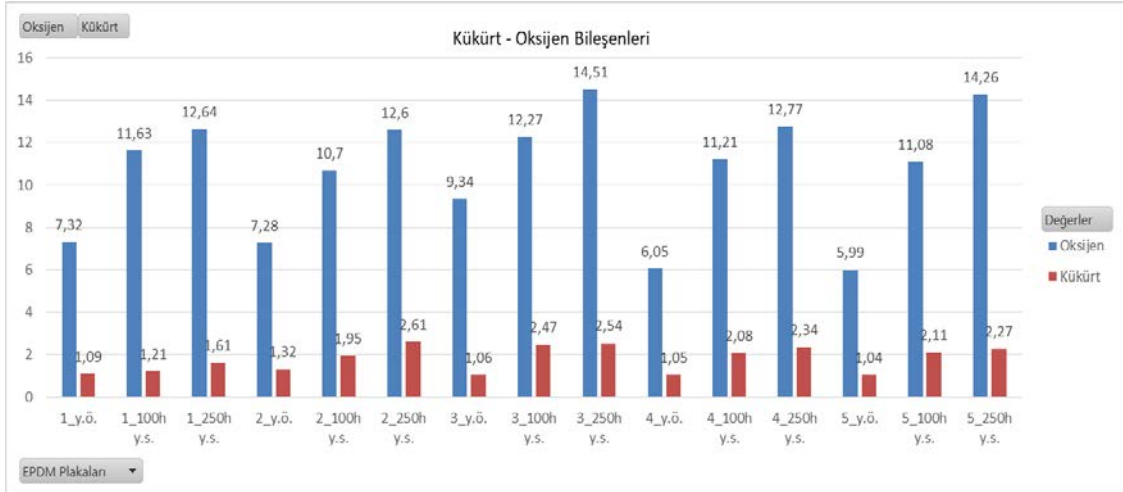
Bu aşama için kullanılan Flamestab NOR 116 malzemesi ile elde edilen plakaların SEM-EDX analizleri yapılmış ve Şekil 3.40'ta verilmiştir.

SEM görüntüleri incelendiğinde; Florida yaşlandırma öncesinde ilk 3 plakanın yüzeyinde çatlak gözlenirken son 2 plakanın yüzeyinde herhangi bir çatlak oluşmadığı görülmektedir. Flamestab NOR 116 malzemesi UVA malzemesi ile birlikte kullanıldığında plakanın yüzeyinde çatlak oluşmaktadır. Tinuvin 123 malzemesi ise tek başına kullanıldığında olduğu gibi, UVA malzemesi ile birlikte kullanıldığında da plakaların yüzeyini ve içini korumaktadır. Florida yaşlandırma sonrası plakalar incelendiğinde ise; 5. plakanın yüzeyinin diğerlerine göre daha pürüzsüz olduğu tespit edilmektedir. Buradan çıkan sonuca göre; Tinuvin 123 malzemesi bir UVA malzemesi olan Tinuvin 213 malzemesi ile birlikte EPDM hamur formülüne 1,0 phr oranında katıldığında EPDM hamur plakasının yüzeyini ve içini korumaktadır.

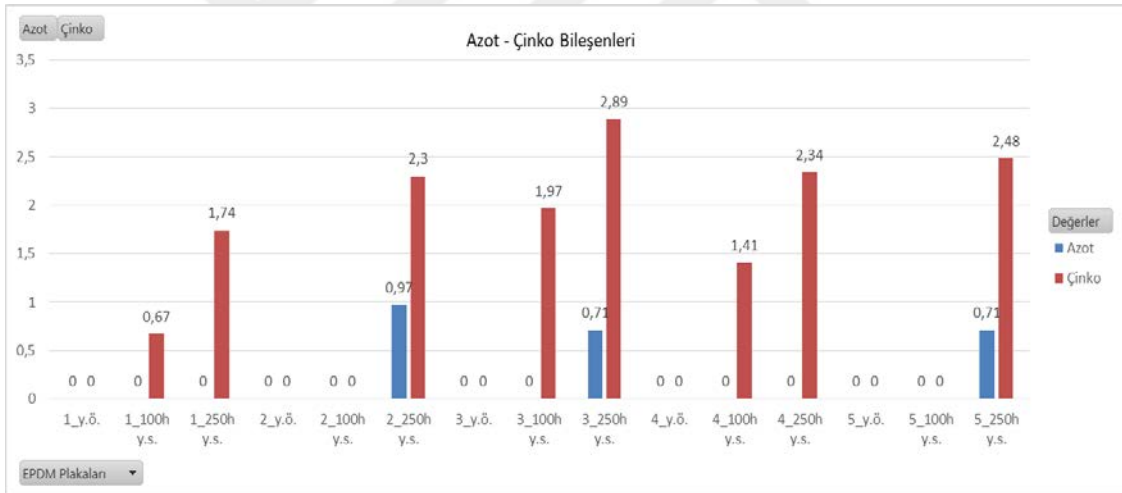


Şekil 3.40. SEM görüntüleri (a) EPDM plakası-1 Florida öncesi, (b) EPDM plakası-1 Florida sonrası, (c) EPDM plakası-2 Florida öncesi, (d) EPDM plakası-2 Florida sonrası, (e) EPDM plakası-3 Florida öncesi, (f) EPDM plakası-3 Florida sonrası, (g) EPDM plakası-4 Florida öncesi, (h) EPDM plakası-4 Florida sonrası, (i) EPDM plakası-5 Florida öncesi, (j) EPDM plakası-5 Florida sonrası.

Mevcut EPDM plakası ile HALS ve UVA malzemelerinin birlikte eklenmesi ile hazırlanan plakalara Florida yaşlandırma öncesi ve sonrası EDX analizleri yapılmış olup kimyasal bileşen analizleri Şekil 3.41 ve Şekil 3.42’de gösterilmektedir.



Şekil 3.41. Plakaların kükürt ve oksijen bileşenleri analizi.



Şekil 3.42. Plakaların çinko ve azot bileşenleri analizi.

EDX analizleri incelendiğinde tüm plakaların Florida yaşlandırma sonrasında kükürt, oksijen ve çinko bileşen miktarında artış olduğu görülmüştür.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

EPDM hamuruna farklı tip ve farklı oranlarda UV stabilizatörlerin (HALS ve UV Emiciler) eklenmesiyle 3 farklı aşamada hazırlanan plakalara reolojik, mekanik ve yaşlandırma testleri uygulanmış olup sonuçlarından elde edilen bulgular aşağıda maddeler halinde sunulmuştur:

- EPDM hamuruna katılan UV stabilizatörlerin çeşitlerinin ve oranlarının EPDM kauçuğun yoğunluk ve kalıcı deformasyon değerleri üzerinde herhangi bir etkisi yoktur.
- EPDM hamuruna katılan UV stabilizatörlerin çeşitlerinin EPDM kauçuğun mekanik özellikleri (yoğunluk, kopma mukavemeti, yırtılma mukavemeti, uzama ve sertlik değerleri) üzerinde herhangi bir etkisi yoktur.
- UV stabilizatörlerin 2,0 phr oranına kadar eklenmesi ile mekanik özellikler değişmemektedir ancak oran 2,0 phr üzerine çıkarıldığında EPDM hamurunun kopma mukavemeti ve uzama değerleri düşerken yırtılma mukavemeti değerleri yükselmektedir.
- UV stabilizatörlerin farklı çeşit ve farklı oranlarda eklenmesi, EPDM hamurunun akışkanlığını etkilemezken pişme özellikleri üzerinde etkisi vardır. UV stabilizatör eklenmiş hamur; ekstrüderde daha erken sertleşmeye, işleme esnasında ısı üretiminin artması nedeniyle hamur güvenliğinin azalmasına ve hamurun daha erken pişmesine sebep olmaktadır. EPDM hamuru UV sabilizatörler ile birlikte kullanılacak ise pişme süreleri gözden geçirilmelidir.
- EPDM kauçuğa Florida yaşlandırma testi uygulandığında kükürt, oksijen ve çinko değerlerinde artış olmaktadır.
- EPDM hamuruna Tinuvin-234 malzemesi eklendiğinde zamanla plakanın yüzeyine kustuğu ve yüzeyi beyazlattığı tespit edilmiştir. Bu nedenle UV stabilizatörlerden Tinuvin-234 malzemesi EPDM kauçuk için uygun bir malzeme değildir.

- EPDM hamuruna HALS malzemelerinin 2,0 phr oranına kadar eklenmesi kauçuğun UV direncini arttırırken; oranın 2,0 phr üzerine çıkartılması UV direncini düşürmektedir. Bu nedenle UV stabilizatörlerin polimerlere maksimum 2,0 phr oranında katılması gerekmektedir.
- UV stabilizatör çeşitlerinden HALS malzemeleri EPDM hamurunun yüzeyini UV ışınlarına karşı korurken, UV emiciler hamurun içini korumaktadır. Bu nedenle optimum UV direnci elde etmek için HALS ve UV emici malzemeleri birlikte kullanılmalıdır. Ancak kullanılacak HALS ve UV emici malzemelerinin birbiri ile uyumlu olması gerekmektedir (HALS malzemelerinden Flamestab NOR 116 malzemesi EPDM kauçuğa tek başına eklendiğinde UV direncini arttırırken, UV emici ile birlikte eklendiğinde EPDM kauçuğun UV direncine olumlu bir etkisi olmamaktadır).
- Uluslararası alanda tanınmış Florida yaşlandırma testinden en iyi sonucu elde etmek için, EPDM kauçuk hamuruna Tinuvin-123 HALS malzemesi ile Tinuvin-213 UV emici malzemesi birlikte 1,0 phr oranında veya Flamestab NOR 116 malzemesi 1,25 – 2,0 phr oranında eklenmelidir.

5. KAYNAKLAR

- [1] A. Ciesielski, *An Introduction to Rubber Technology*, 2nd ed., Shawbury, UK, 1999.
- [2] S. Erkek, "Karbon siyahı/yağ ve karbon siyahı/dolgu maddesi oranının farklı vulkanizasyon sistemlerinde epdm, nbr ve sbr elastomerlerinin fiziko-mekaniksel özellikleri üzerine etkisi," Yüksek lisans tezi, Kimya Anabilim Dalı, Çukurova Üniversitesi, Adana, Türkiye, 2007.
- [3] R. D. Allen, "Fundamentals of compounding EPDM for cost/performance," *Journal of Elastomers and Plastics*, vol. 15, no. 1, 1983.
- [4] V. Vahapoğlu, "Kauçuk türü malzemeler: Sınıflandırma," *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, c. 4, s. 1, ss. 25-34, 2013.
- [5] N. J. Morrison, and M. Porter, "Temperature effects on the stability of intermediates and crosslinks in sulfur vulcanization," *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 57, no. 1, pp. 63-85, 1984.
- [6] H. Ö. Savran, *Elastomer Teknolojisi 2, Ders Notları*, İstanbul, 2001.
- [7] V. Vahapoğlu, "Kauçuk türü malzemeler II. Sentetik Kauçuk," *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi. Fen ve Mühendislik Dergisi*, c. 9, s. 1, 2006.
- [8] S. P. Lonkar, S. Rana, R. P. Singh, J. Lacoste, J. L. Gardette, F. Jestin, and E. Brocard, "Synthesis, characterization, and performance evaluation of polymeric HALS in ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM)," *Journal of Macromolecular Science, Part A*, vol. 42, no. 1, pp. 1037-1046, 2007.
- [9] U. Mazlum, V. Vahapoğlu, and S. Karadeniz, "Experimental investigation of the stress relaxation behaviours of epdm synthetic rubbers," *Sigma Journal Engineering and Natural Sciences*, vol. 33, no. 3, pp. 365-375, 2015.
- [10] A. M. Eroğlu, G. Albayrak, İ. Aydın, M. Eren ve M. A. Gürkaynak, "Epdm bazlı karışımlar içerisinde kullanılan karbon siyahı partikül büyüklüğünün vulkanizasyona ve nihai ürünün fiziksel özellikleri üzerine etkisinin incelenmesi," *7. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, Eskişehir, Türkiye, 2006.
- [11] M. Ginic-Markovic, N. R. Choudhury, M. Dimopoulos, and J. G. Matison, "Weatherability of coated epdm rubber compound by controlled uv irradiation," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 69, pp. 157-168, 2000.
- [12] Z. Quanlin, L. Xiaogang, and G. Jin, "Aging of ethylene-propylene-diene monomer in artificial weathering environment," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 92, pp. 1841-1846, 2007.
- [13] S. Morlat-Therias, E. Fanton, N. S. Tomer, S. Rana, R. P. Singh, and J. L. Gardette, "Photooxidation of vulcanized epdm/montmorillonite nanocomposites," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91, pp. 3033-3039, 2006.
- [14] B. Kumar, S. Rana, and R. P. Singh, "Photo-oxidation of epdm/layered double hydroxides composites: Influence of layered hydroxides and stabilizers," *Express*

- Polymer Letters*, vol. 1, no. 11, pp. 748-754, 2007.
- [15] F. Delor-Jestin, J. Lacoste, N. Borrois-Oudin, C. Cardinet, and J. Lemaire, "Photo-, thermal and natural ageing of ethylene-propylene-diene monomer rubber used in automotive applications. Influence of carbon black, crosslinking and stabilizing agents," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 67, pp. 469-477, 2000.
- [16] C. Kuehlmeier-Freise, *Handbuch der Karosseriedichtungen, Lecture Notes*, VW/Wolfsburg, Deutschland, 2002.
- [17] E. A. Snijders, A. Boersma, B. Baarle, and J. Noordermeer, "Effect of third monomer type and content on the uv stability of epdm," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 89, pp. 200-207, 2005.
- [18] H. Ö. Savran, *Elastomer Teknolojisi 1, Ders Notları*, İstanbul, 2001.
- [19] US Bureau of Mines, Mineral Industry Survey, *Carbon Black Annual*, 19 June 1969.
- [20] M. Arroyo, M. A. Lopez-Manchado, and B. Herrero, "Organo-montmorillonite as substitute of carbon black in natural rubber compounds," *Polymer*, vol. 44, no. 8, pp. 2447-2453, 2003.
- [21] C. Sung-Seen, N. Changwoon, L. G. Seung, and J. W. Chang, "Effect of filler-filler interaction on rheological behaviour of natural rubber compounds filled with both carbon black and silica," *Polymer International*, vol. 52, no. 1, pp. 23-28, 2003.
- [22] Lastik Hamuru Hammaddeleri-3, *Kimya Teknolojisi*, MEGEP, Ankara, 2007.
- [23] V. Vahapoğlu, "Kauçuk türü malzemeler I. Doğal Kauçuk," *Celal Bayar Üniversitesi. Fen Bilimleri Dergisi*, c. 3, ss. 57-70, 2007.
- [24] Anonim, (6 Aralık 2016). [Online]. Erişim: <https://www.thefreelibrary.com/Review+of+vulcanization+chemistry.-a055851457>
- [25] Lastik Hamuru Hammaddeleri-5, *Kimya Teknolojisi*, MEGEP, Ankara, 2009.
- [26] D. L. Hertz, "Theory and practice of vulcanization," *Elastomerics*, 1984.
- [27] J. D. Keeney, "Automotive vehicle seal and decorative trim strip," U.S. Patent 6 422 571, July 23, 2002.
- [28] Sentetik Kauçuk Özellikleri ve Testleri, *Kimya Teknolojisi*, MEB, Ankara, 2011.
- [29] G. Wypych, and T. Faulkner, "Weathering of plastics," *Plastic Design Library*, Norwich, NY, pp. 1-15, 1999.
- [30] D. Feldman, "Polymer weathering: Photo-oxidation," *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 10, no. 4, 2002.
- [31] C. Fritscher, and J. Mater, "Degradable polymers," *International Journal of Materials and Product Technology*, vol. 9, no. 4, pp. 482-495, 1994.
- [32] J. R. Crowder, "Durability of building materials and components," *ASTM STP 691*, ASTM, Philadelphia, pp. 811-829, 1980.
- [33] A. Blaga, "Durability of building materials and compounds," *ASTM STP 691*, ASTM, Philadelphia, pp. 827-837, 1980.
- [34] N. G. McCrum, C. P. Buckley, and C. B. Bucknall, "Principles of polymer engineering," *Oxford Science*, New York, pp. 358, 1988.
- [35] G. Ligner, and J. Malik, "Weathering of plastics," *Plastics Design Library*, Norwich,

- NY, pp. 253-261, 1999.
- [36] I. Song-Hee, and C. Sung-Seen, "Analysis of polymeric uv absorber (Tinuvin 213) using LDI-TOFMS: Solvent effect in sample preparation," *Bulletin of the Korean Chemical Society*, vol. 32, no. 6, pp. 2093, 2011.
- [37] F. Gugumus, R. Gachter, and H. Muller, *Plastics Additives*, 2nd ed., Hanser, Munich, 1987, pp. 97-185.
- [38] D. Leppard, P. Hayoz, T. Schafer, T. Vogel, and F. Wendeborn, "Light Stabilisers," *Chimia International Journal for Chemistry*, vol. 56, no.5, pp. 216-224, 2002.
- [39] M. J. Paterson, M. A. Robb, L. Blancaford, and A. D. DeBellis, "Theoretical study of benzotriazole uv photostability: Ultrafast deactivation through coupled proton and electron transfer triggered by a charge-transfer state," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, no. 9, pp. 2912-2922, 2004.
- [40] A. Maliakal, G. Lem, N. J. Turro, R. Ravichandran, J. C. Sugadolinik, A. D. Debellis, M. G. Wood, and J. Lau, "Twisted intramolecular charge transfer states in 2-arylbenzotriazoles: Fluorescence deactivation via intramolecular electron transfer rather than proton transfer," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 106, no. 34, pp. 7680-7689, 2002.
- [41] F. Waiblinger, J. Keck, M. Stein, A. P. Fluegge, H. E. A. Kramer, and D. Leppard, "Light-induced opening of the intramolecular hydrogen bond of uv absorbers of the 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine and the 2-(2-Hydroxyphenyl) benzotriazole type," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol.104, no.6, pp. 1100-1106, 2000.
- [42] F. C. Suhadolnik, A. D. DeBellis, C. Hendricks-Guy, R. Lyengar, and M. G. Wood, "Unexpected electronic effects on benzotriazole uv absorber photostability: Mechanistic implications beyond excited state intramolecular proton transfer," *Journal of Coatings Technology*, vol.924, no.74, pp. 55-61, 2002.
- [43] P. F. McGarry, S. Jockush, Y. Fujiwara, N. A. Kaprinidis, and N. J. Turro, "DMSO solvent induced photochemistry in highly photostable compounds. The role of intermolecular hydrogen bonding," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 101, no. 5, pp. 764-767, 1997.
- [44] F. Delor, N. Barrois-Oudin, X. Duteurtre, C. Cardinet, J. Lemaire, and J. Lacoste, "Oxidation of rubbers analysed by HATR/IR spectroscopy," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 62, pp. 395-401, 1998.
- [45] K. A. J. Dijkhuis, J. W. M. Noordermeer, and W. K. Dierkes, "The relationship between crosslink system, network structure and material properties of carbon black reinforced EPDM," *European Polymer Journal*, vol. 45, pp. 3302-3312, 2009.
- [46] H. Ismail, P. Pasbakhsh, M. N. A. Fauzi, and A. A. Bakar, "Morphological, thermal and tensile properties of halloysite nanotubes filled ethylene propylene diene monomer (EPDM) nanocomposites," *Polymer Testing*, vol. 27, pp. 841-850, 2008.
- [47] H. Ismail, and S. M. Shaari, "Curing characteristics, tensile-properties and morphology of palm ash/halloysite nanotubes/ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) hybrid composites," *Polymer Testing*, vol. 29, pp. 872-878, 2010.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Sibel DİKMEN KÜÇÜK
Doğum Tarihi ve Yeri : 08.08.1987 Düzce
Yabancı Dili : İngilizce, Almanca
E-posta : sibeldikmenkucuk@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kompozit Malzeme Teknolojileri ABD	Düzce Üniversitesi	2018
Lisans	Kimya Müh. (İngilizce)	Hacettepe Üniversitesi	2008
Lise	Fen	Düzce Arsal Anadolu Lisesi	2004

ARAŞTIRMACI OLARAK BULUNULAN PROJELER

- Düzce Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri, “Ultraviyole (UV) Stabilizatörlerin, Otomotiv Sektöründe Kullanılan Kauçuk Esaslı Sızdırmazlık Profilleri Üzerindeki Etkisinin Araştırılması (Proje No: 2016.06.05.491)”, *tamamlandı.*
- Düzce Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri, “EPDM Bazlı Çevre Dostu Kauçuk Tasarlanması (Proje No: 2017.02.03.658)”, *devam ediyor.*
- Düzce Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri, “Biyopolimer Katkılı EPDM Profil Üretimi (Proje No: 2018.07.05.807)”, *devam ediyor.*
- Tübitak Cost, “Tarımsal Atıklardan Üretilen Odun Plastik Kompozitlerinin Boyut Stabilesinin Termal İşlem ile İyileştirilmesi ve Kullanım Olanaklarının Arttırılması”, *değerlendirme aşamasında.*

5. Tübitak 1505, “Çevreye Duyarlı Sızdırmazlık Profili Üretimi”, *yazım aşamasında*.

KATILIM GÖSTERİLEN KONGRE/ETKİNLİKLER

1. “Effect of Ultraviolet (UV) Stabilizers on Rubber-Based Automotive Sealing Profiles”, 4th International Symposium on Innovative Technologies in Engineering and Science, 3-5 Kasım 2016, Alanya, Türkiye.
2. “The Importance of the UV Stabilizers on the EPDM Rubber Products”, 1st International Symposium on Light Alloys and Composite Materials, 22-24 Mart 2018, Karabük, Türkiye.
3. “Effect of Nano-cellulose on Rheological and Mechanical Properties of EPDM Rubber”, 4th International Conference on Engineering and Natural Science, 2-6 Mayıs 2018, Kiev, Ukrayna.

TEZDEN ÇIKAN YAYINLAR

1. Kucuk, S.D., Gerengi, H., Guner, Y., “*The Effect of Tinuvin Derivatives as an Ultraviolet (UV) Stabilizer on EPDM Rubber*”, Periodicals of Engineering and Natural Sciences [ISSN: 2303-4521], 2018, Vol.6, No.1, pp. 52–62 ; DOI: 10.21533/pen.v6i1.157
2. Kucuk, S.D., Gerengi, H., Guner, Y., “*Effect of Ultraviolet Stabilizers on Rubber-Based Automotive Sealing Profiles*”, Duzce University Journal of Science & Technology, [ISSN: 2148-2446], 2018, Vol.6, pp. 240-253.
3. Kucuk, S.D., Gerengi, H., Guner, Y., “*The Effect of Flamestab®NOR 116 on EPDM-Based Automotive Sealing Profiles*”, Journal of Rubber Research [ISSN: 1511-1768], **under review**
4. Kucuk, S.D., Gerengi, H., Guner, Y., 4th International Symposium on Innovative Technologies in Engineering and Science, *Effect of Ultraviolet (UV) Stabilizers on Rubber-Based Automotive Sealing Profiles*, Wome Deluxe Hotel Alanya – Antalya, Oral presentation/ CD, 3-5 November 2016.
5. Kucuk, S.D., Gerengi, H., 1st International Symposium on Light Alloys and Composite Materials (ISLAC’18), “*The Importance of the UV Stabilizers on the EPDM Rubber Products*”, Karabük University, Oral presentation/ proceeding book page:126, 22-24 March 2018.