



Etiliden Norboren (ENB) Oranın Etilen-Propilen-Dien-Monomer (EPDM) Kauçuğun Mekanik, Reolojik ve Fiziksel Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi

 Suzan ÇİFTÇİ^{a,*},  İlker KÖPRÜ^a,  Salih Hakan YETGİN^b

^a Seçil Kauçuk San. ve Tic. A.Ş., Tarsus/Mersin, TÜRKİYE

^b Tarsus Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Tarsus/MERSİN, TÜRKİYE

* Sorumlu yazar e-mail adresi: suzanc@seciltr.com

Özet

Bu çalışmada, EPDM kauçuğundaki ENB oranının mekanik, reolojik ve fiziksel özelliklere etkisi incelenmiştir. Etilen oranı %44 olan %5,5 ve %9 ENB oranına sahip EPDM kauçukları ile etilen oranı %57 olan %4,5 ve %8,9 ENB oranına sahip EPDM kauçukları üretilerek ENB oranının etkileri araştırılmıştır. EPDM karışımları preste 180 °C ve 20 dk. boyunca vulkanize edilerek test plakaları elde edilmiştir. Pres öncesi reometre (MDR) ve Mooney viskozite testleri ile EPDM karışımlarının reolojik ve akışkanlık özellikleri incelenmiştir. Kopma mukavemeti ve kopma uzaması gibi mekanik özelliklerin belirlenmesi için çekme testi ve kalıcı deformasyon testi, fiziksel özelliklerin belirlenmesi için yoğunluk ve sertlik testleri yapılmıştır. Çalışma sonucunda, ENB miktarının artması ile ML ve MH, mooney viskozite ve CRI değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Etilen oranı %44 olan numunelerde kopma mukavemeti %8,9 oranında azalırken Etilen oranı %57 olan numunelerde kopma mukavemeti %29,5 oranında artmıştır. ENB oranının artması ile kalıcı deformasyon oranı %15,2 ve %26,2 oranlarında azalmıştır.

Anahtar kelimeler: EPDM, ENB oranı, Reolojik özellikler, Fiziksel özellikler

Investigation of the Effect of Ethylidene Norbornene (ENB) Ratio on the Mechanical, Rheological and Physical Properties of Ethylene-Propylene-Diene-Monomer (EPDM) Rubber

Abstract

In this study, the effect of ENB ratio in EPDM rubber on mechanical, rheological and physical properties was examined. The effects of ENB ratio were investigated by producing EPDM rubbers with 44% ethylene ratio and 5.5% and 9% ENB ratio, and EPDM rubbers with 57% ethylene ratio and 4.5% and 8.9% ENB ratio. EPDM mixtures were vulcanized in the press at 180 °C for 20 min. and test plates were obtained. Rheological and fluidity properties of EPDM mixtures were examined using pre-press rheometer (MDR) and Mooney viscosity tests. Permanent deformation tests and tensile tests were performed to determine mechanical properties such as breaking strength and elongation at break, and density and hardness tests were performed to determine physical properties. As a result of the study, it was observed that ML and MH, Mooney viscosity and CRI values increased with the increase in the amount of ENB. While the tensile strength decreased by 8.9% with 44% ethylene content, the tensile strength increased by 29.5% with 57% ethylene content. With the increase of ENB ratio, the permanent deformation rate decreased by 15.2% and 26.2%.

Keywords: EPDM, ENB Ratio, Rheological properties, Physical properties

1. Giriş

Kauçuk malzemeler, yırtılma ve aşınma direnci, kolay işlenebilmeleri, hafif olmaları, düşük deformasyon ve yayılma özelliklerinin yanında yüksek esnekliğe sahip olmaları nedeniyle otomotiv sektörü başta olmak üzere elektrik, tekstil, inşaat, beyaz eşya ve makine imalatı, tarım, giysi sektörlerinde geniş bir kullanım alanına sahip önemli mühendislik malzemeleri arasındadır. Poliisopren Kauçuk (IR), Stiren-Bütadien Kauçuğu (SBR), Poli-bütadien Kauçuğu (BR), Akrilonitril-Bütadien-Kauçuğu (NBR), Kloropren Kauçuğu (CR), Bütil Kauçuğu (IIR) ve Etilen-Propilen Kauçuklar (EPM/EPDM) en çok tercih edilen kauçuk türleri arasındadır [1-3].

Etilen-propilen kauçuk malzemeleri, Etilen-Propilen (EPM) ve Etilen-Propilen-Dien-Monomer (EPDM) olarak ikiye ayrılmaktadır. Etilen ve propilen monomerlerinin kopolimerizasyonu sonucu üretilen EPM doymuş yapıdadır ve Peroksit ve radyasyon ile vulkanize olabilmektedir. Üçüncü bir monomerin reaksiyona girmesiyle elde edilen EPDM kauçuğu ise kükürt ve sülfür ile de vulkanize olabilmektedir [4]. Etilen (%45-%80), propilen (%20-%40) ve doymamış dien (%1-%12) monomerlerinin birleşiminden oluşan EPDM kauçuğunda, etilen-propilen oranına bağlı olarak özellikler değişirken, %45-50 arasındaki etilen miktarında amorf yapı, %70-80 arasında etilen miktarında ise uzun zincir yapısı ile birlikte kristallenmiş yapı oluşmaktadır. Artan kristallenme oranı ile mekanik özelliklerin, sertliğin ve kalıcı deformasyonun geliştiği bilinmektedir [5-7].

EPDM kauçuklarının özellikleri kimyasal yapısında bulunan dien türü ve oranından etkilenmektedir. EPDM kauçukların kimyasal yapılarında genellikle 2-etiliden 5-norbornen (ENB), disiklopentadien (DCPD) ve 1,4-hekzadien (1,4-HD) olmak üzere üç farklı dien tipi bulunmaktadır. Bu dien tipleri arasında en çok tercih edilen ve kullanılan etiliden norbornen'dir [7-9]. EPDM'deki ENB içeriği, EPDM'in derecesini ve EPDM bileşiklerinin kurlenme özelliklerini belirlemektedir [7]. EPDM kauçuğun çapraz bağ yoğunluğu ENB oranı ile artmaktadır. Artan çapraz bağ yoğunluğu ise kalıcı deformasyon oranını azaltırken modül değerlerini artırmaktadır. EPDM kauçuğun yaşlanma, hava koşulları ve kimyasal direncin artmasının ENB miktarındaki artışa bağlı olduğu [10], ayrıca, ENB miktarının EPDM kauçuğun bozunma davranışlarını da etkilediği yapılan çalışmalarda belirtilmiştir [11]. Verbruggen ve arkadaşları [8] ENB, DCPD ve HD dien tipleri ile peroksit ile ve geleneksel bir kükürt vulkanizasyonu ile vulkanize edilen EPDM kauçuğun özelliklerini incelemiştir. Özdemir [11] EPDM'in mekanik, termal ve dinamik mekanik özelliklerinin gama ışınlanması yoluyla değişimini incelemiştir. Ayrıca, vulkanizasyon sistemindeki doz hızı, peroksit türü ve içeriği ile EPDM'in ENB içeriğinin etkileri, gama ışınlanması yoluyla mekanik özelliklerin modifikasyonu/bozunması kapsamındaki değişimi de çalışmada araştırılmıştır. Ghosh ve arkadaşları [12] farklı Dien monomerlerinin EPDM ve etilen-vinil-asetat (EVA)'dan oluşan poliblend sistemlerine etkisini incelemiştir.

Bu çalışmada da, Etilen oranı %44 olan %5,5 ve %9 ENB oranına sahip EPDM kauçukları ile etilen oranı %57 olan %4,5 ve %8,9 ENB oranına sahip EPDM kauçuklarının reolojik, mekanik ve fiziksel özellikleri incelenmiştir. ENB oranının EPDM kauçuklar üzerindeki etkisi karşılaştırılmalı olarak değerlendirilmiştir.

2. Materyal Metot

Bu çalışmada, ticari olarak piyasada mevcut olan 4 farklı EPDM kauçuğu kullanılmıştır. Vulkanizasyon işlemi için ise ticari olarak piyasada kullanılan kükürt kullanılmıştır. Farklı ENB oranlarına sahip EPDM kauçukların üretiminde kullanılan katkı ve oranları Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. EPDM kauçukların formülasyonu

| | EPDM1 | EPDM2 | EPDM3 | EPDM4 |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|
| EPDM-ENB5,5 | 100 | | | |
| EPDM-ENB9,0 | | 100 | | |
| EPDM-ENB4,5 | | | 100 | |
| EPDM-ENB8,9 | | | | 100 |
| Karbon siyahı | 50 | 50 | 50 | 50 |
| Kalsiyum karbonat | 20 | 20 | 20 | 20 |
| Yağ | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Çinko oksit (ZnO) | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Sterik asit | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Çapraz-bağlayıcı | 1 | 1 | 1 | 1 |
| MBT | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| TMTD | 1 | 1 | 1 | 1 |

Kükürt ilaveli EPDM kauçukları 1,5 lt'lik laboratuvar tipi mini banbury ile karışım haline getirilmiştir. Üretilen numunelerin reometre testleri, Seçil Kauçuk A.Ş. firmasında bulunan Alpha MDR 2000 marka rheometre cihazında ASTM D 5289 standardına uygun olarak 200 °C ve 5 dk. şartlarında yapılmıştır. Şekil 2'de resmi verilen pres kullanılarak EPDM test plakaları 180 °C ve 20 dk. çevrim süresi sonucunda üretilmiştir. Çalışmada kullanılan malzemeler, EPDM1: Etilen oranı %48-ENB oranı: %5,5, EPDM2: Etilen oranı %44-ENB oranı: %9,0, EPDM3: Etilen oranı %57-ENB oranı: %4,5 ve EPDM4: Etilen oranı %58-ENB oranı: %8,9 olarak kodlanmıştır. Çekme testleri, ISO 37 standardına uygun olarak hazırlanmıştır. Testler, Zwick marka Z020 model bir çekme test cihazında gerçekleştirilmiştir. Çekme testleri 200 mm/dk. çekme hızında gerçekleştirilmiştir. Her bir çekme test numunesi en az 5 ölçüm yapılmış ve ortalaması alınmıştır. Kalıcı deformasyon testleri 70 °C'de 22 saat ve %25 oranında sıkıştırma ile ISO 815 standardına göre yapılmıştır. Sertlik testleri ISO 48-4 standardına uygun olarak yapılmış ve sonuçlar Shore A cinsinde değerlendirilmiştir. Sertlik ölçümlerinde her bir test numunesi üzerinden en az 5 sertlik ölçümü yapılmıştır. Yoğunluk testleri ISO 1183 standardı kullanılarak Arşimet prensibine göre yapılmıştır.

3. Sonuçlar ve Tartışma

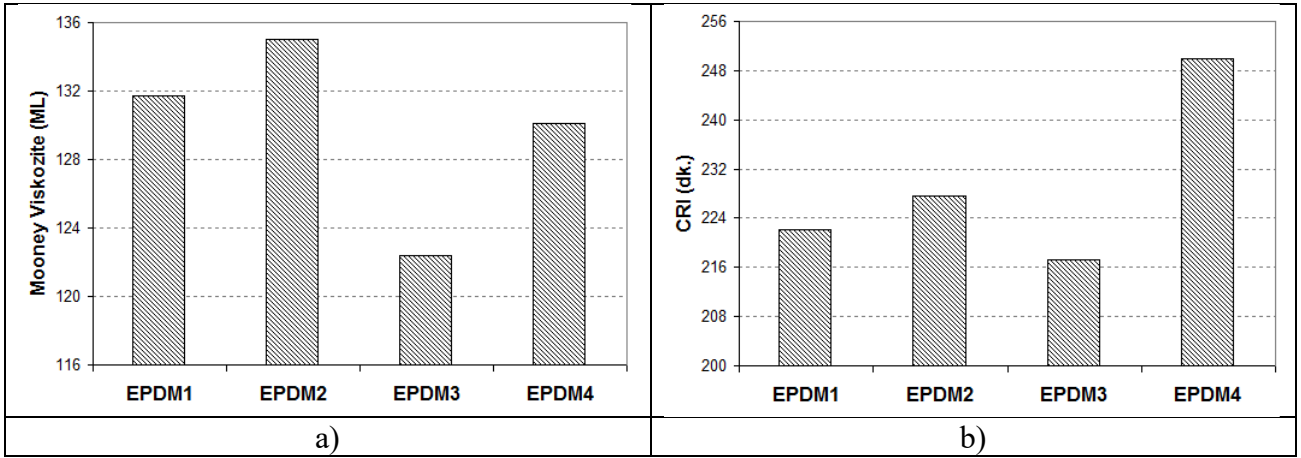
Tablo 2'de EPDM kauçuk malzemelerin reolojik ve fiziksel testler sonrası elde edilen sonuçlar verilmiştir. Kauçuk hamurun üretim koşullarını ve minimum viskoziteye açıklayan minimum tork (ML) ve hamurun gerilim, yırtılma ve kopma mukavemeti gibi özelliklerin elde edildiği maksimum tork (MH) değerleri incelendiğinde ENB miktarının artması ile ML ve MH değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Hamurun ilk pişme zamanı (scorch time, t_{s2}) ve hamurun maksimum pişmeye ulaştığı zaman (t_{90}), ENB miktarına bağlı olarak azalmıştır. Shore A sertlik sonuçları değerlendirildiğinde ise artan ENB miktarı ile sertlik değerlerinin ortalama %4,6 oranında arttığı belirlenmiştir. Genel olarak, EPDM kauçuk numunelerin sertlik değerleri 65-69 Shore A arasında elde edilmiştir. Yapılan çalışmalarda tork değerlerindeki değişikliğin çapraz bağlanma yoğunluğu ile ilişkili olduğu ve tork değişiminin vulkanizasyon hızını karakterize etmek için kullanılacağı belirtilmiştir [13]. Özdemir [11] tarafından yapılan çalışmada da EPDM kauçuğundaki ENB oranının çapraz bağ yoğunluğunu artırdığı belirtilmiştir.

Tablo 2. Reolojik ve fiziksel test sonuçları

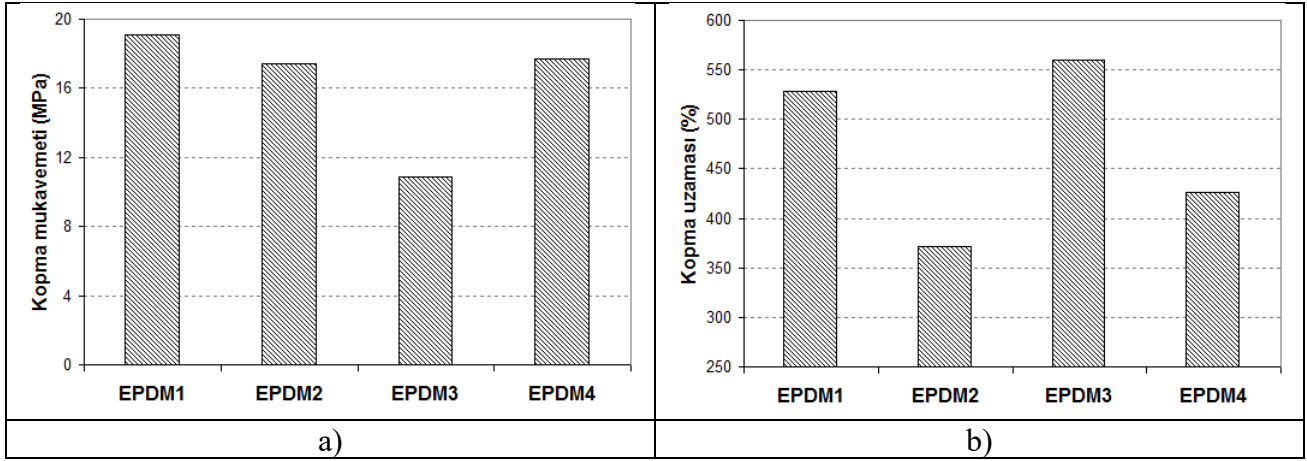
| | EPDM1 | EPDM2 | EPDM3 | EPDM4 |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| ML (dNm) | 2,34 | 2,45 | 2,18 | 2,55 |
| MH (dNm) | 14,07 | 15,51 | 11,41 | 12,29 |
| t _{s2} (min) | 0,54 | 0,50 | 0,67 | 0,57 |
| t ₉₀ (min) | 0,99 | 0,94 | 1,13 | 0,97 |
| Yoğunluk (g/cm ³) | 1,113 | 1,211 | 1,105 | 1,107 |
| Sertlik (Shore A) | 66 | 69 | 65 | 68 |

Şekil 1-a'da farklı ENB oranlarına sahip EPDM kauçukların mooney viskozite sonuçları verilmiştir. Ekstrüzyon ile üretimde akmaya karşı gösterilen direnci ifade eden mooney viskozite değerlerinin ENB oranına bağlı olarak arttığı görülmektedir. EPDM1 ve EPDM2 kauçukları için mooney viskozite sonuçları ENB miktarına bağlı olarak %2,5 oranında, EPDM3 ve EPDM4 kauçukları için ise %6,3 oranında arttığı belirlenmiştir. Şekil 1-b'de ise Eşitlik 1 [13] ile hesaplanan kür indeksi veya kür oranı indeksi olarak adlandırılan CRI sonuçları verilmiştir. Genel olarak ifade edilen, CRI değeri ne kadar büyük ise hamurun kürleşmesinin o kadar hızlı olduğudur. ENB miktarına bağlı olarak CRI değerlerinin arttığı görülmektedir. Bu artış EPDM1 ve EPDM2 kauçukları için %2,47 iken EPDM3 ve EPDM4 kauçukları için %15,0 oranlarında elde edilmiştir. Shore A değerinin artması ile CRI değerlerinin arttığı görülmektedir.

$$CRI = \frac{100}{(t_{90} - t_{s2})} \quad (1)$$

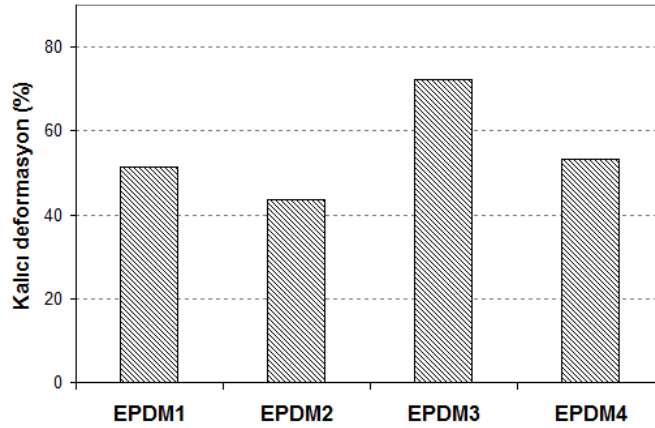
**Şekil 1.** a) Mooney viskozite ve b) CRI sonuçları

Şekil 2'de çekme testi sonrası elde edilen kopma mukavemeti ve kopma uzaması sonuçları verilmiştir. EPDM1 ve EPDM2 karşılaştırıldığında artan ENB miktarı ile kopma mukavemetinin %8,9 oranında azaldığı, EPDM3 ve EPDM4 kauçukları karşılaştırıldığında ise kopma mukavemetinin %62,3 oranında arttığı belirlenmiştir. Şekil 2-b'de verilen kopma uzaması sonuçları incelendiğinde ise artan ENB miktarına bağlı olarak kopma uzaması değerlerinin önemli oranda azaldığı belirlenmiştir. Bu azalma EPDM1 ve EPDM2 kauçukları için %29,5 oranında, EPDM2 ve EPDM4 kauçukları için ise %23,9 oranlarında elde edilmiştir. Özdemir [11] yaptığı çalışmada, kopma uzamasındaki azalma miktarının daha düşük ENB oranı ve etilen içeriğinde daha az olduğunu belirtmişlerdir. Azalan ENB oranı ve etilen yüzdesi ile sertlikteki göreceli artış hızının daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Elastik modülündeki değişimin ise çapraz bağ yoğunluğuna bağlı olarak değiştiği belirtilmiştir.



Şekil 2. a) Kopma mukavemeti ve b) kopma uzaması sonuçları

Şekil 3'te ise ENB oranlarına bağlı olarak üretilen EPDM kauçuklara ait kalıcı deformasyon oranlarındaki değişim verilmiştir. Kauçuk ürünlerin sızdırmazlık özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir parametre olan kalıcı deformasyon testleri sonucunda ENB oranının artması ile kalıcı deformasyon oranlarının azaldığı gözlenmiştir. Bu azalma, EPDM1 ve EPDM2 kauçukları için %15,2 oranında, EPDM2 ve EPDM4 kauçukları için ise %26,2 oranlarında elde edilmiştir. Müşteri gereksinimleri standardına DBL 5571'e göre, kalıcı deformasyon oranı minimum %35 olmalıdır. Kalıcı deformasyon değerlerinin artmasının, EPDM kauçuğun elastikiyetini kaybetmesi ve kolay deforme olması anlamına geldiği belirtilmiştir [15]. Üretilen EPDM esaslı malzemelerin sızdırmazlık elamanı olarak kullanımının uygun olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3. Kalıcı deformasyon sonuçları

4. Değerlendirme

Farklı ENB oranları ile üretilen EPDM kauçukların reolojik, mekanik ve fiziksel özelliklerinin incelendiği çalışma sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- 1)ENB miktarının artması ile ML ve MH, mooney viskozite ve CRI değerlerinin arttığı gözlenmiştir.
- 2)Etilen oranı düşük olan EPDM kauçuklarında ENB miktarına bağlı olarak kopma mukavemeti %8,9 oranında azalırken etilen oranı yüksek olan EPDM kauçuklarında %62,3 oranında artmıştır.
- 3)ENB miktarına bağlı olarak kopma uzaması azalmıştır.
- 4)Kalıcı deformasyon değerleri EPDM1 ve EPDM2 kauçukları için %15,2 oranında, EPDM3 ve EPDM4 kauçukları için ise %26,2 oranlarında değişmiştir.

5)Üretilen EPDM esaslı malzemeler içerisinde EPDM2 ve EPDM4 kauçuklarının sızdırmazlık elamanı olarak kullanımının uygun olduğu düşünülmektedir.

Deklarasyon ve Etik Standartlar

Yazarlar bu makalenin araştırılması, yazarlığı ve/veya yayınlanmasıyla ilgili olarak herhangi bir potansiyel çıkar çatışması beyan etmemiştir. Bu makalenin yazar(lar)ı, bu çalışmada kullanılan materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel izin gerektirmediğini beyan eder.

Yazar Katkısı

Yazarlar çalışmada ortak katkı sağlamışlardır.

Kaynaklar

[1] Zhiyi P., Yi L., Yiyi Z., “Electrical breakdown mechanism of ENB-EPDM cable insulation based on density functional theory”, *Polymers*, 15:5 (2023) 1217. <https://doi.org/10.3390/polym15051217>.

[2] Ayşe T. B., Bağdagül K., Haluk K., “Evaluating ethylene propylene diene monomer rubber for dynamic applications instead of natural rubber”, *Eskişehir Technical University Journal of Science and Technology A- Applied Sciences and Engineering*, 20:1 (2019) 121-132. Doi: 10.18038/aubtda.410141

[3] Kor Dayıoğlu A., “Vulkanizasyon parametrelerinin doğal kauçukların çapraz bağ yoğunluğu ve malzeme ömrü üzerindeki etkinin incelenmesi”, *Yüksek Lisans Tezi, Bursa Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2018).

[4] Tokita N., Scott, R., “Rheological properties and molecular structure of elastomers: EPM”, EPDM. *Untroyal Research Center, New Jersey*, (1968).

[5] Nesrin Y., “Polipropilen (PP)/Etilen-propilen-dien-monomer (EPDM) termoplastik vulkanizatlarının hazırlanması ve karakterizasyonu”, *İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2010).

[6] Fatma Nur B., “Peroksit vulkanizasyon sistemli etilen propilen dien kauçuk karışımlarının reolojik ve mekanik özelliklerini etkileyen faktörlerin incelenmesi”, *Bursa Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2021).

[7] Sung-Seen C., Yun-Ki K., “Analysis of 5-ethylidene-2-norbornene in ethylene-propylene-diene terpolymer using pyrolysis-GC/MS”, *Polymer Testing*, 30:5 (2011) 509–514. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2011.04.005>

[8] Verbruggen M. A. L., van der Does L., Noordermeer J. W. M., van Duin M., “Influence of the diene monomer on devulcanization of EPDM rubber”, *Journal of Applied Polymer Science*, 109:2 (2008) 976–986. <https://doi.org/10.1002/app.28132>.

[9] van Duin M., Dees M., Dikland H., “Advantages of EPDM rubber products with a third monomer part I - Improved peroxide curing efficiency in window gasket applications”, *KGK rubberpoint*, 61:5 (2008) 233-243.

[10] Nabil H., Ismail H., Azura, A.R., “Compounding, mechanical and morphological properties of carbon-black-filled natural rubber/recycled ethylene-propylene-diene-monomer (NR/R-EPDM) blends, *Polymer Testing*, 32:2 (2013) 385-393. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2012.11.003>.

[11] Özdemir T., “Gamma irradiation degradation/modification of 5-ethylidene 2-norbornene (ENB)-based ethylene propylene diene rubber (EPDM) depending on ENB content of EPDM and type/content of peroxides used in vulcanization”, *Radiation Physics and Chemistry*, 77:6 (2008) 787-793. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2007.12.010>.

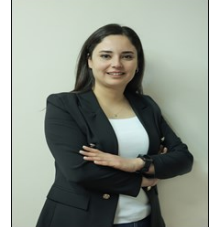
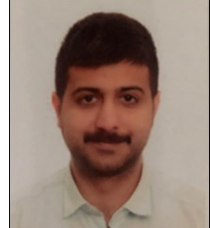

[12] Ghosh M. K., Tripathy A. R., Das C. K., “Effect of different diene monomers on the polyblend systems consisting of EPDM and EVA”, *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 17:1-2, (1992) 17-33. <https://doi.org/10.1080/00914039208041096>.

[13] Surya I., Sukeksi L., Hayeemasae N., “Studies on cure index, swelling behavior, tensile and thermooxidative properties of natural rubber compounds in the presence of alkanolamide”, *IOP Conf. Series, Materials Science and Material Engineering*, 309 (2018) 012060. doi:10.1088/1757-899X/309/1/012060

[14] Hu Q., Chen Q., Song P., Gong X., Chen J., Zhao Y., “Performance of Thermal-Oxidative Aging on the Structure and Properties of Ethylene Propylene Diene Monomer (EPDM) Vulcanizates”, *Polymers*, 15:10, (2023) 2329. <https://doi.org/10.3390/polym15102329>.

[15] Dikmen Küçük S., Tozluoğlu A., Güner Y., Arslan, R., Sertkaya S., Mechanical, rheological and aging properties of nano-fibrillated cellulose/EPDM composites”, *AÇÜ Orman Fakültesi Dergisi* 23:1, (2022) 11-22. Doi: 10.17474/artvinofd.934238.

Yazar Biyografileri

| | |
|---|---|
|  | Ar-Ge Uzman Mühendisi Suzan ÇİFTÇİ, Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümü mezunudur. Seçil Kauçuk Sanayi ve Ticaret A.Ş. firmasında Ar-Ge Laboratuvar Uzman Mühendisi olarak görev yapmaktadır. Çalışma alanları: EPDM, NBR, SBR gibi birçok polimer malzemelerdir. |
|  | Ar-Ge Müdürü İlker KÖPRÜ, Abant İzzet Baysal Üniversitesi Kimya Bölümü mezunudur. Seçil Kauçuk San. ve Tic. A.Ş. şirketinde Ar-Ge Müdürü olarak görev yapmaktadır. Çalışma Alanları: Polimer Kimyası, Kauçuk, Polimer Teknolojisi. |
|  | Doç. Dr. Salih Hakan YETGİN, Tarsus Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü Konstrüksiyon ve İmalat Anabilim Dalı'nda öğretim üyesi olarak çalışmaktadır. Çalışma konuları; malzeme bilimi, polimer malzemeler, malzeme muayene yöntemleri, polimer malzemelerin aşınma ve sürtünme özellikleri, polimer köpük malzemelerin üretimi ve karakterizasyonudur. |