

2093

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TERSİYER BUTİL KATEKOL,
ALKİLLENMİŞ TRİ FENİL FOSFİT VE KARIŞIMLARININ
CBR KAUCUĞUNDAKİ OKSİTLENMEYİ YAVAŞLATICI ETKİLERİNİN
DSC YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ

(DOKTORA TEZİ)

Yük.Müh. Ö.Tunç Savaşçı

Tezin Fen Bilimleri Ens. Verildiği Tarih: 25.2.1985

Tezin Savunulduğu Tarih : 4.7.1985

Doktorayı Yöneten : Prof.Dr.Bahattin Baysal

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr.Cevdet Aydoğan

: Prof.Dr.Salih Dincer

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN-EDEBİYAT FAKÜLTESİ OFSET ATÖLYESİ
1985 - İSTANBUL

T. C.
Yükseköğretim Kurulu
Yayın Merkezi

İ Ç İ N D E K İ L E R

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iii
SYNOPSIS	v
SEMBOLLER	xii
BÖLÜM I - GİRİŞ	1
BÖLÜM II - KAÜÇUKLARDA OKSİTLENME İLE BOZUNMA VE OKSİTLENMENİN İNCELENME YÖNTEMLERİ	5
II.1. KAÜÇUKLAR VE CBR	5
II.2. KAÜÇUKLARDA OKSİTLENME İLE BOZUNMA	6
II.3. KAÜÇUKLARDA OKSİTLENME İLE BOZUNMANIN VE OKSİTLENMEYİ YAVAŞLATICILARIN ETKENLİĞİNİN İNCELENME YÖNTEMLERİ	12
BÖLÜM III - KİMYASAL MADDELER, KULLANILAN ALETLER, DENEYSEL YÖNTEMLER	14
III.1. KİMYASAL MADDELER	14
III.1.1. CBR Çözültisi	14
III.1.2. CBR	16
III.1.3. Alkillenmenin Trifenil Fosfit	16
III.1.4. Tersiyer Butil Katekol	16
III.1.5. Siklohekzan	17
III.1.6. Benzen	17
III.2. KULLANILAN ALETLER	17
III.2.1. Merdaneli Karıştırıcı	17
III.2.2. UV Spektrofotometre	17
III.2.3. IR Spektrofotometre	18
III.2.4. Termal Analiz Sistemi	18
III.2.5. CBR Spesifikasyon Test Aletleri	18
III.3. DENEYSEL YÖNTEMLER	18
III.3.1. Kauçuk Çöktürme Yöntemi	18

	<u>Sayfa</u>
III.3.2. CBR'nin içerdığı Dnx-Plg Miktarının UV Spektrofotometresi ile Tayini	19
III.3.3. DSC Yöntemi	21
III.3.4. IR Spektrofotometresi ile Yapılan Tayinler	22
III.3.5. CBR Spesifikasyon Testleri	23
BÖLÜM IV - DENEY SONUÇLARI	24
IV.1. DSC Termogramlarında Uygun Yavaşlatılmış Oksitlenme Sürelerinin IR Spektroskopisi Tekniği ile Saptanması	25
IV.2. Dnx, Plg ve Karışımlarının Oksitlenmeyi Yavaşlatıcı Etkenliğinin Belirlenmesi	26
IV.3. Aktivasyon Enerjilerinin Hesaplanması	29
IV.4. Yavaşlatıcı Etkenliğinin Kıyaslanması	35
IV.5. Yavaşlatıcı Konsantrasyonunun Kontrolü	36
IV.6. CBR'nin Oda Sıcaklığında Depolanma Süresinin Spesifikasyon Testleriyle Belirlenmesi	38
BÖLÜM V - SONUÇLAR	41
EK I	44
CETVELLER	48
ŞEKİLLER	66
KAYNAKLAR	91

Ö Z E T

CBR, sentetik olarak elde edilen elastomerlerin en önemlilerinden biri olup, başta otomobil lastiği üretimi olmak üzere çeşitli alanlarda yaygın bir biçimde kullanılmaktadır.

Diğer polimerik maddelerde olduğu gibi, CBR'de oksijenle reaksiyona girerek oksitlenebilmekte ve özelliklerinde istenmeyen değişiklikler meydana gelmektedir. Bu nedenle, CBR ile çeşitli oksitlenmeyi önleyici maddeler kullanılmaktadır. Bugün Dünya pazarlarında çok sayıda ve çeşitli yavaşlatıcılar pazarlandığından, en uygun yavaşlatıcı ve/veya karışımlarının belirlenmesinin hem teknik hem de ekonomik açıdan önemi bulunmaktadır.

Bu çalışmada, Petkim Petrokimya A.Ş.'nde üretilen CBR ile yavaşlatıcı olarak 2,6-ditersiye butil katekol (Deenax) ve tri (mono-ve-di-nonil-fenil karışımı) fosfit (polygard) ve karışımları kullanılması halinde, CBR'nin oksitlenmeye dayanıklılığının etkilenişi "differential scanning calorimetry", DSC yöntemiyle incelendi ve ilgili aktivasyon enerjileri hesaplanarak elde edilen sonuçlardan CBR'nin depolama süresi belirlendi. Bu nedenle, zaman zaman IR spektroskopisi yönteminde de yararlanıldı. Ayrıca, seçilen % 1 yavaşlatıcı konsantrasyonunun uygunluğu belirlendi ve elde edilen sonuçlar, yaptırılan spesifikasyon testleriyle kontrol edildi. Deneyler

için hazırlanan yavaşlatıcı karışımı katılmış örneklerdeki yavaşlatıcı miktarının kantitatif tayini için ise UV spektroskopisi yönteminde yararlanıldı.

Üç aşama halinde yürütülen çalışmalar sonunda;

- DSC termogramlarında endotermik veya egzotermik herhangi bir reaksiyonun gözlenemediği sürenin gerçek yavaşlatılmış oksitlenme süresi olduğu belirlendi,
- Deenax (Dnx), Polygard (Plg) karışımlarındaki etken yavaşlatıcının Dnx olduğu saptandı,
- Dnx/Plg, 55/45 karışımında sinerjistik bir karışımın meydana geldiği belirlendi,
- Dnx/Plg 40/60 karışımının etkenliğinin, % 100 Dnx'in etkenliğiyle yaklaşık aynı olduğu belirlendi,
- CBR'nin sıcaklıkla değişen üç aşamalı bir oksitlenme kinetiği gösterdiği saptanarak, ilgili aktivasyon enerjileri düşük sıcaklıktan yüksek sıcaklığa doğru, sırasıyla, $E_a = 17.5, 27.0, 42.0$ kcal/mol olarak hesaplandı,
- Dnx/Plg, 40/60 karışımından % 1 içeren CBR'nin $25 \pm 5^\circ\text{C}$ 'de altı ay depolanabileceği belirlendi,
- Dnx/Plg, 40/60 örneklerine oranla yavaşlatıcı etkenliğinin değişmediği sıcaklıklarda yapılacak DSC çalışmalarıyla, oda sıcaklarındaki yavaşlatılmış oksitlenme sürelerinin, DSC yöntemiyle kolaylıkla belirlenebileceği saptandı.

DETERMINATION OF EFFECTIVENESSES OF 2,6 DITERTIARYBUTYL CATHECOL,
TRI (MONO-AND-DI-NONYL-PHENYL MIXTURE) PHOSPHITE
AND
THEIR MIXTURES AS ANTIOXIDANTS FOR CBR, BY DSC

S Y N O P S I S

Most of the commercial elastomers are produced from 1,3-diens synthetically as Cis-1,4 polybutadiene rubber (CBR) which is a rather important one. Since CBR replaces styrene - butadiene rubber (SBR) and/or natural rubber in the formulations to improve properties, it has a special importance for the rubber tire industry and thus, is utilized in this area extensively. Production of footwear, transport belts, "V" belts, hoases, floor tiles, ebonite, etc. are other important application areas of CBR. CBR is also used in the production of antishock polystyrene and acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) plastics to improve their impact properties.

As in the case of other polymeric materials, with physical and chemical factors, CBR oxidises by reacting with oxygen. Since oxidation affects the properties of CBR in an undesirable way, various antioxidants are used to retard or preferably inhibit its oxidation during its usage under the application conditions. Today, many antioxidants are marketed which are mainly phenolic, alkyl aryl phosphite, dithiocarbonate and thiazyl derivatives. Furthermore, their number on the market keeps increasing. Therefore, selection of the most suitable antioxidants and/or their mixtures is very important from both technical and economical points of views.

In our work, we determined the effectiveness of 2,6 -

ditertiarybutyl cathecol (Deenax) and tri (mono-and-di-nonyl-phenyl mixture) phosphite (Polygard) and their mixtures as antioxidants when they are used with CBR. The relevant experiments are done mainly by differential scanning calorimetry (DSC). From time to time however, IR spectroscopic techniques are also utilized. An UV spectroscopic method is used to determine the amount of the antioxidants in the samples prepared, quantitatively.

The samples for our experiments are prepared from the CBR solution containing 13 % CBR which is produced by the CBR Plant of Petkim Petrokimya A.Ş. Deenax (Dnx) and Polygard (Plg) are desolved in benzene to obtain the desired Dnx/Plg value and then, this solution is added to the CBR solution to obtain total amount of 1 % antioxidant (Dnx + Plg) in CBR. The CBR solution containing the antioxidants is then poured slowly over the rolls of a tworoll mixer whose rolls are kept at 85°C to evaporate the solvent. To secure total evaporation of the solvent and homogenous distribution of the antioxidants in CBR, the sample is milled a few times and then it is obtained as a sheet. One gramme samples are cut from the CBR sample prepared thus, 0.3 gramme of which is used to determine the amount of the total antioxidant in the sample quantitatively by UV spectroscopy. If the value obtained is $1 \pm 0.1, \%$ 0.025 gr samples of equal sizes are cut which are then placed in the DSC capsules.

These capsules are kept open for air-rubber interaction during the isothermal DSC studies to obtain the relevant thermograms. From the rest of the sample a 2.5 % CBR solution in benzene is prepared from which CBR films of equal thicknesses on KBr IR cells are prepared by dropping equal amounts of this solution on the KBr cells each time and then evaporating the solvent in vacuum. The film thicknesses are checked by IR absorbance measurements at 1458 cm^{-1} . The films

obtained thus are used for IR studies.

At the begining of our work, by IR and DSC experiments carried out in parallel, it is found that the real retarded oxidation period is the period during which no chemical reaction, either endothermic or exothermic, is observed on the DSC thermograms. It is also found that, for comperative studies only, the time necessary for the formation of the peak at the DSC thermograms can also be used as the retarded oxidation period.

At the second stage of our work, various CBR samples containing 1 % total antioxidant of different Dnx/Plg values are prepared and their DSC thermograms at various temperatures are obtained. When the retarded oxidation periods obtained from the DSC thermograms are compared with the Dnx/Plg values of the related samples, the following conclusions are reached.

- The more effective antioxidant in the mixture of 2,6-ditertiary butyl cathecol (Dnx) and tri (mono - and-di-nonyl-phenyl mixture) phosphite (Plg) is 2,6-ditertiary butyl cathecol.
- For 2,6-ditertiary butyl cathecol (Dnx) and tri (mono-and-di-nonyl-phenyl mixture) phosphide (Plg) mixtures, at Dnx/Plg, 55/45, a synergistic mixture is obtained. In this mixture, tri (mono-and-di-nonyl - phenyl mixture) phosphite is synergist for 2,6 - ditertiarybutyl cathecol.
- When Plg is added to Dnx which is the more effective antioxidant, up to Dnx/Plg, 70/30 no considerable change in the effectiveness of Dnx is observed. When more Plg is added, the overall effectiveness increases which reaches a maximum value at Dnx/Plg,

55/45. Further addition of Plg to Dnx, lowers the effectiveness from the maximum value obtained at Dnx/Plg, 55/45 and when Dnx/Plg is 40/60, the anti-oxidant effectiveness obtained is almost equal to the effectiveness of Dnx. Since Dnx is about 2.5 times more expensive than Plg, this conclusion has a rather important economical value.

The retarded oxidation period is a function of reaction rate constants of the reactions taking place in this period, initial concentrations and percent conversions. Therefore, for an oxidation temperature,

$$t = f(C_1, C_2, X)/K_C$$

for CBR samples containing equal amount of antioxidant of particular Dnx/Plg value,

$$f(C_1, C_2, X) = B, \text{ Constant}$$

can be written. Therefore,

$$t = \frac{B}{K_C}$$

If we write the Arrhenius equation for K_C , the overall rate constant and plug it in the above equation for t

$$\ln t = \ln \frac{B}{A} + \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

is obtained. Taking above equation into consideration, in our work, by plotting " $\ln$ " of retarded oxidation periods obtained from DSC thermograms against $\frac{1}{T}$, Arrhenius plots for various Dnx/Plg values are obtained and activation energies are calculated from them. The values obtained indicates that, around our experiment temperatures (120-170°C), CBR has two

different kinetic steps whose activation energies are, $E_a = 27.5$ kcal/mol for lower and $E_a = 42$ kcal/mol for higher temperatures. However, taking into account the facts that calculations of retarded oxidation periods for ambient temperatures using 27.5 kcal/mol gives rather unrealistic values such as 120 years for 25°C and CBR, like many other polymeric materials, might have a third kinetic step with a lower activation energy, further experiments are carried out at temperatures lower than 120°C. In this case, IR spectroscopic techniques are utilized and an activation energy value of $E_a = 17.5$ kcal/mol is calculated from the Arrhenius plot obtained for the third kinetic step which seems to take place near ambient temperatures ($T < 80^\circ\text{C}$). From $E_a = 17.5$ kcal/mol, the retarded oxidation period at $25 \pm 5^\circ\text{C}$ for CBR containing 1 % antioxidant (Dnx/Plg, 40/60) is calculated as six months. Therefore, the following conclusions are reached.

- The activation energies calculated from the Arrhenius plots are in good agreement with the values given in the literature for polymeric materials.
- Results of DSC studies to evaluate antioxidant effectiveness which are carried out at relatively high temperatures, can not be directly correlated to room temperatures. However, the results obtained can be used for comparative evaluations.
- CBR containing 1 % Dnx/Plg, 40/60 can be stored for six months at $25 \pm 5^\circ\text{C}$ in contact with air.

To compare antioxidant effectivenesses, the values obtained from DSC studies for the effectiveness (retarded oxidation periods) of 1 % Dnx/Plg of Dnx/Plg, 40/60 is assumed 100 % for each temperature. The retarded oxidation period of this sample corresponding to each temperature of experiment

is then divided by the retarded oxidation periods of other samples (Dnx/Plg, 30/70, 20/80, 10/90) at the same temperature, and thus, an antioxidant effectiveness value for each temperature and for each sample is obtained. When antioxidant effectiveness values are plotted against temperature, the graph obtained indicates that at high temperatures, antioxidant effectiveness values change with temperature. At relatively lower temperatures (120-140°C) however, it is seen that the antioxidant effectiveness is almost constant and does not change with temperature. Assuming that the constant effectiveness values obtained for 120-140°C can be correlated to room temperatures, antioxidant effectiveness values of 68 %, 58 % and 45 % at 25°C for the samples of Dnx/Plg 30/70, 20/80 and 10/90 are obtained respectively.

In the third stage of our work, experimental studies are carried out to check the results obtained in the second stage. Before proceeding for the third stage experiments however, suitability of the 1 % total antioxidant usage is verified by controlling if the "maximum critical limit", which is an important parameter in antioxidant usage, is exceeded. For this purpose, CBR samples containing 0.5-1 % antioxidant (Dnx/Plg, 30/70) are prepared and their DSC thermograms at different temperatures are obtained. From the graphs obtained by plotting the retarded oxidation periods, obtained from these thermograms, against temperature, it is seen that linearity of effectiveness change with the change of concentration is still retained at 1 % usage of Dnx/Plg and therefore, the "maximum critical limit" is not exceeded.

After this result, CBR samples containing 1 % Dnx/Plg, 40/60 are prepared and they are stored at $25 \pm 5^\circ\text{C}$ in contact with air. Periodical specification tests of these samples indicated that even after 9.5 months they retained their quality test result values. However, between 6 and 7.5 months,

the samples developed a pale yellow to yellow color which was due to a rather thin oxidised layer on their surfaces. This result is found to be in good agreement with the approximately 6 month storage time at $25 \pm 5^{\circ}\text{C}$ obtained from the Arrhenius plot for the same CBR sample.

After confirming the storage time for CBR samples containing 1 % Dnx/Plg, 40/60, as six months, experiments are carried out to confirm the storage time at $25 \pm 5^{\circ}\text{C}$ for the samples containing 1 % Dnx/Plg, 20/80 which was obtained as 3.5 months from the antioxidant effectiveness calculations. For this purpose IR spectroscopic techniques are utilized and the retarded oxidation periods for the samples prepared are determined at $70-100^{\circ}\text{C}$. From the Arrhenius plot obtained, the retarded oxidation period for the CBR containing 1 % Dnx/Plg, 20/80 at $25 \pm 5^{\circ}\text{C}$ is calculated as 3.5 months which is in very good agreement with the results obtained from the antioxidant effectiveness calculations. The conclusion reached from the third stage studies is that, by carrying out DSC experiments at temperatures where comparative effectivenesses of the samples to that of Dnx/Plg, 40/60 samples is constant, retarded oxidation periods at room temperature of other CBR samples containing various amounts of Dnx/Plg or some other antioxidants can easily be determined.

SEMBOLLER

A	Sabit
B	Sabit
A'	Absorpsiyon
B'	"Back ground" absorpsiyon
C'	Tartım
CBR	Sis polibutadien kauçuğu
Dnx	Deenax, 2,6-ditersiyeerbutil katekol
DSC	"Differential Scanning Calorimetry"
E _a	Aktivasyon enerjisi
IR	Infrared spektroskopisi
K	Absorptivite katsayısı
K _{1,2,...n}	Reaksiyon hız sabiti
K _c	Toplam (overall) hız sabiti
Plg	Polygard, tri (mono-ve-di-nonil-fenil karışımı) fosfit
r	Reaksiyon hızı
T	Sıcaklık, K ⁰ ve "Transmittance"
Tg	Camsı geçiş sıcaklığı
t	Zaman
X	Yüzde dönüşüm
UV	Ultraviyole spektroskopisi
μ	Dalga boyu
$\bar{\nu}$	Dalga sayısı
ν	Frekans

BÖLÜM I

G İ R İ Ş

Bütün organik maddeler oksijenle reaksiyona girebilirler. Bu olaya oksitlenme denilmektedir. Organik maddelerin oksitlenme özelliğinden yararlanılarak çeşitli petrokimyasal prosesler geliştirildiği gibi, bazı hallerde, oksitlenme reaksiyonları istenmeyen reaksiyonlardır ve önlenmelerine çalışılmaktadır.

Polimerik maddelerin de oksitlenmesi söz konusu olup uzun süreden beri bilinmektedir. Saf polimerik maddelerin oksitlenmesi oda sıcaklığında genellikle yavaştır. Çünkü oksitlenmeyi başlatacak olan serbest radikallerin oda sıcaklığında meydana gelme hızları düşüktür. Serbest radikallerden kaynaklanan zincirleme reaksiyon, ısısal, fotokimyasal, mekanik veya ışıma enerjisi gibi etkenlerle başlatılabilir. Polimerik maddelerin genellikle bünyesinde bulunan az miktarlardaki peroksitler, oksijenli bileşikler, ağır metal iyonları, v.s. gibi safsızlıklar da, oksitlenmenin başlamasında ve daha sonra hızla devam etmesinde önemli yeri olan etkenler arasındadır. Polimerik maddelerin oksitlenmesi genellikle başlangıçta çok yavaş olmakta, daha sonra ise reaksiyon, zincirleme reaksiyon şeklinde hızla ilerlemektedir. Başlangıçtaki çok yavaş oksitlenme sürecine, "yavaşlatılmış oksitlenme süresi" (induction period) denilmektedir.

Oksitlenme ile, polimer zincirine veya zincirin sonuna çeşitli oksijen içeren gruplar katılır ve düşük molekül ağırlıklı ürünler meydana gelir. Oksitlenme sonunda polimerik maddelerin özelliklerinde de kötüleşmeler gözlenir. Oksitlenme ilerledikçe molekül ağırlığı düşer ve renk bozuklukları kendini gösterir. Oksitlenme sırasında oksijen miktarının az olması halinde ise, yukarıdaki etkiler yanında çaprazbağlar da meydana gelmekte ve bunun sonucu olarak polimerik maddelerin özelliklerinde istenilenden sapmalar gözlenmektedir. Diğer bir deyişle, polimerik maddeler oksitlenme ile istenilen özelliklerini zamanla kaybederek bozunurlar.

Polimerik maddelerin oksitlenme ile bozunması istenmeyen bir olay olup, önlenmesi veya geciktirilmesi için çaba harcanmakta ve bu konuda çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmaların sonucunda ise, değişik oksitlenme yavaşlatıcıları, peroksit parçalayıcıları ve çeşitli sinerjist karışımlar (stabilizers) geliştirilmekte ve bu maddeler polimerlerde oksitlenmeyi önlemek amacıyla kullanılmaktadır.

Oksitlenmeyi yavaşlatıcı maddeler, polimerlerin işleme ve kullanım sıcaklığının üst sınırını yükselttiklerinden ve özellikle depolama ve kullanım ömürlerini uzattıklarından, plastik endüstrisi için çok önemli maddelerdir. Bu maddeler, oksitlenmeyi yavaşlatan veya oksijen ve/veya peroksitlerden kaynaklanan reaksiyonları durduran maddeler olarak tanımlanabilir. Oksitlenmeyi yavaşlatan maddeler genelde üç ana başlık altında toplanabilmektedir:

- Amin tipli yavaşlatıcılar
- Fenolik veya azotsuz yavaşlatıcılar
- Diğerleri (alkil aril fosfitler, ditiokarbonatlar, tiazil türevleri v.s.)

Bu genel sınıflandırma kapsamına giren çok sayıda ve

çeşitli yavaşlatıcı halen pazarlanmaktadır. Polimerik maddelere en uygun yavaşlatıcı veya karışımının seçilmesi ise teknik ve ekonomik açıdan çok önemlidir.

Örneğin, fenolik veya alkil-aril-fosfit tipli yavaşlatıcıların karışımları CBR kauçuğunda yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Kullanılan karışımdaki fenolik ve diğer yavaşlatıcının miktarı, yavaşlatıcı etkenliğini önemli ölçüde etkileyebilmektedir. Ayrıca, bu yavaşlatıcılardan fenolik olanın fosfit tipli olana kıyasla birkaç misli daha pahalı oluşu, hazırlanacak yavaşlatıcı karışımlarının miktarlarının seçiminin, teknik açıdan önemi yanında bir de ekonomik önemi bulunduğunu göstermektedir. Bu nedenle, CBR üretim ve uygulamalarından önce, kullanılacak yavaşlatıcılar ve karışımlarının etkenliğinin belirlenmesi için çeşitli hızlandırılmış testler geliştirilmiş bulunmaktadır.

Bu çalışma;

- 2,6-di-terciyer butil katekol (Dnx) ve tri (mono-ve dinonil-fenil karışımı) fosfit (Plg) türündeki yavaşlatıcı maddelerinden hangisinin daha etken olduğunun belirlenmesi,
- Dnx ve Plg karışımlarının sinerjistik bir karışım meydana getirip getirmediğinin incelenmesi,
- En etken ve en ekonomik Dnx/Plg karışımının saptanması,
- CBR kauçuğunun oksitlenmesi için aktivasyon enerjisinin hesaplanması,
- DSC tekniğinin IR Spektroskopisi tekniğiyle desteklenmesinden elde edilecek sonuçların değerlendirilmesi,
- CBR kauçuğunun, Dnx/Plg karışımı kullanılması halindeki depolama süresinin belirlenmesi

amaçlarıyla yapılmıştır.

Çalışmalarımızın ilk aşamasında, PETKİM Petrokimya A.Ş. Yarımca Kompleksi CBR FABrikasından sağlanan CBR çözeltisinden, istenilen miktarlarda yavaşlatıcı içeren kauçuk örnekleri hazırlandı. Bu örneklerde, UV spektroskopisi yöntemiyle yavaşlatıcı miktarları kantitatif olarak saptandı.

Daha sonra, DSC termogramlarında hangi sürenin gerçek yavaşlatılmış oksitlenme süresini gösterdiğinin belirlenmesi amacıyla DSC ve IR spektroskopisi teknikleriyle paralel çalışmalar yapıldı ve elde edilen sonuçların ışığında Dnx ve Plg yavaşlatıcılarından hangisinin daha etken olduğu belirlendi. İkinci aşama çalışmalarında, değişik Dnx ve Plg karışımlarının yavaşlatıcı etkenlikleri DSC tekniği ile belirlenerek sinerjist olup olmadıkları irdelendi ve en etkin ve ekonomik karışımın saptanmasına çalışıldı. Elde edilen DSC termogramlarından, IR spektroskopisi yönteminin de desteğiyle, CBR kauçunun oksitlenmesi için aktivasyon enerjileri hesaplandı.

Çalışmaların son aşamasında ise, depolama süresi ile DSC yönteminden yararlanılarak saptanan yavaşlatıcı etkenliği arasında bir korelasyon kurulmasına çalışıldı.

BÖLÜM II

KAUÇUKLARDA OKSİTLENME İLE BOZUNMA VE OKSİTLENME İLE BOZUNMANIN İNCELENME YÖNTEMLERİ

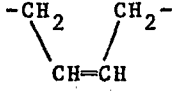
II.1. KAUÇUKLAR VE CBR

Kauçuklar, elastomer olarak bölümlenen polimerler kapsamında yer almakta olup, oldukça küçük gerilimlerle esnek bir uzama gösterirler. Bu uzama, elastomer (kauçuk) örneğinin başlangıçtaki boyunun 5-10 katına kadar tersinir olarak sağlanabilir. Bu maddelerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) düşüktür, tümüyle amorf turlar ve gerilme ile oluşabilen kristallerinin erime sıcaklığı oda sıcaklığının altındadır. İçerdikleri çapraz bağlar ise esnekliğin tersinir olmasını sağlar(1,2).

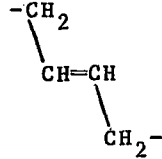
Doğal kauçuk izoprenin sis-1,4 konfigürasyonundaki yüksek molekül ağırlıklı bir polimeridir. Ticari elastomerlerin ise çok büyük bir kısmı 1,3-dien'lerden sentetik olarak elde edilmektedir(2). Bu elastomerler arasında yer alan sis-1,4 polibutadien kauçuğu (CBR), formülasyonlarda SBR ve/veya doğal kauçuğu kısmen ikame ederek daha üstün özellikler sağladığından, otomobil lastiği endüstrisi için ayrı bir önem arz etmekte ve bu alanda geniş ölçüde kullanılmaktadır. Ayakkabı, taşıyıcı bantlar, çeşitli "V" kayışları, hortum, döşeme kaplamaları, ebonit v.s. imalatı CBR'nin diğer kullanım alanları arasında yer almaktadır. Ayrıca, darbe dayanımlı polistiren ve ABS (akrilonitril-butadien-stiren) plastiklerinin üretilmelerinde

CBR, darbe dayanımı arttırıcı olarak da kullanılmaktadır.

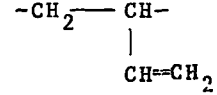
En küçük yenilenebilen birimi



sis-1,4



trans-1,4



1,2 veya vinil

Yapılarında olabilen polibutadien, değişik katalizörler kullanılarak kütle, çözelti veya emülsiyon polimerizasyonu yoluyla elde edilebilmekte ve elde edilmiş biçimine göre "stereoregular" yapısı değişmektedir(3).

CBR'den elde edilen vulkanize edilmiş ürünlerin özellikleri ise, "stereoregular" yapıya göre farklılaşmaktadır. Genel olarak sis-1,4 miktarı arttıkça, gerilme mukavemeti, kopma uzaması, "resilience" ve sürtünmeyle aşınmaya dayanım artmakta, buna karşılık yırtılmaya dayanım ve "stiffness" azalmaktadır. Bu vulkanizatlar, kullanım koşullarında, pekçok özellikleri açısından doğal kauçukla benzer davranışlar göstermektedir. Ancak CBR, atmosferik koşullarda oksitlenme ile bozunmaya, doğal kauçuğa kıyasla, daha dayanıklı bir polidienidir. Bu nedenle, atmosferik koşullarda mekanik özelliklerini doğal kauçuktan daha uzun süre kötüleştirmeden koruyabilmektedir(3).

II.2. KAUKUKLARDA OKSİTLENME İLE BOZUNMA

Polimerik maddelerin oksitlenme ile bozunması sonucunda özelliklerinde istenilenden sapmalar meydana geldiğinden, oksitlenme ile bozunmanın anlaşılabilmesi ve kontrol altına alınabilmesi için çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Polidien-

lerin oksitlenmesi de bugüne kadar geniş ölçüde incelenmiş ve bu konuda çeşitli teoriler ortaya atılmıştır(4,5). 1940'larda, oksitlenmeyle oluşan ilk kademe ürünlerinin hâlâ çift bağlı olduğu ve oksitlenme yatkınlığı en fazla olan çifte bağlı bileşiklerdeki α hidrojenin, oksijenle reaksiyona girmesiyle hidroperoksitlerin oluştuğu kesin olarak saptanmıştır. Daha sonra hidroperoksitlerin oluşma mekanizması geniş ölçüde incelenmiştir(6,7,8,9).

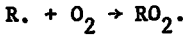
Hidroperoksitler kararlı bileşikler olmayıp, kolaylıkla parçalanarak ikincil ürünler meydana getirebilmekte ve bu reaksiyonlar genelde baskın hale gelebilmektedir. Bugüne kadar yapılan çalışmalarla, oksitlenme ile bozunmanın bir zincirleme radikal reaksiyonu olduğu anlaşılmış bulunmaktadır. Önerilen çeşitli reaksiyon mekanizmaları aşağıdaki biçimde özetlenebilir(6).

Başlama

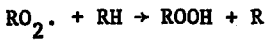
Radikallerin meydana gelişi (R.)

$$\text{Hız} = r_i$$

İlerleme

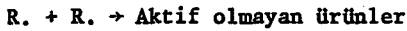


$$\text{Hız} = k_2 \{R.\} \{O_2\}$$

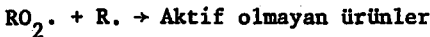


$$\text{Hız} = k_3 \{RO_2.\} \{RH\}$$

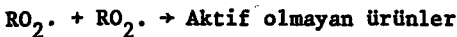
Sonbulma



$$\text{Hız} = k_4 \{R.\}^2$$



$$\text{Hız} = k_5 \{RO_2.\} \{R.\}$$



$$\text{Hız} = k_6 \{RO_2.\}^2$$

Yukarıdaki denklemlerde RH oksitlenmekte olan polimerik maddeyi, ROOH ise oksitlenme ürünü olan hidroperoksiti göstermektedir. Bu denklemlerden, oksijen tüketimi veya hidroperoksit oluşumu ölçülerek reaksiyon hızı

$$r_u^{-2} = r_i^{-1} \left[k_2^{-2} k_4 \{O_2\}^{-2} + 2k_2^1 k_3^{-1} k_5 \{RH\}^{-1} \{O_2\}^{-1} + k_3^{-2} k_6 \{RH\}^{-2} \right]$$

olarak elde edilmektedir. Bazı kabuller ve kısaltmalar da yapılarak toplam reaksiyon hızı r_u , yüksek oksijen basınçlarında

$$r_u = r_i^{1/2} k_3 k_6^{-1/2} \{RH\}$$

çok düşük oksijen basınçlarında ise,

$$r_u = r_i^{1/2} k_2 k_4^{-1/2} \{O_2\}$$

olarak belirlenebilmektedir. Bu mekanizma uygun oksijen basınçlarında gerek çeşitli monoolefinler, gerekse 1,4-diolefinler için uygulanabilmektedir.

Başlama reaksiyonu, UV ışıması, ionizasyon ışıması, sıcaklık, ultrasonik enerji, mekanik işlemler gibi fiziksel etkilerle meydana gelebildiği gibi; polimerik maddenin içindeki eser miktardaki katalistler, doğrudan oksijenin reaksiyon aktivitesi ve ozon, "singlet" oksijen gibi kimyasal nedenlerle de meydana gelebilmektedir.

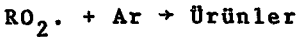
İlerleme reaksiyonları ise peroksi polimer radikalleri üzerinden meydana gelmektedir(6). Daha sonra ise polimer hidroperoksitleri oluşmaktadır. Hidroperoksitlerin oluşması, radikal peroksitin konformasyonuna, polar ve sterik etkilere ve sıcaklığa çok bağlıdır. Özellikle düşük sıcaklıklarda, hidroperoksitlerin oluşumu artmaktadır. İlerleme reaksiyonlarının

daha sonraki aşamasında, ısının ve/veya metal iyonları gibi safsızlıkların etkisi ile, daha önce oluşmuş olan polimerik hidroperoksitler parçalanarak "alkoksi" radikalleri meydana getirmektedir. İlerleme reaksiyonlarının ileri aşamasında ise, polimerik maddede zincir kırılmaları, aldehit, hidrok- sit, karbonil grupları oluşmaktadır.

Son bulma reaksiyonlarında ise çeşitli radikaller aktif olmayan ürünler meydana getirdiği gibi, polimer radikal- leri birbirleri ve peroksi radikallerle eşlenerek çapraz bağ- larda oluşmaktadır. Başlama, ilerleme ve sonbulma anabaşlık- ları altında toplanabilen bütün bu reaksiyonlar için ise, çe- şitli mekanizmalar önerilmektedir(8,9,10,11,12,13).

Görüldüğü gibi, polimerik maddelerin oksitlenmesiyle, zincir bölünmeleri ve çapraz bağlar oluşmaktadır. Kırılğan bir yapıya sahip olan çapraz bağlı kısım polimerik maddenin yüzeyinde, düşük molekül ağırlıklı kısım ise alt tabakalarda meydana gelmektedir. Ayrıca nedeni tam olarak aydınlatılama- makla birlikte, renklenmede oksitlenmenin önemli sonuçların- dan biridir(14). Bütün bunlar ise polimerik maddenin özellik- lerinin istenilenden sapmasına neden olmakta, dolayısıyla, oksitlenme reaksiyonlarının istenerek gerçekleştirildiği özel haller dışında, önlenmesine çalışılmaktadır.

Zincirleme serbest radikal reaksiyonları olması nede- niyle hidroperoksitlerin oluşma hızı, bazı kimyasal maddeler- ce azaltılabilmektedir. Örneğin, % 0.1 molar civarında yavaş- latıcı içeren polimerik maddelerde, ilerleme ve sonbulma re- aksiyonları yerine aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelmekte- dir.



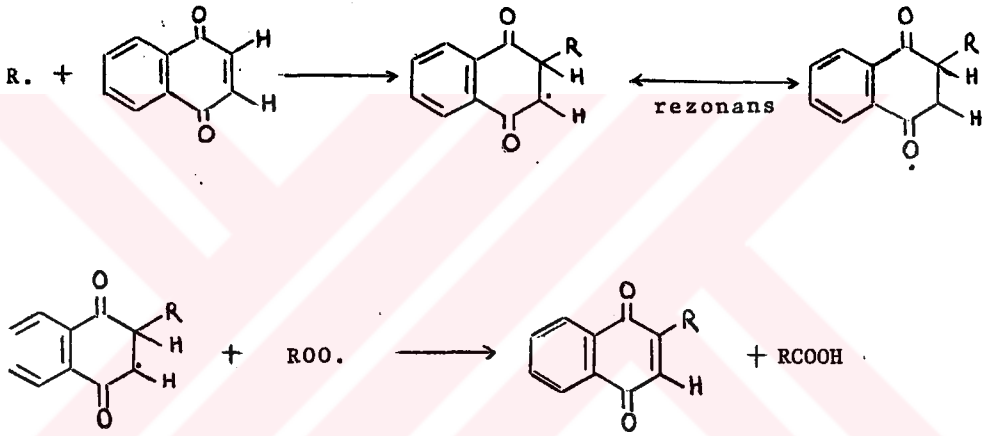
$$\text{Hız} = k_7 \{RO_2 \cdot\} \{Ar\}$$



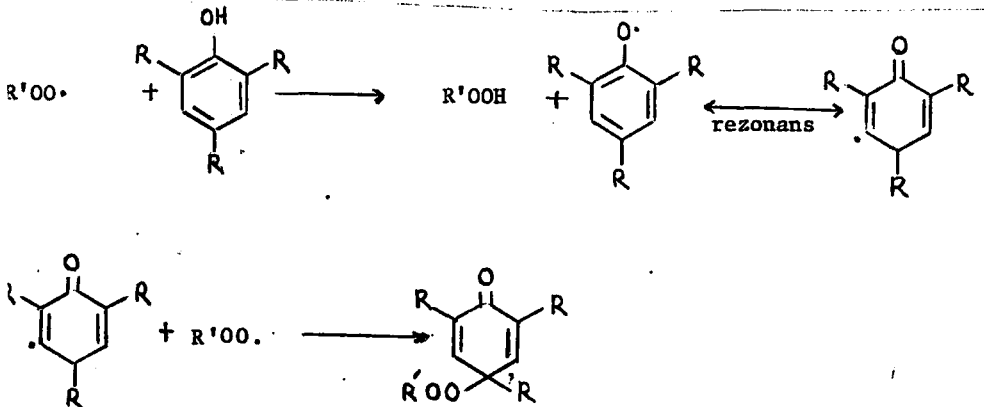
$$\text{Hız} = k_8 \{R \cdot\} \{Ar\}$$

Burada Ar , kinonlar, sübstitüe fenoller, sekonder arilaminler gibi yavaşlatıcı bir maddenin konsantrasyonunu göstermektedir.

Örneğin, kinon yapılı yavaşlatıcılar önce hidrokarbon yapıdaki radikallerle reaksiyona girerek kendileri bir radikale dönüşürler ve bu radikaller daha sonra peroksi radikallerle reaksiyona girerek aktif olmayan ürünler meydana getirirler(14).



Sübstitüe fenollerin oksitlenmeyi yavaşlatma (antioksidant) etkileri ise her bir molekül sübstitüe fenolün iki molekül peroksi radikali ile reaksiyona girerek bu radikalleri inaktif etmesine dayanmaktadır.

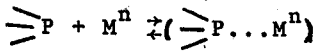
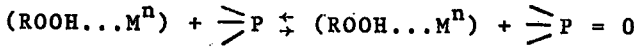
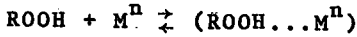


Bu tür yavaşlatıcılarda, hidroksil grubuna göre para konumunda metil ve orto konumunda en az t-butil grubu olmak kaydıyla her üç konumunda alkillenmiş olması halinde en etken oksitlenmeyi yavaşlatma etkisi sağlanmaktadır.

Aromatik aminler, peroksi radikallere iki aktif hidrojen atomu sağlayarak etken olmaktadır(14).



Co^{+3} , V^{+5} , Cu^{+2} , Fe^{+2} , Cr^{+3} , Mo^{+5} gibi metal iyonları polimerik maddelerin oksitlenmesinde değişik biçimlerde etkili olmaktadır(15). Oksitlenmeyi yavaşlatıcı olarak metal "scavenger" larında kullanılması halinde metal iyonlarının oksitlenmedeki olumsuz etkisi azaltılabilmektedir. Bu maddeler fenolik, v.s. gibi başka tip yavaşlatıcılarla birlikte kullanılıyorsa, bazı hallerde, sinerjistik etki elde edilerek yavaşlatıcı etki beklenenden fazla olmaktadır. Örneğin, fosfit türü bir oksitlenme yavaşlatıcısının kullanılması halinde;



reaksiyonlarıyla metal iyonlarının oksitlenmeyi hızlandırıcı etkisi azaltılabilmektedir(16).

II.3. KAUÇUKLARDA OKSİTLENME İLE BOZUNMANIN VE OKSİTLENMEYİ YAVAŞLATICILARIN ETKENLİĞİNİN İNCELEME YÖNTEMLERİ

Oksitlenme yavaşlatıcısı içeren ve içermeyen polimerlerde reaksiyon hızının tayin edilmesiyle, oksitlenme ile bozunmanın ve oksitlenmeyi yavaşlatıcıların etkenliğinin incelenmesi, bu konudaki klasik yöntemlerden biridir. II.2'de gösterilen reaksiyon hız denklemleri dikkate alındığında, çok düşük oksijen basınçları dışındaki tüm koşullarda reaksiyon hızı

$$r_r = r_u^2 k_6/k_3k_7/\{RH\}\{Ar\}$$

şeklinde gösterilmekte ve $\{RH\}$, $\{Ar\}$ ile yavaşlatılmış (r_r) ve yavaşlatılmamış (r_u) reaksiyon hızları ölçülerek k_6/k_3k_7 tayin edilebilmektedir(6). k_3 ve k_6 polimerik maddeye özgü değerler olduğundan, aynı polimer üzerinde incelemeler yapıldığında k_3 , k_6 ve k_7 'den sadece k_7 yavaşlatıcı cinsine bağlı olarak değişmekte, buna karşılık diğerleri sabit kalmaktadır. Bu nedenle r_r , r_u , $\{RH\}$, $\{Ar\}$ 'nin tayin edilmesiyle hesaplanabilen k_6/k_3k_7 , yavaşlatıcı (antioksidant) tipinin ve etkenliğinin göstergesi olarak kullanılabilmektedir(6,17).

Polimerik maddelerin oksitlenme ile bozunmasında oksijen tüketilmekte olup bozunma reaksiyonlarına paralel yürünmesi nedeniyle, oksijen tüketim hızı da oksitlenmeyle bozunmanın izlenmesinde kullanılmaktadır(6,18,19).

Polidienlerin oksitlenmeye dayanıklılıklarının veya değişik etkenlerin oksitlenmeye etkilerinin incelenmesi için, yukarıda belirtilen yöntemlerin yanında, oksitlenmeyle oluşan karbonil grubunun absorbandsının IR tekniği ile izlenerek yavaşlatılmış oksitlenme süresinin belirlenmesi(11,19,20,21), aynı belirlemenin, çeşitli tekniklerle, oksitlenmede teşekkül eden hidroperoksitlerin tayiniyle yapılması(11,18,19) veya oksitlenen polimerde oluşan çapraz bağların "jel" miktarı ta-

vinleriyle, zincir bölünmelerinin ise çözelti viskozitesi tayinleriyle izlenmesi sonucunda yavaşlatılmış oksitlenme süresinin saptanması(8,20,22) gibi başka yöntemlerde kullanılmaktadır. Ayrıca, söz konusu edilen bütün bu yöntemlerin zaman alıcı ve titiz çalışmaları gerektirmesi nedeniyle, polimerik maddelerin ve polidienlerin oksitlenmeye dayanıklılıklarının ve değişik etkenlerin bu dayanıklılığa etkilerinin incelenmesi amacıyla çeşitli hızlandırılmış standart test metodları da geliştirilmiş bulunmaktadır(23,24,25,26). Ancak bütün bu testlerin çeşitli aksayan yönleri mevcut olup, kauçukların oksitlenmeye dayanıklılıkları hakkında bir fikir verebilmekte, elde edilen sonuçların gerçek koşullara korelasyonu mümkün olamamaktadır(27).

Polimerik maddelerin oksitlenmeyle bozunmalarının incelenmesinde kullanılan bir diğer teknik de DSC, "Differential Scanning Calorimetry" dir(28,29,30). Çalışmalarımızda kullanılan teknik olması nedeniyle bu konuda geniş bilgi III.3.3. DSC Deney Yöntemi ve Ek 1, DSC tekniği başlıkları altında verilmiştir.

BÖLÜM III

KİMYASAL MADDELER, KULLANILAN ALETLER, DENEYSEL YÖNTEMLER

III.1. KİMYASAL MADDELER

III.1.1. CBR Çözeltisi

CBR Türkiye'de Petkim Petrokimya A.Ş. tarafından Yarımca Kompleksinde çözelti polimerizasyonu yöntemiyle elde edilmektedir. Bu fabrikada benzen ve 1-buten'in sırasıyla 60/40 oranındaki karışımı çözücü, dietilaliminyum klorür ve kobalt oktaat ikilisi katalizör olarak kullanılmaktadır.

Üretim sırasında önce

1,3-butadien	% 22.0	} birbirine oranı 60/40
Benzen	% 46.8	
1-Buten	% 31.2	

bileşimindeki çözücü-monomer karışımı hazırlanır. Su polimerizasyonu yavaşlatıcı veya durdurucu etki yaptığından, bu karışım, destilasyon yöntemiyle kurutulur ve 15°C'ye soğutulduktan sonra reaktöre yüklenir. 1,3-butadienin polimerleştirilmesi için ikili bir katalizör sistemi kullanılmaktadır. Ayrıca, su fazla miktarlarda olduğu zaman polimerizasyonu önlemekte ise de, katalizör sistemini aktifleştirmek için az ve

kontrollu miktarlarda suya da ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle, kurutularak 15°C'ye soğutulmuş olan çözücü-monomer karışımı reaktöre yüklendikten sonra, katalizör sistemini oluşturan

- Dietil alüminyum klorürün benzendeki % 15'lik çözeltisinden
- Kobalt okteat'ın benzendeki % 5'lik çözeltisinden ve
- Demineralize su'dan

uygun miktarlarda reaktöre ilave edilir.

Polimerizasyon, birbirine seri olarak bağlı iki veya üç reaktörde gerçekleştirilir. Polimerizasyon egzotermik olduğundan, polimerizasyon sıcaklığının sabit tutulması için soğutmaya ihtiyaç duyulmaktadır. Bu soğutma, ısıнын etkisiyle buharlaşan çözgenin soğutularak reaktöre geri döndürülmesiyle (reflux) sağlanır.

Polimerizasyon, saatte bir alınan polimerizasyon karışımı numunelerinde % polimer miktarı ve elde edilen polimerdeki "mooney" viskozitesi tayinleriyle izlenir. % polimer miktarı ve "mooney" viskozitesi amaçlanan değerlere ulaşınca reaktöre metanol ilavesiyle polimerizasyon durdurulur ve elde edilen karışım "cement" adı altında "cement" depo tanklarına aktarılır.

CBR çözeltisi olan "cement"e önce istenilen miktarda oksitlenme yavaşlatıcısının benzendeki çözeltisi daha sonra ise su ilave edilir ve su buharı destilasyonu ile çözgen uzaklaştırılarak, CBR çöktürülür. Çökelmiş olan CBR'nin sudan ayrılıp kurutulmasıyla son ürün elde edilir.

Çalışmalarımızda kullanılan CBR çözeltisi Petkim-Ya-

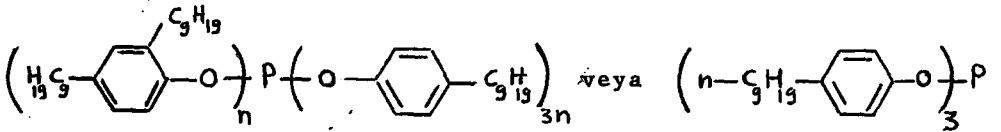
Yarımcı CBR fabrikasının "cement" depo tanklarından alınmış olup % 13 CBR içermektedir.

III.1.2. CBR

III.1.1'deki açıklamalardan anlaşıldığı gibi Petkim - Yarımcı CBR fabrikasından alınan CBR çözeltisi antioksidant içermemektedir. İstenilen miktarlarda antioksidant içeren CBR örnekleri hazırlamak için çalışmalarımızda kullanılan Deenax ve Polygard isimli oksitlenme yavaşlatıcılarının istenilen oranlarda karışımı hazırlanmış ve bu karışımlar benzende çözüldükten sonra CBR çözeltisine ilave edilmiştir. Daha sonra CBR çöktürülerek istenilen miktarlarda antioksidant içeren CBR örnekleri elde edilmiştir. Çalışmalarımızda kullanılan bu CBR örneklerinin özellikleri Cetvel 1'de gösterilmektedir.

III.1.3. Alkillenmiş Trifenil Fosfit

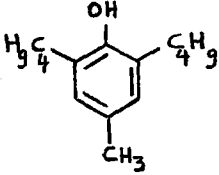
Polygard (plg) ticari adı ile Uniroyal Chimica SPA firmasından sağlanmıştır. Üretici firması tarafından tri (mono-ve-di-nonil-fenil karışımı) fosfit olarak tanımlanan plg için literatürde



formülleri verilmektedir(16,31). Çalışmalarımızda oksitlenme yavaşlatıcısı olarak kullanılan Plg'nin spesifikasyonu Cetvel 2'de gösterilmektedir.

III.1.4. Tersiyer Butil Katekol

Deenax (Dnx) ticari adı ile Kasching GmbH firmasından sağlanmıştır.



(2,6-di-terziyer butil katekol)

Kimyasal yapısındaki Dnx'in spesifikasyonu Cetvel 3'de verilmektedir. Bu madde çalışmalarımızda oksitlenme yavaşlatıcısı olarak kullanılmıştır.

III.1.5. Siklohegzan

UV çalışmalarında CBR ve oksitlenme yavaşlatıcısı çözeltileri hazırlanmasında kullanılan bu madde BDH firmasından analitik saflıkta sağlanmıştır.

III.1.6. Benzen

Oksitlenme yavaşlatıcısı ve kauçuk çözeltileri hazırlamakta kullanılan benzen, analitik saflıkta BDH firmasından sağlanmıştır.

III.2. KULLANILAN ALETLER

III.2.1. Merdaneli Karıştırıcı

CBR çözeltisinden kauçuk çöktürmek için Plantex (Division of Entwisle Gas Ltd.) nin laboratuvar tipi merdaneli karıştırıcısı kullanılmıştır.

III.2.2. UV Spektrofotometre

Hazırlanan CBR örneklerinde oksitlenme yavaşlatıcısı miktarının tayini için Varian Techtron, Model 635 UV-Vis. Spektrofotometre kullanılmıştır.

III.2.3. IR Spektrofotometre

DSC termogramlarından yavaşlatılmış oksitlenme sürelerinin uygun bir biçimde tayin edilebilmesi ve karbonil grubunun IR absorpsiyonunun izlenmesiyle düşük sıcaklıklardaki yavaşlatılmış oksitlenme sürelerinin saptanması amacıyla yapılan IR çalışmalarında Perkin-Elmer Model 377 IR Spektrofotometresi kullanılmıştır.

III.2.4. Termal Analiz Sistemi

CBR kauçuğunun oksitlenme ile bozunmasının incelenmesi için DSC bağlantılı DuPont Model 990 termal analiz sistemi kullanılmıştır.

III.2.5. CBR Spesifikasyon Test Aletleri

CBR kauçusunda spesifikasyon testleri için ASTM standartlarına uygun Mooney viskozimetre, merdaneli karıştırıcı, pres, mekanik test aleti v.s. kullanılmıştır.

III.3. DENEYSEL YÖNTEMLER

III.3.1. Kauçuk Çöktürme Yöntemi

Petkim-Yarımca CBR fabrikasında, kalite kontrolu amacıyla, laboratuvarında uygulanan yöntem çalışmalarımızda da kullanıldı. Bunun için istenilen oranda ve miktarda Dnx ve Plg karışımı hazırlandı. Bu karışım benzende çözüldü. Elde edilen Dnx-Plg çözeltisi, CBR çözeltisine karıştırıldı. Bu yolla Dnx-Plg katılmış CBR çözeltisi daha sonra merdaneleri 85°C'de ve merdane açıklığı 1.40 ± 0.127 mm olan merdaneli karıştırıcının merdaneleri üstüne yavaş yavaş döküldü. Çözünün tamamen uzaklaştırıldığıının belirlenebilmesi için bir iki geçişten sonra numune tartıldı. Ağırlık kaybı varsa mer-

danelemeye devam edildi. Ağırlık kaybı son bulunduğu zaman numune iki dakika daha milden geçirildi. Daha sonra, Dnx ve Plg'in CBR içinde homojen bir biçimde dağılmasını sağlamak amacıyla numune beş kez daha milden geçirildi. İkinci ve dördüncü geçişlerde numune ikiye kesilerek birbiri üstüne katlandı. Son geçişte ise numune doğrudan merdaneden geçirilerek tabaka halinde elde edildi.

III.3.2. CBR'nin İçerdiği Dnx-Plg Miktarının UV Spektrofotometresi ile Tayini

Polimerik maddelere katılan oksitlenme yavaşlatıcısının miktarı, bazı nedenlerle % 0.1 ile % 1 arasında değişmektedir. Bu nedenlerin başlıcaları;

- Yavaşlatıcının kimyasal yapısına bağlı olan "minimum kritik limit" ve "maksimum kritik limit",
- Yavaşlatıcının polimerik madde içinde difüzyon ve çözünme özellikleriyle polimerik maddeden buharlaşma yatkınlığı,
- Ekonomik faktörler

dir(14). Çalışmalarımızda, uygulanmakta olan miktar olması nedeniyle, Dnx + Plg CBR'ye % 1 katıldı. Ancak, toplam miktar % 1 olmak kaydıyla Dnx/Plg oranı değiştirildi. Ayrıca, belirli miktarlarda yavaşlatıcı içeren standard kauçuk numuneleri hazırlanmasındaki, buharlaşma yoluyla yavaşlatıcı kaybı, kauçuk içinde yavaşlatıcının homojen dağılmaması gibi darboğazlar literatürde belirtildiğinden(14), III.3.1'de hazırlanan standart numuneden yaklaşık 1'er gramlık numuneler alındı. Bu numunelerin 0.3 gr'lık kısmıyla UV spektrofotometresi kullanılarak Dnx+Plg miktarı tayin edildi. Bulunan değer % 1 $\pm$ 0.1 olduğu takdirde, numunenin geri kalan kısmı ile DSC çalışması yapıldı. UV spektrofotometresi ile yapılan Dnx+Plg miktarı

tainlerinde, ASTM-D 1416-76'ya uygun olarak geliştirilmiş olan ve Petkim-Yarımca CBR Fabrikasınca kalite kontrol amacıyla kullanılan metod, çalışmalarımızda da kullanıldı. Bu metod aşağıda açıklanmaktadır.

0.0001 g hassasiyetle yaklaşık 0.3 g kauçuk 10 ml'lik balon jojeye tartılır. Üzerine 60 cc siklohegzan koyularak mekanik çalkalayıcıda kauçuk tamamen çözününceye kadar çalkalanır (bu işlem yaklaşık 8 saat olabilir). Daha sonra çözelti siklohegzanla 100 cc'ye tamamlanır. Çözeltinin homojenliğini sağlamak için balonjoje elle iyice çalkalanır. Daha sonra birbirinin aynı olan iki kuarts hücre alınır. Hücrelerin çok temiz olmasına dikkat edilir. Hücrelere siklohegzan konulur ve 280, 305 ve 310 mikron dalga boyundaki absorpsiyonlar okunarak kaydedilir (kör deneme). Daha sonra referans bölmesinde siklohegzan bırakılarak numune bölmesine, eş bir kuarts hücre içinde kauçuk çözeltisi koyularak 280, 305 ve 310 mikron dalga boylarındaki absorpsiyonlar okunur. Bu okumalardan 280 mikrondaki yavaşlatıcı karışımı için, 305 ve 310 mikrondaki ise çözücü ve polimerin "background" etkisinin belirlenmesi için yapılır. 305 ve 310 mikrondaki okumalar lineer bir grafik kağıdında dalga boyuna karşı grafiğe alınarak 280 mikrona ekstrapole edilirse çözücü ve kauçuktan ileri gelen "background" etki bulunur.

$$\% \text{ (Ağırlıkça) Yavaşlatıcı} = \frac{(A' - B') \times 10}{C' \times K}$$

formülünden ağırlık yüzdesi olarak yavaşlatıcı miktarı hesaplanır. Burada;

A' = Okunan absorpsiyon eksi 280 mikrondaki kör deneme absorpsiyonu

B' = 305 ve 310 mikronlardaki absorpsiyonların 280 mikrona ekstrapole edilmesiyle elde edilen "background" etkisi

K = Absorptivite katsayısı

C' = Kauçuk numunesinin tartımı (gr)

10 = Seyreltme faktörünü

gösterir.

Absorptivite katsayısının hesaplanması için, Dnx-Plg karışımının, konsantrasyonu % 0.003 dolaylarındaki siklohegzanlı çözeltileri hazırlanır. Değişik konsantrasyonları olan bu çözeltilerin 280 mikrondaki absorpsiyonu okunur. Siklohegzanın 280 mikronda okunan absorpsiyon değerleri bu değerlerden çıkarılarak bulunan değerler konsantrasyona karşı grafiğe alınır. Elde edilen doğrunun eğimi hesaplanarak absorptivite değeri bulunur.

Bu çalışmalarda kullanılan kuartz hücrelerin kalınlığı (path length) 1.000 cm'dir.

III.3.3., DSC Deney Yöntemi

UV spektrofotometresi ile yavaşlatıcı konsantrasyonu tayin edilmiş olan kauçuk numunelerinde DSC yöntemi ile yavaşlatılmış oksitlenme süreleri belirlendi. Kauçukların oksitlenmesinde oksijenin kauçuğun yüzeyinden absorplanması söz konusu olduğundan III.3.1'de hazırlanmış olan yavaşlatıcı içeren kauçuk örneklerinden yüzey alanı ve ağırlıkları birbirine yakın (yaklaşık 0.0250 gr ve 0.25 x 0.25 cm yüzey alanı) örnekler kesilerek alüminyum DSC kapsüllerine yerleştirildi. DSC hücresinin numune bölümüne bu kapsuller ağız açık ola-

arak yerleştirilerek havayla teması sağlandı. DSC hücresinin referans bölümüne ise boş bir alüminyum kapsül yerleştirildi. Daha sonra DSC hücresi kapatıldı. Termal analiz sistemi zaman bazına göre ayarlandıktan sonra istenilen sıcaklıkta, izotermal çalışılarak, zaman bazında 1 inch'in tekabül ettiği süre değiştirildi ve en iyi termogramların elde edildiği zaman bazı saptandı. Elde edilen termogramlardan yavaşlatılmış oksitlenme süreleri okundu. Yavaşlatılmış oksitlenme süreleri okunurken numunenin çalışma sıcaklığına gelmesi için geçen süre dikkate alınmadı. Şekil 1'de Dnx/Plg oranı 40/60 olmak kay-ıyla % 1 yavaşlatıcı içeren CBR kauçuğunun 160°C'deki tipik termogramları örnek olarak gösterilmektedir.

Bu çalışmalar Dnx/Plg oranı değişik kauçuk örneklerinin değişik sıcaklıklarda termogramları çizilerek tekrarlandı.

II.3.4. IR Spektrofotometresi ile Yapılan Tayinler

Çalışmalarımızda, CBR kauçuğunun oksitlenmesinde Dnx/Plg'in yavaşlatıcı etkenliği, IR spektrofotometresi ile incelendi. Bu çalışmalar, DSC yöntemiyle bulunan yavaşlatılmış oksitleme süresinin, IR spektrofotometresi ile yapılan tayinlerle doğrulanması ve düşük sıcaklıklardaki yavaşlatılmış oksitlenme sürelerinin belirlenmesi amacıyla yapıldı. Yavaşlatılmış oksitlenme süreleri, oksitlenmeyle meydana gelen karbonil grubunun absorbansının zamanla değişimi izlenerek belirlendi.

Bu amaçla CBR numunesinin benzendeki % 2.5'luk çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltiden NaCl veya KBr IR hücresi üzerine eşit miktarda damlatılarak çözücüsü oda sıcaklığında buharlaştırıldı ve daha sonra vakumlu etüvde, oda sıcaklığında ve karanlıkta kurutuldu. Bu işlemlere istenilen kalınlıkta kauçuk filmi elde edilinceye kadar devam edildi.

Kauçuk filmlerinin kalınlıkları, CH_2 ve CH_3 gruplarının C-H bağ osilasyonlarına ait, 1458 cm^{-1} deki absorbands izlenerek kontrol edildi(10,20). Daha sonra, üzerinde CBR filmi oluşturulan hücre istenilen sıcaklıktaki etüvde istenilen süre bekletildi ve IR spektrumu çizildi. Çalışmalarımızın başlangıcında herbir süre için, 1458 cm^{-1} deki absorbands kontrol edilerek, yeni bir film hazırlandı. Ancak, herbir süre için yeni bir film hazırlanması yerine aynı filmin belirli süreler sonunda etüvden alınarak, çalışılan bölgedeki ($1900 \text{ cm}^{-1} - 1350 \text{ cm}^{-1}$) IR spektrumun süratle çekilip tekrar etüve konulması ve çalışmaya devam edilmesi halinde de aynı sonuçların elde edildiğinin belirlenmesi üzerine, bu yöntem terkedildi. Çalışmalara herbir çalışma sıcaklığı için, aynı kalınlıkta olmak kaydıyla, yeni bir film hazırlanarak devam edildi. Elde edilen IR spektrumlarından, 1715 cm^{-1} deki karbonil grubu absorbandsları "base line" metoduna göre hesaplandı(10,20).

Karbonil grubunun 1715 cm^{-1} deki absorbandsı zamana karşı grafiğe alındı. Elde edilen grafikte bu absorbandsın değişim hızının arttığı nokta belirlenerek yavaşlatılmış oksitlenme süresi saptandı.

Sekil 2'de oksitlenmiş ve oksitlenmemiş CBR örneklerinin IR spektrumları örnek olarak gösterilmektedir.

III.3.5. CBR Spesifikasyon Testleri

CBR spesifikasyon testleri ASTM metodlarına uygun olarak Petkim A.Ş. Yarımca Kompleksi Merkez Kontrol Laboratuvarınca gerçekleştirildi. Ancak, IR spektrofotometresi ile CBR'nin "stereoregular" yapısı(21) ve gözelti viskozitesi tayinleriyle molekül ağırlığı(32,33,34) tarafımızca belirlendi.

BÖLÖM IV

DENEY SONUÇLARI

Bu çalışmalarda yapılan deneyler birbirini tamamlayan üç bölümde toplandı.

1. DSC termogramlarında uygun ve doğru yavaşlatılmış oksitlenme sürelerinin belirlenmesi,
2. Dnx, Plg ve karışımlarının oksitlenme yavaşlatıcısı (antioksidant) etkenliğinin belirlenmesi ve aktivasyon enerjilerinin hesaplanması,
3. Dnx/Plg'li CBR'nin depolama süresinin belirlenmesi ve DSC sonuçlarıyla korelasyonu çalışmaları, seçilen % 1 antioksidant konsantrasyonunun uygunluğunun kontrolü.

Literatürde, DSC termogramlarında yavaşlatılmış oksitlenme süresi olarak, bazı hallerde, incelenen örnekte endotermik veya egzotermik hiçbir reaksiyonun bulunmadığı süre(27,29, 35) esas alınmaktadır. Başka bazı hallerde ise, termogram eğrilerindeki tepe noktasının oluşumu için geçen süre, yavaşlatılmış oksitlenme süresi olarak kabul edilmektedir(30). Burada bir belirsizlik olduğundan, doğru ve uygun olan yavaşlatılmış oksitlenme sürelerinin DSC termogramlarından seçimi için öncelikle bazı çalışmalar yapılması zorunlu oldu. Bu amaçla, IR spektroskopisi yönteminden yararlanıldı. Daha son-

ra ise, Dnx/Plg oranı 10/90, 20/80, 30/70, 40/60, 50/50, 60/40, 70/30, 80/20 ve 90/10 alınarak Dnx+Plg miktarı % 1 olan CBR örnekleri hazırlandı ve bu örneklerin değişik sıcaklıklardaki DSC termogramları çizildi. Elde edilen termogramlardan, literatürde belirtilen her iki yöntemle de yavaşlatılmış oksitlenme süreleri belirlendi ve böylece, en etken ve en ekonomik Dnx/Plg oranı saptandı. CBR'nin oksitlenmesi için, çalışma koşullarındaki, aktivasyon enerjileri hesaplandı. Bu deney sonuçlarından CBR'nin depolama süresi hakkında gerekli bilgiler elde edildi.

IV.1. DSC TERMOGRAMLARINDA UYGUN YAVAŞLATILMIŞ OKSİTLENME SÜRELERİNİN IR SPEKTROSKOPİSİ TEKNİĞİ İLE SAPTANMASI

Oksitlenme ile bozunmaya uğramış ve uğramamış CBR'nin IR spektrumları Şekil 2'de gösterilmektedir. Söz konusu spektrumlardaki absorpsiyonların açıklaması, literatürden yararlanılarak(11,35) Cetvel 4'de toplanmıştır. Şekil 2'deki spektrum, Dnx/Plg oranı 30/70 olan Dnx, Plg karışımından % 1 içeren CBR'ye ait olup, çalışmalarımızın bu bölümünde söz konusu CBR kullanılmıştır.

Görüldüğü gibi oksitlenme ile bozunan CBR'nin IR spektrumundan, oksitlenme ile bozunmayla meydana gelmesi gereken ürünler izlenebilmektedir. Oksitlenmeyle meydana gelen piklerden 1715 cm^{-1} 'deki karbonil piki en belirgin pik olup izotermal koşullarda oksitlenmeyle bozunmanın izlenmesinde kullanılmıştır. Bu amaçla, sodyum klorür sel üzerine benzendeki çözeltisinden eşit kalınlıkta hazırlanan CBR filimleri 150°C 'deki etüvde belirli sürelerde oksitlenmeyle bozunmaya uğratılmış ve daha sonra IR spektrumları çizilmiştir. 150°C 'deki etüvde bekleme süresiyle 1715 cm^{-1} 'deki pikin değişimi Şekil 3'de gösterilmektedir. Her bir oksitlenme süresi sonundaki absorpsiyon, ilgili eğrilerinden "base-line" yöntemine göre hesaplanmış olup, iki absorpsiyon arasındaki farktan, oksitlen-

me süresi için 1715 cm^{-1} deki karbonil absorpsiyonu hesaplanmıştır. % 1 yavaşlatıcı (Dnx/Plg, 30/70) içeren CBR'nin 150°C de, havadaki oksitlenmesiyle söz konusu pikin absorbans değerlerindeki değişme zamanının fonksiyonu olarak Cetvel 5'de gösterilmektedir. Bu değerlerin grafiğe çizilmesiyle elde edilen eğri Şekil 4'dedir. Şekil 5'de ise aynı kauçuk örneğinin 150°C de, havadaki termogramı, Şekil 4 ile birlikte gösterilmektedir.

Görüldüğü gibi DSC termogramında herhangi bir endotermik veya egzotermik reaksiyonun gözlenmediği süre ile karbonil gruplarının henüz meydana gelmediği süre birbiri ile uyum içinde gözükmemektedir. Buna karşılık, termogram eğrilerinde tepe noktasının oluşumu için geçen sürede, dikkate değer miktarlarda karbonil grupları meydana gelmiş, diğer bir deyişle oksitlenme başlamış bulunmaktadır. Termogram eğrisi pikinin bitiminde ise, oksitlenme olayının büyük ölçüde tamamlanmış olduğu anlaşılmaktadır. Bu bulguların ışığında DSC termogramlarında, endotermik veya egzotermik herhangi bir reaksiyonun gözlenmediği sürenin uygun yavaşlatılmış oksitlenme süresi olarak seçilmesi gerektiği sonucuna varılmaktadır. Bu nedenle, çalışmalarımızın bundan sonraki bölümlerinde yavaşlatılmış oksitlenme süreleri, DSC termogramlarından yukarıda belirtilen biçimde saptanmış, ancak, yeri geldikçe, bu yolla elde edilen sonuçlar, termogram eğrisinin tepe noktasına eriştiği süre esas alınarak elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

IV.2. Dnx, Plg ve KARIŞIMLARININ OKSİTLENMEYİ YAVAŞLATICI ETKENLİĞİNİN BELİRLENMESİ

Çalışmalarımızın bu bölümünde, yavaşlatıcı karışımındaki Dnx yüzdesi 0 ile 100 arasında değişen, Dnx/Plg yavaşlatıcı karışımından % 1 içeren CBR örnekleri hazırlandı. Bu örneklerin, UV spektroskopik yöntem ile içerdikleri yavaşlatıcı

miktarı tayin edildikten sonra 170-130°C arasında seçilen belirli sıcaklıklarda izotermal çalışılarak, termogramlardan yavaşlatılmış oksitlenme süreleri okundu. Şekil 6a ve 6b'de söz konusu CBR örnekleri için 150°C de elde edilen termogramlar gösterilmektedir. Bu termogramlardan endotermik veya egzotermik herhangi bir reaksiyonun olmadığı süre (t_1) ve termogramın tepe noktasına erişilmesi için geçen süre (t_2) esas alınarak belirlenen yavaşlatılmış oksitlenme süreleri Cetvel 6'da toplanmıştır. Şekil 7'de ise söz konusu sürelerin, yavaşlatıcı karışımındaki Dnx yüzdesine göre grafiğe çizilmesiyle elde edilen eğriler gösterilmektedir.

Görüldüğü gibi, her iki yöntemle tayin edilen yavaşlatılmış oksitlenme sürelerinden elde edilen eğriler büyük benzerlik göstermektedir. Bu nedenle, bu çalışmalardan, antioksidant etkenliklerinin birbiriyle kıyaslanması amacıyla yapılan çalışmalarda, DSC termogramlarında tepe noktasına erişmesi için geçen sürenin, yavaşlatılmış oksitlenme süresi olarak alınmasında bir sakınca olmadığı anlaşılmaktadır. Ayrıca, elde edilen termogramlardan, tepe noktasına erişilmesi için geçen süre daha az hatayla ve kolaylıkla okumak mümkün olduğundan, kıyaslamalı çalışmalarda daha uygun bir seçim olduğu görüşünde doğabilmektedir. Elde edilen yavaşlatılmış oksitlenme sürelerinin mutlak değerlerinin kullanılacağı çalışmalarda ise, gerçek yavaşlatılmış oksitlenme süreleri olan, DSC termogramlarındaki endotermik veya egzotermik herhangi bir olayın olmadığı süre kullanılmalıdır.

Şekil 7'nin incelenmesinden önemli bazı sonuçlara varılmaktadır. Ancak, bu sonuçların genelleştirilmesinden önce Şekil 7'nin elde edilmesine olanak veren 150°C deki çalışmaların başka sıcaklıklarda da tekrarlanması uygun bulunmuştur. Bu amaçla, Dnx yüzdesi değişen (% 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100) Dnx, Plg karışımları hazırlanmış ve bu karışımlardan CBR'ye % 1 katılarak (Dnx+Plg=% 1) CBR örnekleri elde edilmiştir. Bu örneklerin UV spektroskopisi yöntemiyle Dnx+Plg

yüzdesi kontrol edildikten sonra, 160°C, 140°C; 135°C, 130°C ve 120°C de izotermal çalışılarak termogramları çizilmiştir. Bu termogramlar kullanılarak belirlenen yavaşlatılmış oksitlenme süreleri, ilgili sıcaklık ve Dnx yüzdeleri de belirtilerek Cetvel 7'de toplanmıştır. Cetvel 7'deki değerlerin grafiğe çizilmesiyle elde edilen, yavaşlatılmış oksitlenme süresinin sıcaklık ve yavaşlatıcı karışımındaki Dnx yüzdesi ile değişimini gösteren eğriler Şekil 8a ve b'de verilmektedir.

Şekil 7, Şekil 8a ve Şekil 8b'nin incelenmesinden, yavaşlatıcı karışımındaki etken yavaşlatıcının Dnx olduğu açıkça görülmektedir. Dnx'in 2,6-ditersiye butil katekol, Plg'in ise tri(mono-ve-di-nonil-fenil karışımı) fosfit kimyasal yapılarında olması nedeniyle, elde edilen bu sonucun uygun olduğu söylenebilmektedir. Zira, karışımındaki Plg, "metal scavenger" olarak etkili olmakta ve böylece CBR içindeki metalik safsızlıkların oksitlenmeyi katalize etmesini önlemektedir. Buna karşılık Dnx, oksitlenmenin meydana gelişinde ana faktör olan serbest radikallerle doğrudan reaksiyona girerek serbest radikallerin polimer molekülüne saldırmasını önlemektedir. Ayrıca, Dnx'in, hidroksil grubuna göre para konumunda bir metil ve orto konusunda iki t-butil grubu olmak üzere her üç konumda da alkillenmiş bir fenol olması oldukça etken bir fenolik yavaşlatıcı olmasını gerektirmektedir(16,20). Diğer bir deyişle, CBR'nin oksitlenmesinde Dnx'in doğrudan etken, Plg'nin ise ikincil bir biçimde etken birer yavaşlatıcı olması gerekmektedir. Şekil 7 ve Şekil 8a'nın incelenmesinden elde edilen, Dnx'in daha etken olduğu şeklindeki sonuç bu görüşleri doğrulamaktadır.

Söz konusu şekillerin incelenmesinden yavaşlatıcı karışımındaki Dnx/Plg oranının 55/45 olduğu hallerde sinerjizm olayının meydana geldiği anlaşılmaktadır. Yani, Dnx/Plg, 55/45 olduğunda elde edilen yavaşlatıcı etkenliği, Dnx ve Plg'in

ayrı ayrı yavaşlatıcı etkenliklerinin toplamına eşit veya daha fazla olmaktadır. Yavaşlatıcı etkenliği diğerinden daha az olan yavaşlatıcı Plg olduğuna göre, Dnx/Plg, 55/45 olduğunda, Plg, Dnx için sinerjist olmaktadır.

Şekil 8a'nın incelenmesinden elde edilen önemli bir diğer sonuçta, % 100 Dnx'dan % 1 kullanmakla, Dnx/Plg, 40/60 olan yavaşlatıcı karışımından % 1 kullanmanın yaklaşık aynı yavaşlatıcı etkiyi gösterdiğidir. Dnx'in Plg'nin fiyatının 2,5 katı civarında olduğu gözönünde bulundurulduğunda, ortaya çıkan bu sonucun uygulamada ekonomik önem taşıdığı anlaşılmaktadır.

IV.3. AKTİVASYON ENERJİLERİNİN HESAPLANMASI

Yavaşlatılmış oksitlenme süresince meydana gelen karışık reaksiyonlarla yavaşlatıcının etkisi tükenmekte ve daha sonra hızlı bir oksitlenme başlamaktadır. Söz konusu yavaşlatılmış oksitlenme süreleri, reaksiyon hızlarının, hız sabitlerinin, başlangıç konsantrasyonlarının ve yüzde dönüşümün fonksiyonudur. Yani bir reaksiyon sıcaklığı için,

$$t = f(C_1, C_2, X)/K_C \quad \text{dir.} \quad (I)$$

Burada;

t = Yavaşlatılmış oksitlenme süresi,

X = Yüzde dönüşüm,

C_{1,2} = Reaksiyona giren maddelerin başlangıç konsantrasyonları,

K_C = Toplam (overall) hız sabitidir.

Yavaşlatılmış oksitlenme süreleri sonundaki dönüşümlerin, başlangıçtaki konsantrasyonların ve çeşitli reaksiyonlarda ortaya çıkan değişikliklerin aynı olduğunu dikkate alarak belirli Dnx/Plg karışımından eşit miktarda yavaşlatıcı

içeren CBR örnekleri için

$$f(C_1, C_2, X) = B = \text{Sabit} \quad (\text{II})$$

eşitliğini yazabiliriz.

Bu nedenle,

$$t = \frac{B}{K_C}$$

olur.

K_C reaksiyon hız sabiti için Arrhenius denklemi

$$K_C = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{III})$$

$$t = \frac{B}{A e^{-\frac{E_a}{RT}}} \quad (\text{IV})$$

$$\ln t = \ln \frac{B}{A} + \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (\text{V})$$

olacaktır.

Görülüyor ki, DSC termogramlarından çeşitli sıcaklıklar için elde edilen yavaşlatılmış oksitlenme sürelerinin logaritmaları, $1/T$ ye karşı grafiğe çizildiğinde bir doğru elde edilmesi ve söz konusu doğrunun eğiminin E_a/R ye eşit olması gerekmektedir. Şekil 9'da Dnx/Plg, 40/60 ve 30/70 olan CBR örneklerinin, Şekil 10'da Dnx/Plg 20/80, 10/90 ve yavaşlatıcı içermeyen CBR örneklerinin, Şekil 11'de ise Dnx/Plg 50/50, 90/10 ve 100/0 olan CBR örneklerinin yukarıda belirtilen yöntemle elde edilen Arrhenius çizimleri gösterilmektedir. Bu çizimlerden elde edilen aktivasyon enerjileri ise Cetvel 8a'-da toplanmıştır.

Görüldüğü gibi Şekil 9, 10 ve 11'deki Arrhenius çizimlerinden elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri CBR'nin içerdiği yavaşlatıcının etkenliğine göre değişmektedir.

Dnx+Plg karışımında Dnx'in miktarı, Dnx/Plg, 100/0 olan örnek için hesaplanan aktivasyon enerjisi 26.2 kcal/Mol'dür. Buna karşılık, Dnx/Plg 10/90 olan örnek için 42.7 kcal/mol, yavaşlatıcı içermeyen CBR için ise 43.0 kcal/mol değerleri elde edilmektedir. Ayrıca Dnx/Plg 30/70 örneği için 120-150°C arasında 30.2 kcal/mol, 150-170°C arasında 43.7 kcal/mol olmak üzere iki ayrı aktivasyon enerjisi değeri elde edilmektedir.

Literatürden elde edilen, değişik oksitlenme ile bozunma reaksiyonlarına ait aktivasyon enerjileri Cetvel 8b-I, II ve III'de toplanmıştır(12,36,37,38). Görüldüğü gibi, oksitlenme ile bozunma sırasında meydana gelen çok çeşitli reaksiyonlardan,

- Serbest radikalleri ve hidroperoksitleri oluşturan reaksiyonlarının aktivasyon enerjileri 0-17 kcal/mol,
- Dealkilasyon ve çifte bağ oluşturan reaksiyonların aktivasyon enerjileri 23-37 kcal/mol
- Zincir kırılma reaksiyonlarının aktivasyon enerjileri ise 38-44 kcal/mol'dür.

Bu durumda, Dnx+Plg karışımından % 1 katılmış CBR örneklerinin havadaki termal oksitlenmesinde, 120-150°C arasındaki sıcaklıklarda, Dnx/Plg 100/0 ile Dnx/Plg 30/70'e kadar genellikle dealkilasyon ve çapraz bağlanma reaksiyonları ve/veya zincir kırılmadan meydana gelen reaksiyonlarla zincir kırılma reaksiyonları birlikte meydana gelmektedir. Buna karşılık, Dnx'in karışımdaki miktarı % 30'un altına düşürüldüğünde ve yavaşlatıcı katılmadığı takdirde zincir kırılma reaksiyonları baskın hale gelmektedir. 150°C'nin üstündeki sı-

caklıklarda ise (150°C - 170°C) Dnx/Plg 30/70 olan CBR örneklerinde de zincir kırılma reaksiyonları baskın hale gelmekte, ancak Dnx/Plg 40/60 olduğu, yani Dnx miktarı arttırıldığı takdirde zincir kırılma reaksiyonlarının etkenliğinin azaltıldığı anlaşılmaktadır. Bu sonuçlardan Dnx'in, Plg'a kıyasla daha etken bir oksitlenme yavaşlatıcısı olduğu sonucuna bir kere daha varılmaktadır. Zira, Dnx'la zincir kırılma reaksiyonlarının Plg'a kıyasla daha uzun süreler engellediği anlaşılmaktadır. Zincir kırılma reaksiyonları polimerik maddelerin oksitlenme ile bozunmalarının son aşama reaksiyonları olup, polimerik maddelerin kullanım alanlarına dönük özelliklerini olumsuz yönde ve geniş ölçüde etkilemektedir.

Bu çalışmadan elde edilen bir diğer sonuç, katı haldeki polimerik maddelerde sık sık rastlandığı gibi(38) CBR'nin havadaki termal oksitlenmesinin sıcaklıkla kademeli bir kinetik gösterdiğidir. Polimerik maddelerin yapılarındaki, bölgesel farklılıklar (kristalin, amorf, gerilimli, çapraz bağlı vs) nedeniyle, katı haldeki bir polimer, kinetik açıdan hero-tojen bir ortam oluşturmaktadır. Dolayısıyla, katı haldeki polimerik maddelerin değişik bölgelerindeki reaksiyonlar birbirinden farklı hızlarda meydana gelmekte, polimerik maddelerin değişik bölgelerindeki reaksiyon hız sabitleri bir dağılım göstermektedir. Düşük sıcaklıklarda, polimerik maddenin belirli bölgelerinde hızlı olmayan, diğer bazı bölgelerinde ise meydana gelemeyen reaksiyonlar, sıcaklığın arttırılmasıyla veya ilerleyen reaksiyonlar sonucu polimerik ortamda meydana gelen yapısal değişikliklerin etkisiyle bu bölgelerde de dikkate değer hızlara erişebilmektedirler. Katı ortamdaki polimer molekülünün hareket kabiliyeti de bu konuda diğer bir etken olarak önemli bir rol oynamaktadır. Bu nedenlerle sıcaklık değişimleri, buna bağlı olarak polimerik ortamın viskozitesinde ve diğer özelliklerinde meydana gelen değişiklikler, polimerik ortamdaki reaksiyonların hızına etki etmekte ve katı haldeki polimerik maddeler kademeli bir kinetik göstermektedirler. Nitekim bu çalışmada elde edilen aktivasyon enerji-

lerinin Cetvel b-I, II ve III deki değerlerle karşılaştırılmasından, çalışma sıcaklıklarımız olan 120°C-170°C ler arasında, Dnx/Plg 30/70' yavaşlatıcıdan % 1 içeren CBR için aktivasyon enerjisi 30.3 kcal/mol ve 43.7 kcal/mol olan iki değişik kinetik aşamasının bulunduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca, düşük sıcaklıklarda ve atmosferik koşullarda zincir kırılma reaksiyonlarının pek seyrek olduğu, buna karşılık zincir kırılmalarına yol açmadan meydana gelen oksitlenme reaksiyonlarının çok baskın olduğu ($E_a=1-17$ kcal/mol) bir başka kinetik aşamasının da mevcut olması gerekmektedir. Zira elde edilen $E_a=30$ kcal/mol değeri ile 25°C için yapılan yavaşlatılmış oksitlenme süresi hesaplamalarında, gerçeklerle bağdaşamayacak derecede uzun yavaşlatılmış oksitlenme süreleri ortaya çıkmaktadır. Örneğin, % 1 yavaşlatıcı içeren (Dnx/Plg, 40/60) CBR örnekleri için, Arrhenius çizimlerden, 25°C'deki yavaşlatılmış oksitlenme süresi 1335 ay (110 yıl) bulunmaktadır. Bu nedenle, çalışma sıcaklıklarımızda elde edilen kinetik bulgularla oda sıcaklığındaki yavaşlatılmış oksitlenme sürelerinin doğrudan elde edilmesi mümkün görülmemektedir.

Elde edilen bu sonuçların ışığında, CBR için düşük sıcaklıklarda yavaşlatılmış oksitlenme süreleri tayin edilmiş ve bu amaçla IR spektrofotometrik yöntemden yararlanılmıştır. III-4'de belirtilen yöntemle KBR seller üzerinde hazırlanan Dnx/Plg 40/60 yavaşlatıcı karışımından % 1 içeren CBR filmlerinin 100°C, 75°C ve 72°C'de, değişik bekleme zamanlarındaki IR spektrumları çizilmiş ve 1715 cm^{-1} deki karbonil grubu absorbansı "base-line" yöntemiyle hesaplanarak zamana karşı grafiğe çizilmiştir. 1715 cm^{-1} deki karbonil pikinin 100°C, 75°C ve 72°C de zamanla değişiminden hesaplanan absorbans değerlerinin zamanla değişimleri Cetvel 9a, 9b ve 9c'de toplanmıştır. Bu cetvellerdeki absorbans değerlerinin zamana karşı grafiğe çizilmesiyle elde edilen eğriler ise, Şekil 12'de verilmektedir.

Bu eğrilerde, 1715 cm^{-1} deki karbonil absorbandsının eğişmediğı süre yavaşlatılmış oksitlenme süresi olarak alın-
ığında, 100°C için 3 saat, 75°C için 22 saat ve 72°C için 30
aat yavaşlatılmış oksitlenme süresi olarak belirlenmektedir.
V) nolu eşitlikten yararlanılarak bu yavaşlatılmış oksitlenme
üreleriyle elde edilen Arrhenius çizimi Şekil 13'dedir. Şe-
il 13'deki doğrunun eğiminden yararlanılarak hesaplanan
ktivasyon enerjisi ise 17.5 kcal/mol 'dür. Bu değ er CBR nin
avadaki oksitlenmeyle termal bozunmasının üç kademeli bir
inetiğe sahip olduğunu göstermektedir. Bunlar, $E_a=17.5$ olan
irinci kademe, $E_a=27\text{ kcal/mol}$ olan ikinci kademe ve $E_a=42$
cal/mol olan üçüncü kademedir. Düşük sıcaklıklarda düşük ak-
ivasyon enerjili reaksiyonlar yüksek sıcaklıklarda ise yük-
ek aktivasyon enerjili reaksiyonlarla oksitlenme meydana
elmektedir.

Şekil 13'den yararlanılarak 25°C deki yavaşlatılmış
ksitlenme süresi yaklaşık 6 ay olarak hesaplanmaktadır.
erçekte ise yavaşlatılmış oksitlenme süresinin bu değ erin
stünde olması gerekmektedir. Zira oksitlenme, moleküler oksi-
enin yüzeyden kauçuğa difüzlenmesi ile meydana gelmektedir.
üzeyde meydana gelen oksitlenmiş polimer tabakasının gözle
arkedilmesi veya spesifikasyona yansması, söz konusu olan
BR örneğinin birim ağırlık/yüzey alanı oranının büyüklüğüne
ağılı olacaktır.

Bu nedenle, 25°C de oksitlenme ile karbonil grupları-
ın ilk meydana gelmeye başladığı süre olarak belirlenen 6
ydan daha sonraları, oksitlenmeden kaynaklanan renklenmenin
eya spesifikasyondan sapmalarının saptanması gerekmektedir.
iğer bir deyişle Dnx/Plg 40/60 karışımından % 1 içeren CBR
rneklerinin altı aydan fazla depolanabilmesi beklenmelidir.

IV.4. YAVAŞLATICI ETKENLİĞİNİN KIYASLANMASI

Yukarıdaki açıklamalardan anlaşılacağı üzere, yüksek sıcaklıklar gerektiren DSC çalışmalarının sonuçlarının doğrudan atmosferik sıcaklıklardaki yavaşlatıcı etkenliğine bağlanması olası gözükmemektedir. Ancak, yavaşlatıcı etkenliklerinin bir kıyaslamasının yapılabilceği anlaşılmaktadır. Dnx/Plg, 40/60 karışımından % 1 içeren CBR örneklerinin yavaşlatılmış oksitlenme sürelerini referans olarak kabul edelim ve bu karışımın etkenliğine % 100 diyelim. Söz konusu örneklerin yavaşlatılmış oksitlenme süreleri aynı sıcaklıktaki Dnx/Plg, 30/70, 20/80 ve 10/90 olan CBR örneklerinin yavaşlatılmış oksitlenme süreleriyle oranlandığında bu örnekler içinde birer % etkenlik değeri elde edilebilmektedir. Açıklanan bu yöntemle elde edilen % etkenlik değerleri sıcaklığa karşı grafiğe çizildiğinde Şekil 14'de gösterilen eğriler elde edilmektedir. Görüldüğü gibi, Dnx/Plg oranı değiştikçe, yüksek sıcaklıklarda % etkenlik sıcaklıkla değişmekte, buna karşılık, düşük sıcaklıklarda % etkenliğin hemen hemen sabit kaldığı anlaşılmaktadır. Örneğin, 110°C-140°C arasında Dnx/Plg, 40/60 karışımından % 1 kullanılması halinde, oksitlenmeyi yavaşlatma etkisi % 100 alındığına göre, Dnx/Plg, 30/70, 20/80 ve 10/90 karışımlarından aynı miktar kullanıldığında, oksitlenmeyi yavaşlatma etkileri sırasıyla % 68, % 58 ve % 45 olmalıdır. Yüzde etkenliğin düşük sıcaklıklarda sabit kaldığı görüşüyle, 110°C'nin altındaki sıcaklıklarda da yukarıda belirtilen etkenlik yüzdelerinin geçerli olması beklenmelidir. Örneğin, Şekil 13 deki Arrhenius çiziminden Dnx/Plg, 40/60 karışımından % 1 içeren CBR örnekleri için yavaşlatılmış oksitlenme süresi 6 ay olarak bulunmaktadır. Dnx/Plg 20/80 için yukarıdaki görüşle bulunan % etkenlik % 58 olduğuna göre, 25°C de Dnx/Plg 20/80 için yavaşlatılmış oksitlenme süresi 3,4 ay olmalıdır.

Yukarıda açıklanan görüşlerin kontrol edilebilmesi için

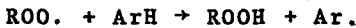
Öncelikle, etkenliği % 100 kabul edilen Dnx/Plg, 40/60 karışımından % 1 içeren CBR örnekleri hazırlanmış ve oda sıcaklığında bekletilerek belirli zaman aralıklarında alınan örneklerle spesifikasyon özellikleri kontrol edilmiştir. Böylece Şekil 13'deki Arrhenius çiziminden elde edilen 25°C deki yavaşlatılmış oksitlenme süresinin deneysel sonuçlarla doğrulanması amaçlanmıştır. Daha sonra, Dnx/Plg, 20/80 örneklerinin, IR çalışmalarıyla, düşük sıcaklıklardaki yavaşlatılmış oksitlenme süreleri belirlenerek Arrhenius çiziminin elde edilmesi ve bu çizimden elde edilecek oda sıcaklığındaki yavaşlatılmış oksitlenme süresinin Şekil 14'den elde edilen süreyle (~3,5 ay) uyum içinde olup olmadığının belirlenmesi uygun bulunmuştur.

Ancak, bütün bu çalışmalardan önce, çalışmalarımızda kullanılan (Dnx+Plg) % 1 yavaşlatıcı yüzdesinin, kullanılan yavaşlatıcılar için uygun bir konsantrasyon olup olmadığı kontrol edilmiştir.

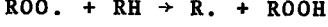
IV.5. YAVAŞLATICI KONSANTRASYONUNUN KONTROLU

Bu çalışmada oksitlenme yavaşlatıcısı olarak Dnx ve Plg'in değişen oranlardaki karışımından CBR'ye % 1 katılmıştır. Genelde, oksitlenme yavaşlatıcıları polimerik maddelere belirli miktar aralıklarında katıldıklarında, oksitlenmeyi yavaşlatma etkileri, konsantrasyonla lineer olarak değişmektedir(14). Yavaşlatıcının konsantrasyonu, belirli bir miktarın altında (alt kritik konsantrasyon) veya üstünde (üst kritik konsantrasyon) olduğunda yavaşlatıcının etkenliğinde azalma meydana gelmektedir.

Alt kritik limitin altındaki yavaşlatıcı konsantrasyonlarında,

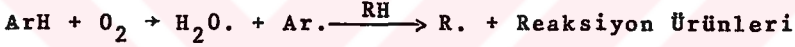


kinetik zincir son bulma reaksiyonlarının hızı,



zincir çoğalma reaksiyonlarının hızından yavaştır. Burada ArH yavaşlatıcı maddeyi gösterir.

Üst kritik limitin üstündeki yavaşlatıcı konsantrasyonlarında da yavaşlatıcının etkenliği düşmektedir. Çünkü, yavaşlatıcının moleküler oksijenle reaksiyona girmesiyle, aşağıda gösterildiği gibi, alkil radikalinin konsantrasyonu artmakta ve bunun sonucu olarak zincir dallanmasının yol açtığı bozunmalar fazlalaşmaktadır.



Görüldüğü gibi, kullanılan yavaşlatıcı miktarının, alt ve üst kritik konsantrasyonlar arasında bulunması, etkenliğin konsantrasyonla değişiminin lineer olması gerekmektedir. Bu hususun belirlenmesinin, gereğinden fazla yavaşlatıcı kullanılmasının önlenmesi nedeniyle ekonomik önemi de bulunmaktadır(14)..

Çalışmalarımızda kullanılan yavaşlatıcı miktarının uygunluğunun kontrolü amacıyla, Dnx/Plg oranı 30/70 olan yavaşlatıcı karışımından, değişik konsantrasyonlarda yavaşlatıcı içeren CBR numuneleri hazırlandı. Hazırlanan bu örneklerde UV spektrofotometrik yöntemle yavaşlatıcı miktarları tayin edildikten sonra 130°, 140° ve 150°C'deki DSC termogramları çizildi ve bu termogramlardan okunan yavaşlatılmış oksitlenme süreleri konsantrasyona karşı grafiğe aktarıldı. Bu yolla elde edilen yavaşlatıcı etkenliklerinin konsantrasyonla değişim eğrileri Şekil 15'de gösterilmektedir. Şekil 15'den, % 0.1-1 konsantrasyon aralığında, doğrusal özelliğin korunduğu ve yavaşlatıcının üst kritik konsantrasyonuna erişilmediği anlaşılmak-

tadır. Ayrıca, IV-4'deki yöntemle, konsantrasyonun % 1'den % 0.5'e düşürülmesi ile, çalışma sıcaklıklarımızdaki yavaşlatıcı etkenliliğinin % 100'den ~ % 60'a düşeceği sonucuna varılmaktadır.

IV.6. CBR'NİN ODA SICAKLIĞINDA DEPOLAMA SÜRESİNİN SPESİFİKASYON TESTLERİYLE BELİRLENMESİ

Resim IV-3'de belirtildiği gibi, Dnx/Plg, 40/60 karışımından % 1 içeren CBR'nin yavaşlatılmış oksitlenme süresi, 25°C için 6 ay olarak belirlenmiş bulunmaktadır. IV-4'de elde edilen sonuçlara göre ise Dnx/Plg 20/80 alınması halinde 25°C'deki yavaşlatılmış oksitlenme süresinin $6 \times 0.58 = 3,5$ ay olması gerekmektedir.

Elde edilen bu sonuçların kontrolü amacıyla, Dnx/Plg, 40/60 karışımından % 1 içeren CBR örneği hazırlanmış ve $25^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$ deki depolama koşullarında bekletilen bu CBR'den belirli aralıklarla örnekler alınarak spesifikasyon testleri yaptırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Cetvel 10'da verilmektedir. Görüldüğü gibi, $25 \pm 5^{\circ}\text{C}$ da depolama koşullarında bekletilen CBR örneklerinin kalite özelliklerinde 9,5 ayda bile bir değişme gözlenememiştir. Ancak, 6-7.5 ay arasındaki örneklerde renklenme görülmüştür. Bu renklenme CBR'nin yüzeyinde ince bir tabaka halinde oluşmaktadır. Örneklerin ağırlıkça çok büyük bir bölümünü oluşturan iç kısımlarda herhangi bir renklenme meydana gelmemektedir. Oksijenin CBR'nin yüzeyinden difüzlenererek oksitlenmeye neden olduğu gözönünde bulundurulduğunda, yüzeydeki ince renkli tabakanın oksitlenmiş CBR, örneğin büyük çoğunluğunu oluşturan renklenmemiş kauçuğun ise, oksitlenmemiş CBR olduğu sonucuna varılmaktadır. Nitekim, yüzeydeki oksitlenmiş CBR'nin iç kısmındaki oksitlenmemiş CBR'ye kıyasla çok az olması nedeniyle, 9.5 ayın sonunda bile spesifikasyon özellikleri bozulmamaktadır. Ancak, rengin görünüşe olumsuz etkileri, renklenmiş CBR'nin pazarlanmasında sorun

lar yaratacağından, $25 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 'deki depolama koşullarında yavaşlatılmış oksitlenme süresinin 6 ila 7.5 ay aralığını kapsayan bir süreç içinde tamamlandığı anlaşılmaktadır. Ayrıca, bu sürenin 6 ay olarak alınması daha uygun gözükmemektedir. Zira, gerek DSC gerekse IR çalışmalarında, oksitlenmenin hızlanmaya başlaması için geçen süre yavaşlatılmış oksitlenme süresi olarak alınmıştır. Renklenmenin gözlenebilmesi için bu sürenin aşılması gerektiği, özellikle IR çalışmalarında deneysel olarak gözlenmiştir. Dnx/Plg, 40/60 karışımından % 1 içeren CBR örneği için, elde edilen bu sonuçtan, kesim IV-3'de açıklandığı gibi Arrhenius çizimlerinden elde edilen altı aylık yavaşlatılmış oksitlenme süresinin, uygun bir değer olduğu sonucuna varılmaktadır.

Yavaşlatıcı etkenliğinin kıyaslanması bölümünde, (IV-4), Dnx/Plg, 40/60 olan CBR örneklerinin etkenliği % 100 alındığında, karışımdaki Dnx ve Plg miktarları değiştirildikçe, yavaşlatıcı etkenliğindeki değişimler, Şekil 14'den de yararlanılarak belirlenmiş idi. Yapılan çalışmalarla Dnx/Plg, 40/60 karışımından % 1 içeren CBR örnekleri için $25 \pm 5^{\circ}\text{C}$ de depolama süresi 6 ay olarak belirlendiğine göre, Kesim IV-4'deki sonuçlardan yararlanılarak değişik Dnx/Plg oranları için depolama süreleri hesaplanabilmektedir. Bu depolama sürelerinin Dnx/Plg oranına karşı grafiğe aktarılmasıyla elde edilen sonuçlar Şekil 16'da gösterilmektedir. Şekil 16'nın kullanılmasıyla yavaşlatıcı karışımındaki Dnx/Plg oranının değişmesi halinde, depolama süresinin ne olacağının kolaylıkla belirlenmesi mümkün olabilecektir. Örneğin, Dnx/Plg oranının 40/60 dan 20/80'e değiştirilmesiyle depolama süresinin 6 aydan 3,5 aya düşmesi gerekmektedir. Bu sonucun kontrolü amacıyla, IR spektroskopisi yöntemiyle çalışmalar yapılmıştır.

Bu çalışmalarda, Kesim III-4'deki yöntemle Dnx/Plg, 20/80 yavaşlatıcı karışımından % 1 içeren CBR örneğinden, KBr sel üzerinde bir film hazırlandı. Bu film 73°C deki etüve ko-

yuldu ve belirli zaman aralıklarında $2000-1400\text{ cm}^{-1}$ arasındaki IR spektrumu çizilerek 1715 cm^{-1} 'deki karbonil absorpsiyonu izlendi. Daha sonra, aynı çalışma 91°C ve 100°C 'de de tekrarlandı. Böylece elde edilen spektrumlardan "base-line" metoduna göre hesaplanan 1715 cm^{-1} deki absorban değerleri Cetvel 11a, b ve c'de verilmektedir. Çalışma sıcaklıklarımızdaki yavaşlatılmış oksitlenme sürelerinin belirlenebilmesi için, 1715 cm^{-1} deki absorban değerleri zamana karşı grafiğe alındığında, Şekil 17'deki eğriler elde edildi.

Bu eğrilerde, 1715 cm^{-1} deki karbonil absorban değerinin değişiminin hızlanmaya başladığı zamana kadar geçen süreç, yavaşlatılmış oksitleme süresi olarak belirlendi.

Yavaşlatılmış oksitlenme sürelerinden yararlanılarak da, Kesim IV-3'deki yöntemle, Dnx/Plg, 20/80 karışımından % 1 içeren CBR örneği için Arrhenius çizimleri elde edildi. Şekil 18'de, bu Arrhenius çizimi, Dnx/Plg, 40/60 karışımından % 1 içeren CBR örneğinin, Arrhenius çizimiyle mukayeseli olarak gösterilmektedir.

Şekil 18'den, Dnx/Plg, 20/80 karışımından % 1 içeren CBR örneği için, $25 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 'de 3,5 aylık bir yavaşlatılmış oksitlenme süresi elde edilmektedir. Bu değer, Şekil 16'daki depolama süresi eğrisinden elde edilen değerle büyük bir uyum içinde gözükmektedir. Ayrıca, elde edilen bu sonuçtan Dnx/Plg nin diğer değerleri için Şekil 14 ve Şekil 16'nın başarıyla kullanılacağı anlaşılmaktadır.

BÖLÜM V

S O N U Ç L A R

Bu çalışma, alkillenmiş trifenil fosfit (Plg) ve detersiyer butil kresol (Dnx) oksitlenmeyi yavaşlatıcı karışımının CBR kauçuğundaki oksitlenmeyi yavaşlatıcı etkenliklerinin belirlenmesi ve elde edilecek sonuçların, CBR'nin depolama süresine korelasyonu amacıyla yapıldı. Çalışmalar sonunda aşağıdaki sonuçlar elde edildi.

- 1- DSC termogramlarında yavaşlatılmış oksitlenme süresi, termogramlarda endotermik veya egzotermik herhangi bir olayın meydana gelmediği süredir. Ancak, mukayeseli çalışmalar yapılması halinde, termogram eğrilerindeki tepe noktasının oluşumu için geçen sürenin yavaşlatılmış oksitlenme süresi olarak alınmasında bir sakınca görülmemektedir.
- 2- Alkillenmiş trifenil fosfit, detersiyer butil kresol yavaşlatıcıları karışımındaki etken yavaşlatıcı, detersiyer butil kresol'dür.
- 3- Alkillenmiş trifenil fosfit (Plg), detersiyer butil kresol (Dnx) karışımlarında Dnx/Plg, 55/45 değeri için sinerjistik bir karışım meydana gelmektedir. Bu karışım da alkillenmiş trifenil fosfit, detersiyer butil kresol için sinerjisttir.
- 4- Etken yavaşlatıcı olan Dnx'a, Plg katılmasıyla,

Dnx/Plg, 70/30 oranına kadar Dnx'in etkenliğinde önemli bir değişme olmamaktadır. Dnx'a, 70/30 oranından daha fazla Plg katılmaya devam edildiğinde, etkenlikte Dnx'in etkenliğine kıyasla, artmalar meydana gelmektedir. Dnx/Plg, 55/45 oranına erişildiğinde, elde edilen etkenlik en fazla olmaktadır. Dnx/Plg karışımındaki Plg miktarı 55/45 oranından daha da arttırıldığı takdirde etkenlikte azalma gözlenmekte ve Dnx/Plg 40/60 değerine gelindiğinde, sadece Dnx kullanılması halinde sağlanan etkenlikle yaklaşık aynı değerde bir etkenlik sağlanmaktadır. Dnx'in Plg'a kıyasla 2.5 kat daha pahalı olduğu gözönünde bulundurulduğunda, bu hususun ekonomik açıdan önemli olduğu anlaşılmaktadır.

- 5- CBR'nin oksitlenmesi, sıcaklıkla değişen üç aşamalı bir kinetik göstermektedir. Her aşamanın sıcaklık sınırları kullanılan oksitlenme yavaşlatıcısının etkenliğine bağlı olarak değişmektedir. Bu kinetik aşamaları için hesaplanan aktivasyon enerjileri, düşük sıcaklıktan, yüksek sıcaklığa doğru sırasıyla $E_{a1}=17$ kcal/mol. $E_{a2}=30$ kcal/mol ve $E_{a3}=42$ kcal/mol'dür. Bu değerler, literatürde bulunan değerlerle uyum içindedir.
- 6- Yüksek sıcaklıklar gerektiren DSC çalışmalarından elde edilen yavaşlatılmış oksitlenme sürelerinin doğrudan oda sıcaklığına bağlanması mümkün olamamaktadır.
- 7- Değişik Dnx/Plg karışım oranlarının birbirine kıyasla etkenliklerinin sabit kaldığı sıcaklarda elde edilen etkenlik oranları doğrudan oda sıcaklıklarındaki etkenlik oranlarına bağlanabilmektedir.
- 8- IR spektroskopisi yöntemi ile oda sıcaklığında ($25\pm5^{\circ}\text{C}$) Dnx/Plg 40/60 karışımından % 1 içeren CBR örnekleri için bulunan yavaşlatılmış oksitlenme süresi ~6 aydır.
- 9- Dnx/Plg 40/60 kullanılması halinde elde edilen bu değer referans alınarak, birbirine kıyasla etkenliğin

sıcaklıkla sabit kaldığı bölgede yapılarak DSC çalışmalarıyla, Dnx/Plg karışımlarının $25 \pm 5^{\circ}\text{C}$ deki etkinlikleri hesaplanabilmektedir. Böylece Dnx/Plg karışımları ve diğer oksitlenme yavaşlatıcıları için, DSC yöntemi kullanılarak seri bir biçimde oda sıcaklığındaki yavaşlatılmış oksitlenme ve depolama süreleri hesaplanabilmektedir.



EK - 1

DSC TEKNİĞİ

1. TERMAL ANALİZLER

Genel anlamda termal analiz (TA), maddenin fiziksel ve kimyasal yapısındaki değişikliğin, sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenmesidir. Kapiler bir cam tüp içindeki maddenin erimesinin gözle izlenmesi en basit termal analiz olarak nitelendirilebilir. Modern cihazlar, bu işlemde çok daha karmaşık olsalar bile, geneldeki prensip aynıdır. Modern cihazlarda da gerçekleştirilen temel işlem, sıcaklıkla maddede meydana gelen değişikliklerin izlenmesidir.

Maddenin sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenen özelliği (enerji, ağırlık, boyutlar, fiziksel durum v.s.) ne olursa olsun TA cihazlarının ortak bazı özellikleri bulunmaktadır(29, 39). Şekil 19'da genelleştirilmiş bir TA cihazının blok şeması gösterilmektedir. Bu şemaya göre örnek, sıcaklığı kontrol edilen ortama yerleştirilir ve uygun bir "transducer" aracılığı ile örnekteki değişiklikler izlenir. Örnek maddedeki fiziksel ve kimyasal değişimlerden etkilenen "transducer" bu değişimlere bağlı olarak elektrik akımı üretir. Söz konusu elektrik akımı ise, bir yükseltici (amplifier) den geçirildikten sonra, genellikle bir potansiyometrik kaydedici aracılığı ile ölçülerek kayda alınır.

Bugün dört termal analiz tekniği çok yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Bunlar:

1. "Differential Thermal Analysis", DTA
2. "Differential Scanning Calorimetry" DSC
3. "Thermo Gravimetric Analysis" TGA
4. "Thermo Mechanical Analysis" TMA

dır. DSC ile benzerlik göstermesi ve DSC'nin kendisinden geliştirilmiş olması nedeniyle, DSC tekniğine geçmeden önce DTA tekniğinden kısaca bahsetmekte yarar görmekteyiz.

2. DTA TEKNİĞİ

DTA tekniğinde, "inert" bir referansla örneğin sıcaklıkları arasındaki fark, sıcaklığın (genellikle referansın sıcaklığının) fonksiyonu olarak kaydedilmektedir. Tipik bir DTA cihazının blok şeması Şekil 20'de gösterilmektedir(29). Bu sistemdeki sıcaklık programlayıcı, yükseltici ve kaydedici, yukarıda sözü edilen genel TA cihazında olduğu gibidir. Kullanılan "transducer"lar ise doğrudan örneğin ve referansın içine daldırılmış "thermocouple"lardır. Söz konusu "thermocouple"lar sırt sırta bağlanmışlardır. Kullanılan referansın ise, çalışma sıcaklıklarında hiçbir değişme (transition) göstermemesi gerekmektedir. Böylece, numune ve referans aynı sıcaklıkta olduklarında meydana gelen "emf" sıfırdır. Eğer numune, referanstan daha düşük sıcaklıkta ise, meydana gelen "emf" in (+) veya (-) bir işareti olacaktır. Numunenin sıcaklığı referansinkinden daha fazla olduğunda bu işaret değişerek, (+) ise (-), (-) ise (+) olacaktır. Genellikle yükseltici ve kaydedici; egzotermik reaksiyonlarda yani $T_n > T_R$ olduğunda yukarıya doğru, endotermik reaksiyonlarda yani $T_n < T_R$ olduğunda aşağıya doğru kayıt yapılmasına imkan verecek şekilde bağlanmaktadır.

DTA sisteminde "thermocouple"lar doğrudan örnek ve referansla temas halinde bulunduklarından, DTA, TA sistemlerinin içinde, en yüksek termometrik hassasiyete sahip olanıdır. Ancak DTA çalışmalarıyla elde edilen eğrilerin altındaki alan her zaman örneğe verilen veya örnekten alınan enerjiyle orantılı değildir. Eğer en yüksek kalorimetrik hassasiyet isteniyorsa, "thermocouple"ların örnek ile doğrudan teması önlenmeli ve bağlantı Şekil 20, B seçeneğinde gösterildiği biçimde gerçek-

leştirilmelidir. Bu takdirde kalorimetrik çalışmalar yapılabilmekte ve DSC tekniği ortaya çıkmaktadır.

1. DSC TEKNİĞİ

DSC (Differential Scanning Calorimetry) tekniği, DTA tekniğiyle benzer sonuçlar vermektedir. Ancak, DSC tekniğinde elde edilen eğrinin altındaki alan, örneğe verilen veya örnekten uzaklaştırılan enerjinin miktarıyla doğrudan orantılıdır. Dolayısıyla, DSC eğrilerinde ordinat, ısı transfer hızını göstermektedir. Bu amaçla kullanılan DSC hücrelerinin blok şeması Şekil 21'de gösterilmektedir(28,29,40). Kantitatif ısı verileri elde edebilmek için temelde iki husus gereklidir. Bunlar; a) Numune ve referansı birbirine bağlayan kontrollu bir ısı yolu (heat path) ve b) ısı izleyici elemanlarının numune ile temas etmemesidir. Şekil 21'deki DSC hücresinde, boyutları ve şekli çok iyi kontrol edilen bir termoelektrik diskle yukarıda belirtilen hususların her ikisi de yerine getirilmektedir. Söz konusu disk, numune ve referansa ısı akımını sağlayan ana yol görevini yapmaktadır. Bir "differential thermocouple" çifti, örnek ve referansın bulunduğu platformların altına kaynaklanmıştır. Bu düzende, örnekten, referansa, ısı direnç (thermal resistance) sabit tutulduğundan, örnek ve referans platformları arasındaki sıcaklık farkı her iki platforma verilen ısıyla doğrudan orantılıdır. Örnek platformunun altına kaynaklanan bir diğer "thermocouple" yardımı ile ise, numunenin sıcaklığının izlenmesi mümkün olabilmektedir. Böylece, kaydedicinin X ekseninde numunenin sıcaklığı Y ekseninde ise ısı transfer hızı kaydedilebilmektedir. Ayrıca, DSC hücrelerinde hücre içindeki atmosferin istenildiği şekilde ayarlanabilmesi için gerekli düzenlemelerde bulunmaktadır.

DSC, gerek organik gerekse inorganik kimyada çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır. DSC'nin polimer kimyasındaki uygulama alanları da oldukça geniştir. Ancak, genelde belli başlıklar

altında toplanması mümkün olabilmektedir. Bu başlıklar, kimyasal reaksiyonlar, polimer erime özellikleri, polimer kristallenmeleri ve "glass transition" sıcaklığı (T_g) gibi, "transition" özelliklerinin incelenmesi şeklinde özetlenebilir(39,41). Şekil 22'de bir polietilen örneğinin (Marlex 6050), DSC termogramı ve bu termogramın altındaki alandan erime ısısının hesaplanmasıyla (% 100 kristal polietilen için bu değer literatürden 68.4 cal/g olarak alınmaktadır) % kristalinite hesabı örnek olarak verilmektedir(30). Şekil 23'de ise polietilen ve polipropilen için oksitlenmeyi yavaşlatıcı maddelerin değerlendirme termogramları örnek olarak verilmektedir(39).

CETVEL 1- CBR'nin Özellikleri

<u>Özellikler</u>	<u>Özellik Değeri</u>	<u>Test Metodu</u>
Kül, % Agr	0,18	ASTMD-1416-72
Ham CBR "Mooney" (ML/4', 100°C)	43	ASTMD-1646-72
"Compound" CBR "Mooney" (ML/4', 100°C)	60	
Kopma Mukavemeti (kg/cm ²)		ASTMD-412-68
25', 145°C "Cure"	-	
50', 145°C "Cure"	162	
% 300 Uzunlukta Modül(kg/cm ²)		ASTMD-412-68
25', 145°C "Cure"	85	
50', 145°C "Cure"	97	
Kopma Uzunluğu (%)		ASTMD-412-68
25', 145°C "Cure"	-	
50', 145°C "Cure"	415	
"Stereoregular" yapı		
Sis-1,4 miktarı (% Agr)	93,83	Kaynak 21
Trans-1,4 miktarı (% Agr)	4,78	" "
1,2 vinil miktarı (% Agr)	1,39	" "
Molekül Ağırlığı (Mn)	264,000	Kaynak 32, 33, 34

CETVEL 2- Polygard'ın Spesifikasyonu

<u>Özellikler</u>	<u>Özellik Değeri</u>
Spesifik Gravite	0,992
Absorptivite, 292 MU	8,1
Refraktif index (20°C/D)	1,520
Viskozite (25°C, poise)	90
Reaksiyona girmemiş nonil fenoller (% Agr)	0,3
"Extinction" katsayısı	1,85

CETLVEL 3- Deenax'ın Spesifikasyonu

<u>Özellikler</u>	<u>Özellik Değeri</u>
Safiyet (% Agr)	98.9
"Extinction" Katsayısı	9.09
Donma noktası °C	69.0
Spesifik gravite (8°/4°C)	0.890
Görünüm	beyaz kristal
Tane büyüklüğü	6 mm'den küçük

CETVEL 4- Isısal Oksitlenme ile Bozunmuş CBR'nin IR Spektrumundaki Absorpsiyonların Açıklaması

Absorpsiyon Frekansı "ν" cm ⁻¹	Absorpsiyonun Açıklaması	Kaynak
3440	-OH	11
3380	-OOH	11
1715	$\text{-CH}_2\text{-C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$	11
1080-1110	C-O	11
1775	Muhtemelen 5'li lakton yapı	11
1760-1680	Çeşitli asitler ($\text{-CH}_2\text{-C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array}$)	11
1694-1689	α,β doymamış karbonil grupları	11
3075	-CH- "stretching"	35,38
3970-2850	CH ₃ ve -CH ₂ - "stretching"	35,38
1660	C=C "stretching", nonkonjuge	35,38
1450	-CH ₂ -deki CH deformasyonu	35,38
1408	Aynı düzlemde CH ₂ deformasyonu	35,38
990	CH deformasyonu (vinil)	35,38
965	CH deformasyonu (trans)	35,38
910	CH ₂ deformasyonu (vinil)	35,38
730	CH deformasyonu (sis)	35,38

CETVEL 5- Dnx/Plg, 30/70 Karışımından % 1 içeren CBR'nin,
150°C de, Havadaki Oksitlenmesiyle, IR Spektrumunda
1715 cm⁻¹ Karbonil Absorbansının Zamanla Değişimi

<u>t (Dak.)</u>	<u>P₀(cm)</u>	<u>P(cm)</u>	<u>A₁,A₂</u>	<u>A=A₂-A₁</u>
25	12.10	11.55	0.00204	0.000
0	12.10	11.55	0.00204	
30	11.95	10.11	0.0726	0.048
0	11.80	11.15	0.0246	
35	12.20	9.80	0.00951	0.006
0	12.50	11.70	0.00287	
40	11.42	5.92	0.2853	0.267
0	11.90	11.40	0.0186	
50	11.45	3.70	0.4906	0.478
0	11.85	11.50	0.0130	
53	11.30	3.52	0.5065	0.485
0	11.98	11.42	0.0216	
57	11.30	3.65	0.5133	0.492
0	12.50	11.90	0.0214	
60	11.20	3.40	0.5177	0.505
0	11.85	11.50	0.0130	
65	11.30	3.68	0.4872	0.469
0	12.00	11.50	0.0185	
70	11.48	3.88	0.4711	0.449
0	12.20	11.60	0.0219	

CETVEL 6- Dnx/Plg, Karışımından % 1 İçeren CBR Örneklerinin
150°C de, Havadaki Oksitlenmesiyle Yavaşlatılmış
Oksitlenme Süresinin Karışımındaki Dnx Miktarı İle
Değişimi

<u>Dnx/Plg</u>	<u>t₁*(dak)</u>	<u>t₂** (dak)</u>
0/100	7	20.5
10/90	7.5	25.0
20/80	10.0	27.0
30/70	18.0	32.5
40/60	22.0	39.5
50/50	29.0	51.5
55/45	33.0	61.5
60/40	33.0	58.0
70/30	26.5	56.5
80/20	24.0	47.0
100/0	23.5	42.0

*t₁ = Termogramlarda endotermik veya egzotermik herhangi bir reaksiyonun gözlenmediği süre.

**t₂ = Termogramlarda tepe noktasına erişilmesi için geçen süre.

ETVEL 7- Dnx/Plg Karışımından % 1 İçeren CBR Örneklerinde
Yavaşlatılmış Oksitlenme Süresinin* Sıcaklık ve
Dnx/Plg Oranıyla Değişimi

Sıcaklık °C Dnx/Plg	170	160	150	140	135	130	120
100/0	3.0	11.5	23.5	55.5	-	-	-
90/10	3.0	11.0	25.0	55.0	-	-	-
80/20	4.0	11.0	24	55.0	-	-	-
70/30	4.5	10.5	26.5	56.0	-	-	-
60/40	4.0	11.5	33.0	65.0	-	-	-
55/45	-	-	33.0	-	-	-	-
50/50	7.0	13.0	29.0	70.0	-	-	-
40/60	4.0	10.0	22.0	56.0	100	170	-
30/70	-	4.0	18.0	44.0	70	110	240
20/80	-	2.5	10.0	34.0	56	91	210
10/90	-	-	7.5	24.0	40	70	170
0/100	-	-	7	-	-	-	-

DSC termogramlarında endotermik veya egzotermik herhangi bir reaksiyonun gözlenmediği süre (dak).

CETVEL 8a- CBR'nin Oksitlenme İle Bozunması İçin Şekil 9, 10 ve 11'deki Arrhenius Çizimlerinden Hesaplanan Aktivasyon Enerjileri

<u>Dnx/Plg</u>	<u>Aktivasyon Enerjisi (Kcal/mol)</u>	
	<u>120°C ≤ Sıcaklık < 150°C</u>	<u>170°C > Sıcaklık > 150°C</u>
100/0	26.2	26.2
90/10	26.2	26.2
50/50	27.8	27.8
40/60	30.3	30.3
30/70	30.2	43.7
20/80	42.7	42.7
10/90	42.7	42.7
Yavaşlatıcısız CBR	43.0	43.0

CETVEL 8b-I. Polimerik Maddelerin Oksitlenme ile Bozunma Reaksiyonlarının Aktivasyon Enerjileri

Reaksiyon	0-0.	Aktivasyon Enerjisi Kcal/mol
$\begin{array}{c} \dot{\text{R}}-\text{C}-\text{R}' + \text{O}_2 \rightarrow \text{R}-\text{C}-\text{R}' \\ \quad \quad \quad \\ \text{R}'' \quad \quad \quad \text{R}'' \end{array}$		0
$\text{R}-\text{CH}_2\cdot + \cdot\text{CH}_2-\text{R}' \rightarrow \text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}'$		0
$\text{R}-\text{CH}_2\cdot + \text{R}'-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{R}'' \rightarrow \text{R}-\text{CH}_2-\underset{\text{R}''}{\text{C}}\text{H}-\text{R}'$		0
$\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\cdot + \cdot\text{CH}_2-\text{R}' \rightarrow \text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{R}'-\text{CH}_3$		0
$\text{R}-\text{CH}_2\cdot + \text{R}'-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{R}'' \rightarrow \text{R}-\text{CH}_3 + \text{R}'-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}''$		0
$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{R}' + \cdot\text{R}''' \rightarrow \text{R}-\underset{\text{R}''}{\text{C}}-\text{R}' + \text{R}''' \text{H} \rightarrow (\text{R}'''=\cdot\text{OH}) \\ \quad \quad \quad \\ \text{R}'' \quad \quad \quad \text{R}'' \end{array}$		1-2
$\begin{array}{c} \text{O}-\text{O} \cdot \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' + \text{R}_a-\underset{\text{R}''_a}{\text{C}}\text{H}-\text{R}'_a \rightarrow \text{R}-\underset{\text{R}''}{\text{C}}-\text{R}' + \text{R}_a-\underset{\text{R}''_a}{\text{C}}-\text{R}'_a \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{R}'' \quad \quad \quad \text{R}''_a \quad \quad \quad \text{R}'' \quad \quad \quad \text{R}''_a \end{array}$		10,5
$\begin{array}{c} \text{O} \cdot \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' + \text{R}_a\text{H} \rightarrow \text{R}-\underset{\text{R}''}{\text{C}}-\text{R}' + \text{R}_a\cdot \\ \quad \quad \quad \\ \text{R}'' \quad \quad \quad \text{R}'' \end{array}$		3-11
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{H} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \xrightarrow{\text{"1,4 back biting"}} \begin{array}{c} \cdot \\ \\ \text{R}-\text{CH}_2-\text{CH} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$		10

CETVEL 8b-II. Polimerik Maddelerin Oksitlenme İle Bozunma
Reaksiyonlarının Aktivasyon Enerjileri

Reaksiyon	Aktivasyon Enerjisi Kcal/mol
$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \quad (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{R}-\text{CH}_2-\text{CH} \quad \cdot \text{CH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{CH}_2 \end{array} \xrightarrow{\text{"back biting"}} \begin{array}{c} (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{CH}_2-\text{CH} \quad \cdot \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{CH}_2 \end{array} $	~10
$ \text{R}-\text{CH}_2 \cdot + \text{R}'-\text{CH}(\text{R}''')-\text{CH}_2-\text{R}'' \rightarrow \text{R}-\text{CH}_3 + \text{R}'-\dot{\text{C}}(\text{R}''')-\text{CH}_2-\text{R}'' $	~10
$ \text{R}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{R}' \rightarrow \text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{R}' \cdot $	~27
$ \begin{array}{c} \cdot \\ \\ \text{R}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{R}' \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{R}'' \end{array} \rightarrow \text{R}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{R}' + \text{R}'' \cdot $	~23
$ \text{R}-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3 \begin{cases} \rightarrow \text{R} \cdot + \text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3 \\ \rightarrow \text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 + \cdot \text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{n-2}-\text{CH}_3 \end{cases} $	~27
$ \begin{array}{c} \text{O}-\text{O} \cdot \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}' \\ \\ \text{R}'' \end{array} \begin{cases} \rightarrow \begin{array}{c} \text{O}-\text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}' \\ \\ \text{R}'' \end{array} \\ \rightarrow \begin{array}{c} \text{O}-\text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{R}' \\ \\ \text{R}'' \end{array} \\ \rightarrow \begin{array}{c} \text{O}-\text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{R}' \\ \\ \text{R}'' \end{array} \end{cases} $	~17
	~11
	~17

CETVEL 8b-III. Polimerik Maddelerin Oksitlenme ile Bozunma Reaksiyonlarının Aktivasyon Enerjileri

Reaksiyon	Aktivasyon Enerjisi Kcal/mol
$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{CH}_2-\text{CH} \quad \cdot\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad / \\ \text{CH}_2 \end{array} \xrightarrow{\text{"1,5 back biting"}} \begin{array}{c} \cdot\text{CH} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad / \\ \text{CH}_2 \end{array} $	10
$ \begin{array}{c} \text{O}-\text{O} \cdot \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}' \\ \\ \text{R}'' \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{O}-\text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}' \\ \\ \cdot \end{array} $	37
$ \begin{array}{c} \text{O} \cdot \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \\ \\ \text{R}'' \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}'' + \text{R} \cdot \end{array} $	44
$ \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \left\{ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \right. \rightarrow \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \cdot + \cdot\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \downarrow \qquad \qquad \qquad \downarrow \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 + \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array} $	38-43
$ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{OOH} \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array} $	43
$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{CH} + \text{O}_2 \rightarrow \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O}-\text{O} \\ \quad \\ \text{C}-\text{CH} \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \end{array} \right] + \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} + \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{H} \end{array} \end{array} $	44

CETVEL 9a- Dnx/Plg, 40/60 Karışımından % 1 içeren CBR Örneklerinin
100°C de Havada Oksitlenmesiyle IR Spektrumundaki 1715 cm⁻¹
Karbonil Absorbansının Zamanla Değişimi

<u>t (saat)</u>	<u>P₀ (cm)</u>	<u>P (cm)</u>	<u>A_t</u>	<u>A=A_t-A₀</u>
0	11.1	11.0	3.930 10 ⁻³	0
1	11.2	10.8	1.579 10 ⁻²	1.186 10 ⁻²
2	11.85	11.45	1.492 10 ⁻²	1.098 10 ⁻²
3	10.9	10.5	1.623 10 ⁻²	1.583 10 ⁻²
4	12.0	10.7		
5	10.9	10.25	2.670 10 ⁻²	2.27 10 ⁻²
5.5	10.2	9.55	2.859 10 ⁻²	2.45 10 ⁻²
6	11.25	10.3	3.830 10 ⁻²	3.43 10 ⁻²
6.5	11.25	10.3	3.830 10 ⁻²	3.43 10 ⁻²
7.0	13.3	11.35	6.886 10 ⁻²	6.49 10 ⁻²
7.5	14.1	9.7	1.624 10 ⁻¹	1.584 10 ⁻¹
8	10.55	5.6	2.750 10 ⁻¹	2.710 10 ⁻¹
8.5	11.68	4.95	3.728 10 ⁻¹	3.689 10 ⁻¹
9	10.9	4.0	4.315 10 ⁻¹	4.315 10 ⁻¹
9.5	9.8	3.2	4.820 10 ⁻¹	4.82 10 ⁻¹
10	9.55	2.95	5.063 10 ⁻¹	5.063 10 ⁻¹

CETVEL 9b- Dnx/Plg, 40/60 Karışımından % 1 içeren CBR Örneklerinin 75°C de Havada Oksitlenmesiyle IR Spektrumundaki 1715 cm⁻¹ Karbonil Absorbansının Zamanla değişimi

<u>t(saat)</u>	<u>P₀(cm)</u>	<u>P(cm)</u>	<u>A_t</u>	<u>A=A₀ - A_t</u>
0	12.50	12.42	2.788 10 ⁻³	0
5.5	11.50	11.40	3.793 10 ⁻³	1.005 10 ⁻³
20.75	10.75	10.60	6.102 10 ⁻³	3.314 10 ⁻³
24.75	10.60	10.30	1.247 10 ⁻²	9.680 10 ⁻³
28.25	10.40	9.85	2.360 10 ⁻²	2.081 10 ⁻²
43.5	9.60	5.65	2.302 10 ⁻¹	2.274 10 ⁻¹
45.5	9.0	4.65	2.868 10 ⁻¹	2.840 10 ⁻¹
48	8.5	4.20	3.062 10 ⁻¹	3.034 10 ⁻¹

CETVEL 9c- Dnx/Plg, 40/60 Karışımından % 1 içeren CBR Örneklerinin 72°C Havada Oksitlenmesiyle IR Spektrumundaki 1715 cm⁻¹ Karbonil Absorbansının Zamanla Değişimi

<u>t(saat)</u>	<u>P₀(cm)</u>	<u>P(cm)</u>	<u>A=log P₀/P</u>	<u>A=A_t - A₀</u>
0	11.60	11.30	1.137 10 ⁻²	0
1	12.15	11.65	1.183 10 ⁻²	6.38 10 ⁻³
2	12.65	12.30	1.218 10 ⁻²	8.10 10 ⁻⁴
3	13.30	12.85	1.494 10 ⁻²	3.57 10 ⁻³
3,50'	12.25	11.70	1.995 10 ⁻²	8.58 10 ⁻³
19	12.20	11.55	2.377 10 ⁻²	12.4 10 ⁻³
20	11.65	11.00	2.493 10 ⁻²	13.56 10 ⁻³
21	10.50	9.30	2.555 10 ⁻²	14.18 10 ⁻³
22	9.90	9.25	2.949 10 ⁻²	18.12 10 ⁻³
23	9.65	9.10	2.540 10 ⁻²	14.11 10 ⁻³
24	11.80	11.00	3.040 10 ⁻²	19.33 10 ⁻³
25	11.10	10.35	3.038 10 ⁻²	19.01 10 ⁻³
26	12.20	11.35	3.136 10 ⁻²	19.99 10 ⁻³
27	13.75	12.65	3.621 10 ⁻²	24.84 10 ⁻³
28	13.20	12.10	3.778 10 ⁻²	26.41 10 ⁻³
29	12.75	11.65	3.918 10 ⁻²	27.81 10 ⁻³
30	12.25	11.10	4.281 10 ⁻²	31.44 10 ⁻³
31	11.95	10.70	4.798 10 ⁻²	36.61 10 ⁻³
32	11.90	10.45	5.643 10 ⁻²	45.06 10 ⁻³
33	11.65	9.80	7.509 10 ⁻²	63.72 10 ⁻³
33.35'	11.70	9.40	9.505 10 ⁻²	83.68 10 ⁻³
34.0	11.70	9.10	10.914 10 ⁻²	97.77 10 ⁻³
34.5	11.60	8.60	12.990 10 ⁻²	128.53 10 ⁻³
35.0	11.50	8.20	14.680 10 ⁻²	135.43 10 ⁻³
35.5	11.50	7.70	17.420 10 ⁻²	162.83 10 ⁻³
43.5	10.65	3.00	55.020 10 ⁻²	538.83 10 ⁻³

CETVEL 10- Dnx / Plg, 40/60 Karışımından % 1 İçeren CBR Örneğinin Kalite Özelliklerinin
25±5°C de Zamanla Değişimi

Kalite Özelliği	Başlangıç	25±5°C de Bekleme Süresi (ay)								Kalite Sınırları	
		2,5	4,5	6	7,5	8,5	9,5	10,5	11,5	Min	Max
Ham CBR Mooney (ML/4", 100°C)	43	42,5	43,5	44	44	44	43	35	49		
"Compound" " (" ")	60	57,5	56	57	60	57	57	53	80		
Kopma Mukavemeti (kg/cm ²)											
25' 145°C "Cure"	-	149	179	160	190	152	169	-	-		
50' 145°C "Cure"	162	174	172,5	170	160	160	174	140	-		
% 300 uzamada Modül (kg cm ²)											
25' 145°C "Cure"	85	72	88,5	68	140	94	89	60	110		
50' 145°C "Cure"	97	100	104	95	135	109	107	80	130		
Kopma Uzmanası (%)											
25' 145°C "Cure"	-	485	480	510	387	420	475	-	-		
50' 145°C "Cure"	415	429,5	426	445	348	395	426	350	-		

CETVEL 11-a. Dnx/Plg 20/80 Karışımından % 1 içeren CBR Örneğinin 100°C de, Havada Oksitlenmesiyle IR Spektrumundaki 1715 cm⁻¹, Karbonil Absorbansının Zamanla Değişimi

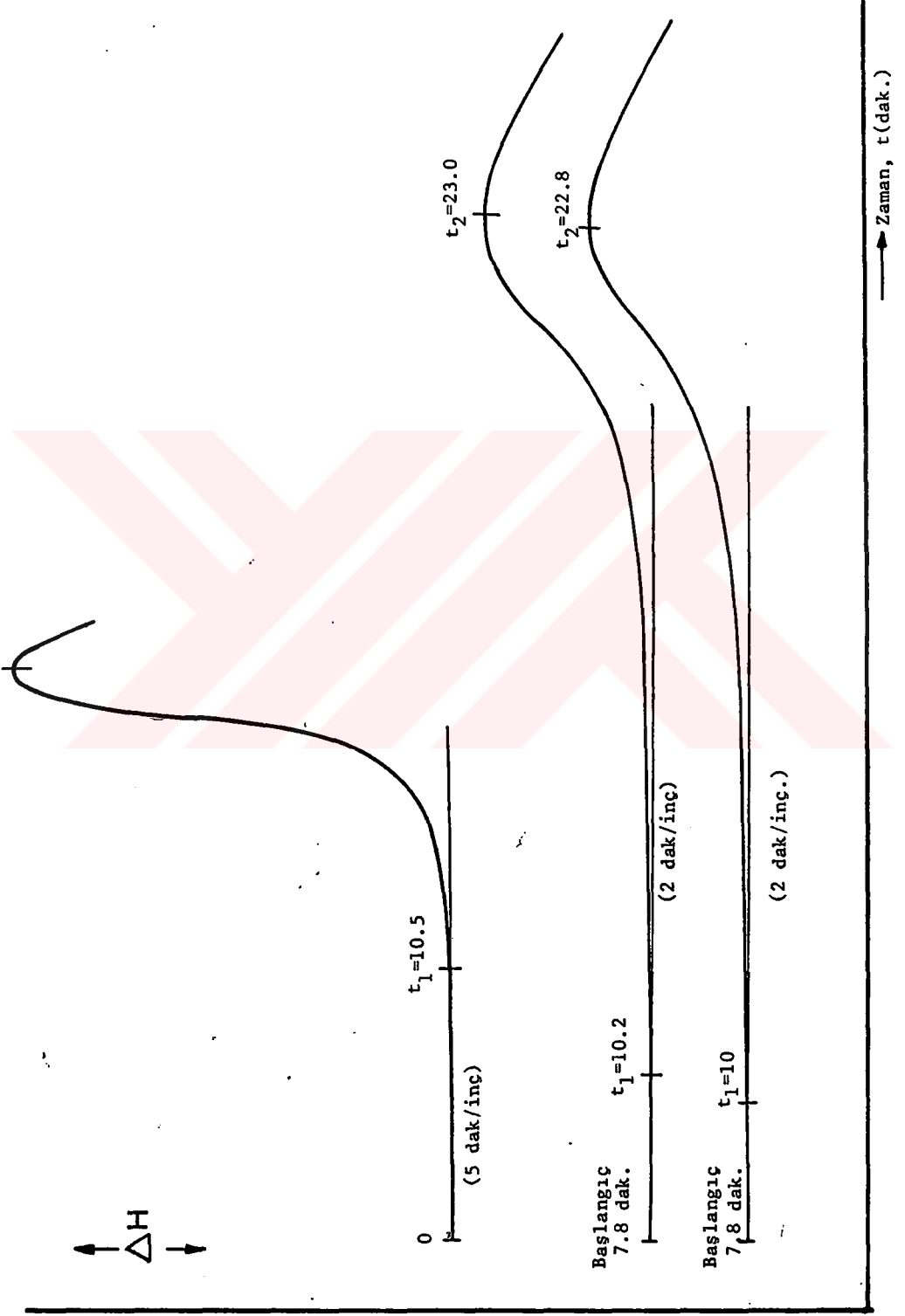
<u>t(saat)</u>	<u>P₀(cm)</u>	<u>P(cm)</u>	<u>A_t</u>	<u>A=A_t-A₀</u>
0	11.8	11.5	0.01118	-
1	12.3	12.0	0.01072	-
2	12.9	12.5	0.01367	2.49 10 ⁻³
3	13.2	12.7	0.01677	5.54 10 ⁻³
4	13.8	13.05	0.02426	13.08 10 ⁻³
4.50	13.75	12.75	0.03279	32.792 10 ⁻³
5	13.2	11.60	0.05611	56.115 10 ⁻³
5.50	12.65	9.90	0.10645	10.645 10 ⁻²
6	12.05	7.60	0.20017	20.017 10 ⁻²
6.5	11.45	5.50	0.31844	31.844 10 ⁻²
7	10.8	4.05	0.42596	42.596 10 ⁻²

CETVEL 11-b. Dnx/Plg 20/80 Karışımından % 1 içeren CBR Örneğinin 91°C de, Havada Oksitlenmesiyle IR Spektrumundaki 1715 cm⁻¹, Karbonil Absorbansının Zamanla Değişimi

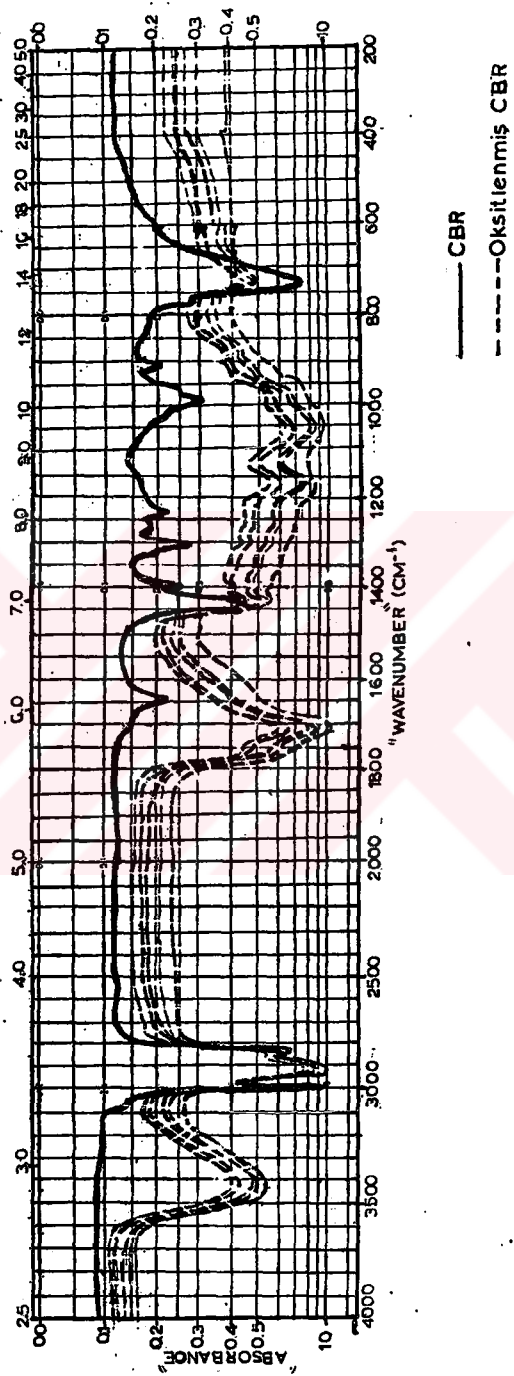
<u>t(saat)</u>	<u>P₀(cm)</u>	<u>P(cm)</u>	<u>A_t</u>	<u>A=A_t-A₀</u>
0	11.90	11.70	0.007361	-
1	11.85	11.60	0.009260	0.001899
2	11.70	11.35	0.01319	0.005829
3	11.55	11.20	0.01336	0.005999
4	11.55	11.18	0.01414	0.06779
5	11.40	11.03	0.01433	0.006968
6	11.19	11.80	0.01540	0.008045
7	12.05	10.55	0.0201	0.01273
8	20.19	9.55	0.02817	0.0208
8,5	20.15	9.60	0.02419	0.01683

CETVEL 11-c. Dnx/Plg 20/80 Karışımından % 1 içeren CBR Örneğinin 73°C de Hayada Oksitlenmesiyle IR Spektrumundaki 1715 cm⁻¹ Karbonil Absorbansının Zamanla Değişimi

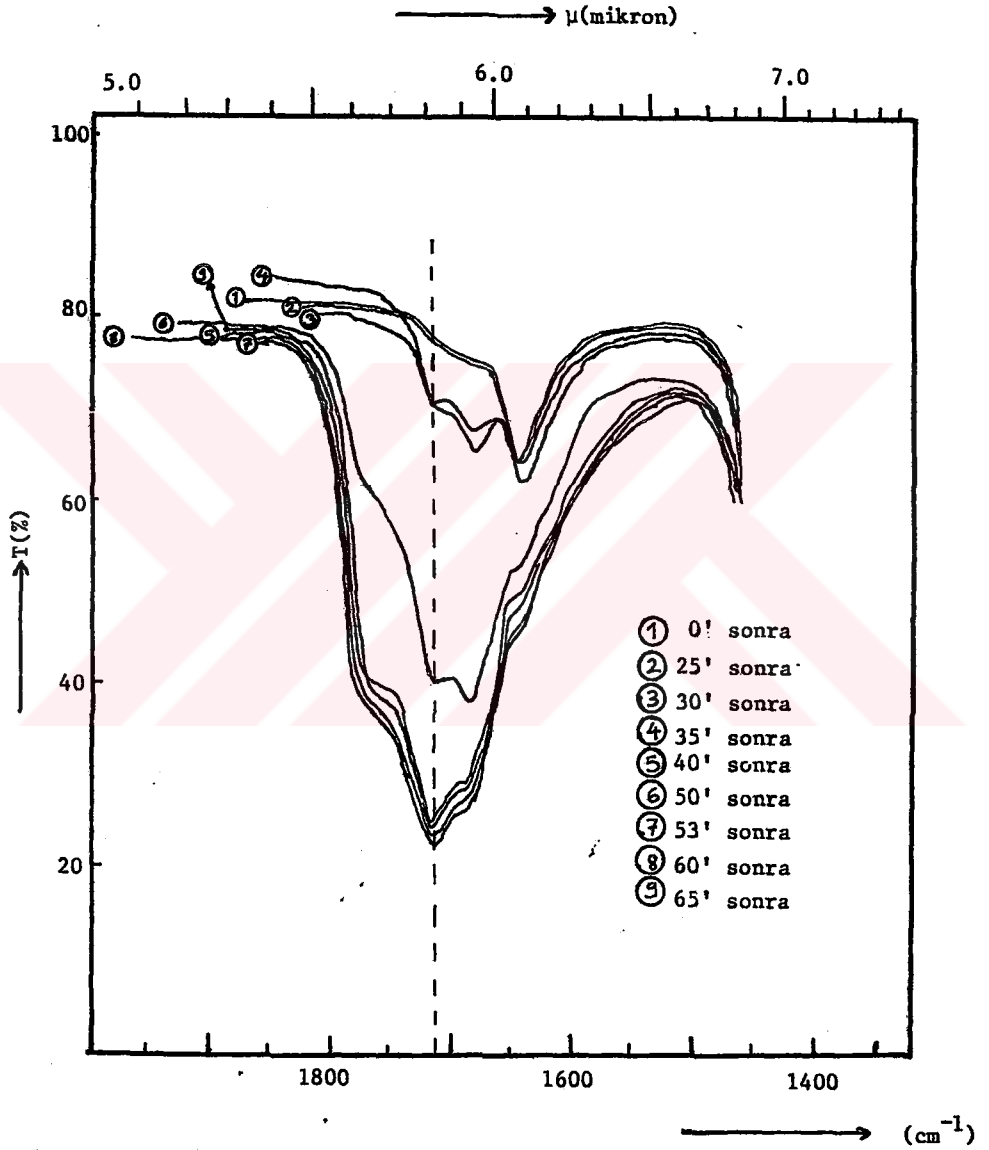
<u>t(saat)</u>	<u>P₀(cm)</u>	<u>P(cm)</u>	<u>A_t</u>	<u>A=A_t-A₀</u>
0	12.05	11.70	0.01280	-
12,15'	12.45	12.00	0.01412	0.00132
13,15'	13.10	12.60	0.01690	0.0041
14,15'	13.65	13.05	0.01952	0.00672
15	11.35	10.90	0.01756	0.00476
15,40'	12.90	12.20	0.02423	0.01143
16,40'	12.65	11.95	0.02472	0.01192
17,15'	12.30	11.60	0.02545	0.01265
17,95'	11.55	10.90	0.02515	0.01235
18,30'	11.15	10.35	0.03233	0.01953
19	11.00	10.20	0.03279	0.01999
19,30'	10.55	9.75	0.03425	0.02145
20	13.15	11.90	0.04337	0.03057
20,30'	12.60	11.40	0.04346	0.03066
21	11.90	10.65	0.048197	0.03539
21,30'	11.50	10.15	0.05423	0.04143
22	11.10	9.55	0.06531	
22,30'	10.45	8.70	0.07959	0.06679
23	10.20	8.00	0.10551	0.09271
23,30'	12.50	10.00	0.09691	0.08411
36.	11.20	2.05	0.7374	0.7246



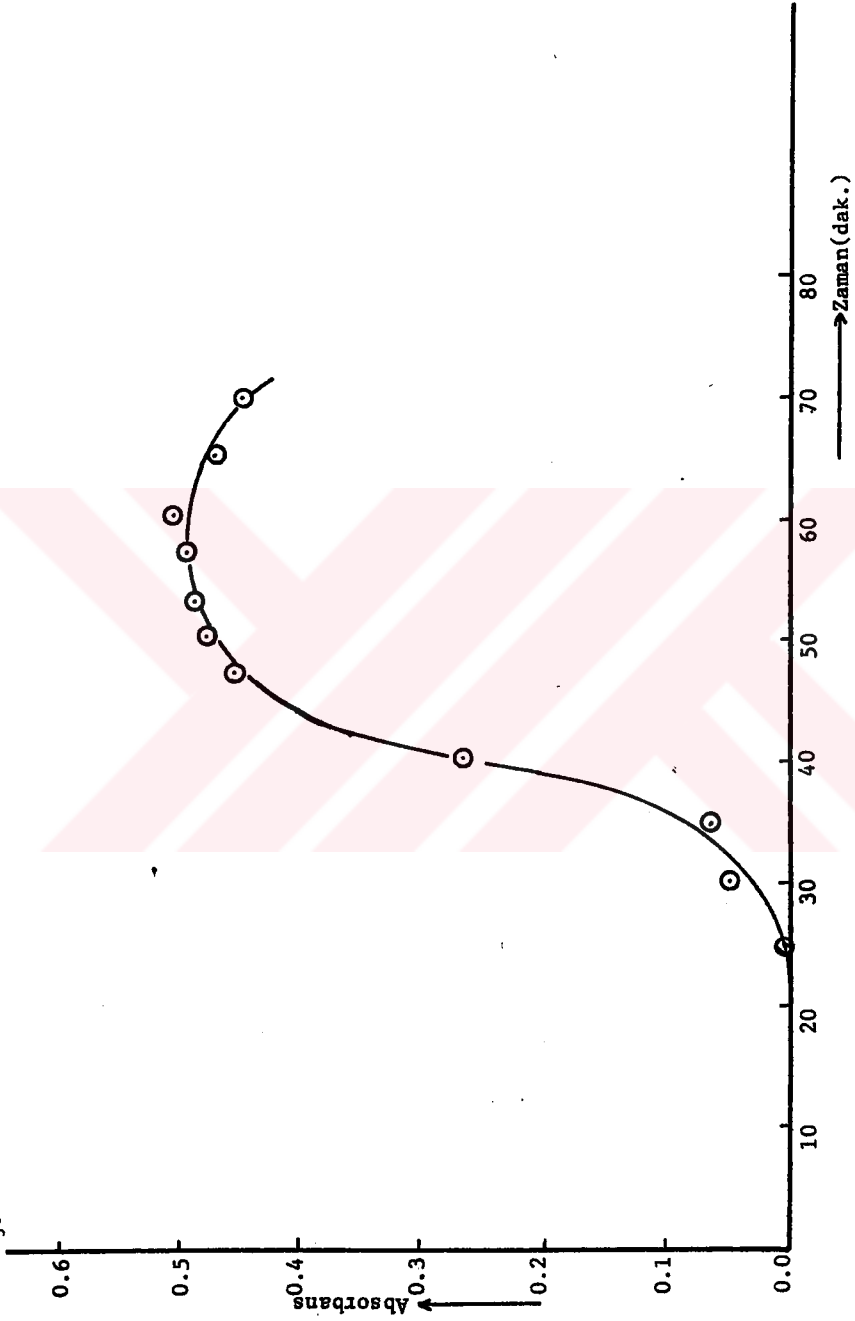
ŞEKİL 1- Dnx/Plg, 40/60 karışımından % 1 içeren CBR örneklerinin 160°C deki termogramları



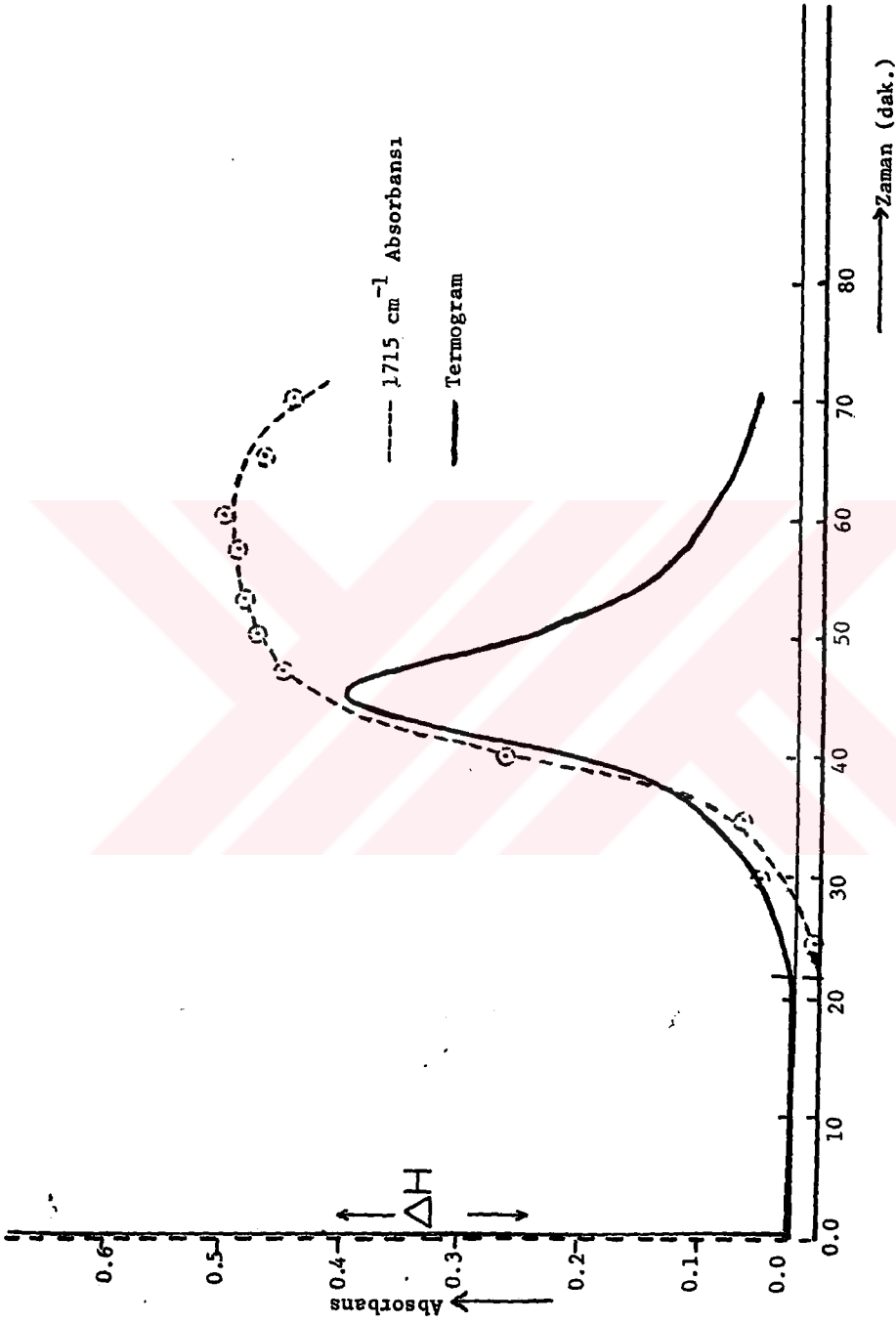
SEKİL 2.- Oksitlenmiş ve oksitlenmemiş CBR'nin IR spektrumları



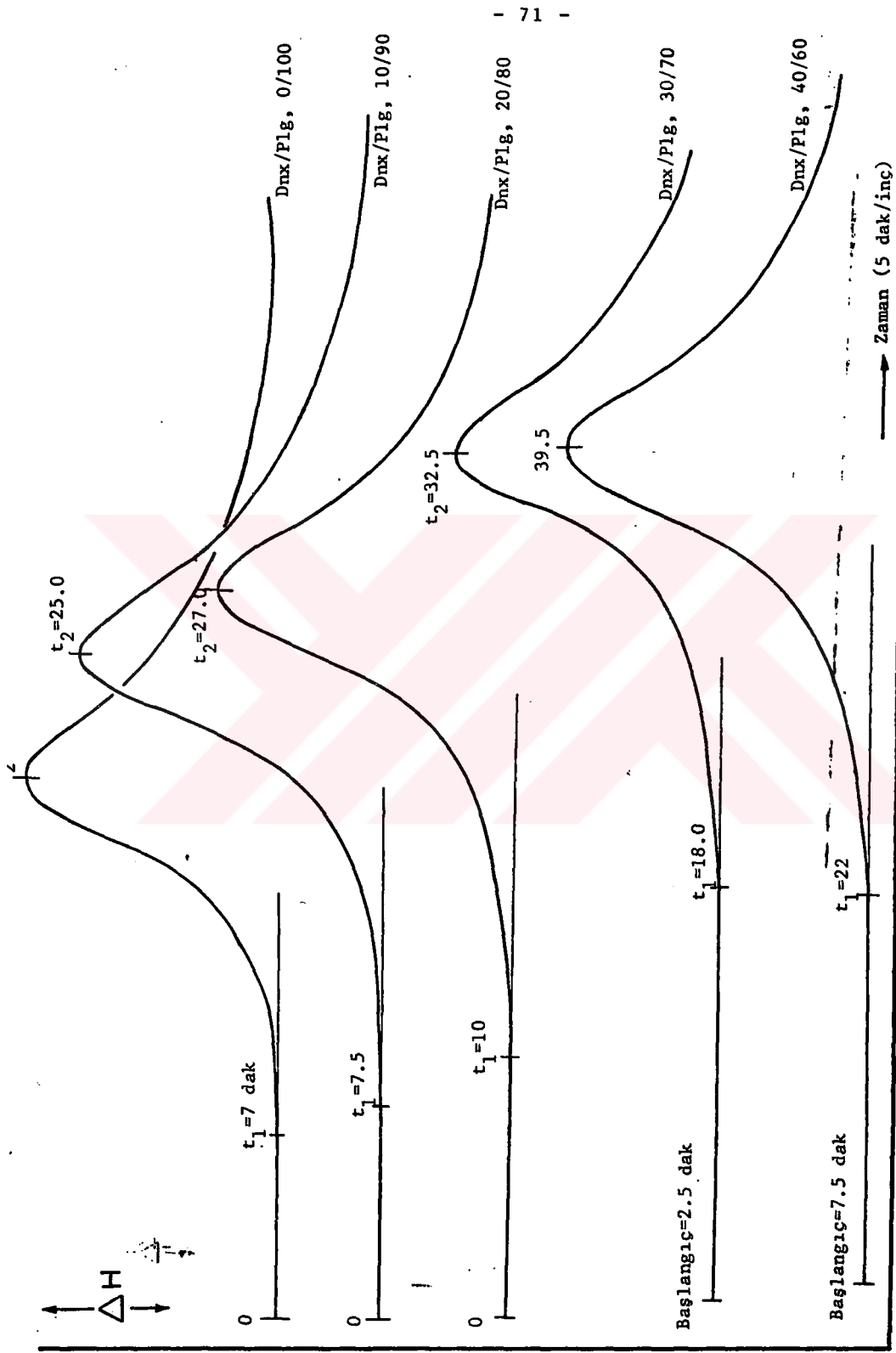
ŞEKİL 3- Dnx/PIg, 30/70 karışımından % 1 içeren CBR örneğinin 150°C deki ki IR spektrumunda, 1715 cm⁻¹ deki karbonil absorpsiyonunun zamanla değişimi



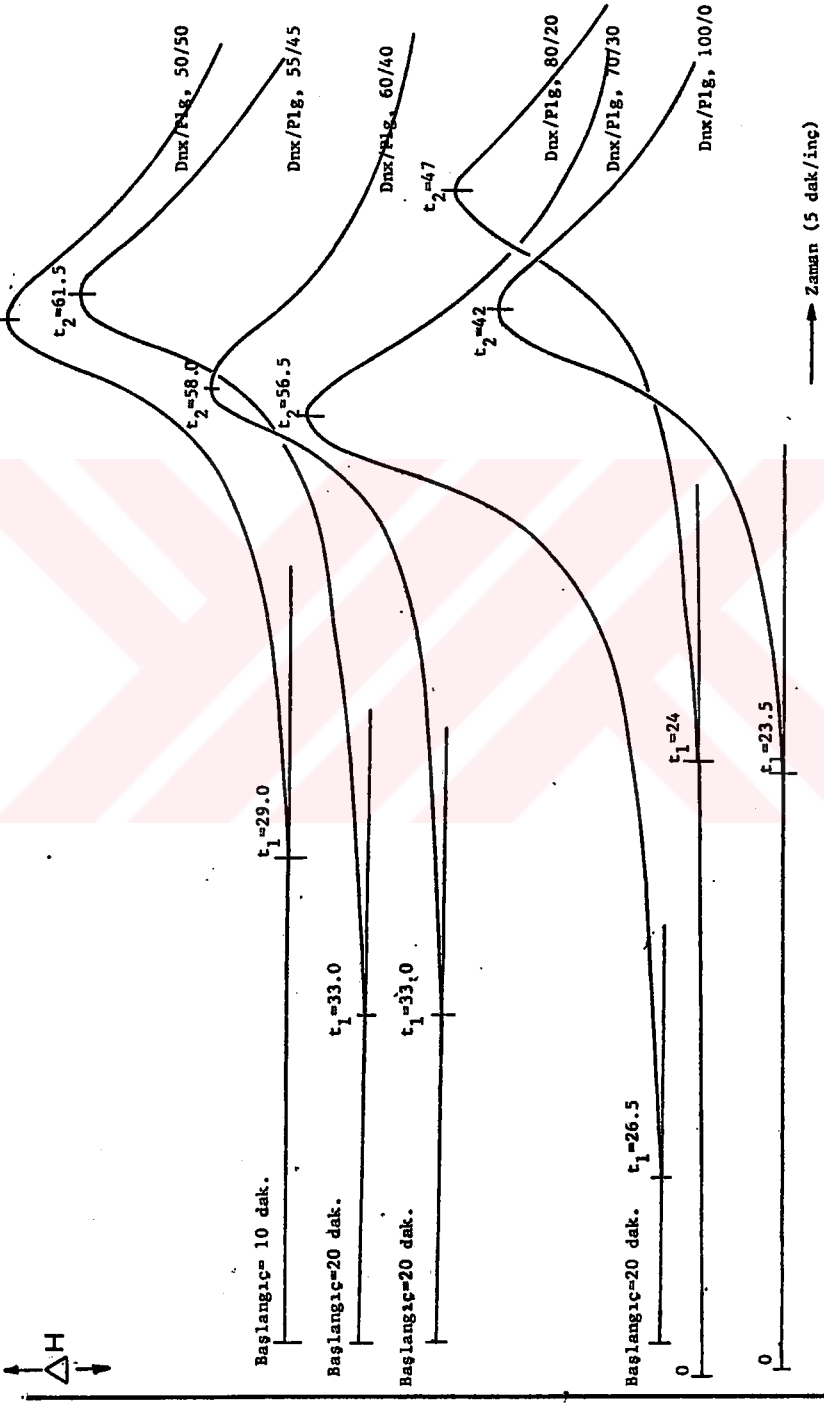
ŞEKİL 4- Dmx/Plg, 30/70 karışımından % 1 içeren CBR örneğinin 150°C de havada bekletilmesiyle 1715 cm⁻¹ deki IR absorbans değerinin zamanla değişimi.



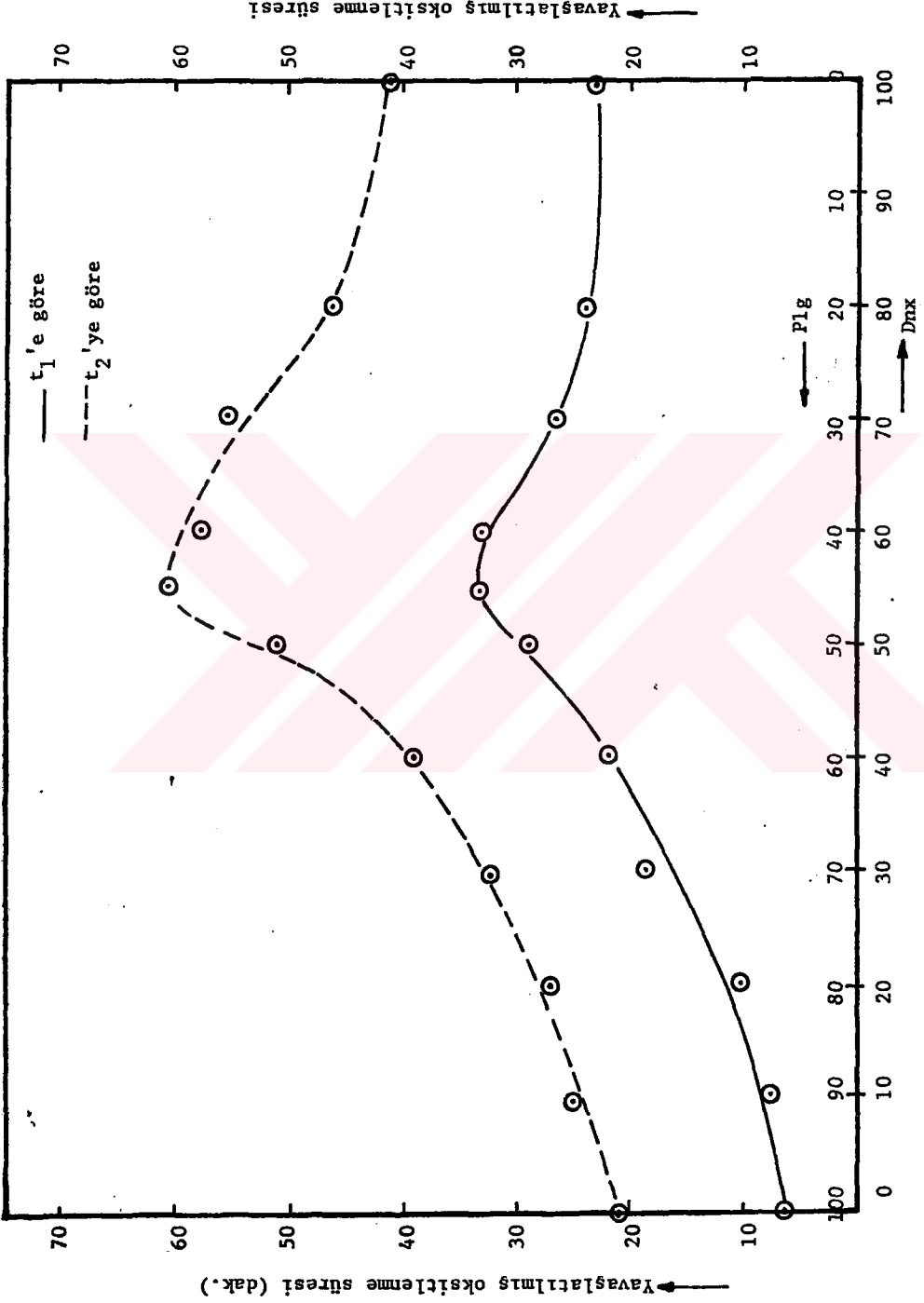
ŞEKİL 5- Dnx/Plg, 30/70 karışımından % 1 içeren CBR örneğinin 150°C 'de, havadaki termogramı ve 1715 cm^{-1} -deki IR absorbans değerinin zamanla değişimi



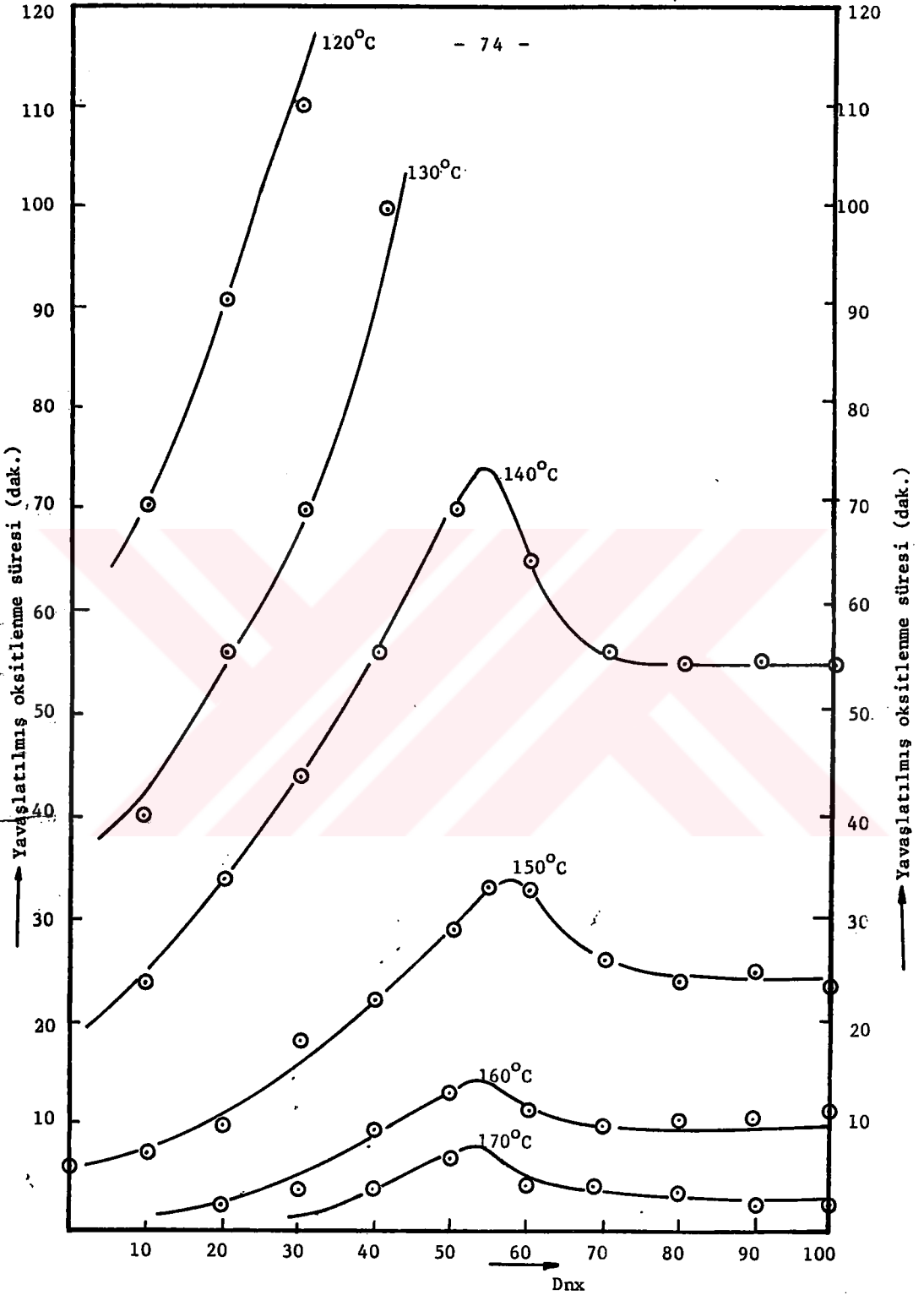
ŞEKİL 6a- Dnx/Plg karışımlarından % 1 içeren CBR örneklerinin 150°C termogramları



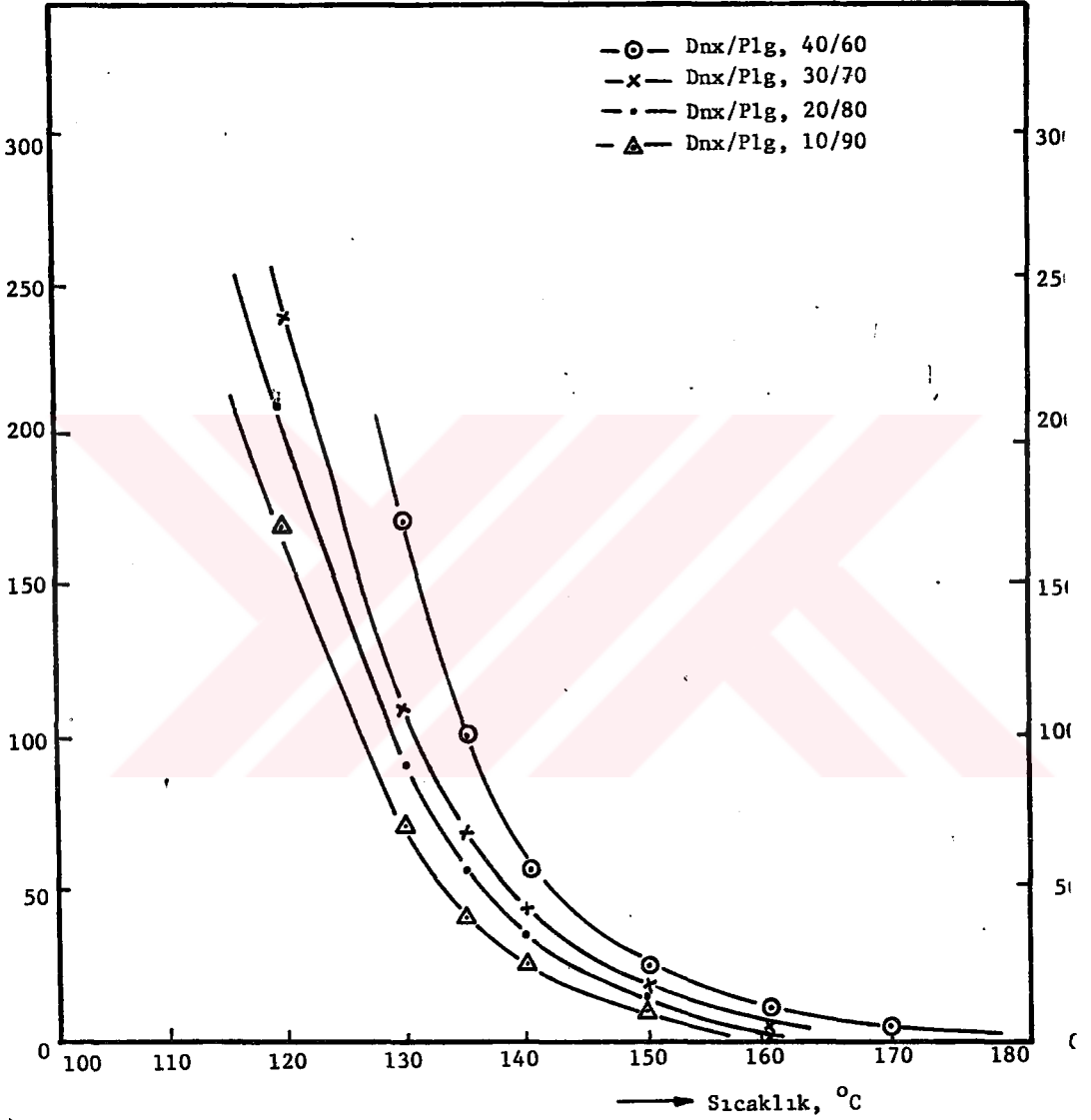
ŞEKİL 6D- Dnx/Pig karışımlarından № 1 içeren CBR örneğinin 150°C termogramları



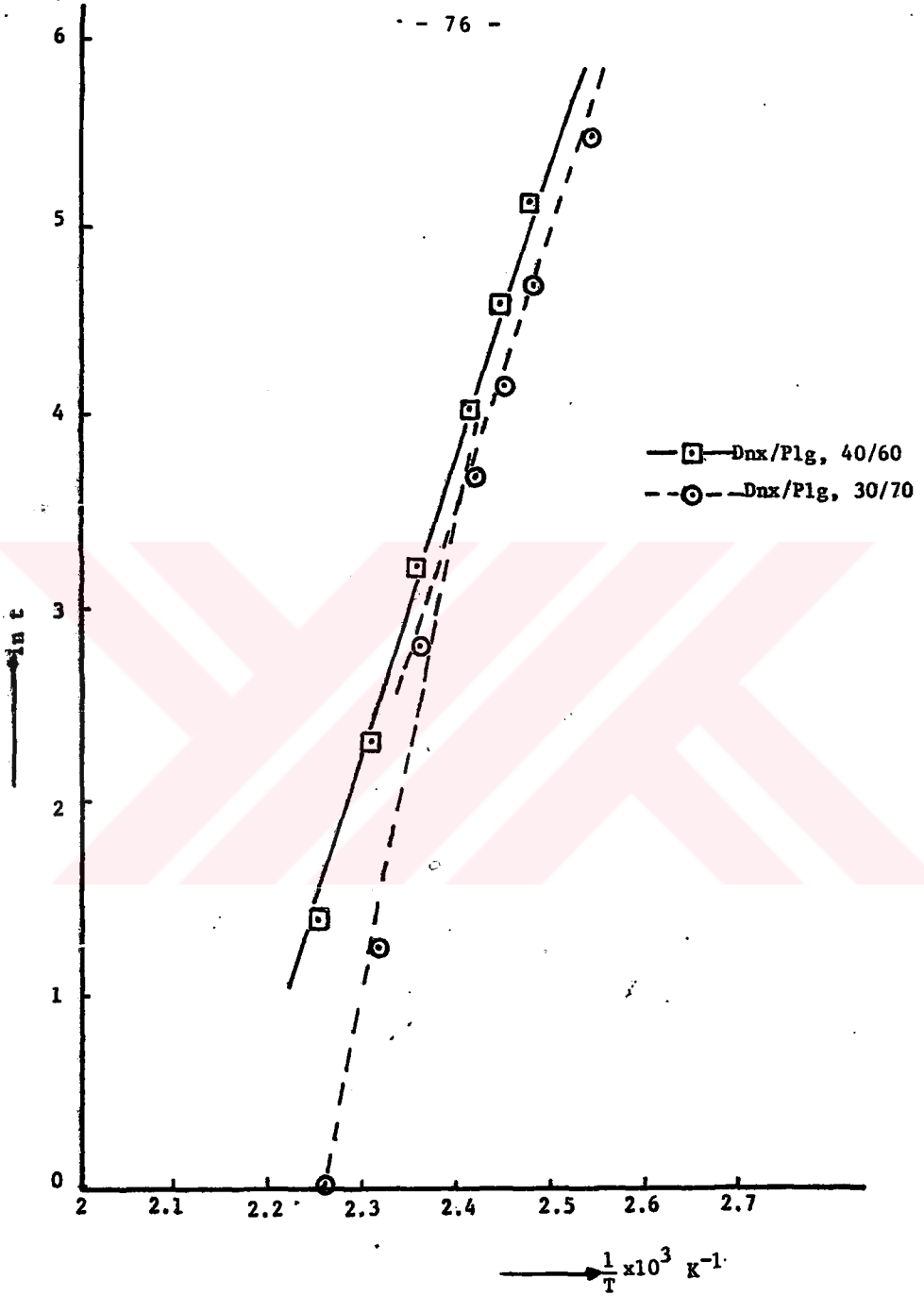
ŞEKİL 7- Dnx/Plg karışımından % 1 içeren CBR örneklerinin, 150°C'deki yavaşlatılmış oksitlenme sürelerinin Dnx/Plg oranına göre değişimi



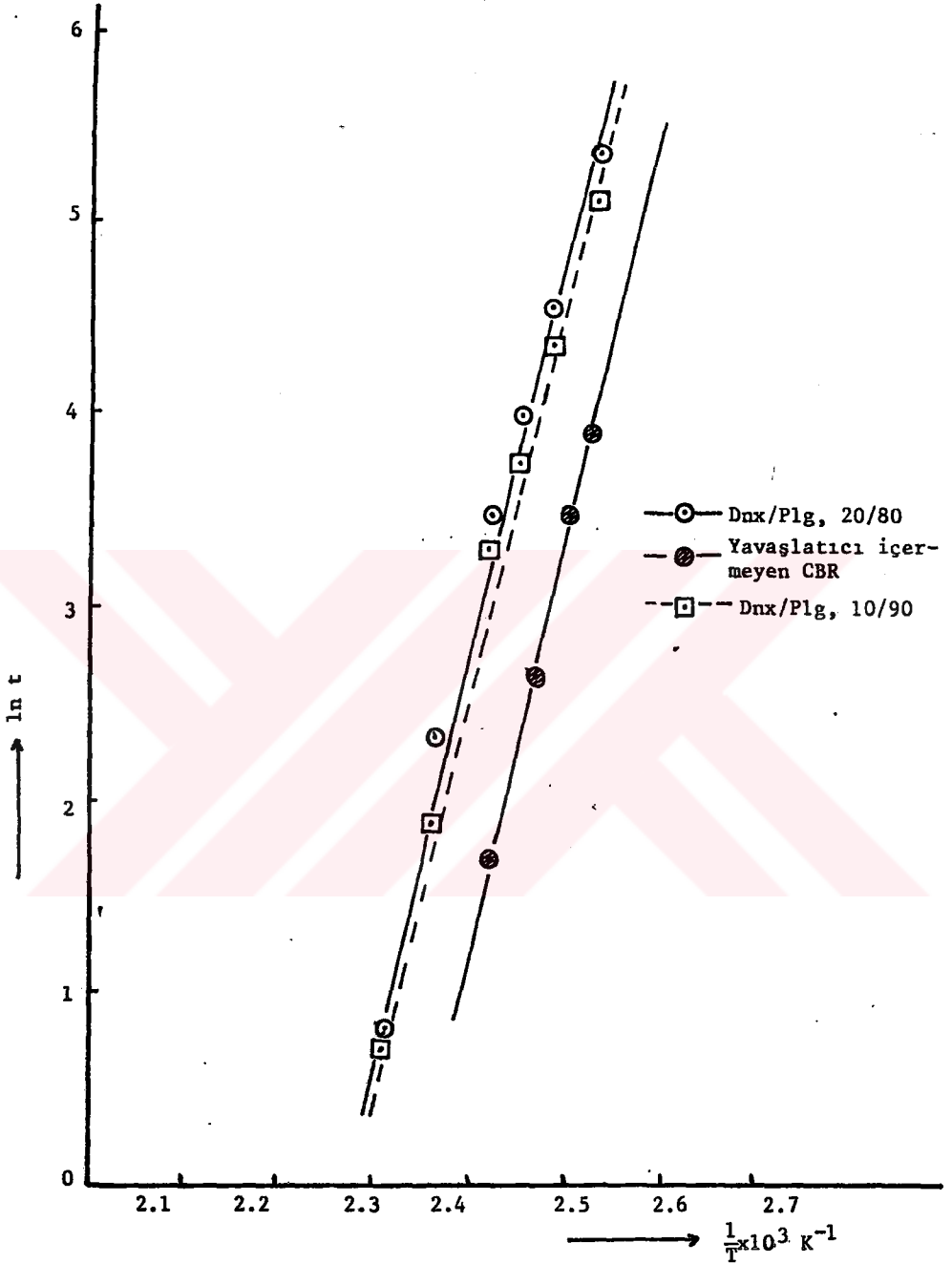
ŞEKİL 8a - Dnx/Plg karışımından % 1 içeren CBR örneklerinin yavaşlatılmış oksitlenme sürelerinin Dnx/Plg oranına göre değişimi.



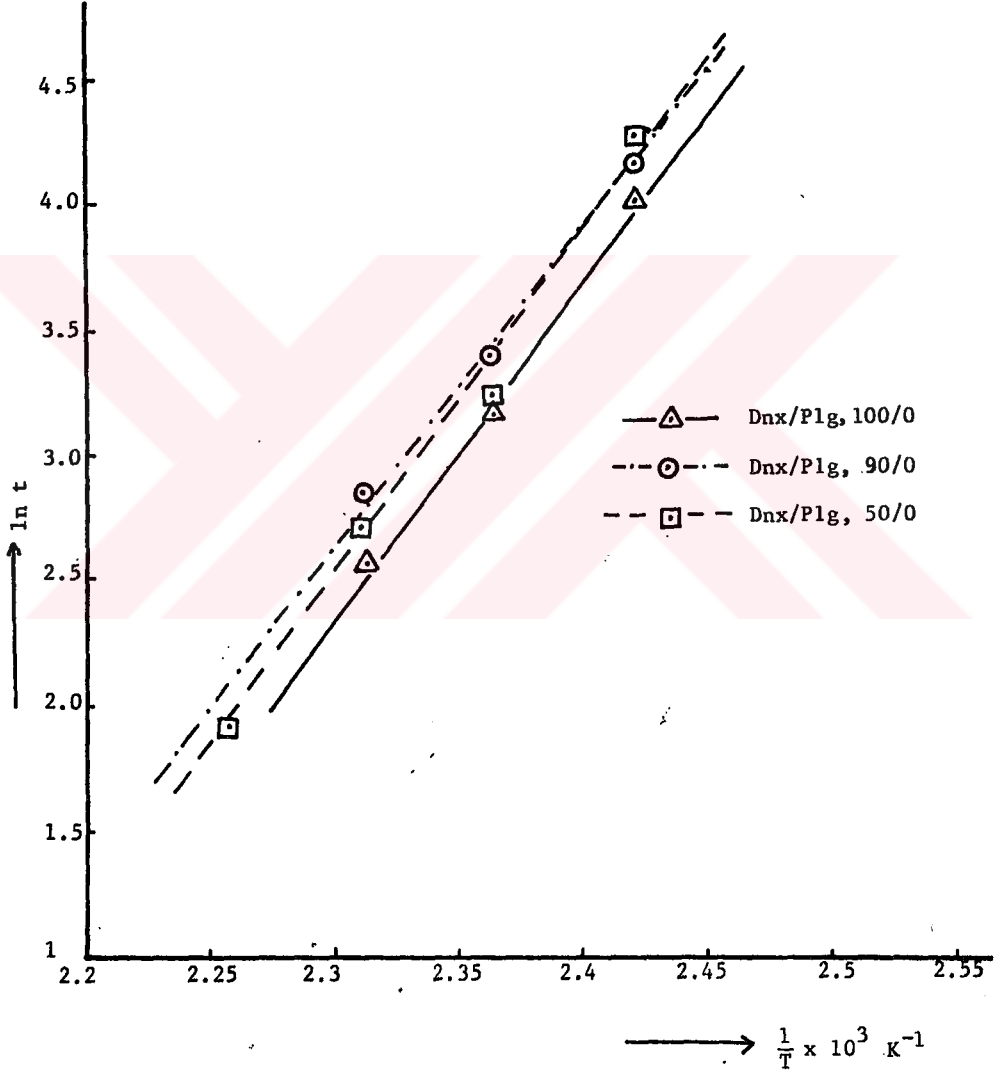
ŞEKİL 8b- Dnx/Plg karışımından % 1 içeren CBR örneklerinin yavaşlatılmış oksitlenme süresinin sıcaklıkla değişimi



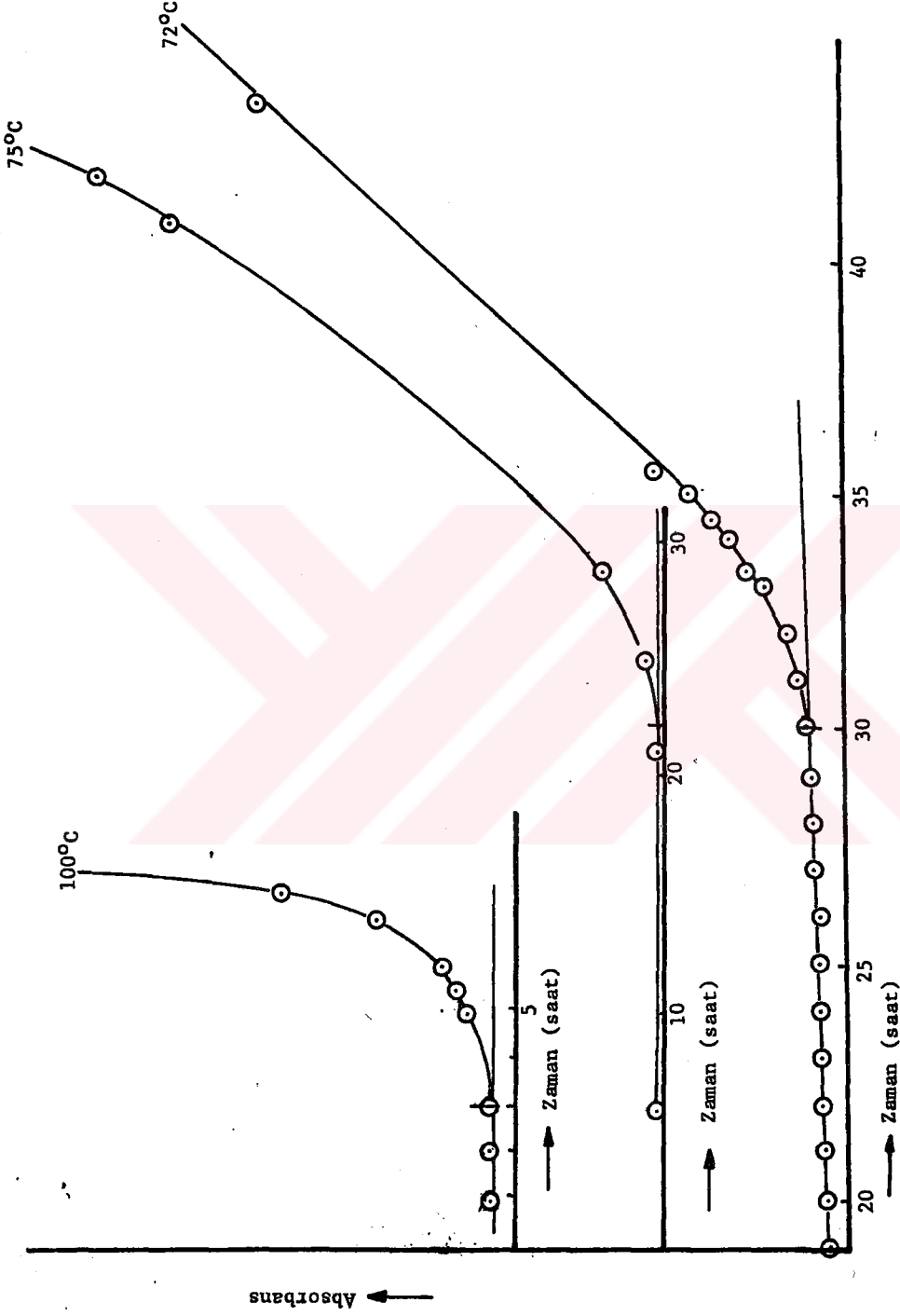
ŞEKİL 9.- Dnx/Plg, 40/60 ve 30/70 karışımlarından Z 1 içeren CBR örneklerinin 170-120°C arasındaki Arrhenius çizimleri



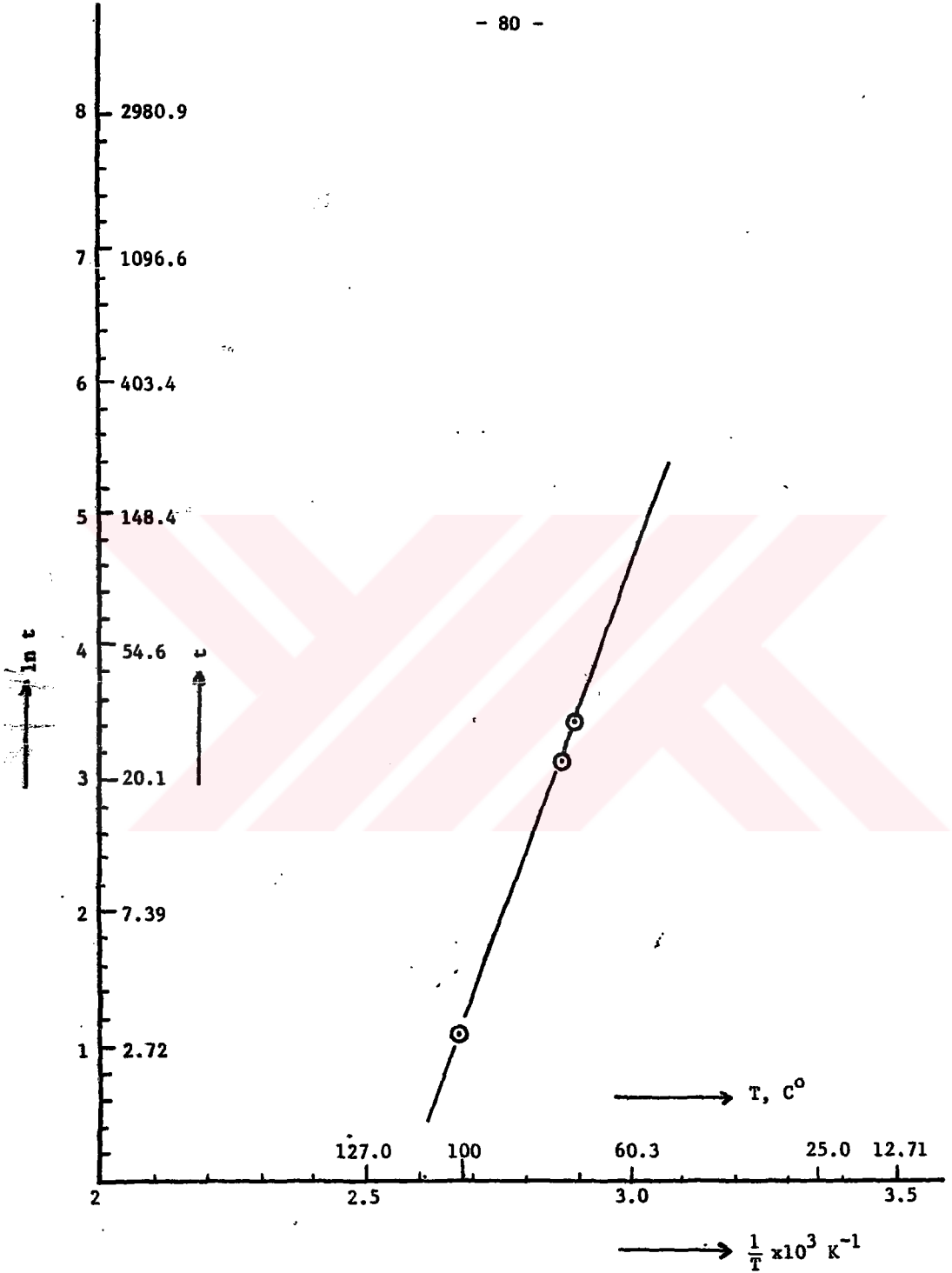
ŞEKİL 10- Dnx/Plg, 20/80 ve 10/90 karışımlarından % 1 içeren ve hiç yavaşlatıcı içermeyen CBR örneklerinin 170-120°C arasındaki Arrhenius çizimleri



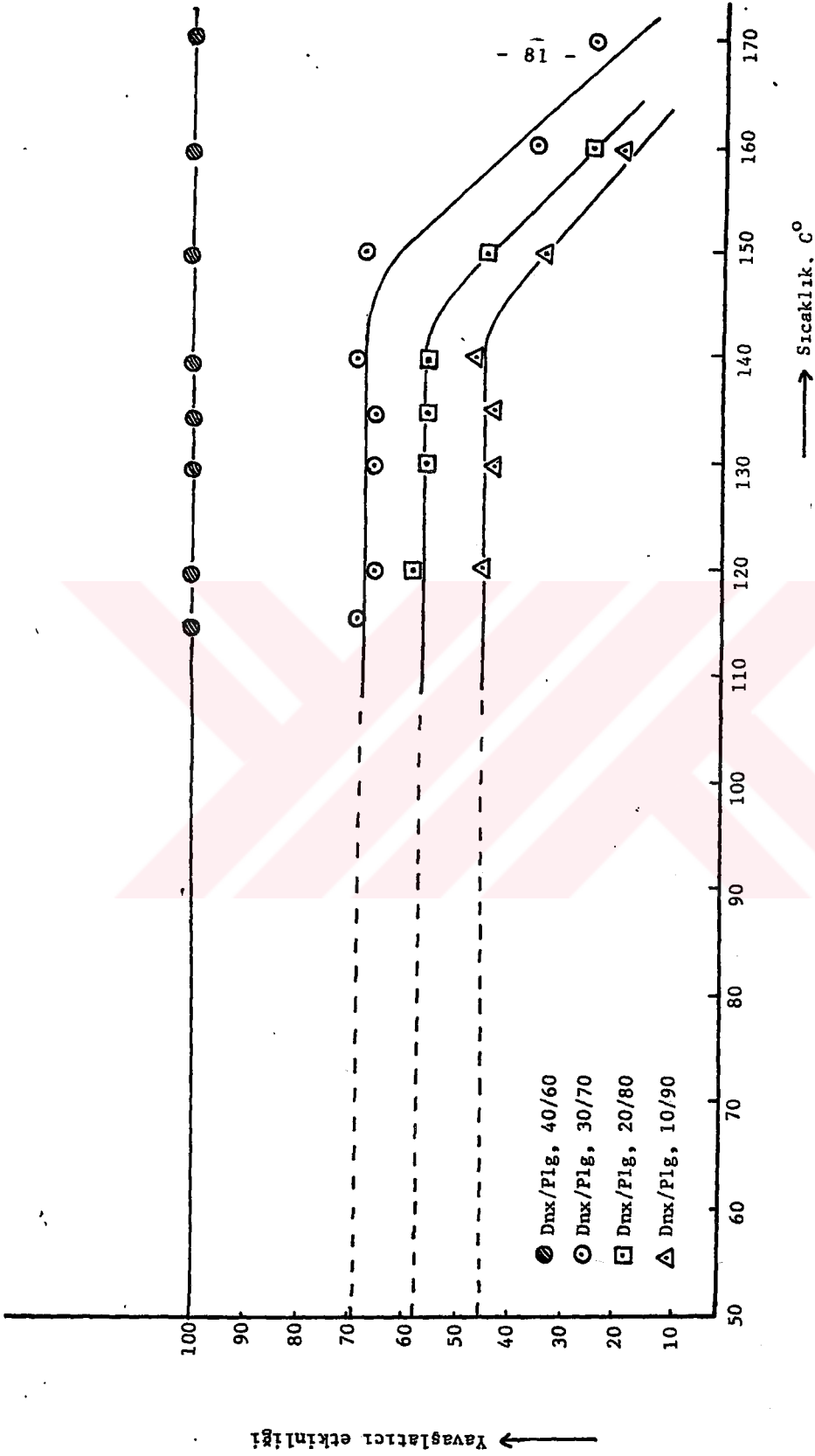
ŞEKİL 11-Dnx/Plg, 50/50, 90/10 ve 100/0 karışımlarından % 1 içeren CBR örneklerinin 170-120°C arasındaki Arrhenius çizimleri



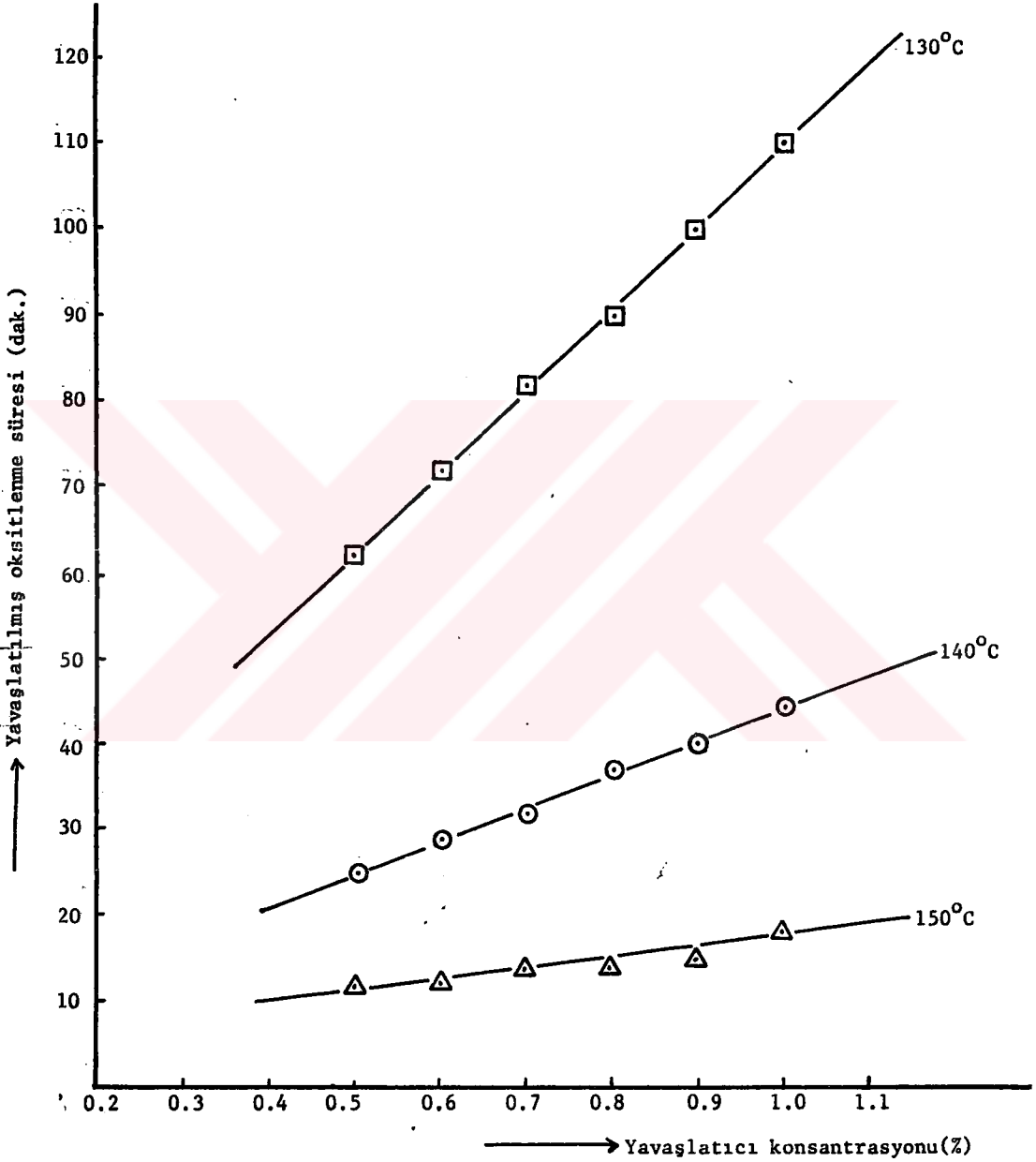
ŞEKİL 12- Dnx/Plg, 40/60 karışımından % 1 içeren CBR örneklerinin 100, 75 ve 72°C'de havada bekletilmesiyle 1715 cm⁻¹ deki IR absorbans değerlerinin zamanla değişimi



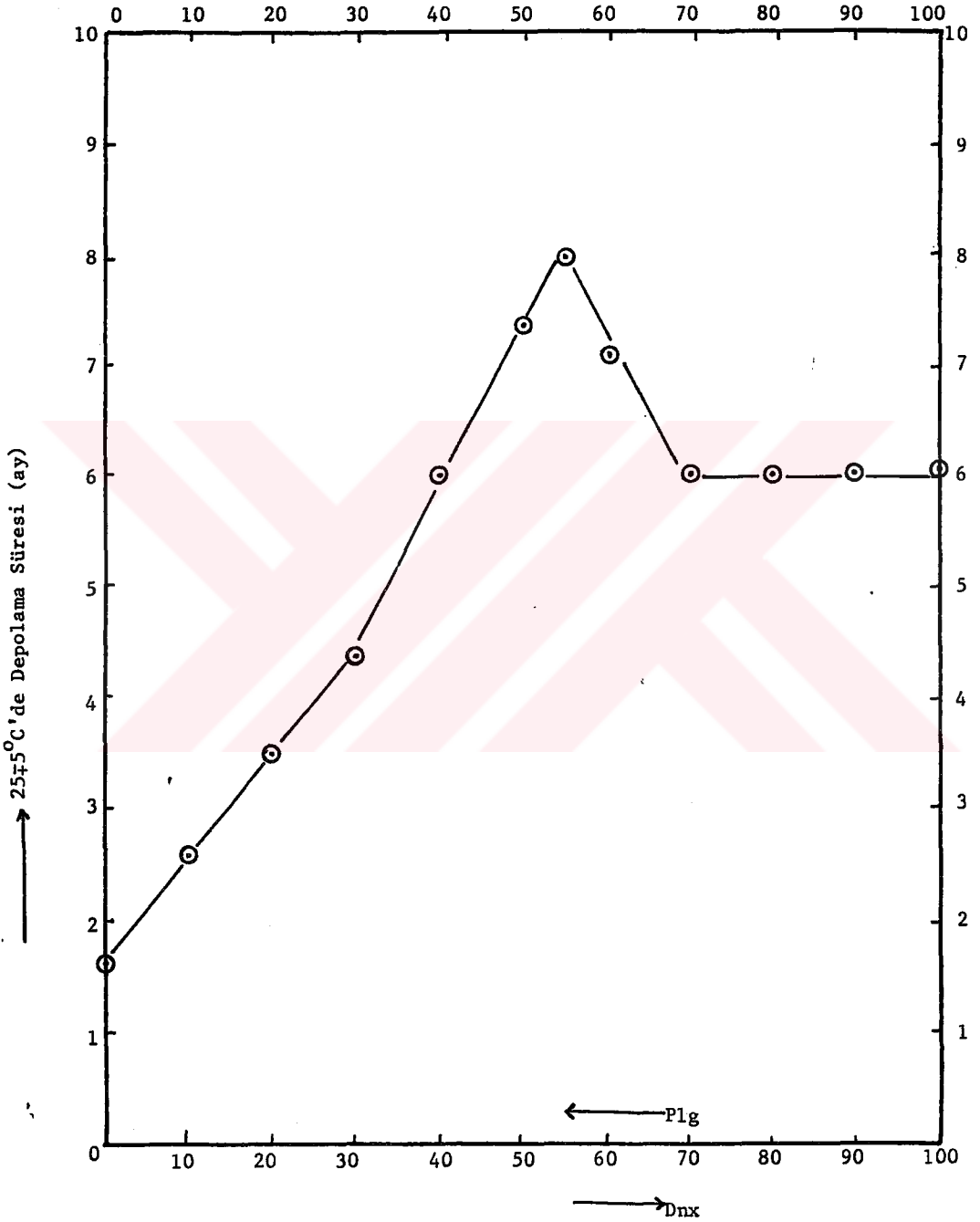
ŞEKİL 13- DmX/Plg, 40/60 karışımından % 1 içeren CBR örneklerinin 100-70°C arasındaki Arrhenius çizimi



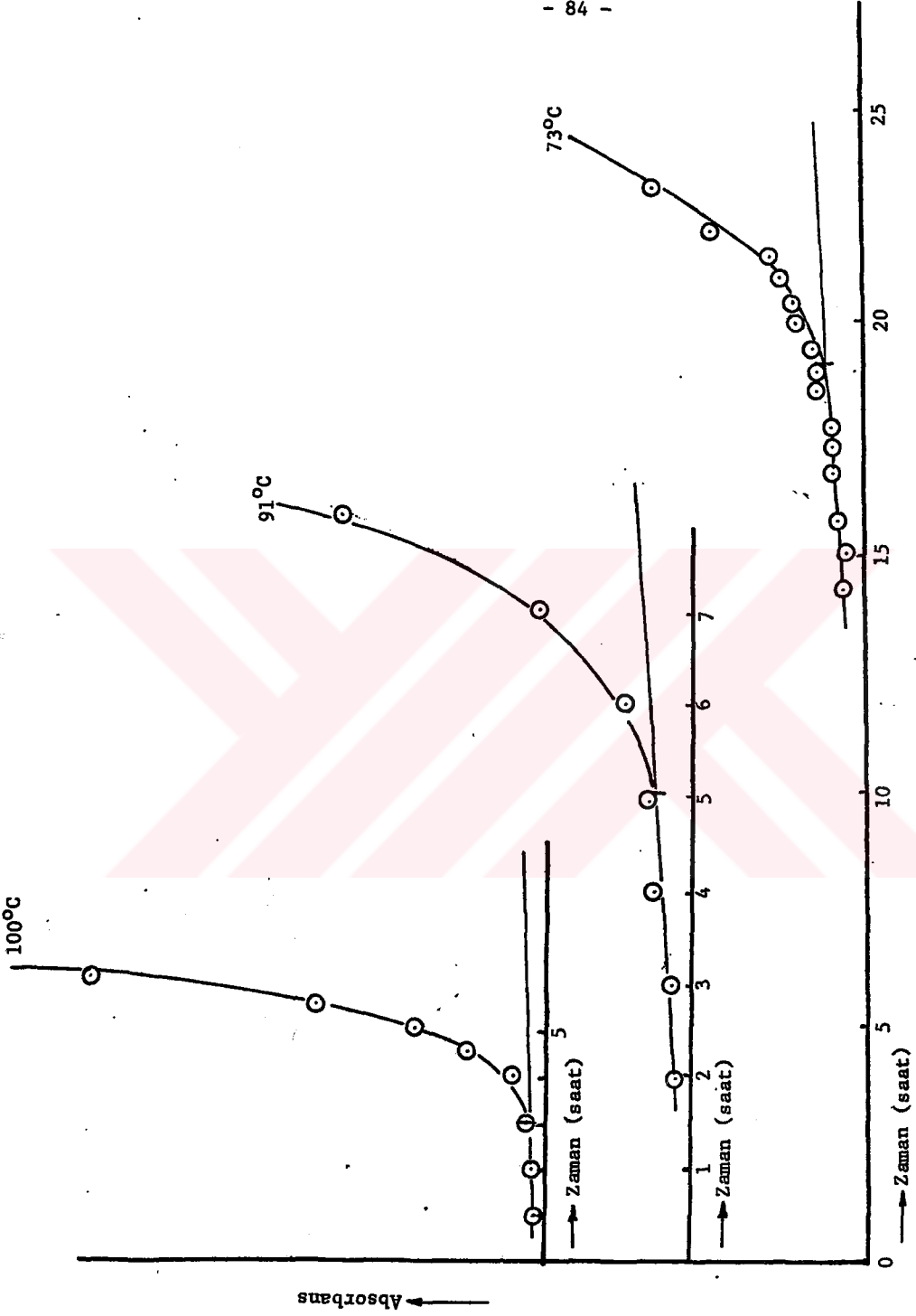
ŞEKİL 14- Dnx/Plg karışımlarının CBR'de % 1 kullanılmaları halindeki etkinliklerinin Dnx/Plg, 40/60 karışımının etkinliğine ve sıcaklığa göre değişimi



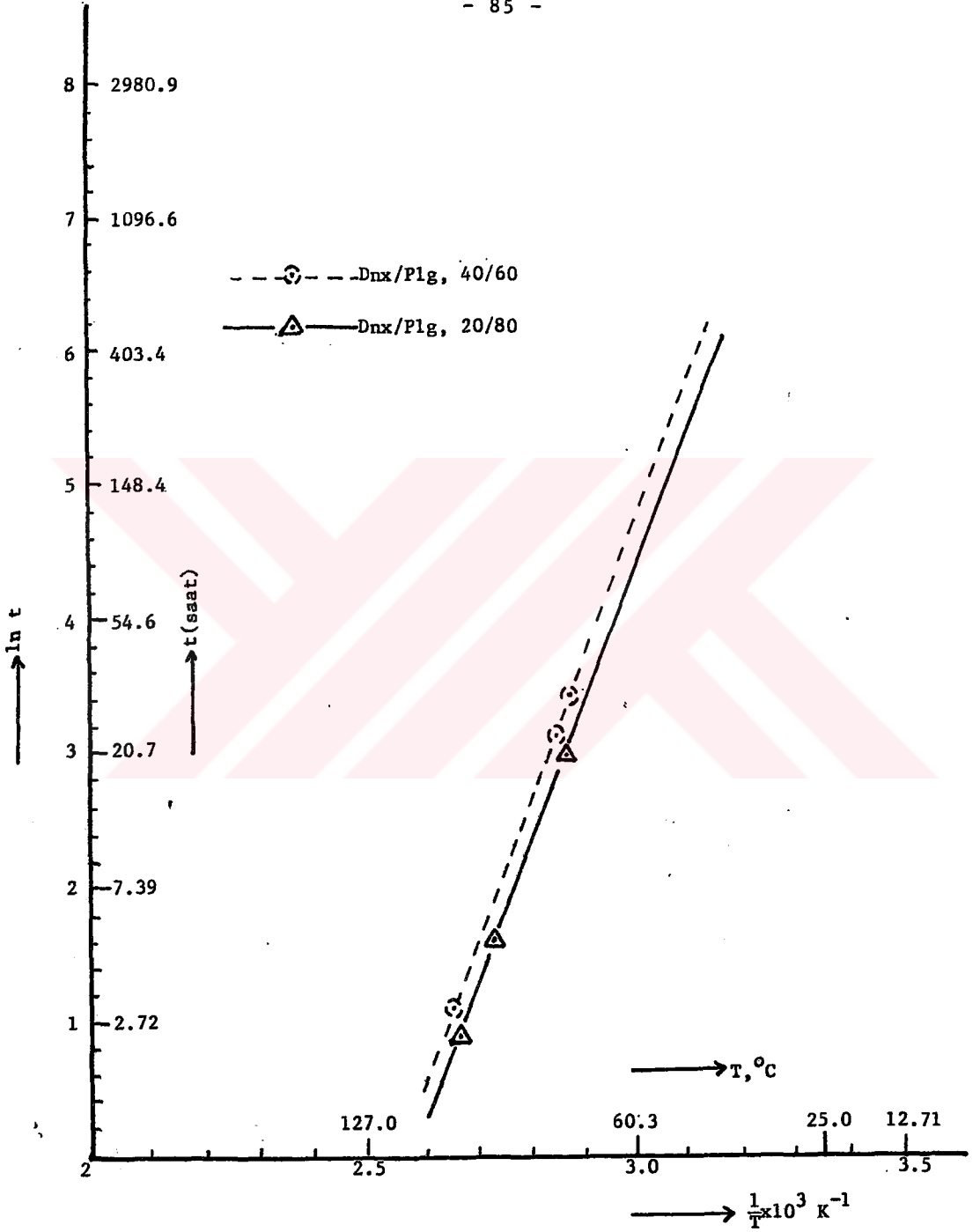
ŞEKİL 15- Dnx/Plg, 30/70 karışımının kullanım konsantrasyonuna göre CBR kauçunun yavaşlatılmış oksitlenme süresinin değişimi



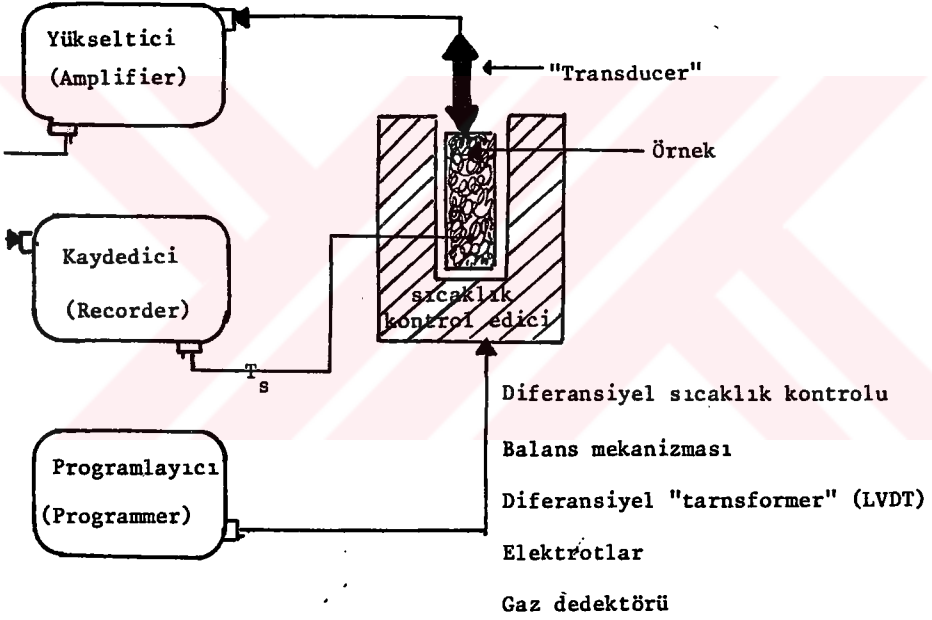
ŞEKİL 16- Dnx/Plg karışımından % 1 içeren CBR örneklerinin 25±5°C'deki depolama sürelerinin Dnx/Plg oranına göre değişimi



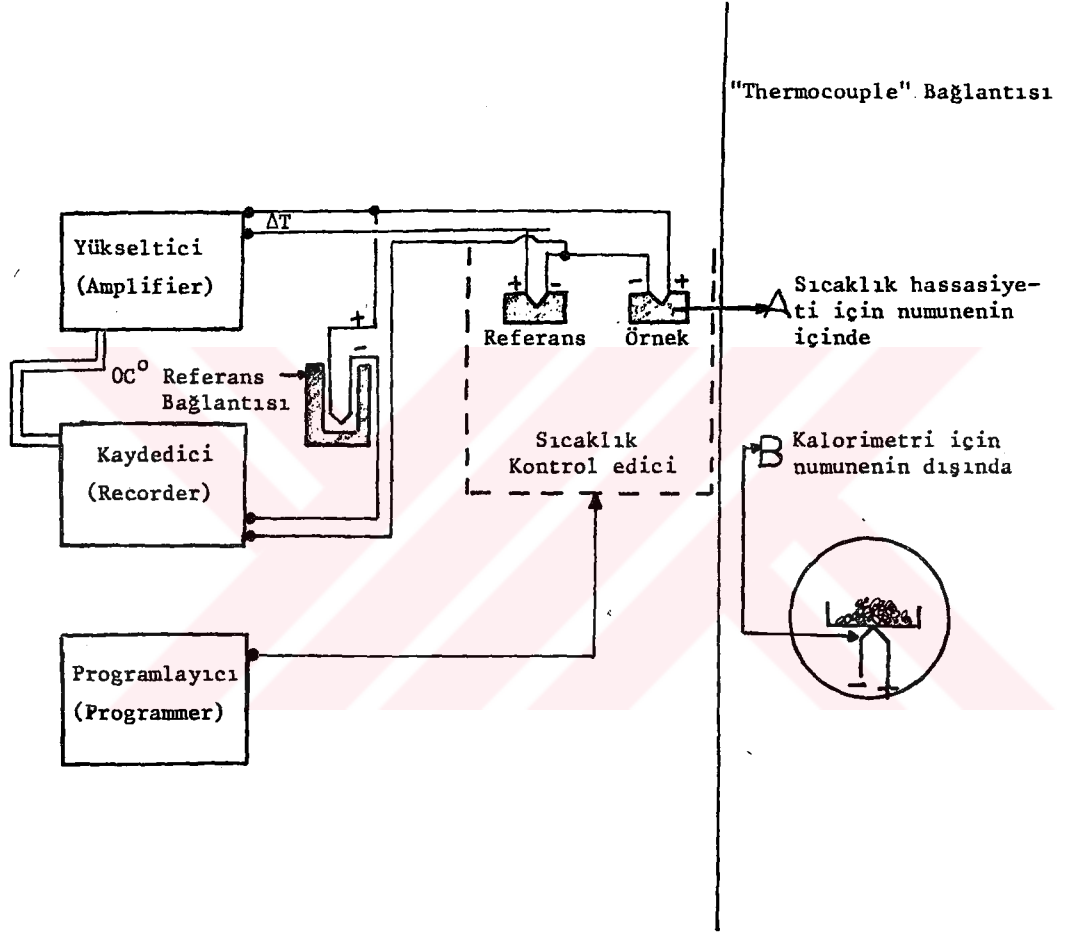
ŞEKİL 17- Dnx/Plg, 20/80 karışımından % 1 içeren CBR örneklerinin 100, 91 ve 73°C'de havada bekletilmesiyle 1715 cm⁻¹ deki IR absorbans değerlerinin zamanla değişimi



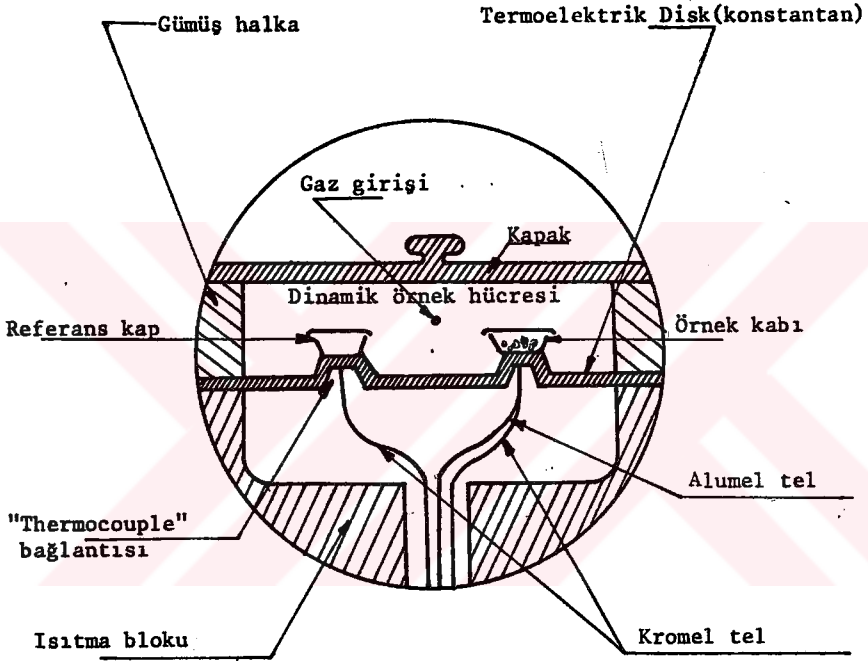
ŞEKİL 18- Dnx/Plg, 40/60 karışımından % 1 ve Dnx/Plg, 20/80 karışımından % 1 içeren CBR örneklerinin 100-70 $^{\circ}\text{C}$ arasındaki Arrhenius çizimleri.



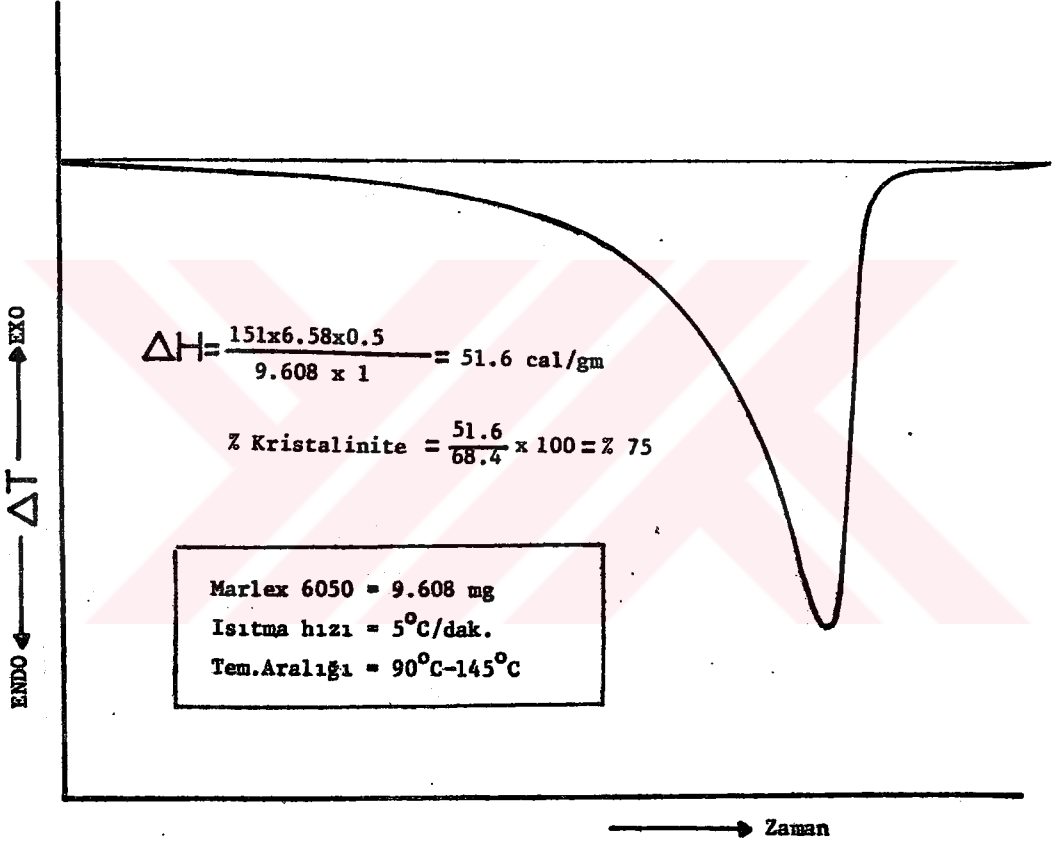
EKİL 19- Genelleştirilmiş bir termal analiz (TA) cihazının blok şeması



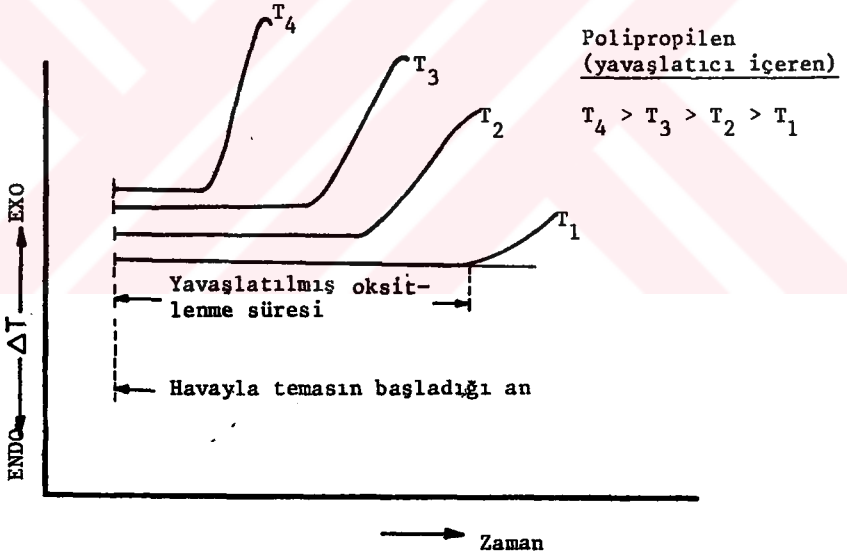
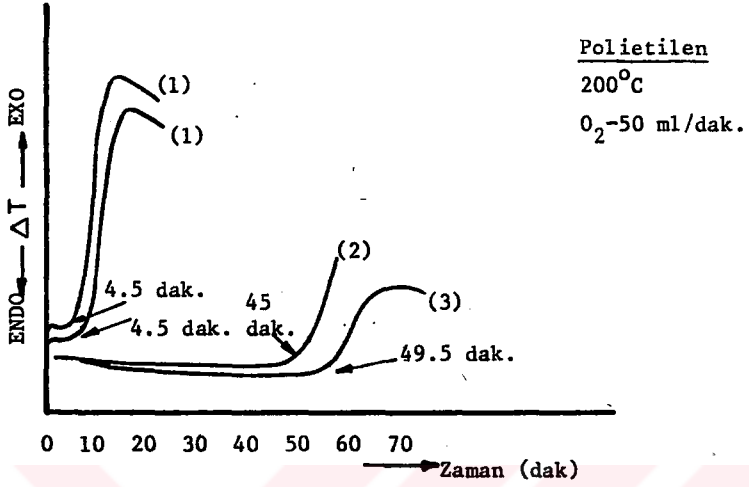
ŞEKİL 20- Tipik bir "Differential Thermal Analysis", DTA sisteminin blok şeması



ŞEKİL 21- Tıpkı bir DSC hücresinin blok şeması



ŞEKİL 22- Erime endoterminin DSC yöntemiyle kaydedilmesiyle polimerik maddelerin (Marlex 6050) kristalinite miktarlarının hesaplanması



ŞEKİL 23- Polietilen ve Polipropilen için oksitlenme yavaşlatıcılarının değerlendirilmesi amacıyla çizilmiş örnek DSC termogramları

KAYNAKLAR

- 1- Baysal,B., "Polimer Kimyası", Cilt 1, S.20, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Ankara, 1981.
- 2- Billmeyer,Jr., F.W., "Polymer Science", p.526, 377, John Wiley, New York, 1966.
- 3- Roff,W.J., Scott,J.R., Pacitti,J., "Fibers, Films, Plastics and Rubbers", P.373-382, Butterworth, London, 1971.
- 4- Lundberg,W.O., "Autooxidation and Autooxidants", p.857-918, Mark,H.F., Gaylord,N.G., Bikales,N.M., "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol.4, P.702, Interscience, New York, 1978.
- 5- Norling,P.M., Lee,T.C.P., Tobolsky,A.V., "Rubber Chem. Tech.", 38, 1198(1965), Mark,H.F., Gaylord,N.G., Bikales, N.M., "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol.2, P.171-195, Interscience, New York, 1978.
- 6- Mark,H.F., Gaylord,N.G., Bikales,N.M., "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol.4, p.700-703, Interscience, New York, 1978.
- 7- Bamford,C.H., Tipper,C.F.H., "Degredation of Polymers", P.425-442, "Comprehensive Chemical Kinetics", Vol.14, Elsevier, 1975.

- 8- Jellinek, H.H.G., "Aspects of Degredation and Stabilization of Polymers", Elsevier, 1978.
- 9- Hang, R.L., Goh, S.H., Ong, S.H., "The Chemistry of Free Radicals", P.135, Edward Arnold, 1974.
- 10- Hrivikova, J., Blazkova, A., J.Polymer Sci., Vol.25, p.761-769 (1980).
- 11- Rabek, J.F., Ranby, B., J.Appl.Polymer Sci., Vol.23, p.2481 - 2491 (1979).
- 12- Holmström, A., Sörvik, E.M., J.Appl.Polymer Sci., Vol.18, p.779-804 (1974).
- 13- Holmström, A., Sörvik, E., J.Appl.Polymer Sci., Vol.18, p.3153 (1974).
- 14- Wolter, R.B., Johnson, J.F., J.Polymer Sci., Macro molecular reviews, Vol.15, p.29-53 (1980).
- 15- Ranby, B., Robey, J.F., "Photo Degredation. Photo oxidation and photo stabilization of polymers", p.117, John Wiley, 1975.
- 16- Scott, G., "Developments in Polymer Stabilization", Vol.2, p.141-142, 129, Applied Science, London, 1980.
- 17- Montell, G., Rankin, D., Galiova, F., J.Appl.Polymer Sci., Vol.9, p.3625 (1965).
- 18- Sedlacek, B., Overberger, C.G., Mark, H.F., Fox, T.G., "Degradation and Stabilization of Polyolefins", J.Polymer Sci., Symposia No.57, 1976.

- 19- Sedlacek, B., "Mechanism of Inhibition Processes in Polymers: Oxidative and Photochemical Degradation", J. Polymer Sci., Symposia No.40, 1973.
- 20- Padel, A.R., Dibattista, A.D., Kemchuk, P.P., J. Appl. Polymer Sci. Vol.16, p.2751-2763 (1972).
- 21- Haslam, J., Willis, A.H., Squirrell, D.C.M., "Identification and analysis of Plastics", p.441-444, Iliffe, London, 1972.
- 22- Cowen, J.R., Hammond, J.M., Hooper, J.F., J. Polymer Sci., Part C Symposia, No.55, p.17-24 (1976).
- 23- American Society of Testing Materials, Vol.35, 37. D1870, 1980.
- 24- American Society of Testing Materials, Vol.37, D454, 1980.
- 25- American Society of Testing Materials, Vol.37, D572, 1980.
- 26- American Society of Testing Materials, Vol.37, D865, 1980.
- 27- DuPont Instr. Corp., "Thermal Analysis System Application Brief", Brief No.3.
- 28- Duswalt, A.A., Industrial Research, Vol.17, p.42-45 (1975).
- 29- Levy, P.F., American Laboratory, January (1970).
- 30- Sebesta, E., Rose, H.F., Ind. and Eng., Chem., Prod. Resch., Dev., Vol 6, No.3, p.150-154 (1967).

- 31- Mark,H.F., Gaylord,N.G., Bikales,N.M., "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol.12, p.734, Interscience, New York, 1978.
- 32- Mark,H.F., Gaylord,N.G., Bikales,N.M., "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol.2, p.729, Interscience, New York, 1978.
- 33- Ferry,J.D., "Viscometry", Mark,H.F., Gaylord,N.G., Bikalej,N.M., "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol.14, p.717-740, Interscience, New York, 1978.
- 34- Brandrop,J., Immergut,E.H., "Polymer Handbook", p.IV.29, Interscience, 1966.
- 35- Sefton,M.V., Merril,E.W., J.Appl.Polymer Sci., Vol.20, p.157-168 (1976).
- 36- Holmström,A., Sörvik,E.M., J.Appl.Polymer Sci., Vol.18, p.761-778 (1974).
- 37- Brazier,D.W., Schwartz,N.V., J.Appl.Polymer Sci., Vol.22, p.113-124 (1978).
- 38- Casassa,E.F., Fox,T.G., Markovitz,H., Overberger,C.G., Perace,E.M., "International Symposium on Macromolecules in Honor of Professor Herman F. Mark", J.Polymer Sci., Part C, Symposia No.51, p.69-87 (1975).
- 39- DuPont Instr. Corp., "990 Thermal Analysis System", A-82884, 1974.
- 40- Wedding,B., Faranto,R.J., Ind. and Eng., Chem., Prod. Resch., Dev., Vol.13, p.45 (1974).
- 41- Loft,B.C., "Proceedings of the Australian Polymer Symposium", J.Polymer Sci., Part C Symposia No.49, p.127-139 (1975).

Bu çalışmanın yönetimini kabul eden değerli hocam Sa-
yın Prof.Dr.Bahattin BAYSAL'a çalışmalarım süresince ve tezin
yazılmasında gösterdiği yakın ilgi ve kıymetli katkılarını için
teşekkür eder, sonsuz saygılarımı sunarım.

Ö Z G E Ç M İ Ş

1942 yılında İstanbul'da doğdum. İlk ve orta öğrenimimi Sivas ve Trabzon'da, lise öğrenimimi ise Ankara'da tamamladım. 1959 yılında girdiğim A.Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nden 1964 yılında mezun oldum. Daha sonra Amerika Birleşik Devletlerine giderek New York şehrindeki Columbia Üniversitesinde, fark dersleri tamamladıktan sonra, kimya mühendisliği dalında "Master" öğrenimimi tamamladım.

Askerliğimi, 1968-1970 yılları arasında Milli Savunma Bakanlığı ARGE Laboratuvarlarında araştırma mühendisi olarak yaptım ve 1970 yılında PETKİM Petrokimya A.Ş.'de görev yapmaya başladım. PETKİM A.Ş.'de, özellikle Araştırma Merkezinin kuruluşu ve çalışmalarında, çeşitli kademelerde görev aldım. Bu arada, 1975 yılında İngiltere'deki Loughborough Üniversitesinin Polimer Enstitüsüne gönderildim ve orada dört ay süreli "intensive" bir mezuniyet sonrası eğitim ve araştırma programına katıldım. Halen PETKİM A.Ş. Araştırma Merkezinin Müdürü olarak görev yapmaktayım.

T. G.
Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi