

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

**ELASTOMERLERİN METAL YÜZEYLERE KİMYASAL
YAPIŞMASI İÇİN KARIŞIM GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Murat AYDIN

Kimya Anabilim Dalı

Anorganik Bilim Dalı

MAYIS 2023

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

**ELASTOMERLERİN METAL YÜZEYLERE KİMYASAL
YAPIŞMASI İÇİN KARIŞIM GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Murat AYDIN

Kimya Anabilim Dalı

Anorganik Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Salih Zeki YILDIZ

MAYIS 2023

Murat AYDIN tarafından hazırlanan “Elastomerlerin Metal Yüzeylere Yapışması İçin Karışım Geliştirilmesi ” adlı tez çalışması 05.05.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Anorganik Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı : **Prof. Dr. Sefa DURMUŞ**
Düzce Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Prof. Dr. Salih Zeki YILDIZ (Danışman)**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Prof. Dr. Mustafa İMAMOĞLU**
Sakarya Üniversitesi



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “**ELASTOMERLERİN METAL YÜZEYLERE KİMYASAL YAPIŞMASI İÇİN KARIŞIM GELİŞTİRİLMESİ**” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(05/05/2023).

Murat AYDIN



TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Prof. Dr. Salih Zeki YILDIZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar olanakları konusunda anlayış ve yardımlarını esirgemeyen Sakarya Üniversitesi Teknokent Kuluçka Merkezi Tarvit Tarım ve İleri Kimyasallar Şirketi Yönetim Kuruluna ve deneyimlerinden yararlandığım sayın çalışanlarına teşekkür ederim.

Ayrıca Yüksek Lisans eğitimimden tezimin sonuna kadar desteğini gördüğüm eşime, çocuklarıma sabır ve anlayışlarından dolayı minnettarım.

Murat AYDIN



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	vii
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xiii
TABLO LİSTESİ	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
RESİM LİSTESİ	xix
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. TEMEL KAVRAMLAR VE TERMİNOLOJİ	3
2.1. Kauçuk Kavramı ve Karışım	3
2.1.1. Karışım formülünde kullanılan hammaddeler	4
2.1.1.1. Kauçuk hammaddeler	4
2.1.1.2. Dolgu maddeleri	6
2.1.1.3. Karışım prosesi yardımcıları	7
2.1.1.4. Vulkanizasyon ham maddeleri	7
2.1.1.5. Hızlandırıcılar	8
2.1.1.6. Yaşlanma dayanımı sağlayanlar	8
2.1.1.7. Yumuşatıcılar	9
2.1.1.8. Muhtelif girdiler	9
2.1.1.9. Kauçuk karışımına giren polimerik yapılar	9
2.2. Vulkanizasyon	10
2.2.1. Vulkanizasyon prosesinin ölçülmesi	11
2.2.2. Vulkanizasyon reaksiyonunun hızı	13
2.2.3. Kauçuk içerikli karışımların kükürtlü pişim sistemi	14
2.2.3.1. Vulkanizasyon da kükürt bağlanması	15
2.2.3.2. Pişim reaksiyonunun mekanizması	15
2.3. Metaller ve Alaşımları	16
2.3.1. Alaşımlar	16
2.3.2. Katı eriyikler (karışımlar)	17
2.3.2.1. Demirler ve alaşımları	17
2.3.3. Çeliklerin çeşitleri	17
2.3.4. Demir dışı metaller ve alaşımları	18
2.4. Metal Yüzey Hazırlama İşlemleri	18
2.4.1. Temizleme, yağ alma	19
2.4.2. Aktivasyon	20
2.4.3. Kaplama prosesleri	22
2.4.4. Pasivasyon	22
2.5. Yüzey Hazırlamanın Etkinliğini Değerlendirme Yöntemleri	23
2.5.1. Dyne sıvılarla kontrol yöntemi	24

2.5.2. Su kopma testi (ıslatılabilirlik testi)	24
2.5.3. Kontak açısı testi	25
2.6. Yapışma	25
2.6.1. Yapışmanın karakterizasyonu	27
2.6.1.1. Mekanik testler	29
2.6.2. Kauçuk metal yapışması	30
2.7. Kauçuk - Metal Yapıştırıcıların Tarihçesi	32
3. MATERYAL ve METOD	35
3.1. Materyal	35
3.2. Metod	37
3.2.1. Kumlama, astar – yapıştırıcı uygulama ve vulkanizasyon prosesi	37
3.2.1.1. Karşılaştırma numunesi hazırlama	37
3.2.2. KMF Hazırlanması	46
3.2.2.1. Formülasyon 1 (F1) KMF ın hazırlanması ve vulkanizasyon uygulaması	46
3.2.2.2. F2 KMF ın hazırlanması ve vulkanizasyon uygulaması	48
3.2.2.3. F3 KMF ın Hazırlanması ve Vulkanizasyon Uygulaması	50
3.2.2.4. F4 KMF ın hazırlanması ve vulkanizasyon uygulaması	52
3.2.2.5. F5 KMF ın hazırlanması ve vulkanizasyon uygulaması	59
3.2.2.6. F6 KMF ın hazırlanması ve vulkanizasyon uygulaması	65
3.2.2.7. F7 KMF ın hazırlanması ve vulkanizasyon uygulaması	67
4. BULGULARIN TARTIŞILMASI	71
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	85
KAYNAKLAR	87
ÖZGEÇMİŞ	89

KISALTMALAR

ACM	: Akrilik Kauçuk
AU	: Poliüretan Kauçuk
BR	: Bütadien Kauçuk
CBS	: N-Siklohegzil-2-Benzotiazol Sülfonamid
CO-ECO	: Epiklorohidrin Kauçuk
CR	: Kloropren Kauçuklar
CSM	: Klorosülfone Polietilen
DCBS	: N, N-Disiklohegzil -2- Benzotiazol Sülfonamid
DOTG	: Di-o-tolilguanidin
dk	: Dakika
DPG	: 1,3-difenilguanidin
EA	: Aldehid Amin
EPM-EPDM	: Etilen-Propilen Kauçuklar
E-SBR	: Emülsiyon Stiren Bütadien Kauçuk
F	: Formülasyon
FAME	: Yağ Asidi Metil Esteri
FKM	: Floroelastomer
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi
HMT	: Hekzametilentetramin
IIR	: Bütil Kauçuklar
IR	: Isopren Kauçuk
KMF	: Kauçuk Metal Fiksator
LSH	: Literatür SBR Hamuru
LNRH	: Literatür NR hamuru
LNBRH	: Literatür NBR hamuru
MBS	: 2-Benzotiazol Sülfonamid
MBT	: 2-Merkaptobenzotiazol
MBTS	: Benzotiazil Disülfid
NBR	: Akrilo Nitril Bütadien
NR	: Doğal Kauçuk

OCPF	: o-kresol p-formaldehit
ODR	: Salınımlı Disk Reometresi
PCPF	: p-kresol p-formaldehit
Q	: Silikon Kauçuk
SBR	: Stiren Bütadien Kauçuk
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskop
T	: Polysülfid Kauçuk
TBBS	: N-Tertbutil-2-Benzotiazol Sülfonamid
TETD	: Tetraetiltiuram Disülfid
TMTD	: Tetrametiltiuram Disülfid
TMTM	: Tetrametiltiuram Monosülfid
ZBPD	: Çinko - O-,O-di-N-Butilfosforoditioat
ZDBC	: Çinko Dibutilditiokarbamat
ZDMC	: Çinko Dimetilditiokarbamat

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Kauçuk İçerikli Hamur Karışımı Basit Reçetesi [3].	4
Tablo 2.2. Kauçuk Elastomerler Tablosu [3].	5
Tablo 2.3. Kauçuk Karışımlarında Kullanılan Hızlandırıcıların Sınıflandırılması [6].	8
Tablo 2.4. Tipik Bir Kükürtlü Pişim Sistemi [7].	14
Tablo 2.5. AISI(ABD) Normlarına Göre Sınıflandırma ve Kodlama [4].	17
Tablo 3.1. Kullanılan Cihazlar ve Görselleri	36
Tablo 3.2. Yağ Alma ve Durulama Banyo Çalışma Parametreleri	38
Tablo 3.3. Literatür SBR Hamur Reçetesi (LSR) [20].	42
Tablo 3.4. Literatür NR Hamur Reçetesi (LNRH) [2].	43
Tablo 3.5. Literatür NBR Hamur Reçetesi (LNBRH) [21].	44
Tablo 3.6. I. Karışımın Oluşturulmasında Ön Polimerlerin Hazırlanması İçin Kullanılan Kimyasallar ve Oranları	47
Tablo 3.7. II. Karışımın Oluşturulmasında Kullanılan Kimyasallar ve Oranları	47
Tablo 3.8. III. Karışımın Oluşturulmasında Kullanılan Kimyasallar ve Oranları	47
Tablo 3.9. F1 KMF (Kauçuk Metal Fiksatorü) Karışımın Oluşturulması (Ana Karışım)	47
Tablo 3.10. I. Polimere Yapılan Çözme İşlemleri	48
Tablo 3.11. Aynı Cins Metallere, A, B, C Amin Türevli Bileşiklerin Uygulanması (I. Aşama)	49
Tablo 3.12. 1.Metale Uygulanan İşlemler (II. Aşama).	50
Tablo 3.13. 1.Metale Uygulanan İşlemler	51
Tablo 3.14. 2.Metale Uygulanan İşlemler	52
Tablo 3.15. F4 KMF 1. Metale Uygulanan İşlemler	53
Tablo 3.16. F4 KMF 2. Metale Uygulanan İşlemler	54
Tablo 3.17. F4 KMF 3. Metale Uygulanan İşlemler	55
Tablo 3.18. F4 KMF 4. Metale Uygulanan İşlemler	56
Tablo 3.19. F4 KMF 5. Metale Uygulanan İşlemler	57
Tablo 3.20. F4 KMF 6. Metale Uygulanan İşlemler	58
Tablo 3.21. F4 KMF 7. Metale Uygulanan İşlemler	59
Tablo 3.22. I. Amin Polimeri Kullanılan Karışımın Hazırlanması Tablosu (1.Karışım)	60
Tablo 3.23. I. Karışım ile Reçine + Diğer Kimyasalların Eklenmesi Tablosu (KMF)	60
Tablo 3.24. Amin Polimeri Kullanılan Karışımın Hazırlanması (1.Karışım)	63
Tablo 3.25. I. Karışım ile Reçine + Diğer Kimyasalların Eklenmesi Tablosu (KMF)	63
Tablo 3.26. Numune Metallere Uygulanan Kimyasallar Tablosu	66
Tablo 3.27. Nitril-Fenolik Yapıştırıcının Formülasyonu (Metil Etil Keton içinde ağırlıkça % 20 Çözelti)	68
Tablo 4.1. MDR Test Değerleri (175°C, 10 dakika)	71

Tablo 4.2. Scorch ve Sertlik Test Değerleri	71
Tablo 4.3. Mooney Viskozite Test Değerleri	72
Tablo 4.4. Kopma Mukavemeti % Uzama Testi Test Değerleri LSH.....	72
Tablo 4.5. Kopma Mukavemeti % Uzama Testi Test Değerleri LSH.....	72
Tablo 4.6. Chemosil Ürünleri ile Üretilen Karşılaştırma Numunelerine Zwick Roell tensometre cihazında Yapılan Yapışma Niteliğinin Tayini Ortalama Test Sonuçları Tablosu (DIN EN ISO 527-1).....	73
Tablo 4.7. Chemosil NL 411 + LSH I.,II.,III., Chemosil NL 222 + LSH I.,II.,III. Numunelerin Test sonucunda Oluşan Görselleri (10 dk Vulkanizasyon). 74	
Tablo 4.8. F5 KMF Formülasyon II. Uygulama sonrasında Üretilen Numunelere Yapılan Yapışma Niteliğinin Tayini Test Sonuçlar Tablosu (DIN EN ISO 527-1)	77
Tablo 4.9. F6 KMF I. Metal Kaplama Uygulaması sonrasında Vulkanizasyon ile Üretilen Numuneye Yapılan Yapışma Niteliğinin Tayini Test Sonuçları Tablosu (DIN EN ISO 527-1)	78
Tablo 4.10. F6 KMF II. Metal Kaplama Uygulaması sonrasında Vulkanizasyon ile Üretilen Numuneye Yapılan Yapışma Niteliğinin Tayini Test Sonuçları Tablosu (DIN EN ISO 527-1)	78
Tablo 4.11. F6 KMF III. Metal Kaplama Uygulaması sonrasında Vulkanizasyon ile Üretilen Numuneye Yapılan Yapışma Niteliğinin Tayini Test Sonuçları Tablosu (DIN EN ISO 527-1)	78
Tablo 4.12. Chemosil 211, Chemosil NL22 ve F7 İle Uygulaması sonrasında Vulkanizasyon ile Üretilen Numunelere Yapılan Yapışma Niteliğinin Tayini Test Sonuçları Tablosu (DIN EN ISO 527-1)	81
Tablo 4.13. Chemosil 211, Chemosil NL22 ve F7 İle Uygulama sonrasında Vulkanizasyon ile Üretilen Numunelere Yapılan Yapışma Niteliğinin Tayini Sonucunda Oluşan Görsellerin Tablosu	82

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1. Kauçuk-Yapışkan-Metal Bağlantı Oluşumu İçin Önerilen Mekanizma: Tek Katlı Yapışkan, İki Kat (Astar, Üst Kat) Yapıştırıcı	2
Şekil 2.1. Genel Karbon Siyahı Cinsleri	7
Şekil 2.2. Hızlandırıcıların Erken Vulkanizasyona Göre Pişme Karakterleri.	8
Şekil 2.3. Yüksek Elastik Özelliklere Vulkanizasyonun Etkisi [22]	11
Şekil 2.4. MDR Cihazı	12
Şekil 2.5. Reometre Basit Şema Aralıkları	12
Şekil 2.6. Reometre İle Ölçülen Başlıca Vulkanizasyon Safhaları	13
Şekil 2.7. Pişim Miktarı ve Pişim Durumunu Gösteren Grafik	14
Şekil 2.8. Kükürtün Vulkanizasyon Şeması [11]	15
Şekil 2.9. Pişmenin Reaksiyon Mekanizması [11].	16
Şekil 2.10. Yüzey Aktif Maddelerin Hareket Modelleri [4].	19
Şekil 2.11. Düzenli Aktivasyon Sonrası Kristal Oluşumu [4].	20
Şekil 2.12. Aktivasyonsuz Kristal Oluşumu [4].	21
Şekil 2.13. Aktivasyonsuz (Soldaki) ve Aktivasyonlu (Sağdaki) SEM Görüntüleri [4].	21
Şekil 2.14. Kötü Aktivasyon (Soldaki) ve İyi Aktivasyon (Sağdaki) [4].	22
Şekil 2.15. Farklı Analitik Teknikler İçin Analiz Derinliğinin Şematik Gösterimi [13].	24
Şekil 2.16. Yüzey Hazırlığı, “Su Kopma” Testi veya Belirli Yüzey Gerilim Sıvıları ile Test Edilmesi [8].	25
Şekil 2.17. Bir Substrat (silikon içerikli), Bir Astar ve Bir Metal Arasında Farklı Yapışma Mekanizmaları: Kimyasal bağlanma [13].	26
Şekil 2.18. Bir Substrat, Bir Astar ve Bir Metal Arasında Farklı Yapışma Mekanizmaları: Mekanik kenetleme [13].	26
Şekil 2.19. Bir Substrat, Bir Astar ve Bir Metal Arasında Farklı Yapışma Mekanizmaları: Difüzyon [13].	27
Şekil 2.20. Metal - Polimer Yapışmasını Karakterize Etmek İçin Mekanik Soyma Testi Örneği [13].	27
Şekil 2.21. Metal- Polimer Yapışmasını Karakterize Etmek İçin Mekanik Bölünme Testi Örneği [13].	28
Şekil 2.22. Metal- Polimer Yapışmasını Karakterize Etmek İçin Mekanik Tek Tur Birleştirme Test Numunesi [13].	28
Şekil 2.23. Metal- Polimer Yapışmasını Karakterize Etmek İçin Mekanik Çift Bindirmeli Bağlantı Test Numunesi [13].	28
Şekil 2.24. Metal- Polimer Yapışmasını Karakterize Etmek İçin Mekanik Dörtlü Bindirme Bağlantı Test Numunesi [13].	29
Şekil 2.25. Vulkanizasyon Bağlanma Sürecinin Şeması [11].	31
Şekil 3.1. Chemosil 211 Astar FTIR Analizi	39
Şekil 3.2. Chemosil NL222 Yapıştırıcı FTIR Analizi	41
Şekil 3.3. F5 KMF I. Uygulama Son Karışımı FTIR Analizi	62

Şekil 3.4. F5 KMF II. Uygulama Son Karışımı FTIR Analizi.....	64
--	----



RESİM LİSTESİ

Resim 3.1. Kumlama Öncesi Görseller	38
Resim 3.2. Kumlama Sonrası Görseller	38
Resim 3.3. Maskeleme Yapılmış Metal Numuneler.....	39
Resim 3.4. Chemosil 211 Astarlama İşlemleri.	40
Resim 3.5. Yapıştırıcı Uygulamasının Yapılması. (Chemosil NL222, Chemosil 411)	40
Resim 3.6. Son Kat Primer Uygulanmış (a) ve Maskelemeleri Temizlenmiş Metal Numuneler (b). (Chemosil NL222, Chemosil 411)	41
Resim 3.7. Numune Vulkanize Kalıbı.....	45
Resim 3.8. LSH, LNRH ve LNBRH Kullanılarak Metalin Vulkanizasyon Yöntemi ile Birleştirilmesi. a)Vulkanizasyon Öncesi, b)Vulkanizasyon sonrası ..	45
Resim 3.9. Vulkanizasyon Yöntemi İle Birleştirilen Lastik + Metal Test Numuneleri	45
Resim 3.10. DIN EN ISO 527-1’e Göre Yapışma Kontrol Testleri.....	46
Resim 3.11. Amin Türevli Bileşiklerin Uygulanması (1., 2., 3. Metal) (I. Aşama) ..	49
Resim 3.12. F4 KMF Uygulaması.....	54
Resim 3.13. I. Amin Bileşiği Kullanılan Karışım	61
Resim 3.14. KMF – Kauçuk Metal Fiksator.....	61
Resim 3.15. F5 KMF Uygulanması (a), Etüvde 100 °C Kurutulması (b), Maskelemenin Çıkartılarak Vulkanizasyona Hazırlanması (c).....	62
Resim 3.16. Vulkanizasyon Uygulanmış Numuneler	62
Resim 3.17. 3(aminopropil) trimetoksisilan Kullanılmış KMF.....	64
Resim 3.18. KMF Normal Şartlarda Bekletilerek Metallere Uygulanması.....	64
Resim 3.19. Vulkanizasyon Öncesi (a) ve Sonrası (b) Uygulamalar	65
Resim 3.20. Vulkanizasyon Uygulanmış Numuneler	65
Resim 3.21. PEI, (N-[3-(Trimetoksilil)propil]etilendiamin), (3-Aminopropil) trimtoksisilan uygulama işlemi (I.Aşama)	66
Resim 3.22. Sırasıyla; PEI, (N-[3-(Trimetoksilil) propil] etilendiamin), (3-Aminopropil) trimtoksisilan (a), Reçine (b), Epiklorhidrin + Maleikanhidrit (%50 Aseton) (c) uygulama işlemi	66
Resim 3.23. Vulkanizasyon Uygulanmış Numuneler	67



ELASTOMERLERİN METAL YÜZEYLERE KİMYASAL YAPIŞMASI İÇİN KARIŞIM GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

İlgili çalışmada, lastikli metal parçaların üretiminde kullanılan ve metalin yüzeyine uygulanarak lastiğin bu yüzeye vulkanizasyon aşamasında yapışmasını sağlayan kimyasal karışımların reçetelerinin hazırlanması hedeflenmiştir. Elastomer hamuru kullanılarak vulkanizasyon yöntemi ile üretilen lastik kaplamalı metal parçalar özellikle otomotiv, savunma, havacılık, denizcilik gibi sektörlerde kullanılmaktadır. Ülkemizde yüksek miktarlarda kullanılan ilgili lastik-metal yapıştırma kimyasallarının üretimini gerçekleştirebilmek ve ekonomimize katkı sağlamak amacı ile sunulan bu çalışma planlanmıştır.

Sunulan çalışmada, ürünün yüksek miktarlarda kullanıldığı fabrika üretim proseslerinden saha çalışmalarına kadar ulaşan bir çalışma perspektifi oluşturulmuştur. Çalışmanın aşamalarında metal kısımlara yapılan hazırlık aşamaları, yapıştırma uygulamaları, elastomer ile hamur karışımına girecek olan kimyasallar belirlenmiş, örnek karışımlar hazırlanmış, hazırlanan metal ve hamurun vulkanizasyon işlemi ile belli şartlar altında pişirilerek vulkanizasyon ile metal-lastik fiksasyonu gerçekleştirilmiştir. Tüm bu ara proseslerin içinde ve sonucunda yapılacak olan testler, analizler, uyulması gereken standartlar belirlenmiş ve gerekli yapışma performans testleri gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen kimyasallar ve hazırlanan karışımlar için gerekli spektroskopik, kalitatif ve kantitatif analizler yapılarak karakterizasyonlar gerçekleştirilmiştir.

Yapılan çalışmalar sonunda literatürde ve teknikte daha önceki çalışmalarda çok az örneklerine rastlanan su bazlı, tek komponentli metal-lastik fiksatörlerinin hazırlanması gerçekleştirilmiş ve belli bir seviyede istenilen yapışma performansı sağlanmıştır. Hazırlanan; resorsinol, formaldehit, kauçuk içerikli hamur karışımı (LSH) ile metal yapışma tespit edilmiştir. Bu, konvansiyonel olarak kullanılan astar yapıştırıcı komponent ticari ürünlerle karşılaştırıldığında doğru bileşiklerinin ve bağlayıcıların seçilmesi, tasarlanması ile olumlu sonuçların ortaya çıkabileceği sonuçlarını ortaya koymaktadır.



DEVELOPMENT OF COMPOSITIONS FOR THE CHEMICAL ADHESION OF ELASTOMERS TO METAL SURFACES

SUMMARY

In the related study, it is aimed to prepare the prescriptions of chemical mixtures used in the production of metal parts with rubber and applied to the surface of the metal, allowing the tire to adhere to this surface during the vulcanization phase. Rubber-coated metal parts produced by vulcanization method using elastomer paste are especially used in sectors such as automotive, defense, aviation and maritime. One of the most important reasons for their use in related sectors is that they are functional materials where the flexible structure of rubber-containing tires and the strength of metals are needed at the same time. Cleaning the metal surface is the first and most important stage of all processes. Contaminants that will prevent wetting of the primer formulation and disrupt the formation of strong covalent bonds across the interface, impurities from the metal's production stages, for example; It aims to remove impurities such as oil, grease, fingerprints from the surface. Basically, there are multiple cleaning models that can be applied.

Covering and bonding metals with rubber helps to reduce and dampen vibration. The technology of bonding rubber to metal is the bonding of rubber to metal during vulcanization or bonding of vulcanized rubber products to metal. The function of the adhesive is to bond rubber and metal by wetting and creating interfacial contact at the molecular level through physical or chemical bonds. In order to obtain a reliable bond, single or double layer (primer, top coat primer) adhesive systems are used in unbaked rubber-metal bonding. Coating the different components is the first stage of bonding. Rubber-metal adhesion is basically based on chemical bonding mechanism or adsorption mechanism. In other words, adhesion occurs through molecular interactions between the two materials. Wetting both surfaces is essential to obtain homogeneous interfaces. Due to the simultaneous occurrence of many interactions during adhesion, the mechanism is difficult to elucidate. The formation of a homogeneous primer film must be achieved. It should spread easily on solid substrate. After all components have properly wetted the substrate surface, adhesion can be achieved homogeneously through chemical bonding, mechanical locking, and diffusion mechanisms.

All these reactions must be carried out in a very short time for a strong bond to form. There are two parts of application in the adhesion of the mixture containing metal and rubber. First; primer (primer) and second layer adhesive application, and the other is a single layer application. The target in the designs of adhesive systems; The metal surface and the rubber surface contain materials to form strong and durable bonds.

Adhesives are raw materials that have been used for a long time. While it was obtained naturally in the past, with the increase in technical demands, new derivatives have been developed and their strength and other properties have been improved. In recent years; Studies have been carried out on adsorption and generation of strong interfacial forces at the metal-adhesive interface. On the adhesion properties of elastomers; Studies such as improving its composition, increasing its performance, increasing heat resistance,

regulating surface tension, drying in a short time and increasing its mechanical properties have been carried out. This study, which is presented in order to realize the production of related adhesive chemicals used in high quantities in our country and to contribute to our economy, has been planned. In the study, a working perspective has been created that reaches from factory production processes where the product is used in high quantities to field studies. It is aimed to develop new rubber-metal fixators that will provide more effective adhesion under more moderate conditions. In this context, it has been observed that the studies conducted to understand the mechanisms of fixation, substrate and primer bonding to the metal surface, or the clamping mechanisms of the secondary components that increase the bond strength were observed to be limited. In the processes where rubber is bonded on metal, the process steps were examined and studies were carried out sequentially, and new and different metal rubber adhesive mixtures were designed and tested by comparison with commercial ones.

In the stages of the study; Determination of the metals to be used, preparation of the surfaces for adhesion, cleaning were carried out. Determination of the rubber-containing mixture recipe to be used, supply of recipe raw materials and quality controls were made. By preparing the sample rubber-containing dough mixture in the mixer mixer, shaping the mixture was provided. Metal-rubber fixation was carried out by vulcanization of metal and dough by firing under certain conditions with vulcanization process. The tests, analyzes to be carried out in and as a result of all these intermediate processes, the standards to be complied with were determined and the necessary adhesion performance tests were carried out. The necessary spectroscopic, qualitative and quantitative analyzes were made for the chemicals synthesized and the prepared mixtures to be included in the adhesive mixture content, and characterizations were carried out.

The adhesion qualities of the prepared original Rubber Metal Fixator (KMF) compared to Chemosil primer and adhesive components, which are used commercially at high rates in the sector, were compared. In order to achieve the desired results, studies were carried out by designing formulas in different structures from F1 to F7. The mixtures in all these formulas are supported by different polymeric and amine-containing structures. Comparison results were discussed according to the prepared formulas. At the end of the studies, water-based, one-component metal-tire fixators, of which very few examples were found in previous studies in the literature and technique, were prepared and the desired adhesion performance was achieved at a low level. Prepared; Metal adhesion was determined with the paste mixture containing resorcinol, formaldehyde and rubber. This demonstrates the results that positive results can occur with the selection and design of the right compounds and binders when compared to conventionally used primer adhesive component commercial products. For this purpose, it has been predicted that the primer adhesive formula, which is being used commercially, will be improved with chemicals at the last stage of the studies.

In the F7 study, the commercially used Chemosil 211 was used as a primer, and the adhesive component was applied in different applications instead of the adhesive component Chemosil NL 222 with F7, which was prepared as a unique component, and their adhesion strengths were compared. A significant increase in adhesion strength was observed. This indicates that the formulation can be an intermediate binder in adhesion. In the formulations, it has been revealed that a suitable intermediate binder chemical may be in the form of the F7 formulation prepared as an example, but the part that binds to the metal surface as a primer should be developed by further

studies in order to reach the potential of a commercial product. It may also be more original to create single-component formulations instead of the two-component formulations currently used here. However, it is necessary to understand the chemistry behaviors of the limiting effect to increase the selectivity of the chemicals fixed on the metal surface in the formula and to plan new academic studies in this direction.

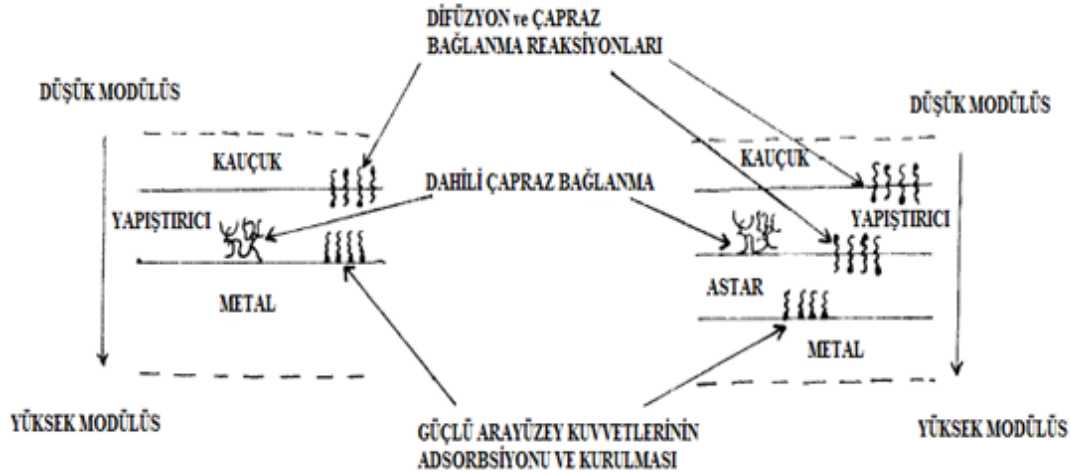




1. GİRİŞ

Son yıllarda, kauçuğun metale yapıştırılması; askeri, savunma, sağlık, otomotiv, uzay, havacılık, demiryolu, inşaat ve diğer endüstrilerdeki birçok uygulama için kauçuk/metal kompozitlerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır [1]. Kauçuğun metale yapışkanla bağlanması, metalin takviye kalitesinin; esneklik, titreşim izolasyonu ve kauçuğun diğer özellikleri ile birleştirilmesini sağlar. Kauçuğu metale yapıştırma teknolojisi, kauçuğun vulkanizasyon sırasında birleştirilmesi veya vulkanize kauçuk ürünlerin metale bağlanmasıdır. Yapıştırıcının işlevi, ıslatma yoluyla, fiziksel veya kimyasal bağlar oluşumu üzerinden moleküler düzeyde ara yüzey teması oluşturarak kauçuğu ve metali birleştirmektir. Güvenilir bir bağlanma elde etmek için lastik- metal yapıştırmada tek katlı veya iki katlı (astar, üst kat primer) yapışkan sistemleri kullanılır.

Kauçuğun metale yapıştırma mekanizmasının karmaşıklığını çözmek için girişimlerde bulunulmuştur. Güçlü metal – yapışkan - lastik bağlantı oluşumunun, metal-yapışkan ara yüzünde adsorpsiyon ve güçlü ara yüzey kuvvetlerinin oluşturulması, yapışkan içinde kimyasal çapraz bağlanma, ara difüzyon ve çapraz köprüleme dahil olmak üzere çeşitli fiziksel ve kimyasal işlemlerin bir kombinasyonundan oluştuğu öne sürülmüştür. Kauçuk yapıştırıcısı ara yüzeyde kauçuk-metal yapışmasını sağlayacak karmaşık bir yapıdan oluşmaktadır. Söz konusu yapıştırıcılar genellikle ıslatan, yayılan, metal yüzey üzerinde güçlü ara yüz kuvvetleri oluşturan, daha sonra kauçuğa göç eden ve mekanik olarak güçlü bir filme çapraz bağlanan bazı kauçuk, reçineler ve aktif bileşenler içerir. Bağlanma bölgelerinde metal-yapıştırıcı-kürlenmiş kauçuk etkileşimlerinin mekanizmalarını aşağıdaki şekilde verilmiştir (Şekil 1.1.) [2].



Şekil 1.1. Kauçuk-Yapışkan-Metal Bağlantı Oluşumu İçin Önerilen Mekanizma: Tek Katlı Yapışkan, İki Kat (Astar, Üst Kat) Yapıştırıcı.

Yukarıda verilen mekanizma doğrultusunda iyi bir yapışma olması için farklı uygulamalar mevcuttur. Bunların içerisinde ticari olarak da en çok kabul gören çok aşamalı uygulamalardır. Yüzey hazırlığı yapılmış metal üzerine önce astar ilk kat olarak uygulanmakta, primer yapıştırıcı kürleşen astar üzerine ikinci kat olarak tatbik edilip işlem, yapışacak elastomer parçanın vulkanizasyonu ile bitirilmektedir [2]. Bu aşamalı işlemlerin nedeni iyi bir yapışmanın tesis edilmesi içindir. Yapıştırılmış malzeme çekildiğinde, kauçuk hamuru - yapıştırıcı - metal birleşme yeri yapışkan - kauçuk hamuru veya yapışkan - metal ara yüz yerine kauçuk hamurunda deformasyon oluşumu ile sonuçlanıyor ise, iyi bir bağlantı (fiksasyon) için kriter olarak benimsenmiştir.

Teknikte uygulanan proseslerin kolaylaştırılması adına, işlem basamaklarının azaltıldığı ancak performanslı bir yapışmanın sağlanabildiği uygulamalar önem arz eden yaklaşımlar olarak nitelendirilebilir.

Verilen bilgiler ışığında kauçuk hamuru - metal fiksatorleri (KMF) nin performanslarının artırılması, daha düşük sıcaklıklarda daha etkin fiksasyonların sağlanması özellikle malzeme etkinliğinin ve dayanımının artırılması adına önem arz etmektedir. Bu durum değişen dünya düzeninde öne çıkan sürdürülebilirlik parametreleri ile örtüşmektedir.

2. TEMEL KAVRAMLAR VE TERMİNOLOJİ

2.1. Kauçuk Kavramı ve Karışım

Polimerlerin bazıları yapılarından dolayı elastik özelliklere sahiptirler. Bu polimerlerden ilk sırayı doğal kauçuk alır. Bilimsel gelişmelerden sonra doğal kauçuk özelliklerine sahip bazı sentetik kauçuklar üretilmiştir. Kauçuk kavramı ilk olarak doğal kauçuk için kullanılsa da elastikiyet özelliği sergileyen tüm polimerler için de kullanılmaktadır. Elastik özellik sergileyen polimerlere elastomerler denilmektedir [3]. Elastomer hammaddeler, hamur karışımı adı verilen ve diğer hammaddelerin ilgili reçetelere göre belli ölçülerde kullanıldığı karışımlarda temel, amorf yapı sergileyen polimerik girdilerdir. Bu karışım bir sonraki aşamadaki vulkanizasyon işlemi sonucunda lastik halini alır. Elastomer maddelere yapısal açıdan bakıldığında karmaşık yapıda uzun zincir halkalarından oluşmuş ve bir araya gelmiş polimerlerdir denebilir. Elastomerler oda sıcaklığında kendi boylarının en az iki üç katına uzayabilen ve üzerine uygulanan kuvvet kaldırıldığında tekrar eski formuna dönebilen malzemelerdir. Elastomer yapı sergileyen polimerler düşük sıcaklıklarda cam gibi sert olurlar. Oda sıcaklığından bozulma sıcaklığına kadar olan periyottaki geniş sıcaklık aralığında elastik özellikler sergilerler. Vulkanizasyon sonucunda çapraz bağlanmış malzemeler olarak da tanımlanabilirler [4]. Çapraz bağlanabilme özelliğine sahip olan elastomerler özel polimerlerdir. Yüksek sıcaklıkta ve belirlenen kuvvet altında akışkan özellik sergilerler. Basınç, ısı, zaman şartları yerine getirildiğinde kolayca istenilen şekle getirilebilirler.

Lastik kavramı vulkanizasyon işleminden sonra elastomerlerin kullanıldığı karışımlara verilen genel bir isimdir ve bazı durumlarda eş anlamlı olarak da kullanılabilir. Karışımın içeriğinde kullanılan kimyasal hammaddelerin ve bu hammaddelerin miktarlarının belirtildiği listeye karışımın reçetesi denir [4]. Karışımlarda hangi özelliklerin olması isteniyorsa reçete içindeki kimyasal hammaddeler belirlenen oranlarda aynı karıştırıcı içinde homojen bir şekilde karıştırılarak son karışım elde edilir.

Reçete içinde bulunan hammaddelerinin her biri vulkanizasyon sırasında ve ürün haline geldiğinde ayrı ayrı özelliklerde fonksiyon sergilerler. Karışım reçetesinin içeriğine bakıldığında; kullanılan hammaddelerin tamamı PHR diye adlandırılan yüz kısım kauçuk hammadde oranına göre hazırlanır. PHR, “part per hundred of rubbers” olarak adlandırılır ve 100 birim kauçuk başına denk gelen kısmı ifade eder. PHR oranını biliyor olmak; birden fazla reçeteyi karşılaştırma yapmada, kullanılan hammaddelerin oranlarını yeniden ayarlama, karışımın fiziksel özelliklerinin nasıl etkilendiğini takip etmede ve yorumlamada yardımcı olur. Basit ölçekte kauçuk içerikli hamurun karışım reçetesi aşağıda Tablo 2.1.’de verilmiştir.

Tablo 2.1. Kauçuk İçerikli Hamur Karışımı Basit Reçetesi [3].

Hammadde	Phr*	Açıklama
SBR	75,00	Elastomer
NR	25,00	Elastomer
Stearik Asit	1,00	Aktifleştirici
Çinko Oksit	5,00	Aktifleştirici
HAF Karbon Karası	50,00	Dolgu Maddesi
Vaks	1,00	Proses Kolaylaştırıcı
N-izopropil-N'-fenil-p-fenilen	2,00	Antioksidan
N-(1,3-Dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamin	2,00	Antiozonant
Yağ (Aromatik-Naftenik-Parafenik)	10,00	Yumuşatıcı
Kükürt	2,5	Vulkanize Edici
N- tert-butil-benzotiazol sülfonamid	2,5	Hızlandırıcı
Toplam ağırlık	176,00	
*: Ağırlıkça 100 Kısım Kauçukta Kısım		

2.1.1. Karışım formülünde kullanılan hammaddeler

Tablo 2.1.’de yazılan reçetede kullanılan hammaddeler genellikle aynı olmakla beraber bazı reçetelerde farklı olanları da kullanılabilir. Bu hammaddeleri aşağıdaki gibi sınıflandırabiliriz.

2.1.1.1. Kauçuk hammaddeler

Kauçuk içerikli hamurları üretmek için kullanılan ilk hammadde kauçuk ya da kauçukların birleştirilmesinden oluşan karışımlardır. Sonrasında dolgu maddeleri, yağlar, özel kimyasallar, viskozite kimyasalları, pişiriciler, dayanımı güçlendiren kimyasallar sıralanabilir. Önemli olan istenilen özelliklere göre seçilecek olan kauçuk ya da birden fazla kauçuğun seçimindeki yöntemdir. Burada seçilecek olan kauçuğun fiziksel,

kimyasal özellikleri önemlidir. Son zamanlarda proseslerde birden fazla kauçuk kullanımı yaygındır [5]. Kauçuk; -80°C $+300^{\circ}\text{C}$ ısı aralığında kullanılabilir. Değişik renklerde olabilir. Elektrik uygulamalarında yalıtkan, iletken ve antistatik olabilir. Aşırı hava şartlarına dayanıklıdır. Yakıt, yağ ve kimyasallara özelliğini kaybetmeden dayanabilir. Aleve dayanıklı ve kendini söndüren özellikler verilebilir. Gerilme ve basma özelliklerini muhafaza eder. Hareketli parçalar yapılabilir. Titreşimi ve sesi izole eder. Sıvı ve gaz sızdırmazlığı vardır. Sürtünme özelliği insan derisine en yakın malzemedir. Yapışkan olmayan yüzeyi sağlık uygulamalarında bile tercih edilmektedir. Kauçuğun içeriğine baktığımızda; uzun ve karmaşık yapıda polimer zincirlerinin bir araya gelmesinden oluşan yapılar olarak karşımıza çıkmaktadır. Polimer zincirleri, çok yüksek sayılarda monomer adı verilen yapıların kimyasal bağlanması ile meydana gelmektedir. Elastik ürünlerin üretiminde kullanılan kauçuk içerikli karışımın ana maddesini oluşturan kauçukların içinde en çok üretilen sentetik kauçuk Tablo 2.2 de görüldüğü üzere Stiren Bütadien (SBR) dir. SBR, kopolimerizasyon yöntemi ile üretilmektedir. Serbest radikalik polimerizasyon mekanizması ile üretilir. Üretim teknikleri; emülsiyon polimerizasyonu (E-SBR), süspansiyon polimerizasyonu (S-SBR) dur [4]. Elastomerlerin üretiminde kullanılan kauçuk türleri tablo 2.2. de özetlenmiştir.

Tablo 2.2. Kauçuk Elastomerler Tablosu [3].

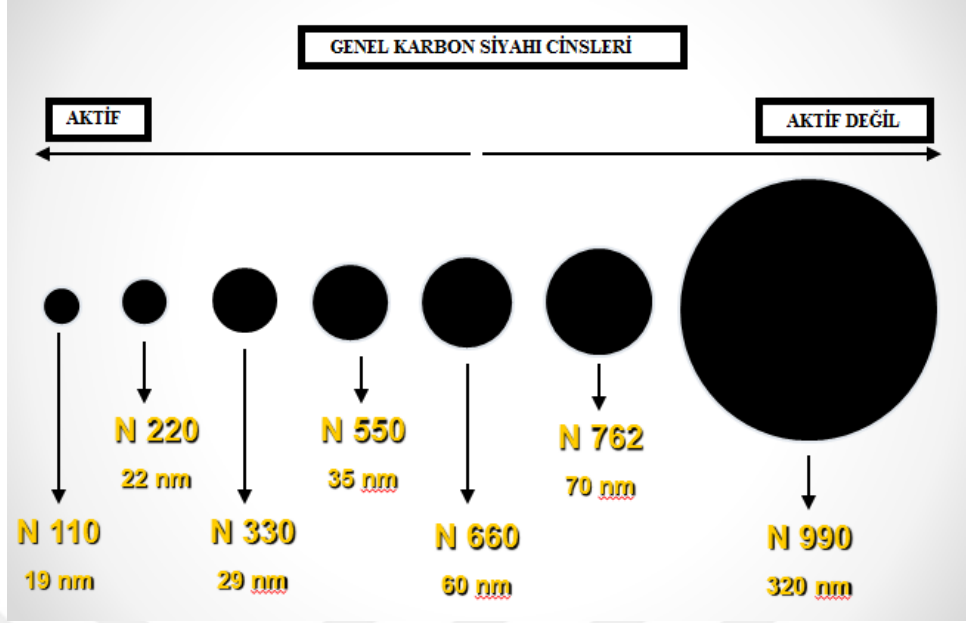
Kauçuk Elastomer Adı	Kısaltılmış Adı
Doğal Kauçuk	NR
Stiren Bütadien Kauçuk	SBR
Izopren Kauçuk	IR
Bütadien Kauçuk	BR
Etilen-Propilen Kauçuklar	EPM-EPDM
Kloropren Kauçuklar	CR
Bütil Kauçuklar	IIR
Akrilonitril Bütadien Kauçuk	NBR
Silikon Kauçuk	Q
Polysülfid Kauçuk	T
Epiklorohidrin Kauçuk	CO-ECO
Poliüretan Kauçuk	AU
Akrilik Kauçuk	ACM
Floroelastomer	FKM
Klorosülfone Polietilen	CSM

2.1.1.2. Dolgu maddeleri

Kauçuğun güçlendirilmesi, işlenebilirliğinin artırılması, reçetenin ucuzlatılması ve bazen de karışıma renk verilmesi amacı ile kullanılırlar. En önemli dolgu malzemesi karbon siyahıdır. Yapmış olduğu etkiye göre dolgu malzemeleri karışımda kullanılabilir. Karışımı güçlendirici etkisi için aktif dolgu malzemeleri olarak, güçlendirici özelliğinden dolayı yarı aktif dolgu malzemeleri olarak ve güçlendirici özelliği olmadan direk dolgu maddesi olarak kullanılırlar. Karışımın güçlenmesi şu anlamlara gelmektedir;

- 1 Kopma mukavemetinin artması
- 2 Modülüs değerlerinin artması
- 3 Yırtılma direncinin artması
- 4 Aşınma direncinin artması

Kauçuk sektöründe kullanılan dolgu malzemeleri; Karbon karaları, Silikalar, ZnO, MgO, Al₂O₃, CaCO₃, Kil, Talk'tır. Dolgu malzemelerinin karakteristik özellikleri; yoğunluk, tanecik büyüklüğü, yüzey alanı, yapı, nem, kül, suda çözünbilme özellikleridir. Dolgu malzemelerinin kauçuğu güçlendirmesi Şekil 2.1. de görüldüğü üzere tamamen tane büyüklüğüne bağlıdır. Dolgu malzemesinin tane büyüklüğü küçüldükçe direnç artar. Karbon karalarının sınıflandırması üç sınıf olarak yapılır. Fırın, kanal ve termal siyahlardır. Silikalar, Karbon karasından sonra güçlendirici etkisi en yüksek olan dolgu malzemesi silikadır. Silisin yüksek fırınlarda eritilerek katı sodyum silikata dönüştürülmesi ve bunun su ile çözülerek sıvı sodyum silikat oluşturulması, sonra da H₂SO₄ ile reaksiyon girerek amorf silika oluşması prensibi ile üretilir.



Şekil 2.1. Genel Karbon Siyahı Cinsleri

2.1.1.3. Karışım prosesi yardımcıları

Reçete içeriklerine göre hazırlanan hammaddeleri karıştırma işlemi karıştırıcı mikserlerde yapılmaktadır. Karışım proses yardımcıları; karıştırıcı mikserlerdeki karışım işleminde, ekstruderde karıştırma ve çekme, kalıplama proseslerini kolaylaştırmak için kullanılan ham maddelerdir. Proses şartlarının kolaylaştırılması, dolgunun rahat dağılması, viskozitenin düşmesi enerji tasarrufu, homojenlik, düşük karıştırma ısısı, karışımın yapıldığı makinaya yapışmama durumlarının sağlanması için önemlidirler. Ayrıca; akma, yapışkanlık, kalıba yapışmama, kalıptan çıkma işlem adımlarının kolaylaştırılması için de yardımcılardır.

2.1.1.4. Vulkanizasyon ham maddeleri

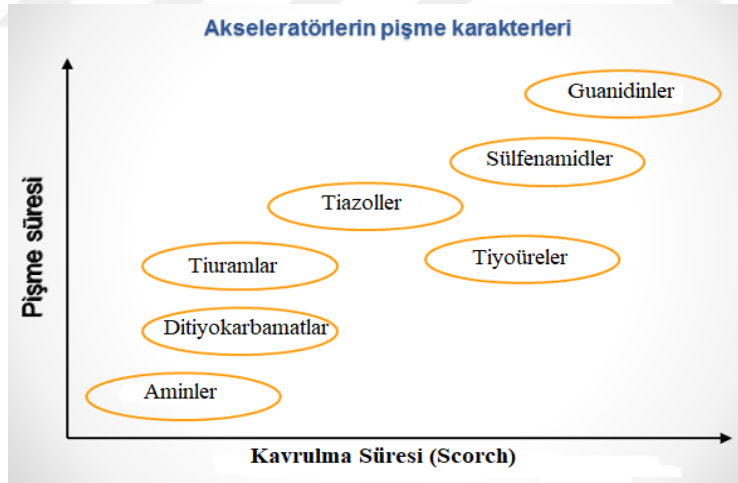
Isı ve basınç etkisi ile kauçuk içerikli karışıma etki ederek kimyasal yapı değişikliğine uğramasını ve geri dönüşümsüz olarak elastik özelliklere sahip duruma gelmesini sağlayan maddelerdir. Vulkanizasyon öncesi görülen plastik özellikler bu ham maddeler sayesinde vulkanizasyon sonrası elde edilen 3D ağ yapı ile yerini elastik özelliklere bırakır.

2.1.1.5. Hızlandırıcılar

Hızlandırıcılar, vulkanizasyon işleminin hızını artırarak daha kısa zamanda pişme işleminin sonuçlanmasını sağlar. Ürünün fiziksel özelliklerinde iyileşme sağlarlar. Son ürünün dayanım özelliklerinde artış sergilemesini sağlarlar. Hızlandırıcılar karışım içinde diğer pişirici diye adlandırılan kimyasallarla beraber kullanılırlar. Tüm bu kimyasallarla beraber kompleks bir yapı oluşturarak istenilen özellikleri yerine getirirler. Hızlandırıcıların basit olarak sınıflandırılması Tablo 2.3.'de gösterilmiştir.

Tablo 2.3. Kauçuk Karışımlarında Kullanılan Hızlandırıcıların Sınıflandırılması [6].

Hızlandırıcı Adı	Vulkanizasyon Hızı	Kısa Adı
Aldehid-aminler	Yavaş	HMT, EA
Guanidinler	Yavaş	DPG, DOTG
Tiazoller	Az Hızlı	MBT, MBTS
Sülfonamidler	Orta Hızlı	TBBS, CBS, MBS, DCBS
Ditiyofosfatlar	Hızlı	ZBPD
Tiyoüreler	Hızlı	ETU, DPTU, DBTU
Tiuramlar	Çok Hızlı	TMTD, TMTM, TETD
Ditiyokarbamatlar	Çok Hızlı	ZDMC, ZDBC



Şekil 2.2. Hızlandırıcıların Erken Vulkanizasyona Göre Pişme Karakterleri

2.1.1.6. Yaşlanma dayanımı sağlayanlar

Kauçuk içerikli üründe yaşlanmayı önleyen kimyasallar kullanılmaktadır. Oksijen, ısı, ozon, radyasyon gibi etkilere son ürünü koruyarak daha uzun ömürlü kullanımlarına olanak sağlarlar. Böylelikle son ürünün elastikiyet ve gerilme özelliklerinin, çatlak

oluşumunun giderilmesinin, yüzey bozunumunun geciktirilmesinin korunması sağlanır.

2.1.1.7. Yumuşatıcılar

Yumuşatıcılar, dolgu maddeleri ile birlikte kullanılarak karışımda önemli bir rol oynarlar. Genel özellikleri karışımda işlem kolaylaştırıcılar olarak görev yapmalarıdır. Yumuşatıcılar, dolgu maddelerini ıslatarak, yüzey alanında daha verimli yayılmalarını sağlarlar. Karıştırma süresinin düşürülmesinde etkili olduklarından karışımların yapıldığı makinelerin metal parçalarının aşınmalarını azaltırlar. Aynı zamanda karışımın akışkanlığına etki ederek daha düşük viskozlu karışımların oluşmasını sağlayarak karıştırma anında kullanılan enerjiden tasarruf edilmesini sağlarlar. Dolgu maddelerinin ve kimyasalların homojen dağılmasında rol oynarlar. Düşük karıştırma ısıları sağlayarak güvenli vulkanizasyon süresini oluştururlar. Yüksek oranda dolgu maddeleri ile kullanılarak karışım maliyetini düşürürler [8]. Yumuşatıcı kullanımında dikkat edilmesi gereken, yağın asidik olmamasıdır. Yağda doymamış karbonatlar bulunmamalıdır. Uçucu yağlar zamanla sertliğe sebep olurlar. Yağlar kükürdü çözüp bağlanmamış kükürdü yüzeye taşırlar. Yağ çalıştığı ortamda ekstrakte olmamalıdır. Fiziksel özellikler bozulur. Yüksek yağ kullanımı kismaya sebep olur. Bu görünüşü ve yapışmayı etkiler. Aşırı yağ kullanımı, renk bozulmalarına sebep olur.

2.1.1.8. Muhtelif girdiler

Kauçuk içerikli karışımların bazılarında ve özel ürünlerin üretilmesi gerektiğinde kullanılan kimyasallardır. Son üründe istenen farklı fiziksel ve kimyasal özelliği durumunda karışımda görev alırlar. Özellikle; vulkanizasyonun güvenli pişme aralığında kontrol altında tutulması gerektiği zamanlarda geciktiricilere ihtiyaç duyulur. Diğer muhtelif bu tür kimyasallar; renklendiriciler, köpük yapıcılar, koku vericilerdir.

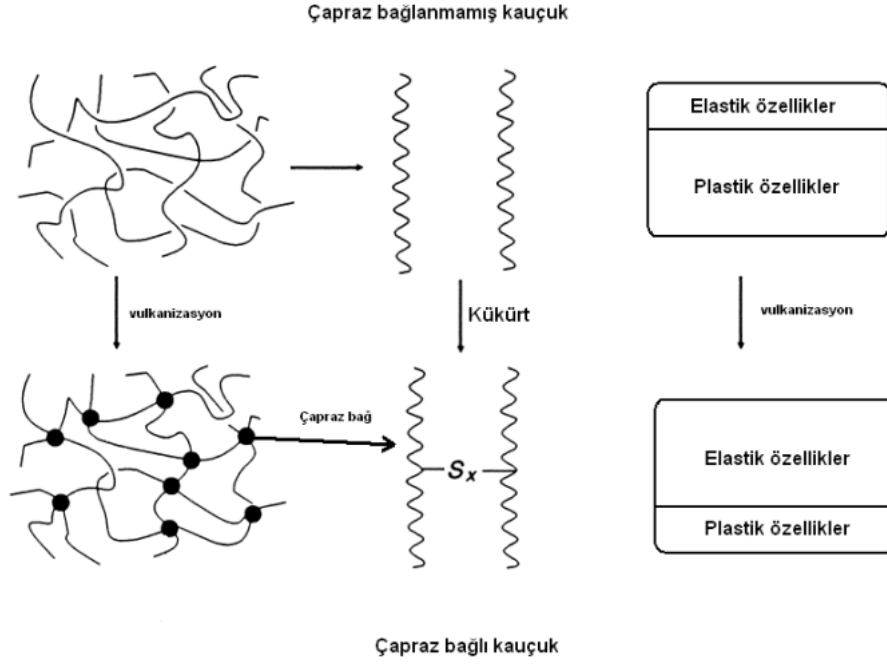
2.1.1.9. Kauçuk karışımına giren polimerik yapılar

Polimerler, zincir yapısındaki molekülleri, tekrarlanan yapısal birimlerin kimyasal bağlarla bağlanarak bir arada bulunduğu moleküllerdir. Bu zincirler farklı uzunluklarda olabilirler ve bir araya gelerek polimer malzemeyi oluştururlar. Bu zincirler bir kristal yapıda olabildikleri gibi amorf halde de bulunabilirler. Polimer yapıların sınıflandırılmaları işlemi üç başlık altında toplanır. Isıl işlemlerdeki

davranışlarına, polimerizasyon mekanizmalarına ve polimerik yapılarına göre sınıflandırılırlar. Polimerizasyon mekanizmalarına baktığımızda katılma ve kondenzasyon polimerizasyonu görülmektedir. Kondenzasyon polimerleri, iki molekülün aralarında; NH_3 , H_2O , NaCl gibi küçük moleküllerin ayrılmasıyla oluşturdukları polimerlerdir. Bu moleküller, NH_2 (amin), COOH (karboksilik asit) veya OH (hidroksil grubu) gibi fonksiyonel grupları bulunan monomer, oligomer veya yüksek molekül ağırlıklı gruplar olabilir. Esterifikasyon, amidasyon gibi reaksiyonlar yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edilmesinde kullanılırlar. Kondenzasyon polimerlerinin üretimini reaksiyon mekanizmalarına göre incelediğinde; basamaklı polimerizasyon ve büyüyen zincir polimerizasyonu şeklinde yapılmaktadır. Çoğu kondenzasyon polimerleri basamaklı polimerizasyon olurken, katılma polimerizasyonları da büyüyen zincir polimerizasyonu olmaktadır [9].

2.2. Vulkanizasyon

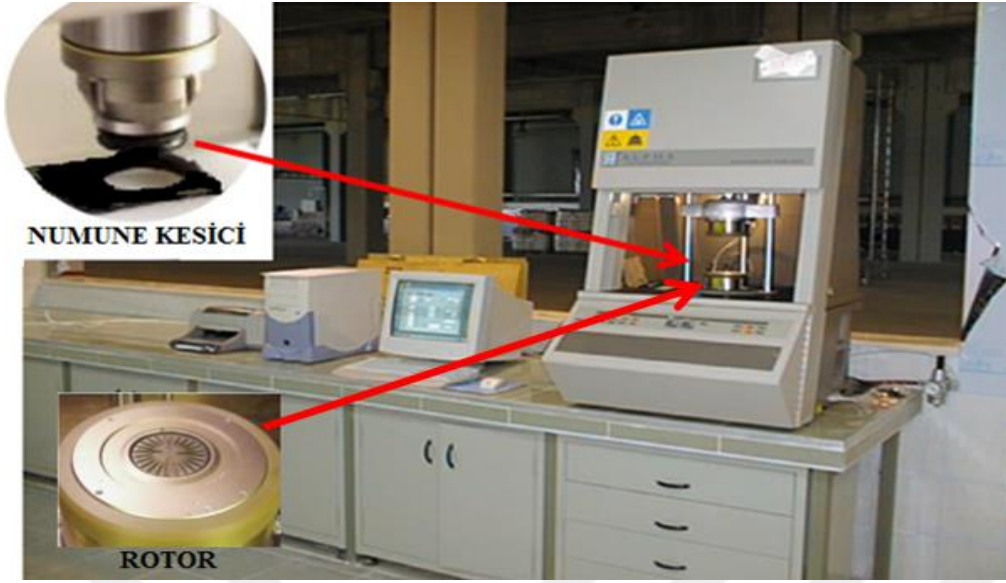
Kauçuğun, uygun çapraz bağlayıcı (pişirici) maddelerle ısı ve basınç etkisinde muamele edildiğinde, kimyasal yapı değişikliğine uğraması (çapraz bağlanma tepkimesi) ve geri dönüşümsüz olarak elastik özelliklere sahip duruma gelmesidir. Vulkanizasyon öncesi plastik özellikler vulkanizasyon sonrası elde edilen 3D ağ yapı ile yerini elastik özelliklere bırakır. Böylece elastomerler; “çok düşük sıcaklıklarda cam gibi sert olan, çok yüksek sıcaklıklarda dahi koyu olup akışkan özellikler göstermeyen, oda sıcaklığından parçalanma sıcaklığına kadar elastik özellikler gösteren, seyrek çapraz bağlanmış (vulkanize olmuş) polimerik malzemeler” olarak tanımlanabilir. Vulkanizasyon sonucunda son ürüne bakıldığında polimer zincirlerinin hareketleri sınırlandırıldığı, uzamanın azaldığı, elastik modül direncinin arttığı görülür [10]. Vulkanizasyon sonucunda şekil 2.3. de görüldüğü üzere lastik substratta oluşan çapraz bağlanma sonucu elastikiyet özelliklerinin artması ürüne uygulanan deforme edici kuvvet kalktığında polimer zincirlerinin eski haline dönmesine imkan tanır.



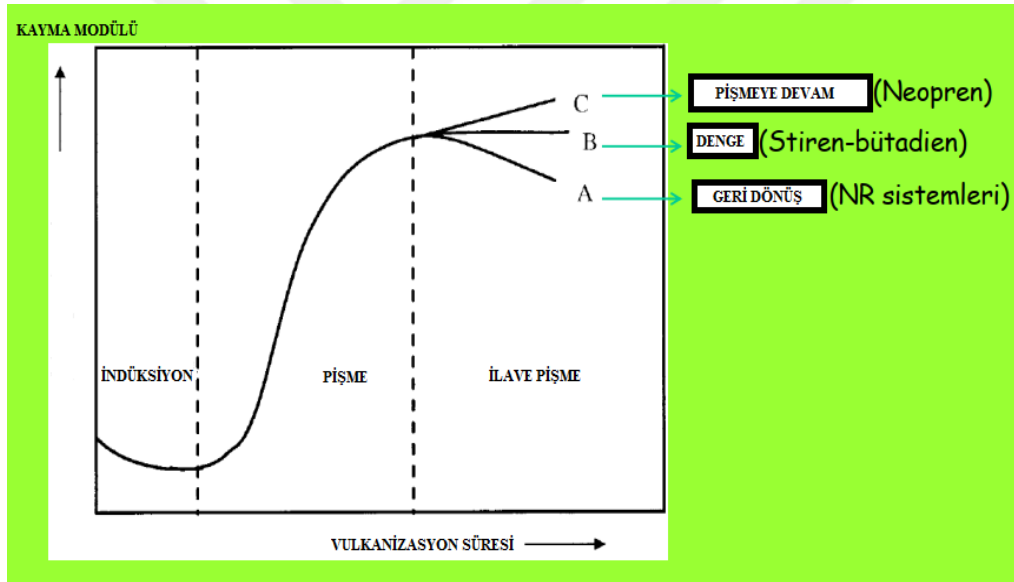
Şekil 2.3. Yüksek Elastik Özelliklere Vulkanizasyonun Etkisi [22].

2.2.1. Vulkanizasyon prosesinin ölçülmesi

Vulkanizasyon sürecinin zamana karşılık gelen pişme derecelerini ölçmek için Reometre denilen cihazlar kullanılır. Reometre değerlerini ölçmek için önceleri ODR (Oscillating Disc Rheometer) kullanılırken son zamanlarda yaygın olarak MDR (Moving Die Rheometer) reometre cihazları kullanılmaktadır (Şekil 2.4). MDR reometre cihazında yapılan testlerin süresi daha kontrol edilebilir seviyelerde ve kısa zamanlarda yapılabilmektedir.

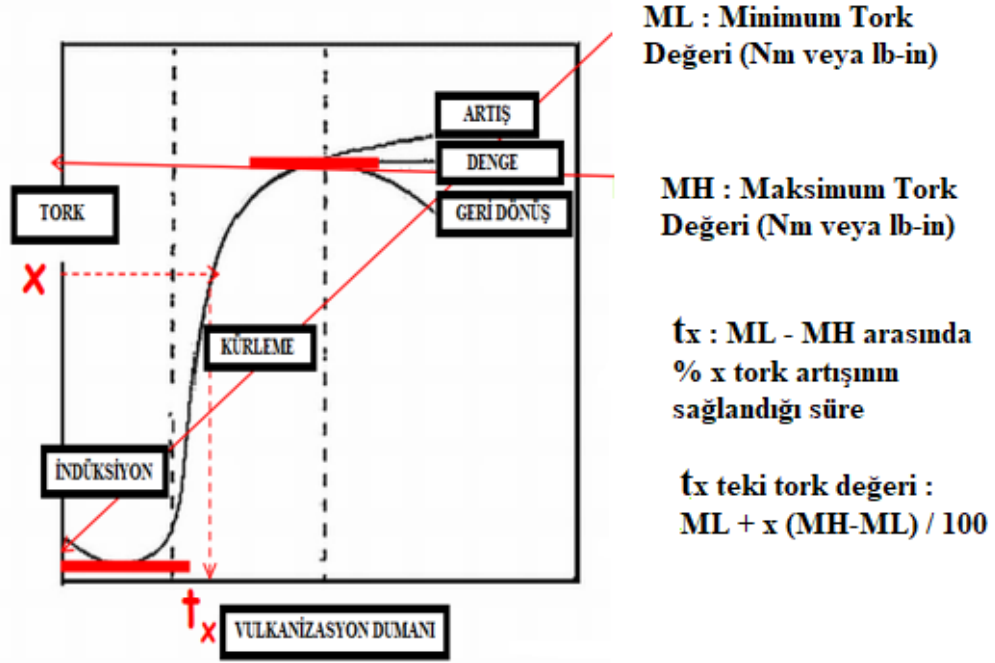


Şekil 2.4. MDR Cihazı



Şekil 2.5. Reometre Basit Şema Aralıkları

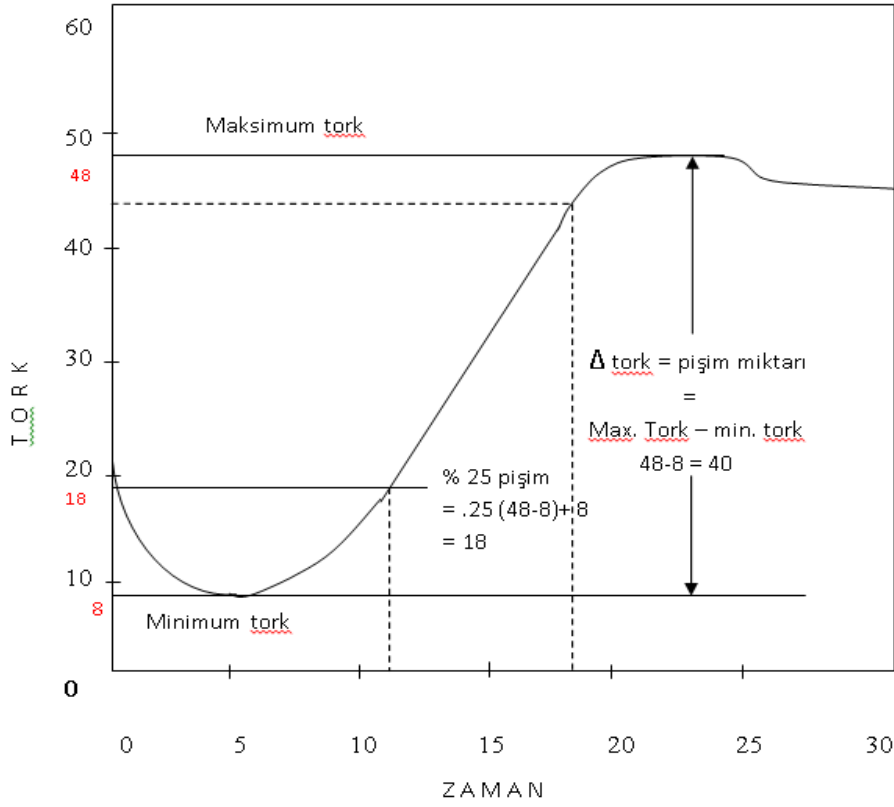
Şekil 2.5. e bakıldığında, lastik hamurunun vulkanizasyon sırasındaki akma davranışını ve Reometre eğrisi görülmektedir. Grafik; hamura istenen sıcaklık ve basınç altında salınım gerilimi uygulandığında, çapraz bağ yoğunluğundaki artışın sonucu olarak torktaki artışı zamanın bir fonksiyonu olarak gösterir.



Şekil 2.6. Reometre İle Ölçülen Başlıca Vulkanizasyon Safhaları

2.2.2. Vulkanizasyon reaksiyonunun hızı

Rheometre cihazında yapılan test eğrisinden, tork zaman değerlerini kullanarak vulkanizasyon reaksiyonunun hızını ölçmek mümkündür. Yukarıda Şekil 2.6.'da verilen eğride de görüldüğü üzere; reaksiyon hızını ve istenilen tüm zaman aralıklarındaki pişim sürelerini hesaplayabilme imkânı vardır. Böylelikle istenilen tüm zaman aralıklarında reaksiyon hızı hesaplaması yapılarak pişim zamanları optimize edilebilir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Pişim Miktarı ve Pişim Durumunu Gösteren Grafik

2.2.3. Kauçuk içerikli karışımların kükürtlü pişim sistemi

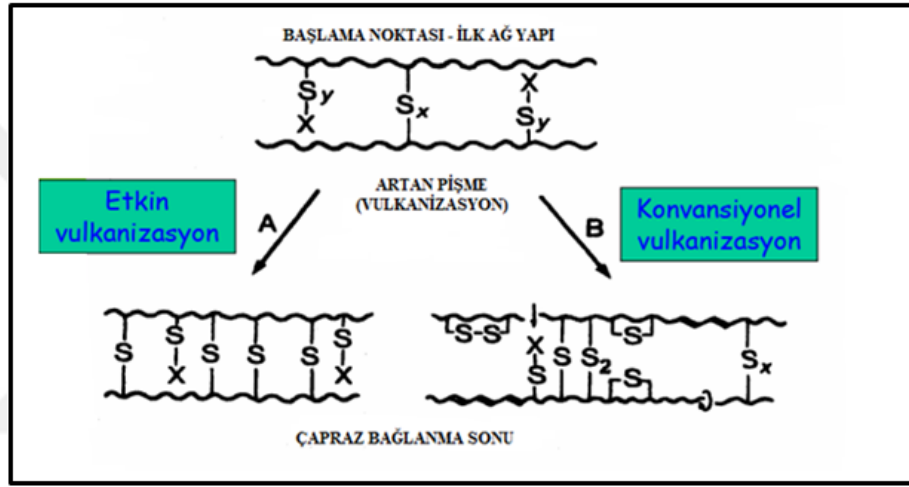
Tipik bir kükürtlü kauçuk pişim sistemi Tablo 2.4.'de verilmiştir. Kullanılan bileşenler ve tipik PHR oranları tabloda verilmiştir. Lastik hamurunun vulkanizasyon öncesi örnek karışım içeriğini karakterize etmektedir.

Tablo 2.4. Tipik Bir Kükürtlü Pişim Sistemi [7].

BİLEŞENLER	PHR
Kauçuk (NR, SBR, BR)	100
Karbon siyahı / silika	40
Yağ	6
Antidegradant (yaşlanma önleyici) (TMQ+IPPD)	1-1
ZnO	5
Stearik Asit	2
Hızlandırıcı (CBS)	1
Hızlandırıcı (TMTD)	1,5
Kükürt/ kükürt vericiler	1
Pişim geciktiriciler	0-0,5
PHR: Ağırlıkça 100 Kısım Kauçukta Kısım	

2.2.3.1. Vulkanizasyon da kükürt bağlanması

Kauçukların vulkanizasyonunda çözünen ve çözünmeyen olmak üzere iki tip kükürt kullanılmaktadır. Elementel kükürt, S_8 halkaları şeklinde olup, molekül ağırlığı 256 g/mol civarındadır. Kauçuk içinde sınırlı miktarda çözünürlüğü vardır (1-1,5 PHR maksimum). Şayet kükürdün kauçuk içindeki miktarı bu limitin dışına çıkarsa bu fazla kükürt yüzeye göç eder. Yüzeye göç eden kükürt ise, kauçuk yüzeyindeki ham yapışkanlığı ve komponentler arasındaki pişim sonrası yapışkanlığı olumsuz yönde etkiler. Etkin bir vulkanizasyon için gerekli kükürt oranının ve vulkanizasyon süresinin iyi optimize edilmesi gerekir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Kükürtün Vulkanizasyon Şeması [11]

2.2.3.2. Pişim reaksiyonunun mekanizması

Pişim reaksiyonu birçok mekanizma üzerinden yürür. Bu basamaklar Şekil 2.9 daki gibi gösterilebilir. Reaksiyon mekanizmasında kullanılan çinko (ZnO) vulkanizasyon da gerekli çapraz bağlanmaları sağlayacak olan kükürdü aktive ederek gerekli S-S, S-X, S-X-S ve -S- bağlanmalarının oluşmasına yardım eder. Bunun için kullanılan kauçukların çifte bağları üzerinden çapraz bağlanmaların gerçekleştiği bilinmektedir [11].

2.3.2. Katı eriyikler (karışımlar)

Belirli sıcaklıklarda, homojen bir eriyik haline gelebilen katı maddelerdir. Sıcaklıkla beraber katı eriyikler çözelti haline gelebilirler. Katı karışımlar sıcaklığa ve içerdiği yapıya göre farklı fazlarda olabilirler. Eriyik maddelerde yeterli kadar element çözülebilir. Bu karışımların çözünürlük sınırları vardır. Sıcaklık ayarlaması ile çözünürlük sınırları belli oranda artırılabilir.

2.3.2.1. Demirler ve alaşımları

En çok kullanılan metalik malzemelerdir. Özellikle endüstri ve inşaatlarda bol miktarda kullanılırlar. Metalik malzemeler demir ve karbon ihtiva eden alaşımlarından olan dökme demir ve çelik çeşitlerini oluştururlar. Çelik malzemeler demir ve karbon elementlerinin karışımlarından oluşan alaşımlardır. Alaşımın içeriğinde yalnızca karbon bulunursa bazı özellikleri yetersiz olur. Bu sebeple çelik malzemelerde karbon dışında Al, W, V, Mo, Ni, Cr, Si, Mn gibi farklı elementler kullanılarak alaşımlama gerçekleştirilir. Çelik malzemeler farklı standartlara göre sınıflara ayrılırlar ve kodlanırlar. Örnek olarak AISI standartlarına göre sınıflandırmalar ve kodlamalar Tablo 2.5.' de gösterilmiştir.

Tablo 2.5. AISI(ABD) Normlarına Göre Sınıflandırma ve Kodlama [4].

Sınıflar	Alaşım Elementleri	Yaygın Örnekleri
10XX	C	1020, 1040, 1060
11XX	S, C	1120
2XXX	Ni	2130
3XXX	Cr + Ni	3140
4XXX	Ni + Cr + Mo	4140, 4340
5XXX	Cr	5160
6XXX	V	7230
7XXX	W	7230
86XX	Mo + Cr + Ni	8620, 8660
92XX	Si	9260
NOT: İlk iki rakam çeliğin ait olduğu alaşım grubunu (XXXX) son iki (XXXX) karbon miktarını % olarak verir.		

2.3.3. Çeliklerin çeşitleri

Çeliklerin özelliklerine göre tür ve çeşitlerine baktığımızda; yapı, inşaat, ıslah, sementasyon, nitrürasyon, subap, takım, rulman, elektrik, yay, civata, ostenitik,

yüksek sıcaklık, düşük sıcaklık, maraging, dökme, otomat, paslanmaz çelikleri olarak adlandırılmaktadır.

2.3.4. Demir dışı metaller ve alaşımları

Çeliklerden sonra en çok kullanılan teknik, mühendislik malzemeleri alaşımlardır. İçlerinde en çok kullanılanı alüminyum ve alüminyum alaşımlarıdır. Rijitliği en az olan ve son zamanlarda diğer endüstrilerde kullanımı ile üretimi giderek artan magnezyum ve magnezyum alaşımlarıdır. Yorulma, dayanım, korozyon direnci ve sertlik özellikleri iyi olan ve elektrik sektöründe en çok kullanılan malzemeler bakır ve bakır alaşımlarıdır. Demir dışı metaller ve alaşımların diğerlerine baktığımızda; berilyum ve berilyum alaşımları, nikel ve nikel alaşımları, kobalt ve kobalt alaşımları, titanyum ve titanyum alaşımları, çinko ve çinko alaşımları, kurşun ve kurşun alaşımları ile refrakter ve kıymetli metallerdir [4].

2.4. Metal Yüzey Hazırlama İşlemleri

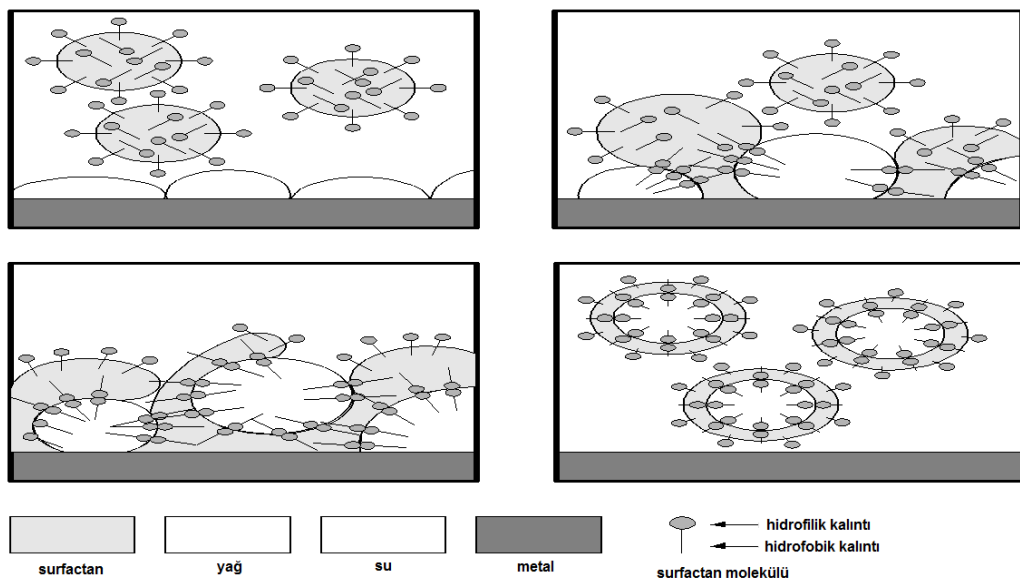
Metal yüzeyin temizlenmesi tüm işlemlerin ilk ve en önemli aşamasıdır. Astar formülasyonunun ıslanmasını önleyecek ve ara yüz boyunca güçlü kovalent bağların oluşumunu bozacak kirleticileri, metalin üretim aşamalarından gelen kirlilikleri, örneğin; yağ, gres, parmak izleri gibi kirlilikleri yüzeyden çıkarmayı amaçlar. Temel olanları; çözücüyle silme, daldırma veya püskürtme (en basit teknik), sıvı durulama ile ultrasonik temizleme, buharlı yağ giderme, ultrasonik buharlı yağ gidermedir [12].

Ultrasonik temizleme metal yüzeyi fırçalar ve sıvı çözücü ile kalıntıları ve gevşetilmiş partikül maddeyi durular. Buharlı yağ giderme prensibi, metal yüzeyin, metal ile temas halinde yoğunlaşan ve kirleticileri çözen sıcak solvent buharları ile temas ettirilmesidir. Ultrasonik buharlı yağ giderme, metal yüzeyi sıcak çözücü buharları ile durulamadan önce, bir çözücü banyosunda ultrasonikasyonun bir ön aşamasının eklenmesinden oluşur [13]. Metallere yüzey işlemlerini uygulamak istediğimizde sırasıyla; yağ alma, sıcak durulama, aktivasyon, kaplama (Fosfatlama, Kromatlama, Pasivasyon), ikinci durulama, pasivasyon, son durulama ve sonrasında Kauçuk Hamuru - Metal yapıştırıcısı uygulama proseslerinden oluşan süreci tamamlamamız gerekmektedir.

2.4.1. Temizleme, yağ alma

Temizlik Parametrelerine baktığımızda; kullanılan temizleyici kimyasalın kompozisyonu, konsantrasyonu, banyodaki kirlilik miktarının belirlenmiş olması önemlidir. Sistemin mekaniksel durumunda, bu aşamanın bütün girdileri çok önemlidir. Metal yüzeyinde çözeltinin akış hızı, kirlilik tabakası ile metal yüzeyi arasındaki gerilim ilişkileri, sıcaklıkla beraber reaksiyon hızının artışı ve yağların vizkositesinin düşürülmesi önemli bir parametrelerdir [14]. Son zamanlarda normal koşullar altında (25-30 °C) aktif olan ve verimli kullanılabilen kimyasallar da üretilmeye başlanmıştır. Zaman, hem üretim verimliliği hem de metallerin kimyasala fazla maruz kalarak sıkıntılı süreçlerin oluşmaması için ayarlanması gereken önemli parametrelerden biridir. Durulama ve durulama sularının kontrolleri banyodaki kirlilik miktarı, işlem zamanı ve akış hızını etkileyen, destekleyen parametrelerdendir.

Yağ alma kimyasallarının özelliklerinden; pH değeri, yağları sabunlaştırma oranı, iletkenlik seviyeleri, alkalite önemlidir. Yüzey aktif maddeler, metallerin kirli, yağlı yüzeylerinde ıslatma arttırılmasında ve temizleme kabiliyeti olan kimyasalların metal yüzeye temasının sağlanmasında etkilidir. Yüzey aktif malzemeler, yüzey gerilimini düşürürler. Kirler ve yağlar, yüzey aktif yağ alma kimyasallarının etkin homojen dağılım özellikleri ile yağ alma prosesinde yüzeylerden uzaklaştırılır. Şekil2.10. da görüldüğü üzere, uzaklaştırmada, kirler ve yağlar, küçük sıvı parçacıklar halinde, yüzey aktif çözelti içerisinde dağılır.

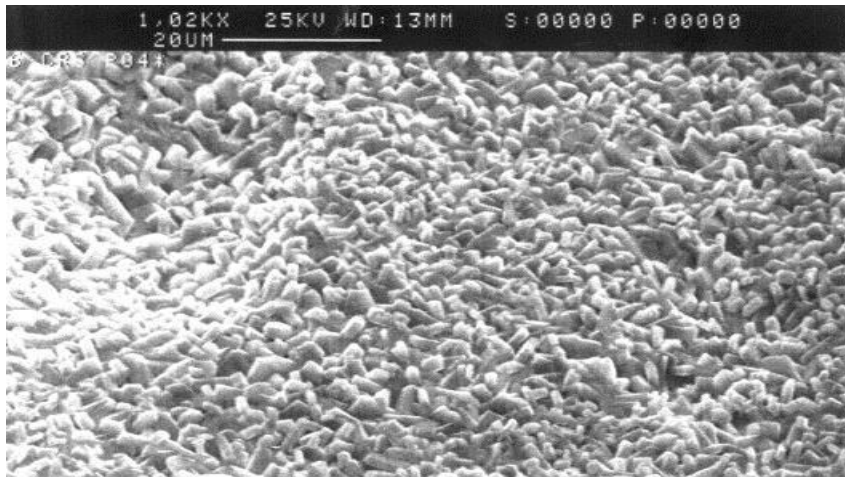


Şekil 2.10. Yüzey Aktif Maddelerin Hareket Modelleri [4].

Temizleme aşamalarında; kirliliklerin içerikleri, üretim aşamaları, zamanlama, enerji ve maliyet unsurları açısından önemlidir. Kirlilik oluşturan maddelere baktığımızda; ilk olarak metallere önceki üretim proseslerinde uygulanmak zorunda olunan soğutma sıvılarıdır. Metallerin uzun ömürlü olmasını sağlayan ve yine önceki üretim proseslerinde uygulanan korozyon koruma yağlarıdır. Çekme malzemeleri (mineral yağlar ve doğal yağlar), diğer farklı türevdeki üretimsel kaynaklı yağlar ve vakslar koruma amaçlı kullanılmaktadır. Yine korozyondan korumada sabun türevli ham maddeler kullanılarak koruma sağlanması amaçlanmaktadır. Metallerde ayrıca oksitler, pigmentler de korozyon koruma maddesi olarak kullanılmaktadır.

2.4.2. Aktivasyon

Metallerin yüzeyleri temizlendikten sonra kaplama prosesine geçilmeden önce aktivasyon işlemlerinin uygulanması gerekmektedir. Bu işlemin amacı; kaplama sırasında korozyon direncini ve yapışma özelliklerini artıracak ince kristal yapıyı elde etmek için metalin tüm yüzeyini aktive ederek hazır etmektir. Bu işlemin önemi açısından görüntülü yüzey tarama cihazları ile yapılan analizlere bakarak proses düzenlenmelidir. Aktivasyon işleminden sonra Şekil 2.11. de metal yüzeyinin yüzey tarama cihazları ile (SEM) görüntüsü incelendiğinde düzenli kristal oluşumu görülmektedir.



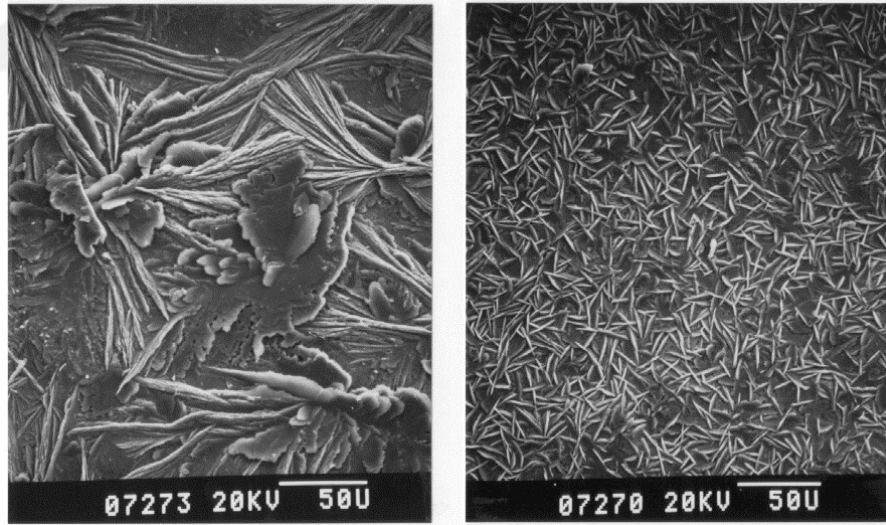
Şekil 2.11. Düzenli Aktivasyon Sonrası Kristal Oluşumu [4].

Aktivasyon işlemi uygulanmayan metal yüzeyini yüzey tarama cihazları ile incelediğinde, metallerin kaplama ve yapıştırma öncesinde aktivasyon işleminin önemi, Şekil 2.12.'deki kristal yapıların durumundan daha da iyi anlaşılmaktadır.



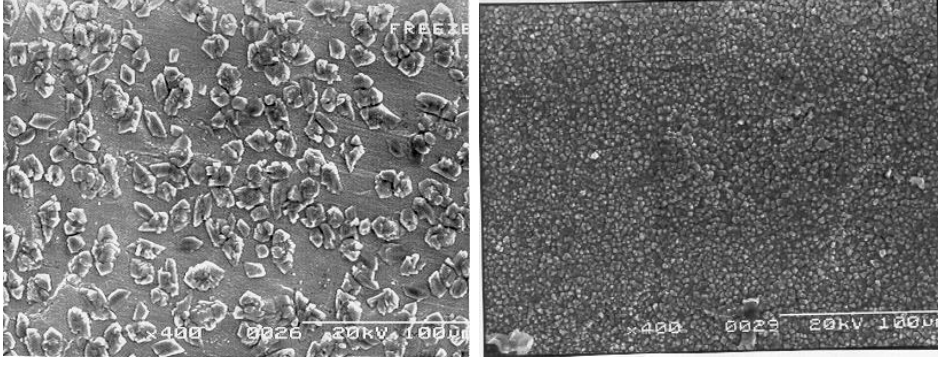
Şekil 2.12. Aktivasyonsuz Kristal Oluşumu [4].

Şekil 2.13. de yine aynı özelliklerdeki, aktivasyonlu ve aktivasyonsuz iki metalin yüzeylerinin yüzey tarama cihazları ile incelenmesi sonucu sonuçları görüntülenmektedir.



Şekil 2.13. Aktivasyonsuz (Soldaki) ve Aktivasyonlu (Sağdaki) SEM Görüntüleri [4].

Kaplama öncesi uygulanan aktivasyon işleminin önemini daha da iyi anlamak adına bu işlemin belli olan kalitesel parametrelerde yapılması gerekmektedir. Şekil 2.14. de, uygun olan ve uygun olmayan aktivasyon uygulamasından sonra metal yüzeylerin yüzey tarama cihazları ile incelenmesi sonucu durumları görülmektedir.



Şekil 2.14. Kötü Aktivasyon (Soldaki), İyi Aktivasyon (Sağdaki) [4].

2.4.3. Kaplama prosesleri

Yağ alma ve kumlama işlemlerine tabi tutulan metal parçalara belirli olan parametrelerde alkali ve asitli kaplamalar yapılmaktadır. Kaplama işlemleri özel sistemlere entegre edilmiş özel askılara asılarak kaplanacak metaller için oluşturulan reçeteye göre üretime alınmakta ve sırasıyla belirlenen banyo sürelerine göre otomasyon sistemi yardımıyla daldırılarak gerçekleştirilmektedir. Önemli ölçülerde yapılan kaplama işlemleri; demir, mangan, çinko fosfatlamadır. Kaplama türleri açısından korozyon direnci yönünden en yüksek verim elde edilen kaplama türü çinko fosfatlamadır. Metallere, çinko fosfatlama uygulandıktan sonra yapılan astar, yapıştırıcı uygulama işlemleri, çinko fosfat uygulanmadan astar ve yapıştırıcı uygulanan metallere göre daha yüksek yapışma mukavemeti göstermektedir. Çinko fosfat kaplama sonrasında yapılan yapışmanın mukavemetini en iyi metal ile lastiğin beraber yapıştırıldığı vulkanizasyonu sonrasındaki çekme testlerinde daha yüksek çıkmasından olduğu bilinmektedir [4].

2.4.4. Pasivasyon

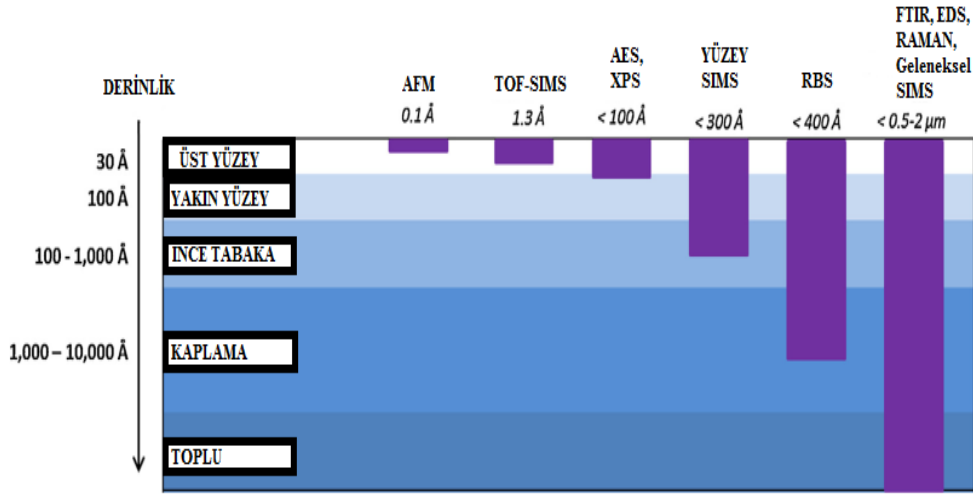
Pasivasyonun görevi korozyon dayanımının artırılması, daha önceki proseslerde işlenen, kesilen, bükülen ve kaynatılan krom parçaların paslanmaya karşı pasive edilmesi, yüzeyde kalıntı olarak bulunan iyonların uzaklaştırılmasıdır. Metallerin; kimyasallara, neme, havadaki oksijen ve ozona karşı, asitlere karşı dirençleri düşüktür. Metaller birçok diğer madde ile kimyasal olarak reaksiyona girebilecek aktif özelliği olan malzemelerdir. Metallerin yüzeyleri korunmak amacı ile galvanizlenmiş ya da galvanizlenmemiş olsun hangi amaçla kullanılacak olmasına bakılmaksızın yüzeylerinin reaksiyona girme isteği yönünden pasifleştirilmesi gerekir. Metal

yüzeyinde korozyona karşı dış etkilerle teması kesecek olan kaplama işlemleri aslında yüzey pasivasyonudur. Konsantrasyon, pH değeri, püskürtme sistemindeki basınç, süre, sıcaklık parametreleri pasivasyonda önemlidir.

2.5. Yüzey Hazırlamanın Etkinliğini Değerlendirme Yöntemleri

Metal yüzey hazırlama işlemlerinden sonra, astarlamadan önce ve sonra, geniş teknik yöntemlerle değerlendirilerek karakterize edilebilir. Temas açısı ölçümü (Kontak açısı testi) en basit ve en kolay tekniktir, yüzey üzerine küçük bir damla sıvı biriktirmekten ve oluşan temas açısını ölçmekten oluşur.

Su ile bu yüzeyin polaritesi arttıkça azalır ve kirleticiler maddelerin (örn. Yağ, gres, ...) varlığında tersine yükselir. Yüzeyin kimyasal bileşimini ve topografyasını karakterize etmek için daha performanslı spektroskopik teknikler kullanılmaktadır. Analizin malzeme derinliğindeki konumu, kullanılan analitik teknik türüne göre seçilebilir. Yüzeyde bulunan kimyasal fonksiyonlar, Fourier dönüşümü veya zayıflatılmış toplam yansıma veya yansıma - adsorpsiyon kızıl ötesi spektroskopileri (sırasıyla; FTIR, ATR-IR ve RAIR), Raman spektroskopisi ve ikincil veya uçucu iyon kütlelerinin süresi ile belirlenebilir. Kimyasal bağları belirlemenin yanı sıra oluşan katmanın zamana göre yoğunlaşmasına ve kalınlığına bakmanın bir başka yararlı tekniği, sırasıyla kızılötesi ve görünür spektroskopik elipsometridir (kısaltılmış IR-SE veya VIS-SE). Yüzeyin atomik bileşimi, X-ışını foto elektron spektroskopisi (XPS veya ESCA), enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDS), burcu elektron spektroskopisi (AES) ve Rutherford geri saçılım spektrometresi ile belirlenebilir. Kızılötesi spektroskopi teknikleri için FTIR, derinliği IR radyasyonunun dalga boyuyla (≈ 500 nm) sınırlı olan ATR-IR'ye ve derinlik profili analizi yapamayan RAIR' e kıyasla materyalde (< 2 m) (Şekil 2.15.) daha iyi analiz yapılmasına izin verir. XPS daha fazla kimyasal bağ bilgisi verir; bu tamamlayıcı teknikler, kimyasal türlerin yüzey boyunca dağılımını gösteren yüksek çözünürlüklü haritaların elde edilmesini sağlar. Yüzey topografisi atomik kuvvet spektroskopisi (AFM), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ile analiz edilebilir. AFM ayrıca yüzey pürüzlülüğü hakkında bilgi verir. TEM yalnızca ultra ince numune için uygundur çünkü elektron ışını numuneden geçmelidir [13].



Şekil 2.15. Farklı Analitik Teknikler İçin Analiz Derinliğinin Şematik Gösterimi [13].

2.5.1. Dyne sıvılarla kontrol yöntemi

Dyne sıvı kontrol metodu yüzeyi temizlenmiş metallerin temizlik seviyesini anlayabilmek için yorumlama yapmaya yardımcı olmada kullanılan bir yöntemdir. Belirli seviyedeki (dyne/cm) yüzey gerilime sahip sıvı (dyne) ile üretilen iki kimyasalın oluşturduğu karışımdan hazırlanan çözeltilerin kullanılması ile uygulanmaktadır. Yöntem, çeşitli boya sıvılarının damlacıklarını muamele edilmiş yüzey üzerine yerleştirmek ve damlaların iki saniye içinde yayılmasını kontrollü bir şekilde gözlemlene ilkesine dayanır. Bu yöntem temizlik seviyesinin hızlı bir şekilde değerlendirilmesini sağlayarak üretime katkı yapar [4].

2.5.2. Su kopma testi (ıslatılabilirlik testi)

Metallerin yüzeyleri hazırlandıktan ve yüzey temizlikleri yapıldıktan sonra “Su Kopma Testi” ile değerlendirme yaparak yorumlamalarda bulunulur. Sonrasında diğer üretim aşamasına geçilir. Bu testte normal su yerine saf su kullanılması gerekmektedir. Testin temel ilkesi, temiz olan metal yüzeyinin devamlı olarak saf su filmi tutmasını gerektirir. Şekil 2.16.’ da görüldüğü üzere metal yüzey temizliği yetersiz ise oluşan damlanın şekli korunur ve yetersiz temizlik yapıldığına karar verilir. Eğer metal yüzeyine damlatılan saf su akma eğilimini gerçekleştiriyorsa yüzey temizliği yeterlidir. Testin avantajları kolay, hızlı uygulanabilir olması ve saf suyun kolay bulunmasıdır. Çok hassas ve öneme sahip proseslerde yüzey temizlik kontrollerinde

saf su yerine özel sıvılar da kullanılabilir. Bu test yapışma kabiliyeti aşamalarını denetleyici bir testtir [4].



Şekil 2.16. Yüzey Hazırlığı, “Su Kopma” Testi veya Belirli Yüzey Gerilim Sıvıları ile Test Edilmesi [8].

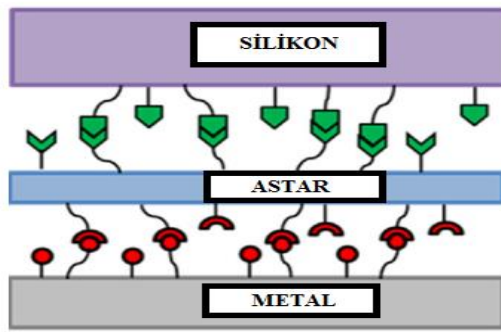
2.5.3. Kontak açısı testi

Metalin yüzeyi ile etkileşime giren saf su ya da özel sıvı ile yüzey arasında açı oluşur. Bu açı metalin yapısına, yüzeyin kirlilik ya da temizlik durumuna, test için kullanılan sıvının özelliğine göre değişiklik gösterir. Temas açısının oranı ıslanabilirlik derecesini ifade eder. Yüzeyin ıslanma ve ıslanmama durumu temas açısının ölçüsü ile anlaşılabilir. Açı eğer küçükse ıslanma ideal, büyükse istenilenden az olur [4].

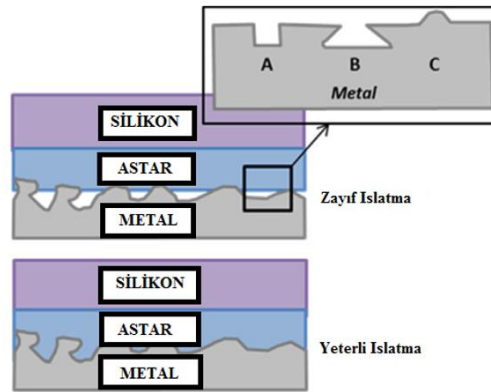
2.6. Yapışma

Yapıştırıcılar genellikle bir nesnenin yüzeyine uygulanan ve aynı veya farklı türdeki nesneleri birleştirmek için kullanılan bir madde türünü ifade eder [15]. Yapışma, iki yüzey arasındaki atomlar veya moleküller arası etkileşimlerden kaynaklı fiziksel bağlanma veya kimyasal reaksiyonlar olarak tanımlanabilir. Yapışma sırasında çok sayıda etkileşimin aynı anda meydana gelmesi nedeni ile mekanizmanın aydınlatılması oldukça zor bir konudur. Farklı bileşenlerin kaplanması, yapışmanın ilk aşamasıdır. Her iki yüzeyin ıslatılması, homojen ara yüzler elde etmek için esastır. Homojen bir astar filmin oluşumu, katı substrat üzerine yayılan bir çözelti kullanılarak kolaylaştırılır.

Tüm bileşenler substrat yüzeyini uygun şekilde ıslattıktan sonra, kimyasal bağlama (Şekil 2.17.), mekanik kilitleme (Şekil 2.18.) ve difüzyon mekanizmaları (Şekil 2.19.) sayesinde yapışma homojen olarak gerçekleştirilebilir. İlki, birkaç kJ/m^2 enerji vererek yapışmayı artırabilirken, ikincisi yalnızca genel yapışma kuvvetini tamamlayıcı bileşenler olarak düşünülebilir. Mekanik kenetlenme modeli, yapıştırıcının ve muhtemelen elastomerin yapıştırılan yüzeyin düzensizliklerine tercihli bir şekilde kilitlenmesini önermektedir. Mekanik kilitleme, üç şematik düzensizlik kullanılarak teorileştirilebilir (Şekil 2.18.).



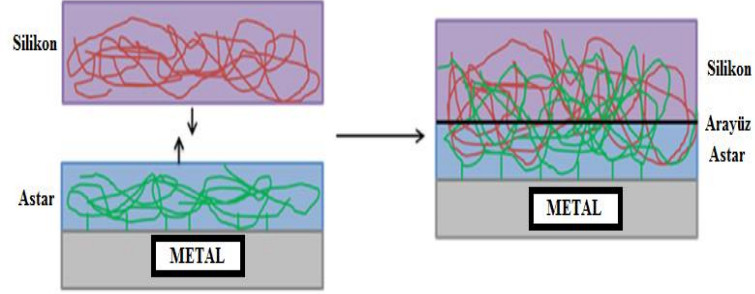
Şekil 2.17. Bir Substrat (silikon içerikli), Bir Astar ve Bir Metal Arasında Farklı Yapışma Mekanizmaları: Kimyasal bağlanma [13].



Şekil 2.18. Bir Substrat, Bir Astar ve Bir Metal Arasında Farklı Yapışma Mekanizmaları: Mekanik Kenetleme [13].

Ara yüzün yapışma mukavemeti, zincirlerin primer film ile elastomer yüzey arasında difüzyonunu destekleyerek de geliştirilebilir (Şekil 2.19.). Difüzyon teorisine göre, birleştirilecek her iki bileşen de karşılıklı olarak karışabilen ve uyumlu olan polimerler olmalıdır. Difüzyonun, substrat polimerlerinin kristalin veya yüksek oranda çapraz bağlı orifli (İç fiksasyonlu) olması nedeniyle yapışkan olmadığı düşünülmemektedir.

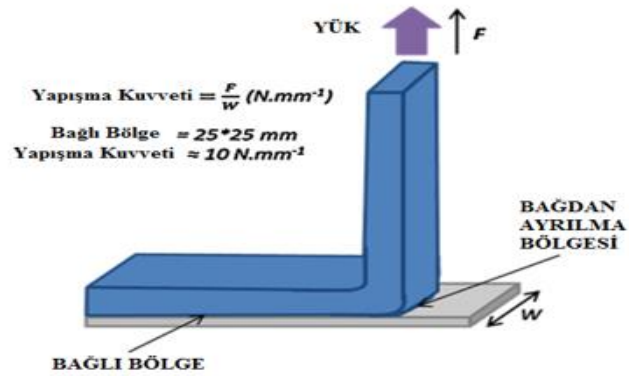
Bununla birlikte esas yapışma kuvvetinin substrat (silikon) ile metal yüzeyine fıkse olmuş astarın birbiri içerisine difüzlenmesi ile oluştuğu varsayılmaktadır [13].



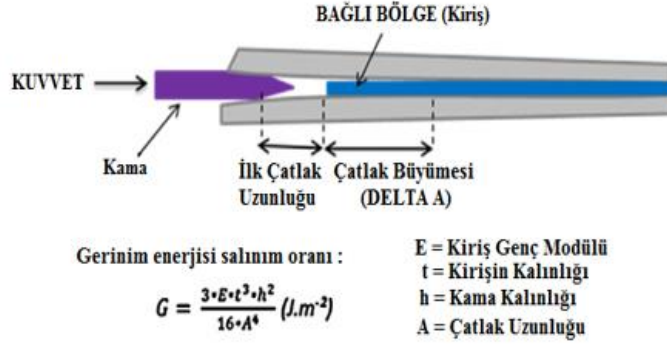
şekil 2.19. Bir Substrat, Bir Astar ve Bir Metal Arasında Farklı Yapışma Mekanizmaları: Difüzyon [13].

2.6.1. Yapışmanın karakterizasyonu

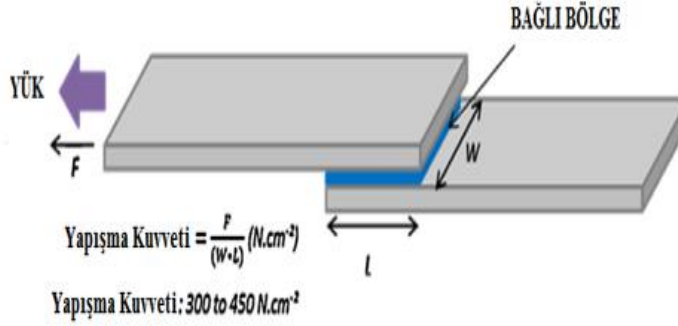
Kompozit parçaların ara yüzünde; yüzeyleri kırmak, yırtmak veya laminatlamak için gereken kuvvetin ölçümü, esas olarak tahrip edici yöntemlerle gerçekleştirilir. Yapışma testi tipik olarak, nihai kompozit parçaların dayanması gereken mekanik gerilimin türüne göre seçilir. Elde edilen sonuçlar genellikle, kırılma tipinin (yapışkan veya kohezif) değeriendirildiği kırık yüzeyinin görsel karakterizasyonu ile tamamlanır [13].



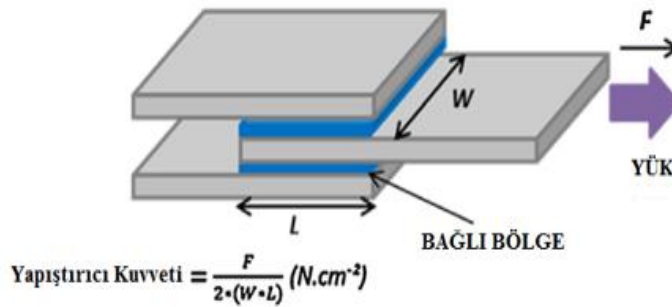
şekil 2.20. Metal - Polimer Yapışmasını Karakterize Etmek İçin Mekanik Soyma Testi Örneği [13].



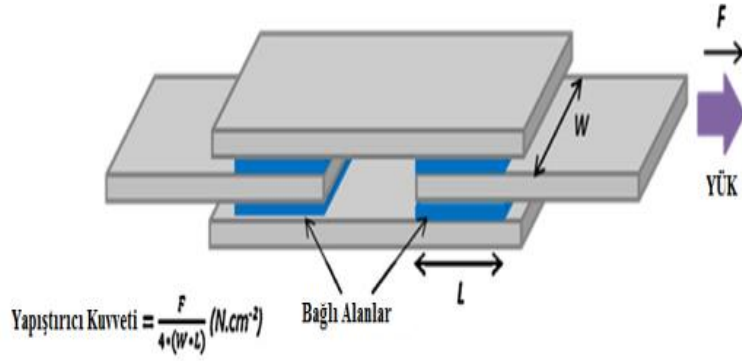
Şekil 2.21. Metal - Polimer Yapışmasını Karakterize Etmek İçin Mekanik Bölünme Testi Örneği [13].



Şekil 2.22. Metal - Polimer Yapışmasını Karakterize Etmek İçin Mekanik Tek Tur Birleştirme Test Numunesi [13].



Şekil 2.23. Metal - Polimer Yapışmasını Karakterize Etmek İçin Mekanik Çift Bindirmeli Bağlantı Test Numunesi [13].



Şekil 2.24. Metal - Polimer Yapışmasını Karakterize Etmek İçin Mekanik Dörtlü Bindirme Bağlantı Test Numunesi [13].

2.6.1.1. Mekanik testler

Soyma testi, bantlar, filmler, yapıştırıcılar, elastomerler ve biyo materyaller dahil olmak üzere esnek alt tabakaların bağlanma mukavemetini değerlendirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Tipik testler, iki bağlı esnek yapışmış malzemenin birbirinden sıyrılmasını veya sert bir substrattan esnek bir bağlanmış malzemenin soyulmasını içerir. Soyma testleri sabit bir hızda ve çeşitli açılarda yapılır. 90 ° ve 180 ° en yaygın olanıdır (Şekil 2.20 - 2.24). Ölçülen yapışma kuvveti, elde edilen maksimum yükün test numunesinin genişliğine bölünmesiyle ifade edilir. Bu testler, ara yüzey çatlağı pozisyonunun bir fonksiyonu olarak yapışmayı inceleme avantajına sahiptir ve alt tabaka yüzeyinin kaplama yapışması üzerindeki homojen olmama etkisini araştırmak için kullanılabilir. Soyma testi avantajları arasında basitlik, minimum maliyet ve kontrol edilebilir çatlak yayılımı bulunur (Şekil 2.20).

Bölünme testi, bağlı iki tabaka için karşılaşılabilen en şiddetli yükleme biçimini temsil eder. Bu test, metal- astar/ yapışkan ara yüzlerinde yapışkanla bağlanmış bir komponentin yarıma gerilmelerinin kuvvetlerini ve etkilerini simüle etmek için geliştirilmiştir. Bu test yöntemi, havacılık endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır ve yapıştırılacak yüzey hazırlıklarının belirlenmesi ve tahmin edilmesinde oldukça güvenilir olduğu kanıtlanmıştır. Test, yapışmış bir numunenin bağlantı noktasına bir kamanın zorlanmasını ve böylece çatlak ucunda yarıma gerilmelerinin oluşturulmasını içerir (Şekil 2.21.). Kama yapışan uçlara sabit bir yer değiştirme uygular ve yapışan uçları bükerken depolanan enerji, çatlak büyümesi için

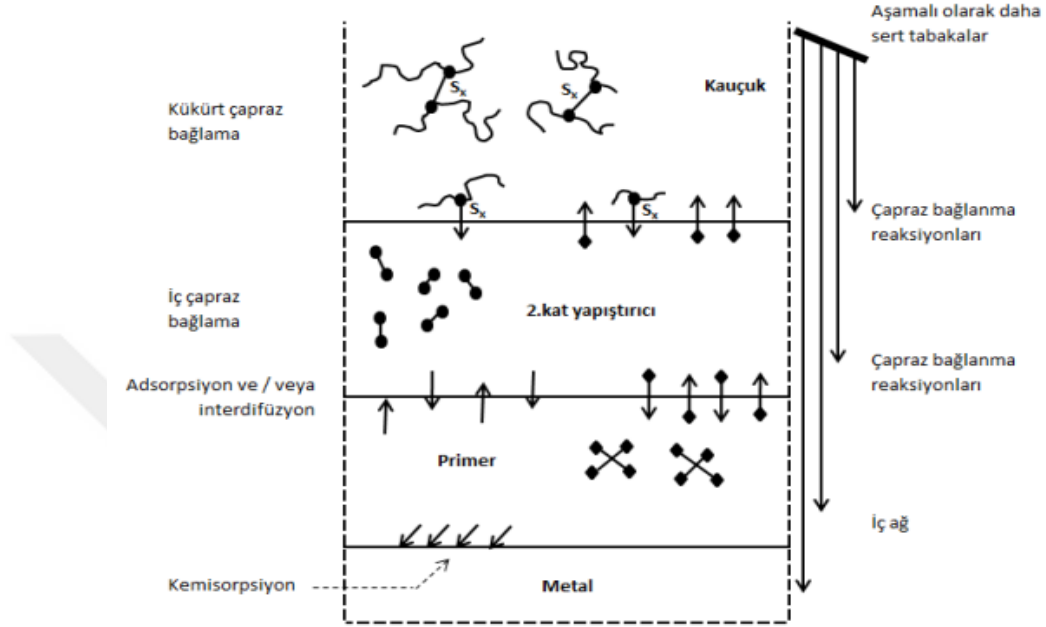
itici gücü sağlar. Ortaya çıkan çatlak uzunluğu zamanla izlenir ve bu şekilde belirlenen kopma enerjileri $J m^{-2}$ olarak ifade edilir.

Daha sonra yapışma testlerine yönelik tek tur birleştirme (Şekil 2.22.), çift bindirmeli bağlantı (Şekil 2.23.) veya dörtlü bindirme (Şekil 2.24.) gibi diğer geometrileri gerektiren test yöntemleri geliştirildi. Bu tür testler, yapışkan bağlantı noktalarında çekme ve kesme gerilimine neden olan kuvvetleri ölçmeyi hedefler. Bu kuvvetler, yapıştırılan kalınlık, yapışkan kalınlığı, yüzey hazırlama teknikleri, kurlenme yöntemi ve süresi, numune genişliği gibi parametrelere ve çok daha küçük ölçüde üst üste binme uzunluğuna bağlıdır [13].

2.6.2. Kauçuk metal yapışması

Kauçuk-metal kompozit malzemelerin kullanım alanları, temelde kauçuk içerikli lastiğin esnek yapısının ve metallerin sağlamlığının aynı anda ihtiyaç duyulduğu fonksiyonel malzemeleri gerektirir. Metallerin kauçuk içerikli lastik ile kaplanması ya da metal ve kauçuk bileşenlerin katmanlar halinde üretilmesi, parçanın hafifletilmesi veya metal korozyonunun çok düşük seviyelere indirilmesinde tercih edilen etkili bir yöntemdir [13]. Böylelikle kauçuk esaslı yüzey kaplamaları sayesinde endüstriyel uygulamalarda kullanılan metal parçaların ömrü önemli ölçüde uzatılabilmektedir. Metal malzemelerin özellikle kauçuk içerikli lastiklerle kaplanması; metallerin geri dönüşümde aynı kullanım alanlarında formunun ve özelliklerinin bozulmadan tekrardan kullanılabilmesine olanak sağlamaktadır. Metal - lastik kompozitler titreşimin azalmasına ve sönümlenmesine son derece yardımcı olmaktadır. Kauçuk Hmauru - Metal yapışması temel olarak kimyasal bağlanma mekanizması ya da adsorpsiyon mekanizması üzerinden yürümektedir. Bir başka deyişle yapışma, iki malzeme arasındaki moleküler etkileşimler aracılığı ile gerçekleşir [17]. Kauçuk içerikli vulkanize olmamış karışım, yüzey temizliği yapılmış metale, özel olarak çalışılarak hazırlanan astar ve yapıştırıcı komponentler kullanılarak yapıştırılır. Özel formüle edilen astar ve yapıştırıcı ham maddeler genel başlık olarak; polimer, reçine, pişirici kimyasallar, pigmentler ve diğer bileşenlerden oluşan karışımlardır [5]. Bu astar ve yapıştırıcılar hem kauçuk içerikli hamurdaki polimerler hem de metaller ile reaksiyona giren çok güçlü bağlayıcı (fiksator) içerir. Kauçuk Hamuru - Metal bağlanma mekanizması, aynı anda meydana gelen çeşitli reaksiyonlar olduğu için çok

karmaşıktır. Tüm bu reaksiyonlar, güçlü bir bağın oluşması için çok kısa bir sürede (yani kauçuğun presle sertleşme süresi esnasında) gerçekleştirilmelidir. Oluşan farklı reaksiyonlar için önerilen bir mekanizma Şekil 2.25. 'de gösterilmiştir.



Şekil 2.25. Vulkanizasyon Bağlanma Sürecinin Şeması [11].

Şekilde de görüldüğü üzere kauçuk içerikli karışımdan metal bağına üç organik katmanın her biri kalıplama aşaması sırasında çapraz bağlanır ve sertleşir. Vulkanizasyon işleminde oluşan çapraz bağlanma ısı reaktif reçinesi ya da çapraz bağlamayı sağlayan kükürt içerikli hızlandırıcı katalizör kimyasallarının varlığı ile olur. Vulkanizasyon ile oluşan kürlenme, bileşenlerin molekül ağırlığını ve yapışma gücünü artırır. Ek olarak, her tabaka hemen üstündeki ve altındaki katmanlar ile reaksiyona girer. Bu ara katman reaksiyonları, dâhili çapraz bağlanmanın gerçekleşmesine izin veren kimyasal maddelerden kaynaklanır.

Primerde yer alan iç çapraz bağlamaya ek olarak, primerdeki fonksiyonel gruplara sahip organik moleküller, metal parçanın yüzeyi ile reaksiyona girerek çok güçlü koordine - kovalent bağlar oluştururlar. Kauçuk içerikli hamurun metale bağlanmasındaki bir sonraki adım, astar ve yapışkan ara yüz arasındadır. Yapışkan tabakada bulunan güçlendirici madde, vulkanizasyon sırasında primer tabakasına göç eder veya yayılır ve astar ile yapıştırıcı arasında kimyasal bir bağ oluşturur. Astar da mevcut olan

polimerik film, yapışkan tabaka ile yayılır, örülür ve yapışkan tabakada mevcut olan polimerlerle uyumluluğu nedeniyle astar ve yapıştırıcı arasındaki bağı güçlendirir.

Metal ile kauçuk içerikli hamurun yapışmasında iki farklı uygulama mevcuttur. Birincisi astar (primer) ve yapıştırıcının (2'nci kat) ayrı ayrı uygulanması, diğeri ise tek kat uygulamadır. Astar ve 2'nci kat yapıştırıcı sistemlerinde, astar metal yüzeyle güçlü ve dayanıklı bağlar oluşturacak malzemeler içerir. Astarın modülü, kauçuk hamuru ile metalin arasındaki ara maddedir, fakat metal ile daha uyumludur. Tek kat yapıştırıcı esas olarak kauçuk ile bağlar oluşturan materyaller içerir ve yapıştırıcının ortaya çıkan modülü hamurunkine daha yakındır [18].

2.7. Kauçuk - Metal Yapıştırıcıların Tarihçesi

Yapıştırıcılar uzun sürelerden bu yana kullanılan ham maddelerdir. Önceleri doğal yollarla elde edilmiş, düşük dayanıma sahip malzemelerdi. Düşük dayanımları sebebiyle yük taşıyıcı makinelerde ve yapı elemanlarının birleştirilmesinde kullanılmamışlardır. Teknik isteklerin artması ile zamanla yeni yapıştırıcı türevleri geliştirilerek dayanım güçleri ve diğer özellikleri iyileştirilmiştir. Doğal yapıştırıcıların yanında sentetik olarak yapıştırıcılar üretilmiş ve sanayide yüksek miktarlarda kullanılmaya başlanmıştır. Sanayide kullanılan ilk metal - metal birleştirme amaçlı yapıştırıcı II. Dünya savaşında havacılık sanayisinde uygulanmıştır. Yapıştırıcıların zamanla; kayma, çekme, soyulma, kopma, şok ve darbe dirençleri geliştirilmiştir. Yapıştırıcı geliştirmenin yaklaşık bir kronolojik listesi aşağıda verilmektedir:

- 1920'ler: Selüloz ester, alkid reçnesi, yapışkanlarda siklize kauçuk, polikloropren (neopren), soya yapıştırıcılar,
- 1930'lar: Üre formaldehit, basınca duyarlı bantlar, fenolik reçine yapışkan kılıflar, polivinilasetat ahşap yapıştırıcılar,
- 1940'lar: Nitril-fenolik, klorlanmış kauçuk, melamin - formaldehit, vinil-fenolik, akrilik poliüretanlar,
- 1950'ler: Epoksiler, siyanoakrilatlar, anaerobik maddeler, epoksi alaşımlar,
- 1960'lı yıllar: Poliimid, polibenzimidazol, polikuinoksalin,

- 1970'ler: İkinci nesil akrilik, akrilik basınca duyarlı yapısal poliüretanlar,
- 1980'ler: Termoset reçineler, su bazlı epoksiler, su teması yapışkan yapışkanlar, şekillendirilebilir ve köpüklü sıcak eriticiler için sertleştiriciler,
- 1990' lar: Poliüretan modifiye epoksi, iyileştirilebilir sıcak eriyikler, UV ve ışık kür sistemleri,
- 2000'li yıllar: Su kaynaklı yapışkanlar, indirgenmiş uçucu organik bileşikler, solvent içermeyen bir ve iki parçalı yapıştırıcılar [4].

Lastik hamurunun metale yapıştırma mekanizmasının karmaşıklığını çözmek için girişimlerde bulunulmuştur. Güçlü metal-yapışkan-hamur eklem oluşumunun, metal-yapışkan ara yüzünde adsorpsiyon ve güçlü ara yüzey kuvvetlerinin oluşturulması, yapışkan içinde kimyasal çapraz bağlanma, ara difüzyon ve çapraz köprüleme dahil olmak üzere çeşitli fiziksel ve kimyasal işlemlerin bir kombinasyonundan kaynaklandığı öne sürülmüştür. Birçok araştırmacı, ya ara yüz bölgesinde her iki bileşenle reaksiyona girebilen reaktif bir ara yüzey ajan ekleyerek ya da her iki bileşenin segmentlerini içeren graft veya blok kopolimer ekleyerek, uyumsuz farklı polimerlerin ara yüzey bölgesini güçlendirebilmiştir. Reaktif uyumlulaştırma yöntemlerinin çeşitli harmanlanmış sistemlerde etkili olduğu gösterilmiştir. Uzun bir araştırma ve geliştirme geçmişi olmasına rağmen solvent veya su bazlı yapıştırıcıların formülasyonu ile ilgili bilimsel literatürde boşluklar vardır. Formülasyonun değiştirilerek bir yapıştırıcının performansının nasıl iyileştirilebileceğine dair yalnızca birkaç rapor vardır. Çünkü bu bilgi birikimi ağırlıklı olarak fikri mülkiyetlerini patentler ve endüstriyel ticari sırlarla koruyan bir endüstriye aittir. İncelenen patentler arasında bazıları yukarıda açıklanan geleneksel çalışmalardan farklı işlemler veya formülasyon çalışmaları sunmuşlardır. Ayrıca, elastomerlerin yapışma özellikleri üzerine astar kaplama kalınlığı, yüzey pürüzlülüğü ve metal yüzeylerde pürüzlülük geliştirme üzerine çalışmalar yaparak yapışmaya olan etkileri hakkında bilgiler veren yayınlar da olmuştur [19]. Elastomerlerin metal yüzeylere yapışmasını geliştirmek için son yıllarda yapılan çalışmalara bakıldığında astar kısmın bileşiminin geliştirilmesi, performansının artırılması, yapışmasının desteklenmesi, mekanik özelliklerinin artırılması ve kullanılan katalizörlerin etkilerinin üst seviyelere çıkarılması çalışmaları yapılmıştır. Bunun yanında, astarın ısı direncinin artırılması,

yüzey geriliminin düzenlenmesi, kurummasının kısa zamanda ve stabil olması adına incelemelerde bulunulmuştur [19].

Önerilen çalışma daha ılımlı şartlarda daha etkin yapışma sağlayacak yeni KMF lerin geliştirilmesi konusundadır. Bu bağlamda yapılan literatür taramalarında özellikle metal yüzeyine fiksasyon, substrat ve astar bağlanması veya bağlanma kuvvetini artırıcı ikincil komponentlerin kenetlenme mekanizmalarının anlaşılması için yapılan çalışmaların sınırlı olduğu gözlenmiştir. Önerilen çalışmada yapışma mekanizmalarının daha derinlemesine anlaşılmasına yardımcı olacak KMF formülasyonları hazırlanmış ve yapışma testleri gerçekleştirilmiştir.



3. MATERYAL VE METOD

Sunulan bu çalışmada metal üzerine lastiğin birleştirildiği proseslerde işlem aşamaları incelenmiş, yeni farklı metal lastik yapıştırıcı karışımlar tasarlanmış, çalışmalar sırasıyla yapılarak ticari olanlar ile karşılaştırma yöntemi ile denenmiştir. Çalışmalar aşamalı yapılmış ve ürün oluşumu sağlanmıştır.

Çalışmaların birinci kısmında kullanılacak metallerin belirlenmesi, yüzeylerinin yapışmaya hazırlanması, temizlenmesi, yapışmayı sağlayan astar ve yapıştırıcı komponentlerin hazırlanması ve uygulanması işlemleri yapılmıştır. Aynı anda ikinci kısım olan lastik ile ilgili kullanılacak kauçuk içerikli karışım reçetesinin belirlenmesi, reçete hammaddelerinin temini ve kalite kontrolleri, kauçuk içerikli hamur karışımının mikserde hazırlanması, hazırlanan hamur karışımın şekillendirilmesi ve ilgili standart laboratuvar testleri yapılmıştır. Üçüncü ve son aşamada, vulkanizasyon prosesinde astar-yapıştırıcı komponentin uygulandığı metal kısım ile şekillendirilmiş lastik hamuru birleştirilmiş, bitmiş ürünün yapışma performansı ile alakalı laboratuvar testleri yapılmış, tüm işlem adımları ve alınan sonuçlar düzenlenen tablolarda verilmiş ve içerik-performans değerlendirmeleri sonuç bölümünde verilmiştir.

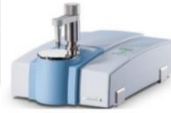
3.1. Materyal

Yapılan deneysel uygulamalarda aşağıda isimleri yazılan kimyasal maddeler piyasadaki isimleriyle anılan ticari astar ve yapıştırıcı kimyasallar kullanılmıştır. Sektörde çok fazla miktarda kullanılan, Lord Firmasının ürünü olan Chemosil 211, Chemosil NL222 ve Chemosil 411 kullanılmıştır. 25×60 mm boyutlarında 2 mm kalınlığında metal numuneler, literatürde verilen örnek lastik hamuru (LSH) reçetesinde bulunan hammaddeler olan; Stiren Bütadien Kauçuğu, ZnO, Stearik Asit, Karbon Siyahı, Proses Yağı, Polimerik Kükürt, TBBS (N- tert-butil-benzotiazol sülfonamid) hızlandırıcı kullanılmıştır. KMF (Kauçuk Metal Fiksatorü) hazırlanırken kullanılan kimyasallar: Üre, Tiyo üre, Poli Etilen İmin, 2.6 di Amino Pridin, Formaldehit, Resorsinol, %25 lik Amonyak (NH₃), Poli Akrilik Asit, Tiyoglikolik asit,

FAME (Yağ Asidi Metil Esteri), Poli Etilen Glikol (PEG 4000) dır. KMF içinde kullanılan reçinenin çözücü kimyasalları: MEK (Metil Etil Keton), N-Bütanol, Asetik Asit, NaOH (% 49 luk), Asetik Anhidrit, Propiyonik Asit, 2-Etil Hekzanoik Asit, Neodekanoik Asittir. Metal yüzey bağlanma kimyasalları: 3-Aminopropiltrimetoksisilan, Tetrahidrofurfurilamin, N- [3-(Trimetoksisilil)propil] etilendiamindir. Genel çözücü ve diğer kimyasallar olarak: Dietil Eter, Aseton, Epiklorhidrin, Maleik Anhidrit, Nitril Bütadien Kaçuuk (NBR), Fenol, o-kresol, Formaldehit, ZnO, S, 2-Merkapto Benzotiazol (MBT), doğal kauçuk (NR), Tetrametil Tiuramdisulfid (TMTD), Stearik Asit ürünleri kullanılmıştır.

Yapılan deneysel uygulamalarda aşağıda bilgileri ve görselleri verilen cihazlar ve proses ekipmanları kullanılmıştır.

Tablo 3.1. Kullanılan Cihazlar ve Görselleri

KULLANILAN CİHAZ ADI	GÖRSEL
Bruker FTIR Spektrometre Cihazı	
Shoremetre Sertlik Ölçme Test Cihazı	
Zvick / Roel Marka Çekme Test Makinası	
Mooney Vizkozimetre – Skorc Cihazı	
Reometre Test Cihazı	
Hamur Açık Karıştırma Mili	

Tablo 3.1. (Devamı) Kullanılan Cihazlar ve Görselleri

Etüv	
Farrel Pomini Laboratuvar Ölçekli Mikser	
Vulkanize Presi	
Vulkanize Kalıbı	

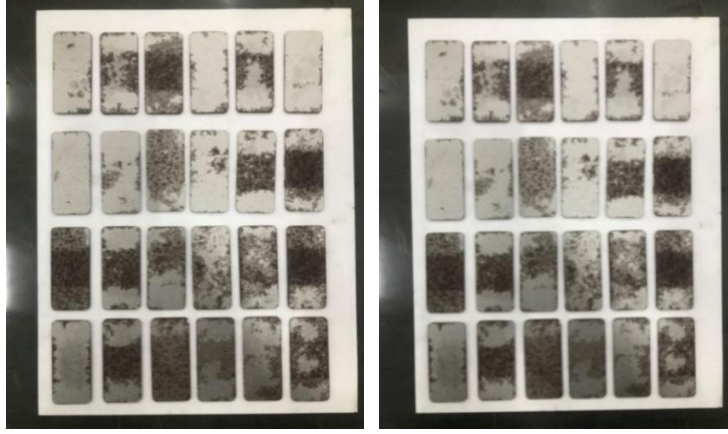
3.2. Metod

Vulkanizasyon yöntemi ile metal üzerine lastik hamurunu yapıştıran prosesler incelendi. Kendi tasarlayacağımız kauçuk metal fiksatorleri (KMF) için aynı şartlarda ve karşılaştırma metoduyla çalışılması hedeflendi.

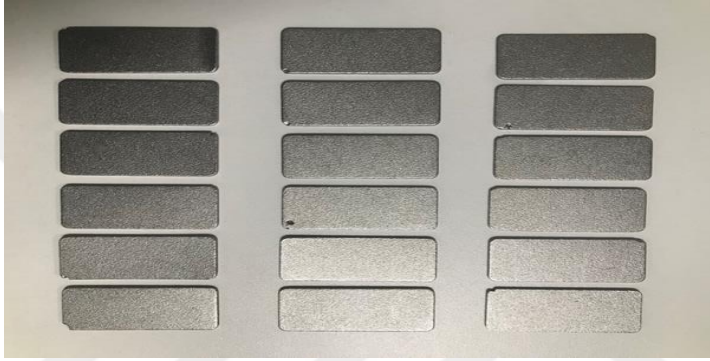
3.2.1. Kumlama, astar – yapıştırıcı uygulama ve vulkanizasyon prosesi

3.2.1.1. Karşılaştırma numunesi hazırlama

Başlangıç olarak kumlama süreci incelenerek metallerin yüzeylerinin astar ve yapıştırıcı uygulamasına nasıl hazırlandıkları belirlendi. Metallerin üzerindeki yağ ve kirliliklerin nasıl uzaklaştırıldıkları ile alakalı çalışmalar ve kontroller yapıldı. DIN EN ISO 527-1 Yapışma Niteliği Tayini standardında belirlenen 2 mm kalınlığında, 25×60 mm boyutlarında metal numuneler dikey kumlama tezgâhında S-330 çelik bilye kullanılarak 5 dk süre ile kumlandı (Resim 3.1 - 3.2).



Resim 3.1. Kumlama Öncesi Görseller



Resim 3.2. Kumlama Sonrası Görseller

Kumlanmış olan metal numunelere alkali yağ alma temizleme prosesinde daldırma yöntemi ile alkali kimyasallar kullanılarak belirli olan parametrelerde yağ alma ve durulama temizlik işlemleri uygulandı. Kurutma işlemlerinin ardından Resim 3.3’de görüldüğü üzere maskelendikten sonra astarlama ve yapıştırma prosesine gönderildi. Yağ alma ve durulama işlemleri parametreleri Tablo 3.22 de verildi.

Tablo 3.2. Yağ Alma ve Durulama Banyo Çalışma Parametreleri

Alkali Banyo Parametreleri		Durulama Banyo Parametreleri	
Sıcaklık	55 – 75 °C	Sıcaklık	N.Ş.A
pH	11-13	pH	≤ 9
Serbest Alkalite	≥ 18 (Daldırma)	Serbest Alkalite	-
İşlem Süresi	25 dk	İşlem Süresi	20 dk

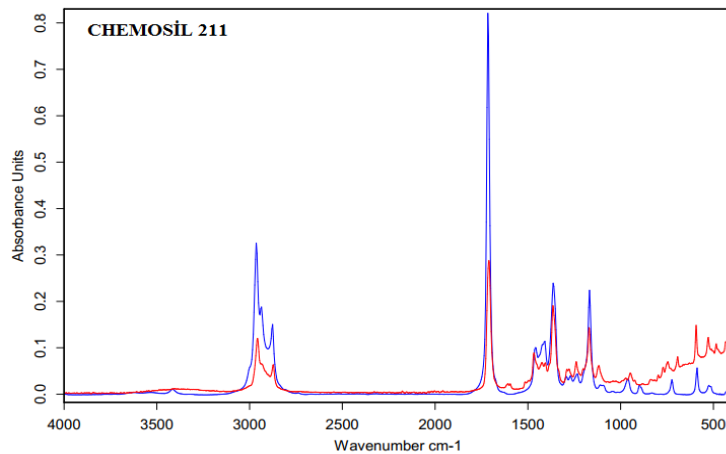
Metal numunelere maskeleme işlemleri yapıldı.



Resim 3.3. Maskeleme Yapılmış Metal Numuneler

Sektörde yüksek miktarlarda kullanım oranı olan Lord Chemosil ticari isimli Chemosil 211, Chemosil NL222, Chemosil 411 astar ve yapıştırıcı hammaddelerin nasıl hazırlandıkları, hangi çözücülerden kullanılarak seyreltildikleri, kullanılan çözücülerin karışım içindeki kullanım oranları ve hangi kriterlerde kullanıldıkları, uygulamaların nasıl yapıldığı, kürlenmelerinin nasıl sağlandığı gözlemlendi. İlgili ürünlerin Şekil 3.1 ve Şekil 3.2’de görüldüğü üzere IR leri alınarak örnek karışımlar hazırlandı.

Maskeleme işlemleri yapılmış olan numune metaller daha büyük bir metal içine konuşlandırılarak tabanca ile püskürtme yöntemiyle Chemosil 211 ile astarlama işlemleri yapıldı (Resim 3.4). Astarlama işlemlerinden sonra kurumanın oluşması için 20 dk sürede beklenildi.



Şekil 3.1. Chemosil 211 Astar FTIR Analizi

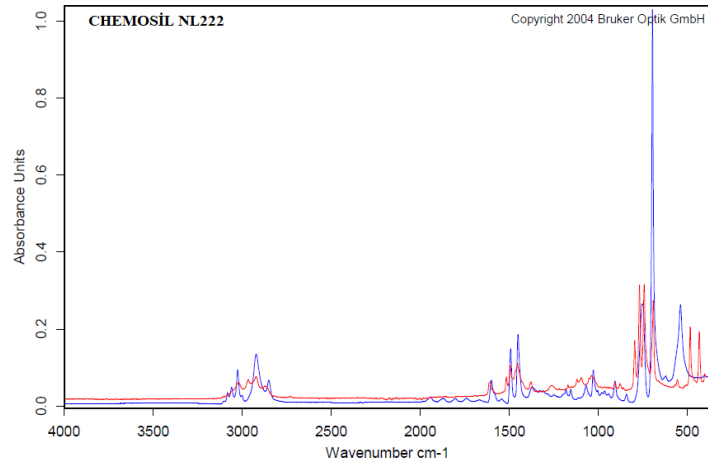


Resim 3.4. Chemosil 211 Astarlama İşlemleri.

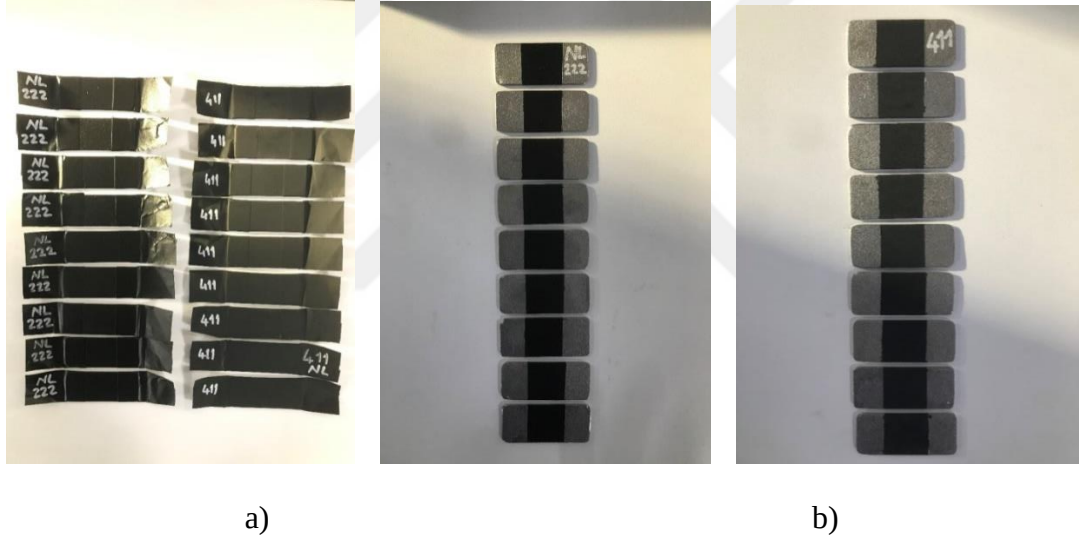
Astarlanmış ve kuruma işlemleri tamamlanmış olan numune metallere tabanca ile püskürtme yöntemiyle ikinci komponent olarak ayrı ayrı Chemosil NL222 ve Chemosil 411 yapıştırıcı uygulaması yapıldı. Yapıştırıcı uygulama işlemlerinden sonra kuruma için yirmi dakika beklenildi (Resim 3.5 - 3.6).



Resim 3.5. Yapıştırıcı Uygulamasının Yapılması. (Chemosil NL222, Chemosil 411)



Şekil 3.2. Chemosil NL222 Yapıştırıcı FTIR Analizi



Resim 3.6. Son Kat Primer Uygulanmış (a) ve Maskelemeleri Temizlenmiş Metal Numuneler (b) (Chemosil NL222, Chemosil 411)

Vulkanizasyon işleminde kullanılacak olan birinci hamur reçetesi daha önce yayınlanmış olan ve “Effect of zinc oxide type on ageing properties of Styrene Butadiene Rubber compounds” isimli makaleden alındı [20]. Bu reçete tezimizde Literatür SBR Hamuru (LSH) olarak isimlendirilmiştir (Tablo 3.3).

Tablo 3.3. Literatür SBR Hamur Reçetesi (LSH) [20].

MALZEME ADI	PHR ^a
SBR 1502	100
ZnO	3
Stearik Asit	1
Karbon Siyahı	50
Proses Yağı	10
Polimerik Kükürt	1,75
TBBS hızlandırıcı	1
TOPLAM	166,75
^a Değerler PHR (Yüz Lastik Başına) Olarak Verilmiştir.	

LSH ile hamur karışımı aşağıdaki işlem adımları ile hazırlandı. SBR ana partileri 1,2 l kapasiteli Farrel Pomini Laboratuvar ölçekli mikserde hazırlandı. Karıştırıcı, birbirine geçen rotorlara sahiptir ve harici bir ısıtma ünitesi ile donatılmıştır. İlk olarak SBR polimeri 60 s süre ile 20 rpm rotor hızında karıştırılarak hazırlandı ardından kapak açıldı. İkinci grupta ZnO + Stearik Asit ilave edildi ve 60 s süreyle 20 rpm rotor hızında karıştırılarak hazırlandı, ardından kapak açıldı ve Proses Yağı + Karbon Siyahı ilave edilerek 90 s karıştırıldı. Kapak açılarak havalandırma yapıldı ve son olarak karışım 60 s daha karıştırıldı ve döküldü. Ana partinin boşaltma sıcaklığı yaklaşık 110-120 °C dir. Pişiricilerin ilave edildiği son parti için; ilk olarak master batch olan karışım 20 rpm rotor hızı ile 75 s tek başına karıştırılmış, ardından Polimerik Kükürt + TBBS Hızlandırıcı ilave edilerek 90 s daha karıştırılarak boşaltılmıştır. Hamurdan alınan numunelere belirli standartlarda laboratuvar ölçekli testler yapıldı. Testlerden alınan değerler tablolar halinde karşılaştırmalı olarak bulgular kısmında değerlendirildi ve tartışıldı.

Vulkanizasyonda kullanılacak olan diğer hamur reçetesi daha önce yayınlanan “Reactive Bonding of Natural Rubber to Metal by a Nitrile–Phenolic Adhesive” isimli makaleden alınmıştır [2]. Bu reçete tezimizde Literatür NR Hamuru (LNRH) olarak isimlendirilmiştir. İlgili makalede kullanılan Tablo I den yararlanılarak daha farklı ve etkili olabileceği düşünülen Nitril Fenolik yapıştırıcı oluşturulmuştur. Makalede Tablo II deki LNRH olarak adlandırılan reçete (Tablo 3.4), standart olarak alınmış ve tez çalışmasında vulkanizasyon işlemlerinde substrat lastik hamuru olarak kullanılmıştır. Sonuçlar karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

Tablo 3.4. Literatür NR Hamur Reçetesi (LNRH) [2].

MALZEME ADI	PHR ^a
NR 1502	100
ZnO	5
Stearik Asit	1
Karbon Siyahı	40
MBT Hızlandırıcı	1,5
Polimerik Kükürt	2,0
TMTD Hızlandırıcı	0,25
TOPLAM	149,75
^a Değerler PHR (Yüz Lastik Başına) Olarak Verilmiştir.	

LNRH hamur karışımı aşağıdaki işlem adımları ile hazırlandı. NR ana partileri, 1,2 l kapasiteli Farrel Pomini Laboratuvar ölçekli mikserde hazırlandı. Karıştırıcı, birbirine geçen rotorlara sahiptir ve harici bir ısıtma ünitesi ile donatılmıştır. İlk olarak NR polimeri 75 s süre ile 20 rpm rotor hızında karıştırılarak hazırlandı ardından kapak açıldı. İkinci grupta ZnO + Stearik Asit ilave edildi ve 60 s süreyle 20 rpm rotor hızında karıştırılarak hazırlandı, ardından kapak açıldı ve Karbon Siyahı ilave edilerek 90 s karıştırıldı. Kapak açılarak havalandırma yapıldı ve son olarak karışım 60 s daha karıştırıldı ve döküldü. Ana partinin boşaltma sıcaklığı yaklaşık 110-115 °C dir. Pişiricilerin ilave edildiği son parti için; ilk olarak master batch olan karışım 20 rpm rotor hızı ile 30 s karıştırılmış, ardından Polimerik Kükürt + MBT ve TMTD Hızlandırıcı ilave edilerek 90 s daha karıştırılarak boşaltılmıştır. Hamurdan alınan numunelere belirli standartlarda laboratuvar ölçekli testler yapıldı.

Vulkanizasyon işleminde kullanılacak olan üçüncü hamur reçetesi “The effect of γ -irradiation on acrylonitrile–butadiene rubber NBR seal materials with different antioxidants” isimli makaleden alındı [21]. Makalede bulunan ve Tablo 1 de verilen hamur reçetesi kullanılarak bir diğer standart substrat hazırlanmış, LNBRH olarak isimlendirilmiş ve vulkanizasyon işlemlerinde substurat lastik hamuru olarak kullanılmıştır. Sonuçlar karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

Tablo 3.5. Literatür NBR Hamur Reçetesi (LNBRH) [21].

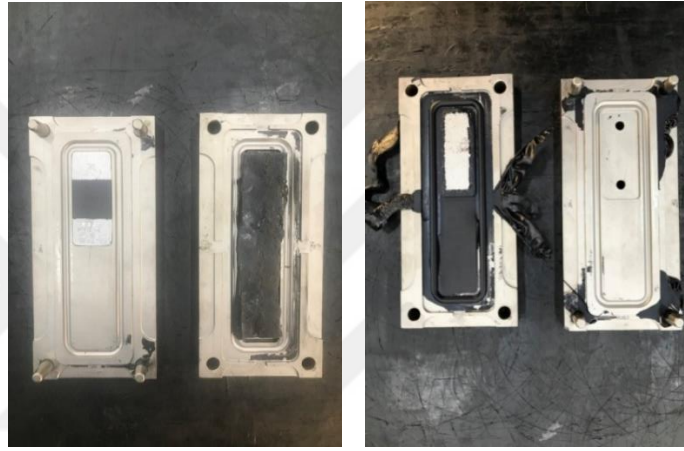
MALZEME ADI	PHR ^a
NBR	100
Stearik Asit	2,5
ZnO	5,8
Karbon Siyahı N330	54,1
Proses Yağı	10
MBTS Hızlandırıcı	2,4
Polimerik Kükürt	2,4
TOPLAM	177,2
^a Değerler PHR (Yüz Lastik Başına) Olarak Verilmiştir.	

LNBRH hamur karışımı aşağıdaki işlem adımları ile hazırlandı. NBR ana partileri, 1.2 l kapasiteli Farrel Pomini Laboratuvar ölçekli mikserde hazırlandı. Karıştırıcı, birbirine geçen rotora sahiptir ve harici bir ısıtma ünitesi ile donatılmıştır. İlk olarak NBR polimeri 75 s süre ile 20 rpm rotor hızında karıştırılarak hazırlandı ardından kapak açıldı. İkinci grupta ZnO + Stearik Asit ilave edildi ve 60 s süreyle 20 rpm rotor hızında karıştırılarak hazırlandı, ardından kapak açıldı ve Karbon Siyahı ile Proses yağı ilave edilerek 90 s karıştırıldı. Kapak açılarak havalandırma yapıldı ve son olarak karışım 60 s daha karıştırıldı ve döküldü. Ana partinin boşaltma sıcaklığı yaklaşık 105-110 °C dir. Pişiricilerin ilave edildiği son parti için; ilk olarak master batch olan karışım 20 rpm rotor hızı ile 30 s karıştırılmış, ardından Polimerik Kükürt + MBTS Hızlandırıcı beraber ilave edilerek 90 s daha karıştırılarak boşaltıldı. Hamurdan alınan numunelere belirli standartlarda laboratuvar ölçekli testler yapıldı.

Hazırlanacak özgün KMF lerin etkinliklerinin karşılaştırılmasında kullanılmak üzere LSH, LNRH ve LNBRH ile metal üzerine yapıştırma iki farklı ticari yapıştırıcı Chemosil NL 222 ve Chemosil 411 kullanılarak numune vulkanize kalıbı ile (Resim 3.7) vulkanizasyon işlemleri yapılmıştır. Vulkanizasyon ile elde edilen numune görselleri Resim 3.8 ve Resim 3.9 ‘da görülmektedir. Her ikisinde de astar komponenti olarak Chemosil 211 kullanılmıştır.



Resim 3.7. Numune Vulkanize Kalıbı



a)

b)

Resim 3.8. LSH, LNRH ve LNBRH Kullanılarak Metalin Vulkanizasyon Yöntemi ile Birleştirilmesi. a)Vulkanizasyon Öncesi, b)Vulkanizasyon Sonrası



Resim 3.9. Vulkanizasyon Yöntemi İle Birleştirilen Lastik + Metal Test Numuneleri

LSH, LNRH ve LNBRH 'nun metale yapışma niteliğinin tayini için DIN EN ISO 527-1'e göre yapışma kontrol testleri yapıldı. Yapılan testte, çekme cihazının sabit çenesine bağlanan kelepçeden yararlanılmıştır. Metal, yapıştırma işleminden sonra tutma kelepçesine, lastik kısım ise hareketli çenede bulunan kısıkaca tutturulmuştur. Çekme kuvvetinin yönü lastiğin metale yapışma yüzeyi ile 90° lik bir açı yapmaktadır. Zwick Roell marka çekme test cihazının kullanıldığı testlerde çene hızı 500 mm/dk 'dır. Her bir yapışma grubu için üç adet numune test edilmiş ve lastiğin metal yüzeyinden sıyrılması (veya sıyrılmaksızın kesitinden kopması) sırasında taşıdığı maksimum yük değerleri (N/mm²) alınmıştır. Ayrıca sıyrılma/kopma sonrası metal yapışma yüzeyinin fotoğrafı üzerinden görüntüsü alınarak yorumlamalar sonuç ve bulgular kısmında verilmiş ve tartışılmıştır.



Resim 3.10. DIN EN ISO 527-1'e Göre Yapışma Kontrol Testleri

3.2.2. KMF Hazırlanması

3.2.2.1. Formülasyon 1 (F1) KMF ın hazırlanması ve vulkanizasyon uygulaması

Bu aşamada F1 KMF olarak hazırlanan ve kullanılan polimer ve reçine yapıları hazırlanması için kullanılan kimyasallar ve oranları Tablo 3.6 - 3.9' daki içeriklerde verilmiştir.

Tablo 3.6. I. Karışımın Oluşturulmasında Ön Polimerlerin Hazırlanması İçin Kullanılan Kimyasallar ve Oranları

Üre	% 35
Tiyo Üre	% 5
Poli Etilen İmin	% 5
2.6 di Amino Pridin	% 2
Formaldehit	% 28
Resorcinol	% 2
Amonyak (NH ₃)	% 8

Tablo 3.7. II. Karışımın Oluşturulmasında Kullanılan Kimyasallar ve Oranları

Poliakrilik Asit (Modifiye edilecek)	% 50
Tiyoglikolikasit	% 50

Tablo 3.8. III. Karışımın Oluşturulmasında Kullanılan Kimyasallar ve Oranları

FAME (Yağ Asidi Metil Esteri)	6 g
Poli Etilen Glikol (PEG 4000)	3 g

Tablo 3.9. F1 KMF (Kauçuk Metal Fiksatorü) Karışımın Oluşturuluşu (Ana Karışım)

Karışım I	4 g
Karışım II	4 g
Karışım III	4 g
Çözücü (Hepsini Çözen)	3 g

I. Karışımın Hazırlanması (Polimer); 28 g % 37 lik Formaldehit üzerine % 8 NH₃ (Amonyak) ilave edildi. Üzerine % 35 Üre, % 5 Tiyo Üre, % 2 Resorsinol, % 2 2.6 Diamino Pridin ilavesi yapıldı. Sıcaklığı 70 °C ye çıkartıldı. Karışım tamamen çözüldükten sonra % 5 PEI (Poli Etilen İmin) ilave edildi. Sıcaklık 85 °C ye çıkartıldı ve 4-5 saat karıştırıldı. Sonra ortam şartlarında soğuması beklenildi. Kristalleşme durumu kontrol edildi. Oluşturulan polimer tamamen kurutulduktan sonra havanda dövülerek toz haline getirildi. Uygun çözücüler kullanılarak çözülmesi ile alakalı çalışmalar yapıldı (Tablo 3.10).

Tablo 3.10. I. Polimere Yapılan Çözme İşlemleri

ÇÖZÜCÜ	YAPILAN İŞLEMLER
MEK (Metil Etil Keton)	Çözünme Sağlanmadı.
N-Bütanol	Çözünme Sağlanmadı.
Asetik Asit	Isıtılarak çözünme hedeflendi. Çözünme sağlanmadı.
NaOH (% 49 luk)	Çözünme Sağlanmadı.
Su	Isıtılarak çözünme hedeflendi. Çözünen kısımlar santrifüj yapıldı. Etüvde 100 °C de 2 saat kurutularak kontrol edildi.
Asetik Anhidrit	Isıtılarak çözünme sağlandı. Polimerin rengi açıldı. Katı kısmı süzülerek etüvde 100 °C de 2 saat kurutularak kontrol edildi.
Propiyonik Asit	Çözünme Tamamen Sağlandı. (150 °C de 3-4 Saat Süre Karıştırıldı)
2-Etil Hekzanoik Asit	Çözünme Sağlanmadı.
Neodekanoik Asit	Çözünme Sağlanmadı.

F1 KMF metal yüzeylere sürüldü. Kuruma sağlanamadığı için etüvde 70 °C de kurutulmaya çalışıldı, çok geç sürede kuruduğu belirlendi. Deneme kalıbı ile metal üzerine LSH koyularak 175 °C de 10 dakika süre ile vulkanizasyon yapıldı. Pişmeden sonra kalıp açılarak yapılan kontrollerde metale yapışmanın olmadığı gözlemlendi. Yorumlamalar sonuç ve bulgular kısmında verildi ve tartışıldı.

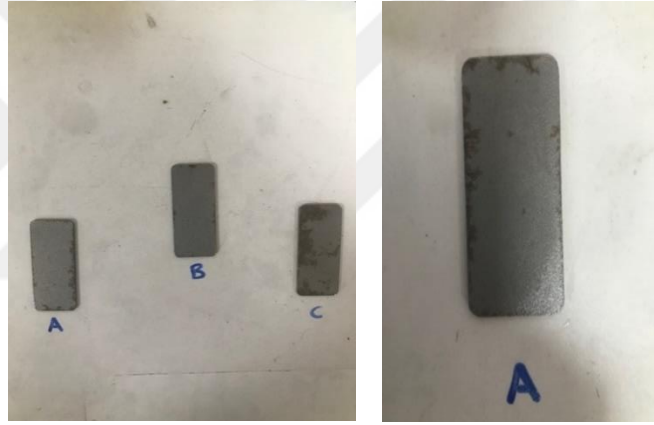
3.2.2.2. F2 KMF in hazırlanması ve vulkanizasyon uygulaması

Literatürlerden yararlanılarak metale ilk kaplama işleminde kullanılacak amin türevli polimerler belirlendi ve F2 KMF karışımının hazırlanması yapıldı. Amin türevli olarak; A: 3-Aminopropiltrimetoksisilan, B: N-[3-(Trimetoksisilil)propil] etilendiamin, C: Tetrahidrofurfurilamin alındı.

I. Aşamada ikişer adet aynı cins ve özellikteki metallere A, B, C amin türevleri ayrı ayrı uygulandı. Metallere 1, 2, 3 numaraları verildi (Tablo 3.11).

Tablo 3.11. Aynı Cins Metallere, A, B, C Amin Türevli Bileşiklerin Uygulanması (I. Aşama)

Örnek Metal	Uygulanan Amin Türevi (A, B, C)	Uygulama Miktarı	İşlem ve Gözlem	Devam Eden İşlemlerin Açıklamaları	Diğer (Aşamalı)
1.METAL	A (1,5 g A + 8,5 g Aseton)	1 g	Her 30. dk da kuruma gözlemi yapıldı.	Polimerlerin eklenmesi ile işlemlere devam edildi	
2.METAL	B (1,5 g B + 8,5 g Aseton)	1 g	Her 30. dk da kuruma gözlemi yapıldı.	Polimerlerin eklenmesi ile işlemlere devam edildi.	
3.METAL	C (1,5 g C + 8,5 g Aseton)	1 g	Her 30. dk da kuruma gözlemi yapıldı.	Polimerlerin eklenmesi ile işlemlere devam edildi.	



Resim 3.11. Amin Türevli Bileşiklerin Uygulanması (1., 2., 3. Metal) (I. Aşama)

II. Aşamada Amin türevli bileşiklerin uygulandığı üç farklı metalle Tablo 3.12’ de belirlenen parametrelerdeki işlemler sırası ile yapıldı ve vulkanizasyon tamamlandı. Yorumlamalar sonuç ve bulgular kısmında verildi ve tartışıldı.

Tablo 3.12. 1.Metale Uygulanan İşlemler (II. Aşama)

Uygulama Sırası	Uygulama	Uygulama Miktar	İşlem Ve Gözlem	İşlemlerin Açıklamaları
1	Poliakrilik Asit (PAA)	0,7 g	A, B, C amini uygulanmış metal yüzey üzerine damlatılarak Spatül Yardımı İle Dağıtıldı.	Uygulamadan Sonra 30 dk Beklendi.
2	Tiyoglikolikasit	0,7 g	Metal Yüzeyine Damlatılarak Spatül Yardımı İle Dağıtıldı.	Uygulamadan Sonra 30 dk Beklendi.
3	FAME	0,7 g	Metal Yüzeyine Damlatılarak Spatül Yardımı İle Dağıtıldı.	Uygulamadan Sonra 30 dk Beklendi.
4	Vulkanizasyon İşlemi	10 dk		LSH

3.2.2.3. F3 KMF ın Hazırlanması ve Vulkanizasyon Uygulaması

F2 KMF de kullanılan aminlerden B (N-[3-(Trimetoksisilil)propil] etilendiamin) belirlendi. Tek aşamada aşağıda tabloda belirlenen parametrelerdeki işlemler aynı cins ve özellikte metallere Tablo 3.13. ve Tablo 3.14 de verilen uygulama sırasına göre tatbik edildi. Sonuçların yorumlamaları ve değerlendirilmeleri bulgular kısmında verildi.

Tablo 3.13. 1.Metale Uygulanan İşlemler

Uygulama Sırası	Uygulama	Kullanılan Miktar	İşlem Ve Gözlem	Diğer İşlemlerin Açıklamaları
1	(1,5 g B + 8,5 g Aseton)	1,0 g	Asetonla temizlenmiş olan Metal üzerine damlatılarak uygulandı. Kuruması beklendi.	Diğer aşamalarındaki polimerlerin eklenmesi ile işleme devam edildi.
2	Isıtıcıda kurutma	15 dk	50 °C ısıda kurutma işlemi uygulandı	Kuruma işlemi için uygulama yapıldı.
3	Poliakrilik Asit (PAA)	0,7 g	B polimeri üzerine damlatılarak spatül yardımı ile üzerinde dağıtıldı.	Polimer ilave edildi.
4	Tiyoglikolik Asit	0,7 g	Metal yüzeyine damlatılarak spatül yardımı ile dağıtıldı.	Polimer ilave edildi. Uygulamadan sonra 24 saat beklendi.
5	Vulkanizasyon işlemi.	10 dk	LSH Hamuru kullanıldı	Vulkanizasyon işlemi yapıldı.

Tablo 3.14. 2.Metale Uygulanan İşlemler

Uygulama Sırası	Uygulama	Kullanılan Miktar	İşlem Ve Gözlem	Diğer İşlemlerin Açıklamaları
1	(1,5 g B + 8,5 g Aseton)	1,0 g	Asetonla temizlenmiş olan Metal üzerine damlatılarak uygulandı. Kuruması beklendi.	Diğer aşamalarındaki polimerlerin eklenmesi ile işlemlere devam edildi.
2	Poliakrilik Asit (PAA)	0,7 g	B polimeri üzerine damlatılarak spatül yardımı ile metal üzerinde dağıtıldı.	Uygulamadan sonra 30 dk beklendi.
3	FAME	0,7 g	Metal yüzeyine damlatılarak spatül yardımı ile dağıtıldı.	Uygulamadan sonra 30 dk beklendi.
4	Tiyoglikolik Asit	0,7 g	Metal yüzeyine damlatılarak spatül yardımı ile dağıtıldı.	Uygulamadan sonra 30 dk normal şartlarda beklendi.
5	LSH	10 dk	LSH Hamuru kullanıldı	Vulkanizasyon işlemi.

3.2.2.4. F4 KMF in hazırlanması ve vulkanizasyon uygulaması

Kullanılacak amin türevleri A: 3-Aminopropiltrimetoksisilan, B: N-[3-(Trimetoksisilil)propil] etilendiamin, C: Tetrahidrofurfurilamin olarak belirlendi. Diğer kimyasallar tek aşamada, Tablo 3.15 - 3.21' de belirlenen parametrelerde aynı cins ve özellikte metallere verilen uygulama sırasına göre tatbik edildi. Uygulamalar yedi ayrı formül şeklinde tatbik edildi ve vulkanizasyon gerçekleştirildi. Numuneler 1-7. metaller olarak adlandırıldı. Sonuçların yorumlamaları ve değerlendirilmeleri bulgular kısmında verildi.

Tablo 3.15. F4 KMF 1. Metale Uygulanan İşlemler

Uygulama Sırası	Uygulama	Miktar	İşlem Ve Gözlem	Diğer İşlemlerin Açıklamaları
1	(1,5 g B + 8,5 g Aseton)	1,0 g	Asetonla temizlenmiş olan Metal üzerine damlatılarak uygulandı. Kuruması beklenmedi.	Diğer aşamalardaki polimerlerin eklenmesi ile işlemlere devam edildi. Polimerin kuruması beklenmedi, 10 dk sonra diğer aşamalara geçildi.
2	Polietilen İmin (PEI)	0,7 g	Spatül yardımı ile B polimeri üzerine sürülerek, metal üzerinde dağıtıldı.	Uygulamadan sonra 10 dk beklendi.
3	Poliakrilik Asit (PAA)	0,7 g	Yüzeye damlatılarak spatül yardımı ile metal üzerinde dağıtıldı.	Uygulamadan sonra 10 dk beklendi.
4	FAME	0,7 g	Metal yüzeyine damlatılarak spatül yardımı ile dağıtıldı.	Uygulamadan sonra 10 dk beklendi.
5	LSH	10 dk	LSH ile vulkanizasyon.	Vulkanizasyon işlemi.

Tablo 3.16. F4 KMF 2. Metale Uygulanan İşlemler

Uygulama Sırası	Uygulama	Miktar	İşlem Ve Gözlem	Diğer İşlemlerin Açıklamaları
1	Polietilen İmin (PEI)	1,0 g	Asetonla temizlenmiş olan Metal üzerine spatül yardımı ile uygulandı. Kuruma beklenmedi.	Diğer aşamalarda polimerlerin eklenmesi ile işlemlere devam edildi. Polimerin 24 saat kuruması beklenildi sonra diğer aşamaya geçildi.
2	Poliakrilik Asit (PAA)	0,7 g	Yüzeye damlatılarak spatül yardımı ile metal üzerinde dağıtıldı.	Uygulamadan sonra 10 dk beklendi.
3	Tiyoglikolik Asit	0,7 g	Metal yüzeyine damlatılarak spatül yardımı ile dağıtıldı.	Uygulamadan sonra 10 dk beklendi.
4	FAME	0,7 g	Metal yüzeyine damlatılarak spatül yardımı ile dağıtıldı.	Uygulamadan sonra 24 saat beklendi.
5	LSH	10 dk	LSH ile vulkanizasyon	Vulkanizasyon işlemi.

**Resim 3.12.** F4 KMF Uygulaması

Tablo 3.17. F4 KMF 3. Metale Uygulanan İşlemler

Uygulama Sırası	Uygulama	Miktar	İşlem ve Gözlem	Diğer İşlemlerin Açıklamaları
1	B Amini (Saf Olarak)	1,0 g	Asetonla temizlenmiş olan Metal üzerine damlatılarak uygulandı.	Diğer aşamalardaki polimerlerin eklenmesi ile işlemlere devam edildi. Kuruması beklendi.
2	Poliakrilik Asit (PAA)	0,7 g	Yüzeye damlatılarak spatül yardımı ile metal üzerinde dağıtıldı.	Uygulamadan sonra 10 dk beklendi.
3	Tiyoglikolik Asit	0,7 g	Metal yüzeyine damlatılarak spatül yardımı ile dağıtıldı.	Uygulamadan sonra 10 dk beklendi.
4	FAME	0,7 g	Metal yüzeyine damlatılarak spatül yardımı ile dağıtıldı.	Uygulamadan sonra 24 saat beklendi.
5	LSH	10 dk	LSH ile vulkanizasyon	Vulkanizasyon işlemi.

Tablo 3.18. F4 KMF 4. Metale Uygulanan İşlemler

Uygulama Sırası	Uygulama	Miktar	İşlem ve Gözlem	Diğer İşlemlerin Açıklamaları
1	A(1,5 g A + 8,5 g Aseton) B(1,5 g B + 8,5 g Aseton) C(1,5 g C + 8,5 g Aseton)	0,5 g + 0,5 g + 0,5 g	Asetonla temizlenmiş olan Metal üzerine damlatılarak uygulandı.	10 dk Kuruması beklendi. Diğer aşamalarındaki polimerlerin eklenmesi ile işlemlere devam edildi.
2	Tiyoglikolik Asit	0,7 g	Metal yüzeyine damlatılarak spatül yardımı ile dağıtıldı.	Uygulamadan sonra 10 dk beklendi.
3	Poliakrilik Asit (PAA)	0,7 g	Yüzeye damlatılarak spatül yardımı ile metal üzerinde dağıtıldı.	Uygulamadan sonra 10 dk beklendi.
4	FAME	0,7 g	Metal yüzeyine damlatılarak spatül yardımı ile dağıtıldı.	Uygulamadan sonra 24 saat beklendi.
5	LSH	10 dk	LSH ile vulkanizasyon	Vulkanizasyon işlemi.

Tablo 3.19. F4 KMF 5. Metale Uygulanan İşlemler

Uygulama Sırası	Uygulama	Miktar	İşlem ve Gözlem	Diğer İşlemlerin Açıklamaları
1	A (1,5 g A + 8,5 g Aseton)	1,0 g	Asetonla temizlenmiş olan Metal üzerine damlatılarak uygulandı.	10 dk Kuruması beklendi. Diğer aşamalardaki polimerlerin eklenmesiyle işlemlere devam edildi.
2	Tiyoglikolik Asit	0,7 g	Metal yüzeyine damlatılarak spatül yardımı ile dağıtıldı.	Uygulamadan sonra 10 dk beklendi.
3	Poliakrilik Asit (PAA)	0,7 g	Yüzeye damlatılarak spatül yardımı ile metal üzerinde dağıtıldı.	Uygulamadan sonra 10 dk beklendi.
4	FAME	0,7 g	Metal yüzeyine damlatılarak spatül yardımı ile dağıtıldı.	Uygulamadan sonra 24 saat beklendi.
5	LSH	10 dk	LSH ile vulkanizasyon	Vulkanizasyon işlemi.

Tablo 3.20. F4 KMF 6. Metale Uygulanan İşlemler

Uygulama Sırası	Uygulama	Miktar	İşlem Ve Gözlem	Diğer İşlemlerin Açıklamaları
1	B (1,5 g A + 8,5 g Aseton)	1,0 g	Asetonla Temizlenmiş Olan Metal Üzerine Damlatılarak Uygulandı.	10 dk Kuruması Beklendi. Diğer Aşamalardaki Polimerlerin Eklenmesi İle İşlemlere Devam Edilecek.
2	Tiyoglikolik Asit	0,7 g	Metal Yüzeyine Damlatılarak Spatül Yardımı İle Dağıtıldı.	Uygulamadan Sonra 10 dk Beklendi.
3	Poliakrilik Asit (Paa)	0,7 g	Yüzeye Damlatılarak Spatül Yardımı İle Metal Üzerinde Dağıtıldı.	Uygulamadan Sonra 10 dk Beklendi.
4	FAME	0,7 g	Metal Yüzeyine Damlatılarak Spatül Yardımı İle Dağıtıldı.	Uygulamadan Sonra 24 Saat Beklendi.
5	LSH	10 dk	LSH İle Vulkanizasyon	Vulkanizasyon İşlemi.

Tablo 3.21. F4 KMF 7. Metale Uygulanan İşlemler

Uygulama Sırası	Uygulama	Miktar	İşlem ve Gözlem	Diğer İşlemlerin Açıklamaları
1	C Polimeri (1,5 g A + 8,5 g Aseton)	1,0 g	Asetonla temizlenmiş olan Metal üzerine damlatılarak uygulandı.	10 dk Kuruması beklendi. Diğer aşamalarındaki polimerlerin eklenmesi ile işlemlere devam edildi.
2	Tiyoglikolik Asit	0,7 g	Metal yüzeyine damlatılarak spatül yardımı ile dağıtıldı.	Uygulamadan sonra 10 dk beklendi.
3	Poliakrilik Asit (PAA)	0,7 g	Yüzeye damlatılarak spatül yardımı ile metal üzerinde dağıtıldı.	Uygulamadan sonra 10 dk beklendi.
4	FAME	0,7 g	Metal yüzeyine damlatılarak spatül yardımı ile dağıtıldı.	Uygulamadan sonra 24 saat beklendi.
5	LSH	10 dk	LSH İle Vulkanizasyon	Vulkanizasyon işlemi.

3.2.2.5. F5 KMF ın hazırlanması ve vulkanizasyon uygulaması

İncelenen literatürlerden yararlanılarak, Resorsinol (R), Formaldehit (F) ve Lateks (L) (RFL) bileşiminin hazırlanması çalışmaları yapıldı [14]. İlk adım olarak Resorsinol-Formaldehit Reaksiyonu ile karışımın hazırlanması sağlanmak üzere hareket edildi. Literatürden hareketle, Stiren-Bütadien-2-Vinil Piridin Lateksi (VP lateks olarak adlandırılır) yerine kauçuk hamur karışımı ile uyumlu farklı bir polimer kullanıldı. RFL olarak anılan karışım hazırlandı. F5 KMF ın Hazırlanması aşamasında kullanılacak olan amin türevli diğer kimyasallar işlem adımlarında verilen Tablo 3.22 ve Tablo 3.23’ de belirtildi. İşlemler tek aşamada, aynı özellikteki metallere yapıldı. Sonuçların yorumlamaları ve değerlendirilmeleri bulgular kısmında verildi. F5 KMF

ın Hazırlanması ve Vulkanizasyon Uygulaması bölümünde İşlemler iki kısımda yapıldı.

I. Kısımda reçine olarak yeni hazırlanan sıvı formda olan RFL reçinesi ve amin molekülü olarak B (N-[3-(Trimetoksisilil)propil]etilendiamin) kullanıldı. Karışım Tablo 3.22 ve Tablo 3.23' e göre hazırlandı.

Tablo 3.22. I. Amin Polimeri Kullanılan Karışımın Hazırlanması Tablosu (1.Karışım)

KİMYASAL ADI	KULLANIM ORANI
B (N-[3-(Trimetoksisilil)propil]etilendiamin)	% 17
Aseton	% 50
Epiklorhidrin Polimeri	% 16
Maleik Anhidrit Polimeri	% 17

Tablo 3.23. I. Karışım ile Reçine + Diğer Kimyasalların Eklenmesi Tablosu (KMF)

KİMYASAL ADI	KULLANIM ORANI
I.Karışım	% 45
RFL Reçine (II. Aşamada Hazırlanan Sıvı Formda)	% 38,5
Amonyak (% 25 lik)	% 2,5
Saf su	% 13,5

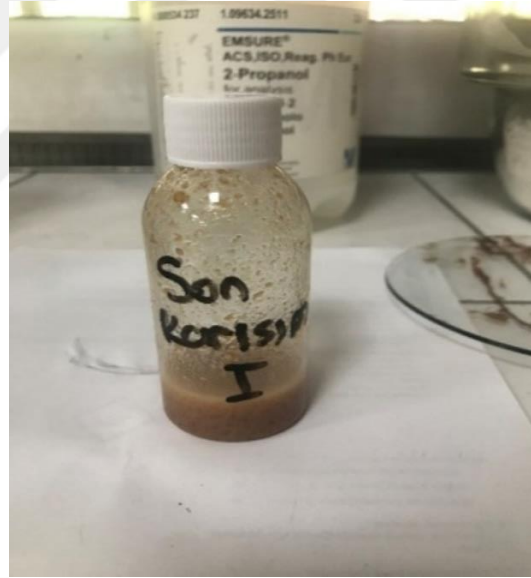
Uygulamaların yapılması aşağıda açıklandığı gibi yapıldı.

I. Uygulama; metal yüzeyine KMF uygulandı ve 30 dk ortam şartlarında kuruması beklendi. Numunelere belirlenen sürelerde ve sıcaklıklarda, LSH karışımı ile vulkanizasyon işlemi yapıldı. Dinamik tensometre testleri için hazırlık yapıldı. Tensometre dinamik testleri öncesinde en az 24 saat beklenildi.

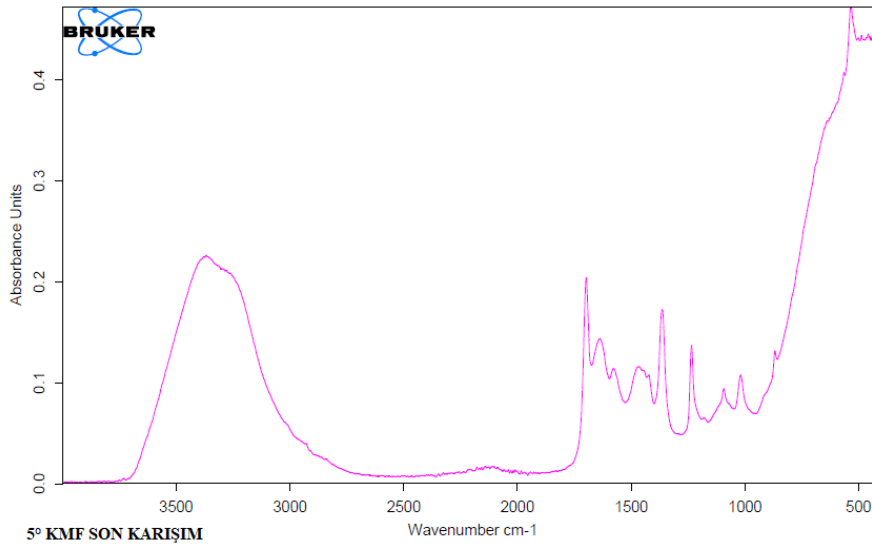
II. Uygulamada metal yüzeyine KMF uygulandı, 100 °C deki etüvde 30 dk kuruması beklendi. Numunelere belirlenen sürelerde ve sıcaklıklarda, ilgili LSH karışımı ile vulkanizasyon işlemi yapıldı. Dinamik tensometre testleri için hazırlık yapıldı. Tensometre dinamik testleri öncesinde en az 24 saat beklenildi.



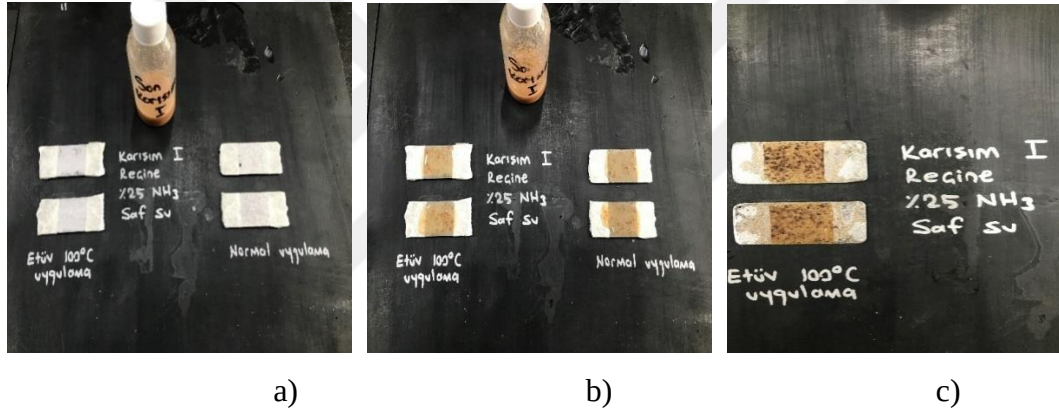
Resim 3.13. I. Amin Bileşği Kullanılan Karışım



Resim 3.14. KMF – Kauçuk Metal Fiksator



Şekil 3.3. F5 KMF I. Uygulama Son Karışımı FTIR Analizi



Resim 3.15. F5 KMF Uygulanması (a), Etüvde 100 °C Kurutulması (b), Maskelemenin Çıkartılarak Vulkanizasyona Hazırlanması (c)



Resim 3.16. Vulkanizasyon Uygulanmış Numuneler

II. Kısımda reçine olarak yeni hazırlanan sıvı formda olan RFL reçinesi ve amin molekülü olarak 3(aminopropil)trimetoksisilan kullanıldı. Karışım Tablo 3.24 ve Tablo 3.25' e göre hazırlandı.

Tablo 3.24. Amin Polimeri Kullanılan Karışımın Hazırlanması (1.Karışım)

KİMYASAL ADI	KULLANIM ORANI
3(aminopropil)trimetoksisilan	% 17
Aseton	% 50
Epiklorhidrin Polimeri	% 16
Maleik Anhidrit Polimeri	% 17

Tablo 3.25. I. Karışım ile Reçine + Diğer Kimyasalların Eklenmesi Tablosu (KMF)

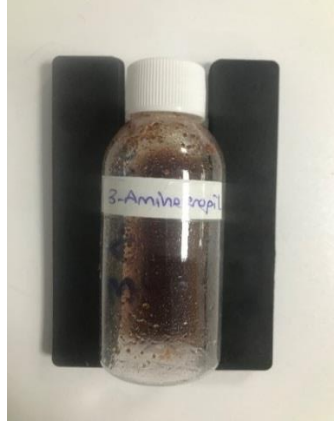
KİMYASAL ADI	KULLANIM ORANI
I. Karışım	% 45
RFL Reçine (II. Aşamada Hazırlanan Sıvı Formda)	% 38,5
Amonyak (% 25 lik)	% 2,5
Saf su	% 14

Uygulamaların yapılması aşağıda açıklandığı gibi yapıldı.

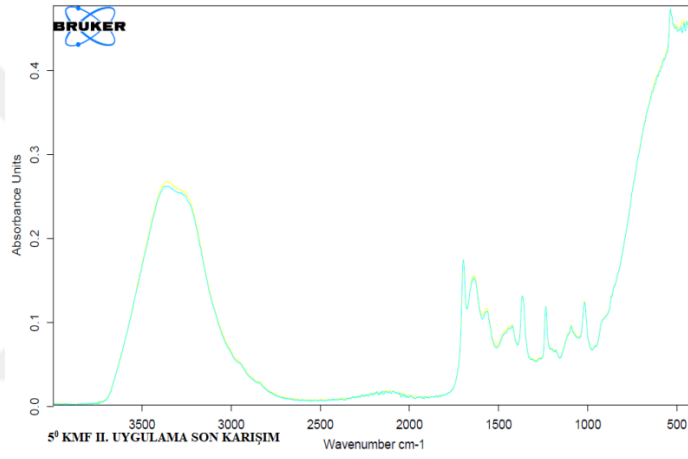
II. Kısım,

I. Uygulama Metal yüzeyine KMF uygulandı ve 30 dk ortam şartlarında kuruması beklendi. Numunelere belirlenen sürelerde ve sıcaklıklarda, LSH karışımı ile vulkanizasyon işlemi yapılarak Dinamik tensometre testleri için hazırlık yapıldı. En az 24 saat dinlenme süresinden sonra tensometre dinamik testleri yapıldı.

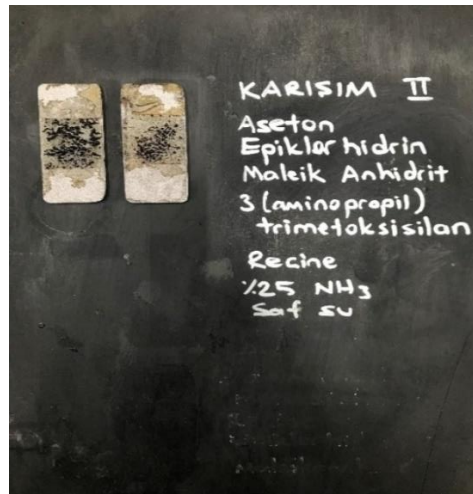
II. Uygulamada metal yüzeyine KMF uygulandı, 100 °C deki etüvde 30 dk kuruması beklendi. Numunelere belirlenen sürelerde ve sıcaklıklarda, ilgili hamur karışımı ile vulkanizasyon işlemi yapıldı. Dinamik tensometre testleri için hazırlık yapıldı. En az 24 saat dinlenme süresinden sonra tensometre dinamik testleri yapıldı.



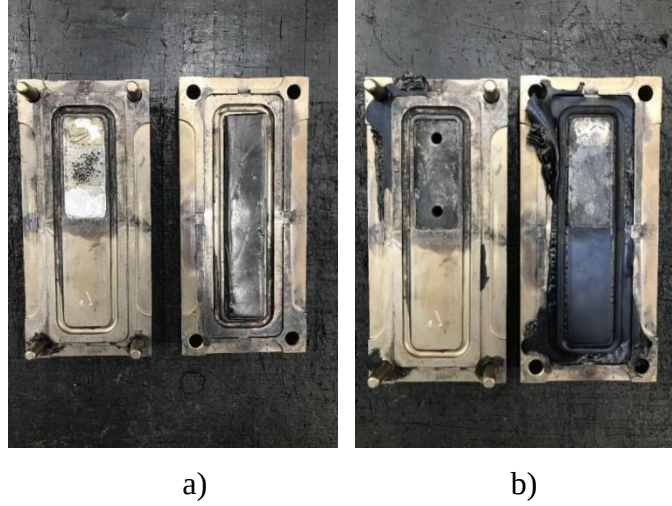
Resim 3.17. 3(Aminopropil) Trimetoksisilan Kullanılmış KMF



Şekil 3.4. F5 KMF II. Uygulama Son Karışımı FTIR Analizi



Resim 3.18. KMF Normal Şartlarda Bekletilerek Metallere Uygulanması



Resim 3.19. Vulkanizasyon Öncesi (a) ve Sonrası (b) Uygulamalar



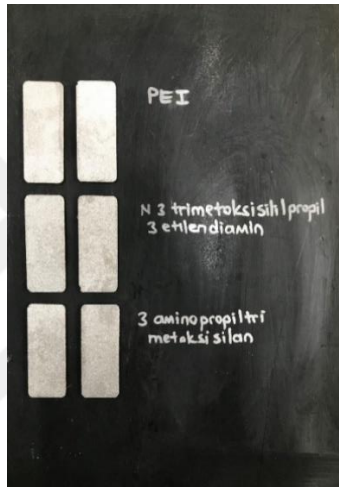
Resim 3.20. Vulkanizasyon Uygulanmış Numuneler

3.2.2.6. F6 KMF ın hazırlanması ve vulkanizasyon uygulaması

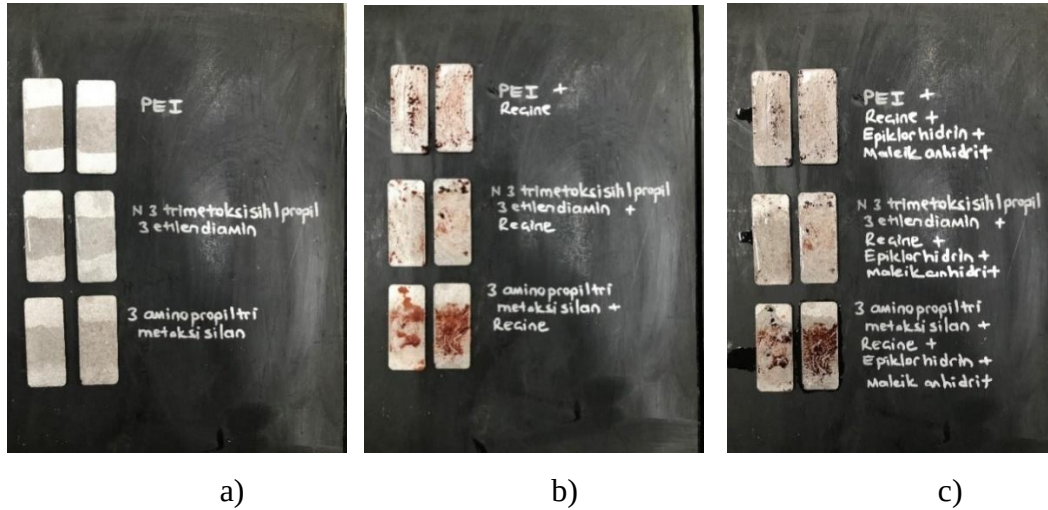
Reçine olarak yeni hazırlanan katı formda olan RFL reçinesi ve amin türevli olarak; PEI, (N-[3-(Trimetoksilil)propil]etilendiamin), 3-Aminopropiltrimetoksisilan kullanıldı. Uygulamaların sıralaması ve yapılması Tablo 3.26' ya göre gerçekleştirildi. Sonuçların yorumlamaları ve değerlendirilmeleri bulgular kısmında verildi.

Tablo 3.26. Numune Metallere Uygulanan Kimyasallar Tablosu

Kimyasal Adı	Kullanım Miktarı	İlave Eklenen Kimyasal	Kullanım Miktarı	İlave Eklenen Kimyasal	Kullanım Miktarı
PEI	1,0 g	Epiklorhidrin	0,7 g	Maleikanhidrit (%50 Aseton)	0,7 g
N-[3-(Trimetoksilil) propil] etilendiamin	1,0 g	Epiklorhidrin	0,7 g	Maleikanhidrit (%50 Aseton)	0,7 g
3-Aminopropil trimtoksisilan	1,0 g	Epiklorhidrin	0,7 g	Maleikanhidrit (%50 Aseton)	0,7 g



Resim 3.21. PEI, (N-[3-(Trimetoksilil)propil]etilendiamin), (3-Aminopropil) tritoksilan uygulama işlemi (I.Aşama)



Resim 3.22. Sırasıyla; PEI, (N-[3-(Trimetoksilil) propil] etilendiamin), (3-Aminopropil) tritoksilan (a), Reçine (b), Epiklorhidrin + Maleikanhidrit (% 50 Aseton) (c) uygulama işlemi

Aynı özelliklerde numune metallere, görsellerde belirtildiği sıralamada üç farklı kimyasal ve diğer kimyasallar 1 saat ara ile aşağıdaki sıralamada uygulandı. Vulkanizasyon prosesine hazırlık yapıldı.



Resim 3.23. Vulkanizasyon Uygulanmış Numuneler

Numunelere belirlenen sürelerde ve sıcaklıklarda, LSH (Literatür SBR Hamuru) karışımı ile vulkanizasyon işlemi yapılarak Dinamik tensometre testleri için hazırlık yapıldı. Tensometre dinamik testleri öncesinde en az 24 saat beklenildi.

3.2.2.7. F7 KMF in hazırlanması ve vulkanizasyon uygulaması

Formülasyonun oluşturulmasında “Reactive Bonding of Natural Rubber to Metal by a Nitrile-Phenolic Adhesive” makalesinden yararlanılmıştır [2]. Öncelikle Nitril Fenolik yapıştırıcı formülasyonu yapılması hedeflendi. p-cresol yerine o-cresol kullanılmasına karar verildi. Karışımda; 1 mol Fenol, 2 mol o-cresol, 1,5 mol Formaldehit çözeltisi (% 32) ve 0,02 mol NaOH (% 48 lik çözelti) kullanılarak, termometre kontrollü su banyosu, geri akış kondansatörü ve karıştırıcı ile donatılmış üç boyunlu bir cam balon içinde 60 °C' de ısıtıldı. İlk 30 dk' dan sonra sıcaklık yaklaşık 85 °C ye çıkartılarak 7 saat süre ile karıştırılarak reaksiyon tamamlandı. Oluşan o-cresol/p-formaldehit (OCPF) reçinesi 60 °C de düşük basınç altında işlem yapılarak içeriğindeki su destillenmeyinceye kadar uzaklaştırıldı. Elde edilen karışım (OCPF) direk olarak KMF formülasyonlarında kullanıldı. F7 KMF aşağıda verilen Tablo 3.27 gereğince hazırlandı.

Tablo 3.27. Nitril-Fenolik Yapıştırıcının Formülasyonu (Metil Etil Keton içinde ağırlıkça % 20 Çözelti)

MALZEME ADI	PHR ^a
NBR	100
OCPF Reçine	100
ZnO	5
Polimerik Kükürt	1,5
MBT Hızlandırıcı	1,5
^a Değerler PHR (Yüz Lastik Başına) Olarak Verilmiştir.	

Hamur açık karıştırma milinde, NBR, ZnO, Polimerik Kükürt, MBT Hızlandırıcı ve sentezlenen OCPF reçinesi 2 saat soğutularak 50 °C yi geçmeyecek şekilde karıştırılarak homojen bir karışım haline getirildi. Hazırlanan karışımdan 200 g bir beher içinde tartımı alınarak iki katı metil etil keton (MEK) eklendi. Karışım belirli rpm hızda ve 5 saat boyunca karıştırıcıda iyice karıştırıldı ve homojenize edildi. Oluşan karışımdan 100 g başka bir behere alınarak üzerine 50 g metil etil keton (MEK) ilave edildi. Aynı karıştırıcıda 1 saat daha karıştırıldı ve uygulamaya hazır solüsyon formuna getirildi. F7 KMF vulkanizasyon uygulaması dört farklı işlem olarak yapıldı.

I: Yüzeyi hazırlanan ve maskelemesi yapılan iki farklı metal üzerine Chemosil 211 astar uygulaması yapıldı. Kuruma işlemi gerçekleştikten sonra F7 KMF olarak hazırlanan karışım fırça yardımı ile uygulandı. Kuruması beklendikten sonra metalin birine LNBRH, diğerine LNRH dan hazırlanan şerit hamurlardan kullanılarak vulkanizasyon yapıldı. Elde edilen numuneler 24 saat bekletildikten sonra dinamik tensometre cihazında yapışma soyulma testleri uygulandı. Sonuçların yorumlamaları ve değerlendirilmeleri bulgular kısmında verildi.

II: Yüzeyi hazırlanan ve maskelemesi yapılan iki farklı metal üzerine Chemosil 211 astar uygulaması yapıldı. Kuruma işlemi gerçekleştikten sonra Polikarboksilat olan 2NDİA ticari ürünü fırça yardımı ile metallere uygulandı ve kurumaları beklendi. Sonra F7 KMF karışımından fırça yardımı ile uygulandı. Kurumaları gerçekleştikten sonra numune metalin birine LNBRH, diğerine LNRH dan hazırlanan şerit hamurlardan kullanılarak vulkanizasyon yapıldı. Elde edilen numuneler 24 saat bekletildikten sonra dinamik tensometre cihazında yapışma soyulma testleri uygulandı. Sonuçların yorumlamaları ve değerlendirilmeleri bulgular kısmında verildi.

III: Yüzeyi hazırlanan ve maskelemesi yapılan iki farklı metal üzerine Polikarboksilat olan 2NDİA ticari ürünü fırça yardımı ile metallere uygulandı ve kurumaları beklendi. Sonra F7 KMF karışımından fırça yardımı ile uygulandı. Kurumaları gerçekleştikten sonra numune metalin birine LNBRH, diğerine LNRH dan hazırlanan şerit hamurlardan kullanılarak vulkanizasyon yapıldı. Elde edilen numuneler 24 saat bekletildikten sonra dinamik tensometre cihazında yapışma soyulma testleri uygulandı. Sonuçların yorumlamaları ve değerlendirilmeleri bulgular kısmında verildi.

IV: Yüzeyi hazırlanan ve maskelemesi yapılan iki farklı metal üzerine Poli Etilen İmin (PEI) kimyasalı Metil Etil Keton (MEK) ile 1:1 oranında seyreltilerek fırça yardımı ile metallere uygulandı ve kurumaları beklendi. Kurumalarından sonra Polikarboksilat olan 2NDİA ticari ürünü fırça yardımı ile metallere uygulandı ve tekrar kurumaları beklendi. Sonra F7 KMF karışımından fırça yardımı ile uygulandı. Kurumaları gerçekleştikten sonra numune metalin birine LNBRH, diğerine LNRH dan hazırlanan şerit hamurlardan kullanılarak vulkanizasyon yapıldı. Elde edilen numuneler 24 saat bekletildikten sonra dinamik tensometre cihazında yapışma soyulma testleri uygulandı. Sonuçların yorumları ve değerlendirilmeleri bulgular kısmında verildi.



4. BULGULARIN TARTIŞILMASI

LSH karışımını örnek olarak aldığımız ilgili çalışmada farklı çinko oksit türlerinin Stiren Bütadien Kauçuk (SBR) bileşiminin yaşlanma özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Çalışmadaki hamur reçetelerinde, aktif çinko oksit ve çinko oksit kaplama kullanılmıştır. SBR bileşimi ve yaşlanma özellikleri karşılaştırılmıştır. Çekme özellikleri, sertlik ve geri tepme direncindeki değişimler takip edilerek değerlendirilmiştir. Stiren ve bütadienin bir kopolimeri olan SBR, tüm dünyada yaygın olarak kullanılan sentetik bir kauçuktur. Farklı uygulamalar için farklı oranlarda stiren ve bütadien kullanılmaktadır. Ancak genel amaçlı kauçuklarda en yaygın olarak kullanılan oran % 23,5 stiren ve % 76.5 bütadiendir. SBR'nin başlıca tüketim alanları lastik endüstrisi, otomotiv endüstrisi ve teknik parça, kablo yalıtım malzemesi, ayakkabı tabanı, hortum vb. alanlardır. SBR bileşik reçeteleri doğal kauçuğa benzer ve genellikle dolgu maddeleri, kükürt, hızlandırıcılar, çinko oksit, stearik asit, yumuşatıcılar veya genişleticiler içerir. Kür aktivasyonu için stearik asit ile çinko oksit (ZnO) ilave edilir ve ayrıca esneme yorgunluğunu ve yaşlanma direncini iyileştirdiği bildirilmektedir [20].

Makalede bulunan ve SBR-2 olarak verilen reçete bu çalışmada kullanılmıştır. LSH olarak adlandırılan karışım ile vulkanizasyon sonucu üretilen numunelere yapılan laboratuvar ölçekli standart hamur spesifikasyon testleri de, Tablo 4.1-4.5'de verilmektedir.

Tablo 4.1. MDR Test Değerleri (175 °C, 10 dakika)

	ML	MH	ts1	ts2	t10	t50	t90
	N-m	N-m	dk – dk/s	dk – dk/s	dk – dk/s	dk – dk/s	dk – dk/s
DEĞERLER	2,99	11,55	1,22	1,88	1,50	3,82	7,20

Tablo 4.2. Skorç ve Sertlik Test Değerleri

	Skorç	Skorç	Sertlik
	T5	T35	Shore / A
DEĞERLER	17,78	19,54	68

Tablo 4.3. Mooney Viskozite Test Değerleri

	Ana Karışım Mooney ML	Son Karışım Mooney ML
DEĞERLER	64,23	50,65

Tablo 4.4. Kopma Mukavemeti % Uzama Testi Test Değerleri LSH

	E Mod N/mm ²	Çek Muk N/mm ²	Kop Muk N/mm ²	Kop Uz %	Çek Uz %
DEĞERLER	2,77	17,48	17,36	622,88	622,78

Tablo 4.5. Kopma Mukavemeti % Uzama Testi Test Değerleri LSH

	Mod %50 N/mm ²	Mod %100 N/mm ²	Mod %200 N/mm ²	Mod %300 N/mm ²	Mod %500 N/mm ²
DEĞERLER	1,53	2,41	4,66	7,38	14,10

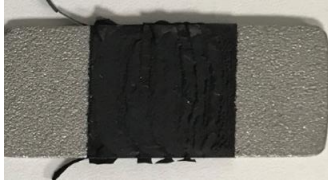
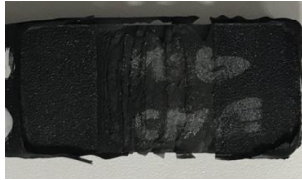
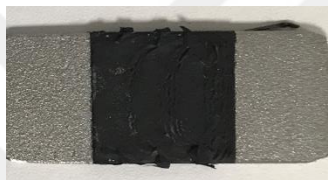
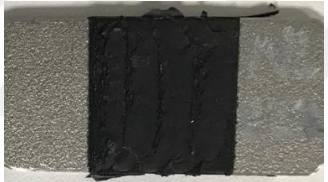
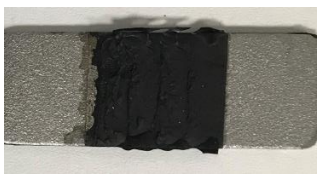
LSH ile yapılan vulkanizasyon (standart vulkanizasyon şartları: 175 °C sıcaklık, 160 bar basınç, 10 dk sürede) sonucunda elde edilen numunelerin yapışma niteliğinin tayini için tensometre testlerinden çıkan sonuçlar Tablo 4.6.'da verilmiştir. Chemosil 211, Chemosil NL222 ve Chemosil 411 yapıştırıcı komponenti kullanılan numunelerde yapışma mukavemetleri N/mm² cinsinden ölçülmüştür. Her iki Chemosil kimyasalın aynı değerlerde yapışma mukavemeti sergilediği görülmüştür. Hazırlanan diğer özgün Kauçuk Metal Fiksator (KMF) lerin Chemosil astar ve yapıştırıcı komponentlere göre yapışma nitelikleri karşılaştırılmıştır. Hazırlanan formüllere göre karşılaştırma sonuçları aşağıda tartışılmıştır.

Tablo 4.6. Chemosil Ürünleri ile Üretilen Karşılaştırma Numunelerine Zwick Roell Tensometre Cihazında Yapılan Yapışma Niteliğinin Tayini Ortalama Test Sonuçları Tablosu (DIN EN ISO 527-1)

Numune Örnekleri	Çek. Muk. N/mm ²	Kop. Muk. N/mm ²	Mod. % 50 N/mm ²	Mod. % 100 N/mm ²	Mod. % 200 N/mm ²	Görsel Durum
Chemosil 411 LSH Numuneleri (Ortalama Değerler)	4,08	3,053	1,01	1,60	3,31	Tamamen Ayrıldı
Chemosil NL222 LSH Numuneleri (Ortalama Değerler)	4,31	3,19	1,00	1,57	3,3	Tamamen Ayrıldı

Vulkanizasyon işleminden sonra Zwick Roell tensometre cihazında yapılan yapışma mukavemeti testi sonucunda numunelerin lastik ve metal kısımlarında yapılan incelemelerde Chemosil 211 astar ve Chemosil NL222, Chemosil 411 yapıştırıcı komponentlerinin metal yüzey ile güçlü bir bağlanma gerçekleştirdiği, test esnasında oluşan kopmaların, tüm numuneler üzerinde yaptığımız incelemelerde lastik kısımlarda gerçekleştiği görülmektedir (Tablo 4.7.).

Tablo 4.7. Chemosil NL 411 + LSH I.,II.,III., Chemosil NL 222 + LSH I.,II.,III. Numunelerin Test sonucunda Oluşan Görselleri (10 dk Vulkanizasyon)

Numune Örnekleri	Görsel-I	Görsel-II
CHEMOSİL NL 411 + LSH – 10 dk Pişme I.Numune		
CHEMOSİL NL 411 + LSH – 10 dk Pişme II.Numune		
CHEMOSİL NL 411 + LSH – 10 dk Pişme III.Numune		
CHEMOSİL NL 222 + LSH - 10 dk Pişme I.Numune		
CHEMOSİL NL 222 + LSH - 10 dk Pişme II.Numune		
CHEMOSİL NL 222 + LSH - 10 dk Pişme III.Numune		

Hazırlanan özgün formülasyonlar için elde edilen yapışma değerleri aşağıda tartışılmıştır.

Yapılan literatür araştırmalarından ve incelenen model tasarım çalışmalarından yararlanılarak, bir molekülde farklı fonksiyonel grupların olması gerektiği düşünülerek, birincil F1 KMF için bir ön polimer tasarlandı. Metale bağlanan kısım, astar ve yapıştırıcı kısmı birbirine bağlayabilen fonksiyonel gruplar ve elastomer

içerikli hamur kısma bağlanan fonksiyonel polimer olarak hazırlandı ve tek komponentli KMF uygulaması olarak kullanıldı. Formülasyon 1 olarak KMF (F1 KMF) hazırlandıktan sonra metal yüzeyine yapılan uygulama sonucunda normal şartlarda karışımın kurumadığı gözlenmiştir. Polimer ile metal yüzey arasında bağlanmanın olmadığı sonucuna varılmıştır. Kurumayı sağlayabilmek için F1 KMF uygulanmış metal numune 70 °C de etüvde 1 saat kurutulmuş ama kurumunun çok geç gerçekleştiği belirlenmiştir. Vulkanizasyon işlemi sonrasında yapılan kontrollerde metal ile lastik kısımların birbirine yapışmadığı görülmektedir. F1 KMF de kullanılan polimerik yapıyı çözmek için yapılan çalışmalarda, Tablo 3.10’ da görüleceği üzere çözücü olarak sadece propiyonik asitten sonuç alındığı belirlenmiştir. Bununla birlikte söz konusu çözücü propiyonik asidin kullanılan polimeri hidrolize ederek parçaladığı ve bu yüzden de istenilen metal-lastik yapışma derecesinin yakalanamadığı kanısına varılmıştır.

Formülasyon 2 (F2 KMF) farklı aminlerin primer form olarak kullanıldığı iki aşamalı KMF çalışma olarak gerçekleştirilmiştir. F2 KMF için belirlenen aminlerle metal numunelere yapılan I. Aşama kaplama uygulamalarında amin bileşiklerinin metale bağlandığı fakat kurumalarının beklenen değerlerden uzun sürdüğü görülmektedir (Tablo 3.11). Metal üzerinde amin bileşiklerinin hangi ölçülerde yapışma özelliği sergilediği belirlenememiştir. II. Aşamada, Tablo 3.12 ’de belirtildiği üzere amin kaplanmış metal yüzeylerine sırasıyla yapılan diğer uygulamaların da kurumadığı tespit edildi. Vulkanizasyon işlemi sonrasında yapılan kontrollerde ise metal ile lastik kısımların birbirine yapışmadığı belirlenmiştir. Bu aşamada organize edilen formülasyonun içerisinde kullanılan kimyasallar sırayla uygulanmasına rağmen moleküler anlamda bir düzenlenme oluşturmadığı ve bu nedenle de ne metale ne de lastik kısma bir entegrasyonun oluşmadığı şeklinde yorumlanmıştır.

F3 KMF de daha önce F2 KMF de kullanılan ve hızlı kuruduğu gözlemlenen B amini (N-[3-(Trimetoksisilil)propil]etilendiamin) kullanılmasına karar verildi. Tablo 3.13. ve 3.14 ’de belirtildiği üzere, belirlenen kimyasallarla metallere yapılan kaplama uygulamalarında, birinci sırada kaplanan amin bileşiğinin kuruduğu fakat hangi ölçülerde yapışma özelliği sergilediği belirlenememiştir. Poliakrilik Asit ve Tiyoglikolik Asit kaplandıktan sonra kurumunun gerçekleşmediği gözlenmiştir.

Vulkanizasyon işlemi sonrasında yapılan kontrollerde metal ile lastik kısımların birbirine yapışmadığı belirlenmiştir.

F4 KMF uygulamasında farklı fonksiyonel poli aminler, polimerler ve tamamlayıcı ham maddelerle farklı formülasyonlar yapılmış ve farklı konsantrasyonlarda uygulamalar tek aşamalı KMF örneği olarak gerçekleştirilmiştir. F4 KMF formülasyonları ve uygulamaları Tablo 3.15.'de I. Metal numuneye, Tablo 3.16. 'da II., Tablo 3.17 'de III., Tablo 3.18. 'de IV., Tablo 3.19. 'da V., Tablo 3.20. 'de VI., son olarak Tablo 3.21. 'de VII. metal numuneye yapılan kaplama uygulamalarında, kurumanın sağlanmadığı belirlenmiştir. Vulkanizasyon işlemleri ve sonrasında yapılan kontrollerde; metal ile lastik kısımların birbirine yapışmadığı belirlenmiştir. Yapılan denemelerde kullanılan kimyasallar ile istenilen derecede moleküler düzenlenme sağlanamamış ve bu bağlamda hedeflenen metal-lastik fiksasyonu gerçekleştirilememiştir.

F5 KMF denemelerinde Resorsinol (R), Formaldehit (F) ve Lateks (L) gibi çeşitli bileşenlerden oluşan kompozit bir malzeme RFL hazırlanmış ve farklı kombinasyonlarda vulkanizasyon aşamasında metale ve lastiğe çapraz bağlanacak bileşenlerle formüle edilerek farklı uygulama şartlarında tek aşamalı KMF olarak denenmiştir. RFL polimerinin var oluşu, lastik kort bezi benzeri bağlanmanın metal ve kauçuk içerikli hamurların da bağlanmasının sağlanabileceği düşünüldü [14]. Bunun için yapıştırıcı sistemi, metal ve kauçuk hamuru bileşikleri arasında bir ara modül yapışma maddesi ile geliştirme hedeflendi. RFL yapıştırıcının RF reçine bileşeni tercihen metale bağlanırken, kauçuk benzeri olan diğer kısım bileşen, vulkanizasyon yoluyla kauçuk içerikli hamura bağlanabilirliği sağlanmaya çalışıldı.

KMF (F5 KMF) ile hazırlandıktan sonra yapılan I. Kısım I. Uygulamada, metal yüzeyine kaplama uygulaması yapıldıktan sonra oda şartlarında kurumanın istenilen seviyelerde olmadığı gözlemlendi. Uygulama sonrası yapılan tensometre test esnasında I. Kısım, I. uygulamada yapışma ile alakalı veri alınamamıştır.

I. Kısım, II. Uygulamada ise hazırlanan F5 KMF den metal yüzeyine kaplama uygulaması yapıldı ve 100 °C deki etüvde 30 dk kuruması beklendikten sonra LSH ile vulkanize edilmiş, sonrasında numuneye yapılan tensometre yapışma kontrol testlerinde yapışmanın az da olsa sağlandığı belirlenmiştir. Tablo 4.8 'de verilen test

değerleri sonuçlarına göre yapışmanın çekme mukavemeti (N/mm²) değerleri de göz önüne alındığında yapışma mukavemetinin zayıf oranda olduğu görülmektedir.

Tablo 4.8. F5 Formülasyon II. Uygulama sonrasında Üretilen Numunelere Yapılan Yapışma Niteliğinin Tayini Test Sonuçlar Tablosu (DIN EN ISO 527-1)

NUMUNE ÖRNEKLERİ	Çek. Muk. N/mm ²	Kop. Muk. N/mm ²	Mod. % 50 N/mm ²	Mod. % 100 N/mm ²	Mod. % 200 N/mm ²	Görsel Durum
NUMUNE I	0,42	0,42				Çok Zayıf Yapışma
NUMUNE II	0,32	0,32	0,10	0,11	0,11	Çok Zayıf Yapışma

F5 KMF Formülasyon denemelerinde, Tablo 3.23 ve Tablo 3.24 'deki karışımlardan sırasıyla karıştırılarak II. Kısım I. Uygulamada, metal yüzeyine kaplama uygulaması yapıldı ve oda şartlarında kuruması beklendi. Kurumanın istenilen seviyelerde olmadığı gözlemlendi. II. Kısım II. Uygulamada ise hazırlanan F5 KMF den metal yüzeyine kaplama uygulaması yapıldı ve 100 °C deki etüvde 30 dk kuruması beklendikten sonra LSH ile vulkanizasyon işlemleri yapıldı. Her iki uygulama sonrası yapılan tensometre test esnasında yapışma ile alakalı veri alınamamıştır.

F6 KMF iki aşamalı uygulamaları modelleyecek şekilde kimyasalların sıra ile uygulandığı bir deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. F6 KMF formülasyon hazırlandıktan sonra Tablo 3.24 'de belirtildiği üzere belirlenen üç farklı kimyasal madde (PEI, B amini (N-[3-(Trimetoksilil)propil]etilendiamin), A amini (3-Aminopropiltrimetoksisilan)) ayrı ayrı kullanılarak, aynı özelliklerdeki üç ayrı metal numuneye yapılan kaplama uygulamalarında, kaplama sonrası tam kurumaları beklenilmeden yapılan vulkanizasyon işlemlerinde yapışmanın görsel olarak sağlandığı gözlenmiştir. Tensometre yapışma kontrol testlerinde yapışmanın az da olsa sağlandığı belirlenmiştir. Tablo 4.9 - 4.11. 'de verilen test değerleri sonuçlarına göre yapışmanın çekme mukavemeti (N/mm²) değerleri de göz önüne alındığında yapışma mukavemetinin zayıf oranda olduğu görülmektedir.

Tablo 4.9. F6 KMF I. Metal Kaplama Uygulaması sonrasında Vulkanizasyon ile Üretilen Numuneye Yapılan Yapışma Niteliğinin Tayini Test Sonuçları Tablosu (DIN EN ISO 527-1)

NUMUNE ÖRNEKLERİ	Çek. Muk. N/mm ²	Kop. Muk. N/mm ²	Mod. % 50 N/mm ²	Mod. % 100 N/mm ²	Mod. % 200 N/mm ²	Görsel Durum
NUMUNE I	0,47	0,47				Çok Zayıf Yapışma
NUMUNE II	0,31	0,31				Çok Zayıf Yapışma

Tablo 4.10. F6 KMF II. Metal Kaplama Uygulaması sonrasında Vulkanizasyon ile Üretilen Numuneye Yapılan Yapışma Niteliğinin Tayini Test Sonuçları Tablosu (DIN EN ISO 527-1)

NUMUNE ÖRNEKLERİ	Çek. Muk. N/mm ²	Kop. Muk. N/mm ²	Mod. % 50 N/mm ²	Mod. % 100 N/mm ²	Mod. % 200 N/mm ²	Görsel Durum
II. Metal / (N-[3-(Trimetoksisilil) propil]etilendiamin)	0,32	0,32				Çok Zayıf Yapışma

Tablo 4.11. F6 KMF III. Metal Kaplama Uygulaması sonrasında Vulkanizasyon ile Üretilen Numuneye Yapılan Yapışma Niteliğinin Tayini Test Sonuçları Tablosu (DIN EN ISO 527-1)

NUMUNE ÖRNEKLERİ	Çek. Muk. N/mm ²	Kop. Muk. N/mm ²	Mod. % 50 N/mm ²	Mod. % 100 N/mm ²	Mod. % 200 N/mm ²	Görsel Durum
III. Metal / (3-Aminopropil) trimetoksisilan	0,66	0,64				Çok Zayıf Yapışma
III. Metal / (3-Aminopropil) trimetoksisilan	0,36	0,36				Çok Zayıf Yapışma

Çalışmanın bundan sonraki aşamalarında iki komponentli uygulamaların yapışma mekanizmasının anlaşılmasında ve başarıya ulaşmada daha uygun olacağına karar verilmiştir. Bu amaçla yine literatürde verilen ve standart olarak belirlenen LNBRH ve LNRH hamurları literatürde verilen yöntemle göre hazırlandı [21, 2].

Bundan sonraki aşamalar için referans olması açısından önce piyasada yoğun olarak kullanılan ticari ürünlerden Chemosil 211 astar ve Chemosil NL222 yapıştırıcı komponenti kullanılarak kaplama işlemleri yapıldı. LNBR ve LNR hamurları ile vulkanizasyon işlemleri daha önce yapılan parametrelerde (standart vulkanizasyon şartları: 175 °C sıcaklık, 160 bar basınç, 10 dk sürede) tamamlandı. F7 KMF denemelerinde elde edilen sonuçların karşılaştırılması için Tensometre yapışma niteliğinin tayini test sonuçları Tablo 4.12 'de ve görselleri de Tablo 4.13 'de verildi.

F7 KMF formülasyon denemelerinde öncelikle nitril fenolik yapıştırıcı formülasyonu literatürde verilen yöntemden farklı olarak o-cresol kullanılarak yapılması hedeflendi [2]. Hazırlanan F7 KMF, ticari astarlar kullanılarak çift komponentli uygulama modeli olarak denendi. Tablo 3.27 'ye göre hazırlanan F7 KMF nin I. Uygulamasında Chemosil 211 astar üzerine oda şartlarında uygulanması sonucu yapılan gözlemlerde kurumunun gerçekleştiği belirlendi. LNBR ve LNR hamurları ile yapılan vulkanizasyon işleminden sonra tensometre yapışma kontrol testlerinde yapışmanın sağlandığı gözlemlendi. Tablo 4.12 'de verilen çekme ve kopma mukavemeti (N/mm^2) verileri değerlendirilerek yapışma mukavemeti daha önce standart olarak seçilen örnek ile karşılaştırılmalı olarak değerlendirildi. Görüldüğü üzere Chemosil 211 astar ve Chemosil NL222 yapıştırıcı komponenti kullanılarak yapılan numunelerle karşılaştırıldığında yapışma mukavemetinin 4,71 ve 4,52 N/mm^2 olan çekme ve kopma test değerlerinin 6,92 ve 6,19 N/mm^2 olduğu ve yapışma performansının daha yüksek seviyelere geliştirildiği gözlenmektedir. Vulkanizasyonda kullanılan LNBR ve LNR lastik hamurlarının yapışma mukavemetleri kendi içlerinde karşılaştırıldığında LNBR lastik hamuru ile yapılan numunenin çekme ve kopma mukavemeti (N/mm^2) değerlerinin LNR ninkine göre daha üst seviyelerde olduğu görülmektedir.

F7 KMF nin II. Uygulamasında; Chemosil 211 astar üzerine oda şartlarında Polikarboksilat türevi olan olan 2NDİA ticari ürünü fırça yardımı ile uygulandı. Kurumasının Chemosil 211 den daha uzun sürede gerçekleştiği gözlemlendi. Sonrasında F7 KMF uygulandı ve kuruması beklendi. Kuruma süresi 2NDİA ticari üründen daha kısa sürede gerçekleştiği görüldü. LNBR ve LNR lastik hamurları ile yapılan vulkanizasyon işleminden sonra tensometre yapışma kontrol testlerinde belli derecede yapışmanın sağlandığı belirlendi. Tablo 4.12 'de verilen çekme ve kopma mukavemeti (N/mm^2) değerleri incelendiğinde yapışma mukavemeti çekme – kopma test

değerlerinin 2,70 – 2,48 – 2,35 N/mm² olduğu, Chemosil 211 + Chemosil NL222 komponentleri ve F7 KMF I. Uygulamadaki kimyasalların kullanılarak yapılan yapışma sonuçlarından daha düşük derecede olduğu görülmektedir. Vulkanizasyonda kullanılan LNBR ve LNR lastik hamurlarının yapışma mukavemetleri kendi içlerinde karşılaştırıldığında LNBR lastik hamuru ile yapılan numunenin çekme ve kopma mukavemeti (N/mm²) değerlerinin LNRH'nunkine göre daha büyük olduğu gözlemlendi. F7 KMF nin III. Uygulamasında metal üzerine astar olarak oda şartlarında ticari astar (Chemosil 211) kullanmaksızın yalnız 2NDİA ticari ürünü fırça yardımı ile uygulandı. Kuruması sağlandıktan sonra F7 KMF uygulaması yapılarak kuruması beklendi. 2NDİA kimyasalının kuruması F7 KMF fiksatorüne göre daha uzun sürede gerçekleşmiştir. LNBR ve LNR lastik hamurları ile yapılan vulkanizasyon işleminden sonra tensometre yapışma kontrol testlerinde yapışmanın sağlandığı belirlendi. Tablo 4.12 'de verilen çekme ve kopma mukavemeti (N/mm²) değerleri incelendiğinde yapışma mukavemeti test değerlerinin düşük seviyelerde olduğu görülmüştür. Vulkanizasyonda kullanılan LNBR ve LNR lastik hamurlarının yapışma mukavemetleri kendi içlerinde karşılaştırıldığında 1,88 – 1,69 N/mm² çekme ve 1,72 – 1,31 N/mm² kopma mukavemeti (N/mm²) değerlerinin birbirlerine yakın değerlerde olduğu belirgindir.

F7 KMF nin IV. Uygulamasında metal üzerine Poli Etilen İmin (PEI, WF25000, BASF) kimyasalı Metil Etil Keton (MEK) ile 1:1 oranında seyreltilerek kaplandı ve oda şartlarında kuruması beklendi. Sonrasında 2NDİA (TARVİT) ürünü fırça yardımı ile uygulandı. Kuruması sağlandıktan sonra F7 KMF uygulaması yapılarak kuruması beklendi. Kuruma kontrolleri yapıldığında 2NDİA nın kendi içlerinde daha uzun sürede kuruduğu, PEI kimyasalının 2NDİA ya göre daha kısa zamanda kuruduğu ve F7 KMF nin içlerinde en hızlı kuruyan kimyasal olduğu belirlendi. LNBR ve LNR lastik hamurları ile yapılan standart vulkanizasyon işleminden sonra tensometre yapışma kontrol testlerinde yapışmanın sağlandığı belirlendi. Tablo 4.12 'de verilen çekme ve kopma mukavemeti (2,11 – 2,28 N/mm²) değerleri incelendiğinde yapışma mukavemeti test değerlerinin III. Uygulamada elde edilen değerlerden üst seviyelerde olduğu ancak II. Uygulamada elde edilen sonuçlardan düşük olduğu gözlemlenmiştir. Vulkanizasyonda kullanılan LNBR ve LNR lastik hamurlarının yapışma

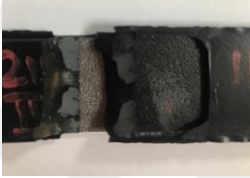
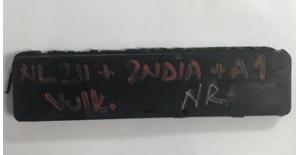
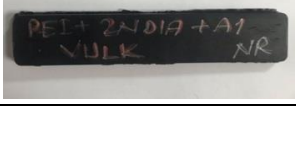
mukavemetleri kendi içlerinde karşılaştırıldığında çekme ve kopma mukavemeti (N/mm²) değerlerinin birbirlerine yakın değerlerde olduğu görülmektedir.

F7 KMF ile yapılan uygulamaların tamamı incelendiğinde I. Uygulama sonucunda elde edilen yapışma niteliğinin tayini test sonuçlarının hedeflenen değerler olabileceği düşünülmektedir (Tablo 4.12).

Tablo 4.12. Chemosil 211, Chemosil NL22 ve F7 İle Uygulaması Sonrasında Vulkanizasyon ile Üretilen Numunelere Yapılan Yapışma Niteliğinin Tayini Test Sonuçları Tablosu (DIN EN ISO 527-1)

Uygulama	Numune Örnekleri	Çek. Muk. N/mm ²	Kop. Muk. N/mm ²	Mod. % 50 N/mm ²	Mod. % 100 N/mm ²	Mod. % 200 N/mm ²
Standart uygulama	Chemosil 211 + Chemosil NL 222 + LNBRH	4,71	4,71	2,55	3,40	4,50
Standart uygulama	Chemosil 211 + Chemosil NL 222 + LNRH	4,52	4,52	2,14	3,26	4,32
F7 KMF I. Uygulama	Chemosil 211 + F7 + LNBRH	6,92	6,92	2,63	3,52	4,70
F7 I. Uygulama	Chemosil 211 + F7 + LNRH	6,19	6,19	2,65	3,57	4,80
F7 II. Uygulama	Chemosil 211 + 2NDİA + F7 + LNBRH	2,70	2,70	1,94	2,63	
F7 II. Uygulama	Chemosil 211 + 2NDİA + F7 + LNRH	2,48	2,35	2,20	2,32	
F7 III. Uygulama	2NDİA + F7 + LNBRH	1,88	1,69	1,75		
F7 III. Uygulama	2NDİA + F7 + LNRH	1,72	1,31			
F7 IV. Uygulama	PEI + 2NDİA + F7 + LNBRH	2,11	2,11	1,68		
F7 IV. Uygulama	PEI + 2NDİA + F7 + LNRH	2,28	2,28	2,24		

Tablo 4.13. Chemosil 211, Chemosil NL22 ve F7 İle Uygulama Sonrasında Vulkanizasyon ile Üretilen Numunelere Yapılan Yapışma Niteliğinin Tayini Sonucunda Oluşan Görsellerin Tablosu

Numune Örnekleri	Görsel-I	Görsel-II	Görsel Durum
Chemosil 211 + Chemosil NL22 + LNBRH ve LNRH			Lastik Kısımda Kopma
Chemosil 211 + F7 + LNBRH			Lastik Kısımda Kopma
Chemosil 211 + F7 + LNRH			Lastik Kısımda Kopma
Chemosil 211 + 2NDİA + F7 + LNBRH			Tamamen Ayrıldı
Chemosil 211 + 2NDİA + F7 + LNRH			Tamamen Ayrıldı
2NDİA + F7 + LNBRH			Tamamen Ayrıldı
2NDİA + F7 + LNRH			Tamamen Ayrıldı
PEI + 2NDİA + F7 + LNBRH			Tamamen Ayrıldı
PEI + 2NDİA + F7 + LNRH			Tamamen Ayrıldı

F7 KMF ile yapılan uygulamaların sonucunda Tablo 4.13. deki görseller incelendiğinde, Chemosil 211 + F7 + LNBRH ile Chemosil 211 + F7 + LNRH uygulamalarında metalin üst kısmında lastik kalıntısının kaldığı, lastiğin iç yapısından kaynaklı kopmaların meydana geldiği ve görülmektedir. KMF nin hem metal ile hem de lastik kısımla yapmış olduğu kuvvetli bağlanmanın hedeflenen yapışma olduğu değerlendirilmektedir. Metal ile (KMF) fiksator arasında ve fiksator ile Lastik arasında deformasyonun olmaması, lastik kısmında kopmaların oluşması çalışmanın sonucu açısından iyi bir kriter olarak benimsenmiştir.





5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmalarda F1 KMF – F6 KMF formüllerinde farklı bileşikler ve kombinasyonlar kullanıldı. Bu çalışmalarda LSH hamuru standart olarak kullanılmış, tek komponentli KMF leri ve çift komponentli KMF formülasyonları hazırlanıp fiksasyon dereceleri tensometre ölçümleri ile karşılaştırılmıştır. Formülasyonlarda amin fonksiyonel bileşikler, fenolik reçineler, üre polimerleri fonksiyonel yapılar olarak kullanılmıştır. Yapılan bu çalışmalarda kullanılan kimyasallar ve formülasyonlarda istenilen moleküler düzenlemeyle, istenilen kimyasal bağlanmalar yakalanamadığı için arzu edilen düzeyde metal kauçuk hamuru yapışması gerçekleştirilememiştir.

Bununla birlikte burada yapılması gereken çalışma seçilen kimyasalların doğruluğu konusunda daha detaylı bir çalışma yapılması gerekliliğidir. Ayrıca formülasyonların doğru olup olmadığı ile ilgili çalışma yapılması da gerekmektedir. Buna yönelik olarak tezin son çalışmasında ticari olarak kullanılmakta olan astar yapıştırıcı formülünün, kimyasallarla daha iyi hale getirilmesi konusunda öngörude bulunulmuştur. Bunun için de F7 KMF uygulamaları yapılmış, kimyasal olarak resorsinol, formaldehit reçinesi burada kimyasal madde olarak kullanılarak bu ticari yapıştırıcıların yapışma fonksiyonlarının nasıl etkilendiği araştırılmıştır. Tablo 4.12 'deki sonuçlardan da görüleceği üzere ticari olarak kullanılan Chemosil 211 astar olarak kullanılmış, yapıştırıcı komponent Chemosil NL 222 yerine özgün komponent olarak hazırlanan F7 KMF farklı uygulamalar şeklinde tatbik edilerek yapışma mukavemetleri karşılaştırılmıştır. Yapışma mukavemetlerinde belirgin bir artış olduğu görülmektedir. Bu da ilgili formülün yapışma da bir ara bağlayıcı olabileceğini göstermektedir.

Bu durumda yapılan formülasyonlarda uygun bir ara bağlayıcı kimyasalın örnek olarak hazırlanan F7 KMF formülasyonu şeklinde olabileceği, ancak ticari bir ürün potansiyeline ulaşabilmek için astar olarak metal yüzeyine bağlanan kısmın daha ileri çalışmalar yapılarak geliştirilmesi gerektiği ortaya konulmuştur. Burada şu anda kullanılan çift bileşenli formülasyonların yerine tek bileşenli formülasyonların oluşturulması da daha orijinal olabilir. Ancak sınırlayıcı etkinin metal yüzeyine fikse

olan kimyasalların formül içerisinde seçiciliğini artırma yönündeki kimya davranışlarının anlaşılması ve bu doğrultuda yeni akademik çalışmaların planlanması gerektirir.



KAYNAKLAR

- [1] Rezaeian, I., Zahedi, P., & Rezaeian, A. (2012). Rubber adhesion to different substrates and its importance in industrial applications: a review. *Journal of adhesion science and technology*, 26(6), 721-744. <https://doi.org/10.1163/016942411X579975>
- [2] Sasidharan Achary, P., Gouri, C., & Ramaswamy, R. (2001). Reactive bonding of natural rubber to metal by a nitrile–phenolic adhesive. *Journal of applied polymer science*, 81(11), 2597-2608. <https://doi.org/10.1002/app.1702>
- [3] Aktepe, Ş. (1992). Kauçuk-metal yapıştırılması [Yüksek lisans tezi]. Yıldız Teknik Üniversitesi.
- [4] Sevinç, Ü. (2019). Akrilonitril Bütadien (Nbr) Kauçuğunun ve Yapıştırıcısının Sentezi, Karakterizasyonu ve Demir Metaline Yapıştırılması [Yüksek lisans tezi]. Bursa Uludağ Üniversitesi.
- [5] Kawasaki, S., Yamada, M., Kobori, K., Jin, F., & Takata, T. (2008). Fine dispersion of carbon black in fluorene-based resin. *Polymer composites*, 29(9), 1044-1048. <https://doi.org/10.1002/pc.20482>
- [6] Öter, M. (2011). Düşük Poliaromatik Hidrokarbon (PAH) İçerikli İşleme Yağları ile Lastik Hamurları Tasarımı. [Yüksek lisans tezi]. Kocaeli Üniversitesi.
- [7] Kılıç, B. (2018). Çaprazbağ yoğunluğu hesabında kullanılan tekniklerin doğal kauçuk (NR) ve etilen propilen dien kauçuk (EPDM) için karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesi. [Yüksek lisans tezi]. Kocaeli Üniversitesi.
- [8] Akyüz, S. (2020). Tabii Kauçuk (NR) / Stiren Bütadien Kauçuk (SBR) Esaslı Burçların Üretimi ve Test Yöntemleri. [Yüksek Lisans Tezi]. Bursa Teknik Üniversitesi.
- [9] Marancı, Ş. (2009). Metal Plastik Birleştirmelerde Ara Yüzey İncelemesi. [Yüksek Lisans Tezi]. Trakya Üniveristesi.
- [10] Achary, P. S., & Ramaswamy, R. (1998). Reactive compatibilization of a nitrile rubber/phenolic resin blend: Effect on adhesive and composite properties. *Journal of applied polymer science*, 69(6), 1187-1201. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19980808\)69:6<1187::AID-APP16>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19980808)69:6<1187::AID-APP16>3.0.CO;2-Q)
- [11] Crowther, B. G. (Ed.). (2001). *Handbook of rubber bonding*. iSmithers Rapra Publishing.
- [12] Wang, Y., Huang, F., Chen, X., Wang, X. W., Zhang, W. B., Peng, J., Li, J., Zhai, M. (2018). Stretchable, conductive, and self-healing hydrogel with super metal adhesion. *Chemistry of Materials*, 30(13), 4289-4297. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b01260>

- [13] Picard, L., Phalip, P., Fleury, E., & Ganachaud, F. (2015). Chemical adhesion of silicone elastomers on primed metal surfaces: A comprehensive survey of open and patent literatures. *Progress in Organic Coatings*, 80, 120-141. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.11.022>
- [14] Durairaj, R. B. (2005). Resorcinol formaldehyde latex (RFL) adhesives and applications. *Resorcinol: Chemistry, Technology and Applications*, 263-339. DOI: 10.1007/3-540-28090-1_6
- [15] Hamade, R. F., & Dillard, D. A. (2003). Cathodic weakening of elastomer-to-metal adhesive bonds: accelerated testing and modeling. *Journal of adhesion science and technology*, 17(9), 1235-1264. <https://doi.org/10.1163/156856103322114561>
- [16] Yan, L., Kou, K., Ji, T., Liang, G., & Ha, E. (2007). Application of a new modified epoxy adhesive for bonding fluorine rubber to metal. *Journal of adhesion science and technology*, 21(15), 1483-1496. <https://doi.org/10.1163/156856107782844792>
- [17] Ünügöl, T., Akyıldız, T., & Karaağaç, B. (2021). Kauçuk - Metal yapışması. *Kauçuk Derneği Dergisi*, 76, 46-61. https://www.researchgate.net/publication/351979918_Kaucuk-Metal_Yapismasi_Kaucuk_Dernegi_-_76Sayi
- [18] Solomon, T. S. (1985). Systems for tire cord-rubber adhesion. *Rubber chemistry and technology*, 58(3), 561-576. <https://doi.org/10.5254/1.3536079>
- [19] Lasprilla-Botero, J., Álvarez-Láinez, M., Acosta, D. A., & Martín-Martínez, J. M. (2017). Water-based adhesive formulations for rubber to metal bonding developed by statistical design of experiments. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 73, 58-65. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2016.11.007>
- [20] Vatansever, N., & Polat, Ş. (2010). Effect of zinc oxide type on ageing properties of Styrene Butadiene Rubber compounds. *Materials & Design*, 31(3), 1533-1539. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2009.09.015>
- [21] Ahmed, F. S., Shafy, M., Abd El-megeed, A. A., & Hegazi, E. M. (2012). The effect of γ -irradiation on acrylonitrile-butadiene rubber NBR seal materials with different antioxidants. *Materials & Design* (1980-2015), 36, 823-828. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.02.066>
- [22] Öter, M. (2021). ENR esaslı kuşingam hamuru geliştirilmesi [Doktora tezi]. Kocaeli Üniversitesi.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Murat AYDIN

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2018, Sakarya Üniversitesi / Fen Edebiyat Fakültesi / Kimya Bölümü
- **Yükseklisans** : 2023, Sakarya Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Kimya Anabilim Dalı / Anorganik Kimya

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2011-2014 yılları arasında Standard Profil Otomotiv Sanayi Ticaret AŞ de ekstrüzyon üretim sorumlusu olarak çalıştı.
- 2014-2023 yılları arasında MSB 1.Ana Bakım Fabrika Müdürlüğünde lastik palet üretim ve yarı mamul kauçuk karışım uzmanı olarak çalıştı.
- 2019-2021 yıllarında MSB 1.Ana Bakım Fabrika Müdürlüğünde T180 projesi kapsamında yeni kauçuk içerikli pim hamurunun Ar-Ge ve üretimlerinin yapılmasında uzman olarak görev aldı.

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

- DEVELOPMENT OF NEW MIXTURE AND METHODS FOR CHEMICAL ADHESION OF ELASTOMERS TO METAL SURFACES / Taylor & Francis Journal of Adhesion Science and Technology

DİĞER ESERLER:

- Kauçuk Karışımli Hamurlar İçin İstifleme İşlemlerine Yönelik Yapışma Önleyici Malzeme (Anti-Tack) ve Test Yönteminin Geliştirilmesi / Kauçuk Derneği Dergisi 06.2021 Sayı 77