

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**METAL VE KAUÇUK BİLEŞENLİ MALZEMELERİN YAPIŞMA
PERFORMANSINI ETKİLEYEN PARAMETRELERİN İNCELENMESİ**

MİRAY BAYRAM

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. EMEL AKYOL**

İSTANBUL, 2015

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**METAL ve KAUÇUK BİLEŞENLİ MALZEMELERİN YAPIŞMA
PERFORMANSINI ETKİLEYEN PARAMETRELERİN İNCELENMESİ**

Miray BAYRAM tarafından hazırlanan tez çalışması 24.11.2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Yard. Doç. Dr. Emel AKYOL
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Yard. Doç. Dr. Emel Akyol
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Zuhall Turgut
Yıldız Teknik Üniversitesi

Yard. Doç. Dr. Gökçen Altun
Marmara Üniversitesi

ÖNSÖZ

Bu çalışmada nitril bütadien kauçuk ile yapılan deneylerde farklı katkı maddelerinin kauçuk ve metal yapışma performansına ve kopma mukavemetine olan etkileri araştırılmıştır. Çalışmada elde edilen sonuçlar, endüstriyel çalışmalarda verimlilik ve optimizasyon sağlamaktadır.

Bu çalışma üniversite-sanayi işbirliğinin bir ürünüdür. Deneysel çalışmalar Bayrak Lastik Sanayi Tic. A.Ş.'nin kauçuk üretim tesisi ve laboratuvarında yapılmıştır. 1974 yılında 8600 m² lik bir alanda titreşim sönümleyici ve bağlantı elemanları üretiminde faaliyete geçen firma, 2009 yılında 14.000 m² lik üst düzey teknoloji ile kurulmuş hamurhane tesisini ve RPA, TGA gibi test cihazlarının bulunduğu Ürün Geliştirme Laboratuvarını da bünyesine katmıştır. 45.000 m² lik bir alanda inşaa edilen yeni üretim tesisinde gelişmiş yüzey işlem ve vulkanizasyon teknolojileri ile birlikte 3 boyutlu ölçüm cihazlarını da bünyesine katarak 2016 yılında hizmet vermeye başlayacaktır. Bayrak Lastik bugün faaliyet alanında Türkiye'de lider konumdadır.

Temennimiz bu tip çalışmaların artarak, ülke kalkınmasına ve gelişmesine yararlar sağlamasıdır. Bu çalışmayı yöneten, bilgilerini esirgemeyen ve yol gösteren değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Emel AKYOL'a teşekkür ederim.

Çalışma deneyleri esnasında her türlü olanağı sağlayan Bayrak Lastik Yönetim Kurulu Başkanı Sayın Zekeriya BAYRAK ve Arge Müdürü Sayın Ömer Lütfi ÖZDOĞAN olmak üzere tüm Bayrak Lastik ailesine, teknik desteğini ve tecrübesini esirgemeyen değerli meslektaşım Yeliz VARDAR'a ve manevi desteklerini tüm yaşamım boyunca hissettiren aileme teşekkür ederim.

Kasım, 2015

Miray BAYRAM

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	vii
KISALTMA LİSTESİ.....	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT.....	xv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Orijinal Katkı.....	2
BÖLÜM 2	
ELASTOMERLER.....	3
2.1 Elastomer Türleri.....	3
2.1.1 Doğal Kauçuk (NR)	3
2.1.2 Sentetik Kauçuklar	6
2.1.2.1 Poliizopren Kauçuklar	6
2.1.2.2 Stiren Bütadien Kauçuklar (SBR)	7
2.1.2.3 Polibütadien Kauçuklar (BR)	9
2.1.2.4 Akrilonitril Bütadien Kauçuklar (NBR)	10
2.1.2.5 Kloropen Kauçuklar (CR)	11
2.1.2.6 Etilen Propilen Kauçuklar (EPM, EPDM)	12
2.1.2.7 İzobütilen İzopren (Bütil) Kauçuklar (IIR)	15
BÖLÜM 3	
KAUÇUK KARIŞIMINDA YER ALAN MADDELER VE VULKANİZASYON.....	17

3.1 Kauçuk Karışımında Yer Alan Maddeler ve Özellikleri	18
3.1.1 Dolgu Maddeleri	18
3.1.1.1 Karbon Siyahı	19
3.1.1.2 Beyaz Dolgu Maddeleri	20
3.1.2 Yumuşatıcılar	22
3.1.3 Yaşlanma Önleyiciler (Antioksidanlar)	23
3.1.4. Vulkanizasyon Kimyasalları	24
3.1.4.1 Aktivatörler	24
3.1.4.2 Vulkanizasyon Ajanları	25
3.1.4.3 Hızlandırıcılar	25
3.2 Vulkanizasyon	30
3.2.1 Kükürt ve Vulkanizasyonun Mekanizması	30
3.2.2 Vulkanizasyon Sistemleri	36
3.2.3 Vulkanizasyonun Fiziksel Özelliklere Etkisi	37
BÖLÜM 4	
DENEYSEL ÇALIŞMA	40
4.1 Metaryal ve Yöntem.....	40
4.1.1 Kauçuk.....	40
4.1.2 Metal.....	41
4.1.3 Yapıştırıcı Uygulama İşlemi	42
4.1.4 Numune Hazırlama	42
4.1.5 Kauçuk Metal Yapışma Kontrol Testleri	42
4.1.6 Kopma-Uzama Kontrol Testleri.....	44
4.1.7 Reometre Testleri	44
BÖLÜM 5	
SONUÇLAR.....	45
5.1 Deneysel Bulgular	45
5.1.1 A1 Nolu Deneme Sonuçları	47
5.1.2 A2 Nolu Deneme Sonuçları	48
5.1.3 A3 Nolu Deneme Sonuçları	49
5.1.4 A4 Nolu Deneme Sonuçları	50
5.1.5 A5 Nolu Deneme Sonuçları	51
BÖLÜM 6	
KARAR VE ÖNERİLER	52
KAYNAKLAR.....	54
EK-A	
REOMETRE TEST SONUÇLARI	59

EK-B

LASTİK-METAL KOPMA TEST SONUÇLARI	65
ÖZGEÇMİŞ	71

SİMGE LİSTESİ

ML	Minumun Tork
MH	Maksimum Tork
shA	Shore A (kauçuk sertlik birimi)
Mpa	Megapaskal
ts2	Scorch zamanı
t90	Optimum Pişme Zamanı
F _{max}	Maksimum Yük
F _{break}	Kopma anındaki Yük
°	Derece
%	Yüzde

KISALTMA LİSTESİ

BR	Polibütadien Kauçuk
CBS	N-sikloheksibenzotiyozal-2-sülfenamid
CR	Kloropen Kauçuk
CV	Konvensiyonel sistem
DOTG	Di-o-tolil guanidin
DPG	Difenil Guanidin
DPTT	Dipentametilen tiuram terasülfür
DTBG	O-tolil biguanidin
ENB	Etildien norbornen
EV	Etkin sistem
EPDM	Etilen Propilen Dien
EPM	Etilen Propilen
IIR	İzobütillen İzopren Kauçuk
IR	İzopren Kauçuk
MBS	2-benzotiyozal-N- sülfenamid
MBT	Merkaptobenzotiyozal
MBTS	Dibenzodiyozaldisülsür
MPTD	Dimetil difeniltiuram disülfür
NBR	Akrilonitril Bütadien Kauçuk
NR	Doğal Kauçuk
Phr	parts per hundred og-f rubber
PVC	Poli Vinil Klorür
SBR	Stiren Bütadien kauçuk
Semi-EV	Yarı Etkin Sistem
SMR	Malezya Kauçuğu
SIR	Endonezya Kauçuğu
SSR	Singapur Kauçuğu
TBBS	N-tersiyerbütil-2-benzotiyozal sülfenamid
TETD	Tetra etil tiuram disülfür
TMTD	Tetra metil tiuram disülfür
TMTM	Tetra metil tiuram monosülfür
TS	Türkiye Standartları
TTR	Tayland Kauçuğu

ZBEC	Çinko dimetil ditiyokarbamat
ZDBC	Çinko dibütil ditiyokarbamat
ZDEC	Çinko dietil ditiyokarbamat
ZDMC	Çinko dimetil ditiyokarnomat
ZEPC	Çinko dibenzil ditiyokarbamat

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1 Doğal kauçuğun yapısı	4
Şekil 2. 2 Stiren bütadien kauçuğun yapısı	7
Şekil 2. 3 Polibütadien kauçuğunun yapısı.....	9
Şekil 2. 4 Akrilonitril bütadien kauçuğun yapısı	10
Şekil 2. 5 Kloropen kauçuğun yapısı.....	11
Şekil 2. 6 Etilen propilen kauçuğun yapısı.....	13
Şekil 2. 7 Etilidien norbornenin yapısı.....	13
Şekil 2. 8 Etilen propilen dien kauçuğun yapısı.....	13
Şekil 2. 9 Bütil kauçuğun yapısı	15
Şekil 3. 1 Karbon siyahının yapısı	20
Şekil 3. 2 MBT ve MBTS' nin yapıları	26
Şekil 3. 3 CBS ve TRBS' nin yapıları	27
Şekil 3. 4 ZDMC ve ZDEC' nin yapıları	28
Şekil 3. 5 TMTM ve TMTD' nin yapıları	29
Şekil 3. 6 DPG' nin yapısı	29
Şekil 3. 7 Vulkanizasyon mekanizması	31
Şekil 3. 8 a Kükürt vulkanizasyonunun serbest radikal mekanizması	32
Şekil 3. 8 b Kükürt vulkanizasyonunun serbest radikal mekanizması	32
Şekil 3. 9 a Kükürt vulkanizasyonunun serbest iyonik mekanizması	33
Şekil 3. 9 b Kükürt vulkanizasyonunun serbest iyonik mekanizması	33
Şekil 3. 10 Çapraz bağ yoğunluğunun vulkanizasyon sonrası ürünün özelliklerine etkisi	38
Şekil 3. 11 Çapraz bağlar arasındaki molekül ağırlığı artışına bağlı olarak doğal kauçuğun kopma dayanımındaki değişim	39
Şekil 4. 1 Zwick/Roell sertlik ölçüm cihazı.....	41
Şekil 4. 2 Mitutoyo Surf test SJ-210 pürüzlülük ölçüm cihazı	41
Şekil 4. 3 Lastik-metal kopma plakası	42
Şekil 4. 4 Zwick/Roell cihazı	43
Şekil 4. 5 Micro Zoom- Stereo Microscop cihazı.....	43
Şekil 4. 6 Alpha PPA 2000 reometre cihazı	44
Şekil 5. 1 Lastik-metal kopma test grafiği	47
Şekil 5. 2 Kopma testi sonrası plakanın mikroskop altındaki görüntüsü	47
Şekil 5. 3 Lastik-metal kopma test grafiği	48

Şekil 5. 4 Kopma testi sonrası plakanın mikroskop altındaki görüntüsü	48
Şekil 5. 5 Lastik-metal kopma test grafiği	49
Şekil 5. 6 Kopma testi sonrası plakanın mikroskop altındaki görüntüsü	49
Şekil 5. 7 Lastik-metal kopma test grafiği	50
Şekil 5. 8 Kopma testi sonrası plakanın mikroskop altındaki görüntüsü	50
Şekil 5. 9 Lastik-metal kopma test grafiği	51
Şekil 5. 10 Kopma testi sonrası plakanın mikroskop altındaki görüntüsü	51

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 3.1 Karışım içerisinde yer alan maddeler ve ortalama miktarları.....	18
Çizelge 3. 2 Hidrojen Atomlarının Ayrılma Kolaylığı.....	35
Çizelge 3. 3 Hidrojen Atomlarının Ayrılma Kolaylığı.....	36
Çizelge 4. 1 Deneme karışım reçeteleri.....	40
Çizelge 5. 1 Deneme karışımları ve test sonuçları.....	46

**METAL VE KAÜÇUK BİLEŞENLİ MALZEMELERİN YAPIŞMA
PERFORMANSINI ETKİLEYEN PARAMETRELERİN İNCELENMESİ**

Miray BAYRAM

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yard. Doç. Dr. Emel AKYOL

Bu çalışmada hazır silan+silika güçlendirici dolgu karışımları ve N 121 karbon karası kullanılarak, lastik-metal kopma mukavemeti arttırılmış ve amaçlanıldığı gibi %100 kauçuktan kopma sağlanmıştır.

Çalışmalar sırasında kullanılan hazır silan+silika karışımları ve çeşitli karbon karası tipleri mikserde karıştırılmış ve laboratuvar presinde vulkanize edilmiştir. Farklı her bileşim için yarı mamul aşamasında rehometre testleri, mamul aşamasında ise sertlik, kopma mukavemeti ve kopma uzaması, lastik-metal kopma testleri yapılmıştır.

Lastik-metal kopma mukavemeti ile ilgili en iyi sonuç güçlendirici dolgu maddesi olarak kullanılan hazır silika+silan ve 1,5 phr pişme geciktirici kullanarak hazırlanan reçetede sağlanmıştır. Buna ilave olarak tasarımdan gelen hedef sertlik değeri değişikliği nedeni ile karbon karası miktarı 55 phr den 47 phr ye düşürülmüştür. Bu deneysel çalışmanın haricinde bu reçete ile üretilen karışımın kullanıldığı ürüne ait şartname talebi ile mevcut reçetede yaşlanmayı iyileştirmek için antioksidant miktarı 3 phr den 4,5 phr ye çıkarılmıştır.

Bu çalışmalar sonucunda malzeme içerisindeki dolgu dağılımı iyileşmiş, bu iyileşme ile birlikte lastik-metal kopma yükleri arttırılmış, kopma yüzeyi % 100 kauçuk olarak sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: lastik-metal kopma mukavemeti, güçlendirici dolgu maddeleri, karbon karası

ANALYSIS OF PARAMETERS WHICH EFFECT METARIAL WITH RUBBER-METAL COMPONENTS

Miray BAYRAM

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Advisor: Assist. Prof. Dr. Emel AKYOL

In this study, rubber metal breakage strenght was increased and we provided %100 rubber breakage as we intended by using prepared silane+silica fortified filling mixtures and N121 carbon black.

During this study, prepared silane+silica filling mixtures and different kind of carbon blacks had been mixtured at the mixer and vulcanized at labaratuary press. For all different composition, rheometer tests had been performed during semi-finished product and stiffness, tensile strenght and elongation at break and rubber-metal breakage tests had been done during the stage of finished product. The best result is provided with the receipe of prepared silane+silica which was used fortified filling materials and 1,5 phr cooking retardant about rubber-metal breakage strenght. In addition to that, carbon black amount had been decreased from 55 phr to 47 phr because of the target stiffness change from the design. Except fort his experimental study, antioxidant amount had been increased from 3 phr to 4,5 phr to improve agening effect at current receipe with the request of the specification which was belong to final product, produced with this receipe.

At the end of this study, the filling dispersion had been improved inside the material and with this improvement rubber-metal breakage load had been increased and %100 rubber breakage had been provided.

Key words: rubber-metal breakage strenght, fortified filling materials, carbon black.

1.1 Literatür Özeti

Kauçuklar çapraz bağlanmamış; ama çapraz bağlanabilme özelliğine sahip yani vulkanize olabilen polimerlerdir [1].

Doğal kauçuk *havea brasiliensis* ağacının lateksinden elde edilir [2]. 1943 yılında Kristof Kolomb Amerika'ya ikinci yolculuğunda Haiti' de yerlilerin kauçuktan yapılmış topla oynadıklarını görmüştür [3]. Kauçuk ağacını 1730' da ilk kez Fransız botanikçi Francois Fresneau tanıtmıştır. Yine Fransız botanikçi Charles de La Condamine 1736' da Paris' e kauçuk örnekleri göndermiştir ve yerlilerin kauçuktan nasıl ayakkabı, savaş kalkanı ve şişe yaptıklarını, ayrıca bu maddeden su sızdırmaz malzeme olarak yararlandıklarını anlatmıştır [1].

Elastomerlerin ya da en bilinen adıyla kauçukların farklı bir yapısının elde edilmesi vulkanizasyon ile sağlanır. Vulkanizasyon modern endüstrinin en önemli teknolojilerinden biridir [4].

Vulkanizasyon prosesinin temeli, polimer moleküllerinin çapraz bağlı ağ yapısına dönüşümü ve kauçuk makromoleküllerini birleştiren kimyasal bağlar ya da köprüler kurulmasını sağlamaktır [4]. Çapraz bağ oluşumu kauçuğun elastomerik özelliklerinin oluşumunun başlıca koşullarından biridir [5]. Bir elastomerin en önemli özelliği sıkıştırma ya da gerilme işlemlerinden sonra eski formunu geri kazanabilmesidir [6].

Kauçuk vulkanizasyonu sayesinde elde edilen ürünlerin yarısından fazlası lastik üretimi için kullanılır [4]. Bunun dışında hayatımızı kolaylaştıran birçok ürün kauçuk

malzemeden yapılır. Otomobil lastikleri, akaryakıt ve fren hortumları, contalar, radyatör ve hava hortumları, kapı ve cam profilleri, izolasyon elemanları, beyaz eşya sektöründeki körükler, otoyol viyadükleri elastomer yataklar, içme suyu borularındaki sızdırmazlık contaları, ayakkabı tabanı ve gıda, sağlık ve elektrik sanayindeki uygulamaları ile kauçuk ürünler her sektör için vazgeçilmezdir [1].

Vulkanizasyon birçok yolla gerçekleştirilebilir ama en bilindik yolu kükürt vulkanizasyonudur [4]. Vulkanizasyon reaksiyonu sırasında zamanı kısaltarak en önemli görevi hızlandırıcılar üstlenir [7]. Hızlandırıcı olmadan sadece kükürt ile vulkanizasyon uzun saatler gerektirir ve ticari olarak karlı değildir [8].

Hızlandırıcının türünün, hızlandırıcı miktarının ve kükürt hızlandırıcı oranının kauçukların pişme değerleri ve mekaniksel özellikleri üzerine etkisi farklıdır [9],[10],[11],[12].

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada nitril bütadien kauçuğun farklı hızlandırıcılar ve güçlendirici dolgu maddeleri ile hazırlanan karışımlarının vulkanizasyon özellikleri ve vulkanizasyon sonrası özellikleri incelendi. Ayrıca nitril bütadien kauçuk karışımının değişen hızlandırıcı miktarına bağlı olarak vulkanizasyon ve vulkanizasyon sonrası fiziksel özelliklerinde ve yapışma performansında (lastik-metal kopma yükü) iyileştirme amaçlandı.

1.3 Orijinal Katkı

Endüstride kullanılan bir üründe, lastik metal kopma zafiyeti nedeni ile müşteri şikayeti alan reçetede, kopma mukavemetini güçlendirmek amacıyla güçlendirici dolgu maddesi tipi ve pişme geciktirici miktarı değiştirilerek hedeflenen sonuca ulaşılmıştır. Bu reçete ile elde edilen sonuçlarda başlangıç reçetesine göre lastik-metal kopma yükünün %38 civarında arttığı ve yüzey incelendiğinde yapışmanın % 100 kauçuktan olduğu sonuçlarına ulaşılmıştır. Geliştirilen bu reçete ile yaklaşık 2 yıldır yapılan üretimlerde ve satış sonrası ürünlerde bir lastik metal ayrışma nedeni ile müşteri şikayeti alınmamıştır.

BÖLÜM 2

ELASTOMERLER

Oda sıcaklığında orijinal boyunun en az iki misline uzatılabilen ve bu uzamayı sağlayan kuvvet ortadan kaldırıldığında hemen orijinal boyuna geri dönebilen çapraz bağlanmış (vulkanize olmuş) polimer malzemeler elastomer olarak adlandırılır [1].

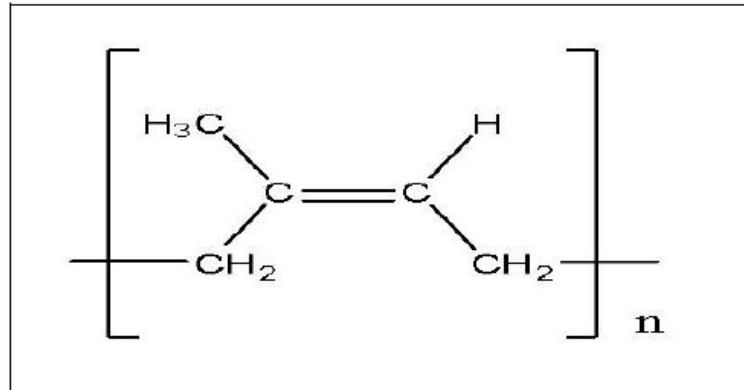
İki grupta sınıflandırılırlar: doğal kauçuk ve sentetik kauçuk elastomerleri

2.1 Elastomer Türleri

2.1.1 Doğal Kauçuk (NR)

Doğal kauçuk, hevea brasiliensis ağacının lateksinden elde edilir [2]. Bu ağaç Güney Amerika' da, özellikle amazon ormanlarında, Malezya ve Endonezya' da yetişmektedir. Lateks, ağacın kabuğunun özel bir bıçakla çizilip özel bir kaptan toplanması ile elde edilir. Toplanan latekse koruyucu katılarak, akışkan kalması sağlanır. Lateksten iki şekilde kauçuk elde edilir. İlk yöntem konsantrasyon yöntemidir. Ağaçtan alınan %30' luk sıvı konsantrasyonu artırılarak %60' lık hale getirilir. Santrifüjleme, buharlaştırma ve kaymaklaştırma gibi yöntemler ile % 60 kauçuk içeren lateks elde edilirken çoğu yabancı madde de uzaklaştırılmış olur. İkinci yöntem ise pıhtılaşma metodudur. Formik asit yardımıyla lateks pıhtılaştırılır. Bu yolla elde edilen lateks ya dumanla ya da açık hava veya sıcak kava fırınlarında kurutularak kauçuk elde edilir [1].

Lateks elde edilen doğal kauçuğun ampirik formülü 1826 yılında Faraday tarafından $[C_5H_8]_x$ olarak açıklamıştır. Molekül yapısı % 99 cis-1,4-poliizoprendir(Şekil 2.1) [1].



Şekil 2. 1 Doğal kauçuğun yapısı [1]

Doğal kauçuğun ortalama molekül ağırlığı 200 000-400 000 arasındadır. Geniş bir molekül ağırlığı olduğundan mükemmel işlenebilme özelliği gösterir. Her izopren birimi arasında yer alan çift bağlar ve α -metilen grupları reaktif gruplardır. Çift bağlar kükürt vulkanizasyonu için gereklidirler. Fakat yine bu çift bağlar oksijen ve ozonla da reaksiyona girerek yaşlanmaya neden olmaktadır [1]. Isı dayanımı da düşük olduğu için vulkanizasyon sırasında geri dönüşüm yani reversiyon eğilimdedir. Polisülfidik çapraz bağlar termal olarak kararsızdır ve mono ya da disülfidik bağlara indirgenirler. Buna reversiyon denir [13]. Bunu önlemek için vulkanizasyon işlemi düşük sıcaklıkta yapılmalı ve pışme kontrol edilmelidir [1].

Uygun şekilde karışımlar hazırlandığında, vulkanize olmuş doğal kauçuğun elektrik özellikleri çok iyidir. Bir elektrik yalıtkanı olarak kullanılmaya uygundur [1].

Doğal kauçuğun gerilme sırasında kristallenme özelliği, güçlendirici dolgu maddeleri ve çeşitli kimyasallar kullanmaya gerek kalmadan yüksek modül (belli bir uzama değeri için uygulanan kuvveti, birim alana düşen miktarıdır) değerleri ve çok iyi gerilme özellikleri sağlamakta, deformasyona karşı direnci arttırmakta, aynı zamanda oksidasyon sonucu oluşan çatlakların büyümesine karşı direnç oluşturmaktadır [14], [15].

Elastomerleri birbirleri ile karıştırmak kauçuk endüstrisinde en iyi fiziksel özelliklerini sağlamak, yaşlanmaya karşı dayanıklılığı arttırmak, prosesleri kolaylaştırmak ve fiyatı düşürmek için uygulanır [16],[17]. Doğal kauçuklar EPDM(etilen propilen dien) ile

karıştırılarak hiç mekanik özellik kaybetmeden yaşlanmaya karşı dayanıklılığı arttırılmış olur. Doymamışlık oranları farklı olmasına rağmen mekaniksel performansta artış gözlenir [16]. Ayrıca EPDM ile hazırlanan karışımlar çok iyi ozon dayanımı verir [18]. EPDM doymuş yapıda NR ise doymamış yapıdadır. Buna rağmen karıştırıldıklarında vulkanizasyon boyunca NR daha yüksek çapraz bağlanma oranına sahip olmaktadır [12]. Doğal kauçuk polar olmayan yapısı nedeniyle diğer polar olamayan kauçuklarla iyi karışma sağlar [1]. SBR ve BR ile karıştırıldığında aşınma dayanımı, ısı dayanımı ve düşük ısı özellikleri artmaktadır [1],[19]. NBR (nitril kauçuk) ile karıştırılması ile yağ ve yakıtlarda dayanıklılığı arttırılabilir [20]. Kloropren kauçuk ile karıştırılması ise çok iyi hava dayanımı sağlar [21].

Doğal kauçuklar üretildikleri yere göre teknik olarak da çeşitli isim alırlar. Örneğin Malezya üretimi doğal kauçuk SMR ismini alırken, Tayland üretimi TTR, Endonezya üretimi SIR, ve Singapur üretimi SSR adını alır [1].

Doğal kauçuğun kimyasal oluşumu tamamen kauçuk ağacında meydana gelen süreç ile ilgilidir. Bu bakımdan doğal kauçuk, sentezi sırasında istenen özelliklere göre farklı monomerler katılarak elde edilen sentetik kauçuklara göre dezavantajlıdır. Fakat çevresel sorunlardan ötürü doğal kauçuk ve türevlerine ilgi artmaktadır. Bunun nedeni doğal kauçuğun yenilenebilir bir kaynak olmasıdır. Buna karşılık sentetik kauçuklar çoğunlukla yenilenemeyen yağ esaslı kaynaklardan üretilmektedir. Doğal kauçuğun esneklik, kuvvet, yorulma esnekliği gibi mükemmel özelliklerinin yanı sıra yenilenebilir bir kaynak olması da çok önemli bir elastomerik madde yapmaktadır [22].

Doğal kauçuk ağır taşıtların ve uçakların lastik yapımında kullanılabildiği gibi ameliyat eldiveni gibi enfeksiyondan korunması gereken malzemelerin yapımında da kullanılabilir [15]. Özellikle istenmeyen hareketlerin (darbe, titreşim vb.) oluşabileceği köprü taşıyıcıları, yeraltı su borusu contaları, helikopter rotor taşıyıcıları, araba süspansiyonları gibi yerlerde kullanıma uygundur [23]. Başlıca yer döşemesi, diyafram, membran, yapışkan imalatı, sünger imalatı, demiryolu desteği, gıda sanayinde contalar, sağlık ürünleri, ebonit malzemeler, eldiven, bebek emzikleri ve balonlardır [1].

2.1.2 Sentetik Kauçuklar

Doğal kauçuk birçok uygulama için arzu edilmesine ve çok önemli bir materyal olmasına rağmen sadece tropikal bölgelerde yetişen doğal bir üründür. Bu nedenle birçok uygulama alanında doğal kauçuk yerine sentetik kauçuklar geliştirilmiştir [24].

2.1.2.1 Poliizopren Kauçuklar

İzopren kauçuğu (IR), doğal kauçuk yerine, uzun araştırmalar sonunda bulunan, sentetik bir kauçuktur. İzopren kauçuğu, izoprenin polimerleştirilmesi ile üretilir [1],[25]. 1879 yılında Bouchardt izopren polimerini üreterek sentetik kauçuğun ilk örneğini bulmuştur [25]. 1892 yılında William Tilden izoprenin kuvvetli asitler ile muamele edildiğinde sert elastik katı hale dönüştüğünü tespit etmiştir [26].

Kullanılan katalizör cinsine bağlı olarak poliizopren, farklı yapılarda, dolayısıyla farklı özelliklerde üretilmektedir. Günümüzde genel olarak lityum veya titan katalizörü ile IR üretilmektedir. Polimerizasyon genellikle çözücü içerisinde yapılmaktadır. Katalizör sabit sıcaklıkta çözücü içerisinde bekletilir. Reaktöre izopren, çözücü ve katalizör beslenir. Belli bir dönüşüme ulaştıktan sonra reaksiyon durdurulur. Katalizör atıkları ayrılır, kauçuk su ve buharla çöktürülür. Daha sonra su kauçuktan uzaklaştırılır. Ve kauçuk kurutularak balyalanır [1],[27].

İzopren kauçuğu, izoprenin polimerleştirilmesi ile 4 farklı yapıda üretilir: cis1,4-poliizopren, trans1,4-poliizopren, 3,4-poliizopren, 1,2-poliizopren [27].

IR, yüksek molekül ağırlıklı olarak üretilirler. Molekül ağırlıkları 100.000-1.000.000 arasındadır [25].

Yapı gruplarının miktarı da kauçuk özelliğini değiştiren önemli bir faktördür. Cis-1,4 yapısının artması ile gerilme sırasındaki kristallenme özelliği artar [27]. Fakat fazla kristallenme özelliği de işlenmede zorluklara neden olur. Cis miktarı daha düşük olan kauçuk, çok iyi akma özelliği gösterir ve cis miktarı azaldıkça, erime noktası düşer, kristallenme özelliği azalır. Dallanma, akmayı etkileyen bir özelliktir. Dallanma arttıkça akma azalır. Dallanmış yapı, vulkanizasyon sırasında ağ yapının kurulmasında da olumsuz etki gösterir. Dallanmanın artması, yapışma özelliğini artırır [1].

Poliizopren kauçuk, diğ er sentetik kauçuklardan farklı olarak, tıpkı doğal kauçuk gibi, çekilip uzatıldığı zaman kuvveti artar. Poliizopren kauçukların sürtünme esnasında ısınmaları, doğal kauçuktan azdır. Bu nedenle, lastik üretiminde, doğal kauçuk yerine IR tercih edilmektedir [1].

Ticari cis-poliizoprenin doğal kauçuktan üstünlükleri, renginin iyi, kokusuz olması, işlenebilirliğinin kolay olması, kalıpta iyi akması ve kirlilik içermemesidir [1],[27].

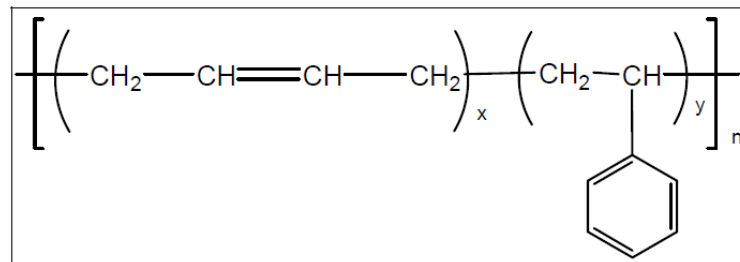
Doğal kauçuğun cis-poliizoprenden üstünlükleri, özellikle, yüksek sıcaklıklarda daha fazla yapışma özelliğı ile kopma dayanıklılığı göstermesidir [1].

Cis-poliizoprenin, genellikle yavaş vulkanizasyon hızı ve daha iyi işleme özellikleri elde etmek için, doğal kauçukla karıştırılarak kullanılır. SBR polibütadien ile kopmaya, aşınmaya, yorulmaya dayanıklılığın artırılması için kullanılır. Etilen-propilen kauçukları (EPDM) ile karıştırıldığında ozona karşı dayanıklılığı artar. Polikloropren ve poliklorobüt il kauçukları ile de karıştırılarak kullanılabilir [1].

Cis-poliizopren kauçuğun %60' ı otomobil lastiğı üretiminde kullanılır. Lastik üretiminin dışında, otomobil motor kılıfı, kayış, conta, ayakkabı tabanı, ak u separatörü, yer döşeme malzemesi ve yapıştırıcı olarak kullanılabilmektedir. Dolgusuz karışım olarak, kauçuk film, biberon emziğı ve çeşitli tıbbi malzeme yapımında kullanılmaktadır. Trans 1,4-poliizpren, golf toplarının kaplanması, sıcakta eriyen yapıştırıcı imalinde ve ortopedik eşya yapımında kullanılmaktadır [1],[27].

2.1.2.2 Stiren Bütadien Kauçuklar (SBR)

1929 yılında E. Tchkunkur ve A. Bock isimli kimyacılar, 75/25 oranında bütadien/stiren karışımlarını emülsiyon polimerizasyonu ile kopolimerleştirerek doğal kauçuğa benzer bir yapı elde etmişlerdir(Şekil 2.2) [1].



Şekil 2. 2 Stiren bütadien kauçuğun yapısı [1]

Stiren bütadien kauçuğu, çözelti veya emülsiyon polimerizasyonu yöntemleri ile üretilebilmektedir. Çözelti polimerizasyonu yönteminde, saf bir çözücüde monomer çözülerek, polimerizasyon yürütölmektedir. Polimerizasyonun başlaması ile ortamın viskozitesi artar. Polimerizasyon, istenilen dönüşüme ulaştığında, katalizör pasifleştirilir. Kauçuk çözeltiden çöktürölerek elde edilir [1],[28]. Emülsiyon polimerizasyonu yönteminde, yaklaşık 75 kısım bütadien ve 25 kısım stiren, uygun amülsiyon yapıcılar yardımı ile emülsiyon haline getirilerek, 10 °C' de, peroksit başlatıcı sistemi ile polimerleştirilir. Molekül ağırlığı ayarlayıcı maddeler de ilave edilerek, reaksiyon durdurulur ve reaksiyona girmemiş stiren ve bütadien uzaklaştırılır. Üretilen kauçuk su ile yıkanıp kurutulur ve balyalanarak pazarlanır [1],[29].

Polimer zincirindeki stiren miktarı %0-50 arasındadır ve genelde %23,5' dir [29].

250.000-800.000 arası değışen molekül ağırlığına sahiptirler. Çözelti yöntemi ile elde edilen stiren bütadien kauçukların cis-1,4-bütadien oranı fazladır. Emülsiyon yöntemi ile elde edilen kauçuklara göre daha dar bir molekül ağırlığı dağılımına sahiptir. Bu yüzden düşük kauçuksu özellik gösterirler fakat yüksek performans lastiklerinde kullanılırlar [28]. Emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilen kauçuklarda ise molekül ağırlığı dağılımı daha da genişir [29].

Uygun dolgu maddesi ile takviye edildiklerinde doğal kauçuk gibi iyi bir kopma mukavemeti gösterebilirler [29]. Elastikiyet özellikleri doğal kauçuk kadar iyi değildir bu yüzden yüksek elastikiyet istenilen durumlarda diğer kauçuklar ile karıştırılarak kullanılabilirler. Yaşlanma, aşınma dayanımı bakımından doğal kauçuktan daha iyi sonuç verirler. Elektrik izolasyonu bakımından doğal kauçuğa yakındırlar ama elektriksel uygulamalarda kullanılmazlar [29].

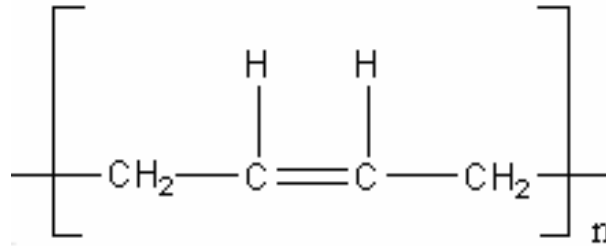
SBR, az polar yapıda bir kauçuktur bu yüzden polar olmayan diğer tüm dien kauçuklarla karıştırılabilir. Bütadien kauçuk ve doğal kauçuk ile karıştırılarak özellikle araç lastiği ve ayakkabı tabanı yapımında kullanılırlar. Yağa dayanıklılığın arttırılması istenilen yerlerde nitril kauçuk ile karıştırılarak da kullanılabilir [1].

Üretim yöntemine göre farklı özellikler taşıdıklarından çok farklı yerlerde kullanılırlar. Otomobil sektöründe tekerlek lastiği dışında özellikle CR ile birlikte hidrolik fren hortumlarında kullanılmaktadırlar [30]. Açık ya da koyu renkli teknik malzemeler, şeffaf

teknik lastik parçalar, V-kayışları, debriyaj balataları, yapıştırıcılar, konveyör bantları, yer döşemesi, tank paletleri, dinamik parçalar diğer kullanım alanlarıdır [1,29].

2.1.2.3 Polibütadien Kauçuklar (BR)

Polibütadien, alkali metalleri katalizör olarak kullanılarak, bütadienin kütle polimerizasyonu yöntemi ile elde edilir [1], [31]. Yapısı Şekil 2.3’ de gösterilmiştir.



Şekil 2. 3 Polibütadien kauçuğunun yapısı [1]

Bütadien polimerleştğinde, cis ve trans-polibütadien karışımı polimer elde edilebilir. Her yapı tipi, kendine has, ayrı özellikler taşır. Üründe istenilen kauçuk özelliğine bağlı olarak, bir yapı grubunun fazla olması talep edilir. Polimerizasyon sırasında kullanılan katalizörlerin geliştirilmesiyle, istenilen yapıda kauçuk elde edilebilmektedir [31]. Günümüzde üretilen bütadien kauçuğun büyük bir bölümü, çözelti polimerizasyonu yöntemi ile elde edilmektedir. BR üretiminde kullanılan koordinasyon katalizörleri ile, bütadien dallanmaksızın %92 oranında, cis-1,4 yapısında bağlanır. Hatta katalizörlerle, bu oran daha da artar. Bütadien kauçuğunda, cis-1,4 yapısının oluşması arzu edilir ve bu yapının ağırlıklı olduğu türler de, cis kelimesinin baş harfi de BR’ nin başına getirilerek, CBR olarak adlandırılır [1].

BR türkerinin molekül ağırlıkları 250.000-300.000 arasındadır [1].

Cis-1,4 yapısı arttıkça, camsı geçiş sıcaklığı (T_g) düşmektedir. Yüksek cis-1,4-polibütadien kauçukları iyi düşük sıcaklık özellikleri, iyi aşınma dayanımı ve yüksek elastikiyet özelliğine sahiptir [32]. CBR’ nin yüksek elastikiyeti çizgi çatlaklarının ilerlemesini engeller [33].

Önemli bir başka özellik de, kristallenmedir. Dallanmış zincirli, cis-1,4-polibütadienin kristallenme eğilimi daha fazladır [1].

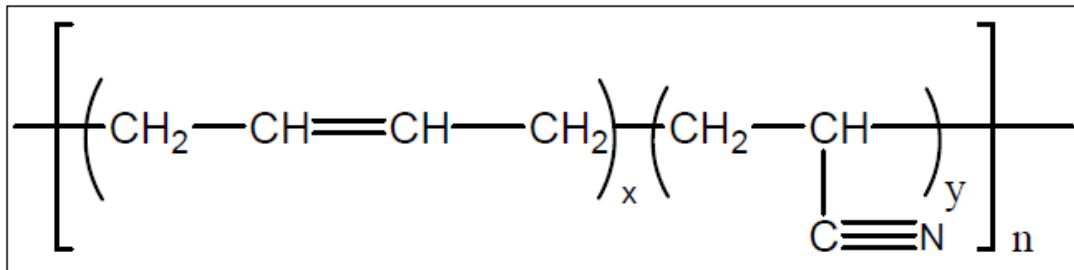
NR ve SBR ile karıştırılarak SBR' nin kopma mukavemeti arttırılabilir. BR, NR ve SBR ile birlikte kullanıldığında dinamik özelliklerde iyileşmeler gözlenir. Araç lastiklerinin hareket halindeyken daha az ısınması ve çatlamaya karşı dayanıklı olması örnek olarak verilebilir. Isıya doğal kauçuktan daha iyi dayanırlar. Düşük sıcaklıklarda çalışmaya uyumludurlar. Yakıtlara ve mineral yağlara dayanıklı değildirler [1]. Yaşlanmaya dayanımları iyidir ve elektriğe karşı dirençleri yüksektir [31].

%90' ı araç lastiği üretiminde kullanılır. Konveyör bant, ayakkabı tabanı, hortum, golf topları, yer döşemesi imalatı diğer kullanım alanlarıdır [1],[31].

2.1.2.4 Akrilonitril Bütadien Kauçuklar (NBR)

Akrilonitril ve bütadien' in kopolimerizasyonu ilk defa 1930 yılında, E. Konrad ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir [1].

Nitril kauçuk, bütadien ve akrilonitril monomerlerinin emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilir. Monomerler, radikal başlatıcı aktivatör ve katalizör tanka yüklenir. 30-40 °C sıcaklıkta 5-12 saat arasında reaksiyon gerçekleşir. %70 dönüşüm sağlandığında reaksiyon durdurulur. Reaksiyona girmeyen monomerler uzaklaştırılır. Daha sonra kalsiyum klorür ve alüminyum sülfat ile koagüle edilir. Yıkanır ve kurutulur [34]. Yapısı Şekil 2.4' de gösterilmiştir.



Şekil 2. 4 Akrilonitril bütadien kauçuğun yapısı [1]

Bütadienin kopolimer içindeki görevi temel kauçuksu özellikleri sağlamak ve vulkanizasyon için çift bağ oluşturmaktır. Akrilonitrilin kopolimer içindeki görevi ise polar nitril grubu sağlayarak hidrokarbonlarda çözünürlüğü azaltmaktadır [1].

Nitril kauçuğu diğer kauçuklardan farklı kılan en önemli özelliği akrilonitril içeriğidir. Kauçuktaki akrilonitril oranı arttıkça yağ ve yakıtlara dayanım, sertlik, yoğunluk, pışme

hızı ve kopma mukavemeti artar. Düşük sıcaklıklara dayanım, gaz geçirgenliği ve kalıcı deformasyon değerleri ise azalır [35].

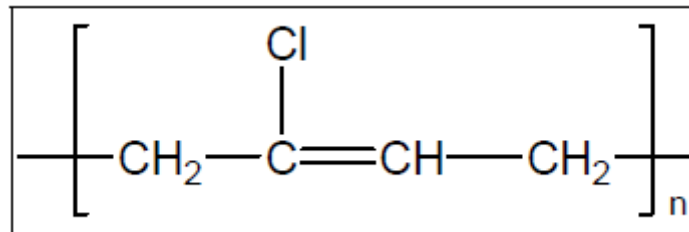
Elastikiyet özellikleri akrilonitril içeriğine bağlıdır. Akrilonitril miktarı az olan tipler yüksek elastikiyet gösterir. Polar yapıda olduklarından polar yapıda olmayan kauçuklara göre yüksek elektrik iletkenliği gösterirler [1]. Aşınma değerleri yüksektir. Isıya dayanıklılıkları doğal kauçuğa göre daha iyidir. -40 °C- 125° C arası sıcaklıklara dayanıklı olduklarından birçok alanda kullanılırlar [36]. Kristallenme özelliği yoktur [37].

Polar yapıdaki nitril kauçuğunun polar olmayan kauçuklarla uyumu iyi değildir fakat buna rağmen az miktarda doğal kauçuk ile karıştırılmasının yapışkanlık özelliklerini arttırdığı bilinmektedir. Kendisi gibi polar yapıda olan kloropen kauçuk ile iyi uyum sağlar. PVC ile karıştırılması ise ozon dayanıklılığını ve kopma ve yırtılma mukavemetini artırır, kalıcı deformasyon değerlerini ise bozmaktadır [1].

Otomobil sektöründe özellikle yakıt hortumu, egzoz emisyon kontrol hortumları ve havalandırma hortumlarında kullanılırlar. Contalar, ayakkabı tabanı (askeri ve güvenlik botları), fren parçaları, konveyör kayışları, koruyucu giyim eşyaları, kapı ve pencere profilleri, gıda ile temas eden parça uygulamaları diğer kullanım alanlarıdır [1], [30].

2.1.2.5 Kloropen Kauçuklar (CR)

2-kloro-1,3-bütadienin (kloropen) polimerizasyonu, ilk defa 1930 yılında, W.H. Carothers ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir [1]. Yapısı Şekil 2. 5' de gösterilmiştir.



Şekil 2. 5 Kloropen kauçuğun yapısı [1]

Kloropen, 2-klor-1,3-bütadien emülsiyon polimerizasyonu yoluyla üretilir. Emülsiyon içinde katalizörler, emülgatörler, modifiye ediciler, koruyucu ajanlar bulunur ve polimerizasyon, serbest radikallerin başlatma etkisi ile gerçekleştirilir. Polimer içinde

bulunan monomerlerin %98' i 1-4 konfigürasyonunda, %1-5' i 1,2 konfigürasyonunda ve diğer konfigürasyonlarıdır [1].

Kloropen kauçuklar gerilme esnasında kristallenme eğilimlerinden dolayı yüksek kopma mukavemetine sahiptirler [38]. Doğal kauçuk kadar olmasa da uygun karışımlar hazırlandığında yüksek elastikiyette ürünler elde edilebilir. Yırtılmaya dayanımları oldukça iyidir [1].

Isı ve oksidasyon dayanımları doğal kauçuktan ve diğer dien kauçuklardan daha iyidir. Polaritelerinden dolayı birçok teknik amaç için yeterli derecede yağa dayanıklıdırlar. Yapısındaki klordan dolayı yanmaya karşı diğer kauçuklara göre daha iyi direnç gösterirler. Kloropen kauçuklar polaritelerinden dolayı NR ve SBR ye göre daha yüksek, polar NBR ye göre ise daha düşük elektrik iletkenliğine sahiptir. Gaz geçirgenliği NR ve SBR den düşük, NBR ve IIR den fazladır [1],[39].

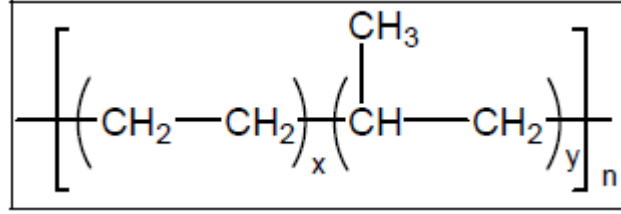
Doğal kauçuk ile karıştırılarak elastikiyet ve yırtılma dayanımı arttırılmaktadır. Nitril kauçuk karıştırılmasıyla yağ ve yakıt dayanıklılığı arttırılmaktadır [1].

Hortum (yüksek basınçlı hidrolik hortumları, fren hortumları, tekstil örgülü hortumlar, yakıt hortumları) [30], membran, silecek lastikleri, contalar, konveyör kayışları, V kayışları, inşaat ve otomotiv sanayi için profiller, ayakkabı sanayi, tank kaplama, sünger üretimi, tekstil parçaları başlıca kullanım alanlarıdır [1], [39].

2.1.2.6 Etilen Propilen Kauçuklar (EPM, EPDM)

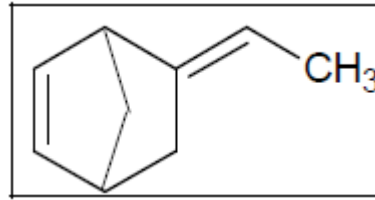
Etilen propilen terimi iki farklı yapıda kauçuğu ifade etmektedir. Kopolimer EPM (etilen propilen) ticari olarak ilk kez 1961 yılında üretilmiştir. Kükürtle pişirilebilen terpolimer EPDM (etilen propilen dien) üretimi ise 1963 yılında gerçekleşmiştir [1].

Kopolimer EPM, amaorf ve tamamen doymuş yapıdadır. Bu yapı koordinasyon katalizörlerinin varlığında, etilen ve propilenin kopolimerizasyonu sonucu elde edilir. EPM organik peroksitlerle çapraz bağ oluşturur. Diğer polimerler ile karışma özelliği yoktur. Tamamen doymuş bir yapıdır ve zincirde çift bağ yoktur (Şekil 2.6) [1], [40].



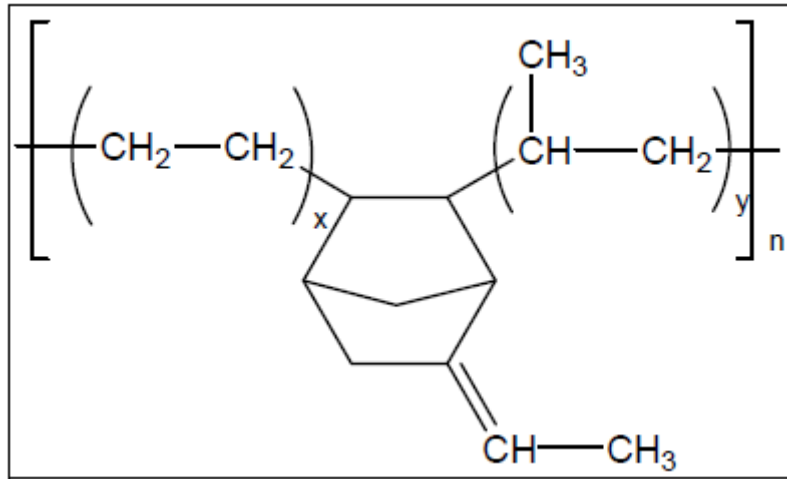
Şekil 2. 6 Etilen propilen kauçuğun yapısı [1]

Terpolimer EPDM, etilen ve propilenin yanı sıra bir dienin reaksiyona katılması ile meydana gelmektedir. Dienin reaksiyona katılması ile zincirde çift bağ yani doymamışlık oluşmaktadır. Bu durum peroksitlerin yanı sıra kükürt ile vulkanizasyona ve diğer polimerler ile karıştırılmaya da olanak vermektedir. Kullanılan üç tip dien vardır; 1,4-hekzadien, disiklopentadien ve etiliden norbornen (ENB) [1],[40]. ENB' nin yapısı Şekil 2.7' de gösterilmiştir.



Şekil 2. 7 Etiliden norbornenin yapısı [1]

En iyi mekanik özellikler, ENB içeren EPDM ile kazanılmaktadır (Şekil 2.8) [1].



Şekil 2. 8 Etilen propilen dien kauçuğun yapısı [1]

Ticari olarak üretilen EPDM kauçukların molekül ağırlıkları 200.000-300.000 arasında değişmektedir.

Kopolimer %45-50 arasında etilen içermektedir ve tamamen amorf yapıdadır. Etilen miktarı %70-80 arası değerlere ulaştığı zaman polimerlerde uzun etilen zincirleri oluşur ve kristallenme artar. Bu durum kimyasal bağlanma olmaksızın yüksek mekanik özelliklerin oluşmasını sağlar [1].

EPDM' de doymamışlık yan grupta bulunduğundan, polimer zinciri tamamen doymuştur. Bu, polimere, oksijen, ozon ve kimyasal maddeler ile bozulmaya karşı çok iyi bir mukavemet kazandırır ve bu sebeple EPDM' den yapılan ürünler çok dayanıklıdır [1],[41].

EPDM amorf bir yapı gösterdiğinden düşük sıcaklıklarda elastikiyetleri çok iyidir. EPDM ürünlerinin düşük sıcaklıktaki performanslarını arttırmak için polimerin düşük miktarda etilen içermesi gerekmektedir. Yüksek kopma mukavemeti değerlerine ulaşmak için ise yüksek etilen içeren tipleri seçmek gerekir. Isı dayanıklılığını arttırmak için düşük molekül ağırlığında ve yüksek etilen içeren tipler tercih edilmelidir [1],[40].

EPDM karışımları yüksek gaz geçirgenliği gösterir. Çok iyi yalıtkan özellik gösterirler [1],[41].

Polar olmayan yapısı nedeni ile polar sıvılara dayanıklıdırlar. Asitlere ve bazlara dayanıklılık gösterirlerken yağlara karşı dayanıksızdırlar. Ayrıca aromatik, alifatik ve klorlanmış hidrokarbonlardan fazlaca etkilenirler [1],[41].

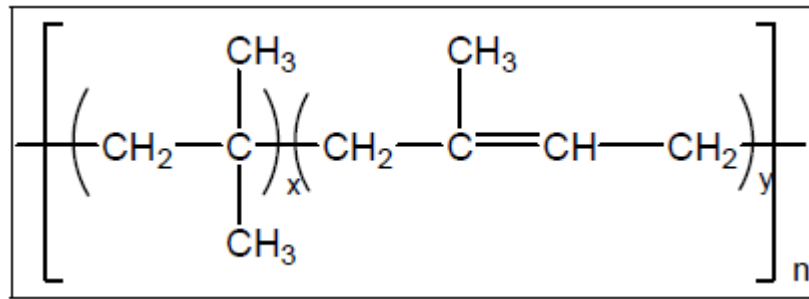
EPDM yüksek doymamış özellikte NR, BR, SBR, NBR ile karıştırılabilmektedir. Karıştırılma sonucunda bu kauçukların ozon dayanımları arttırılmış olur. Yağ dayanımlarını arttırmak için ise NBR ile karıştırmak mümkündür[1].

Otomotivde; radyatör, ısıtma ve emici hortumlar [30], pencere ve kapı profilleri, fren sistem elemanları, silecek lastikleri ve paspas yapımında, inşaat sektöründe; kapı ve pencere profilleri, yer ve çatı kaplama malzemeleri, beyaz eşyada; çamaşır ve bulaşık makinesi körükleri, conta, hortum yapımında, elektrik endüstrisinde; koruyucu kaplar, kablo imalatında, teknik parça olarak; hortum, konveyör kayış, o-ring, keçe yapımında kullanılırlar [1],[41].

2.1.2.7 İzobütilen İzopren (Bütil) Kauçuklar (IIR)

Bütil kauçuklar, izobütilenin (%97-99), az miktarda izopren (%0,5-3) ile kopolimerizasyonu neticesinde elde edilir. 1930' lu yıllarda Spark ve Thomas isimli kimyacılar izobütilene az miktarda izopren ilave ederek kopolimerizasyonu gerçekleştirmişlerdir [42].

İzobütilen ve izopren polimerizasyonu metilen klorür çözeltisi içerisinde çözünmüş bulunan alüminyum klorür katalizörü etkisiyle -90°C sıcaklıkta gerçekleştirilir. İzopren kükürtle vulkanizasyon için gerekli çift bağları oluşturması nedeni ile reaksiyona katılmaktadır [1]. Butil kauçuğun yapısı Şekil 2.9' de verilmiştir.



Şekil 2. 9 Bütil kauçuğun yapısı [1]

Ortalama molekül ağırlığı 350.000 ile 400.000 arasındadır [43].

Düşük miktarda çift bağ içerdiklerinden dolayı oksijene ve ozona dayanımları diğer kauçuklara göre çok iyidir, fakat çok daha düşük vulkanizasyon hızına neden olmaktadır [43]. Yine bu özelliğinden dolayı diğer polimerler ile karıştırılamazlar. Yalnızca sınırlı miktarda CR ve EPDM ile karıştırılabilirler [1].

Bütil kauçuklar ile uygun dolgu maddeleri kullanılarak ürünlerde iyi kopma mukavemeti değerlerine ulaşılabilir [1]. Isı ve oksidasyona dayanıklı ürünler elde edilir [43].

Su bütil kauçukta sıcaklık ne olursa olsun önemli bir kimyasal etki yapmaz. Bununla birlikte çok yüksek sıcaklıklarda uzun süre suda kalmış bütil ürünlerde su absorpsiyonu gözlenebilmektedir. Yağlardan ve hidrokarbonlardan çok etkilenirler ve hacimce şişme özelliği gösterirler. Hidrokarbon sıvılar içerisinde bütil kauçuk için en yüksek çözücü metil sikloheksandır. Metil alkol, etil alkol, aseton, gliserin karboksilik asit ve ester gibi polar sıvılara ise dayanıklıdır [1].

Gaz geçirgenliği çok dūřüktür bu yüzden iç lastik, sızdırmaz tıparlar, futbol topu iç lastiği gibi gaz sızdırması istenmeyen malzemelerin yapımına çok uygundur [1], [42].

İç lastik, pişirme tulumları, eczacılık tapaları, demiryolu desteği, kablo imalatı, tank kaplama, hortum, konveyör kayış, yapıştırıcı, endüstriyel ayakkabı başlıca kullanım alanlarıdır [1], [30].

KAUÇUK KARIŞIMINDA YER ALAN MADDELER VE VULKANİZASYON

Kauçuk karışımı, istenilen özelliklere göre ayarlanmış, kauçuk ve diğer hammaddeler ile katkı maddelerinden oluşan, vulkanize edebilen bir karışımdır. Kauçuk ürünlerin hayatın her alanında çok önemli yerleri vardır. Bu ürünlerin başarıları ise doğru polimerlerin, kauçuk kimyasallarının ve dolgu maddelerinin uygun oranlarda karışımlarına bağlıdır [44].

Reçete adı verilen bir kauçuk formülasyonunda başlıca şunlar yer alır: Kauçuk, kükürt, çinko oksit, yağ asidi, hızlandırıcı, dolgu, yumuşatıcı, antioksidan [45].

Karışım hazırlanırken yapılacak ilk adım elastomer veya elastomerlerin seçimidir. Elastomer veya elastomerlerin toplamı 100 olacak şekilde reçeteye konur. Elastomer dışı tüm katkılar phr olarak reçeteye konur. Phr "parts per hundred of rubber" yani, "yüz kısım kauçuk" olarak tanımlanır [46].

Karışımlarda kullanılan hammaddelerin genel kullanım aralığı Çizelge 3.1' de gösterilmiştir [45].

Çizelge 3.1 Karışım içerisinde yer alan maddeler ve ortalama miktarları [45]

Hammadde	Miktar (phr)
Kauçuk	100
Vulkanizasyon maddeleri	6-10
Dolgular	20-100
Yumuşatıcılar	0-30
Proses kolaylaştırıcılar	0-10
Yaşlanma önleyiciler	0-10

3.1 Kauçuk Karışımında Yer Alan Maddeler ve Özellikleri

3.1.1 Dolgu Maddeleri

Kuru toz halindeki inorganik veya organik dolgu maddeleri, kauçuğun kuvvetlendirilmesi, işlenebilme karakterlerinin iyileştirilmesi ve fiyatının ucuzlatılması, renk verilmesi gibi amaçlarda kullanılmaktadır [47].

Dolgu maddeleri, siyah ve beyaz dolgu maddeleri olmak üzere ikiye ayrılırlar. Siyah dolgu maddeleri karbon siyahlarıdır. Beyaz dolgu maddeleri ise kalsiyum karbonat, silika, kil, talk, çinko oksit gibi dolgulardır [45].

Tane büyüklüğü, dolgu maddesinin kauçuğu kuvvetlendirmesi açısından en önemli parametredir. Tane büyüklüğü küçüldükçe, kauçuğu kuvvetlendirme özelliği artmaktadır. Dolgu maddelerinin yüzey alanı, tane büyüklüğü ile ilgilidir. Tane büyüklüğü küçüldükçe, yüzey alanı artmaktadır [48].

Dolgu maddelerinin, kuvvetlendirme bakımından kauçuğun özelliklerine etkileri, başlıca iki özelliğinin ölçülmesi ile izlenmektedir. Bunlar kopma dayanımı ve modu değerleridir [49]. Kauçuğun modül değeri ne kadar yüksek ise, söz konusu kauçuğun gerdirme ile

kopartılmasında o kadar çok enerjiye ihtiyaç duyulacaktır [45]. Elastomerlerin dolgular ile güçlendirilmesi kauçuk matrisi ve dolgular arasındaki etkileşime dayanır. Dolgu ve polimer arasındaki bağlanma, yüzey enerjileri ve aktif fonksiyonel gruplar ile ilgilidir ve dolgunun yüzey enerjisi kauçuğun yüzey enerjisinden daha yüksek ya da kauçuğa eşit olmalıdır. Ara yüzeyler arasında London etkileşimleri, hidrojen bağları, lewis asit-baz ve diğer enerjik etkileşimler yüzeyde adsorpsiyonu sağlar ve dolgular kauçuk yüzeyine bağlanmış olur [50].

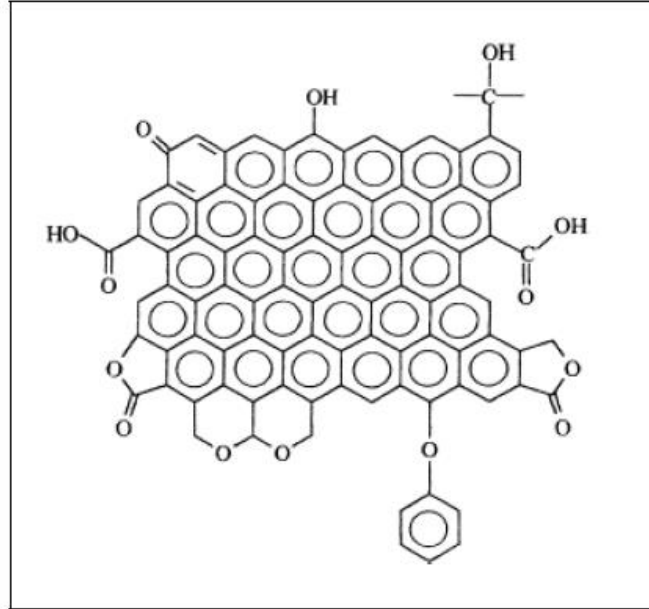
Karbon siyahı dışındaki dolgu maddelerinin kauçuğa kazandıracağı güç, hiçbir zaman karbon siyahınıninki kadar olmamaktadır. Çünkü beyaz dolgu maddeleri ile kauçuk arasında oluşan bağlar zayıftır. İnorganik yapılarından dolayı beyaz dolgular polimer matrisi ile uyumlu değildirler [51]. Bu nedenle, karbon siyahı dışındaki dolgu maddeleri, kauçuğu kuvvetlendirmekten çok, formülasyonların ucuzlatılması ve kauçuğun işleme özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla kullanılmaktadır [45].

3.1.1.1 Karbon Siyahı

Karbon siyahı yarı grafit yapıda, kauçuklarla karıştırıldığında kauçuğun kopma dayanımı, modül, aşınma dayanımı ve yırtılma dayanımını arttıran amorf bir karbondur [52]. Karbon siyahının pekiştirici bir pigment olarak keşfi, 1904 yılında, İngiltere’ de Mote, Mathews tarafından yapılmıştır. Bu gelişmenin, oto lastiği imalatına girmesi, 1910 yılında olmuştur [45].

Karbon siyahı, sıvı ve gaz hidrokarbonların ısı ile parçalanması sonucunda elde edilir. Karbon siyahının güçlendirici olarak niteliğini belirleyen özellikler; tane büyüklüğü veya yüzey alanı, yapısı ve yüzey aktivitesidir. Karbon siyahı spesifik yüzey alanı 9-143 m²/g arasında değişir [53],[54]. Genel olarak, karbon siyahı özelliklerinin her biri, işlenebilirliğe ve vulkanize edilmiş ürüne etki etmektedir. Tane büyüklüğü küçük ise vulkanizasyon sonrası ürünlerde sertlik, aşınma dayanımı, kopma dayanımı ve elektrik iletkenliğinde artış, elastikiyette ise azalma gözlenir. Tane büyüklüğü arttıkça, yüzey aktifliği azalmakta ve kuvvetlendirici tesir düşmektedir. Yani, kopma kuvveti, yırtılma ve aşınma dirençleri azalmaktadır [46],[54].

Karbon siyahı taneleri, birbirlerine zincir şeklinde bağlanarak, yığınlar oluştururlar. Bunlar üzüm salkımı gibidir. Bu, yapıyı temsil etmektedir. Yığınlaşma ne kadar fazla ise, yapı o derece yüksektir [46]. Karbon siyahının yapısı Şekil 3.1’ de gösterilmiştir [48].



Şekil 3. 1 Karbon siyahının yapısı [48]

Belirli bir tip karbon siyahı seçerken, işlenebilirlik, istenilen lastik özellikleri ve maliyet göz önünde bulundurulur [45].

Karbon siyahları, üretim metotlarına ve özelliklerine göre sınıflandırılabilir.

Fırın siyahları; petrol ve kömür endüstrisinde yan ürün olarak elde edilen, sıvı, aromatik esaslı hidrokarbonların kısmen yakılması ile elde edilir [55].

Kanal siyahları; doğal gazın kısmen yakılması ile elde edilen alevin, demir kanallar üzerine çarptırılması ile oluşur. Asidik özelliğe sahiptir. EPC, MPC, CC başlıca kanal siyahı tipleridir [45].

3.1.1.2 Beyaz Dolgu Maddeleri

Kauçuk teknolojisinde, mineral veya siyah olmayan dolgu maddeleri, kauçuk karışımının fiziksel mekanik özelliklerini iyileştirmek ve maliyet düşürmek için kullanılır. Bu özellikler, mineral dolguların, karbon siyahı ile harmanlanması veya açık renkli ürünler üretimin, tek başına veya diğer dolgu maddeleri ile beraberce kullanılarak elde edilebilir [49].

Kauçuk endüstrisinde kullanılan belli başlı mineral dolgu maddeleri, kalsiyum karbonat, kil, talk, silikalar, silikatlar, çinko oksit vb. dir [45].

Kalsiyum karbonat; doğal kalsiyum karbonat, çok kullanılan, ucuz bir dolgu maddesidir. Kuvvetlendirici özelliği yoktur. Karışımlarda fiyat düşürücü olarak kullanılmaktadır. Doğada bol miktarda, kireç taşı adıyla bulunmaktadır. Kalsiyum karbonatla yapılan ürünlerin, yırtılma ve aşınma dirençleri zayıftır. Ürünlerin modül ve sertliği düşüktür [45].

Kalsiyum karbonat, çöktürme yoluyla, sentetik olarak da elde edilebilir. Bu metotla elde edilen kalsiyum karbonat çok ince tanelidir. Çöktürülmüş kalsiyum karbonat ile yapılan ürünler, daha iyi yırtılma direncine sahiptir [45],[56].

Kalsiyum karbonat, istiridye kabuklarının öğütülmesi yoluyla da üretilebilir. Bu dolgu maddesi, diğer kalsiyum karbonat türlerine göre, en yüksek modül değeri vermektedir [45],[56].

Kil; tabiatta bulunan, alüminyum silikat (kaolin) minerallerinin ısısal parçalanmasından meydana gelir [57]. Kalsiyum karbonat gibi, çok kullanılan bir beyaz dolgu maddesidir. Kauçuk ürününün sertliğini arttırır ve orta derecede aşınma direnci verir, yani dayanıklılığını arttırır. Kilin, kopma dayanımına etkisi, kalsiyum karbonata göre daha azdır, ancak kalsiyum karbonat içeren karışımlara ilave edildiğinde, kopma dayanımını ve modülünü yükseltir [45],[51].

Silikalar; karbon siyahından sonra, en iyi kuvvetlendirici tesire sahip dolgulardır. Özellikleri karbon siyahına çok yakındır. Beyaz veya renkli kauçuk ürünlerin yapımında kullanılabilirler [45],[58].

Silikalar karbon siyahı yerine kullanıldığı zaman yüksek vizkoziteye, işlenebilme zorluğuna, uzun vulkanizasyon zamanına ve düşük çapraz bağlanmaya neden olurlar. Bunun yanında yırtılma dayanımı, elastikiyet, yapışma gibi özellikleri iyileştirirler. Karbon siyahı ve silika arasındaki bu farkın nedeni farklı kimyasal yüzey gruplarına sahip olmaları ve polimerle olan etkileşimleridir [13][59].

Kalsiyum silikat; sodyum silikat çözeltisine, kalsiyum klorür çözeltisi katılarak çöktürülmesi ile elde edilir. Kalsiyum silikat ince taneli olup, iyi kuvvetlendirme özelliğine sahiptir [45],[60].

Talk; kimyasal bileşim olarak, magnezyum alüminyum silikattır. Talk, tane yapısına göre tabakalı ya da granül olabilir. Tabakalı yapıdaki talk yüksek fiziksel ve elektriksel özellikler verir. Vulkanizasyon ürünlerinin kopma dayanımı ve modül değerleri, kil dolgu ile yapılanlardan daha yüksek, ancak silikat kullanılarak yapılan ürünlerden düşüktür. Granül tanelerden oluşan talk, inert bir dolgu olarak kullanılır [45].

Beyaz ve renkli pigmentler; en çok kullanılan beyaz pigment, titan dioksittir. Beyaz pigmentler içerisinde en yüksek kırılma indeksine, kimyasal ve fiziksel mukavemete sahiptir. Kauçuk teknolojisinde kullanılan renkli pigmentler, ucuz olmakla beraber, renkleri donuktur. Organik pigmentler ise pahalıdır, ancak renkleri daha parlaktır [45].

3.1.2 Yumuşatıcılar

Yumuşatıcılar, kauçuk ürünlerin imalinde, dolgu maddeleri kadar önemli rol oynarlar. Karbon siyahı ile birlikte, yüksek oranda kullanıldığından, karışımın maliyetini düşürür. İşleme esnasında, karışımın akıcılığını iyileştirir ve enerji tasarrufu sağlar. Dolgu maddelerinin karışım içinde kolayca dağılmasını sağlar. Kauçuk karışımının işlenmesini kolaylaştırır ve yapışkanlığı iyileştirir. Düşük sıcaklıklarda, kauçuğun fiziksel özelliklerinden, özellikle uzama ve elastikiyetini iyileştirir, elektrik iletkenliğini yükseltir, aleve karşı direncini arttırır [45].

Yumuşatıcılar, kauçuğa etkileri bakımından iki grup altında toplanabilir. Birinci grupta olanlar, kimyasal aktiviteye sahip olup, karışım sırasında kauçuğa kimyasal olarak etki ederler. Kauçuk karışımının viskozitesinin düşmesine sebep olurlar. Bu grup bileşiklere peptizörler denir. Kauçuk içinde çok az veya hiç çözünmeyen yumuşatıcılar ise ikinci grubu oluştururlar. Bunlar, kauçuk molekülleri arasında kaydırıcı görevi görürler. Karışımın viskozitesini bozmadan, işlenmesini kolaylaştırırlar. Mineral yağlar, parafin, bu gruptan bileşiklerdir. Bunlara fiziksel yumuşatıcılar da denir [45].

Mineral yağlar; ucuz ve birçok kauçuk türüyle uyum içinde oluşu nedeni ile, en çok kullanılan yumuşatıcı maddeleridir. Bunlar petrol esaslı maddeler olup, aromatik,

naftenik, parafenik hidrokarbonların karışımı halindedir. Karışımında bu hidrokarbonların hangisinin oranı en fazla ise, yağ o hidrokarbonun özelliğini taşır. Yağın özellikleri, kullanılan kauçuk cinsi için çok önemlidir. Kauçuk ile uyum içinde olmalıdır. Polar yapıdaki yumuşatıcı, polar yapıdaki bir kauçuk ile, polar olmayan yumuşatıcı ise, yine polar olmayan kauçuk ile kullanılmalıdır [45],[61].

Kömür katranı; içinde yüksek miktarda fenol grupları bulunduran aromatik bileşikler vardır. Bunlar polar özellik gösterdiklerinden, kimyasal aktiviteye sahiptirler. Kauçuklar ile iyi uyum sağlarlar. Yalnız vulkanizasyon reaksiyon hızını etkileyebilirler [45].

Hayvansal ve bitkisel yağlar; işlem kolaylaştırıcı olarak kullanılırlar. Bunlar, stearik, oleik ve palmitik asitlerdir. Uzun molekülü bileşiklerdir. Reçetelerde az miktarda kullanılırsa, Vulkanizasyon aktivatörü olarak görev yaparak, reaksiyonu hızlandırırlar. Fazla miktarda kullanıldıklarında yumuşatma etkisi yaparlar. En çok stearik asit kullanılmaktadır. Stearik asidin iki ayrı fonksiyonu vardır. Uzun, düz zincirli parafinik molekülleri, kaydırıcı özellik verirler. Moleküldeki asit grupları ise, polar özellik gösterirler ve kimyasal reaksiyon verirler. Bu nedenle stearik asit, hem aktif pigment ıslatıcı ve hem de çinko oksit veya bazik hızlandırıcılar ile reaksiyona girerek aktivatör görevi yapar [45],[62].

Sentetik yumuşatıcılar; sentetik organik bileşiklerdir. Ftalik asit esterleri, fosforik asit esterleri, klorlu parafin ve tiyoeterler yumuşatıcı olarak kullanılırlar. Bunlardan başka, polimerik reçineler (kumaran reçineleri), petrol reçineleri, fenolik reçineler sayılabilir. Alifatik ve aromatik reçineler aynı zamanda vulkanizasyon öncesi yani çığ yapışmayı arttırırlar [45]. Bunun yanında viskoziteyi düşürürler, dolguların hızlı dağılımını sağlarlar ve düşük karıştırma sıcaklığı sağlarlar [13].

3.1.3 Yaşlanma Önleyiciler (Antioksidanlar)

Tüm elastomer malzemeler zamanla bozulmaya uğrarlar. Yapılarına bağlı olarak bu bozulma zincir ayrılması, çapraz bağlanma ya da oksijen içeren fonksiyonel grup oluşumudur [63]. Bu bozulma yaşlanma olarak adlandırılır. Yaşlanma ozon, oksijen, sıcaklık ya da mekanik gerilim katalizli bir serbest radikal zincir reaksiyonudur [64]. Yaşlanma, fiziksel ve mekanik özelliklerde değişmeye yol açar. Polimerdeki

doymamışlık oranı arttıkça, yaşlanmaya karşı hassasiyet de artar. Çünkü çift bağlar, oksijen ozon ve diğer reaktif maddelere karşı hassastırlar. Oksijen polimer bağlarının parçalanmasına neden olur. Ayrıca, kükürt ile reaksiyonu devam ederek sertleşmeye sebep olurlar. Sentetik kauçuklarda polimerizasyonun devamı veya moleküller arası çapraz bağlanma sertleşmeye ve kırılabilirliğe yol açabilir. Yüksek sıcaklık, oksijensiz ortamlarda bile çeşitli bozulmalara yol açabilir. Mesela, çapraz bağların termik olarak parçalanması, moleküller arası ve moleküllerin kendi içinde çapraz bağlanması veya çapraz bağların yer değiştirmesi gibi. Güneş ışığı oksijenin tesirini arttırırlar ve okside olmuş kauçuktan oluşan bir film oluştururlar. Bu tabaka, gelişigüzel istikametlerde, birbiriyle birleşen oluklardan oluşur[45].

Ticari antioksidanlar arilaminler, fenoller ve fenol fosfitler olarak üç ana grupta toplanırlar. Statik ve dinamik tesirlere maruz parçalarda, ozon ve yorulmaya karşı en tesirli bileşikler, N-substitue p-fenilendiamin' lerdir. Bunlar, ozon çatlaklarının oluşması için gerekli kritik enerjiyi yükselterek, çatlak oluşumunu ve oluşan çatlakların ilerleme hızını yavaşlatırlar [65]. Parafin ve mikrokristallin vakslar, ozona karşı koruyucu olarak kullanılırlar. Mikrokristallin vakslar, genelde daha etkilidirler [45].

3.1.4. Vulkanizasyon Kimyasalları

Bir elastomerin plastik yapıdan elastik bir malzemeye çapraz bağlanma yolu ile dönüşümü vulkanizasyondur [66]. Vulkanizasyon reaktifleri, Vulkanizasyon ajanları, hızlandırıcılar ve aktivatörlerdir [8].

3.1.4.1 Aktivatörler

Hızlandırıcıların aktivasyonu gerçekleştiren yani hızlandırıcı ve kükürt arasında bağ kurulmasını sağlayan maddelere aktivatör adı verilir [67]. Etkinlikleri, aktivatörün cinsine göre değişen bu maddelerin başında ise, metal oksitleri ve yağ asitleri gelmektedir. En çok kullanılan aktivatörler çinko oksit ve stearik asittir [62].

Yağ asitleri genellikle çinko oksitler ile kullanımı zorunlu aktivatörlerdir. Bir yağ asidi aktivatörünün işlevi, stearik asit gibi, çinko oksidi çözmektedir. Aktivatörler, polisülfid iyonları oluşturmak için elemental kükürt halkasının açılmasına yardım etmektedir ki

bu da Vulkanizasyon oranını arttırmakta ama vulkanizasyon etkinliği üzerine az etkisi olmaktadır. Aktivatörler çınko-hızlandırıcı-yağ asidi kompleksleri oluştururlar ve bu kompleks kauçuk sülfirizasyonundan, polisülfür çapraz bağlarından di ve monosülfid bağlarının oluşmasından ve vulkanizasyon veriminin artmasından sorumludurlar [8].

3.1.4.2 Vulkanizasyon Ajanları

En çok kullanılanı kükürttür. Kükürt sekiz halkalı yapıda element şeklinde bulunur. 8 tane S atomu, birbirlerine belli bir enerji ile bağlıdır. Bu enerjinin üzerinde bir etki ile bu bağ kırılabilir [62]. Kauçuğun uzun polimer zincirleri vulkanizasyon sırasında kükürt köprüleri yardımı ile bir birleriyle çapraz bağlanırlar. Vulkanizasyon için iki çeşit kükürt kullanılır; normal kükürt ve çözünmeyen kükürt [45].

Normal kükürt sekizli halka yapısındaki kükürttür. Sıcaklık arttıkça çözünürlüğü arttırdığı için bazen depolanma esnasında ön vulkanizasyona sebep olabilir. Yapı içinde serbest dolaşım olanağına sahip olduğu için zamanla karışımdaki homojen dağılımı bozulabilir. Çözünmez kükürt ise amorf yapıda polimer zincirinden oluşur. Bekleme esnasında çözünmediği için depolama esnasında ön vulkanizasyon sorunu ile karşılaşılmaz ve homojen bir dağılım sağlanabilir [45].

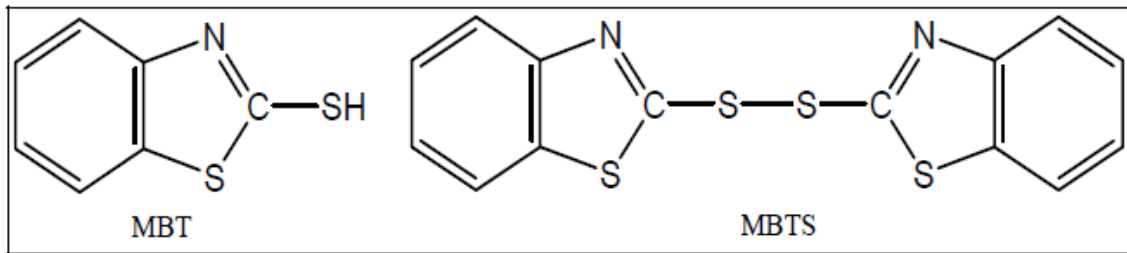
3.1.4.3 Hızlandırıcılar

Hızlandırıcılar, kükürt yardımıyla polimer zincirleri arasında oluşan çapraz bağlanma işlemine hızlandırmak için kullanılırlar. Hızlandırıcı ve aktivatörler aktif bir hızlandırıcı kompleksi oluştururlar. Bu kompleks de kükürt ile aktif bir sülfirizasyon ajanı oluşturur. Bu aktif ajan polimer zincirler arası çapraz bağlanmayı sağlar. Hızlandırıcı ve diğer kimyasalların seğimi elastomerin cinsine ve istenilen performans özelliklerine bağlıdır [66].

Hızlandırılmış kükürt vulkanizasyonu 1910 ve 1920' lerde gelişime uğramıştır. Bu zamandan önce ise kauçuk elementel kükürt ile karıştırılıp kükürtün erime noktasının üstüne çıkıncaya kadar birkaç saat ısıtılırdı. Birinci Dünya Savaşından çok kısa bir süre önce aminlerin vulkanizasyonda hızlandırıcı etki yaptığı görüldü. Bu keşifle birlikte diğer

başka hızlandırıcılar da bulundu; dikarbomatlar, tiuramlar ve merkaptto hızlandırıcılar [68].

Merkapto hızlandırıcılar; 2-merkaptobenzotiyazol (MBT) ve dibenzotiyazoldisülfür (MBTS) merkaptto hızlandırıcılar içinde en çok kullanılan iki bileşiktir. Molekül yapıları Şekil 3. 2' de gösterilmiştir [45].



Şekil 3. 2 MBT ve MBTS' nin yapıları [45]

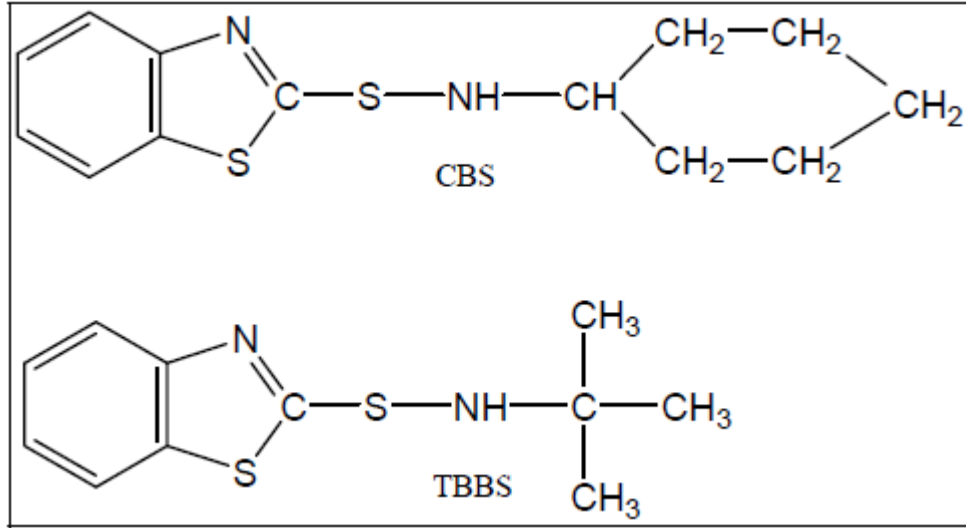
Orta derece hızlandırıcı olarak sınıflandırılabilirler ve kauçuk hamurlarında iyi bir işleme emniyeti sağlarlar. İkinci bir hızlandırıcı ile desteklendiklerinde yüksek bir çapraz bağlanma yoğunluğu sağlanabilir. [16],[45].

MBT moleküler kükürt ile direkt reaksiyona girerler ve aktif ara ürünler oluştururlar. Bu ara ürünler önce çinko oksit ile reaksiyon verirler. Oluşan kompleksler moleküler kükürt ile tepkime verir ve oluşan aktif kükürt kompleksleri diğer hızlandırıcı molekülleri ile yeni kompleksler oluşturarak kauçuk ile çapraz bağ oluştururlar [9].

Kombine edilmemiş merkaptto hızlandırıcılar ile, düşük derecede vulkanizasyon elde edildiğinden, böyle vulkanizatlarda mukavemet ve elastik özellikler en yüksek değerde değildir [45].

Merkapto hızlandırıcılar NR, IR, BR, SBR ve NBR kauçuklar ile kullanılabilirler. Doymamışlığı düşük IIR ve EPDM kauçuklar ile ikili hızlandırıcı sistemi kullanılabilirler [44],[45].

Sülfenamit hızlandırıcılar; bir aminin merkaptto kükürdüne oksidatif bağlanması ile, 2-merkaptotiyazolden türerler. Hızlandırıcı, kullanılan amin cinsi ile farklılık gösterir. En çok kullanılan sülfenamit hızlandırıcılar; N-sikloheksilbenzotiyozal-2-sülfenamit (CBS), N-terciyerbütıl-2-benzotiyazol sülfenamit (TBBS), 2-benzotiyazol-N-sülfenmorfolid (MBS)' dir. Bazı sülfenamit hızlandırıcıların yapıları şekil 3. 3' de gösterilmiştir [45].



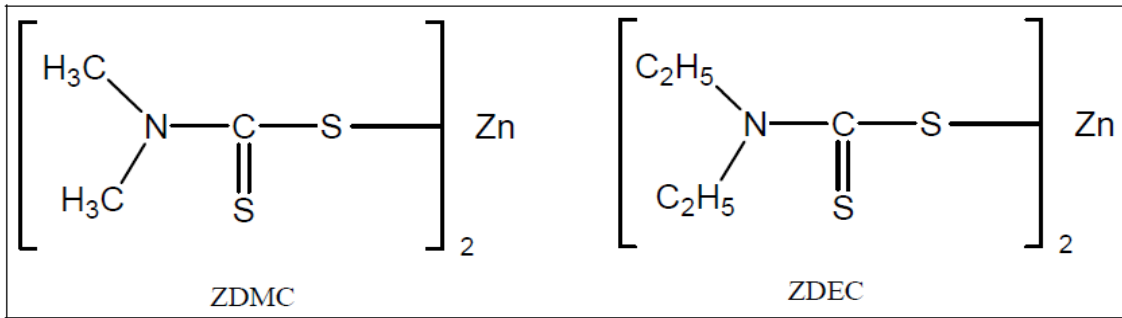
Şekil 3. 3 CBS ve TRBS' nin yapıları [45]

Sülfenamitler merkaptto hızlandırıcılara göre daha geç bir vulkanizasyon başlangıcı verirler. Sülfenamitin termal dengesi, azot atomu üzerindeki substitüente bağlıdır ve bu da farklı derecelerde gecikme sağlar. İşleme emniyeti bakımından en iyi MBS sonra TRBS ve en son CBS' dir. Sülfenamitin parçalanmasından sonra oluşan 2-merkaptto benzotiyazol yapısının baz tarafından aktive edilmesi sebebiyle, vulkanizasyon, gecikmeli olarak başladıktan sonra, hızla ilerler [69]. Çapraz bağlanma başlar başlamaz polisülfidleri polimerik polisüfitle çevirerek çapraz bağlanmanın başladığını bildirirler [9]. Bütün sülfenamitler, merkaptto hızlandırıcılardan daha yüksek çapraz bağ yoğunlukları verirler. Sülfenamitler arasında en yüksek çapraz bağ yoğunluğunu TBBS sağlar. Benzotiyazol sülfenamitler ile sağlanan yüksek çapraz bağ yoğunluğu sebebiyle, çok iyi mukavemet ve elastikiyet özellikler elde edilir [45].

NR, IR, BR, SBR ve NBR kauçuklar için kullanımları uygundur, çeşitli ikincil hızlandırıcılar ile birlikte EPDM içinde kullanılabilirler [44],[45].

Ditiyokarbamatlar; kauçuk sanayinde ultra hızlandırıcılar olarak bilinen bu bileşikler, ilk organik vulkanizasyon hızlandırıcılarından. Ditiyokarbamatların vulkanizasyon hızı o kadar yüksektir ki, yalnız başlarına kullanıldıklarında işleme emniyeti yetersiz kalır. Bu sebeple bunlar, genelde daha yavaş etki gösteren hızlandırıcılarla kombinasyon halinde kullanılırlar. Ditiyokarbamatlar çinko, amonyum, sodyum, bakır, bizmut, kurşun ditiyokarbamat şeklinde olabilir. En çok kullanılan çeşidi çinko ditiyokarbamatlardır. [45].

Çinko ditiyokarbamat hızlandırıcıların temel bileşiği, çinko dimetil ditiyokarbomattır(ZDMC). Diğer çinko ditiyokarbamatlar, metil grubunun, diğer gruplarla etkileşimiyle türerler. En önemli çinko ditiyokarbamatlar; çinko dietilditiyokarbamat (ZDEC), çinko dibütilditiyokarbamat (ZDBC), çinko etilpentilditiyokarbamat (ZEPC) ve çinko dibenzilditiyokarbamatdır (ZBEC). Çinko dimetilditiyokarbamat ve çinko dietilditiyokarbamatın molekül yapıları Şekil 3. 4' de gösterilmiştir [68].



Şekil 3. 4 ZDMC ve ZDEC' nin yapıları [68]

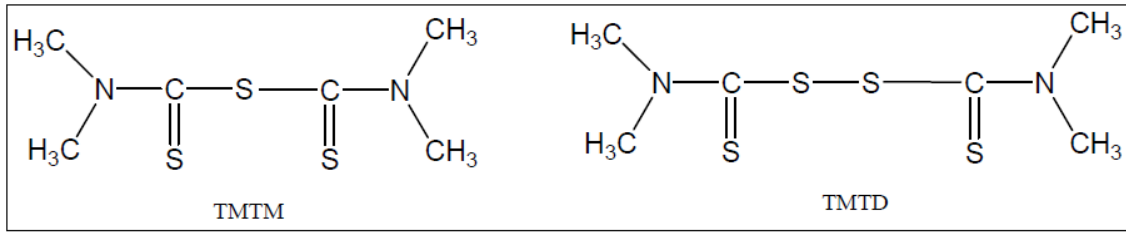
Çinko ditiyokarbamatlar kükürt ile aktivasyon enerjisi çok düşük bir şelat meydana getirdiklerinden çok hızlı tepkime verirler [9]. İşleme emniyeti şu sıra ile artar: ZDBC, ZDEC, ZEPC, ZDMC, ZBEC [45].

NR hamurlarında, yalnız başına hızlandırıcı olarak kullanıldıklarında, geri dönüşüme sebep oldukları için, sıcaklık çok yüksek olmamalıdır. SBR ve benzeri hamurlarda, sıcaklık biraz daha yüksek olabilir. Ditiyokarbamatlar, bütün kauçuk cinsleri için uygundur. EPDM ya da IIR doymamışlığı düşük kauçuklarda tek başlarına kullanılabilirler [45], [70].

Çinko ditiyokarbamat ile hızlandırılmış vulkanizasyon ürünlerinin mukavemet ve elastik özellikleri çok iyidir [45].

Tiuramlar; Tiuram hızlandırıcılar, ditiyokarbamatlardan, ditiyokarbamat moleküllerinin dimerizasyonu ile türerler. Ditiyokarbamatlar gibi oldukça hızlıdır. Bu sınıfın temel bileşiği tetra metil tiuram disülfürdür (TMTD). Diğer tiuram hızlandırıcılar, temel bileşikten, alkil grubu ve kükürt içeriği değişimi ile türerler. En iyi bilinen diğer tiuram hızlandırıcılar. Tetrametil tiuram monosülfür (TMTM), tetra etiltiuram disülfür (TETD),

dimetil difeniltiuram disülfür (MPTD) ve dipentametilentiuram terasülfürdür (DPTT) [45], [70]. TMTM ve TMTD' nin yapısı Şekil 3. 5' de verilmiştir.

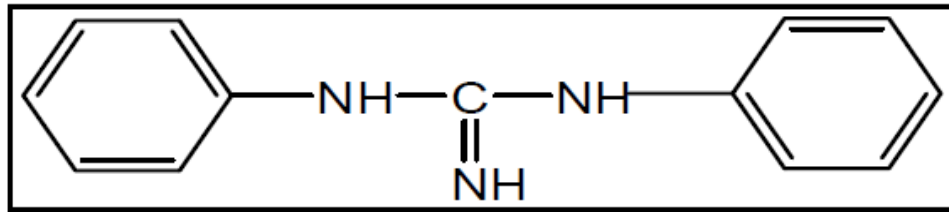


Şekil 3. 5 TMTM ve TMTD' nin yapıları [45]

Kendi aktivitelerinin başlaması için, tiuram hızlandırıcıların kendilerini oluşturan ditiyokarbamatlara parçalanması gerekir [71]. Vulkanizasyona başlama hızları şu sıra ile artar: DPTT, TETD, MPTD, TMTM, TMTD. Dityokarbamatlar ile geciktirici etki göstermesi için kullanılabilirler [45]. Sülfenamidler ile birlikte ise hızlandırmak için kullanılabilirler [70]. Tiuramların bir diğer özelliği de kükürt verici olmalıdır. Vulkanizasyon sıcaklığında serbest kükürt verebilirler [45].

Tiuramlar NR, IR, BR, SBR, NBR kauçukları için kullanılabilirler. İkincil bir hızlandırıcı ile birlikte kullanılması ile tiuramlar özellikle konvensiyonel sistemlerde (kükürt oranının daha fazla olduğu sistem) yüksek çapraz bağ yoğunluğu ve dolayısıyla iyi kopma dayanımı ve elastik özellikler sağlar [45].

Guadinler; En iyi bilinen guanidin hızlandırıcılar, difenil guanidin (DPG), di-o-tolil guanidin (DOTG) ve o-tolil biguanid (OTBG)' dir. Bu üç bileşkten DPG, en büyük ekonomik öneme sahiptir (Şekil 3. 6). Guanidinler, ikincil hızlandırıcılar olarak kullanılırlar [45].



Şekil 3. 6 DPG' nin yapısı [45]

Guanidinler, tek başına hızlandırıcı olarak kullanıldıklarında uzun bir vulkanizasyon öncesi zamana ve uzun bir vulkanizasyon zamanına neden olurlar. Özellikle merkapt

hızlandırıclar ile birlikte ikincil hızlandırıcı olarak kullanıldıklarında çapraz bağ yoğunluğunu oldukça arttırırlar [45].

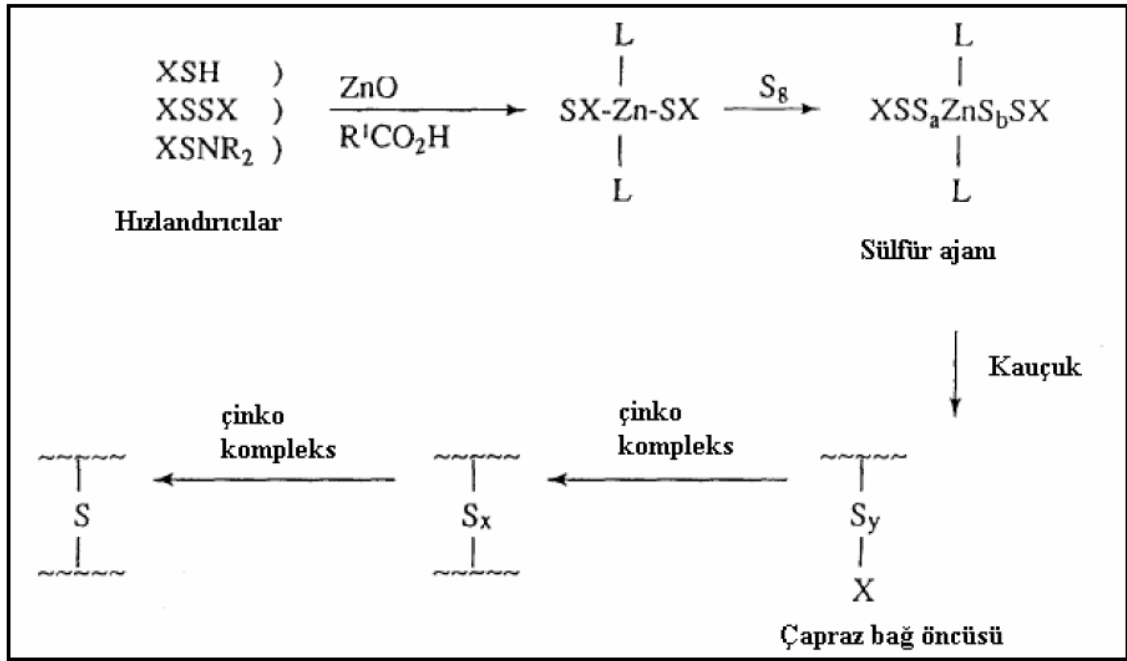
3.2 Vulkanizasyon

Vulkanizasyon uzun kauçuk zincirlerinin çapraz bağlanarak üç boyutlu elastik bir yapı oluşturması işlemidir. Bu işlem genelde kükürt yardımıyla bazen de peroksit gibi farklı bir kimyasallarda olabilir [72]. Vulkanizasyon elastomer karışımlarının fiziksel özelliklerini iyileştiren kimyasal bir prosestir [67].

Vulkanizasyon ilk defa 1939 yılında Charles Goodyear' ın, doğal kauçuğun kükürt ile reaksiyon vererek soğukta kırılğan olmayan sıcakta ise yapışkan olmayan bir maddeye dönüştüğünü keşfetmesi ile bulunmuştur. Daha sonra bu çalışmaları ilerleten Hancock 1843 yılında İngiliz kükürt vulkanizasyonun patentini almıştır [73].

3.2.1 Kükürt ve Vulkanizasyonun Mekanizması

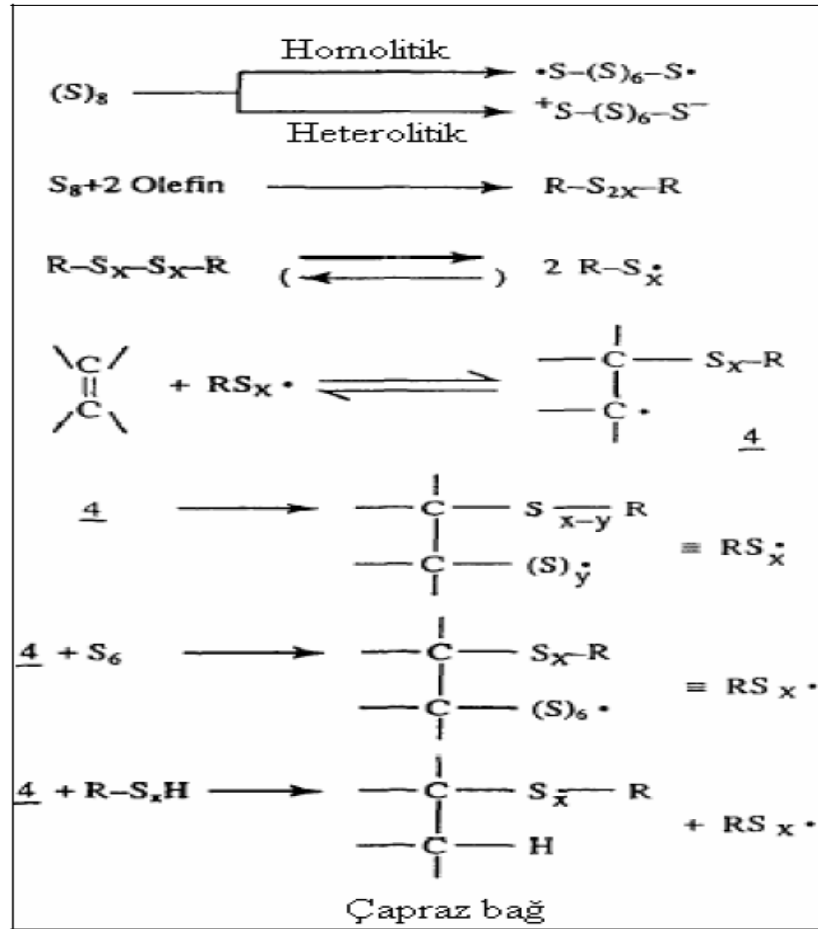
Kükürt vulkanizasyonu bir alilik hidrojeninin kükürt köprüsü oluşturmak üzere yer değiştirmesini kapsar. Bu proses ısıdan etkilenmektedir. Hızlandırıcı ve aktivatör hızlandırıcı-aktivatör kompleksi oluşturmak üzere reaksiyon verir. Sonra bu kompleks kükürt ile reaksiyon vererek aktif sülfür bileşikler oluşturur. Bu bileşikler de kauçukla çapraz bağ oluşturmak için reaksiyon verirler. Önce çok fazla kükürt atomundan oluşan köprüler meydana gelir. Daha sonra çapraz bağların bozulmasıyla bağlar kısalır ve kauçuk ağ yapısı son şeklini alır [68]. Bu dönüşüm nükleofilik yer değiştirme, serbest radikalik bağlanma, halka açılması, katılma ve yığılma reaksiyonları gibi bir dizi reaksiyon üzerinden yürümektedir [66]. Kükürt vulkanizasyonu mekanizması Şekil 3. 7' de özetlenmiştir [74].



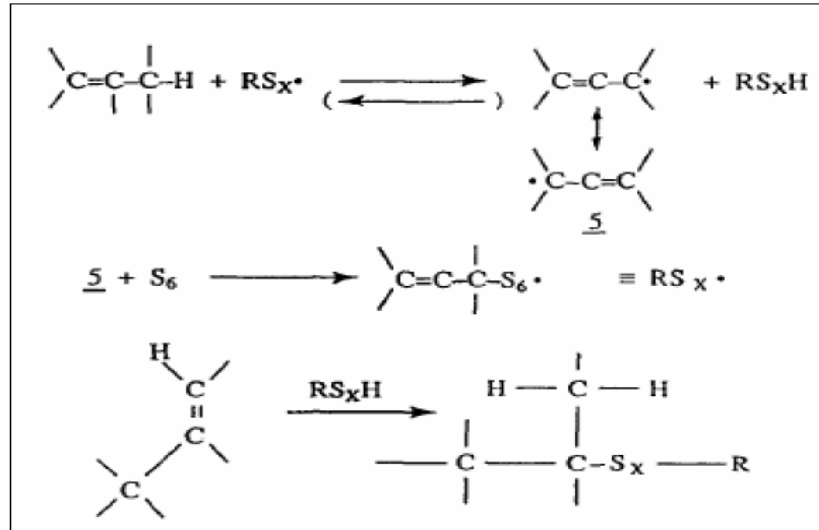
Şekil 3. 7 Vulkanizasyon mekanizması [74]

Vulkanizasyon yaklaşık 150 yıl önce keşfedilmiş olsa da mekanizması tam olarak anlaşılmamıştır. Vulkanizasyonun oluşumu için iki mekanizma önerilmiş fakat tam olarak hangi mekanizma üzerinden yürüdüğü tespit edilememiştir. Bu önerilen iki yol, serbest radikalik reaksiyon ve iyonik reaksiyondur. Aktive olmuş kükürt ajanının kauçukla olan reaksiyonu tam olarak açıklığa kavuşmamıştır [8].

Önerilen iki mekanizmadan biri olan kükürt vulkanizasyonunun serbest radikal mekanizması Şekil 3. 8 a ve 3. 8 b de verilmiştir [8].

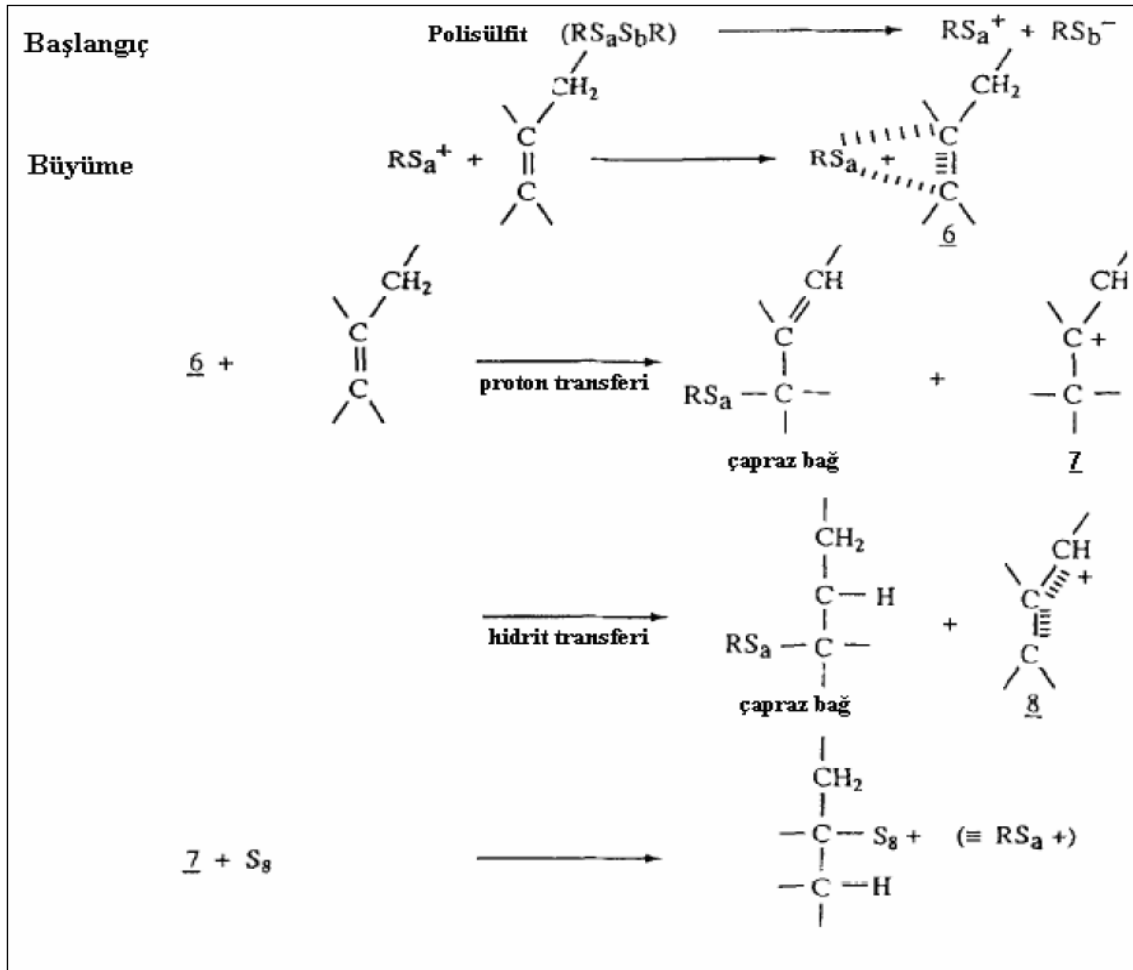


Şekil 3. 8 a Kükürt vulkanizasyonunun serbest radikal mekanizması [8]

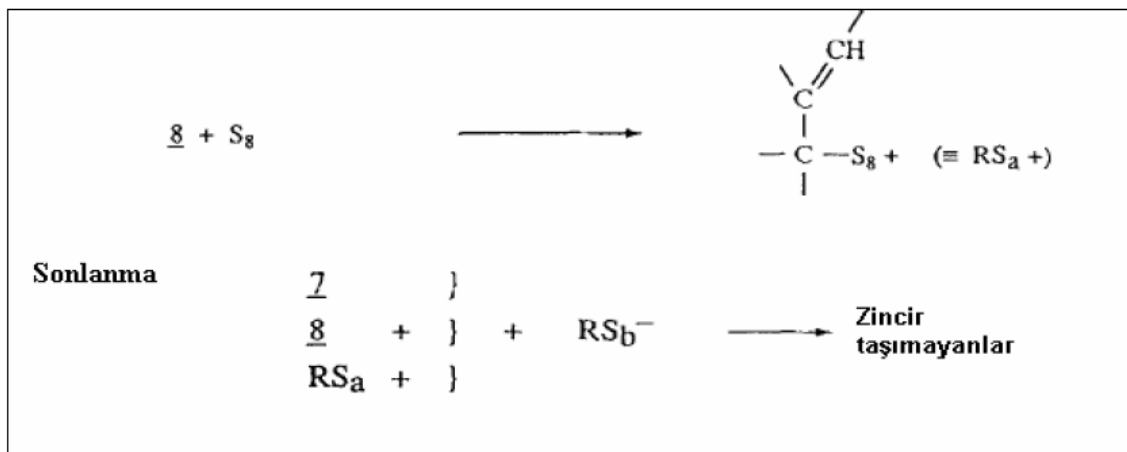


Şekil 3. 8 b Kükürt vulkanizasyonunun serbest radikal mekanizması [8]

Diğer önerilen mekanizma olan iyonik mekanizma Şekil 3. 9 a ve Şekil 3. 9 b' de verilmiştir [74].



Şekil 3. 9 a Kükürt vulkanizasyonunun serbest iyonik mekanizması [74]



Şekil 3. 9 b Kükürt vulkanizasyonunun serbest iyonik mekanizması [74]

Kauçuğun kükürtle vulkanizasyonundaki Arrhenius aktivasyon enerjisi (33-36 kcal/mol), moleküler kükürtteki S-S homolitik bağ kırılmasındaki enerji (33-36 kcal/mol) ile karıştırılabilir [67].

Chapman ve Porter isimli bilim adamları doğal kauçuğun kükürt ile vulkanizasyonunu özetleyebilmişlerdir [75]. Kresja ve Koenig, birçok elastomede kükürt vulkanizasyonunu incelemişlerdir [76]. Chambel ve Wisw ise hızlandırıcıların özelliklerini özetleyebilmişlerdir [77]. Bu çalışmalardan yola çıkarak sülfenamit ile hızlandırılmış kükürt vulkanizasyonunun mekanizması şöyle özetlenebilir [66]:

Başlangıç; bu basamakta serbest kükürt indirgenir ve MBT ile amin oluşur. Amin kükürt ile reaksiyon vererek aktif kükürt meydana getirir. Hızlandırıcı ve kükürt hızlandırıcı-polisülfid ve disülfid oluşumu ile sülfenamit miktarında azalma gözlenir. Polisülfidler maksimum derişime erişince bu basamak sonlanır.

Aktifleşme; hızlandırıcı polisitler ve disülfirler azalmaya başlar ve MBTSx şeklinde yapılar ortaya çıkar. Hızlandırıcı bitince bu basamak sonlanır.

Sülfirizasyon ve Çapraz Bağlanma; Sülfenamit, di ve polisülfidler bitince, polimer kükürtle bağ yapar ve aynı anda çapraz bağlanır.

Olgunlaşma ve geri dönüşüm; serbest kükürt bittiğinde, hızlandırıcı kompleks polisülfidik çapraz bağlar ile reaksiyona devam eder. Bu reaksiyonlar; kükürdün çapraz bağlardan çıkarılması, çapraz bağların bölünmesi, siklokükürt yapıların oluşması, polimerde konjuge doymamışlık oluşumu ve çinko sülfidin çökmesidir.

Vulkanizasyon hızına hızlandırıcı yapısı kadar kauçuğun yapısı da etki eder. Polimerdeki çift bağ sayısı ve alilik hidrojen sayısı vulkanizasyon hızında etkilidir. Reaktif kısımların fazla olması entropiyi azaltır ve reaksiyon oranını artırır. Ayrıca vulkanizasyon reaksiyonları difüzyon kontrollü reaksiyonlardır. Çinko hızlandırıcı kompleksin yüzey alanı büyüdükçe difüzlenme hızı ve buna bağlı olarak da vulkanizasyon hızı düşer [66].

Hidrojen atomlarının ayrılma kolaylıkları Çizelge 3. 2' de gösterilmiştir [62].

Çizelge 3. 2 Hidrojen Atomlarının Ayrılma Kolaylığı [62]

			bağ ayrılma enerjisi (kj/mol)
$\begin{array}{c} \text{C-H} \\ \parallel \\ \text{C-H} \end{array}$	vinilik hidrojen		431.0
$\begin{array}{c} \text{C-H} \\ \\ \text{C-H} \end{array}$	allilik hidrojen		355.6
$\begin{array}{c} \text{C-C-H} \\ \\ \text{C-H} \end{array}$	3° hidrojen		380.7
$\begin{array}{c} \text{C-C-H} \\ \\ \text{C-H} \end{array}$	2° hidrojen		395.4
$\begin{array}{c} \text{H-C-H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	1° hidrojen		410.0
reaktiflik sırası			
allilik > 3° > 2° > 1° > CH ₄ > vinilik			

Vulkanizasyon iki reaktif bölge arasında olur. Bu bölgeler şu şekilde olabilir [62];

- Dien yapıdaki elastomerdeki doğal olarak bulunan çift bağlar,
- EPDM gibi ek olarak yapıya katılmış çift bağlar,
- Polimer yapısından H ya da halojen ayrılması ile oluşmuş reaktif bölgeler.

Bu bölgeler kovalent bağlar ile şu şekilde bağlanabilirler;

- Polimer boyunca C-C bağları şeklinde,
- Reaktif bölgeler arasında kükürt girerek bağlanma şeklinde,
- Reaktif bölgeler arasında akrilatlar, triazinler gibi monomerlerin girmesi ile.

3.2.2 Vulkanizasyon Sistemleri

Kükürt vulkanizasyonu için kullanılan karışımlar genel olarak üç sistemde sınıflandırılır; Konvansiyonel sistem (CV), etkin sistem (EV) ve yarı etkin sistem (Semi-EV). Bu üç sınıf arasındaki fark, kullanılan hızlandırıcı/kükürt oranının farklı olmasıyla ortaya çıkar [9], [78].

Konvensiyonel Sistem; Kükürt oranının hızlandırıcıdan fazla olduğu sistemlerdir. Polisülfidik çapraz bağlanma mono ve di sülfidik çapraz bağlanmadan fazladır (C-S_x-C).

Etkin Sistem; Hızlandırıcı oranı kükürt oranından fazladır. Bağlar genelde mono sülfidiktir (C-S-C).

Yarı Etkin Sistem; Kükürt ve hızlandırıcı oranları hemen hemen birbiriyle aynıdır. Disülfidik bağlanmalar genelde gözlenebilir (C-S₂-C).

Çapraz bağlanma bağ enerjileri Çizelge 3. 3' de verilmiştir [62].

Çizelge 3. 3 Hidrojen Atomlarının Ayrılma Kolaylığı [62]

Bağlanma çeşidi	Bağ enerjisi (kJ/mol)
-C-C-	351
-C-S-C-	285
-C-S-S-C	267
-C-S _x -C-	<267

Vulkanizasyon sonrası ürünlerin yapılarını şöyle özetleyebiliriz [8];

- C-C bağları yoktur.
- Kükürt üç şekilde bağlanacaktır; C-S-C, C-S-S-C ve C-S_x-C. Bu üç farklı yapının bulunma yüzdesi ve x' in değeri kauçuğun yapısına, hızlandırıcıyla, reaksiyon koşullarına, sıcaklık ve pişme zamanı gibi ögelere bağlıdır.
- Reaksiyonun başlangıç adımı daha çok C-S_x-C yapısı bulunur. Daha sonraki adımlarda ise bağlar siklo monosüfitlere dönüşmeye başlar ve x sayısı küçülür.
- Monosüfit yapılar genelde hızlandırıcı miktarı kükürt miktarından çok fazla olduğunda ortaya çıkarlar. Karbon atomuyla direkt temasta olmayan, S_x gibi, genelde organik polisüfitler (R-S_x-S-R) gibi kükürt atomları radyoaktif kükürt izotopları ile yer değiştirilebilirler.
- Kükürtsüz TMTD ile yapılan pişirmede ise şu olasılıklar vardır: -C-S-S-C-, -C-S-C- ve -C-C-. Ancak -C-C- formülasyonu daha sonra reddedilmiştir.
- MBT, DPG ve TMTD gibi atomları ¹⁵ S ile yer değiştirebilen hızlandırıcılar polisüfit oluştururlar. Polisüfit oluşturma kapasiteleri: DPG>MBT>TMTD.
- Polisüfit çapraz bağları, kükürt atomları yer değiştirme özelliğine sahip olmayan mono ve disüflerlerden termal olarak daha az dengelidir. Yüksek sıcaklıklarda ve uzun zaman pişirme yapıldığında polisüfitler geri dönüşüme sebep olur ve bu da mekaniksel özellikleri düşürür.

3.2.3 Vulkanizasyonun Fiziksel Özelliklere Etkisi

Vulkanizasyon elastomer karışımlarının fiziksel özelliklerini iyileştiren kimyasal bir prostestir fakat tüm istenilen özellikler aynı anda optimum seviyeye erişemez. Bunun için pişirici sistemin, zaman ve sıcaklık uygun şekilde seçilmelidir [67].

Vulkanizasyon reaksiyonu süresince hem çapraz bağ yoğunluğu hem de çapraz bağ yapısı sürekli değişir [67].

Çapraz bağ yoğunluğu ya da çapraz bağ konsantrasyonu Funke tarafından şu şekilde tarif edilir [79]:

Çapraz bağ yoğunluğu; çapraz bağlı polimerlerin birim ağırlığındaki çapraz bağlı birimlerin mol sayısıdır.

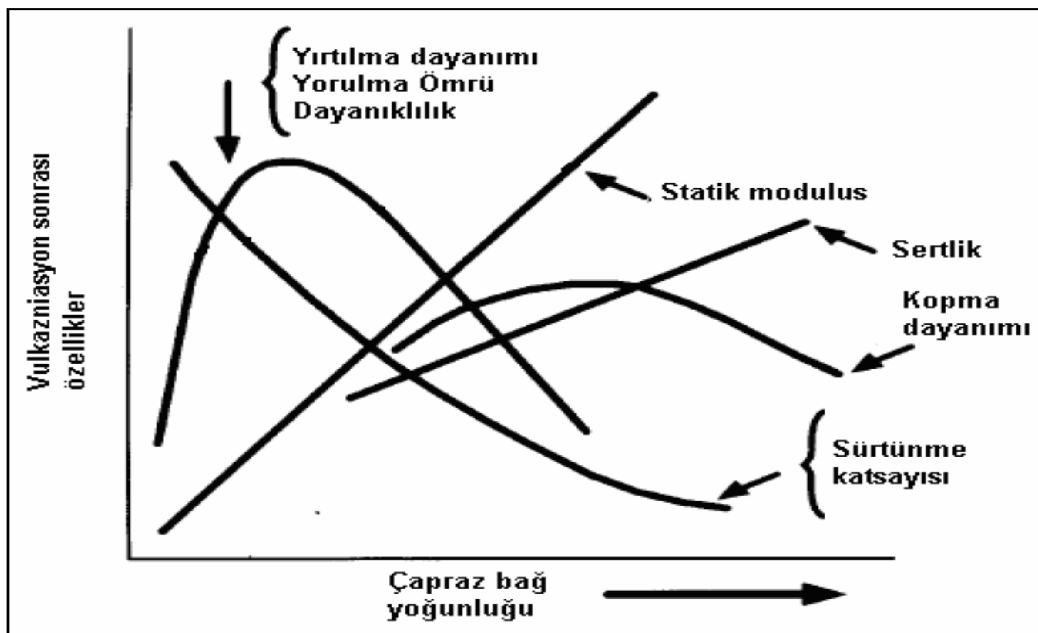
Çapraz bağ derecesi; Temel birimlerin toplam mol sayısındaki çapraz bağlı temel birimlerin mol sayısı.

Mono sülfirik çapraz bağları kükürt vericiler ile, di ve polimerik çapraz bağlar kükürt ve hızlandırıcı kombinasyonu ile gerçekleştirilir [80].

C-S-C bağları artan bir rotasyon özelliğine sahiptirler. C-S-S-C bağları artan bir dönme ve sınırlı doğrusal hareket özelliğine sahiptirler. C-S_x-C çapraz bağları ise dayanıklı bir rotasyon ve doğrusal hareket özelliğine sahiptirler. Çapraz bağlar arasındaki birimler yüksek molekül ağırlıklı olduğunda, gerilim esnasında daha çok sayıda polimer zincirinin dayanıklı olmasını sağlar ve daha yüksek kopma dayanımını verir. Çapraz bağların hareketliliği de daha yüksek kopma dayanımı sağlar [67].

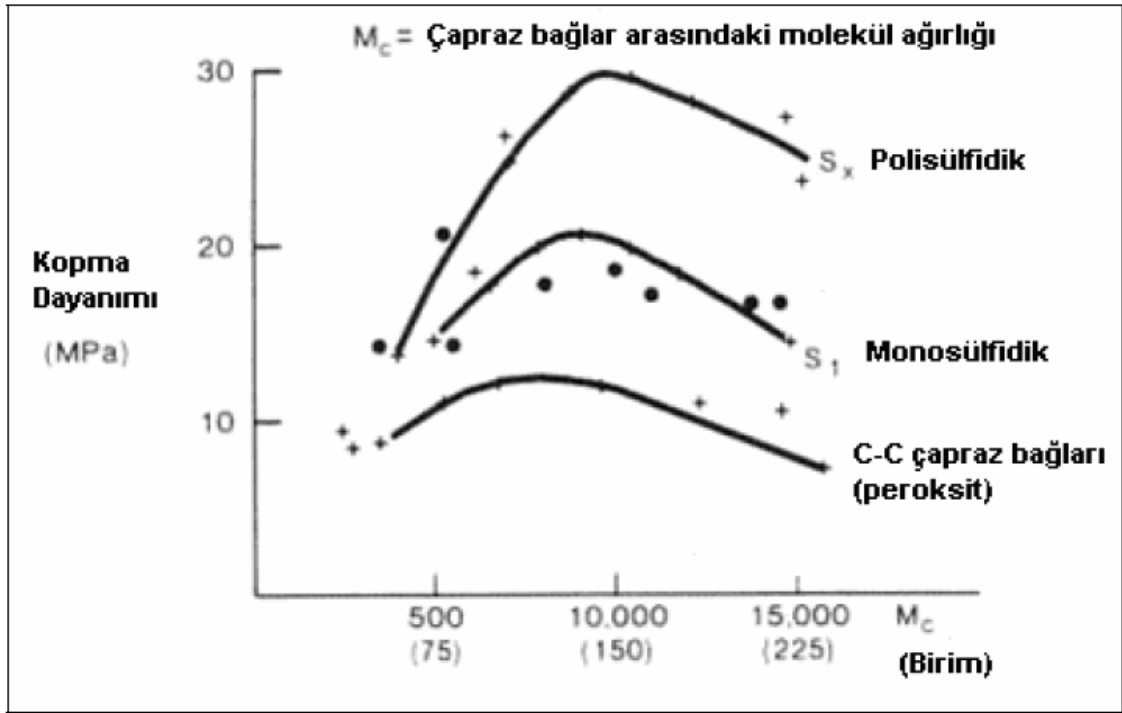
Modül, çapraz bağ sayısı arttıkça artar çünkü üç boyutlu yapı uygulanan kuvvete karşı direnç sağlar. Kopma dayanımı ve yırtılma dayanımı pişme süresinde bir maksimuma ulaşana kadar artar [67].

Çapraz bağ yoğunluğuna bağlı olarak vulkanizasyon sonrası ürünün özelliklerin değişimi Şekil 3. 10' da gösterilmiştir [80].



Şekil 3. 10 Çapraz bağ yoğunluğunun vulkanizasyon sonrası ürün özelliklerine etkisi [80]

Doğal kauçuk için çapraz bağlar arasındaki molekül ağırlığı artışına bağlı olarak kopma dayanımındaki değişim Şekil 3.11' de verilmiştir [81].



Şekil 3. 11 Çapraz bağlar arasındaki molekül ağırlığı artışına bağlı olarak doğal kauçuğun kopma dayanımındaki değişim [81]

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1 Materyal ve Yöntem

4.1.1 Kauçuk

Farklı kompozisyonlarda üretilen 5 tip NBR kauçuğun karışım formülasyonu Çizelge 4. 1 de verilmiştir. Vulkanizasyon işlemi 160° C de yapılmıştır. Kauçuk karışımlarının sertlik kontrolleri Zwick/Roell sertlik ölçüm cihazında yapılmıştır.

Çizelge 4. 1 Deneme karışım reçeteleri

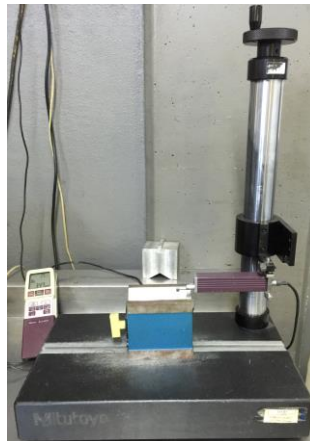
İçerik	Karışım Numarası				
	A1	A2	A3	A4	A5
NBR Polimer	100	100	100	100	100
Proses Kolaylaştırıcı	3	-	-	-	-
Aktivatör	5	5	5	5	5
Ozon Koruyucu Vaks	2	2	2	2	2
Antioksidant	3	4,5	4	4	4,5
Karbon Karası N121	55	54	-	-	47
Karbon Karası N339	-	-	54	54	
Silan	2,4	-	-	-	-
Silika	20	-	-	-	-
Silan+Silika karışım	-	13	13	13	13
Plastikleştirici	7	5	5	5	5
Pişme Geciktirici	0,6	0,6	1,5	-	1,5
Hızlandırıcı	5,7	5,7	5,7	4	5,7
Kükürt	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65



Şekil 4. 1 Zwick/Roell sertlik ölçüm cihazı

4.1.2 Metal

Kauçuğun yapıştırılacağı metal 2 mm kalınlığında, Kerim Çelik tarafından S420MC kalite no'su ile üretilen soğuk şekillendirmeye uygun sac malzemedir. 25 x 25 x 60 mm boyutlarında hazırlanan parçalar tamburlu kumlama makinasında G-80 nolu çelik bilyalar kullanılarak 5 dak. süre ile kumlanarak yüzey pürüzlülük değerleri değiştirilmiştir. Pürüzlülük değerleri Mitutoyo Surftest SJ-210 cihazı ile belirlenmiştir. 5 adet yüzey üzerinden ve her bir yüzey için 5 farklı bölgeden alınan pürüzlülük değerlerinin ortalaması hesaplanmıştır.



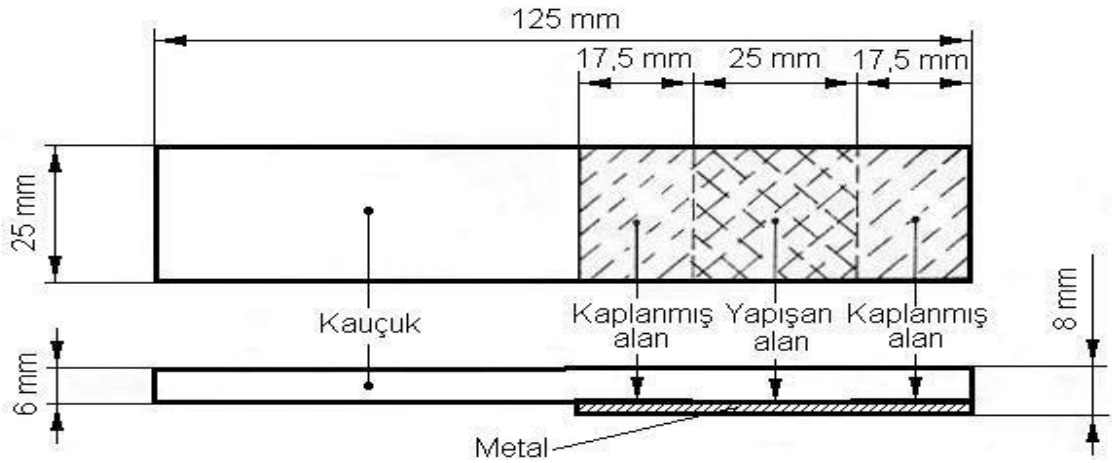
Şekil 4. 2 Mitutoyo Surftest SJ-210 pürüzlülük ölçüm cihazı

4.1.3 Yapıştırıcı Uygulama İşlemi

Pürüzlendirilmiş metal yüzey üzerine primer olarak 8-10 μ kalınlığında Chemosil 211, cover olarak 15-20 μ kalınlığında Chemosil 411 sprey olarak uygulanmıştır. Yapıştırıcı kalınlık değerleri Fischer Dualscope Elcometre cihazı ile 3 farklı bölgeden ölçülmüştür.

4.1.4 Numune Hazırlama

Standart deney numuneleri TS 1968 (1975/4)'e uygun olarak hazırlanmıştır. Kalınlığı 6 mm, genişliği 25 mm, uzunluğu 125 mm olan kauçuklar vulkanizasyon sırasında metalin 25 mm'lik orta kısmına Şekil 4. 1' de yapıştırılmıştır. Metaldeki yapışma alanı; uç kısımları bantlarla kaplanıp sınırlandırılarak oluşturulmuştur. Vulkanize kauçuğun yüzeyine zımparalama işlemi uygulanmamıştır.



Şekil 4. 3 Lastik-metal kopma plakası

4.1.5 Kauçuk Metal Yapışma Kontrol Testleri

NBR kauçuğunun metale yapışma niteliğinin tayini için TS 1968(1975/04)'e göre yapılan testte çekme cihazının sabit çenesine bağlanan kelepçeden yararlanılmıştır. Metal, yapıştırma işleminden sonra tutma kelepçesine, kauçuk ise hareketli çenede bulunan kısıya tutturulmuştur. Çekme kuvvetinin yönü kauçuğun metale yapışma yüzeyi ile 90° lik bir açı yapmaktadır.

Zwick Cihazının kullanıldığı testlerde çene hızı 50 mm/dak. dır. Her bir yapışma grubu için 2 adet numune test edilmiş ve kauçuğun metal yüzeyinden sıyrılması (veya

sıyrılmaksızın kesitinden kopması) sırasında taşıdığı maksimum yük değerlerinin ortalaması alınmıştır.



Şekil 4. 4 Zwick/Roell cihazı

Ayrıca sıyrılma/kopma sonrası metal yapışma yüzeyi Micro Zoom- Stereo Microscop cihazında görsel kontrol ile kauçukla kaplı alanın oranı (yapışma oranı) tayin edilmiştir.



Şekil 4. 5 Micro Zoom- Stereo Microscop cihazı

4.1.6 Kopma-Uzama Kontrol Testleri

NBR kauçuğun müşteri tarafından paylaşılan şartnameye göre kopma, uzama kontrol testleri kaşık numuneler üzerinden Zwick cihazında kontrol edilmiştir. Cihazın çene hızı 50 mm/dak. dır.

4.1.7 Reometre Testleri

Her bir karışımın vulkanizasyon özelliklerini ve vulkanizasyon eğrisini belirlemek için yapılmıştır. Alpha RPA 2000 reometre cihazı karışıma yüksek sıcaklık ve basınç altında salınım gerilimi uygular ve çapraz bağ yoğunluğundaki artışın sonucu olarak torktaki (rotasyon merkezine belli bir mesafeden etki eden kuvvettir, moment kuvveti) artışı zamanın bir fonksiyonu olarak gösterir.



Şekil 4. 6 Alpha PPA 2000 reometre cihazı

BÖLÜM 5

SONUÇLAR

5.1 Deneyisel Bulgular

Karıştırılan 5 farklı reçete sonucunda lastik-metal kopma mukavemetinde iyileşme gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmalar ile ilgili özet tablo Çizelge 5. 1 de verilmiştir.

Reometre testleri, malzemenin akış özellikleri ve pişme süreleri hakkında bilgi vermektedir. Bu sonuçlara göre numune baskı süreleri belirlenmiştir. Çizelge 5. 1 de verilen numune baskı sürelerinde hazırlanmış plakalar üzerinden sertlik, kopma, uzama, yırtılma özellikleri tayin edilmiştir. Lastik-metal yapışma test numuları için de bu baskı süreleri kullanılmıştır.

Sertlik, kopma, uzama, yırtılma özelliklerinin kontrol edilmesinin amacı, müşteriden gelen malzeme şartnamesindeki değerlerin sağlanabildiğinin gözlemlenmesidir.

Çizelge 5. 1 Deneme karışımları ve test sonuçları

Kauçuk	Rheometre (MDR) 180°C 5 dak.						Numune Baskı Süresi	Sertlik	Kopma/Uzama/Yırtılma160°C					Yapışma	
Reçete No	ML	MH	ts2	t90					Kopma	Uzama	Yırtılma	Fmax	Fbreak		
	lb - in	lb - in	dak.	dak.	dak.	dak.	shA	Mpa	%	N/mm	N	N	N		
	1,65	16,58	0,6	1,52			72	14	200	25					
	2,06	20,72	0,75	1,9			75								
	2,47	24,86	0,9	2,28			78								
A1	2,52	22,98	0,76	1,93	20	76	18,64	303	49,5	209,15	174,88				
A2	2,74	22,48	0,65	1,49	15	75	21,75	309	47,53	243,22	193,54				
A3	1,76	22,83	1,08	2,78	30	73	21,42	300	35,47	228,61	200,52				
A4	2,02	22,79	0,57	1,5	15	74	21,47	281	33,67	241,13	202,79				
A5	1,93	21,48	0,71	1,76	18	72	19,15	326	56,11	275,58	242,56				

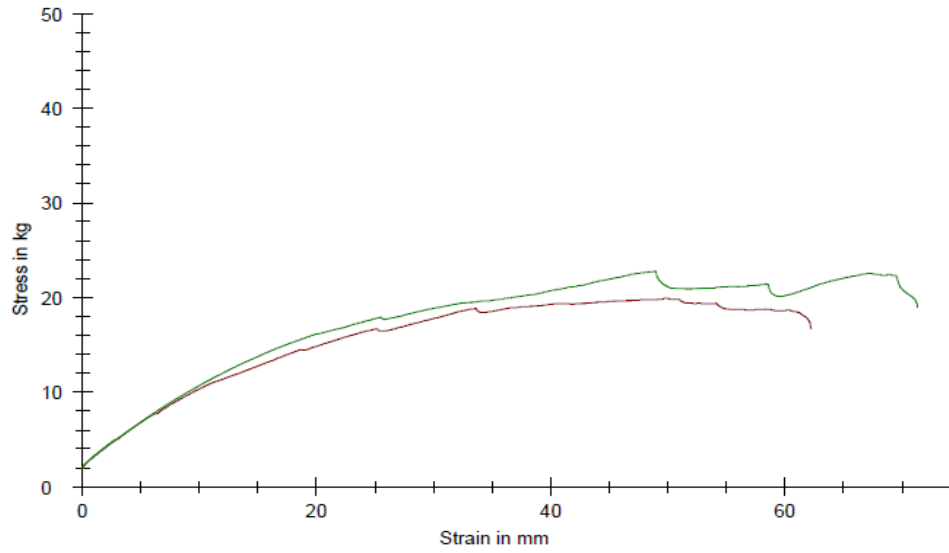
5.1.1 A1 Nolu Deneme Sonuçları

Çizelge 4. 1 de A1 olarak belirtilen, müşteri tarafından yapışma zaafiyeti nedeni ile şikayet alan reçete üretildi. Lastik-metal kopma yükleri ve kopma sonrası yüzey görüntüsü gözlemlendi. Lastik-metal kopma testi sonrası yüzey kalitesinin uygun olmadığı Şekil 5. 2 de görüldüğü gibi tespit edildi.

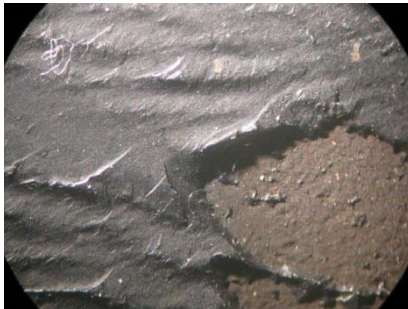
Results:

Nr	LO mm	Fmax. N	F _{Break} N	ε Break %	ε Fmax. %
1	56,14	194,97	163,92	110,84	88,84
2	57,24	223,32	185,84	124,60	85,52

Series graph:



Şekil 5. 1 Lastik-metal kopma test grafiği



Şekil 5. 2 Kopma testi sonrası plakanın mikroskop altındaki görüntüsü

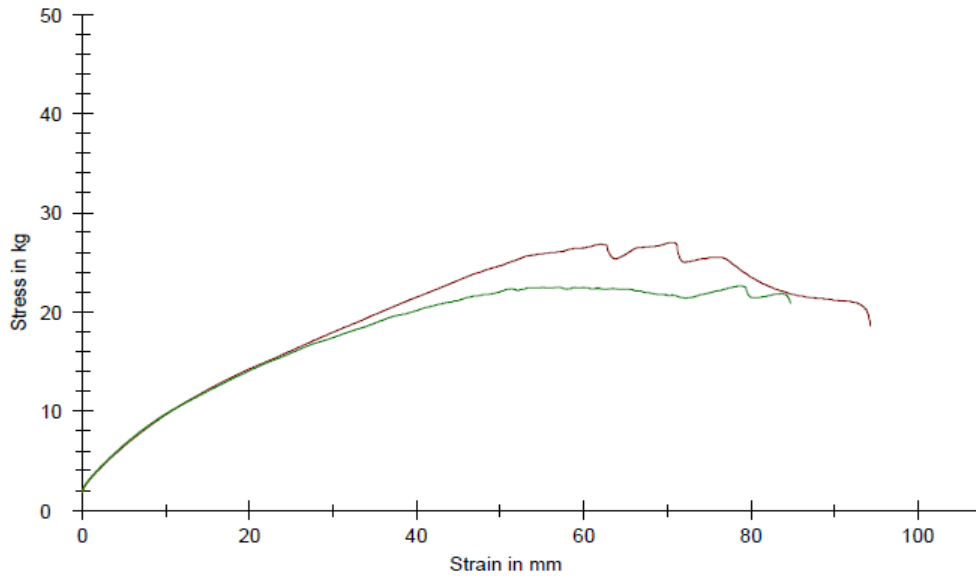
5.1.2 A2 Nolu Deneme Sonuçları

Çizelge 4. 1 de A2 olarak belirtilen reçetede, dağılımın ve bunun ile birlikte yapışmanın iyileştirilmesi için reçetededeki silan ve silika malzemeleri yerine hazır silan silika karışımı kullanılmıştır. Lastik-metal kopma yükü ve kopma sonrası yüzey kalitesi uygun olmasına rağmen üretim esnasında bu reçete ile karıştırılan hamurun hızlı piştiği tespit edildi.

Results:

Nr	L0 mm	Fmax. N	F _{Break} N	ε Break %	ε Fmax. %
1	57,97	264,71	182,39	162,50	121,39
2	58,23	221,72	204,69	145,48	134,95

Series graph:



Şekil 5. 3 Lastik-metal kopma test grafiği



Şekil 5. 4 Kopma testi sonrası plakanın mikroskop altındaki görüntüsü

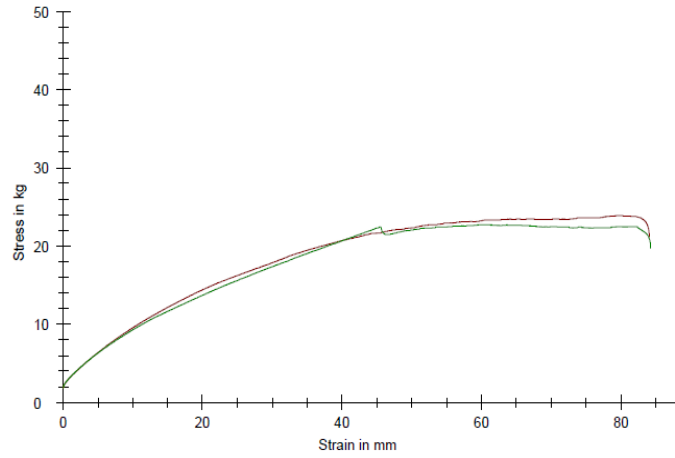
5.1.3 A3 Nolu Deneme Sonuçları

Bir önceki denemenin hızlı pişmesi sebebi ile parça üzerinde olan ve/veya olabilecek birleşme izleri parçanın çalıştığı yerde ayrılma problemlerine neden olacağından vulkanizasyon esnasında kauçuğun uygun birleşmesini sağlamak için pişirici sistem üzerinde değişiklikler yapılmıştır. Pişme geciktirici kimyasal ilavesi ile pişme hızı yavaşlatılmıştır. Ayrıca lastik-metal kopma mukavemetinin iyileştirilmesi için karbon tipi değiştirilmiştir. Bir önceki denemede kullanılan hazır silika+sılan karışımı kullanılmıştır. Lastik-metal kopma testi sonrası numune yüzeyinde problem gözlenmemiştir. Lastik-metal kopma yükünde iyileşme sağlanamamıştır.

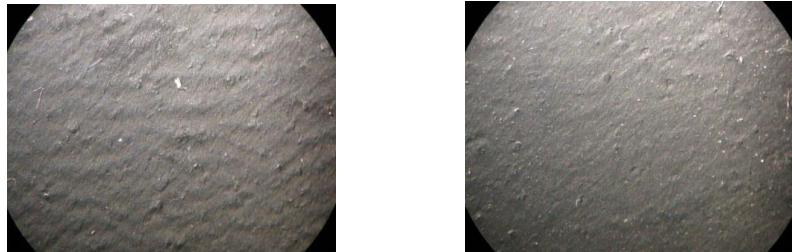
Results:

Nr	L0 mm	Fmax. N	F _{Break} N	ε Break %	ε Fmax. %
1	61,69	234,34	207,92	136,31	128,96
2	62,01	222,88	193,11	135,82	96,88

Series graph:



Şekil 5. 5 Lastik-metal kopma test grafiği



Şekil 5. 6 Kopma testi sonrası plakanın mikroskop altındaki görüntüsü

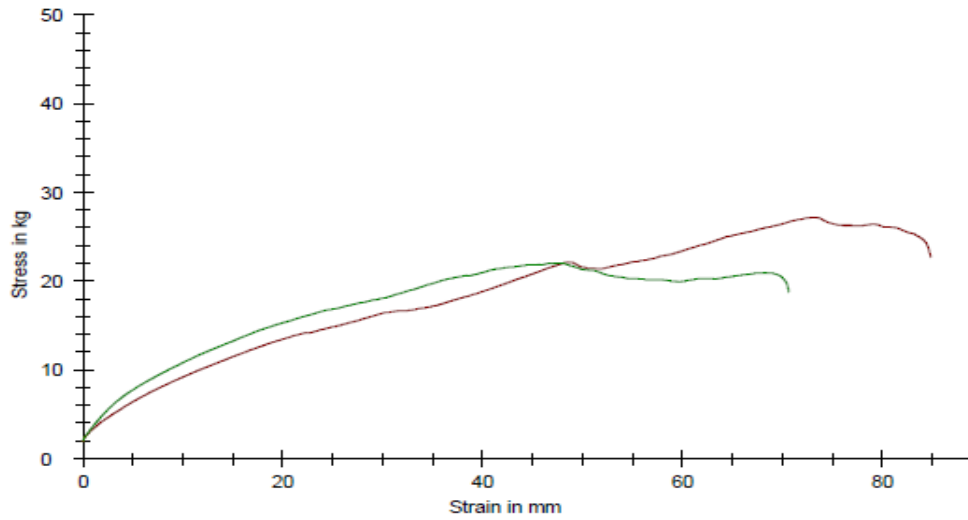
5.1.4 A4 Nolu Deneme Sonuçları

A3 nolu reçetenin uygulanması sonrasında, A4 nolu reçetede pişirici sistem(çapraz bağlayıcı) değiştirilerek(kimyasal değişikliği ve oran) lastik-metal kopma yükünün iyileştirilmesi amaçlandı. Ancak lastik-metal kopma sonuçlarında iyileşme elde edilemedi. Bunun ile birlikte yapışma değerlerine ait ortalama sonuçların başlangıçtaki problemlili reçete ile aynı seviyede olduğu gözlemlendi.

Results:

Nr	L0 mm	Fmax. N	F _{Break} N	ϵ Break %	ϵ Fmax. %
1	62,84	266,48	222,18	135,01	116,55
2	62,14	215,78	183,40	113,67	77,12

Series graph:



Şekil 5. 7 Lastik-metal kopma test grafiği



Şekil 5. 8 Kopma testi sonrası plakanın mikroskop altındaki görüntüsü

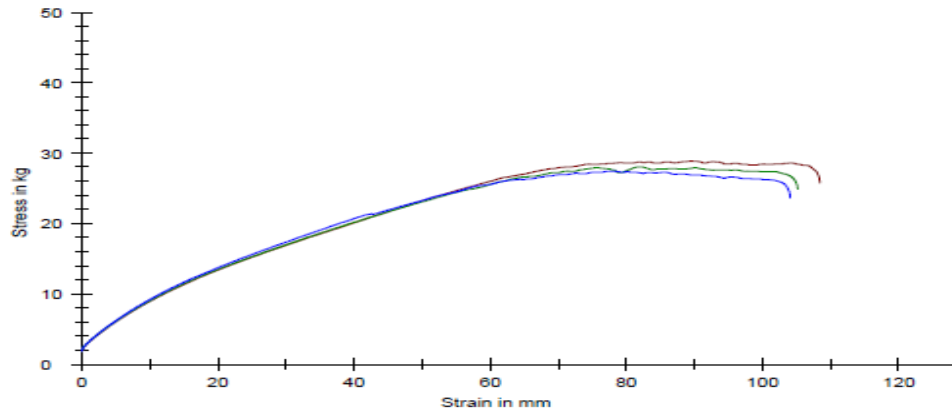
5.1.5 A5 Nolu Deneme Sonuçları

A5 nolu denemede, A3 nolu reçetede kullanılan pişirici sistem, A2 nolu reçetede kullanılan karbon ve hazır silika+silan karışımı kullanılarak yeni bir kauçuk reçetesi hazırlanmıştır. Bu reçete hazırlanırken bitmiş ürün ile ilgili tasarımdan gelen hedef sertlik değeri 75 shA dan 72-73 shA' ya çekilmiştir. Karıştırılan A5 nolu reçetede karbon miktarı hedef sertliğe göre ayarlanmıştır. A5 nolu reçeteye göre üretilen iki kauçuk karışımının ortalama değerlerine göre lastik-metal yapışma mukavemeti yaklaşık %38 oranında iyileştirilmiştir. Kopma sonrası yüzey kalitesi uygundur.

Results:

Nr	L0 mm	Fmax. N	F _{Break} N	ε Break %	ε Fmax. %
1	62,25	283,03	252,50	174,11	143,83
2	61,48	274,79	243,91	170,95	133,27
3	62,13	268,92	231,26	167,46	124,67

Series graph:



Şekil 5. 9 Lastik-metal kopma test grafiği



Şekil 5. 10 Kopma testi sonrası plakanın mikroskop altındaki görüntüsü

BÖLÜM 6

KARAR VE ÖNERİLER

Lastik-metal yapışma zaafiyeti belirtilerek müşteri şikayeti nedeni ile başlatılan çalışmada farklı pişirici sistem, karbon karası ve silka+silan karışımları kullanılarak lastik-metal kopma mukavemetinde ve lastik-metal kopma sonrası yüzeylerde iyileşme sağlanmıştır.

Yapılan deneysel çalışmalarda öncelikle problemlili reçetenin lastik-metal kopma yükü ve yüzeyi incelenmiştir. Reçeteyi iyileştirme amaçlı olarak A2 reçetesinde hazır silan+silika karışımı kullanılarak lastik karışımının dolgu dağılımının iyileştirilmesi, böylelikle lastik-metal kopma mukavemetinin arttırılması amaçlanmıştır. A2 reçetesine ait sonuçlarda lastik-metal yapışma mukavemeti %10 civarında iyileştirilmiş, lastik-metal kopma sonrası yüzey %100 lastikten olup uygun olduğu gözlemlenmiştir. Ancak, hamurun pişme zamanı düşmüştür. Bu durumun son ürünün vulkanizasyonu esnasında soğuk birleşme ve erken pişme probleminden dolayı yapışma performansını olumsuz etkileyecektir. Bu nedenle A3 nolu yeni reçete denenmiştir. A3 reçetesinde dağılımı iyileştirmek için silika+silan karışımı kullanılmış, erken pişmeyi önlemek için pişme geciktiricisi miktarı 0,6 phr den 1,5 phr ye çıkarılmıştır. Vulkanizasyon öncesinde iyi bir enjeksiyon temin etmek amacıyla amacıyla karbon tipi değiştirilmiştir, N121 yerine N339 kullanılmıştır. Bu değişiklik son ürün vulkanizasyonunda olası soğuk birleşme, eksik gramaj problemlerini elemine etmek için yapılmıştır. A3 reçetesinin test sonuçlarına göre lastik-metal kopma mukavemetlerinde iyileşme gözlemlenmemiştir, pişme zamanları da oldukça artmıştır. t90 değeri A1 reçetesinde 1,93 dak., A2

reçetesinde 1,49 dk., A3 reçetesinde ise 2,78 dk. dır. A3 reçetesinin yüksek gelen t90 değeri son ürün vulkanizasyonu için verimsizliğe sebep olacaktır. Bu nedenle hızlandırıcı grubunda değişiklik yapılmıştır ve pişme geciktiricisi reçeteden tamamen çıkartılarak A4 denenmiştir. A4 reçetesinden elde edilen lastik-metal kopma yükü A2 reçetesine göre aynı seviyededir. Lastik-metal kopma yükün arttırılması için A5 reçetesi denenmiştir. Bu reçete hazırlanırken bitmiş ürün ile ilgili tasarımdan gelen hedef sertlik değeri 75 shA dan 72-73 shA ya çekilmiştir. Bu reçetede karbon miktarı hedef sertliğe göre ayarlanmıştır. A5 reçetesinde N 121 tipi karbon kullanılmıştır. Bunun nedeni, bu tip karbonun yüksek seviyede güçlendirici etkisi olmasından dolayıdır. Pişme geciktirici miktarı 1,5 phr seviyesinde tutulmuştur. Hızlandırıcı grubu başlangıç reçetesi ile aynıdır. Plastikleştirici başlangıç reçetesine göre 2 phr düşürülmüştür. A5 reçetesinden elde edilen sonuçlarda başlangıç reçetesi A1 e göre lastik-metal kopma yükünün %38 civarında arttığı ve yüzey incelendiğinde yapışmanın % 100 kauçuktan olduğu sonuçlarına ulaşılmıştır.

Lastik-metal kopma mukavemetini en belirgin şekilde iyileştiren reçete değişikliği ayrı silika silan kullanmak yerine, hazır silka+silan karışımının kullanılması ile elde edilmiştir. Bu şekilde malzeme içerisindeki dolgu dağılımı iyileşmiş, bu iyileşme ile birlikte lastik-metal kopma yükleri arttırılmış, kopma yüzeyi % 100 kauçuk olarak sağlanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Elastomer Teknolojisi2, Kauçuk deneği Yayınları, 2001
- [2] Bateman, L.,(1963), The chemistry and physics of rubber-like substances, Maclaren&Sons, London.
- [3] Kauçuk Bilgi Rehberi, <http://www.kaucuk.org/kaucuk.asp>, 19.10.2015.
- [4] Hoffman,W., (1989). Rubber Technology Handbook, Carl Hanser Verlag, Munich.
- [5] Walker, B. M., Handbook of Thermoplastic Elastomers, Van Nostrand Reinhold.
- [6] Tun Abdul Razak Resarch Centre, (1997). Current Economic and Statistical Trends, Brickenonburry.
- [7] Susamma, AP., Mini, V.T.E. ve Kuriakose, A.P., (2001). Journal of Applied Polymer Science, 79: 1
- [8] Akiba, M., Hashim, A.S., (1997). Vulcanization and Crosslinking in Elastomers, Prog. Polym. Sci., 22: 475-521.
- [9] Sadequil, A.M., Ishiaku, U.S., Ismail, H. ve Poh, B. T., (1998). The effect of accelerator/sülfür ratio on the scorch time of epoxidized natural rubber, Eur. Polym. J. 34: 51-57.
- [10] Ismail, H., Ahmad, Z., ve Mohd Ishak, Z.A., (2003). Effects of cetyltrimethylammonium maleate on curing characteristics and mechanical properties of polychloroprene rubber. Polymer Testing 22: 179-183.
- [11] Fan, R.L., Zhang, Y., Li, F., Zhang, Y. X., Sun, K. ve Fan, Y.Z., (2001). Effect of higher temperature curing on the crosslink structures and dynamic mechanical properties of gum and N330 filled natural rubber vulcanizates, Polymer Testing 20: 925-936.
- [12] Sae-ui, P., Sirisinha, C., Thepsuwan, U. ve Thapthong, P. Influence of accelerator type on properties of NR/EPDM blends. Polymer Testing.
- [13] Natural Rubber 9, (December 1997), "Latest Developments in NR-additives Techonology".

- [14] Rmesan, M.T., Alex, R., (2000). Kaunt Gummi, Kunstst 10: 596.
- [15] Kohjiya, S., Tosaka, M., Furutani, M., Ikeda, Y., Toki, S. ve Hsiao, B.S., (2007). Role of stearic acid in the strain-included crystallization of crosslinked natural rubber synthetic cis-1, 4-polyisoprene, Polymer 48: 3801-3808.
- [16] Sirqueira, A.S. ve Soares, B.G., (2003). The effect of mercapto and thioacetate modified EPDM on the curing parameters and mechanical properties of natural rubber/EPDM blends, European Polymer Journal 39: 2283-2290.
- [17] Roland, C.M., Bhowmick, A.K. ve Stephens, H.L., (1998). Handbook of Elastomers New Developments Technology, Marcel Dekker, New York.
- [18] El-Sabbagh, s.H., (2003). J. Appl. Polym. Sci. 90: 1.
- [19] Joseph, R., George, K.E. ve Joseph, F.D., (1988).). J. Appl. Polym. Sci. 35: 1818.
- [20] Sirishina, C., Limcharoen, S.B. ve Thunyarittikorn, J., (2003). J. Appl. Polym. Sci. 82: 1232.
- [21] Choi, S.S., (2002). J. Appl. Polym. Sci. 83: 2609.
- [22] Lehrle, R.S. ve Willis, S.L., (1997). Modification of natural rubber, a study to assess the effect of vinyl acetate on the efficiency of grafting methyl methacrlate on rubber in latex form, in the presence of azo-bis-isobutyronitrile, Polymer, 2(1).
- [23] Lindley, P.B.,(1977). Some engineering applications of natural rubber, plastics and rubber, 2(1).
- [24] Rubbers and Elastomers, <http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=300>, 19.10.2015.
- [25] Wikipedia, <http://en.wikipedia.org/wiki/Isoprene>, 19.10.2015.
- [26] Bate, D.M., Lehl, R.S., Place, E.J., Willis, S.L.,Campbell, D.S. ve Hull, C.D.,(1997). The first sample of synthetic rubber made by William Tilden in 1892 modern work reveals a mystery, Polymer 38(21):5261-5266.
- [27] International Institute of Synthetic Rubber Producer, Inc, <http://64.223.183.104/search?q=cahe:Al7PUXZbixkJ:www.iisrp.com/WebPolYmers/11POLYISOPRENE.pdf+polyisoprene+rubber&hl=tr&ct=clnk&cd=1&gl=tr&client=firefox-a>, 19.10.2015.
- [28] International Institute of Synthetic Rubber Producer, Inc <http://64.233.183.104/search?q=cache: 0WuYeRE3zMJ:www.iisrp.com/WebPolymers/12SolutionSBR.pdf+12SolutionSBR&hl=tr&ct=clnk&cd=1&gl=tr&client=firefox-a>, 19.10.2015.
- [29] International Institute of Synthetic Rubber Producer, Inc <http://64.233.183.104/search?q=cache:YmNgt5Qc1goJ:www.iisrp.com/WebPolymers/09E-SBRPolySummaryJuly16.pdf+styrene+butadiene+rubber&hl=tr&ct=clnk&cd=1&gl=tr&client=firefox-a>, 19.10.2015.

- [30] Nestor, P.O., (1976). Elastomers in cars, *Plastics and Rubber*, 1(4).
- [31] Wikipedia, <http://en.wikipedia.org/wiki/Polybutadiene>, 19.10.2015
- [32] Kandemirli, F., Demirhan, E. ve Kandemirli, M., (2002) Behavior of furnace black types in cis polybutadiene rubber (CBR) compounds and changes in the reological properties of SBR-1502/CBR-123 types of rubber compounds, *Polymer Testing* 21: 367-371.
- [33] Blow, C.M. ve Hepburn, C., (1982). *Rubber Technology and Manufacture*, 2 nd ed., Butterworth Scientific.
- [34] Table 14, (1995), Nitrile Dry Rubber(NBR), IISRP Synthetic Rubber Manuel, 13th Ed.
- [35] Hofmann, W., (1964), Nitrile Rubber. *Rubber Chemistry and Techonology*, A rubber review for 1963, 154-160.
- [36] Table 2, (2001). Worldwide Long Term New Rubber Consumption Forecast by Elastomer Type, IISRP Worldwide Rubber Statics.
- [37] Yelland, P., (1977). Polyblack, a nitrile masterbatch in crumb form, 2(2).
- [38] Gent, A.N., (1965). *J. Appl. Polym. Sci.* 3, 3787.
- [39] Fisher, H.L., (1957). *Chemistry of Natural and Synthetic Rubbers*, New York.
- [40] International Institute of Synthetic Rubber Producer, Inc http://216.109.125.130/search/cache?ei=UTF-8&p=Ethylene-Propylene+Rubbers+%26+Elastomers&fr=yfp-t-501&u=www.iisrp.com/WebPolymers/10EPDMSep11.pdf&w=ethylene+propylene+rubbers+elastomers&d=Rj9tx_4-PP60&icp=1&intl=us, 19.10.2015
- [41] Wikipedia, http://en.wikipedia.org/wiki/EPDM_rubber, 19.10.2015.
- [42] Wikipedia, http://en.wikipedia.org/wiki/Butyl_rubber, 19.10.2015.
- [43] Acedemia, <http://72.14.205.104/search?q=cache:1Suc39tLfzgJ:intl.mim.gov.ir/myPics/DoWninvestpdf/6Butyl%2520Rubber.pdf+isobutylene+isoprene+rubber&hl=tr&ct=clnk&cd=17&gl=tr&client=firefox-ai>, 19.10.2015
- [44] Loyd, D.G., (1976). Rubber chemicals as a means of making polymers work, *Plastics and Rubber*, 1(4).
- [45] (2001), *Elastomer Teknolojisi 1*, Kauçuk Derneği Yayınları, İstanbul.
- [46] Semaan, M.E., Quarles, C.A. ve Nikiel, L., (2002). Carbon black and silica as reinforcers of rubber polymers, Doppler broadening spectroscopy results, *Polymer Degradation and Stability*, 75(2):259-266.
- [47] Waddell, W.H. ve Evans, L.R., (1996), *Rubber Chem. Technol.* 69: 377.
- [48] Edge, M., Norman, S.A., Sanchez, R.G., Christopher, M.L., Read, S.J. and Whitehouse, R.B., (1999). The influence of cure and carbon black on the high

- temparature oxidation of natural rubber I. correlation of physico-chemical changes, *Polymer Degradation and Stability* 64: 197-205.
- [49] Choi, S., Nah, C., LEE, S.G., ve Joo, C.W., (2002). *Polym. Int.* 52: 23.
 - [50] Park, S., Seo, M. ve Nah, C., (2005). "Influence of surface characteristics of carbon balcks on cure and mechanical behaviors of rubber matrix compoundings", *Journal of Colloid and Interface Science* 291: 229-235.
 - [51] Arroya, M., Manchado, L.M.A. ve Herrero, B., (April, 2003). Organomontmorillonite as substitue of carbon black in natural rubber compounds, *Polymer*, 44(8): 2447-2453.
 - [52] US Bureau of Mines, (19 June 1969), Mineral Industry Survey. Carbon black annuel.
 - [53] Gent, A.N., (1992), *Engineering with rubber*. Rubber division of the AM Chem Soc, New York, Hanser.
 - [54] Barlow, F.W., (1993). *Rubber Compounding* 2nd. edition, Marcel Dekker Inc., New York.
 - [55] Dannenberg, E.M., (1978). Influences and trends in the carbon black market, *Plastics and Rubber International*, (3)1.
 - [56] Wikipedia, http://en.wikipedia.org/wiki/Calcium_carbonate, 19.10.2015.
 - [57] Wikipedia, <http://en.wikipedia.org/wiki/Clay>, 19.10.2015.
 - [58] Sellers, J.W., (1965). *Reinforcement of elastomers*. J. Wiley and Sons, New York.
 - [59] Hashim, A.S., Azahari, B., Ikelda, Y. ve Kohjiya, S., (1998). *Rubber Chem. Technol.* 71: 289.
 - [60] Wikipedia, http://en.wikipedia.org/wiki/Calsium_silicate, 19.10.2015.
 - [61] Process Oils Inc, <http://www.chemicalmarketing-oil.com/>, 19.10.2015.
 - [62] Daniel, L., Hertz, J.R., (1984). *Theory&Practise of vulcanization, elastomerics*.
 - [63] *Encyclopedia in Polimer Science And Technology of Rubber*, New York Interscience, 1970, 4:29.
 - [64] Fredric, R.E., (1978). *Science and Techology of rubber*, New York, Academic press, 292.
 - [65] Cataldo, A., (2002). "A study on the reaction between N-substituted p-phenylenediamines and ozone, experimental results and theoretical aspects in relation to their antiozonant activity", *Eur Polym J* 38, 885-893.
 - [66] The Free Library,
<http://www.thefreelibrary.com/Review+of+vulcanization+chemistry-a055851457>, 19.10.2015
 - [67] The Free Library,
[http://www.thefreelibrary.com/Vulcanization+of+elastomers.+\(Tech+Service\)+](http://www.thefreelibrary.com/Vulcanization+of+elastomers.+(Tech+Service)+)

[\(Column\)-a014459623](#), 19.10.2015

- [68] Nieuwenhuizen, P.J., (2001). Zinc accelerator complexes. Versatile homogeneous catalysts in sulfur vulcanization, *Applied Catalysis A General* 207, 55-68.
- [69] Leib, R.I., Sullivan, A.B. ve Trivette, J.R., (1973). *Rubber Chemical technology*.
- [70] Wikipedia, http://en.wikipedia.org/wiki/Rubber_vulcanization_accelerators, 19.10.2015.
- [71] Geyser, M. ve McGill, W., (1995). *J. Apply. Polymer Sci.*, 55, 215.
- [72] Coran, A.Y., (1988). "Vulcanization" *International Technical Review*, Monsanto Chemical Company.
- [73] Shaw, D., (June 1989). "People who made it possible", *European Rubber Journal*, 25.
- [74] Quirk, R.P., (1988). *Prog. Rubber Plast. Technol.*
- [75] Chapman, A.V. ve Porter, M., (1988). "Natural rubber science and technology", *Oxford University Press*, Oxford, 511-620.
- [76] Kresja, M.R. ve Koenig, J.L., (1993). *Rubber Chem. Technol.*, 37, 376.
- [77] Campbell, R.H. ve Wise, R.W., (1964). *Rubber Chem. Technol.*, 37, 650.
- [78] Quirk, R.P., (1988). *Prog. Rbb. Plast. Technol.* 4(1): 31.
- [79] Funke, W., (1984). *Polymer Yearbook*, Hans-Georg Elias, R.A. Pethrick, Eds., Harwood Academic Publishers, New York, 102.
- [80] Coran, A.Y., (1978). "Science and Technology of Rubber", F.R. Eirich, Eds., Academic Press, New York. Ch. 7, 292.
- [81] Southern, E., (1979). *Elastomers: Criteria for Engineering Design*, C. Hepburn, R.J.W. Reynolds, Eds., Elsevier Applied Science Publisher, London, 287.

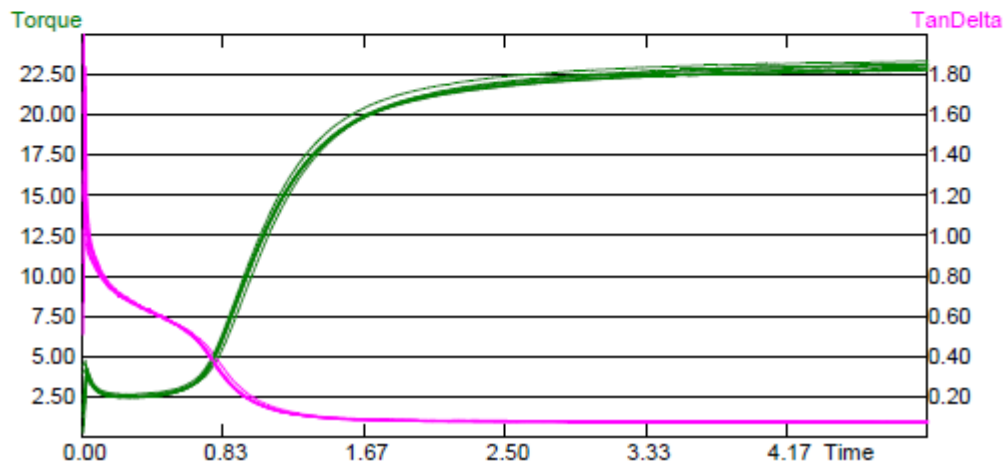
EK-A

REOMETRE TEST SONUÇLARI

Compound : BA 058 - BA 058
 Testcode : 41000 - 41000
 Order : A1 - A1
 Batchno. :
 Date :
 Preparation methods : - None -
 Ageing methods : - None -

Compound : BA 058
 Testcode : 41000 Rheometer with curves

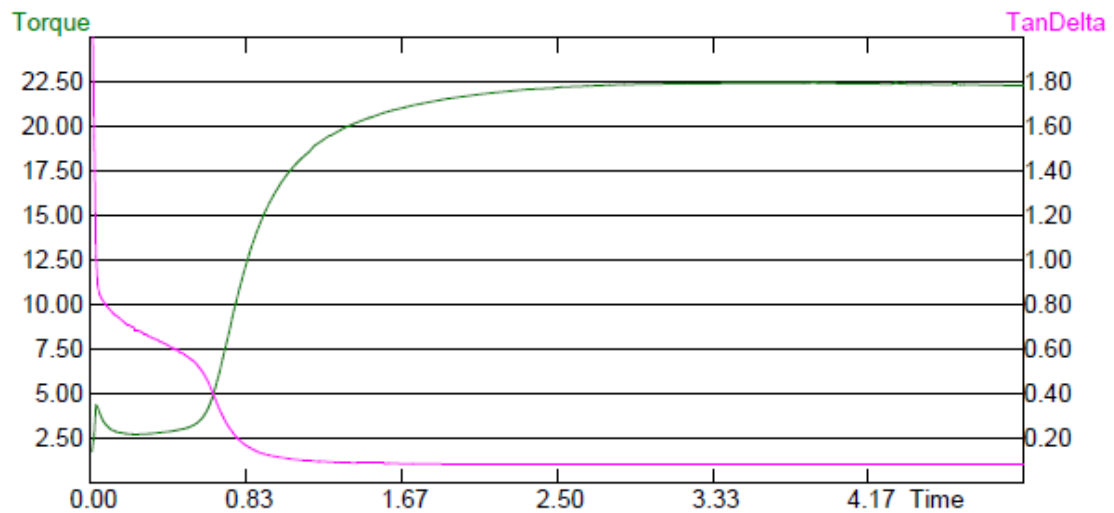
Orderno.	Batch	Test	Date	Test temp	Test time	ML	MH	ts2	t10	ISD	ISD	tanD@MH	MH-ML	Status	
				°C	min	lb-in	lb-in	min	min	min	min		lb-in		
Lower specification limit						1.65	18.80	0.60				1.42			
Upper specification limit						2.47	25.44	0.90				2.12			
A1	1	1	12.07.2010	180	5.00	2.47	23.01	0.76	0.76	1.08	1.95	0.074	20.54	Pass	
A1	2	1	12.07.2010	180	5.00	2.62	23.12	0.79	0.79	1.12	1.97	0.077	20.50	Pass	
A1	3	1	12.07.2010	180	5.00	2.65	23.32	0.75	0.76	1.07	1.88	0.078	20.67	Pass	
A1	4	1	12.07.2010	180	5.00	2.49	23.13	0.76	0.76	1.08	1.97	0.075	20.64	Pass	
A1	5	1	12.07.2010	180	5.00	2.45	22.85	0.76	0.76	1.08	1.93	0.074	20.40	Pass	
A1	6	1	12.07.2010	180	5.00	2.47	22.77	0.76	0.77	1.08	1.91	0.076	20.30	Pass	
A1	7	1	12.07.2010	180	5.00	2.49	22.88	0.76	0.77	1.08	1.92	0.076	20.39	Pass	
A1	8	1	12.07.2010	180	5.00	2.48	22.78	0.76	0.77	1.08	1.91	0.076	20.30	Pass	
Number of measurements						8	8	8	8	8	8	8	8		
Minimum						180	5.00	2.45	22.77	0.75	0.76	1.07	1.88	0.074	20.30
Maximum						180	5.00	2.65	23.32	0.79	0.79	1.12	1.97	0.078	20.67
Mean value						180	5.00	2.52	22.98	0.76	0.77	1.08	1.93	0.076	20.47
Range						0	0.00	0.20	0.55	0.04	0.03	0.05	0.09	0.004	0.37
Standard deviation						0.0	0.000	0.076	0.196	0.012	0.010	0.015	0.032	0.0014	0.143



Compound : DENEME - DENEME
 Testcode : 41000 - 41000
 Order : A2 - A2
 Batchno. :
 Date :
 Preparation methods : - None -
 Ageing methods : - None -

Compound : DENEME
 Testcode : 41000 Rheometer with curves

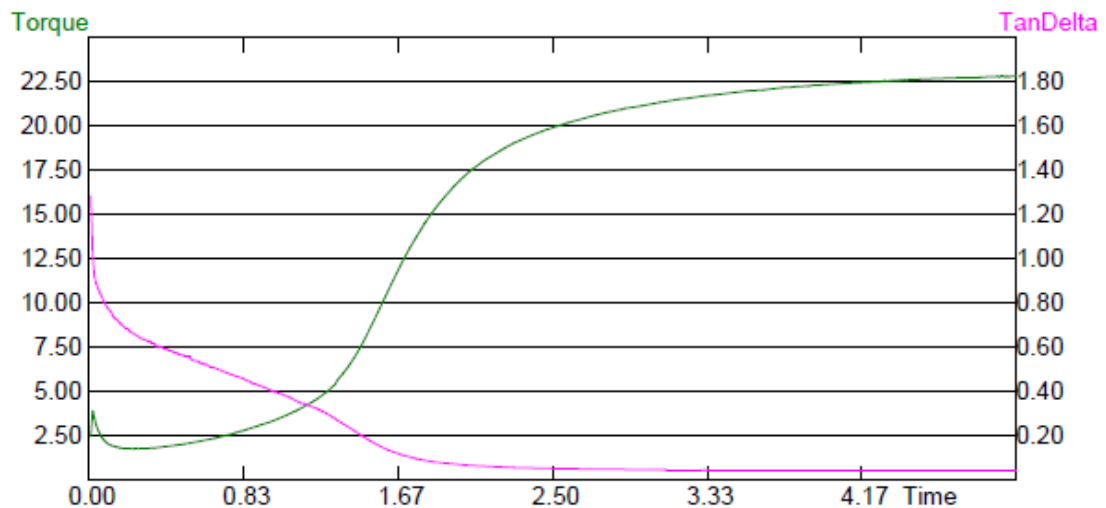
Orderno.	Batch	Test	Date	Test temp °C	Test time min	ML lb-in	MH lb-in	ts2 min	t10 min	t50 min	t90 min	tanD@MH	MH-ML lb-in	Status
Lower specification limit														
Upper specification limit														
A2		1	25.08.2010	180	5.00	2.74	22.48	0.65	0.65	0.84	1.49	0.083	19.74	Tested



Compound : DENEME - DENEME
 Testcode : 41000 - 41000
 Order : A3 - A3
 Batchno. :
 Date :
 Preparation methods : - None -
 Ageing methods : - None -

Compound : DENEME
 Testcode : 41000 Rheometer with curves

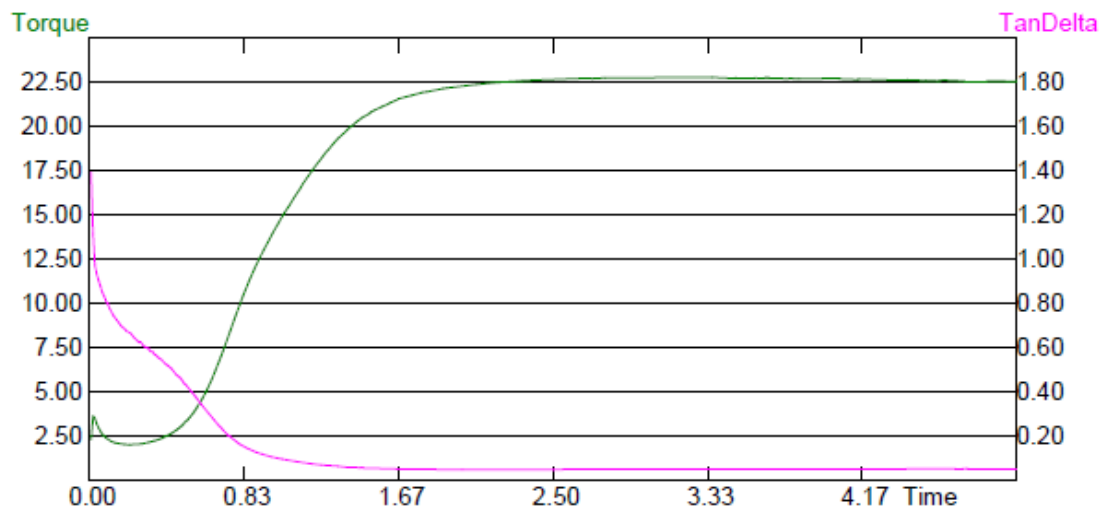
Orderno.	Batch	Test	Date	Test temp °C	Test time min	ML lb-in	MH lb-in	ts2 min	t10 min	t50 min	t90 min	tanD@MH	MH-ML lb-in	Status
Lower specification limit														
Upper specification limit														
A3		1	13.10.2010	180	5.00	1.76	22.83	1.08	1.10	1.69	2.78	0.042	21.07	Tested



Compound : DENEME - DENEME
 Testcode : 41000 - 41000
 Order : A4 - A4
 Batchno. :
 Date :
 Preparation methods : - None -
 Ageing methods : - None -

Compound : DENEME
 Testcode : 41000 Rheometer with curves

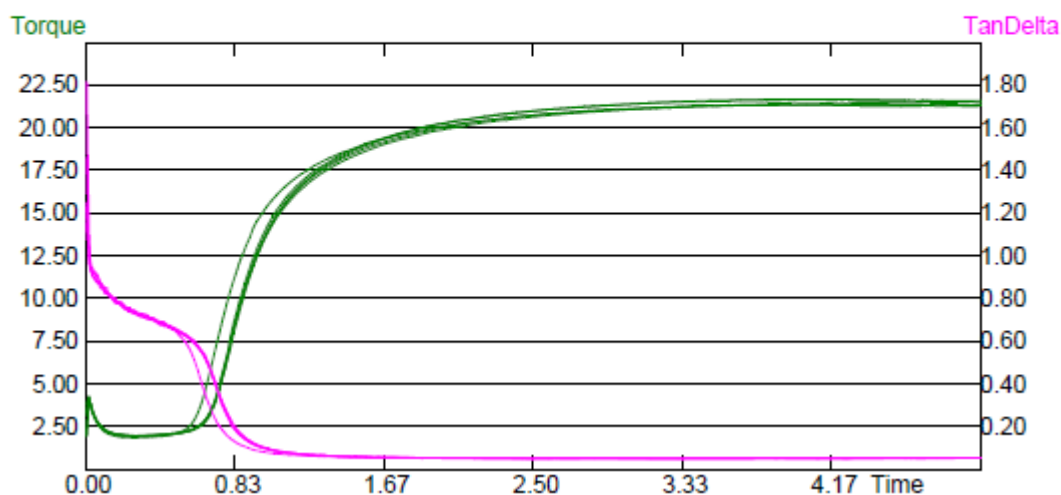
Orderno.	Batch	Test	Date	Test temp °C	Test time min	ML lb-in	MH lb-in	ts2 min	t10 min	t50 min	t90 min	tanD@MH	MH-ML lb-in	Status
Lower specification limit														
Upper specification limit														
A4		1	13.10.2010	180	5.00	2.02	22.79	0.57	0.58	0.91	1.50	0.050	20.77	Tested



Compound : BA 058 - BA 058
 Testcode : 41000 - 41000
 Order : A5 - A5
 Batchno. :
 Date :
 Preparation methods : - None -
 Ageing methods : - None -

Compound : BA 058
 Testcode : 41000 Rheometer with curves

Orderno.	Batch	Test	Date	Test temp	Test time	ML	MH	ts2	t10	t50	t90	tanD@MH	MH-ML	Status
				°C	min	lb-in	lb-in	min	min	min	min		lb-in	
Lower specification limit						1.65	18.80	0.60			1.42			
Upper specification limit						2.47	25.44	0.90			2.12			
A5	1	1	18.10.2012	180	5.00	1.94	21.42	0.72	0.72	0.93	1.82	0.052	19.48	Pass
A5	2	1	18.10.2012	180	5.00	1.96	21.66	0.73	0.73	0.94	1.78	0.052	19.70	Pass
A5	3	1	18.10.2012	180	5.00	1.94	21.34	0.72	0.72	0.93	1.74	0.052	19.40	Pass
A5	4	1	18.10.2012	180	5.00	1.85	21.34	0.65	0.64	0.84	1.69	0.052	19.49	Pass
A5	5	1	18.10.2012	180	5.00	1.97	21.64	0.72	0.72	0.92	1.75	0.052	19.67	Pass
Number of measurements						5	5	5	5	5	5	5	5	
Minimum						180	5.00	1.85	21.34	0.65	0.64	0.84	1.69	0.052
Maximum						180	5.00	1.97	21.66	0.73	0.73	0.94	1.82	0.052
Mean value						180	5.00	1.93	21.48	0.71	0.71	0.91	1.76	0.052
Range						0	0.00	0.12	0.32	0.08	0.09	0.10	0.13	0.000
Standard deviation						0.0	0.000	0.048	0.159	0.033	0.037	0.041	0.048	0.0000



EK-B

LASTİK-METAL KOPMA TEST SONUÇLARI

Parameter:

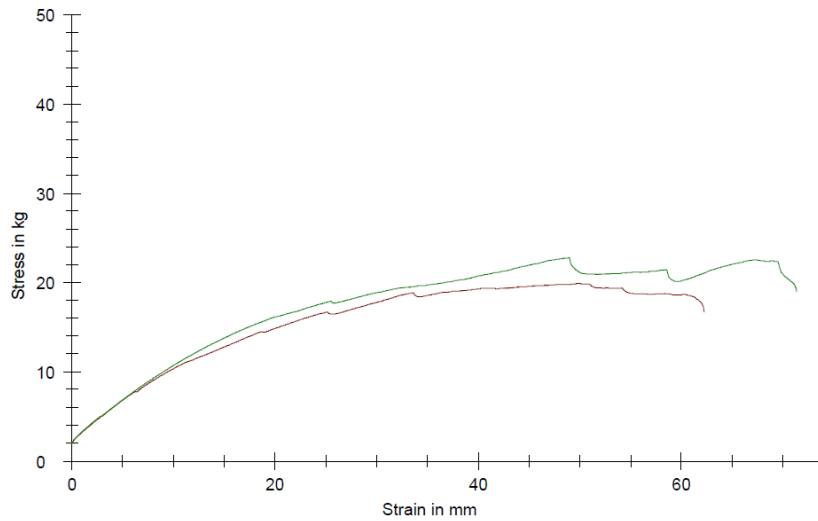
Order number	: CH211+CH411NL	Material	: DENEME1
Charge	:	Extensometer (path):	:
Test standard	: YAPISMA PLAKA KOPMA	PARCA NO	:
Tester	: YELIZ GULENELI	TARİH	:
Customer	:		

Pre-load : 2 kg
Pre-load speed: 20 mm/min
Test speed : 50 mm/min

Results:

Nr	L0 mm	Fmax. N	F _{Break} N	ε Break %	ε Fmax. %
1	56,14	194,97	163,92	110,84	88,84
2	57,24	223,32	185,84	124,60	85,52

Series graph:



Statistics:

Series n = 2	L0 mm	Fmax. N	F _{Break} N	ε Break %	ε Fmax. %
$\bar{x}$	56,69	209,15	174,88	117,72	87,18
s	0,78	20,05	15,49	9,73	2,35
v	1,38	9,59	8,86	8,26	2,69

Parameter:

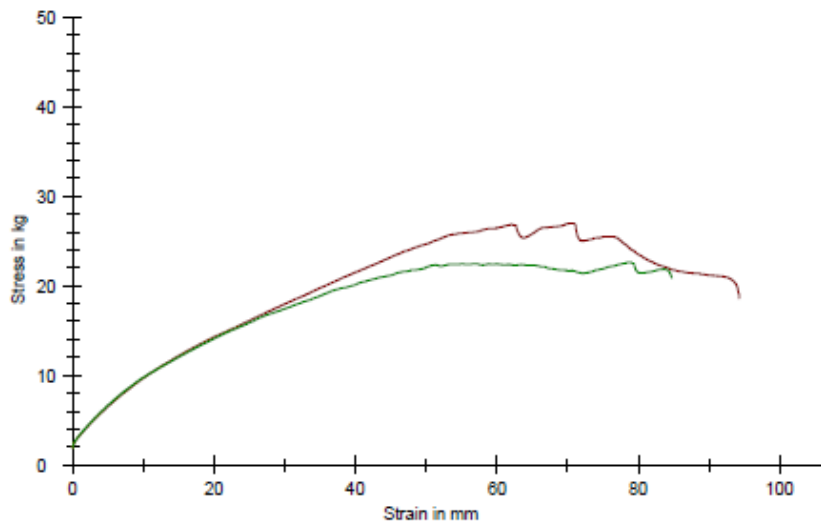
Order number : CH211+CH411NL Material : DENEME2
Charge : Extensometer (path):
Test standard : YAPISMA PLAKA KOPMA PARCA NO :
Tester : YELIZ GULENELI TARİH :
Customer :

Pre-load : 2 kg
Pre-load speed: 20 mm/min
Test speed : 50 mm/min

Results:

Nr	L0 mm	Fmax. N	F _{Break} N	ε Break %	ε Fmax. %
1	57,97	264,71	182,39	162,50	121,39
2	58,23	221,72	204,69	145,48	134,95

Series graph:



Statistics:

Series n = 2	L0 mm	Fmax. N	F _{Break} N	ε Break %	ε Fmax. %
x	58,10	243,22	193,54	153,99	128,17
s	0,18	30,40	15,77	12,03	9,59
v	0,31	12,50	8,15	7,82	7,48

Parameter:

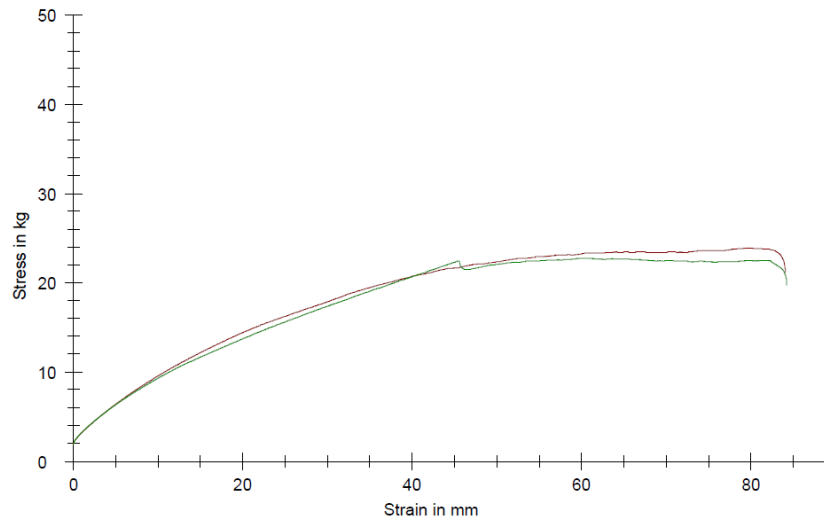
Order number	: CH211+CH411NL	Material	: DENEME3
Charge	:	Extensometer (path):	:
Test standard	: YAPISMA PLAKA KOPMA	PARCA NO	:
Tester	: YELIZ GULENELI	TARİH	:
Customer	:		

Pre-load : 2 kg
Pre-load speed: 20 mm/min
Test speed : 50 mm/min

Results:

Nr	L0 mm	Fmax. N	F _{Break} N	ε Break %	ε Fmax. %
1	61,69	234,34	207,92	136,31	128,96
2	62,01	222,88	193,11	135,82	96,88

Series graph:



Statistics:

Series n = 2	L0 mm	Fmax. N	F _{Break} N	ε Break %	ε Fmax. %
x	61,85	228,61	200,52	136,06	112,92
s	0,23	8,11	10,48	0,35	22,69
v	0,37	3,55	5,23	0,25	20,09

Parameter:

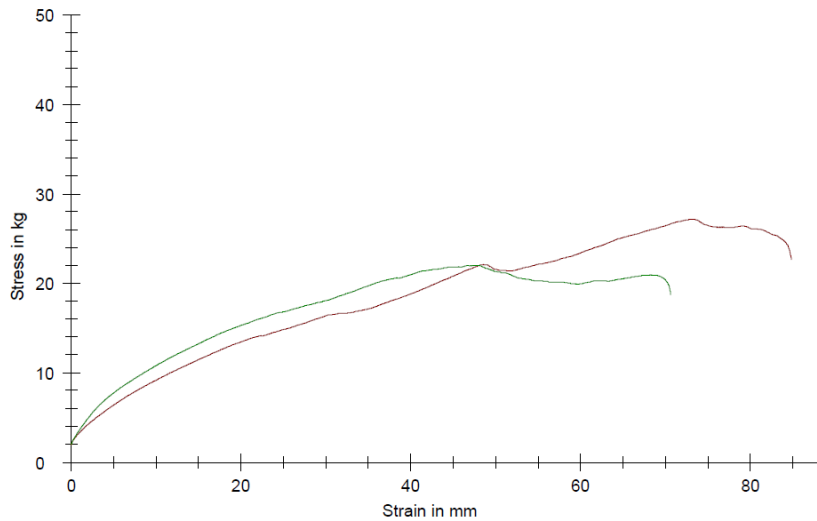
Order number : CH211+CH411NL
Charge :
Test standard : YAPISMA PLAKA KOPMA
Tester : YELİZ GÜLENELİ
Customer :
Material : DENEME5
Extensometer (path):
PARÇA NO :
TARİH :

Pre-load : 2 kg
Pre-load speed: 20 mm/min
Test speed : 50 mm/min

Results:

Nr	L0 mm	Fmax. N	F _{Break} N	ε Break %	ε Fmax. %
1	62,84	266,48	222,18	135,01	116,55
2	62,14	215,78	183,40	113,67	77,12

Series graph:



Statistics:

Series n = 2	L0 mm	Fmax. N	F _{Break} N	ε Break %	ε Fmax. %
x	62,49	241,13	202,79	124,34	96,83
s	0,49	35,85	27,42	15,09	27,88
v	0,79	14,87	13,52	12,14	28,80

Parameter:

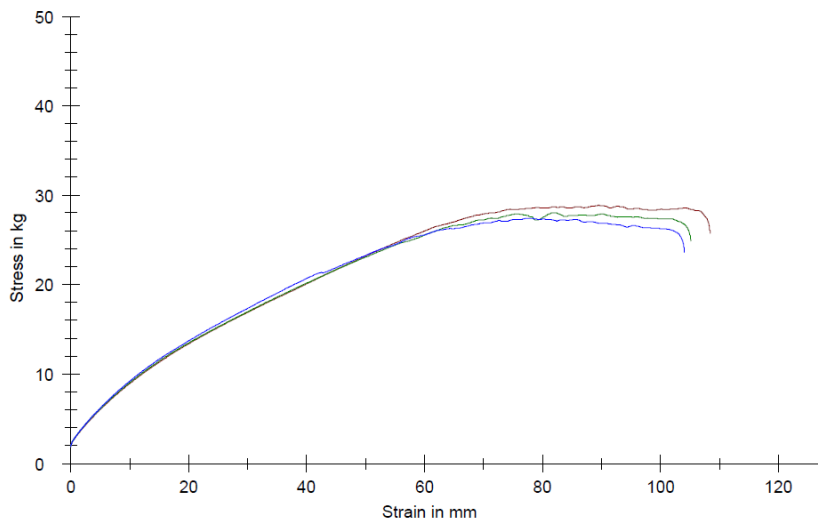
Order number	: CH211+CH411	Material	: DENEME8
Charge	:	Extensometer (path):	:
Test standard	: YAPISMA PLAKA KOPMA	PARCA NO	:
Tester	: YELIZ GULENELI	TARİH	:
Customer	:		

Pre-load : 2 kg
Pre-load speed: 20 mm/min
Test speed : 50 mm/min

Results:

Nr	L0 mm	Fmax. N	F _{Break} N	ε Break %	ε Fmax. %
1	62,25	283,03	252,50	174,11	143,83
2	61,48	274,79	243,91	170,95	133,27
3	62,13	268,92	231,26	167,46	124,67

Series graph:



Statistics:

Series n = 3	L0 mm	Fmax. N	F _{Break} N	ε Break %	ε Fmax. %
x	61,95	275,58	242,56	170,84	133,93
s	0,41	7,09	10,69	3,32	9,59
v	0,67	2,57	4,41	1,95	7,16

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Miray BAYRAM
Doğum Tarihi ve Yeri : 27.09.1986
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : mbayram7@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	
Lisans	Kimya Mühendisliği	Gazi Üniversitesi	2009
Lise	Fen Bilimleri	Çelebi Mehmet YDA Lisesi	2005

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2011-	Bayrak Lastik Sanayii Tic. A.Ş.	Proje Mühendisi

YAYINLARI

Proje

1. M.BAYRAM, “ YSA Modellemesi ile Tuğla ve Kiremit Fabrikalarının Atmosfere Bıraktığı Kirlilik Yüklerinin Araştırılması”, Gazi Üniversitesi, 2009.