

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KAUÇUKTAN YARI MAMÜL ÜRETİM TEKNOLOJİLERİ

Kimya Mühendisi Berna BOŞNAK

**FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Burcu ÇORBACIOĞLU (YTÜ)

İSTANBUL, 2010

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTIMA LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xii
ÖNSÖZ.....	xiv
ÖZET.....	xv
ABSTRACT.....	xvi
1 GİRİŞ.....	1
2 POLİMERLER.....	2
2.1 Termoplastikler.....	2
2.1.1 Amorf Termoplastikler.....	3
2.1.2 Kristal Termoplastikler.....	3
2.2 Termosetler.....	4
2.3 Elastomerler.....	4
3 KAUÇUK.....	8
3.1 Kauçuğun Tarihsel Gelişimi.....	10
3.2 Kauçukların Sınıflandırılması.....	12
3.2.1 Doğal Kauçuk (NR)	14
3.2.2 İzopren Kauçuk (IR)	16

	Sayfa
3.2.3	Neopren Kauçuk (CR) 18
3.2.4	Stiren-bütadien Kauçuk (SBR) 18
3.2.5	Bütadien Kauçuk (BR) 19
3.2.6	Butil Kauçuk (IIR) 20
3.2.7	Etilen Propilen Kauçuk (EPM / EPDM) 21
3.2.8	Nitril Kauçuk (NBR) 22
3.2.9	Hidrojene Nitril Kauçuk (HNBR) 24
3.2.10	Klorosülfon Polietilen Kauçuk (CSM) 24
3.2.11	Polisülfür Kauçuk (T) 24
3.2.12	Akrilik Kauçuk..... 25
3.2.13	Floroelastomerler (FKM) 26
3.2.14	Epiklorohidrin Kauçuklar (CO, ECO) 27
3.2.15	Poliüretan Kauçuk (AU) 27
3.2.16	Silikon (SI) ve Florosilikon Kauçuklar (FSI) 28
3.2.17	Termoplastik Elastomerler (TPE) 29
4	KAUÇUK BİLEŞİMİ..... 30
4.1	Dolgu Maddeleri..... 31
4.1.1	Siyah Dolgular..... 32
4.1.2	Beyaz Dolgular..... 36
4.1.2.1	Kalsiyum Karbonat (Tebeşir) 37
4.1.2.2	Çinko Oksit..... 38
4.1.2.3	Talk..... 38
4.1.2.4	Kaolin..... 38
4.1.2.5	Kil..... 39
4.1.2.6	Silika..... 39
4.1.2.7	Hidrate Sodyum Alümina Silikat..... 40
4.1.2.8	Kalsiyum Silikat..... 40
4.1.2.9	Beyaz Pigmentler ve Boyalar..... 40
4.2	Yumuşatıcılar (Plastikleştiriciler) 40

	Sayfa
4.2.1	Mineral Yağlar..... 42
4.2.2	Kömür Katranı..... 42
4.2.3	Hayvansal ve Bitkisel Yağlar..... 42
4.2.4	Sentetik Yumuşatıcılar..... 42
4.3	Koruyucu Maddeler (Stabilizatörler) 43
4.3.1	Antioksidanlar..... 43
4.4	Vulkanizasyon Kimyasalları..... 43
4.4.1	Aktivatörler..... 44
4.4.2	Hızlandırıcılar..... 44
4.4.3	Vulkanizasyon Ajanları..... 45
4.5	Diğer Bileşenler..... 46
4.5.1	Yapışkanlığı Arttırıcılar (Taktifiers) 46
4.5.2	Kayganlaştırıcılar (Lubricants) 46
4.5.3	Ucuzlatıcılar..... 46
5	KAUÇUK İŞLEME PROSESLERİ..... 47
5.1	Karıştırma..... 47
5.1.1	Kapalı Karıştırıcılar (Bamburi) 48
5.1.2	Açık Karıştırıcılar..... 52
5.2	Ön Şekillendirme İşlemleri..... 53
5.2.1	Kalenderleme..... 53
5.2.2	Ekstrüzyon..... 55
5.3	Vulkanizasyon..... 58
5.3.1	Vulkanizasyon Çeşitleri..... 61
5.3.1.1	Kükürt Vulkanizasyonu..... 62
5.3.1.2	Peroksitle Vulkanizasyon..... 63
5.3.1.3	Radyasyon Vulkanizasyonu..... 64
5.3.1.4	Metal Oksitle Vulkanizasyon..... 65
5.3.1.5	Reçine Vulkanizasyonu..... 65
5.3.2	Hamurun Geç Pişmesine Neden Olan Etkenler..... 65

	Sayfa
5.3.3	Hamurların Erken Pişmesi, Yanma (Scorch) 65
5.3.4	Vulkanizasyon Özelliklerinin Ölçülmesi..... 66
5.4	Kalıplama..... 67
5.4.1	Enjeksiyonla Kalıplama..... 67
5.4.2	Kompresyonla Kalıplama (Presleme) 70
5.4.3	Transfer Kalıplama 71
5.5	İnsertlerin Hazırlanması..... 72
5.6	Bitirme Operasyonları (Finisaj) 72
6	DENEYSEL ÇALIŞMALAR..... 74
6.1	Kullanılan Hammaddeler..... 74
6.2	Deney Numunelerinin Hazırlanması..... 74
6.2.1	Bamburide Karışım Sırasının Değiştirilmesi..... 75
6.2.2	Orijinal EPDM Hamuruna MDF Tozu İlavesi..... 75
6.2.3	Orijinal EPDM Hamuruna PE İlavesi 75
6.2.4	Orijinal EPDM Hamuruna Hurda Tozu İlavesi..... 76
6.2.5	Orijinal EPDM Hamuruna Kanola Yağı İlavesi..... 76
6.3	Kullanılan Cihazlar..... 77
6.3.1	Çekme Koparma Test Cihazı..... 77
6.3.2	Shoremetre..... 77
6.3.3	Yoğunluk Terazisi..... 78
6.3.4	Aşındırma Cihazı..... 78
6.4	Uygulanan Deneyler..... 78
6.4.1	Kopma Gerilmesi ve Uzama Deneyi..... 78
6.4.2	Sertlik Deneyi..... 79
6.4.3	Yoğunluk Deneyi..... 79
6.4.4	Aşınma Deneyi..... 79
6.5	Deneysel Veriler ve Hesaplamalar..... 80
6.5.1	Kopma Gerilmesi ve Uzama Değerleri..... 80
6.5.1.1	Orijinal EPDM Hamuruna MDF Tozu İlavesiyle Elde Edilen Kopma Gerilmesi ve Uzama Değerleri..... 81

	Sayfa	
6.5.1.2	Orijinal EPDM Hamuruna PE İlavesiyle Elde Edilen Kopma Gerilmesi ve Uzama Değerleri.....	82
6.5.1.3	Orijinal EPDM Hamuruna Hurda Tozu İlavesiyle Elde Edilen Kopma Gerilmesi ve Uzama Değerleri.....	82
6.5.1.4	Orijinal EPDM Hamurunda Elde Edilen Kopma Gerilmesi ve Uzama Değerleri.....	83
6.5.2	Sertlik Değerleri.....	83
6.5.2.1	Orijinal EPDM Hamuruna MDF Tozu İlavesiyle Elde Edilen Sertlik Değerleri.....	84
6.5.2.2	Orijinal EPDM Hamuruna PE İlavesiyle Elde Edilen Sertlik Değerleri.....	84
6.5.2.3	Orijinal EPDM Hamuruna Hurda Tozu İlavesiyle Elde Edilen Sertlik Değerleri.....	85
6.5.2.4	Orijinal EPDM Hamurunda Elde Edilen Sertlik Değerleri.....	85
6.5.3	Yoğunluk Değerleri.....	85
6.5.3.1	Orijinal EPDM Hamuruna MDF Tozu İlavesiyle Elde Edilen Yoğunluk Değerleri.....	86
6.5.3.2	Orijinal EPDM Hamuruna PE İlavesiyle Elde Edilen Yoğunluk Değerleri..	87
6.5.3.3	Orijinal EPDM Hamuruna Hurda Tozu İlavesiyle Elde Edilen Yoğunluk Değerleri.....	87
6.5.3.4	Orijinal EPDM Hamurunda Elde Edilen Yoğunluk Değerleri.....	88
6.5.4	Aşınma Değerleri.....	88
6.5.4.1	Orijinal EPDM Hamuruna MDF Tozu İlavesiyle Elde Edilen Aşınma Değerleri.....	89
6.5.4.2	Orijinal EPDM Hamuruna PE İlavesiyle Elde Edilen Aşınma Değerleri....	90
6.5.4.3	Orijinal EPDM Hamuruna Hurda Tozu İlavesiyle Elde Edilen Aşınma Değerleri.....	90
6.5.4.4	Orijinal EPDM Hamurunda Elde Edilen Aşınma Değerleri.....	90
7	SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	92

	Sayfa
8 GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	95
KAYNAKLAR.....	96
İNTERNET KAYNAKLARI.....	100
ÖZGEÇMİŞ.....	101

SİMGE LİSTESİ

A	kesit alanı
a	deney numunesinin genişliği
d	numunenin yoğunluğu
dk	dakika
d _s	deneyde kullanılan sıvının yoğunluğu
F _k	kopma kuvveti
h	deney numunesinin kalınlığı
l	numunenin max. uzama sonrasında ölçülen son boyu
l ₀	numunenin ölçülen ilk boyu
Mpa	Mega paskal
N	newton
nm	nanometre
Shore A	Sertlik birimi
T _g	Camsı geçiş sıcaklığı
Shore A	Sertlik birimi
T _g	Camsı geçiş sıcaklığı
w ₁	numunenin tartılan ilk ağırlığı
w ₂	numunenin aşındıktan sonraki ağırlığı
w _h	numunenin havadaki ağırlığı
w _s	numunenin sıvıdaki ağırlığı
Z	zımpara faktörü
σ _k	kopma gerilmesi
% ε	yüzde uzama değeri

KISALTMA LİSTESİ

AU	Poliüretan kauçuk
BR	Bütadien kauçuk
CO	Epiklorohidrin kauçuk
CR	Neopren (kloropren) kauçuk
CSM	Klorosülfon polietilen kauçuk
DM	Dibenzotiazol disülfid
ECO	Epiklorohidrin kauçuk
EPDM	Etilen propilen dien kauçuk
EPM	Etilen propilen kauçuk
FEF	Karbon siyahı
FKM	Floroelastomer
FSI	Florosilikon kauçuk
HNBR	Hidrojene nitril kauçuk
IIR	Butil kauçuk
IR	İzopren kauçuk
NBR	Nitril kauçuk
NR	Doğal kauçuk
PE	Polietilen
PEG 4000	Polietilen glikol
Phr	Parts per hundred of rubber (Yüz kısım kauçuk)
PVC	Polivinil klorür
SBR	Stiren-bütadien kauçuk
SI	Silikon kauçuk
T	Polisülfür kauçuk
TPE	Termoplastik elastomer
ZDBC	Zinc - dibutyl dithiocarbamate
ZDEC	Zinc – diethyl dithiocarbamate

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Polimerlerin çapraz bağ yoğunluğu..... 6
Şekil 3.1	Çapraz bağlanmamış ve çapraz bağlanmış polimer yapı..... 9
Şekil 3.2	Çapraz bağlanmamış polimerlerin gerilmesi..... 9
Şekil 3.3	Çapraz bağlanmış polimerlerin gerilmesi..... 10
Şekil 3.4	Doğal kauçuğun yapısı..... 15
Şekil 3.5	Cis ve trans poliizopren kauçukları..... 17
Şekil 3.6	Neopren kauçuğun yapısı..... 18
Şekil 3.7	Stiren-bütadien kauçuğun yapısı..... 19
Şekil 3.8	Bütadien kauçuğun yapısı..... 20
Şekil 3.9	Butil kauçuğun yapısı..... 20
Şekil 3.10	Etilen propilen kauçuğun yapısı..... 21
Şekil 3.11	Etilen propilen dien kauçuğun yapısı..... 22
Şekil 3.12	Nitril kauçuğun yapısı..... 23
Şekil 3.13	Klorosülfon polietilen kauçuğun yapısı..... 24
Şekil 3.14	Polisülfür kauçuğu..... 25
Şekil 3.15	Floroelastomerlerin yapısı..... 26
Şekil 3.16	Poliüretan kauçuğun yapısı..... 27
Şekil 3.17	Silikon kauçuğun yapısı..... 28
Şekil 4.1	Karbon siyahının yapısı..... 32
Şekil 4.2	Karbon siyahının mekanik özelliklere etkisi..... 34
Şekil 5.1	İki valsli hamur karıştırma makinaları..... 48
Şekil 5.2	Bamburi tipi iç karıştırıcı..... 49
Şekil 5.3	Bamburide karıştırma süreleri..... 52
Şekil 5.4	Açık karıştırıcı..... 53
Şekil 5.5	Dört silindirli ters L kalender sistemi..... 54
Şekil 5.6	Ekstrüder kısımları..... 55
Şekil 5.7	Tek vidalı ekstrüder..... 57
Şekil 5.8	Birlikte dönen iki vidalı ekstrüder..... 57
Şekil 5.9	Konik iki vidalı ekstrüder..... 58

	Sayfa
Şekil 5.10 Ekstrüderde üç ana bölge.....	58
Şekil 5.11 Ağ oluşumu.....	59
Şekil 5.12 Vulkanizasyon derecesine göre vulkanizat özellikleri.....	59
Şekil 5.13 Mooney skorç ve gerilme-esneme eğrisi.....	60
Şekil 5.14 Pişme zamanının özelliklere etkisi.....	61
Şekil 5.15 Reometre eğrisi.....	66
Şekil 5.16 Enjeksiyon prosesi.....	68
Şekil 5.17 Enjeksiyonla kalıplama makinesi.....	69
Şekil 5.18 Yatay enjeksiyon presisi.....	69
Şekil 5.19 Dikey enjeksiyon presisi.....	70
Şekil 5.20 Baskılı kalıplama.....	71
Şekil 5.21 Transfer kalıplama.....	71
Şekil 6.1 Çekme koparma test cihazı.....	77
Şekil 6.2 Shoremetre.....	77
Şekil 6.3 Yoğunluk terazisi.....	78
Şekil 6.4 Aşındırma cihazı.....	78
Şekil 6.5 Papyon numune.....	79
Şekil 6.6 Kopma gerilmesi ve uzama deney numunesi.....	80

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 3.1	Çapraz bağlanmamış ve bağlanmış polimerlerin özellikleri..... 9
Çizelge 3.2	Kauçukların kullanım yaygınlığına göre sınıflandırılması..... 13
Çizelge 3.3	Başlıca ticari kauçuklar..... 14
Çizelge 3.4	Doğal kauçuğun bazı özellikleri..... 16
Çizelge 4.1	Karışım reçetesinde yer alan maddeler ve ortalama miktarları..... 30
Çizelge 4.2	Karbon siyahının tane boyutu ve yapısının vulkanize olmuş kauçuğun özelliklerine etkisi..... 35
Çizelge 4.3	Karbon siyahı özelliklerinin prosesler üzerindeki etkisi..... 35
Çizelge 4.4	Karbon siyahının vulkanize olmuş parça üzerindeki etkileri..... 36
Çizelge 5.1	Elastomerlere göre kullanılan vulkanizasyon sistemleri..... 62
Çizelge 6.1	Orijinal EPDM hamur reçetesi..... 75
Çizelge 6.2	Hammaddelerin katılma sırası ve bamburide karışım süreleri..... 76
Çizelge 6.3	Bamburide karışım sıralarının değiştirilmesi ile hazırlanan numuneler için kopma gerilmesi ve uzama değerleri testinde elde edilen veriler..... 81
Çizelge 6.4	Orijinal EPDM hamuruna MDF tozu ilavesi ile hazırlanan numuneler için kopma gerilmesi ve uzama değerleri testinde elde edilen veriler..... 82
Çizelge 6.5	Orijinal EPDM hamuruna PE ilavesi ile hazırlanan numuneler için kopma gerilmesi ve uzama değerleri testinde elde edilen veriler..... 82
Çizelge 6.6	Orijinal EPDM hamuruna hurda tozu ilavesi ile hazırlanan numuneler için kopma gerilmesi ve uzama değerleri testinde elde edilen veriler..... 83
Çizelge 6.7	Orijinal hamurdan hazırlanan numuneler için kopma gerilmesi ve uzama değerleri testinde elde edilen veriler..... 83
Çizelge 6.8	Bamburide karışım sıralarının değiştirilmesi ile hazırlanan numuneler için ölçülen sertlik değerleri..... 84
Çizelge 6.9	Bamburide karışım sıralarının değiştirilmesi ile hazırlanan numuneler için elde edilen veriler ve ölçülen yoğunluk değerleri..... 86
Çizelge 6.10	Orijinal EPDM hamuruna MDF tozu ilavesi ile hazırlanan numuneler için elde edilen yoğunluk değerleri..... 86
Çizelge 6.11	Orijinal EPDM hamuruna PE ilavesi ile hazırlanan numuneler için elde edilen yoğunluk değerleri..... 87

	Sayfa
Çizelge 6.12	Orijinal EPDM hamuruna hurda tozu ilavesi ile hazırlanan numuneler için yoğunluk testinde elde edilen veriler..... 87
Çizelge 6.13	Orijinal EPDM hamurundan hazırlanan numuneler için yoğunluk deneylerinde elde edilen veriler..... 88
Çizelge 6.14	Bamburide karışım sıralarının değiştirilmesi ile hazırlanan numuneler için elde edilen veriler ve ölçülen aşınma değerleri..... 89
Çizelge 6.15	Orijinal EPDM hamuruna MDF tozu ilavesi ile hazırlanan numuneler için elde edilen aşınma değerleri..... 89
Çizelge 6.16	Orijinal EPDM hamuruna PE ilavesi ile hazırlanan numuneler için elde edilen aşınma değerleri..... 90
Çizelge 6.17	Orijinal EPDM hamuruna hurda tozu ilavesi ile hazırlanan numuneler için aşınma testinde elde edilen veriler..... 90
Çizelge 6.18	Orijinal EPDM hamurundan hazırlanan numuneler için aşınma deneylerinde elde edilen veriler..... 91
Çizelge 7.1	Bamburide karıştırma sırasının değiştirilmesi sonucu elde edilen ortalama kopma gerilmesi, uzama, sertlik, yoğunluk ve aşınma değerleri..... 92
Çizelge 7.2	Orijinal EPDM hamurundan ve orijinal EPDM hamuruna MDF tozu, PE ve hurda tozu ilavesi ile hazırlanan numunelerde elde edilen ortalama kopma gerilmesi, uzama, sertlik, yoğunluk ve aşınma değerleri..... 93

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince değerli fikir ve önerileri ile yol gösterici olan, her aşamada yardımcı olan ve her türlü konuda manevi desteğini esirgemeyen Tez Danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Burcu ÇORBACIOĞLU 'na,

Deneysel çalışmalarım için bana firmalarını açan ve her türlü hammadde ve teknik desteği sağlayan Mustafa ALSAÇ ve Fahri COŞKUN'a,

Hayatımın her alanında yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, her anlamda bana inanarak güç veren annem, babam ve abime teşekkürü bir borç bilirim.

Ağustos, 2010

Berna BOŞNAK

ÖZET

Kauçuk esaslı malzemeler günümüzde başta otomotiv olmak üzere, tekstil, tarım, hayvancılık, gıda, inşaat, armatür ve sağlık gibi pek çok sektörde kullanılmaktadır.

Kauçuk işleme prosesi, üretilecek ürün türüne bağlı olarak değişmektedir. Belli bir formülasyona göre hazırlanan hamur karışımı ekstrüzyon, kalenderleme ve kalıplama yöntemleri ile şekillendirilir. Bu işlemleri vulkanizasyon takip eder ve tamamlar. Bazı mamullerde vulkanizasyon sonrası bitirme işlemi yapılır.

Kauçuktan beklenen mekanik özellikler kullanım amacı ve yerine göre farklılık göstermektedir. Kauçuk mamüllerin üretimi günden güne arttığı için, günümüzde sanayide kullanılan hammaddeler çok önemli olmaya başlamıştır.

Bu çalışmada; EPDM kauçuk hamurunun mekanik özelliklerinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Bunun için kauçuk üretiminde hammaddelerin bamburide karışım sıralarının değiştirilmesinin yanı sıra orijinal EPDM hamuruna MDF tozu, PE, hurda tozu ve kanola yağı ilaveleriyle numuneler hazırlanarak, kopma gerilmesi, uzama, sertlik, yoğunluk ve aşınma deneyleri yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kauçuk, vulkanizasyon, işleme prosesleri

ABSTRACT

Materials based on rubber are primarily used in automotive and other fields such as textile, agriculture, animal husbandry, food, construction, fixture and health.

The process of cultivating rubber changes according to the type of the product. Mixture of rubber paste prepared according to a specific formulation is shaped with extrusion, calendaring and molding methods. This process is followed and completed by vulcanization. In some products, completion is done after vulcanization.

Mechanical properties expected from rubber differ according to the aim and place of usage. As processing of rubber materials is increasing day by day, raw materials which have been used in industry have become very important recently.

In this study, changes occurring in mechanical properties of EPDM rubber paste are investigated. In addition to changing the order of mixture of raw materials in bamburg in production of rubber; by preparing samples with addition of MDF powder, PE, waste powder and canola oil to the original EPDM rubber paste, breaking stress, elongation, hardness, density and abrasion experiments were made for the study.

Keywords: Rubber, vulcanization, processing

1. GİRİŞ

Kauçuk türü malzemeler, fiziksel, kimyasal ve teknolojik özellikleriyle artık günümüzün vazgeçilmez bir mühendislik malzemesi olmuştur (Vahapoğlu, 2007).

Kauçuk esaslı malzemeler olan elastomerler başta otomotiv sanayi olmak üzere tekstil, gıda, hayvancılık, armatür, inşaat vb... gibi pek çok sektörde geniş kullanım alanına sahip olması nedeniyle günümüzde sanayide kullanılan önemli hammaddeler arasındadır (Soyubol, 2006).

Her geçen gün teknolojinin ilerlemesiyle birlikte gelişen iş dünyası, sahip olduğumuz hammaddeleri hızla tüketmektedir ve bu hammaddelerin çoğunun geri dönüşümü olmaması nedeniyle ne yazık ki kaynaklarımız giderek azalmaktadır. Bu nedenlerden ötürü kullanılan malzemenin çok iyi tanınması, statik, dinamik, termal, fiziksel, kimyasal vb. özelliklerinin kullanım alanlarına göre çok iyi analiz edilmesi büyük önem taşımaktadır (Soyubol, 2006).

Günümüzde çok farklı alanlarda yer bulan kauçuktan beklenen mekanik özellikler kullanım amacına göre değişmektedir. Mekanik özellikler temelde hamur bileşimine bağlı olmakla birlikte, üretim prosesi boyunca bu özellikleri etkileyen birçok faktör mevcuttur.

Bu çalışmada kauçuk hamuru hazırlanırken hammaddelerin bamburide karışım sırasının son ürünün mekanik özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Ayrıca mekanik özelliklerdeki değişimleri incelemek amacı ile ana formülasyona MDF tozu, PE, hurda tozu ve kanola yağı katılarak denemeler yapılmıştır.

2. POLİMERLER

Polimer, Yunanca “çok” anlamına gelen poly ile “parça” anlamına gelen meros’tan meydana gelmektedir (Köroğlu, 2006). Polimerler mer adı verilen basit birimlerin tekrarlanmasıyla oluşan dev makro moleküllerden meydana gelmiştir (Marşoğlu, 1986).

Polimerler için esas maddeler "monomerler" olarak isimlendirilirler. Birçok farklı polimeri genellikle tek bir temel maddeden üretim sürecini değiştirerek veya farklı karışımlar yaratarak üretmek mümkündür (Kurtman ve Göktaş, 2006).

Monomerik yapı taşları, polimerizasyon adı verilen prosesle kimyasal olarak bağlanırlar (Schweitzer, 2006). Polimerizasyon işlemi ilave veya biriktirme reaksiyonlarını içerebilir (Marşoğlu, 1986).

Kondensasyon polimerizasyonunda, monomer birimleri veya zincir sonu grupları arasındaki reaksiyonlar sonucunda küçük bir molekül açığa çıkar; bu genellikle sudur. Bu, yan ürün uzaklaştırılmazsa duran bir denge reaksiyonudur. Bu prosesle üretilen polimerler suya ve yüksek sıcaklıklara maruz kaldıklarında bozulurlar (Schweitzer, 2006). Örneğin bakalit tipi bir plastik olan fenolformaldehit, fenol ve formaldehitin kondensasyonu ile oluşur. Sonuçta yeni bir molekül ağı meydana gelir ve bir su molekülü açığa çıkar ve birikir (Marşoğlu, 1986).

Adisyon polimerizasyonunda, zincir reaksiyonu gelişen moleküle yeni monomer birimleri ekler. Her yeni birim, bir sonraki parça için aktif bölge oluşturur. Etilen gazının polimerizasyonu tipik bir örnektir (Schweitzer, 2006).

Polimerlerin; termoplastik olarak adlandırılan ısıl plastikler, termoset olarak adlandırılan ısı dengeli plastikler ve kauçuk olarak adlandırılan elastomerler olmak üzere üç genel kategorisi vardır (Schweitzer, 2006).

2.1 Termoplastikler

Termoplastikler, camsı geçiş sıcaklığı olarak adlandırılan kritik sıcaklık üzerindeki sıcaklıklarda, ısı ve basınç etkisi ile kolayca şekillendirilebilen uzun zincirli lineer moleküllerdir. Camsı geçiş sıcaklığı çoğu polimer için oda sıcaklığı üzerindedir, bu nedenle, bu polimerler oda sıcaklığında gevrektiler. Bununla birlikte, yeniden ısıtılabilir ve yeni şekillerde yeniden elde edilebilirler ve geri dönüştürülebilirler (Schweitzer, 2006).

Malzeme ısıtıldığında moleküler arası kuvvetler zayıflar ve bu nedenle yumuşak ve esnek hale gelirler ve hatta yüksek sıcaklıklara eriştiklerinde ise bunlar birer viskoz eriyik hale gelirler. Malzeme soğutulduğunda ise tekrar katılaştır. Bu, ısı ile yumuşatma ve soğutarak

katılaştırma işlemi çok defa tekrarlanabilir ve bu durum bu malzemeler için çoğu işleme yöntemi için en önemli avantajdır (Kurtman ve Göktaş, 2006).

Termoplastikler lineer (doğrusal) moleküllere sahiptirler. Lineer moleküllerde zinciri oluşturan ünitelerin arasında çok kuvvetli kovalent bağlar bulunmaktadır. Moleküller arasında ise fiziksel bir bağ bulunmamaktadır. Sadece molekülleri bir arada tutan zayıf elektrostatik çekme kuvvetleri vardır. Bu moleküller arası çekme kuvvet zincirlerinin birbirine göre hareketlerini engelleyen, ısıya karşı duyarlı bir kuvvettir. Dolayısıyla lineer molekül zincirlerinden oluşan bir termoplastik ısıtıldığında moleküller arasındaki kuvvet zayıflar, molekül zincirleri birbirine göre hareket bakımından sıvılara benzer şekilde serbest haline gelir ve malzemeye bir kalıpta kolayca şekil verilebilir. Malzeme soğutulduğunda, moleküller arası kuvvet büyür ve molekül zincirlerini verilen yeni şekilde dondurur. Ancak çok ısı verilirse molekül zincirleri kopar ve malzeme özelliklerinde bir yıpranma meydana gelir. Termoplastikleri, buharlaşma ile bileşimlerinin değişmemeleri şartı ile tekrar tekrar şekillendirmek ve kaynak yapmak mümkündür (Kurtman ve Göktaş, 2006).

2.1.1 Amorf Termoplastikler

Bu tipte uzun zincir şeklindeki moleküller kendi aralarında rasgele bağlanmış olup, kristalleşme veya çapraz bağlar yoktur. Bu tip polimerler cama benzerler ve saydamdırlar. Tipik örnek polimetilmetakrilattır (Marşoğlu, 1986).

Cam geçiş sıcaklığı amorf polimerler için, kullanma sıcaklığına bağlı olarak büyük önem taşır. Çünkü bu sıcaklık malzemenin mekanik davranışlarının nedenidir. T_g 'nin yeterince altında malzeme katı ve gerilimi taşıyabilecek durumdadır. T_g 'nin üstünde lastik gibi davranır. T_g çoğu zaman sabit olmayıp dış etkenlerden etkilenir (Marşoğlu, 1986).

T_g sıcaklığında, polimerin mekanik özelliklerinde büyük değişimler olur. Bundan başka T_g sıcaklığında; hacim, özgül ısı, genleşme katsayısı ve kırılma indisi gibi özelliklerde de fark edilir değişimler olur. Amorf polimerler T_g sıcaklığı civarında kullanılmamalıdır. Aksi halde polimerin nasıl davranacağı bilinemez (Marşoğlu, 1986).

2.1.2 Kristal Termoplastikler

Kristal, tanım olarak atomların büyük bir bölgede düzgün sıralanmasıdır. Bu sıralanma polimerlerde üç ana kaynaktan oluşabilir. Bunların en basiti komşu zincirlerde bazı kısımların uyuşmasıdır. Kristalleşme yollarından birisi aynı zincirin bazı kısımlarının kendi üzerine katlanmasıdır. Üçüncü yol helisel molekül zincirlerinde sarımların yan yana gelmesidir

(Marşoğlu, 1986).

Amorf polimerlerde, polimerlerin özelliklerinin T_g 'ye ve kullanıldığı sıcaklığa bağlı olmasına karşın kristal polimerlerde özellikler T_g 'den çok kristallik derecesiyle belli olur (Marşoğlu, 1986).

Hiçbir polimer tam olarak kristal değildir. Normal olarak amorf veya kristal olmayan bölgelerle ayrılmış kristal bölgelerin varlığı esastır. Kristal bölgeleri katılığı oluşturur, amorf bölgeler ise dayanıklılığı artırır (Marşoğlu, 1986).

Mekanik mukavemet ve yumuşama sıcaklığı kristalleşme ile arttığından, maksimum sertlik için kristal bölgelerin birbirine daha yakın yani daha sık yer almaları istenir (Marşoğlu, 1986).

2.2 Termosetler

Termoset malzemeler, kritik bir sıcaklığın üzerinde sık bir çapraz bağlanmaya uğrayarak kalıcı olarak sertleşir ve tekrar ısıtıldığında yumuşamazlar. Bu maddeler boyutsal bir kararlılığa sahiptirler ve darbe dirençleri fazladır. Tekrar kalıplama ile şekillendirilemeyen plastiklerdir. Bu nedenle çapraz bağlanma sırasında şekillendirilmesi gerekir (Tepebağ, 2007).

Uzay ağı polimeri olan termoset plastikleri mukavemetleri, rijitlikleri, kullanım sıcaklık sınırları ve dış etkilere karşı dayanırlıkları yönünden termoplastiklerden daha üstündürler, ancak tekrar kullanılamazlar. Yumuşamaz ve plastikleşmezler. Sıcaklık sonucu oluşan hasar kalıcıdır (Kurtman ve Göktaş, 2006).

Termosetlerin genel özellikleri sağlam olmaları, darbe dayanımlarının yüksek olması, yüzeylerinin çok düzgün olması, çoğunun renklendirilebilmesi, sıcak ve soğuk dayanımlarının iyi olması, tekrar şekillendirilememesi, sert olmaları, kırılğan olmaları, solvent dayanımlarının çok iyi olmamasıdır (Tepebağ, 2007).

2.3 Elastomerler

Elastomer terimi, elastik veya lastik benzeri polimerlerin tamamını kapsar (Marşoğlu, 1986). Teknik tanımı ASTM'de verildiği üzere; elastomer, oda sıcaklığında orijinal uzunluğunun en az iki katına uzatılabilen ve kuvvet kaldırıldığında hızla orijinal uzunluğuna dönen polimer malzemedir (Schweitzer, 2006).

Daha genel olarak, elastomer elastik ya da esnek olan herhangi bir madde olarak düşünülür ve genellikle görünüş ve dokunuş olarak doğal kauçuğu andırır. Bu maddelerden bazen kauçuk olarak bahsedilir (Schweitzer, 2006).

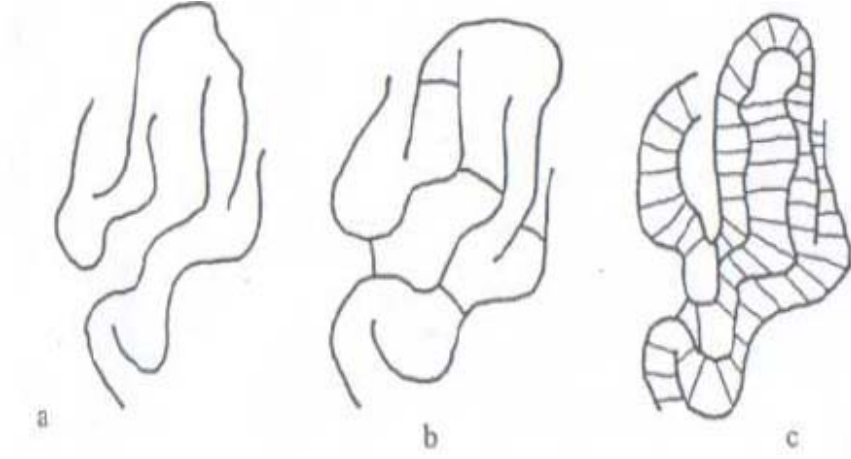
Elastomerler daha kapsamlı olarak "çok düşük sıcaklıklarda cam gibi sert olan, çok yüksek sıcaklıklarda dahi koyu sıvımsı akışkan özellikler göstermeyen, oda sıcaklığından, parçalanma sıcaklığına kadar geniş bir alan içerisinde elastik özellikler gösteren, kauçukların seyrek çapraz bağlanması sonucu elde edilen polimerik malzemeler" şeklinde tanımlanabilir (Soyubol, 2006).

Elastomerleri, diğer polimer gruplarından ayıran en önemli özellikleri; yüksek kopma uzamaları, kabul edilebilir düzeyde kopma mukavemetleri, aşınma dirençleri, solvent ve dış hava şartlarına dayanım gibi özelliklerdir. Elastomer hal yapısı için polimerin; yüksek molekül ağırlığına, düşük zincirler arası kuvvete, gelişigüzel zincir yapısına ve çapraz bağlanabilme özelliğine sahip olması gerekir (Tepebağ, 2007).

Moleküller yaygın olarak bağlanmıştır; bu nedenle bir kuvvet uygulandığında bağlar ya da zincirler açılır ve minimum kuvvetle boyca yaklaşık %100 uzatılabilirler ve kuvvet kaldırıldığında orijinal şekillerine geri dönerler. Camı geçiş sıcaklıkları oda sıcaklığının altında olduğundan, gevrekleşmeleri için oda sıcaklığının altına soğutulmalıdırlar (Schweitzer, 2006).

Elastomerler esasen birbirine seyrek aralıklarla bağlanmış sarmal yapıya benzeyen spiral iplikler oluşturma eğilimindeki geniş moleküllerden oluşmuştur. Küçük bir gerilim uygulandığında bu zincirler uzama ya da sıkışma eğilimindedirler; fakat ek gerilimler uygulandığında artan direnç gösterirler. Bu özellik elastik bant tepkisi olarak tanımlanır (Schweitzer, 2006).

Elastomerler, seyrek çapraz bağlanma sonucunda molekül zincirlerinin birbirlerine göre sabit bir konumda olmaları nedeniyle, kauçuklardan farklı olarak yüksek sıcaklıklarda termoplastik davranış göstermezler. Elastomerler, çapraz bağ yoğunluğu bakımından, plastomerler ve duromerler arasında yer alır (Şekil 2.1) (Soyubol, 2006).



Şekil 2.1 Polimerlerin çapraz bağ yoğunluğu (Soyubol, 2006)

- a. plastomerler (termoplastikler): çapraz bağ yok
- b. elastomerler: seyrek çapraz bağlı
- c. duomerler (sert kauçuk termosetler): sık çapraz bağlı

Elastomer malzemeler, camsı geçiş bölgesinden sonra elastisite modülleri büyük oranda düşüş gösterir ve parçalanma sıcaklığına kadar sıcaklığa bağlı olmadan sabit kalır. Elastomerlerin elastisite modülleri, camsı geçiş sıcaklığından düşük sıcaklıklarda 10^3 Mpa civarında iken, camsı geçiş sıcaklığından büyük sıcaklıklarda 0,1-10 Mpa arasında değişmektedir. Kristal yapı katı malzemeler elastisite modülü değeri 10^3 - 10^6 Mpa arasındadır (Soyubol, 2006).

Elastomerlerden maksimum fayda doğal ya da yapay olsun, birleştirme ile sağlanır. Elastomerler ham durumda; sıcakken yumuşak ve yapışkan, soğukken sert ve gevrekler. Elastomerleri daha güçlü, dayanıklı ya da sert, yaşlanmalarını daha iyi yapmak, renklendirmek ve genellikle belirli uygulama gereksinimlerini karşılamak için belirli özellikler kazandırmak amacıyla bileşenler eklenir. Vulkanizasyon ajanları da eklenmektedir; çünkü vulkanizasyon prosesi, elastik ya da kolay bükülebilir oldukları sıcaklık aralığını genişletir (Schweitzer, 2006).

Endüstride elastomerler, sıcaklık etkisiyle davranış yönünden, termoplastik ve termoset elastomerler olmak üzere iki gruba ayrılmaktadırlar. Termoplastik elastomerler, lineer polimerler olup sıcaklıkları artınca yumuşarlar, soğutulunca sertleşirler ve yeniden ısıtıldıklarında yanıl bağların zayıflığı dolayısı ile tekrar yumuşarlar. Termoset elastomerler ise uzay ağı polimerleri olup, ısıtıldıklarında yumuşarlar. Bu nedenle hepsine birden plastik adı verilir. Sıcakken şekil verilip soğutulduktan sonra yanıl bağların doğmasından dolayı sertleşirler. Ancak termoplastiklerin aksine yeniden ısıtıldıklarında (çok yüksek sıcaklıklar

dışında) tekrar yumuşamazlar. Çünkü bunların yanal bağları da kuvvetli bağlardır (Vahapoğlu, 2006a).

3. KAUÇUK

Kauçuklar birçok endüstriyel uygulamada yaygın olarak kullanılan malzemelerdir. Örneğin, otomotiv endüstrisinde; tekerleklerin, alçak basınç hortumlarının ve araba gövde bağlantılarının ana bileşeni kauçuktur (Le Bideau, 2008). Kauçuk türü malzemeler, fiziksel, kimyasal ve teknolojik özellikleriyle artık günümüzün vazgeçilmez bir mühendislik malzemesi olmuştur (Vahapoğlu, 2007).

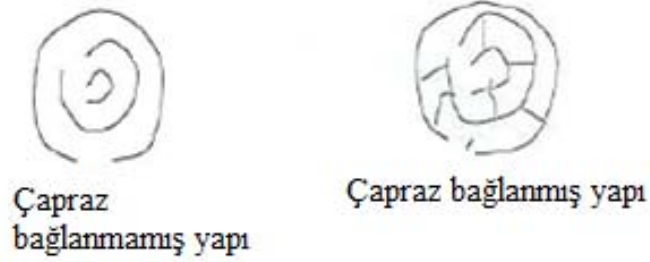
Kauçuk, bazı tropik bitkilerin sütümsü öz suyundan (lateks) doğal halde ya da petrol ve alkolün bileşimlerinden suni olarak elde edilen bir malzemedir. Esasen kauçuk terimi normalde Hevea Brasiliensis ağacından elde edilen malzemeye karşılık gelmekte olup, günümüzde ise bu terim ASTM standartlarıncı, uygulanan kuvvetin serbest bırakılmasıyla tekrar eski konumuna geri dönebilen malzemeler olarak tanımlanmaktadır (Vahapoğlu, 2006a).

Kauçuklar diğer polimerik malzemelerden özel karakterleri nedeniyle ayrılırlar; kullanımları plastiklerden biraz farklıdır. Gerilmemiş durumda kauçuklar amorf yapıda olup camsı geçiş sıcaklıkları üzerinde elastik iken, plastikler kristal yapıda olup, kararlılıklarını korumak için camsı geçiş sıcaklıkları altında kullanılırlar (Çavdar, 2007).

Kauçuklar oda sıcaklığında amorf, ortam sıcaklığından daha düşük camsı geçiş sıcaklığı (T_g) olan çapraz bağlanmamış; ama çapraz bağlanabilme özelliğine sahip, yani vulkanize edilebilen ve seyrek çapraz bağlanabilerek elastomer haline dönüşebilen polimerlerdir. Kauçuklar sarmaşık halde duran molekül zincirlerinin uzatılabilme özellikleri nedeniyle, oda sıcaklığında önemli bir elastikliğe sahiptir. Yüksek sıcaklıkta ve deforme edici kuvvetlerin etkisi altında, koyu sıvımsı akış özelliği gösterir. Uygun şartlar altında şekillendirilebilirler. Sıcaklık arttıkça, malzemenin akışkanlığı artar ve giderek termoplastik davranış gösterirler (Soyubol, 2006). Şekil 3.1 çapraz bağlanmamış ve bağlanmış polimer yapısını göstermektedir.

Çapraz bağlanabilme özelliği vulkanizasyonla açıklanabilir. Vulkanizasyon, kauçuğun kimyasal yapı değişikliğine uğrayarak (çapraz bağlanma reaksiyonu) ve geri dönüşümsüz olan elastik özelliklere sahip bir duruma gelmesi ve getirilmesi işlemidir (Tepebağ, 2007).

Vulkanizasyon öncesi yüksek plastik özellikler, vulkanizasyon sonrası, yerini yüksek elastik özelliklere bırakır (Tepebağ, 2007). Çapraz bağlanmamış ve çapraz bağlanmış polimerlerin özellikleri Çizelge 3.1'de verilmektedir.

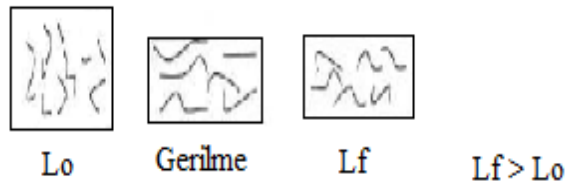


Şekil 3.1 Çapraz bağlanmamış ve çapraz bağlanmış polimer yapı (Soyubol, 2006)

Çizelge 3.1 Çapraz bağlanmamış ve bağlanmış polimerlerin özellikleri (Soyubol, 2006)

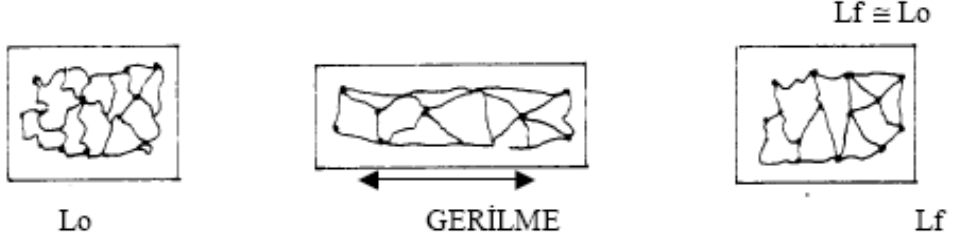
Çapraz Bağlanmamış (Çiğ)	VULKANİZASYON	Çapraz Bağlanmış (Pismiş, Vulkanize olmuş)
Yumuşak, yapışkan	→ → → → → → →	Sert, yapışkan olmayan
Termoplastik özellikler		Elastik özellikler
Düşük mukavemet		Yüksek mukavemet
Yüksek kalıcı deformasyon		Düşük kalıcı deformasyon
Çözünme		Çözünmezlik veya az çözünme
Isıdan etkilenme		Isıdan az etkilenme

Bağlanmamış bir polimer gerildiğinde, bağlar birbirinden kayarak geçer, akar ve sabitleşir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 Çapraz bağlanmamış polimerlerin gerilmesi (DPT, 2001a)

Bağlanmış bir polimer gerildiğinde, bağlar sabit kalır ve güç kaldırıldığında polimer geri döner (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 Çapraz bağlanmış polimerlerin gerilmesi (DPT, 2001a)

Bunun sebebi entropidir. Uzun zincirli moleküllerde zincirler nadiren tam uzanmıştır, genelde kıvrıktır. Uçlar arasındaki mesafe d , zincir boyundan kısadır. Polimer uzatıldığında veya sıkıştırıldığında d mesafesi ve sistemin entropisi azalır. Bırakıldığında da sistem orijinal şekle yaklaşır. Entropideki değişiklik, basılırken ısı üretilmesi ve geri dönüşte soğuma ile olur (DPT, 2001a).

3.1 Kauçuğun Tarihsel Gelişimi

Kauçuğu tanıyan ilk beyazın -büyük bir olasılıkla- Kristof Kolomb olduğu tahmin edilmektedir. Kolomb Amerika kıtasına yaptığı ikinci seyahat sırasında Haiti adasındaki yerlilerin, ağaçtan elde edilen elastik reçineden top ve çeşitli giysiler yaptıklarını görmüştür. Amazon nehri civarında yaşayan yerlilerin bu ağaca “caa-o-chu” dedikleri bilinmektedir. Yerlilerin dilinde “caa” odun-tahta, “o-chu” akmak-ağlamak demektir. “Caa-o-chu” ağlayan ağaç anlamına gelmektedir. Esas üretim dünyanın her yerinde Hevea Brasiliensis ağacıdır. Bu ağacın gövdesine açılan bir yarıktan alınan süte benzer bir sıvıdan elastik malzemeler üretilmektedir (Soyubol, 2006).

Fransız Bilimler Akademisi dünyanın şekli konusunda araştırmalar yapmak üzere 1735 yılında Charles Marie de la Condamine (1701-1774) ve bir grup araştırmacıyı Ekvatorun başkenti Quito'ya diğer bir grup araştırmacıyı ise kuzey kutbuna göndermiştir. Charles Marie de la Condamine, Quito'da ilk defa kauçuk ile karşılaşmışlar ve muz yapraklarıyla sarılmış kauçuk meşalelerin akşamları aydınlanmak amacıyla kullanıldığını görmüşlerdir. Condamine dünyanın ekvatorunda genişlediğini anladıktan sonra 1743 yılında dönüş seyahatini Amazon ormanlarını geçerek gerçekleştirmiştir. Amazon nehri boyunca seyahati sırasında kauçuk ağaçlarının nehir kıyısında yetiştiğini görmüş ve bölge yerlilerinin kauçuk ağacını cahutcu olarak adlandırdıklarını belirtmiştir. Seyahati boyunca gözlemlerini ve keşfini bir raporda toplamış ve 1751 yılında Kraliyet Bilimler Akademisine sunmuştur. De la Condamine raporunda yerlilerin Hheve ağacından (bilimsen ismi Hevea Brasiliensis) sıvı kauçuğu nasıl topladıklarını ve katılaştırılmış tortunun nasıl su geçirmez dokuma, ayakkabı ve elastik su

şişesi yapımında kullanıldığını anlatmıştır. Ayrıca yere bırakıldığı zaman tekrar sıçrayan kauçuk toplardan da bahsetmiş ve kauçuğun dalgıç elbisesi olarak kullanılabileceğini belirtmiştir. De la Condamine kauçuğun birçok farklı kullanımı için önerilerde bulunmuş; fakat yine de kauçuğun kullanımı 1839 yılında vulkanizasyon işleminin keşfine kadar sınırlı kalmıştır (Vahapoğlu, 2007).

19. y.y'da, üç önemli olay doğal kauçuğun hikayesini değiştirmiş ve kauçuk endüstrisinin gelişim sürecinin temellerini atılmıştır. 1820 yılında İngiliz Thomas Hancock'un mastikasyonu keşfi ile kauçuğun yumuşatılması ile dolgu maddelerini bünyesine kolaylıkla alması ve modellenmesi gerçekleşmiştir. 1823'de Mackintosh su geçirmez giysiler yapmak için bazı yöntemler kullanmıştır. Fakat tüm bu gelişmelere rağmen kauçuk, güneş ışığında yumuşaması ve soğukta sertleşmesi nedeniyle henüz kullanımı hoşnut edici bir madde değildi. Bu sorun, Charles Goodyear'ın 1839'da vulkanizasyonu keşfi ile ortadan kalkmıştır. Goodyear kauçuğun ısıtılarak kükürtle karışımını incelemiş ve pek çok endüstriyel ürün için uygun özelliklere sahip ürün elde etmiştir. Bu ürünler geniş oranda piyasaya girmeye başlamıştır. 1845'de Thomson hava yastığını ve John Boyd Dunlop 1888'de ilk havalı bisiklet lastiğini yaparak kauçuğa yeni uygulama sahaları açtılar. Kauçuk talebinin artması ile İngilizler 19. yy.'ın ikinci yarısından itibaren kauçuk bitkilerini Güney Afrika'da ve Asya ' da yetiştirmeyi denediler. Hevea Brasiliens bitkisinden çok olumlu sonuçlar alınmasıyla, 19.yy. sonları ve 20. yy. başlarından itibaren o bölgelere tamamen yayılarak yetiştirildi. Talebin artması, kauçuğun sentetik olarak elde edilmesi çalışmalarına hız verilmesine neden olmuştur (Soyubol, 2006).

Faraday 1829 'da doğal kauçuğun ampirik formülünün C_5H_8 olduğunu açıklamıştır. 1860 'da Liebig ve arkadaşları doğal kauçuğu distile ederek berrak, saf ve adını isopren koydukları bir malzeme elde etmiştir. 1879'da Bouchardat bu malzemeyi polimerleştirerek kauçuk gibi bir malzeme üretmiştir. 1884'de Tilden terebentin yağından isopren, 1900'de Kondakow 2-3dimetilbutadienin uzun süre bekletildiği zaman polimer bir madde haline geldiğini gözlemlemiştir. 1910 yılında Strange ve Matthews butadieni polimerize edip ilk patenti almış ve günde 1-2 kg kauçuk üretimine başlamıştır (Soyubol, 2006).

Sentetik kauçukların esas gelişimi 1930'lu yıllarda olmuştur. Almanya'da butadienden Buna kauçukları üretilmiştir. Ayrıca Almanya CK 3 adıyla ilk karbon siyahını üretmiştir. Amerikalılar birkaç sene sonra kanal siyahını imal edebilmiştir. Yine Almanya 'da Thiokol firması polisulfidi imal ederek yağa dayanıklı ilk malzemeyi üretmiştir. Klorlu kauçuklar ile ilgili ilk patent 1931'de Fransa'da verilmiştir. 1935'de I. G. Farbenindustrie ilk NBR

Perbunanı üretmiştir. 1931'de Fransa'da bulunan Neopren Dupont tarafından kırk yıl sonra 1970 baslarında piyasaya çıkarılmıştır (Soyubol, 2006).

2. Dünya Savaşı'nda, Japonların Güney Doğu Asya'yı işgal etmeleri, doğal kauçuk temininde zorluklarla karşılaşan Amerika ve müttefiklerini sentetik kauçuk araştırmalarına zorlamıştır (Soyubol, 2006).

Savaş başlarında Buna kauçuğu patentleri I. G. Farbenindustrie tarafından Standart Oil firmasına emanet edilmiştir. Amerika'ya ilk bilgiler buradan sızdırılmış ve bunların geliştirilmesiyle GR-S kauçuğu imal edilmiştir. 1947'de butil kauçuk üretilmiştir (Soyubol, 2006).

Sentetik kauçuk üretiminde devrim, soğuk polimerizasyonla olmuştur. 1948'de Butadien ve Stiren +5, -10 ve hatta daha düşük derecelerde kopolimerize edilmiştir. Dupont firması 1952'de Hypalon üretmeye başlamıştır (Soyubol, 2006).

1951'de Ziegler Almanya'da yeni bir katalizör cinsi bulmuştur. İtalya'da Natta buna ilavelerde bulunmuş ve her ikisinin bu buluşu sayesinde, 1962 yılında EPDM kauçuklar üretilmiştir. Bu buluş 1963 yılında bu iki bilim adamına Nobel Ödülü'nü getirmiştir. 1970'li yıllardan sonra ise, silikon kauçuk, epiklorohidrin, poliüretanlar, florlu elastomerler kullanılmaya başlanmıştır (Soyubol, 2006).

3.2 Kauçukların Sınıflandırılması

Kauçuklar en genel anlamda doğal ve sentetik kauçuklar olarak sınıflandırılabilir. Yaygın bir sınıflandırma da kullanım yaygınlığına göre yapılandır. Kullanım yaygınlığına göre, kauçuklar genel kullanım kauçukları ve özel kullanım kauçukları olarak sınıflandırılabilir. Genel kullanım kauçukları, kauçuk tüketiminin %95' ini oluşturmaktadır. Özel kullanım kauçukları içinde en önemlileri klor kauçuğu (CR) ve nitril kauçuğudur (NBR) . Diğer kauçukların tüketimlerinin toplamı %2 civarındadır. Çizelge 3.2 'de kauçukların kullanım yaygınlığına göre sınıflandırılmaları ve kısaltmaları verilmektedir (Soyubol, 2006).

Çizelge 3.2 Kauçukların kullanım yaygınlığına göre sınıflandırılması (Soyubol, 2006)

Genel Kullanım Kauçukları	
NR	Doğal Kauçuk
IR	Sentetik İzopren Kauçuğu
BR	Butadien Kauçuğu
SBR	StirenButadien Kauçuğu
IIR	Butil(zobuten-zopren) Kauçuğu
EPM	Etilen Propilen Kopolimeri
EPDM	Etilen Propilen Dien Termopolimeri
Özel Kullanım Kauçukları	
NBR	Nitril(Akrilnitril Butadien) Kauçuk
CR	Kloropren Kauçuk
ACM	Poliakrilik Kauçuk
EACM	Etilen-Akrilat Kauçuğu
CM	Klor Polietilen Kauçuğu
CSM	Klorsulfonlanmış Polietilen Kauçuk
EVM	Vinilasetat Etilen Kauçuğu
CO	Epiklorhidrin Homopolimeri
ECO	Epiklorhidrin Kopolimeri
AU	Poliester Üretan Kauçuğu
EU	Polieter Üretan Kauçuğu
T	Polisülfür Kauçuğu
Q	Silikon Kauçuk
MVQ	Metil- Vinil Silikon Kauçuk
MPVQ	Metil-Fenil-Vinil Silikon Kauçuk
MFQ	Florosilikon Kauçuğu
T.P.E	Termoplastik Elastomerler
FKM	Karbonlanmış Floro Kauçuk

Günümüzde kauçuk türü malzemelerin sınıflandırılmasına yönelik olarak ASTM tarafından hazırlanan üç standart literatürde ve endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu standartlar aşağıdaki gibidir (Vahapoğlu, 2006a):

- ASTM D1418-Rubber and Rubber Lattices-Nomenclature: Bu standart var olan kauçukları kimyasal bileşimlerine göre tanımlamakta ve sınıflandırmaktadır.
- ASTM D1566-Standart Definitions of Terms Relating to Rubber: Bu standart kauçuk imalatçıları ve tasarımcılarının aralarındaki iletişimin kurulması amacıyla hazırlanmıştır.
- ASTM D2000-Standart Classification System for Rubber Parts in Automotive Applications: Bu standart ismi itibarıyla sadece otomobillerde kullanılan kauçuk malzemeleri kapsasa da hazırlanış itibarıyla tüm kauçuk malzemeleri kapsamaktadır. Ayrıca bu standart, uygulamada, diğer iki standarttan daha fazla kullanılmaktadır.

Başlıca ticari kauçuklar piyasa ismi, kimyasal bileşimi ve ASTM işaretleriyle Çizelge 3.3'te verilmektedir.

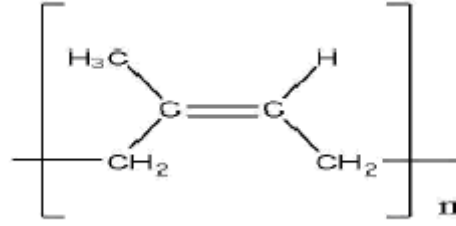
Çizelge 3.3 Başlıca ticari kauçuklar (DPT, 2001a)

ASTM-SAE		Piyasa İsmi	Kimyevi Bileşimi	ASTM İşareti
R	-	Tabii	Isopren	NR
	-	SBR	Stiren/butadien	SBR
	-	Butil	Isaopren/isobutilen	IIR
	-	Poliisopren	Isopren	IR
	-	Polibutadien	Butadien	BR
	-	Etilen/propilen	Etilen/propilen (ve termopolimer)	EPM/EPDM
S	SA	Tiokol	Organik polisülfid	T
	SB	Nitril	Akronitril/butadien	NBR
	SB	Poliüretan	Diisosiyanat-poliester	AU
	SC	Neopren	Polieter	EU
	SC	Hipalon	Kloropren Klorosülfon Polietilen	CR CSM
TA TB TB	TA	Silikon	Polisiloksan	Si
	TB	Poliakrilat	Etilakrilat/kloroetil vinileter	ACM FPM
	TB	Florokarbon	1. vinilidin florid/heksafloropropilen 2. klorofloroetilen/vinilidin florid	-

3.2.1 Doğal Kauçuk (NR)

Doğal kauçuk, Hevea Brasiliensis ağacının lateksinden elde edilir. 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 yöntemlerle %60 kauçuk içeren lateks elde edilirken çoğu yabancı madde de uzaklaştırılmış olur. İkinci yöntem ise pıhtılaştırma metodudur. Formik asit yardımıyla lateks pıhtılaştırılır. Bu yolla elde edilen lateks ya dumanla ya da açık hava veya sıcak hava fırınlarında kurutularak kauçuk elde edilir (Öztürk, 2008).

Kimyasal olarak doğal kauçuk metil butadienin (izopren) polimeridir (Schweitzer, 2006). Doğal kauçuğun yapısı Şekil 3.4'te gösterilmektedir.



Şekil 3.4 Doğal kauçuğun yapısı (Öztürk, 2008)

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. Isı dayanımı da düşük olduğu için vulkanizasyon sırasında geri dönüşüm yani reversiyon eğilimindedir. Polisülfidik çapraz bağlar termal olarak kararsızdır ve mono ya da disülfidik bağlara indirgenirler. Buna reversiyon denir. Bunu önlemek için vulkanizasyon işlemi düşük sıcaklıklarda yapılmalı ve pişme kontrol edilmelidir (Öztürk, 2008).

Soğuk su doğal kauçuğu korur; fakat havaya, özellikle güneş ışığına maruz kalırsa, kauçuk sertleşme ve gevrekleşme eğilimindedir. Sadece ozona karşı hassas dayanım gösterir. Sentetik elastomerlerden farklı olarak, doğal kauçuk güneş ışığında yaşlandırıldığında yumuşar ve eski özelliklerine geri döner. Genellikle zayıf havada aşınma ve yaşlanma özellikleri vardır (Schweitzer, 2006).

Doğal kauçuk, çoğu inorganik tuz çözeltilerine, alkalilere ve oksitleyici olmayan asitlere karşı mükemmel direnç gösterir. Hidroklorik asit yumuşak kauçuk ile kauçuk hidroklorür oluşturmak üzere reaksiyona girer ve bu nedenle, bu asitle temasta olabilecek nesnelere için doğal kauçuk kullanılması önerilmemektedir. Nitrik asit, konsantre sülfürik asit, permanganatlar, dikromatlar, sodyum hipoklorür gibi güçlü oksitleyici ortam kauçuğu şiddetli bir şekilde etkilemektedir. Mineral ve sebze yağları, benzen, toluen ve klorlanmış hidrokarbonlar da kauçuğu etkilemektedir. Doğal kauçuk radyasyon ve alkollere karşı iyi dayanım göstermektedir. Vulkanize edilmemiş kauçuk, gaz yağı, naftalin, karbon bisülfür, benzen, petrol eter ve diğer sıvılarda çözülebilir (Schweitzer, 2006).

Doğal kauçuk, ham dayanım ve çekme dayanımı gibi üstün özellikler gösterir; çünkü gerilim uygulandığı zaman kendiliğinden kristalleşebilir. Bununla birlikte, sertlik ve aşınma direnci gibi bazı özelliklerinin belirli uygulamalar için iyileştirilmesi gerekmektedir (Rattanasom vd., 2008). Doğal kauçuğun olumlu ve olumsuz bazı özellikleri Çizelge 3.4'te verilmektedir.

Çizelge 3.4 Doğal kauçuğun bazı özellikleri (DPT, 2001a)

Kuvvetli özellikler	Zayıf özellikler
Yüksek esneklik	Hidrokarbonlara dayanıklılık
Yüksek dayanım	Hava geçirgenlik
Düşük deformasyon ve yayılma	Hava, oksijen ve ozona dayanım
Güzel dinamik özellikler	Tabii ürün olması nedeni ile dalgalanan fiyat
Kolay işlenme	
İyi yırtılma ve aşınma dayanımı	
Polar sıvılara dayanıklılık	

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 onu çok önemli bir elastomerik madde yapmaktadır (Öztürk, 2008).

Doğal kauçuk ağır taşıtların ve uçakların lastik yapımında kullanılabildiği gibi ameliyat eldiveni gibi enfeksiyondan korunması gereken malzemelerin yapımında da kullanılabilir. Özellikle istenmeyen hareketlerin (darbe, titreşim vb.) oluşabileceği köprü taşıyıcıları, yeraltı su borusu contaları, helikopter rotor taşıyıcıları, araba süspansiyonları gibi yerlerde kullanıma uygundur. Başlıca kullanım alanları konveyör bant, hortum, ayakkabı tabanı, kablo, otomotiv parçaları, yer döşemesi, diyafram, membran, yapışkan imalatı, sünger imalatı, demiryolu desteği, gıda sanayiinde contalar, sağlık ürünleri, ebonit malzemeler, eldiven, bebek emzikleri ve balonlardır (Öztürk, 2008).

3.2.2 İzopren Kauçuk (IR)

Kimyasal olarak, doğal kauçuk doğal cis-poliizoprendir. Doğal kauçuğun sentetik formu, sentetik cis-poliizopren, izopren kauçuğu olarak adlandırılır. İzopren kauçuğun fiziksel ve mekanik özellikleri doğal kauçuğunkilerle benzerdir; en büyük fark izoprenin kokusuz olmasıdır. Bu özellik izoprenin gıda ambalajlama uygulamalarında kullanılmasına izin vermektedir (Schweitzer, 2006).

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 ulaşıldıktan sonra reaksiyon durdurulur. Katalizör artıkları ayrılır, kauçuk su ve buharla çöktürülür. Daha sonra su kauçuktan uzaklaştırılır ve kauçuk kurutularak balyalanır (Öztürk, 2008).

İzopren polimerleştiğinde çift bağlar uzayda cis ve trans olmak üzere iki yapı oluştururlar (Şekil 3.5). Cis 1-4 poliizopren yumuşak elastik bir kauçuktur. Trans 1-4 poliizopren ise sert kristalli bir polimer olup golf toplarının yapımında kullanılır.



cis 1-4 poliizopren

trans 1-4 poliizopren

Şekil 3.5 Cis ve trans poliizopren kauçukları (Vahapoğlu, 2006b)

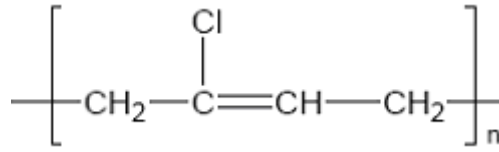
İzopren kauçuğu, doğal kauçukla aynı özellikleri taşımakla birlikte, renginin iyi, kalitesinin daha az değişken ve kokusuz, daha kolay parçalanabilmesi ve karıştırılması, daha kolay ekstrüzyon, kalıplama ve kalenderleme özellikleri ve düşük histeresis özelliklerine sahip olması doğal kauçuktan üstün yanlarıdır. Buna karşılık yapışma özelliğinin zayıf olması, karbon siyahı ile takviye edildiklerinde daha düşük fiziksel değerler vermesi ve daha pahalı olması doğal kauçuğa göre olumsuz yanlarıdır. Doğal kauçuk üretiminin izopren kauçuğa göre daha ekonomik olması doğal kauçuğun çok daha fazla kullanılmasına sebep olmaktadır (Vahapoğlu, 2006b).

IR, yüksek molekül ağırlıklı olarak üretilirler. Molekül ağırlıkları 100.000 – 1.000.000 arasındadır. Yapı gruplarının miktarı da, kauçuk özelliğini değiştiren önemli bir faktördür. Cis-1,4 yapısının artması ile gerilme sırasındaki kristallenme özelliği artar. 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 (Öztürk, 2008).

Üretilen izopren'in %60'ı otomobil lastiği imalatında, bunun dışında konveyör kayışı, conta ayakkabı tabanı ve yer döşeme malzemesi olarak kullanılmaktadır. Gum karışım olarak da kauçuk ip, biberon emziği ve çeşitli tıbbi malzemelerin imalatında kullanılmaktadır. IR kauçukları farklı firmalar tarafından Ameripol SN, Shell Isoprene, Natsyn ve Coral ticari isimleri altında üretilmektedir (Vahapoğlu, 2006b).

3.2.3 Neopren Kauçuk (CR)

Neopren, en eski ve çok yönlü sentetik kauçuklardan biridir. Kimyasal olarak polikloroprendir. Temel birimi klorlanmış bütadiendir (Schweitzer, 2006). Neopren (kloropren) kauçuğun yapısı Şekil 3.6'da gösterilmektedir.



Şekil 3.6 Neopren kauçuğun yapısı (Öztürk, 2008)

CR, yanmaya meyilli bir kauçuktur. Bu yüzden karışım hazırlarken, karışım zamanı mümkün olduğunca kısa ve çalışma sıcaklıkları da düşük olmalıdır. Bu karışımların stoklanmasında özel tedbirler almak gerekir (Soyubol, 2006).

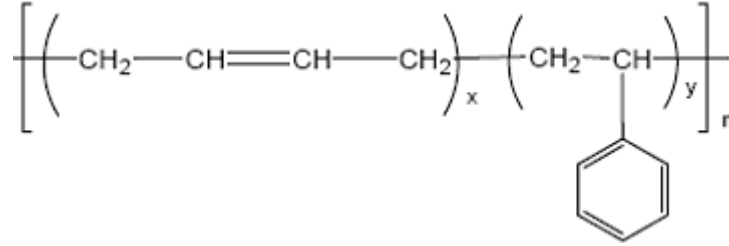
CR, kristalizasyona eğiliminden dolayı, herhangi bir bileşen katılmadan bile tatmin edici mekanik özelliklere sahiptir. Takviye edilmiş karışımlar, çok iyi kopma dayanımına, aşınma direncine rezilyans özelliklerine ve tekrarlanan esneme (flexion) dayanımına sahiptir. Aynı şekilde hava şartlarına ve ozona direnci de çok iyidir. Soğuğa dayanımı, kristalizasyon özelliğine ve camsı geçiş sıcaklığına (-45 °C) bağlıdır. İyi soğuğa dayanım özellikleri istendiğinde, düşük kristalizasyon hızına sahip CR kullanılmalı ve karışıma sebasat dioktil gibi plastifiyanlar ilave edilmelidir (Soyubol, 2006).

Kimyasallara ve oksidasyona dayanımı özelleştirilmiş uygulamalarda neopreni kullanışlı yapmaktadır (Sudhahar vd., 2007). Oto lastiği hariç tabii kauçuğa benzer sahalarda, ozon, hava, yakıt, yağ ve yanma dayanımı istenen yerlerde kullanılır. Tatbik sahası, yüksek fiyatı ve düşük ısı dayanımı özelliğinin iyi olmaması dolayısı ile sınırlıdır (DPT, 2001a).

3.2.4 Stiren-bütadien Kauçuk (SBR)

Buna-S ve GR-S (Government Rubber-Styrene) olarak da adlandırılan stiren-bütadien kauçuğu günümüzde endüstride en çok tüketimi olan kauçuk malzemesidir (Vahapoğlu, 2006b).

SBR, bütadien ve stirenin kopolimerizasyonu ile elde edilir (Schweitzer, 2006). Genellikle %25 bağıl stiren içerir. Stiren grupları yüksek iç kuvvetleri dolaysı ile hareketliliği ve gergide kristallenmeyi önler. Çift bağlar reaktivite ve kısmi hareketlilik sağlar (DPT, 2001a). SBR kauçuğun yapısı Şekil 3.7’de gösterilmektedir.



Şekil 3.7 Stiren-bütadien kauçuğun yapısı (Öztürk, 2008)

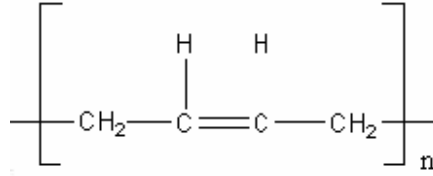
Stiren-bütadien kauçuğu zayıf havaya dayanım ve yaşlanma özellikleri gösterir. Güneş ışığı bozulmasına neden olur. Bununla birlikte doğal kauçuktan daha iyi suya karşı dayanım gösterir (Schweitzer, 2006).

SBR, tekstile yapışma özelliği doğal kauçuktan kötü olduğundan, doğal kauçukla birlikte kullanıldığında veya yapışkanlığı artırıcı reçinelerin ilavesi ile iyileşir. SBR kuvvetlendirici dolgu maddeleri ile takviye edildiğinde, doğal kauçuğa yakın mekanik özelliklere ulaşır. Elastiklik özelliği kötü olduğundan, dinamik uygulamalarda çok fazla iç ısınma olur. Bu yüzden ağır araç lastiği üretiminde kullanılmamalıdır. SBR, NR’a göre yorulma, yaşlanma ve ısıya dayanıklılık özellikleri daha iyidir, fakat her durumda antiozonan kullanılmalıdır. Tekrarlanan esneme gerilmelerine dayanımı çok iyidir (Soyubol, 2006).

Üretim yöntemine göre farklı özellikler taşıdıklarından çok farklı yerlerde kullanılırlar. Otomobil sektöründe tekerlek lastiği dışında özellikle CR ile birlikte hidrolik fren hortumlarında kullanılmaktadırlar. 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 (Öztürk, 2008).

3.2.5 Bütadien Kauçuk (BR)

Bütadien doymamış iki bağ içerir ve kolaylıkla polimerize olur (Schweitzer, 2006). Polibütadien, alkali metalleri katalizör olarak kullanılarak, bütadienin kütle polimerizasyonu yöntemi ile elde edilir (Öztürk, 2008). Bütadien kauçuğun yapısı Şekil 3.8’de verilmiştir.



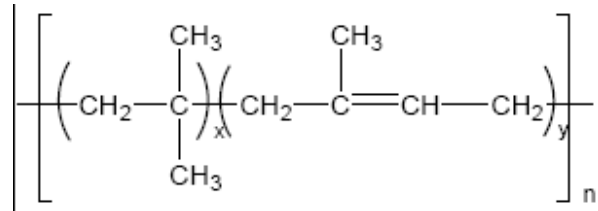
Şekil 3.8 Bütadien kauçuğun yapısı (Öztürk, 2008)

BR kauçuğunun çekme dayanımı, yırtılma dayanımı ve tekrarlanan esneme gerilmelerine dayanımı SBR ve doğal kauçuğa göre kötüdür. Diğer yandan, iç ısınma özellikleri doğal kauçuktan bile daha azdır, ayrıca düşük sıcaklık dayanımı çok iyidir. Aşınmaya dayanımı iyidir. Islak zemin üzerinde tutunma özelliği kötü olduğundan, yuvarlanma bantları imalatında SBR veya NR ile kullanıldığında önemlidir. Yaşlanma özellikleri SBR ile aynıdır. Yağlara ve solventlere dayanımı NR ve SBR ile aynıdır (Soyubol, 2006).

BR kauçuğunun %90'ı tekerlek imalatında kullanılmaktadır. Bunun yanında teknik malzeme olarak konveyör bant ve hortum imalatı, ayakkabı tabanı, yüksek aşınma mukavemeti istenen parçaların üretimi, golf topları ve yer döşemesi imalatında kullanılmaktadır (Vahapoğlu, 2006b).

3.2.6 Butil Kauçuk (IIR)

Butil kauçuklar, izobütülenin (%97-99), az miktarda izopren (%0,5-3) ile kopolimerizasyonu neticesinde elde edilir. İzobütülen ve izopren polimerizasyonu metilen klorür çözeltisi içerisinde çözülmüş bulunan alüminyum klorür katalizörü etkisiyle -90°C sıcaklıkta gerçekleştirilir. İzopren kükürtle vulkanizasyon için gerekli çift bağları oluşturması nedeniyle reaksiyona katılmaktadır (Öztürk, 2008). Butil kauçuğun yapısı Şekil 3.9'da verilmektedir.



Şekil 3.9 Butil kauçuğun yapısı (Öztürk, 2008)

Ticari butil kauçuğu kopolimer olarak %5 bütadien içerebilir. Göze çarpan fiziksel özellikleri düşük hava geçirgenliği ve yüksek enerji absorpsiyonu olan genel amaçlı bir sentetik kauçuktur (Schweitzer, 2006). Butil kauçuk, düşük gaz geçirgenliği, iyi ısı ve oksidasyon

kararlılığı ve mükemmel nem ve kimyasal direnci içeren çok iyi özelliklere sahiptir (Karaağaç vd., 2007).

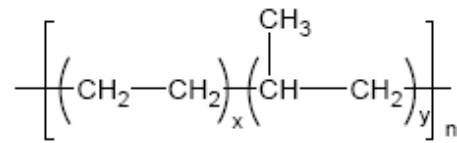
Doymamışlık oranı düşük olduğundan, butil kauçuğun vulkanizasyonu yavaştır. En çok kükürtlü ve kükürt vericili vulkanizasyon sistemleri uygulanır. Çok iyi ısıl dayanımı özelliği vermek için, reçineli sistemler kullanılmalıdır (Soyubol, 2006).

Doymamışlık oranı 0,6-1,2 mol arasında olanlar sulama hortumu, tank kaplama, orta ve yüksek voltaj kablo imalatı; doymamışlık oranı 1,5-2,0 mol arasında olanlar iç lastik, pişirme takımları, yapışkan üretimi, düşük voltaj izolasyonu, şok emiciler ve sportif eşya yapımında ve doymamışlık oranı 2,0 mol üzerinde olanlar sünger, konveyör kayışı, ayakkabı altı ve mekanik parça yapımında kullanılmaktadır (Vahapoğlu, 2006b).

3.2.7 Etilen Propilen Kauçuk (EPM / EPDM)

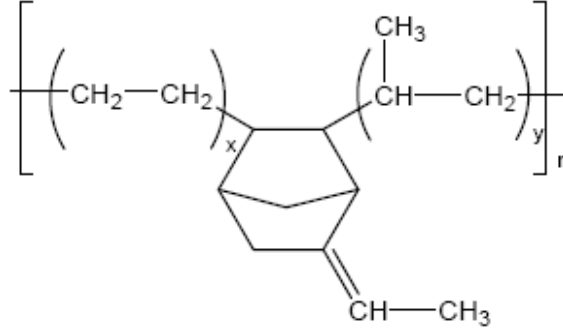
Etilen propilen terimi iki farklı yapıda kauçuğu ifade etmektedir. Kopolimer EPM (etilen propilen) ticari olarak ilk kez 1961 yılında üretilmiştir. Kükürtle pişirilebilen terpolimer EPDM (etilen propilen dien) üretimi ise 1963 yılında gerçekleşmiştir (Öztürk, 2008).

EPM, etilen ve propilenin kopolimerizasyonu ile üretilmektedir. Reaksiyonda çift bağ yoktur. Yani tamamen doymuş bir yapıdır. Bu yapı, kopolimerlerin ozon ve oksijene mükemmel dayanıklılık göstermesini sağlar. Ancak diğer polimerlerle karıştırma imkanı yoktur. Peroksit ve radyasyon dışında vulkanize edilemezler (Vahapoğlu, 2006b). EPM kauçuğun yapısı Şekil 3.10'da gösterilmektedir.



Şekil 3.10 Etilen propilen kauçuğun yapısı (Öztürk, 2008)

EPDM kauçuk; etilen, propilen ve doymamış dienin kopolimerizasyonu ile üretilen bir çeşit elastik polimer maddedir (Zhao vd., 2008). EPDM ter polimeri etilen ve propilen monomerlerinin yanında dien ihtiva eden üçüncü bir monomere sahip olduğundan, peroksitle ve kükürtle vulkanize olabilir. Üçüncü polimer; 1-4 heksadien, disiklo pentadien veya etilendien 5-norbornen-2 olabilir (Soyubol, 2006). ENB (etiliden norbonen) içeren EPDM kauçuğun yapısı Şekil 3.11'de gösterilmektedir.



Şekil 3.11 Etilen propilen dien kauçuğun yapısı (Öztürk, 2008)

Etilen propilen kopolimeri (EPM) organik peroksit veya radyasyonla vulkanize olurken, EPDM ter polimeri etilen ve propilen monomerlerinin yanında dien ihtiva eden üçüncü bir monomere sahip olduğundan, peroksitle ve kükürtle vulkanize olabilir. Camsı geçiş sıcaklığı T_g , propilen oranına göre $-54\text{ }^\circ\text{C}$ ile $-64\text{ }^\circ\text{C}$ arasında değişmektedir. Bu nedenle düşük sıcaklık özellikleri iyidir (Soyubol, 2006).

EPM ve EPDM kauçukları ısı, ışık ve oksidasyona karşı mükemmel dayanıklıdır. Mükemmel elektrik özellikleri vardır. Yüksek dolgu ve yağ alabilme özelliğinden düşük maliyette karışımlar oluştururlar. Sulu veya konsantre asit ve alkalilere dayanıklılık gösterirler. Düşük yoğunluklu olup hafif malzemeler üretilebilir. Mekanik özellikleri doğal kauçuk ile butil kauçuk arasındadır (Vahapoğlu, 2006b).

EPDM, mekanik özellikleri bozmadan, ozon dayanımını arttırmak için, SBR ve NR karışımlarına ilave edilebilir. Yine aynı şekilde EPDM düşük sıcaklıklarda esneme özelliklerini iyileştirmek amacıyla, otomotivde tampon imalatında, polipropilen veya polietilen ile birlikte kullanılmaktadır (Soyubol, 2006).

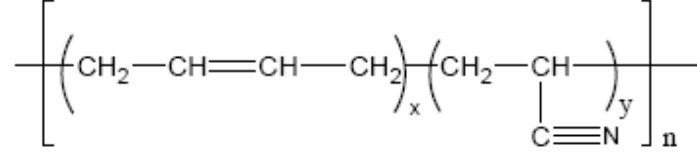
EPDM, tekstile yapışma özelliğinin kötü olmasından dolayı lastik endüstrinde kullanılmamasına rağmen, statik ve dinamik uygulamalarda özelliklerinin çok iyi olması nedeniyle otomotiv endüstrinde hortum ile profiller basta olmak üzere çok geniş kullanım alanına sahiptir (Soyubol, 2006).

3.2.8 Nitril Kauçuk (NBR)

Nitril kauçuk, bütadien ve akrilonitril monomerlerinin emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilir. 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 azaltmaktır (Öztürk, 2008).

NBR, genellikle %25-40 akrilonitril içerir. Hareketliliği hidrojen bağları ile sınırlandırılmıştır. Açığıtaki gruplar gergide kristalizasyonu önler. Artan C=N grupları yağa dayanımı artırır, resiliensi azaltır (DPT, 2001a). Nitril kauçuğun (akrilonitril bütadien kauçuk) yapısı Şekil 3.12’de gösterilmektedir.

Nitril kauçuk, güneş ışığı ve ozona karşı zayıf dayanım göstermektedir ve havada yaşlanma özellikleri iyi değildir (Schweitzer, 2006).



Şekil 3.12 Nitril kauçuğun yapısı (Öztürk, 2008)

Nitril kauçuk, çözücülere, yağa, suya ve hidrolik sıvılara karşı iyi dayanım göstermektedir (Schweitzer, 2006). Akrilik nitril oranına bağlı olarak, yağa, solvante, grese dayanımı artar. Fakat diğer taraftan, nitril kauçuğun soğuğa dayanımı artan akrilik oranı ile azalmaktadır. Kauçuk karışımına plastifiyan olarak ester ilave edildiğinde, soğuğa dayanım özelliklerinde önemli iyileşmeler görülmüştür (Soyubol, 2006).

Nitril kauçuğun ısıya dayanımı iyidir: 90 °C’de sürekli olarak, 120 °C’de 40 gün boyunca ve 150 °C’de 3 gün boyunca kullanılabilir (Soyubol, 2006).

Vulkanizasyon sistemine bağlı olarak düşük kalıcı deformasyon oranına, iyi aşınma dayanımına, orta seviyede rezilyans özelliğine, IIR’ den bile daha iyi gaz geçirmezlik özelliğine sahiptir. Polar ortamlar NBR’ de kuvvetli şişmeye neden olurlar (Soyubol, 2006).

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 kloropren kauçuk ile iyi uyum sağlar. PVC ile karıştırılması ise ozon dayanıklılığını ve kopma ve yırtılma mukavemetini artırır, kalıcı deformasyon değerlerini ise bozmaktadır (Öztürk, 2008).

Yakıtlara ve hidrolik sıvılara karşı fevkalade dayanımından ötürü, nitril kauçuğun en geniş kullanım alanı uçak hortumları, benzin ve yağ hortumları ve yakıt tankları üretimidir. Diğer uygulamalar, karbüratör diyagramları, contalar, kablolar ve makine donanımlarını içerir (Schweitzer, 2006). Aynı zamanda termoset polimerlere daha fazla tokluk sağlamak amacıyla dolgu maddesi olarak kullanılır (Marşoğlu, 1986).

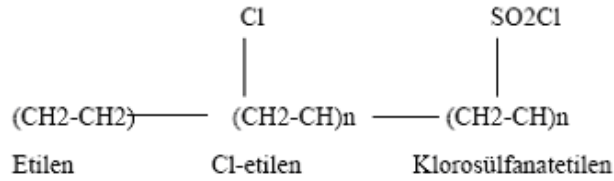
3.2.9 Hidrojene Nitril Kauçuk (HNBR)

NBR kauçukları hidrojenerasyon (hidrojen ilavesi) işlemi ile HNBR kauçuğunu oluştururlar. Bu yeni formasyon (HNBR) ile NBR kauçuğundaki zayıf ozon dayanımı artırılır ve daha yüksek sıcaklıkta (150°C) ısı dayanım özellikleri elde edilir (Kısacık, 2006).

3.2.10 Klorosülfon Polietilen Kauçuk (CSM)

Klorosülfon polietilen kauçuk, klor ve kükürt dioksit ortamında 70-75 °C sıcaklıkta polietilenin klorlanması ile elde edilir (Soyubol, 2006). CSM kauçuğun yapısı Şekil 3.13’de gösterilmektedir.

CSM kauçuğunun özellikleri bünyesindeki Cl miktarına göre değişkenlikler gösterebilir. %25 ile %43 arasında değişen oranlarda Cl, %0,8 ile %1,5 oranında da S ihtiva eden tipleri bulunur. Cl içeriğinin artması şişme (genleşme) özelliklerini iyileştirmekle birlikte ısı dayanımı özelliklerini kötü yönde etkiler (Kısacık, 2006).



Şekil 3.13 Klorosülfon polietilen kauçuğun yapısı (Kısacık, 2006)

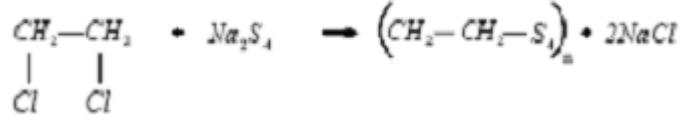
CSM, oksijen, hava ve nem gibi hava koşullarına mükemmel dayanıklılık gösterir. Yüksek ve düşük ısı özellikleri iyidir. Kimyasallara dayanıklıdır. İyi elektrik özellikleri verir. İyi aşınma değerleri verir. Yanmaya karşı dirençlidir (Soyubol, 2006).

CSM kauçuk kablo sanayiinde, cam profillerinde, otomotiv sanayiinde, endüstriyel hidrolik hortum üretiminde, merdane ve silindir kaplama işlemlerinde kullanılmaktadır (Kısacık, 2006).

3.2.11 Polisülfür Kauçuk (T)

Polisülfür kauçuklar etilenin (CH₂=CH₂) alkali polisülfür ile birleştirilmesi sonucunda üretilir. Sülfür polimerleşmiş molekül kısmını oluşturur. Thiokol kauçukları olarak da bilinirler (Schweitzer, 2006).

Etilen diklorid ($\text{CH}_2\text{Cl}=\text{CH}_2\text{Cl}$) ve sodyum tetrasülfid'ün (Na_2S_4) yoğunlaştırılmış ürünü olan polisülfür kauçuğu, antifriz üretebilmek için gerekli etilen glikolu ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) elde etmek için üretilmiştir (Şekil 3.14) (Vahapoğlu, 2006b).



etilen diklorid + sodyum tetrasülfid \rightarrow polisülfid kauçuğu (PTR)

Şekil 3.14 Polisülfür kauçuğu (Vahapoğlu, 2006b)

Polisülfür kauçuğunun temel özellikleri zincir yapısına ve polisülfid grubundaki sülfür atomlarının miktarına bağlıdır. Sülfür yoğunluğunun artması çözücü ve yağlara karşı dayanımını arttırması yanında, gazlara geçirgenliğini düşürmektedir (Vahapoğlu, 2006b).

Genel olarak, bu kauçuklar yüksek elastikliğe sahip değillerdir; fakat ısıya karşı iyi direnç gösterirler ve çoğu çözücülere dayanıklıdır. Nitril kauçuk ile karşılaştırıldığında, daha zayıf çekme dayanımı, keskin koku, zayıf esneklik, gerilim altında yüksek sürünme ve zayıf aşınma direncine sahiptir (Schweitzer, 2006).

Polisülfür kauçuğu araba ve servis istasyonlarındaki gaz hortumlarının yapımında, gaz ve organik çözücülere karşı dayanımları nedeniyle contaların yapımında, gemi güvertesi ve bina sızdırmazlığı sağlamada kullanılmaktadır. Çekme mukavemeti ve aşınma dayanımının diğer sentetik kauçuklardan düşük olması sebebiyle polisülfür kauçuğunun kullanımı sınırlıdır. Ayrıca bazı türlerinin kötü kokması da kullanımını sınırlayan diğer bir nedendir (Vahapoğlu, 2006b).

3.2.12 Akrilik Kauçuk

Akril asidi esterlerinin, komonomerlerle kopolimerizasyonu sonucu, yüksek polarite ve doymuşlukla amorf polimerler oluşmaktadır. Meydana gelen polimerler, akrilik kauçuk adını alır. Amerika' da Goodrich tarafından geliştirilerek, 1948 yılında üretimine başlanmıştır.

Hem emülsiyon, hem de süspansiyon polimerizasyonu ile üretilmesine rağmen, genellikle emülsiyon polimerizasyonu tercih edilmektedir.

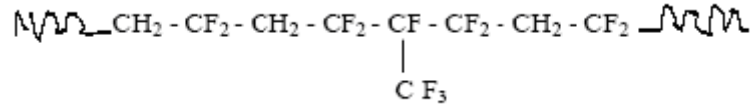
Yüksek polaritelerinden dolayı çok iyi yağ ve ısı dayanıklılığı gösterirler. Isı, oksijen ve ozona, yağ ve yakıtlara dayanıklıdır. Düşük gaz geçirgenliği verirler. Elastikiyet özellikleri iyidir. Mekanik özellikleri, su, asit ve alkalilere mukavemeti zayıftır.

Yüksek ısıya dayanıklı O-Ring, conta ve keçeler, yağ ve yakıt hortumları, silindir kaplamaları kullanım alanları arasındadır (Soyubol, 2006).

3.2.13 Floroelastomerler (FKM)

Florelloastomerler, vinilden florür, hekzafloropropen ve tetrafloroetilen gibi florlanmış monomerlerin polimerizasyonu ile elde edilen, doymuş yapıdaki florin içeren hidrokarbon polimerlerdir (Schweitzer, 2006). Florelloastomerlerin yapısı Şekil 3.15'te gösterilmektedir.

Bünyesindeki flordan dolayı, yüksek derecede polar yapı ve doymuş özellik gösterirler. İçerdiği CF grubu etkisiyle çok iyi ısı, yağ ve yakıt mukavemeti sağlanmaktadır. 200–300 °C arası sıcaklıklarda çalışabilmektedir. Aromatik hidrokarbonlara, yağlara, kimyevi maddelere ve solventlere dayanıklıdır. Oksijen ve ozona yüksek dayanım gösterir, yanmaya karşı dirençlidir. Düşük gaz geçirgenliği verir. Keton, amin, ester, eter içeren akışkanlara dayanımı iyi değildir. Düşük ısı özellikleri zayıftır (Soyubol, 2006).



Şekil 3.15 Florelloastomerlerin yapısı (DPT, 2001a)

Bu elastomerler de çoğunlukla özelliklerini iyileştirmek amacı ile karbon siyahı, silika, kil gibi inorganik dolgu maddeleri ile bileşimlendirilir (Kader ve Nah, 2004). Sıkıştırılmalı kalıplama, enjeksiyonla kalıplama, enjeksiyonla/sıkıştırılmalı kalıplama, iletimli kalıplama, ekstrüzyon, kalenderleme, germe ve daldırma dahil olmak üzere tüm kauçuk işleme uygulamalarına uygundur (Schweitzer, 2006).

Florelloastomerler, ısı, yağ ve çözücülere karşı mükemmel dayanım özelliklerinden dolayı birçok endüstriyel uygulamada yaygın olarak kullanılırlar (Kader ve Nah, 2004). Havacılık ve uzay sanayi, sızdırmazlık contaları, yüksek sıcaklık ve yüksek devirli ortamlarda ve krank keçeleri, yakıt tank koruyucu elemanları; otomotiv sanayisinde yakıt hortumları, karbüratör parçaları, diyafram, conta, koruyucu eldiven ve elbiseler, silindir kaplamaları kullanım alanlarıdır (Soyubol, 2006).

3.2.14 Epiklorohidrin Kauçuklar (CO, ECO)

Epiklorohidrin polimer grubu homopolimer (CO), etilen oksit ile kopolimer (ECO) ve terpolimerleri (GECO) içerir (Schweitzer, 2006).

Epiklorohidrin, polietilen eterin, klorometil ile oluşturduğu reaksiyon sonucu oluşan amorf yapıda bir polimerdir. CO olarak adlandırılmaktadır. Yüksek polaritede olması nedeniyle, yağ ve yakıtlara karşı çok dayanıklıdır. Camsı geçiş sıcaklığı - 25 °C civarındadır. ECO ile - 40 °C sıcaklıklara yaklaşan düşük sıcaklık değerleri elde edilmektedir (Soyubol, 2006).

Bu kauçuklar güneşe, havada yaşlanmaya ve ozona karşı mükemmel dayanıma sahiptir. Hidrokarbon sıvılarına, yağlarda şişmeye, asitlere, bazlara, su ve aromatik hidrokarbonlara karşı dayanıklıdır. Bununla birlikte, asitli gazyağı gibi oksitleyici sıvıların varlığında devulkanizasyona yatkındır (Schweitzer, 2006).

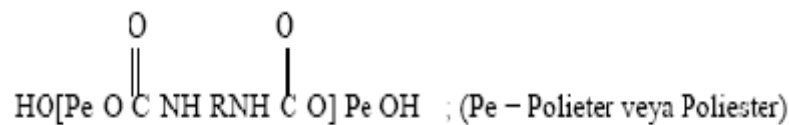
CO yüksek miktarda klorometil grupları içerdiğinden daha yüksek vulkanizasyon hızı sağlanabilmekte ve daha yüksek polarlık elde edilebilmektedir. Şişmeye karşı daha dayanıklıdır. Yanmaya karşı dirençli ve düşük gaz geçirgenliği özelliğindedir. ECO daha az sayıda klorometil grubu içerdiğinden, şişme ve ısı dayanıklılıkları CO'dan daha düşüktür. NBR ile kıyaslandığında şişme dayanımı ile düşük ve yüksek sıcaklık performansları daha mükemmeldir (Soyubol, 2006).

Epiklorohidrin kauçuk uygulamaları havalandırma ve yakıt sistemlerindeki kapakları içermektedir (Schweitzer, 2006).

3.2.15 Poliüretan Kauçuk (AU)

Poliüretan, bir isosiyanat ve bir alkolün reaksiyonu sonucu oluşmaktadır. Bu şekilde bir veya poli fonksiyonel isosiyanatlar hidroksil uçlu dev reaksiyona sokularak poliüretanlar elde edilir. Çok reaktif olan isosiyanatlar, kendi türevleri ile de reaksiyona girebilmekte ve istenmeyen yan ürünler meydana getirebilmektedir (Soyubol, 2006).

Poliüretan kauçuğun yapısı Şekil 3.16'da gösterilmektedir. Yapısının sonsuz değişkenliği vardır. Su ile CO₂ çıkararak süngerleşir. Yapısı yağ ve yakıt dayanımı verir; fakat hidrolize olur. Hareketliliği orta derecededir. Kendi kendine takviye ettirilebilir (DPT, 2001a).



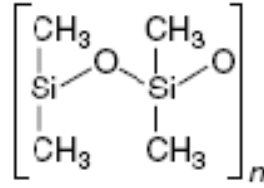
Şekil 3.16 Poliüretan kauçuğun yapısı (DPT, 2001a)

Moleküller arası kuvvet, polimerin fiziksel özelliklerini tayin eder. Düzgün bir blok oluşursa sert, karışık bir yapı oluşursa yumuşak tipler elde edilir. Yüksek aşınma, yırtılma ve kopma direncine sahiptirler. Yağ ve solventlere karşı mükemmel dayanıklılık gösterirler. Sıvı dökülebilen, kauçuk gibi islenebilen, kükürt ya da peroksitle çapraz bağlanabilen ve termoplastik tipleri mevcuttur.

Madencilik, inşaat, otomotiv ve makine sanayiinde aşınmaya dayanıklı parçaların üretiminde, ayakkabı tabanı, forklift tekerlekleri, kayışlar ve kaplamalarda kullanılır (Soyubol, 2006).

3.2.16 Silikon (SI) ve Florosilikon Kauçuklar (FSI)

Silikon kauçuklar, polisiloksan olarak da bilinir, diğer çoğu elastomerin karbon yapısından farklı olarak silisyum ve oksijen atomlarını içeren polimer yapısına sahip bileşikler serisidir. Silikonlar, silika, SiO₂ ya da O=Si=O türevleridir. Atomlar bir araya getirildiğinde, çift bağlar kırılır ve metil grupları bağlara girer ve silikon kauçuk oluşur (Schweitzer, 2006). Silikon kauçuğun yapısı Şekil 3.17’de gösterilmektedir.



Şekil 3.17 Silikon kauçuğun yapısı (Schweitzer, 2006)

O-Si-O iskeleti dolayısı ile hareketliliği yüksektir. Zincirler arası güçler çok zayıftır. Gerildiğinde kristalleşmez. Çok kararlıdır (DPT, 2001a).

Silikon ve florosilikon kauçuklar güneşe, havada yaşlanmaya ve ozona karşı mükemmel direnç gösterirler. Özellikleri uzun zaman maruz kaldıklarında da hemen hemen etkilenmemektedir (Schweitzer, 2006).

Silikon kauçuklar seyreltik asit ve alkalilerle, alkoller hayvan ve bitki yağları ve kalın yağlarla temasta kullanılabilirler. Alifatik hidrokarbonlara da dayanıklıdırlar; fakat benzen, toluen, gazyağı ve klorlanmış çözeltiler gibi aromatik çözeltiler aşırı şişmeye neden olurlar. Su ve havaya karşı aşınmaya mükemmel dirençlerine rağmen, yüksek basınç ve sıcaklık şiddetine dayanıklı değildirler (Schweitzer, 2006).

Florosilikon kauçuklar silikon kauçuklardan daha iyi kimyasal direnç gösterirler. Alifatik hidrokarbonlara mükemmel dirençlidirler; aromatik hidrokarbonlara, yağ ve gazyağına,

hayvan ve bitki yağlarına, seyreltik asit ve alkalilere ve alkollere iyi direnç gösterirler; konsantre alkalilere orta dirençlidirler (Schweitzer, 2006).

Silikon kauçuklar elektrik sektöründe kablo, kablo uçları, izolatörler, tuş takımlarında; otomotiv sektöründe buji kabloları, buji başlıkları, distribütör kapak contaları, radyatör hortumlarında; bebek emzikleri ve gaz maskeleri, O'Ringler ve yağ keçeleri; gıda, tıp ve inşaat sektörü ve fırın contalarında kullanılmaktadır (Soyubol, 2006).

3.2.17 Termoplastik Elastomerler (TPE)

Termoplastikler elastomerler, elastomerik yapıya sahip; fakat plastikler gibi değişimle işlenebilen ve şekil alabilen, kompleks yapıda, polimerik maddelerdir. Yapılarında, kimyasal olarak birbirlerine molekül fazda bağlanmış birden fazla cins polimer bulunmaktadır (Soyubol, 2006).

Yapı, kauçukla kullanılan en az iki cins polimer ve bunların üçlü bloğundan oluşmaktadır. Bu bloklardan uçta bulunan iki tanesi daha kısa plastik, ortada bulunan ise daha uzun ve stiren-bütadien-stiren cinsi bir termoplastik elastomerde bütadien elastomerik, stiren plastiktir. Yüksek ısıda polistiren erir; malzeme akıcı hale gelir ve kalıp içine aktığında kalıbın şeklini alır. Soğutulduğunda, stiren tekrar sertleşir ve şekil kalıcı olur. Sonuçta pişme süresi sonucu hiçbir kimyasal değişim olmamakta, sadece fiziksel değişim olduğu için proses defalarca tekrarlanabilmekte ve kalıptan çıkan fire de kullanılabilir (Soyubol, 2006).

Termoplastik elastomerler, güneş ve ozona karşı iyi dayanım gösterirler. Suya dayanımları mükemmeldir, uzun süre yüksek sıcaklıklarda suya maruz kaldıklarında özelliklerde değişim göstermezler (Schweitzer, 2006).

Termoplastik elastomerler vulkanize edildiklerinde; düşük sıkıştırma ve yüksek esneklik gibi mekanik ve fiziksel özellikleri sayesinde benzersiz bir sınıf oluştururlar. Aynı zamanda enjeksiyon ve ekstrüzyon kalıplama gibi geleneksel fabrikasyon teknikleri ile işlenebilirler (Ghoreishy vd., 2005).

Termoplastik elastomerler, otomobil parçaları, ev aletleri, elektriksel ekipmanlar, endüstriyel malzemeler, gıdayla temasta bulunan sistemler ve medikal cihazlar gibi alanlardaki yaygın uygulamaları nedeniyle önem kazanmaktadır (Nakason vd., 2008).

4. KAUCUK BİLEŞİMİ

İstenilen özellikleri vermek amacı ile ham kauçuğa çeşitli kimyasalların ilavesi, kauçuk bileşimi hazırlama olarak tanımlanır (Seeman vd., 2001).

Kauçuk karışımı, istenilen özelliklere göre ayarlanmış, kauçuk ve diğer hammaddeler ile katkı maddelerinden oluşan, vulkanize edilebilen bir karışımdır. Kauçuk ürünlerin hayatın hemen her alanında çok önemli yerleri vardır. Bu ürünlerin başarıları ise doğru polimerlerin, kauçuk kimyasallarının ve dolgu maddelerinin uygun oranlarda karışmalarına bağlıdır (Öztürk, 2008).

Amaca uygun olarak seçilmiş ve birbirleriyle oransal bir bütünlük sağlamış maddeler topluluğu reçete veya formül olarak adlandırılır (Soyubol, 2006). 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 (Öztürk, 2008).

Kauçuklar hiç bir zaman yalnız olarak kullanılmazlar. Bir kauçuk karışımı (hamuru) genellikle ağırlıkça %50 oranında kauçuk içerir. Bir karışımın tipik içeriği (kısım olarak) Çizelge 4.1'de verilmektedir (DPT, 2001a).

Çizelge 4.1 Karışım reçetesinde yer alan maddeler ve ortalama miktarları (DPT, 2001a)

Madde	Miktar (phr)
Ham kauçuk	100
Dolgu maddeleri	20-100
Plastifiyanlar	0-30
Stabilizörler	0-10
Yağlayıcılar	0-5
Vulkanizasyon sistemi	6-10

Kauçuk hamuru içindeki en önemli katkı maddesi, kauçuğu çapraz bağlayabilmek için gerekli vulkanizasyon elemanıdır (Soyubol, 2006). Dolgu maddeleri, ya karışımı takviye etmek veya ucuzlatıcı olarak kullanılır. Plastifiyanlar, hamura işleme esnasında yumuşaklık vermek ve daha sonra da istenilen esnekliği ve düşük sıcaklık esnekliğini kazandırmak için gereklidir. Stabilizörler, gerek işleme esnasında gerekse parçanın kullanımında karışımı bozulmaktan korurlar. Diğer katkı maddeleri (yağlayıcılar, şişiriciler, yapışkanlaştırıcılar, manyetik dolgular v.s.) ihtiyaç olduğunda ilave edilebilirler (DPT, 2001a).

Bir kauçuk karışımından beklenen özellikler aşağıdaki gibi sıralanabilir (Soyubol, 2006):

- Bitmiş mamulün çalışacağı ortama uygun özellikler yaratılması
- Karışımın uygulanacağı proses metot ve makinelere uygun olması
- Rekabet edilebilmesi için maliyet özellikleri

Performansı iyileştirmek için kauçuklara maddelerin katılması günümüzde hala birinci derecede önemlidir. Bileşimlendirme yapmadan çok az sayıda kauçuk ticari değerde yararlı olabilmektedir (Nichetti, 2004).

4.1 Dolgu Maddeleri

Kauçuklara, kuru toz halinde katılan çok küçük tane boyutlu maddeler, güçlendirici ya da dolgu maddeleri olarak tanımlanır (Soyubol, 2006).

Elastomerlerin ticari uygulamaları genellikle istenilen katkıyı sağlayabilmek için dolgu maddelerinin kullanımını gerektirir (Park ve Cho, 2003). Çoğu elastomerin kullanımı belirli dolgu maddelerinin güçlendirici özelliği olmadan mümkün değildir (Mostafa vd., 2008a). Dolgu maddelerinin kullanılmasının ana amacı; bileşimin belirli özelliklerini iyileştirmek ve ucuzlatmaktır (Arroyo vd., 2003).

Elastomerlerin dolgu maddeleri ile desteklenmesi sayısız araştırmada derinlemesine çalışılmış; zayıf mekanik dayanımın çeşitli tipteki dolgular eklenerek iyileştirilmesi dolgu maddesi ve matris etkileşimine bağlanmıştır (Park vd., 2005; Mostafa vd., 2008a).

Dolgu maddesi ve polimer arasındaki iyi bağlanmanın ilk şartı, dolguların yüzey enerjisi ile ilgilidir; polimerin yüzey enerjisine eşit ya da daha fazla olmalıdır (Park vd., 2005). Ara yüzeyler arasında London etkileşimleri, hidrojen bağları, lewis asit-baz ve diğer enerjik etkileşimler yüzeyde adsorpsiyonu sağlar ve kauçuk yüzeyine bağlanmış olur (Öztürk, 2008).

Dolgu maddelerini, rengine ve yaptıkları etkiye göre iki ayrı şekilde sınıflandırılmaktadır. Rengine göre siyah ve beyaz dolgu maddeleri olarak ikiye ve yapmış oldukları etkiye göre de aktif dolgu maddeleri (güçlendirici), yarı aktif dolgu maddeleri (kısmen güçlendirici) ve inaktif dolgu maddeleri (güçlendirici etkisi olmayan) olarak üçe ayrılabilir (Soyubol, 2006).

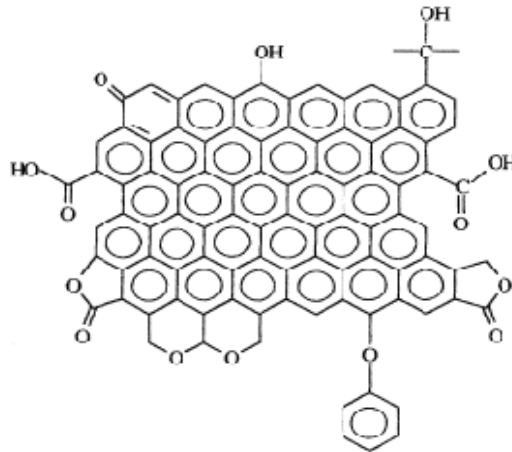
Siyah dolgu maddeleri karbon siyahlarıdır. Beyaz dolgu maddeleri ise kalsiyum karbonat, silika, kil, talk, çinko oksit gibi dolgulardır (Öztürk, 2008).

Çeşitli dolgular içerisinde, kauçuk endüstrisinde kullanılan en önemli güçlendirici etken karbon siyahıdır. Petrol kökenli olmasından ötürü karbon siyahı kirliliğe sebep olur ve kauçuğa siyah renk verir. Bu nedenle, araştırmalar kauçuk bileşiminde karbon siyahı yerine

başka güçlendiricilerin geliştirilmesine odaklanmıştır. Sepiyolit, kaolin ve silika çoğunlukla güçlendirici olarak kullanılmıştır. Ancak, güçlendirici özellikleri karbon siyahından daha düşüktür. İnorganik yapılarından ötürü bu mineral dolgular polimer matrisiyle uyumlu değildir (Arroyo vd., 2003). Bu nedenle, karbon siyahı dışındaki dolgu maddeleri, kauçuğu kuvvetlendirmekten çok, formülasyonların ucuzlatılması ve kauçuğun işleme özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla kullanılmaktadır (Öztürk, 2008).

4.1.1 Siyah Dolgular

Gaz veya sıvı haldeki karbonlu hidrojenlerden kısmi yanma veya termik parçalanma veya her iki türlü elde edilen ince dağılmış yapısal olarak grafitte benzeyen karbon tanelerine “karbon siyahı” adı verilir. Halk dilinde “is karası” da denilmektedir (DPT, 2001b). Güçlendirici dolgu olarak kauçuk bileşimine karbon siyahı katılması yaygın bir yöntemdir (Ghosh ve Chakrabarti, 1999).



Şekil 4.1 Karbon siyahının yapısı (Edge vd., 1998)

Karbon siyahı yarı grafitik yapıda amorf bir karbondur (Seeman vd., 2001). 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 (Öztürk, 2008). Karbon siyahının yapısı Şekil 4.1 ‘de gösterilmektedir.

Karbon siyahları; fırın siyahları, kanal siyahları ve termal siyahlar olarak isimlendirilen üretim sisteminin ürünleridir (Soyubol, 2006).

Fırın siyahları, hidrokarbonların kısmi yanması ile üretilirler. Hava/hidrokarbon oranı, sıcaklık, zaman, fırın tipi ve içindeki akım gibi değişkenlerin dikkatli bir çalışma altında

kontrolü ile çeşitli tipte fırın siyahlarının üretimi yapılır. Önemli fırın siyahları aşağıda verilmektedir (DPT, 2001a).

- SAF - Süper Aşınma Fırın Siyahı
- ISAF – Orta Süper Aşınma Fırın Siyahı
- HAF - Yüksek Aşınma Fırın Siyahı
- HMF - Yüksek Modül Fırın Siyahı
- FEF - Hızlı Ekstrüzyon Fırın Siyahı
- SRF - Yarı-takviye Fırın Siyahı
- GPF - Genel Maksat Fırın Siyahı
- CF - İletken Fırın Siyahı
- FF – İnce Fırın Siyahı

Kanal siyahları, diğer bir adıyla baca siyahlarıdır. Tümüyle doğal gazdan, karbon siyahı elde edilmesine dayanır. Bu metotla üretilen karbon siyahı doğal gazın demir plakalar üzerinde kısıtlı oksijen ile yakılmasıyla elde edilir. Verimi düşük olması ve çevre kirliliğine yol açması sebebiyle sınırlı miktarlarda üretilmektedir. Asidik özelliğe sahiptir. pH değeri yaklaşık 5 civarındadır. Tane büyüklükleri 15-40 nanometre arasındadır. Oksijen miktarının artması, parçacık büyüklüğünün küçülmesine ve gözenek büyüklüğünün artmasına sebep olmaktadır. Oksijen karbosilik gruplar halinde bulunduğundan bu tür karbon siyahları suda daha iyi dağılmaktadır. Bu nedenle matbaa mürekkeplerinde ve suda çözünen boya yapımında kullanılır (Soyubol, 2006). Belli başlı üç kanal siyahı vardır; aşağıda verilmektedir (DPT, 2001a).

- EPC: Kolay Proses Kanal Siyahı
- MPC: Orta Proses Kanal Siyahı
- CC: İletken Kanal Siyahı

Isı siyahları gaz halindeki hidrokarbonların ısıl bozunmaları ile üretilirler. Proses, yanma odasının uygun sıcaklığa ısıtılması ile ve hidrokarbon gazın, karbon ve hidrojene parçalanması ile olur. Isı siyahlarının iki önemli çeşidi vardır., aşağıda verilmektedir (DPT, 2001a).

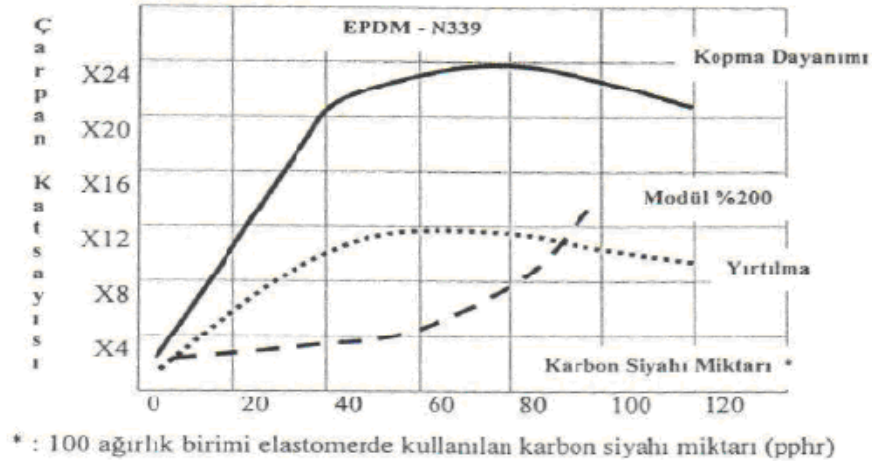
- MT- Orta Isı Siyahı
- İnce Isı Siyahı

Belirli bir tip karbon siyahı seçerken, işlenebilirlik, istenilen lastik özellikleri ve maliyet göz önünde bulundurulur (Öztürk, 2008).

Karbon siyahı ihtiva eden vulkanize olmuş kauçuğun özellikleri; karbon siyahının tane büyüklüğüne, yapısına, karbon siyahı oranına ve elastomer tipine bağlıdır. Tane büyüklüğü küçüldükçe, yani yüzey alanı arttıkça, kopma dayanımı, aşınma ve yorulma dayanımı artar ayrıca tane büyüklüğü arttıkça karışımın işlenebilirliği kolaylaşmasına rağmen fiziksel özellikleri arttırmak için tane büyüklüğünün küçük olması gerekmektedir (Soyubol, 2006).

Karbon siyahı kauçuk formülasyonlarına özellikleri optimize etmek amacı ile eklenir; uygulama alanları kazandırır ve performans parametrelerini belirler (Mostafa vd., 2008b). Karbon siyahı kauçuğa eklendiğinde ana etkisi kauçuğu pekleştirmektir (Wang ve Quarles, 2003).

Karbon siyahı oranının mekanik özelliklere etkisi EPDM ve N339 karbon siyahı için Şekil 4.2'de gösterilmektedir. Karbon siyahı miktarı, ağırlıkça 100 birim elastomer miktarına (pphr: pieces per hundred rubber) göre, 80 birime kadar kopma dayanımını artırır, bu değerden sonra artan karbon miktarı ile azalmaya baslar. Yırtılma dayanımı 80 birime kadar artar, bu değerden sonra azalmaya baslar. Modül %200 (%200 şekil değişim oranına karşılık gelen gerilme değeri) karbon miktarının artmasıyla artar (Soyubol, 2006).



Şekil 4.2 Karbon siyahının mekanik özelliklere etkisi (Soyubol, 2006)

Karbon siyahının yapısı, karbon siyahı tanesindeki tesirsiz hacmin oranı olarak ifade edilebilir. Karbon siyahının yüksek, normal ve düşük olmak üzere üç farklı yapısı vardır. Yüksek yapı yüksek tesirsiz hacim oranına tekabül eder. Çizelge 4.2'de tane büyüklüğünün ve yapısının vulkanize olmuş kauçuğun özelliklerine etkisi gösterilmektedir (Soyubol, 2006).

Çizelge 4.2 Karbon siyahının tane boyutu ve yapısının vulkanize olmuş kauçuğun özelliklerine etkisi (Soyubol, 2006)

Özellik	Tane boyutu küçülünce	Yapı büyüyünce
Pişirme oranı	Azalıır	Düşük
Çekme dayanımı	Artar	Azalıır
Modül	Maksimuma kadar artar, sonra azalıır	Artar
Sertlik	Artar	Artar
Uzama	Minimuma kadar azalıır, sonra artar	Azalıır
Aşınma dayanımı	Artar	Artar
Yırtılma dayanımı	Artar	Artar
Esneme dayanımı	Artar	Azalıır
Rezilyans	Azalıır	Düşük
Kalıcı deformasyon	Düşük	Düşük
Isınma	Artar	Çok az artar
Elektrik iletkenliği	Artar	Düşük

Kauçuk işlemede belli başlı üç teknik kullanılır. Bunlar bamburi ve milde karıştırma, kalenderleme ve ekstrüzyondur (DPT, 2001a). Çizelge 4.3 karbon siyahı özelliklerinin her bir proses üzerindeki etkisini göstermektedir.

Çizelge 4.3 Karbon siyahı özelliklerinin prosesler üzerindeki etkisi (DPT, 2001a)

İşlem aktivitesi	Parça boyu	Yapı	Yüzey
Bamburi ve mil karıştırma	Geniş	Yüksek	-
Kalender	Küçük	Yüksek	-
Ekstrüzyon	Küçük	Yüksek	-

Yukarda proses karakteristiklerinde belirtildiği gibi, belirli bir karbon siyahının, vulkanize olmuş parça üzerindeki etkisi genel hükümlere göre Çizelge 4.4'te verilmektedir.

Çizelge 4.4 Karbon siyahının vulkanize olmuş parça üzerindeki etkileri (DPT, 2001a)

Özellik aktivitesi	Parça boyu	Yapı	Yüzey
Kuvvetlendirme	Küçük	-	Yüksek
Yüksek gerilim değeri	Küçük	Yüksek	-
Aşınma dayanımı	Küçük	-	Yüksek
Yırtılma dayanımı	Küçük	Normal	Normal, yüksek

Pek çok son kullanım uygulamalarında istenilen özellikler arasındaki uyum için karbon siyahı karışımlarının kullanılması istenir. Örneğin, dış lastik taban kauçuğu karışımı hem SAF hem de ISAF karbon siyahı ihtiva edebilir. Küçük taneli karbon siyahı SAF nispi olarak düzgün çekilmesine rağmen bu karbon siyahının bamburide etkili karışımı zordur. Diğer taraftan, daha büyük tane büyüklüğüne sahip karbon siyahı ISAF, daha kötü ekstrüzyon karakteristiğine sahip olmasına karşın, bamburide kolay karıştırılabilir. Bundan dolayı her iki karbon siyahı, karışımda geliştirilmiş işleme karakteristikleri gerektirmesine karşın, isteğe uygun aşınma dayanımı elde edebilmek için kullanılmaktadır. Karbon siyahının tipi, dinamik özellikleri de etkiler. Arzulanan özel performans seviyesine bağlı olarak, değişik karbon siyahları kullanılabilir (DPT, 2001a).

Karbon siyahı kauçuk eşya, tekerlek lastiği (iç ve dış), kablo, konveyör bandı, hortum imalatında kullanılmaktadır. Ayrıca kauçuk ve diğer endüstri dallarında boya maddesi olarak da kullanılmaktadır. Kauçuk endüstrisinde katkı maddesi olarak kullanılan karbon siyahı otomobil lastiği, makine parçaları, kablo, taşıyıcı bantlar, hortum, topuk ve taban lastiği yapımında; Boya maddesi olarak kullanılan karbon siyahı ise renk verici olarak siyahlığı sağlamak amacıyla vernik, plastikler, matbaa mürekkebi, boya, siyah kağıt, kaplamalar, litografik ve klişe mürekkepleri, daktilo şeridi ve karbon kağıdı yapımında kullanılmaktadır (DPT, 2001b)

Karbon siyahı üretiminin %85'i otomotiv sanayiinde tüketilmektedir. Lastik sanayisinde tüketilen hammaddenin yaklaşık %22'sini karbon siyahı meydana getirmektedir (DPT, 2001b).

4.1.2 Beyaz Dolgular

Kauçuk teknolojisinde, mineral veya siyah olmayan dolgu maddeleri, kauçuk karışımının fiziksel veya mekanik özelliklerini iyileştirmek ve maliyeti düşürmek için kullanılır (Öztürk, 2008). Bu özellikler karbon siyahı ile beraber karıştırılarak veya açık renkli mallar için sadece

dolgu maddesinin tek başına kullanılması ile sağlanabildiği gibi, beraberce kullanılan bir kaç beyaz dolgu maddesi ile de elde edilebilir (DPT, 2001a).

Pek çok çeşit mineral dolgu tipi vardır ve bunlar iki ana sınıfta toplanabilirler(DPT, 2001a);

- Takviye edici
- İnert (etkisiz, ucuzlatıcı)

Tane büyüklüğü ufak olan dolgular (takviye ediciler) ile daha yüksek kopma kuvveti gerilim değeri ve sertlik elde edilir. Tane büyüklüğü fazla olan mineral dolgular (inert) daha küçük değerler gösterirler ve takviyede genellikle kötü derecede yırtılma dayanımı, esneme ve aşınma dayanımına sahiptirler (DPT, 2001a).

Dolgu maddesinin tipi kadar kullanılan miktar da karışımın fiziksel özelliklerini etkiler. İnce taneli hidrat silika hariç, mineral dolgu maddeleri genellikle proses esnasında karbon siyahlarından çok daha az açığa çıkarlar. Mineral dolgu maddeleri daha düşük gerilim değeri ve kötü kalıcı deformasyona yol açarlar (DPT, 2001a).

Kauçuk endüstrisinde kullanılan belli başlı mineral dolgu maddeleri, kalsiyum karbonat, kil, talk, silikalar, silikatlar, çinko oksit vb.dir (Öztürk, 2008).

4.1.2.1 Kalsiyum Karbonat (Tebeşir)

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 (Öztürk, 2008).

Çöktürme metodu ile elde edilen kalsiyum karbonatların tanecik boyutları 100 nm' ye kadar düşürülebilmektedir. Bu özelliğinden dolayı, kısmen güçlendirme etkisi yapmaktadır ve daha iyi yırtılma direnci vermektedir (Soyubol, 2006).

Bütün çökelti karbonatları, birçok beyaz dolguda olduğu gibi kalkerden elde edilir. Fakat büyük kristalleri mekanik taşlama ile parçalamak yerine burada yapılan işlem kimyasaldır. Karbonat ilk olarak başka bir kalsiyum bileşiğine dönüştürülür ve bu da daha sonra parça büyüklüğünün kontrolüne izin veren şartlar altında yapılan bir üretimle tekrar karbonata dönüştürülür (DPT, 2001a).

Kalsiyum karbonat, istiridye kabuklarının öğütülmesi yoluyla da elde edilebilir. Bu dolgu maddesi, diğer kalsiyum karbonat türlerine göre, en yüksek modül değeri vermektedir (Öztürk, 2008).

Kalsiyum karbonat nasıl yapılmış olursa olsun, karışıma kolaylıkla karışır ve pişmemiş karışıma bir yumuşaklık verir. Karbonatların kauçuk içinde örtme gücü azdır ve bu yüzden beyazlatıcı (örtücü) madde olarak kullanılamazlar. Ancak beyaz (açık renkli) karışımlarda bazen diğer pigmentlerle beraber 100-200 kısma kadar kullanıldıklarından renkleri de önemlidir. Absorbe edici değildir, kaolinden farklı olarak genellikle karışımın pişme özelliklerine az etki yaparlar (DPT, 2001a).

4.1.2.2 Çinko Oksit

Çinko oksit, ince taneli kalsiyum karbonat çökeltisi, kalsiyum silikat, ince silikatlar kullanılmaya başlanmasından önce kauçuk endüstrisinde önemli bir rol oynardı. Yüksek spesifik gravitesi (5,60) nedeniyle çinko oksit kullanımı pahalı bir pigmenttir. Bununla birlikte yüksek esneklik verebilmesi, ısı dayanıklılığı ve yüksek ısı iletkenliği sağlamaktadır. Yüksek ısı iletkenliği ve yüksek esneme kabiliyeti dolayısıyla bitmiş parçanın ısı üretmesi daha az olur. Bugün çinko oksit, organik akseleratörlerin aktivasyonunda kullanılan temel mineral dolgu olarak kauçuk endüstrisinde önemli miktarda kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra neopren, tiokol ve butil kauçuklarının vulkanizasyonunda akseleratör olarak da kullanılmaktadır (DPT, 2001a).

4.1.2.3 Talk

Talk, kimyasal bileşim olarak, magnezyum alüminyum silikattır (Öztürk, 2008). Talk terimi, düzlemsel talk gibi tek yapı tipini temsil eden ticari dolgu olarak veya diğer üç temel tipin (lifsel, iğnesel ve taneseli) herhangi bir kombinasyonu için genel bir referans olarak kullanılır. Sonuncuların kauçuk hamurunda takviye değeri azdır ve fazla miktarlarda etkisiz dolgu maddesi olarak, sertliği aşırı derecede arttırmaksızın kullanılır (DPT, 2001a).

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 (Öztürk, 2008).

4.1.2.4 Kaolin

Karbon siyahı dışındaki dolgu maddeleri içerisinde tüketim bakımından en çok kullanılanıdır. Kısmen güçlendirici özelliğine sahiptir. Sertlik, kopma mukavemeti ve aşınma değerleri üzerinde belirli bir etkinliği vardır (Soyubol, 2006).

Kauçuk sanayiinde sert kaolinler (hard clay) ve yumuşak (soft clay) olmak üzere iki tipte kullanılmaktadır. Sert kaolinler, yumuşak olanlara göre daha fazla kopma dayanımı ve modülüs değerleri vermektedir. Sert kaolinlerin yüzey alanları 22-26 m²/g iken, yumuşak olanların yüzey alanı 8-15 m²/g'dır. Kauçuk karışımlarına oldukça kolay katılabilmektedir. Yumuşak kaolinin tane büyüklüğü 2 mikronun üzerindedir. Sert kaolinden daha beyaz renktedir ve tane büyüklüğü 2 mikrondan küçüktür. Asidik özelliğe sahip olduğundan, vulkanizasyon reaksiyonunu geciktirirler (Soyubol, 2006).

Kaolinleri kauçuk ve kuru mamul karışımlarla karıştırmak güç değildir. Pişmeyi geciktirmeye eğilimlidirler. Çünkü bazı akseleratörleri absorbe ederler ve genellikle asit pH'sına sahiptirler. Bu eğilim karışımda az miktarda trietanolamin veya dietilen glikol kullanılmasıyla giderilebilir. Sert kaolinin kullanılmasında sık sık ortaya çıkan problem, yüksek yüzey yapışkanlığının artması ve mile yapışma nedeniyle düzgün çekilememe ve zor işlenebilmesidir. Bu durum kısmen veya tamamen kaolinin diğer mineral dolgularla değiştirilmesiyle ayarlanabilir (DPT, 2001a).

4.1.2.5 Kil

Kil, tabiatta bulunan, alüminyum silikat (kaolin) minerallerinin ısısal parçalanmasından meydana gelir. Kalsiyum karbonat gibi, çok kullanılan bir beyaz dolgu maddesidir. Kauçuk ürününün sertliği artırır ve orta derecede aşınma direnci verir, yani dayanıklılığını artırır. Kilin, kopma dayanımına etkisi, kalsiyum karbonata göre daha azdır, ancak kalsiyum karbonat içeren karışımlara ilave edildiğinde, kopma dayanımını ve modülünü yükseltir (Öztürk, 2008).

4.1.2.6 Silika

Kauçuk endüstrisinde, karbon siyahının dışında silikalar kauçuk karışımına belirli özellikleri vermek için kullanılan diğer güçlendirici dolgulardır (Park ve Cho, 2003). Silika karbon siyahı olmayan dolgular içerisinde kauçuklara en yüksek desteği verir (Semaan vd., 2001). Özellikleri karbon siyahına çok yakındır. Beyaz veya renkli kauçuk ürünlerin yapımında kullanılabilirler (Öztürk, 2008).

Silikalar karbon siyahı yerine kullanıldığı zaman yüksek viskoziteye, 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 (Öztürk, 2008).

4.1.2.7 Hidrate Sodyum Alümina Silikat

Zeolex kaolinde yapılır ve bazen de rejenere edilmiş kaolin diye adlandırılır. Fakat killere aynı sınıfa sokulamaz çünkü daha ince tanelidir ve daha iyi takviye özelliklerine sahiptir. Zeolex kalsiyum silikat gibi yüksek özellikler verir, fakat ona nazaran karışım kolaylığı nedeniyle çok daha fazla tercih edilir. Takviye özellikleri, yırtılma dayanımı ve esneklik dayanımı hidrate silikalara çok yakındır. Fakat bu bakımdan silika sınıfına yaklaşamaz (DPT, 2001a).

4.1.2.8 Kalsiyum Silikat

Kalsiyum silikat, sodyum silikat çözeltisine, kalsiyum klorür çözeltisi katılarak çöktürülmesiyle elde edilir. Kalsiyum silikat ince taneli olup, iyi kuvvetlendirme özelliğine sahiptir (Öztürk, 2008).

4.1.2.9 Beyaz Pigmentler ve Boyalar

En çok kullanılan beyaz pigment, titan dioksittir. Beyaz pigmentler içerisinde en yüksek kırılma indeksine, kimyasal ve fiziksel mukavemete sahiptir. Kauçuk teknolojisinde kullanılan renkli pigmentler, inorganik ve organik olmak üzere iki sınıfa ayrılır. İnorganik pigmentler, ucuz olmakla beraber, renkleri donuktur. Organik pigmentler ise pahalıdır, ancak renkleri daha parlaktır (Öztürk, 2008).

4.2 Yumuşatıcılar (Plastikleştiriciler)

Yumuşatıcılar, polimerlere esnekliğini ve işlenebilirliğini iyileştirmek amacı ile eklenen organik maddelerdir. Polimerlerin yumuşaklığını, uzamasını, düşük sıcaklıkta esnekliğini arttırmaları ve moleküller arası kuvvetlerin konsantrasyonunu ve camsı geçiş sıcaklığını düşürürler (Dasgupta, 2007).

Yumuşatıcılar, kauçuk ürünleri 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 artırır (Öztürk, 2008).

Yumuşatıcı kavramını, esas itibarıyla, işlem kolaylaştırıcı yönüyle ele almak gerekmektedir. İşlem kolaylaştırma prosesin çeşitli kademelerinde karşımıza çıkmaktadır. Bunları aşağıdaki gibi sıralayabiliriz (Soyubol, 2006).

- Yumuşatıcılar, polimer ve dolgu maddelerini ıslatarak, karıştırma sırasında meydana gelen sürtünmeleri azaltır. Böylece mekanik aşınmalar azalmış olur.
- Karıştırma sırasında, karışımın viskozitesini düşürerek, karıştırma enerjisini azaltır. Bu şekilde enerji tasarrufu sağlanmış olur.
- Dolgu maddelerinin ve kimyasalların karışım içerisinde kolayca dağılımını sağlayarak, homojen karışımlar oluşmasını sağlar.
- Karışımın akışkanlığını arttırarak, işlenmesini kolaylaştırır.
- Karışımın yapışkanlığını arttırır.
- Düşük karıştırma ısıları sağlayarak, ön vulkanizasyon tehlikesini azaltır.
- Yüksek oranda dolgu maddeleriyle birlikte kullanıldığında, karışımın maliyetini düşürür.
- Karışımın fiziksel özelliklerinde değişiklikler meydana getirir (sertlik, uzama, elastikiyet ve düşük sıcaklık özellikleri). Karışımındaki yumuşatıcı oranı arttıkça; karışımın sertliği azalır, viskozite düşer, uzama oranı artar ve kopma ve yırtılma dayanımı azalır.

Yumuşatıcılardan ayrıca elastomerle uyuma, düşük uçuculuk, vulkanizasyon sistemi ile karışma yapmama, düşük ayrışma, yani yağ ve yakıt dayanımı arttırma, kirlilik yapmama ve zehirli olmama özellikleri istenir (Soyubol, 2006).

Polimerlere eklenen plastikleştirici miktarı istenen etkiye bağlı olarak değişir. Polimer ergiyiğinin işlenebilirliğini iyileştirmek için az miktarda plastikleştirici ilavesi yeterlidir. Ürünün özelliklerini özel maksatlarla tamamen dönüştürmek için fazla miktarda katkı yapılır. Plastikleştirilmemiş polivinil klorür (PVC-U) pencere profilleri gibi uygulamalarda kullanılır. Plastikleştirici ilavesiyle otomobil iç döşemeleri, kablo izolasyonu ve PVC döşeme malzemeleri gibi alanlar elde edilir (Wadey, 2005).

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 (Öztürk, 2008).

4.2.1 Mineral Yağlar

Mineral yağlar, ucuz ve birçok kauçuk türü ile uyum içinde oluşu nedeniyle, en çok kullanılan yumuşatıcı maddelerdir. Bunlar petrol esaslı maddeler olup, aromatik, naftenik, parafinik hidrokarbonların karışımı hâindedir. 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 (Öztürk, 2008).

4.2.2 Kömür Katranı

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 (Öztürk, 2008).

4.2.3 Hayvansal ve Bitkisel Yağlar

Yağ asitleri, işlem kolaylaştırıcı olarak kullanılırlar. Bunlar, stearik, oleik ve palmitik asitlerdir. Uzun moleküllü bileşiklerdir. Reçetelerde az miktarda kullanılırsa, vulkanizasyon aktivatörü olarak görev yaparak, reaksiyonu hızlandırır. 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 (Öztürk, 2008).

4.2.4 Sentetik Yumuşatıcılar

Bu gruptaki maddeler, sentetik organik bileşiklerdir. Ftalik asit esterleri, fosforik asit esterleri, klorlu parafin ve tiyoeterler yumuşatıcı olarak kullanılırlar. Bunlardan başka, polimerik reçineler (kumaron reçineleri), petrol reçineleri, fenolik reçineler sayılabilir. Alifatik ve aromatik reçineler aynı zamanda vulkanizasyon öncesi yani çığ yapışmayı arttırlar. Bunun

yanında viskoziteyi düşürürler, dolguların hızlı dağılımını sağlarlar ve düşük karıştırma sıcaklığı sağlarlar (Öztürk, 2008).

4.3 Koruyucu Maddeler (Stabilizörler)

Elastomerlerin özelliklerinin gerek karışımın hazırlanmasından sonra, gerek mamul elde edilmesinden sonra; ısı, ışık, zehirli maddeler vb. gibi dış etkenlerden dolayı zaman içerisinde değişikliğe uğramasına, kaybolmasına yaşlanma adı verilir. Bu değişiklikler çatlama, sertleşme, kırılğan hale gelme, yapışkan hale gelme, yumuşama, kabuk bağlama gibi hallerde görülebilir (Soyubol, 2006).

4.3.1 Antioksidanlar

Yaşlanmaya karşı dayanıklı elastomeri seçmek her zaman mümkün olmadığı için, kauçuk karışımına koruyucu ajanlar ilave etmek gerekir. Bu koruyucu ajanların görevleri mümkün olduğu kadar uzun süre, kauçuğu özellikleri bozulmadan veya çok az bozulmasına müsaade edecek şekilde korumaktadır. Genelde kauçuk karışımlarında 100 birimlik ağırlık elastomere karşılık 2 birim ağırlık kullanılır (Soyubol, 2006).

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 (Cataldo, 2001).

Amin türevleri en önemli gruptur. Leke verme, renk bozma özelliğine sahip olmakla birlikte, çeşitli yaşlanma etkilerine karşı çok iyi sonuç verirler. Aminler ve amin türevleri, çok kuvvetli antioksidanlardır. Isı ve tekrarlanan gerilme etkenlerine karşı iyi sonuç vermelerine rağmen, antiozonan değildirler. Fenol türevleri, Amin türevlerine göre daha zayıf koruyuculardır. Özellikle ozona karşı hiçbir faydası yoktur. Fakat leke verme özelliği olmadığından, açık renkli elastomerlerde kullanılırlar (Soyubol, 2006).

4.4 Vulkanizasyon Kimyasalları

Kauçuk veya elastomerik madde genellikle çapraz bağlayıcı ajanlar, hızlandırıcılar, aktivatörler ve geciktiricilerden oluşan vulkanizasyon sistemi kullanılarak üretilir. Vulkanizasyon sisteminin bileşimi vulkanize edilmiş maddenin ve çapraz bağlanma prosesinin özelliklerini belirler (Topheng ve Andersson, 2008).

4.4.1 Aktivatörler

Hızlandırıcıların aktivasyonunu gerçekleştiren yani hızlandırıcı ve kükürt arasında bağ kurulmasını sağlayan maddelere aktivatör adı verilir (Öztürk, 2008). Aktivatörler vulkanizasyon ajanları ile birlikte, vulkanizasyon hızını artırarak çapraz bağlanma süresini azaltır (EPA, 2005).

Aktivatörler doğal kauçuğa CaO, MgO, PbO, ZnO gibi metal oksitlerle takviye etmek veya boyamak isteğiyle, tesadüfen bulunmuştur. Aktivatörler karışım içindeki pişiricileri aktif hale getirmek için kullanılır Günümüzde en çok kullanılan çinko oksittir. Metal oksitler dışında, stearik asit de aktivatör olarak kullanılmaktadır (Soyubol, 2006).

Yağ asitleri genellikle çinko oksitler ile kullanımı zorunlu aktivatörlerdir. Bir yağ asidi aktivatörünün işlevi, stearik asit gibi, çinko oksidi çözmektir. Aktivatörler, polisülfid iyonları oluşturmak için elementer kükürt halkasının açılmasına yardım etmektir ki bu da vulkanizasyon oranını arttırmakta ama vulkanizasyon etkinliği üzerine az etkisi olmaktadır. Aktivatörler çinko-hızlandırıcı-yağ asidi kompleksleri oluştururlar ve bu kompleks kauçuk sülfirizasyonundan, polisülfür çapraz bağlarından di ve monosülfid bağlarının oluşmasından ve vulkanizasyon veriminin artmasından sorumludurlar (Öztürk, 2008).

4.4.2 Hızlandırıcılar

Hızlandırıcılar, kükürt yardımıyla polimer zincirleri arasında oluşan çapraz bağlanma işlemini hızlandırmak için kullanılırlar (Öztürk, 2008).

Hızlandırıcılar, aktivatörler ile kimyasal bileşikler oluşturur; vulkanizasyon hızını arttırmak ve son ürün özelliklerini iyileştirmek suretiyle hızlandırıcı sistemden yarar sağlanır (EPA, 2005).

Çeşitli hızlandırıcılar, kauçuk karışımlarına değişik pişmeye başlama (skorç) ve pişme karakterleri ve vulkanize olmuş parçalara da değişik fiziksel ve yaşlanma özellikleri kazandırır. Belli başlı hızlandırıcıların vulkanizasyon hızına göre sınıflandırmaları aşağıdaki şekildedir (DPT, 2001a).

- Yavaş hızlandırıcılar: Aldehit-amin
- Orta hız hızlandırıcıları: Guanidin
- Yarı - ultra hızlandırıcılar: Tiazol-sülfenamidler
- Ultra hızlandırıcılar: Tiuramlar, ditiokarbamatlar, ksantatlar

Bugün en yaygın olan hızlandırıcılar asidik tip olanlardır. Mekraptobenzotiazol (MBT) ve ondan elde edilen hızlandırıcılar, düşük miktarlarda tiuram ve ditiokarbamatlarla takviye edilerek genel kauçuk işlerinde geniş olarak kullanılırlar. Sulfenamidler merkaptobenzotiazolden daha emniyetlidir ve ilk "gecikmeli hareket hızlandırıcısı" olarak dikkate alınmalıdır. Bu tip hızlandırıcılar difenilguanidin veya tiuramların ilavesiyle takviye edilebilirler. Tetrametil tiuram disülfid, tiuram gruplarının en popüler olanıdır ve tiazol tiplerini takviye edici ikincil akseleratör olarak veya iyi ısı dayanımı, düşük kalıcı deformasyon elde etmek için düşük oranla kükürt pişmelerinde birincil hızlandırıcı olarak kullanılır. Ditiokarbamat serisinin en önemli üyesi ise çinkodietil ditiokarbamattır. Bu hızlandırıcı, tiuramlarla veya birincil hızlandırıcılarla (MBT gibi) kullanılarak bütül kauçuk, EPDM ve diğer genel maksatlı kauçuklar için çok etkin akseleratör sistemleri oluşturur (DPT, 2001a).

Hızlandırıcı ve diğer kimyasalların seçimi elastomerin cinsine ve istenilen performans özelliklerine bağlıdır (Öztürk, 2008).

4.4.3 Vulkanizasyon Ajanları

Vulkanizasyon ajanları polimer zincirleri arasında çapraz bağları meydana getirir (EPA, 2005).

En çok kullanılanı kükürttür. Kükürt sekizli halkalı yapıda element şeklinde bulunur. 8 tane S atomu, birbirlerine belli bir enerji ile bağlıdır. Bu enerjinin üzerinde bir etki ile bu bağ kırılabilir. 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 (Öztürk, 2008).

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 zincirlerinden oluşur. Bekleme esnasında çözünmediği için depolama esnasında ön vulkanizasyon sorunu ile karşılaşılmaz ve homojen bir dağılım sağlanabilir (Öztürk, 2008).

4.5 Diğer Bileşenler

Kauçuk formüllerinde yukarıda anlatılan bileşenler dışında, belli özellikleri iyileştirmek, bazı eksiklikleri gidermek veya fiyatı düşürmek amacıyla ikincil bileşenler kullanılır (Soyubol, 2006).

4.5.1 Yapışkanlığı Arttırıcılar (Taktifiers)

Reçineler sık sık yapışkanlığı arttırıcı olarak ilave edilirler. Bunlar kumaron-inden reçinelerini, çam reçinelerini, fenolik reçineleri ve diğer benzer ürünleri kapsar (DPT, 2001a).

4.5.2 Kayganlaştırıcılar (Lubricants)

Kayganlaştırıcılar, genellikle ekstrüzyonu kolaylaştırmak için ilave edilirler. Stearatlar aynı etkiyi verebilirler ve kalıptan ayrılmayı kolaylaştırırlar. Kompleks esterler hamurun milden ayrılması için, düşük molekül ağırlıklı polietilen ise kalender merdanelerine yapışmayı önleyici olarak kullanılırlar (DPT, 2001a).

4.5.3 Ucuzlatıcılar

Karışımı ucuzlatmak için kullanılırlar. En yaygın ucuzlatıcı yağdır ve SBR, IR ve BR' de kullanılır. Diğer ucuzlatıcılar rejenere kauçuk ve polimerize bitkisel yağları kapsarlar (DPT, 2001a).

5. KAUCUK İŞLEME PROSELERİ

Kauçuk ürün üretimi, üretilen kauçuk ürünlerin sayısı kadar çeşitlidir. Bu çeşitlilikle birlikte, birkaç temel, yaygın proses vardır (EPA, 2005).

Kauçuk mamullerin üretimi iki aşamada yapılır. İlk önce belli bir formülasyona göre hamur karışımı hazırlanır. İkinci aşama, karışımın ekstrüzyon, kalenderleme ve kalıplama yöntemi ile şekillendirilmesidir. Bu işlemleri vulkanizasyon takip eder ve tamamlar. Bazı mamullerde vulkanizasyon sonrası bitirme (finisyon) işlemleri yapılır (Soyubol, 2008).

5.1 Karıştırma

Kauçuk üretim prosesi, polimerler (ham ve/veya sentetik kauçuk), karbon siyahı (kauçuk karışımı için kullanılan en önemli dolgu maddesi), yağlar ve muhtelif kimyasallardan oluşan kauçuk karışımı üretimi ile başlar. Muhtelif kimyasallar proses yardımcıları, vulkanizasyon ajanları, aktivatörler, hızlandırıcılar, yaşlanma önleyiciler, dolgu maddeleri, yumuşatıcılar ve özel maddelerdir (EPA, 2005).

Karıştırmanın gayesi kauçuk karışımına konan bütün katkı maddelerinin homojen bir kitle haline sokulmasıdır. Katılanların en az değişikliklerle kauçuk karışımını oluşturması gerekir. Tozların düzenli dağılımı sağlanmalıdır. İşlem çabuk ve ucuz olmalıdır (Kısacık, 2006).

Başta doğal kauçuk olmak üzere, SBR ve bazı klor kauçuklar bileşenlerin ilavesinden önce plastifikasyon işlemine gereksinim duyar. Plastifikasyon ile hem viskozite düşer, hem de makro molekül zincirlerinin hareketliliği artar (Soyubol, 2008).

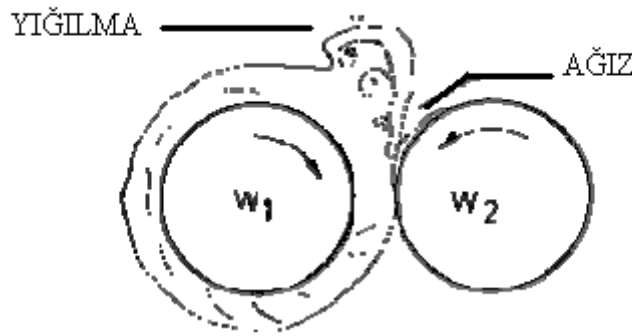
Kauçuk karışımları üretilen ürünün özelliklerine bağlı olarak değişim gösterir. Uygun bileşenler tartıldıktan sonra karıştırıcıya yüklenir (EPA, 2005).

Karıştırma işlemi direkt veya ters (up side down) yöntemi ile yapılır. Direkt yöntemde, ilk önce elastomer, antioksidan madde ve çinko oksit konulur. 2. dk.'da sırasıyla kuvvetlendirici dolgu maddesi, stearik asit ilave edilir. 5. dk.'da kuvvetlendiricinin geri kalanı ve plastifiyan konulur. İşlem 7. dk'da 110 °C – 150 °C arasındaki sıcaklıklarda tamamlanır ve karışım boşaltılır. NR, SBR, CR ve NBR kauçukları direkt yöntemle karıştırılır (Soyubol, 2006).

Ters yöntemde ise, ilk önce sırasıyla kuvvetlendirici dolgu maddeleri, aktivatörler, antioksidanlar, plastifiyanlar, kuvvetlendiricinin geri kalanı ve elastomerler konulur. İşlem 4 ile 5 dakika sonunda tamamlanır ve karışım boşaltılır. EPDM, IIR, CM, EAM kauçukları ters yöntem ile karıştırılır (Soyubol, 2006).

Direkt yöntem veya ters yöntem ile karıştırma işlemi, genellikle açık karıştırıcılarda pişiricilerin verilmesi ile tamamlanır. Karıştırma işleminden sonra, karışım batch off adı verilen otomatik sistemlerde suyla soğutulur, yapışmayı önleyici talk veya stearat ile sıvanır, kuruduktan sonra istenen bant kalınlıklarında kesilir (Soyubol, 2006).

Kauçuk sanayiinde iki valsli hamur makineleri en eski karıştırma ekipmanıdır (Şekil 5.1). Valsler ayrı oranlarda döndüğü zaman iki vals ortasındaki yığılmanın altındaki ağızda karşılıklı bir kayma meydana gelir ve bu karışmayı sağlar (DPT, 2001a). Karıştırma işlemi kapalı veya açık tip karıştırıcılarda yapılabilir (Kısacık, 2006).



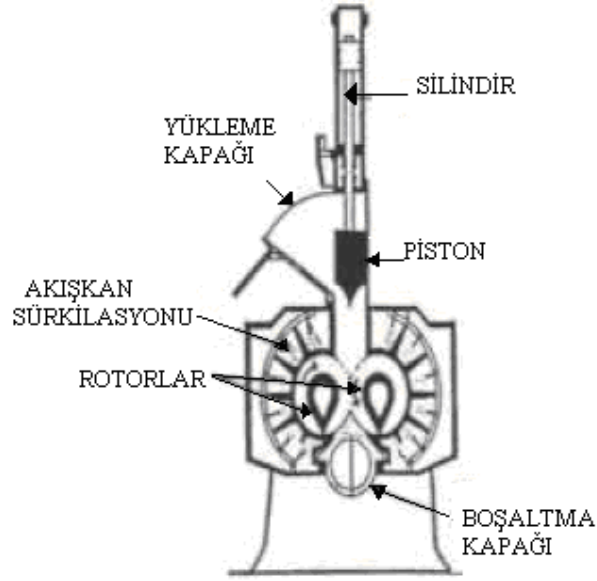
Şekil 5.1 İki valsli hamur karıştırma makinası (DPT, 2001a)

5.1.1 Kapalı Karıştırıcılar (Bamburi)

Genel anlamda bamburi, açık millere kıyasla kapalı bir hazne içinde ve üstten bir pistonun baskısı altında yüzeyi silindirik olmayan iki karıştırıcı mil ile karıştırma yapan bir mikserdir [1].

Tipik bir bamburi, içinde spiral biçimde iki rotor bulunan etrafı tamamen kapalı bir karıştırma odacığı ile, karışım elemanlarının miksere boşaltıldığı bir hopper ve karıştırıcıdan çıkan karışımın boşaltıldığı kapaktan meydana gelir (İSO, 2006). Bamburi tipi iç karıştırıcı şematik olarak Şekil 5.2’de gösterilmektedir.

Bamburide, katkı maddeleri ağızdan kapak vasıtası ile doldurulur ve piston ile hareket eden ağırlık vasıtası ile karıştırma haznesine basılır. Karıştırma işlemi rotorların arasında ve rotorlar ile haznenin kenarı arasında meydana gelen karşılıklı kayma noktalarında olur. İşlem tamamlandığında alt kapak açılır ve karışım boşaltılır (Kısacık, 2006).



Şekil 5.2 Bamhuri tipi iç karıştırıcı (Soyubol, 2006)

Genellikle bamburiler ön karıştırma için kullanılır ve pişiriciler hamur makinelerinde düşük derecede katılır. Hamur makineleri diğer bazı makinelere kauçuk karışımı beslemek için de kullanılır. Bilhassa tabii kauçuk karıştırırken bir ön işlem yapılır. Mastikasyon denilen bu ön karıştırma ile molekül boylarının kısaltılarak, ilerdeki işlemlerin kolaylaştırılması sağlanır. Bu işlem soğuk hamur makinesinde, bamburide veya özel ekstrüderde peptizer denilen kimyevi plastikleştiriciler kullanılarak veya kullanılmadan yapılır. Polimerin mastikasyonda karşılıklı kesme işlemi dolayısı ile değişime uğraması göz önünde tutularak işlem kontrollü ve sabit bir şekilde yapılırsa ilerdeki değişkenlikler önlenmiş olur (DPT, 2001a).

Bamburide hamur karıştırma, beş değişik yöntemle yapılır [1]:

- Peşpeşe (ayrı ayrı) karıştırma
- Paralel (yan yana) karıştırma
- Ters yüz (up side down) karıştırma
- Mayalama (seeding) ile karıştırma
- Pre-disperse (ön karışım) karıştırma

Peşpeşe karıştırma yönteminde önce kauçuk; ardından tozlar; en son da sıvılar bamburiye ayrı ayrı beslenir. Konvansiyonel veya geleneksel metot olarak da adlandırılan bu yöntem, prensip olarak peşpeşe katılımı öngörmekte ve uygulamada çeşitli varyasyonları bulunmaktadır. Burada esas kural, her bir cinsteki maddenin birbirinden ayrı ayrı ve peşpeşe

bamburiye beslenmesidir. Genelde önce kauçuk, sonra tozlar, en son sıvılar sıra ile ve birçok kere her biri bir kaç partide beslenir. Peşpeşe beslemenin en önemli nedeni geleneksel kommodite türü toz hammaddelerin kaba yoğunluklarının çok düşük olması nedeni ile bamburi hacminin bir şarjlık tozu tek seferde almaya yeterli olmaması ve tozların bamburinin içine sığmamasıdır. Bazen 200 litrelik bir bamburiye 600 litrelik toz doldurmak icap edebilir. Özellikle karbon siyahı ve silika gibi çok hafif kaba yoğunluğu olan toz hammaddeler bu nedenle birkaç partide kauçuğa yedirilir.

Paralel karıştırma yönteminde, bamburiye önce kauçuk, ardından ise toz ve sıvılar birlikte paralel olarak verilir. Yan yana metot olarak da adlandırılan bu yöntemde toz ve sıvıların birlikte bamburiye verilmesi peşpeşe yöntemine nazaran daha kolay kauçuğa yedirilmelerini sağlar. Bunun nedeni, toz ve sıvıların, kauçuğa karışmadan önce kendi aralarında tranzituar (geçici) bir pasta veya bir ön karışım (pre-disperse prekürsör) oluşturmaları ve bu ön karışımın da süratle ve daha rahatça kauçuğa karışmasıdır. Sıvılar birlikte verildikleri tozları 'ıslatarak' ve tozun içindeki hava boşluklarını doldurarak yüksek hacimdeki tozların hızla bamburi içine sığmalarını ve karışmalarını sağlarlar.

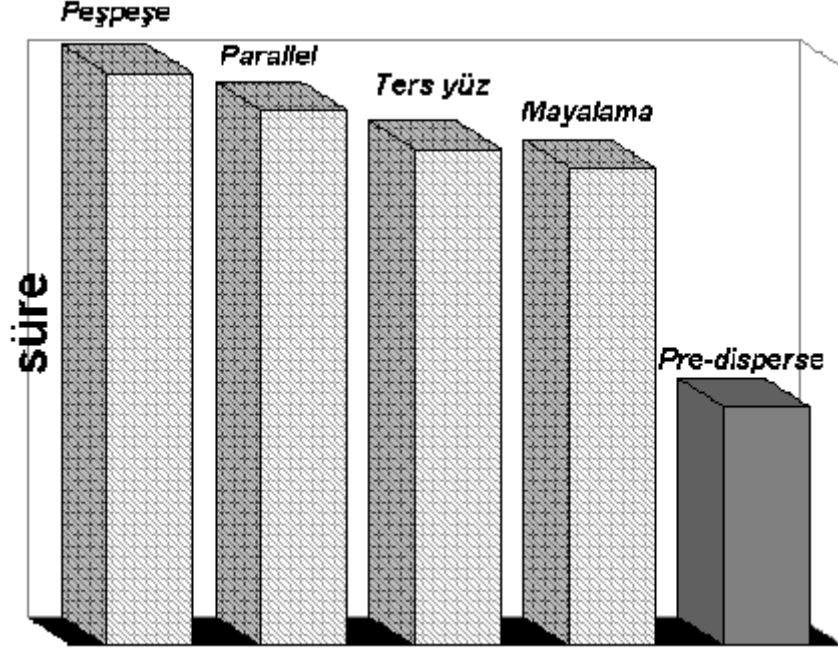
Up side down olarak da adlandırılan ters-yüz karıştırma yönteminde, önce tozlar ve sıvılar; sonra da kauçuk bamburiye beslenir. Bu yöntem, büyük miktarda toz ve sıvının kauçuğa katılması gerektiğinde, peşpeşe ve paralel yöntemlere göre çok daha iyi netice verir. Çünkü çok miktarda toz ve sıvı önce kendi aralarında karışır ve homojen bir pre-disperse prekürsör (öncü pasta) teşkil eder. Bu pastanın viskozitesi, kauçuğunkine yakın olduğu için, sonradan katılan kauçukla bu pastanın karışması çok çabuk ve kolay olur. İyi bilindiği gibi viskoziteleri yakın olan maddeler birbirlerine daha çabuk karışırlar. Bu yöntemin sakıncası kauçuğun önceden mastike edilmesi gereken durumlarda kullanılamaması ve tozlar ile sıvıların ön karışımı için gereksiz yere bamburi zamanının kullanılmasıdır.

Ters yüz karıştırmada bazen büyük miktarda toz ve sıvının az miktarda kauçuğun içine alınması mümkün olmaz veya çok uzun süre alır. Bu tip durumlarda ters yüz karıştırma yönteminin bir varyasyonu mayalama ile ters yüz karıştırma yöntemi kullanılır. Seeding (tohumlama, mayalama) da tabir edilen bu yöntem, özellikle büyük miktarda toz ve sıvıların az miktarda kauçuk içine karıştırılması gereken reçetelerde kullanılır. Bu tür reçetelerde kauçuk oransal olarak çok az olduğu için karıştırma zorluğu ile karşılaşılır. Bu nedenle daha önceden bir miktar karıştırılmış hamur karışıma ilave edilerek toz ve sıvıların hamurun içine alınması kolaylaştırılır. Böylece esas kauçuk partisi katılmadan önce, elastomer içinde

dağılmış premiks prekürsör, önceden bamburi içinde elde edilir. Önce maya ile toz ve sıvılar sonra da kauçuk bamburiye beslenir.

Pre-disperse (ön karışım) yönteminde, tozlar ve sıvılar ve gerekirse bir miktar kauçuk daha önceden kimyasal madde tedarikçisinde birbirlerine katılıp predisperse edilmekte ve ezilerek granüllenmektedir. Bu şekilde önceden hazırlanan pre-disperse granüller daha sonra bamburiye atılıp esas kauçuk ile karıştırılmaktadır. Pre-disperse karıştırma yöntemi, paralel ve ters-yüz karıştırma yöntemleri ile bamburi içinde yapılmak istenilen, ancak tam olarak yapılamayan toz ve sıvıların bamburi dışında karıştırılması işleminin önceden tam olarak yapılmasıdır. Nitekim paralel ve ters-yüz yöntem bamburi içinde, tozların ve sıvıların kauçuğa karışmadan önce ara (tranzituar) bir ön karışım veya pasta oluşmasını öngörmektedir. Bu ön karışım veya pasta, bir anlamda bamburi içinde yaratılan bir pre-disperse prekürsördür. Ancak bamburi; çok hantal, zamanı pahalı, kapasitesi sınırlı ve teknik yapı olarak da toz ve sıvıların birbirleri ile homojen bir şekilde karışmasına (pre-dispersiyona) elverişli bir alet değildir. Bu nedenle toz ve sıvıların önceden karışım işinin bamburi dışına çekilip, bu iş için daha elverişli ve bamburiden çok daha “büyük ölçekli” bir tesiste yapılması son derece mantıklıdır. Büyük ölçekli ön karışım, hamur özelliklerinin dalgalanmasının radikal bir biçimde azaltılması için de çok yararlıdır. Pre-disperse granüllerin önemli bir avantajı da kaba yoğunluğu çok hafif olan ve bu nedenle bamburi hacmine tek seferde sığamayan tozların sıvılar ile ‘ıslatılarak’ kaba yoğunluklarının tek seferde bamburiye sığacak kadar arttırılmalarıdır. Pre-disperse yöntem derinlemesine incelendiğinde, paralel ve ters-yüz karıştırma yöntemleri ile elde edilmesi hiç mümkün olmayan bir takım ek teknik avantajların da ayrıca elde edileceği görülmektedir. Ters-yüz yöntemde yapılması mümkün olmayan, kauçuğun önceden bamburiye atılıp mastike edilme işi, pre-disperse yöntemde mümkündür. Ayrıca pre-disperse granüllerde toz ve sıvıların çok iyi homojenlenmiş olmaları ve granül yapının sağladığı dağılım mükemmelliği, pre-disperse yönteminin kesin teknik üstünlüğünü ortaya koymaktadır. Pre-disperse yöntemin ekonomik üstünlüğü ise, çok pahalı ve hantal bir makine olan bamburi zamanını, kullanılan işçiliği ve enerjiyi yarıya varan derecelerde azaltmasıdır [1].

Tipik bir bamburi uygulamasında elde edilen karıştırma süreleri mukayeseli olarak Şekil 5.3’de gösterilmektedir.



Şekil 5.3 Bamburide karıştırma süreleri [1]

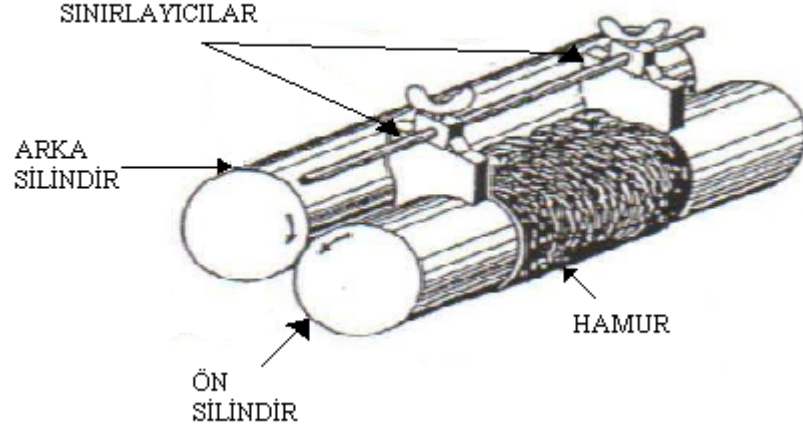
5.1.2 Açık Karıştırıcılar

Open mill (two roll mill) olarak literatürde yer alan açık karıştırıcılar, direkt karışım yapımı amacının dışında mastikasyon (kauçuğun veya karışımın ezilmesi), havalandırma, karışım ısıtma-soğutma, pişirici veya hızlandırıcı ilavesi ve kapalı karıştırıcı sonrası nihai formasyon için de kullanılırlar. Her iki karıştırıcı tipi de; besleme kapağı, karıştırma ünitesi, karıştırıcı rotorlar, piston ve boşaltma kapağı birimlerinden oluşurlar. Aralarındaki temel fark, rotor dizaynı ve büyüklüğüdür. Açık karıştırıcı rotorları daha büyük olup, aynı hızda dönerler. Bamburilerde ise, rotorlar ters yönde ve genelde farklı hızda dönerler (Kısacık, 2006).

Açık karıştırıcılar, kauçuk sanayiinde kullanılan en eski tip karıştırma makinalarıdır. Birbirinden çok az farklı hızlarda ters yönde dönen iki silindirden oluşur (Şekil 5.4). Silindirlerin açılal hızlarının oranı, sürtünme katsayısı olarak adlandırılır. Doğal kauçuk gibi, ön plastifikasyon işlemi gerektiren kauçuklar için 1,10–1,25 arasında değişir. İşleme alınması zor olan bazı sentetik kauçuklarda 1'e yakın değerler kullanılır veya açık karıştırıcılar kullanılmaz (Soyubol, 2006).

Açık karıştırıcılarda arka silindir sabitken, ön silindirler arası mesafeyi ayarlayabilmek için hareketlidir. Silindirler soğutmayı ve ısıtmayı sağlayabilmek için oyuk imal edilirler.

Yanlardan malzeme kaçıışını engellemek için, hamur sınırlayıcılar vardır. Açık karıştırıcılarda, gerek makine, gerekse operatör emniyeti açısından ek tedbirler alınmalıdır (Soyubol, 2006).



Şekil 5.4 Açık karıştırıcı (Soyubol, 2006)

5.2 Ön Şekillendirme İşlemleri

Karıştırma işlemi bittikten sonra elde edilen tabaka şeklindeki kauçuk karışımı bir sonraki işlemlere daha uygun bir şekle getirilir. Bu ön şekillendirme genellikle ekstrüder veya kalender ile yapılır (Kısacık, 2006).

5.2.1 Kalenderleme

Kalenderleme, kauçuk hamurundan ince levha elde etmek ve özellikle dokuma veya metal telleri kauçuk ile kaplamak amacıyla uygulanan bir işlemdir. Kauçuk ile kaplanmış yarı mamuller başta lastik imalatında olmak üzere, konveyör bant, spor ve giyim eşyaları imalatında kullanılmaktadır (Soyubol 2006).

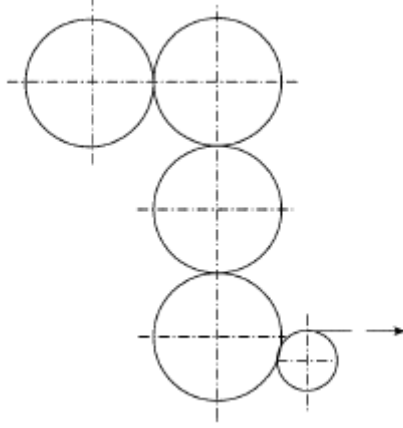
Kalender kağıt sanayiinden alınmış, ısıtılmış valslerin arasından ince levha çekmeye yarayan bir makinadır (Kısacık, 2006). Kalenderler silindi adedine (2'li, 3'lü, 4'lü) ve yerleştirilme şekline (I, L, ters L, Z) göre adlandırılır (Soyubol, 2006).

İki silindirli kalenderler, levha imalatında kullanılırlar. Kalenderlerden çıkan ürün beze sarılır (Soyubol, 2006).

Üç silindirli kalenderler düz ve parlak levha imalatında ve metal veya dokumanın tek bir yüzeyinin kauçukla kaplanmasında kullanılır (Soyubol, 2006). Tezgahın üst iki merdanesi şekil verici, alt merdanesi ise, taşıyıcı niteliktedir. Levhaların haddelenmesi merdanelerin ısı

dereceleri çok soğuk olması veya levhanın birden soğutulması, levha yüzeyinin pürüzlenmesine yol açar. Levhada görülen damarlarda hadde merdanelerinin en uygun dereceye ısıtılmamasından ileri gelir. Haddelenecek tür karışım ve hammaddelerin merdaneler üzerinde ısıtılmış olmaları gerekmektedir (İSO, 2006).

Dört silindirli kalenderlerle her iki yüzeyi kauçukla kaplamak mümkündür (Soyubol, 2006). İnce plaka yapmak için bu tasarım tercih edilir; çünkü tam ısıtma için hamurun uzun süre sistemde kalmasını sağlar (Xanthos ve Todd, 2005). Dört silindirli ters L şeklindeki kalender sistemi Şekil 5.5'te görülmektedir.



Şekil 5.5 Dört silindirli ters L kalender sistemi (Xanthos ve Todd, 2005)

Kalender silindirlerinin önünde kauçuk ve dokuma besleme üniteleri vardır. Kauçuk beslemesi, üzerinde bant kesme düzeneği ve konveyör bulunan ısıtıcı ile gerçekleşir. Dokumanın beslemesi ile ilgili olarak, dokumayı çözme sistemi, dikiş makinası gibi artarda iki dokuma bezini birleştirme düzeneği, birleştirme esnasında hattın durmasını önlemek amacıyla toplama sistemi ve düzenli bir besleme sağlamak için gerilme regülatörü bulunur. Ayrıca kalenderleme ünitesinde yapıştırma ünitesi de konulabilir. Bu ünite; dokumayı ön ısıtma fırınından, yapıştırma banyosundan ve kurutma fırınından oluşur.

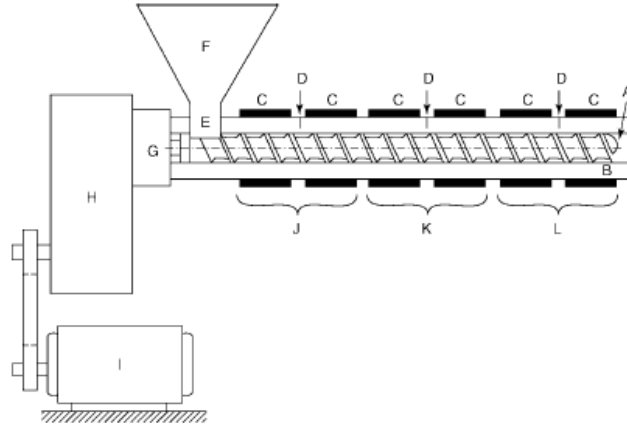
Kalender silindirlerinden çıkan kauçuk kaplı dokuma, ara bezine yapışmasını engellemek için içinde talk veya çinko stearat bulunan tekneden geçer. Levhaların sarılma esnasında deforme olmalarını engellemek amacıyla soğutma tamburlarından geçer. Toplayıcı sistem, diğer toplayıcılar gibi hattın durmasını engeller. En son olarak, kauçuk kaplı dokuma bezi ara bezi ile sarılarak rulo haline getirilir (Soyubol, 2006).

5.2.2 Ekstrüzyon

Termoplastik malzemelerin şekillendirilmesinde en çok kullanılan yöntemlerden biri polimeri ekstrüzyonla şekillendirmektir. Ekstrüzyon işleminde hammadde polimere termal ve mekanik etkilerle son ürünün kullanım amacına uygun şekil verilir (Durmuş, 2001).

Isı ve basınç kullanarak malzemenin kalıptan sürekli geçmesini sağlamak yoluyla uzun parçalar elde etme işlemine ekstrüzyon denir. Ekstrüzyon işleminde helezonun dönmesi ve gövdenin ısıtılmasıyla ve eriyen plastik maddenin içe doğru hareket etmesiyle ileri doğru bir basınç birikimi oluşur. Bu basınç besleme hunisi boğazında sıfır iken cihazın çıkış bölgesinden en yüksek olur. Plastik erimiş halde helezon kanallarından geçerken homojenize olur. Kalıptan çıkan plastik soğuk hava jeti veya sıvı banyolarla soğutularak deforme olması önlenir. Ekstrüzyon ürün imalatı böyle açıklanabilir (Çataltepe, 2005).

Ekstrüzyon ekstrüder denen makinelerde yapılır. Ekstrüder makineleri bir silindir ve bu silindir içerisinde dönen vidadan ibarettir (Pehlivanlı, 2004). Ekstrüderin kısımları Şekil 5.6'da gösterilmektedir.

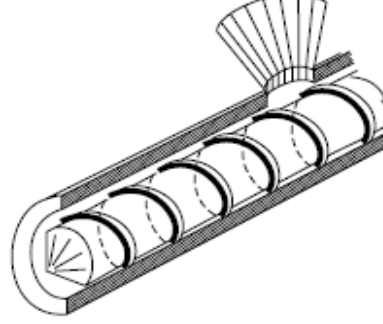


Şekil 5.6 Ekstrüder kısımları: A; vida, B; silindir, C; ısıtıcı, D; termokupl, E; besleme oluğu, F; besleme hunisi; G; itici kuvvet, H; redüktör, I; motor (Xanthos ve Todd, 2005)

Ekstrüderin çalışma prensibi bir et öğütücüsüne benzer. Söz gelişi, besleme bölgesi malzemeyi içine alır ve sonra onu sıkıştırma bölgesine getirir. Orada havayı azaltarak ve vidanın merkez çapını artırarak basınç yapar, havasını alır (bazı bölgelerde) ve erimiş bölgeye taşır. Sonraki ayar bölgesinde malzeme homojenize edilir ve düzensiz bir biçimde ısıtılır (Çataltepe, 2005).

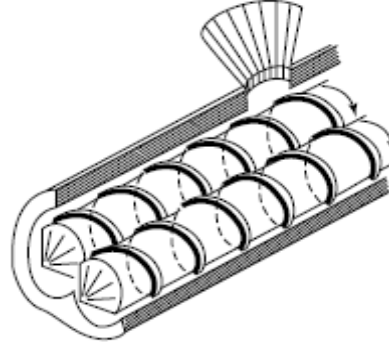
Ekstrüderler ürün şekillendirme gerekleri ve malzemenin reolojik özelliklerine bağlı olarak farklı tiplerde olabilir. Temel olarak vida tipine göre iki tip ekstrüder kullanımı en yaygın olanlarıdır. Bunlar tek vidalı ve çok vidalı ekstrüderlerdir (Durmuş, 2001).

Tek vida içeren ekstrüder tek vidalı ekstrüder olarak adlandırılmaktadır; plastik işleme endüstrisinde en yaygın olan tiptir (Rauwendaal, 2005). Tek vidalı bir ekstrüder Şekil 5.7’de gösterilmektedir.



Şekil 5.7 Tek vidalı ekstrüder (Rauwendaal, 2005)

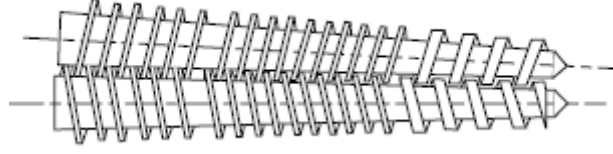
Birden daha fazla vida içeren ekstrüder çok vidalı ekstrüder olarak adlandırılır. En yaygın olanı ikiz vidalı ekstrüderdir (twin screw extruder); iki vida içermektedir.



Şekil 5.8 Birlikte dönen iki vidalı ekstrüder (Rauwendaal, 2005)

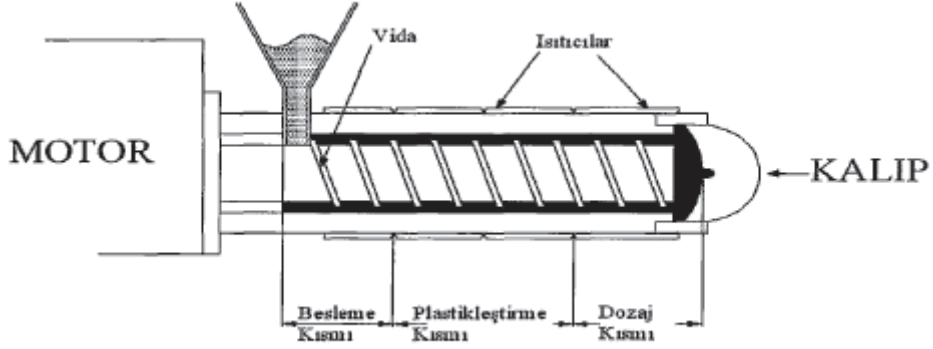
İkiz vidalı ekstrüderlerin de çeşitli tipleri bulunmaktadır. Çoğu ikiz vidalı ekstrüderlerde vidalar yan yana bulunmaktadır. Eğer her iki vida da aynı yönde dönüyorsa birlikte dönen ikiz vidalı ekstrüder (co-rotating twin screw extruder) (Şekil 5.8) olarak adlandırılır. Vidalardan biri diğerine ters yönde dönüyorsa zıt dönen ikiz vidalı ekstrüder (counter-rotating twin screw extruder) olarak adlandırılır.

Profil ekstrüzyonu için en çok kullanılan ikiz ekstrüderler zıt dönenlerdir; bunun sebebi karşıt dönüşlü olanların aynı yönde dönenlere göre daha iyi taşıma özelliği göstermesidir. İki vidalı ekstrüderlerin çoğu paralel vidalara sahiptir; fakat bazıları konik vidalar içerir. Konik iki vidalı ekstrüder Şekil 5.9’da gösterilmektedir (Rauwendaal, 2005).



Şekil 5.9 Konik iki vidalı ekstrüder (Rauwendaal, 2005)

Ekstrüderler Şekil 5.10’da görüldüğü gibi üç bölgeye ayrılırlar; bunlar huni içerisine konan malzemeyi silindir içerisine alarak ileri doğru süren besleme bölgesi, silindir cidarlarına temasla erimenin olduğu plastikleşme bölgesi ve eriyen polimerin başlığa basıldığı dozaj bölgesidir (Pehlivanlı, 2004).



Şekil 5.10 Ekstrüderde üç ana bölge (Pehlivanlı, 2004)

Besleme bölgesi polimeri vida vasıtasıyla silindir içerisinde ileri doğru sürerken polimerin basıncının da bir miktar artmasını sağlar (Pehlivanlı, 2004).

Sıkıştırma bölgesi ergiyiğin olduğu bölgedir. Silindir içerisinde ilerleyen polimer vida çapının da artmasıyla basıncı artar ve cidara sürtünmeyle eriyik halini alır. Ayrıca malzemenin bu bölgeden geçişi sırasında içerisinde bulunan hava geriye doğru itilerek dışarı atılır (Pehlivanlı, 2004).

Üçüncü ve son bölge olan dozaj bölgesinde erimiş polimer başlığa doğru basılır ve bu esnada eriyik akışındaki düzensizlikler varsa düzeltilir ve eriyiğin sabit bir hız ve basınçta kalıba basılması sağlanır. Bu bölgede, eriyik içerisindeki gazların atmosfere atılması için bir tahliye hattı bulunur (Pehlivanlı, 2004).

Ekstrüderden sonra, profil halen çığ halde olduğundan kolayca deforme olabilir. Bunu önlemek için aynanın çıkışından hemen sonra, profilin çıkış hızına göre ayarlanan hızlarda profiller kaplara konmadan önce profillerin birbirlerine yapışmasını engellemek için içinde

yapışmayı önleyici solüsyon olan soğuma havuzundan geçer. Sürekli vulkanizasyonda ise, çekme bandından sonra tuz banyosu, mikro dalga tüneli veya sıvı ortamdan geçer (Soyubol, 2006).

Ekstrüzyonla şekillendirilecek malzemenin reolojik karakterine uygun ve kusursuz bir ekstrüzyon prosesi, çeşitli değişkenlerin kontrolünü gerektirir. Bunlar ekstrüderin farklı bölgelerindeki sıcaklık kontrolü, vida devir ve çekme hızının kontrolü, ekstrüder ve kafa basınçlarının kontrolü, soğutma şartlarının kontrolü ve ürünün boyutsal kararlılığının kontrolü olarak sıralanabilir (Durmuş, 2001).

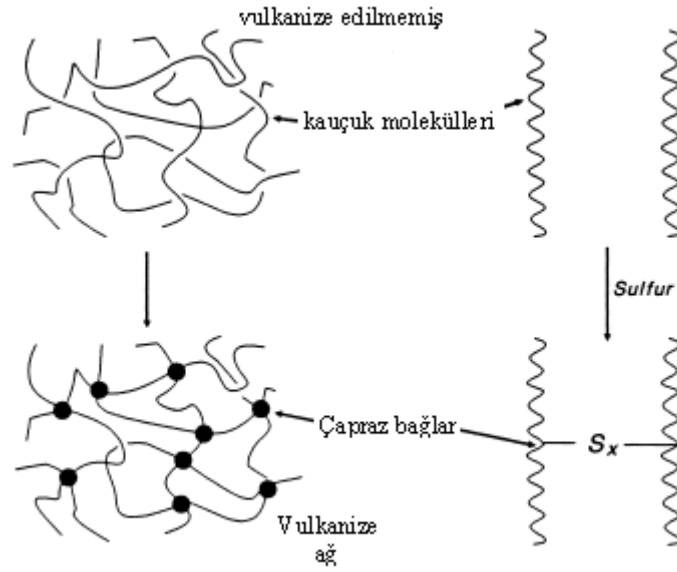
Ekstrüder silindirin çapı ekstrüderin kapasitesini belirleyen bir özelliktir. Ayrıca silindirin boy/çap oranı da üretim kapasitesine ve işlenecek polimer göz önüne alınarak seçilmesi gereken bir değerdir. Termoplastiklerin işlenmesinde genellikle, L/D oranı 20/1-24/1 olan ekstrüderler kullanılmaktadır (Pehlivanlı, 2004).

Ekstrüzyon ile hortum, sızdırmazlık contası, elektrik kablosu gibi mamüllerin, daha sonra kalıplama da veya şekilli hortumların imalatında kullanılan eboş adı verilen yarı mamullerin imalatı yapılmaktadır. Ekstrüzyon işleminden sonra, vulkanizasyon işlemi yapılır (Soyubol, 2006).

5.3 Vulkanizasyon

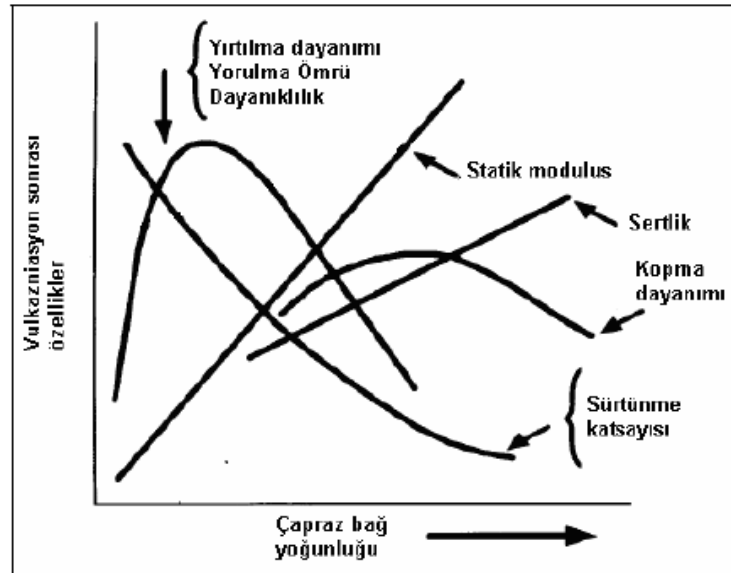
Lastikler ve mekanik parçalar gibi yaygın kullanılan kauçuk eşyalar vulkanizasyon olmadan elde edilemez. Vulkanize edilmemiş kauçuk çok sağlam değildir, deformasyon sonrasında şeklini koruyamaz ve vıcık vıcık yapışkandır. Kısacası, vulkanize edilmemiş kauçuk sakızla aynı kıvamdadır (Mark vd., 2005).

Vulkanizasyon genellikle kauçuk ya da elastomerlere uygulanan prostestir. Bu maddeler mekanik kuvvetlere maruz kaldıktan sonra hemen hemen orijinal hallerine geri dönerler. Vulkanizasyon deforme edilen kuvvet kaldırıldıktan sonraki kalıcı deformasyonu azaltır. Böylelikle plastikliği azaltırken, elastikliği artırır. Genellikle çapraz bağlı molekül ağı oluşumu ile gerçekleştirilir (Mark vd., 2005). Ağ oluşumu Şekil 5.11’de gösterilmektedir.



Şekil 5.11 Ağ oluşumu (Mark vd., 2005)

Vulkanizasyon, kauçuk polimerinin, üç boyutta ağ örgüsü oluşturacak şekilde çapraz bağlanmasıdır (Tepebağ, 2007). Çapraz bağ; kısa zincirli kükürt atomlarının bir grubu, tek bir kükürt atomu, karbon-karbon bağı, çok değerlikli organik radikal, iyonik bir grup ya da çok değerlikli bir metal iyonu olabilir. Proses genellikle kauçuğun basınç altında bir kalıpta ısıtılması ve vulkanizasyon ajanları ile katıştırılmasıyla yürütülür (Mark vd., 2005).



Şekil 5.12 Vulkanizasyon derecesine göre vulkanizat özellikleri (Öztürk, 2008)

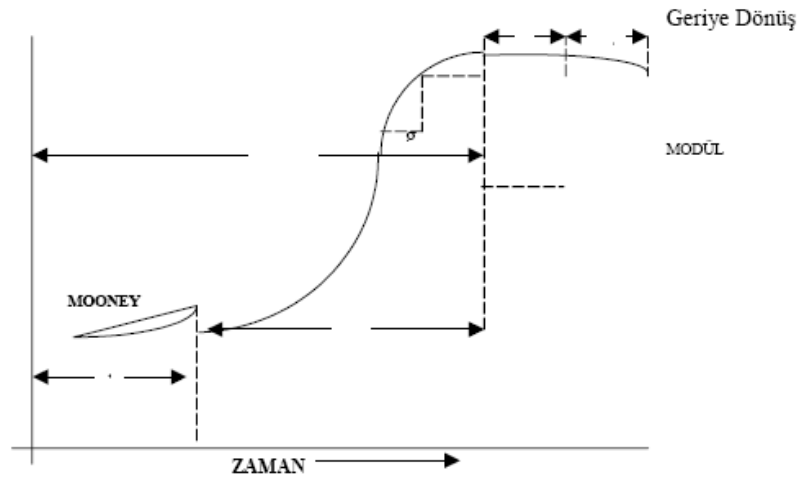
Elastomer maddelerin çapraz bağlanma ya da vulkanizasyonu son ürün özellikleri açısından çok önemli olan karışık bir prosestir. Vulkanizasyon süresince kauçuk bileşiminin özellikleri

değişir ve bu nedenle vulkanizasyon karakteristikleri zaman ve sıcaklığın fonksiyonu olarak belirlenebilir (Jaunich vd., 2008). Vulkanizasyonun ve vulkanizatın yapısının analizi için vulkanizasyon boyunca enerji ve reoloji özelliklerini belirlemek gerekmektedir (Xinhua vd., 2006). Polimerin elastiklik ve ısı dayanımı özellikleri çapraz bağlanmanın tipine ve derecesine bağlıdır (Tonpheng ve Andersson, 2008). Vulkanizasyon derecesine göre vulkanizat özellikleri Şekil 5.12’de gösterilmektedir. Şunu belirtmek gerekir ki; Şekil 5.12’de verilen özellikler sadece çapraz bağlanma yoğunluğuna bağlı değildir; aynı zamanda polimerin, dolgu maddelerinin ve çapraz bağlanmanın tipine de bağlıdır (Mark vd., 2005).

Genelde ve en basit şekilde bir ham kauçuk vulkanizasyondan sonra aşağıdaki değişiklikleri gösterir (Kırsacık, 2006).

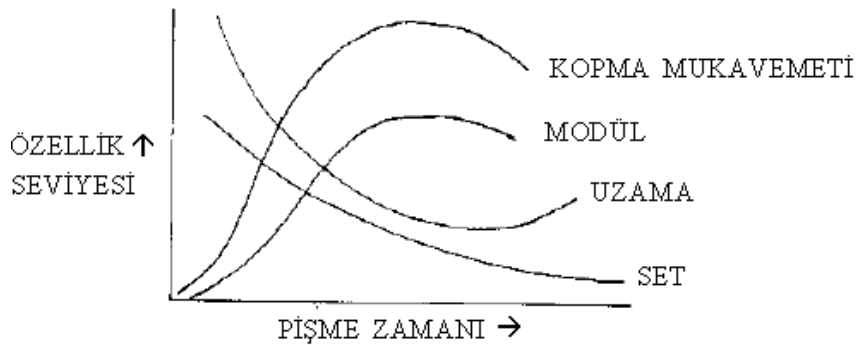
- Yapışkanlığın önlenmesi
- Çekme kuvvetinde artma
- Çözücülerde çözünmede azalış
- Soğukta akma ve plastiklikte azalma
- Elastiklik artışı
- Sıcaklık hassasiyetinde azalma

Vulkanizasyon işleminde, pişme zamanı, skorç (pişmeye başlama) zamanı, vulkanizasyon, optimum pişme, plato etkisi (düzgün etki), geriye dönüş ve pişme hızı gibi değişkenler bulunmaktadır. Vulkanizasyonun ana adımlarını incelemek için birleştirilmiş Mooney skorç ve gerilme-esneme eğrisi Şekil 5.13’de gösterilmektedir (DPT, 2001a).



Şekil 5.13 Mooney skorç ve gerilme-esneme eğrisi (DPT, 2001a)

Pişme zamanı; optimum pişmeye ulaşmak için gerekli zamandır. Pişme zamanının etkisi Şekil 5.14’de gösterilmektedir. Pişme hızları farklı hızlandırıcılarla değişir. Diğer değişkenler sabit olması halinde daha yüksek pişme hızı daha iyidir. Skorç (pişmeye başlama) zamanı; ısıtma zamanı başlangıcı ile pişme başlangıcı arasındaki zamandır. Hızlandırıcı tipine göre değişir. Vulkanizasyon zamanı; pişme başlangıcı ile optimum pişme arasındaki zamandır. Nispi pişme hızının kaba bir göstergesidir. Optimum pişme; genellikle maksimum kopma kuvvetinin %90’ına ulaşmak için gerekli zamandır. Plato etki; pek çok gerilme-esneme eğri seviyesinin maksimuma yaklaşması ve gerilmenin (veya esnemenin) bir zaman aralığında sabit kalmasıdır. Plato zamanı fazla pişme hassasiyetinin bir fonksiyonudur. Bu etki özellikle kalın kauçuk numunelerin pişmesinde önemlidir. Bu yüzden kalın mamullerin vulkanizasyonu esnasında iç ve dış kısımlarının pişmeleri arasında önemli zaman farkı oluşur. Plato zamanı geniş kauçuk ve hızlandırıcı tipine göre değişir. Geri dönüş; kükürtle pişirilen yüksek doymamış kauçuklarda ısıtma ve vulkanizasyonun optimum pişmeye ulaşmak için gerekenden daha fazla yapılmasıdır ve özellikle gerilim değerinin düşmesine neden olur. Pişme hızı; vulkanizasyon eğrileri genellikle, yavaş bir reaksiyon periyodunu takip eden hızlı bir reaksiyon sürecini ve daha sonra da yavaşlayan bir reaksiyon periyodunu gösterirler. Pişme hızı, hızlı reaksiyon periyodu sırasındaki vulkanizasyon eğrisinin eğimi olarak kabul edilmiştir (DPT, 2001a).



Şekil 5.14 Pişme zamanının özelliklere etkisi

5.3.1 Vulkanizasyon Çeşitleri

Vulkanizasyon, kullanılan kimyasal ajanlara ya da proseslere göre aşağıdaki gibi isimlendirilir (Tepebağ, 2007). Kauçuklara en yaygın olarak kullanılan çapraz bağlama tekniği kükürt vulkanizasyonudur. Diğer metotlar peroksit, reçine, nem, üretan, metal oksit ve radyasyon vulkanizasyonunu içerir (Likoza ve Krajnc, 2008).

Elastomerlere göre kullanılan vulkanizasyon sistemleri Çizelge 5.1’de gösterilmektedir.

Çizelge 5.1 Elastomerlere göre kullanılan vulkanizasyon sistemleri (Soyubol, 2006)

Elastomerler	Kükürt		Peroksit	Metal Oksit	Dilamin + Koajan	Reçine	Sabun	Bisfenol
	Klasik	Etkili						
NR-IR	***	**	*					
SBR	***	**	*					
BR	***	**						
CR	*			***				
NBR	**	***	*					
IIR	***					**		
EPM			***					
EPDM	***	**	**			*		
CM			**		***			
CSM			*					
AU – EU	***		***	***				
VMQ			***					
ACM							***	
CO – ECO		**	*		***			
FPM			**		***			***

*** : En çok kullanılan sistem

** : Kullanılan sistem

* : Mümkün ama az kullanılan sistem

5.3.1.1 Kükürt Vulkanizasyonu

Kükürt vulkanizasyonu (genel anlamda vulkanizasyonun) patenti 1844 yılında Charles Goodyear tarafından alınmıştır. O günden bu güne vulkanizasyon yöntemleri, prosesler, kullanılan kimyasallarda büyük değişiklikler olmuştur. Bu değişiklikler ve kükürt vulkanizasyonunun kontak ve lekeleme dezavantajı, aerobik ve anaerobik yaşlandırma dayanımının düşük olması ve kullanılan kimyasallardaki kısıtlamalara rağmen, kükürt vulkanizasyonu halen dünyada en yaygın kullanılan vulkanizasyon yöntemidir. Bu yaygın kullanımın temel sebepleri; oda sıcaklığından 300°C ve hatta daha yüksek sıcaklıklarda mümkün olması, zaman/hız oranının kimyasallar oynayarak değiştirilebilme imkanı, kopma mukavemeti ve yırtılmaya devam direncinin yüksek olması, elastiklik, yorulma direncinin ayarlanabilmesi ve kükürt vulkanizasyonunda kullanılan kimyasalların dış etkilere ve başka kimyasallardan az etkilenmesidir (Tepebağ, 2007).

Kükürt vulkanizasyonu bir alilik hidrojenin 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 bileşiklerini 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. Bu dönüşüm nükleofilik yer değiştirme, serbest radikalik bağlanma, halka açılması, katılma ve yığılma reaksiyonları gibi bir dizi reaksiyon üzerinden yürümektedir (Öztürk, 2008).

Kükürt tek başına kullanıldığında yavaştır, polisülfür bağlarının varlığından kaynaklanan çok iyi elastiklik özelliğine rağmen, diğer mekanik özellikleri ve yaşlanmaya karşı direnci kötüdür. 1906 yılında Oenslager'in anilinin hızlandırıcı etkisini bulması ile kükürdün tek başına kullanımı bırakılmıştır. Günümüzde kükürt aktivatör ve hızlandırıcılarla beraber kullanılmaktadır (Soyubol, 2006).

Kükürt vulkanizasyonunun evrimi aşağıda belirtilen önemli adımlar halinde özetlenebilir (Kısacık, 2006):

- Kauçuk + kükürt: Belirli bir ham kauçuğu değişikliğe uğratarak daha fazla istenilen özellikleri elde etmek içindir.
- Kauçuk + kükürt + çinko oksit: Karışımın geliştirilmesinde daha sonra atılan adım, kauçuk - kükürt karışımına çeşitli metal oksitlerin ilave edilmesidir. Bu maddeler pişme zamanını kısaltmak ve daha az kükürt kullanmak gayesiyle bulunmuştur. çinko oksidin aktifleyici etkisi bugünkü kullanımda da önemini devam ettirmektedir.
- Kauçuk + kükürt + çinko oksit + organik hızlandırıcı + stearik asit: Anilin ve tio karbanilid, 1906'da ilk defa kullanılan orijinal organik vulkanizasyon hızlandırıcılarıdır. Bu keşfi azot ihtiva eden çok sayıda organik bileşiklerin organik hızlandırıcılar olarak kauçuk vulkanizasyonunda kullanılmaları üzerine araştırmalar izlemiş ve 1921'de bulunan "merkaptobenzotiazol" ilk gerçek ticari hızlandırıcı olmuştur.

5.3.1.2 Peroksitle Vulkanizasyon

Peroksit, molekül zincirlerinde çift bağ bulunmayan (doymuş) elastomerlerin (EPM, CR..) vulkanizasyonunda kullanılmaktadır. Ayrıca sağlam karbon-karbon bağ yapısı ihtiva ettiğinden, dien elastomerlerde düşük kalıcı deformasyon ve iyi ısı dayanımı özellikleri sağlamak için kullanılmaktadır. Nadir olarak kullanılan anorganik ve silisyum organik peroksitlerin yanı sıra, günümüzde yaygın olarak organik peroksitler (dikünil, benzoil, ditertiobutil) kullanılmaktadır (Soyubol, 2006).

Peroksit bazlı çapraz bağlanmanın genel avantajı iyi yüksek sıcaklık dayanımı, kısmi basınç altında iyi elastik davranış ve son ürünlerde renk atma olmamasıdır (Thitithammawong vd., 2007).

Peroksitle vulkanizasyon mekanizması üç asamadan oluşur (Soyubol, 2006):

- Peroksit radikallere ayrılır.
- Polimer zincirinden hidrojen ayrılır.
- Polimer çapraz bağlanır.

Peroksit çapraz bağlanmasının hızı seçilen peroksidin parçalanma sıcaklığına bağlıdır; çünkü proste başlangıç ve hızı belirleyici adım serbest radikallerin ilk oluşumudur. Uygun bir peroksit, ilgili proses sıcaklığında parçalanma hızının esasına göre seçilmelidir. Peroksit tipinin diğer bir seçim kriteri kötü kokulu yan ürünlere parçalanma ve duman çıkarma eğilimidir. Genellikle peroksit yapısında bulunan aromatik kısmın yan ürün olarak asetofenon oluşumu, bilinen kötü kokunun sebebidir. Peroksitlerin aromatik yapısı yüksek aromatik içeriği ile azalan parçalanma sıcaklığı ile alakalıdır (Thitithammawong vd., 2007).

Peroksit miktarının kauçuğun cinsine ve kullanılan peroksidin cinsine bağlı olarak belirli bir optimum orana kadar artırılmasıyla, çapraz bağ yoğunluğunu arttırmak mümkündür. Bu durumda elastomerlerin gerilme dayanımı, kalıcı deformasyonu artar, dinamik özellikleri olumlu etkilenir, ancak yırtılma mukavemeti kötüleşir. Çapraz bağ yoğunluğunu arttırmak için "coagent" olarak adlandırılan kimyasal kullanılır. Trietil siyanürat, bismaleimid ve akrilik ester en çok kullanılan kimyasallardır (Soyubol, 2006).

5.3.1.3 Radyasyon Vulkanizasyonu

Kauçuğun radyasyon vulkanizasyonu kuru ve lateks her iki durumda da iyonlaşma ve ısı saçılması (irradiation) sergileyerek yapılır.

Kauçukların çapraz bağlanması için kullanılan geleneksel yöntemlerle karşılaştırıldığında radyasyon vulkanizasyonunun avantajları; daha hızlı olması, çok yönlü olması, daha geçirgen ve yumuşak olması, ortam sıcaklığında çapraz bağlanma gerçekleşebilmesi, daha az enerji sarf edilmesi, tamamen kontrol edilebilmesi ve uniform ve ayarlanabilir çapraz bağlanmaya sahip olmasıdır (Liu vd., 2008).

5.3.1.4 Metal Oksitle Vulkanizasyon

Metal oksitler; özellikle polikloropren olmak üzere, polietilen klorosülfon, poliepioklorhidrin gibi halojen elastomerlerin vulkanizasyonunda kullanılır. Çinko oksit olan vulkanizasyon ajanı, elastomer zinciri üzerindeki klor atomları ile reaksiyona girer. Çinko oksitle beraber kullanılan magnezyum oksit de oluşan HCl asidini nötrleştirir ve pişmeye başlama riskini azaltır. Çoğunlukla çinko oksit ve magnezyum okside turam sınıfı bir hızlandırıcı da ilave edilebilir (Soyubol, 2006).

5.3.1.5 Reçine Vulkanizasyonu

Formofenolik reçinelerle ve kionin dioksinlerle vulkanizasyon; özellikle butil kauçuklara (IIR) iyi ısı dayanımı (160 °C) özelliği kazandırmak amacıyla kullanılır. Ancak pişme süreleri çok uzundur. Amin ve metal oksit sabunları ile vulkanizasyon, ACM (poliakrilik kauçuk) ve EACM (etilen akrilat kauçuk) elastomerlerde kullanılır (Soyubol, 2006).

5.3.2 Hamurun Geç Pişmesine Neden Olan Etkenler

Silis ihtiva eden asidik dolgu maddeleri, hızlandırıcı ve aktivatör absorbe etme eğilimindedirler; bu nedenle vulkanizasyon gecikmesine veyayetersiz vulkanizasyona sebep olurlar. Kullanılan dolgu maddesinin cinsine bağlı olarak %2,5–5 arası glikol ve trietanolamin gibi dioller katılarak vulkanizasyon gecikmesi önlenmektedir.

Asidik yapıda yağlar veya yüksek yağ kullanımı da vulkanizasyon reaksiyonunu geciktirmektedir; bu nedenle reçetede ilave hızlandırıcılara veya hızlandırıcı oranının arttırılmasına gereksinim vardır (Soyubol, 2006).

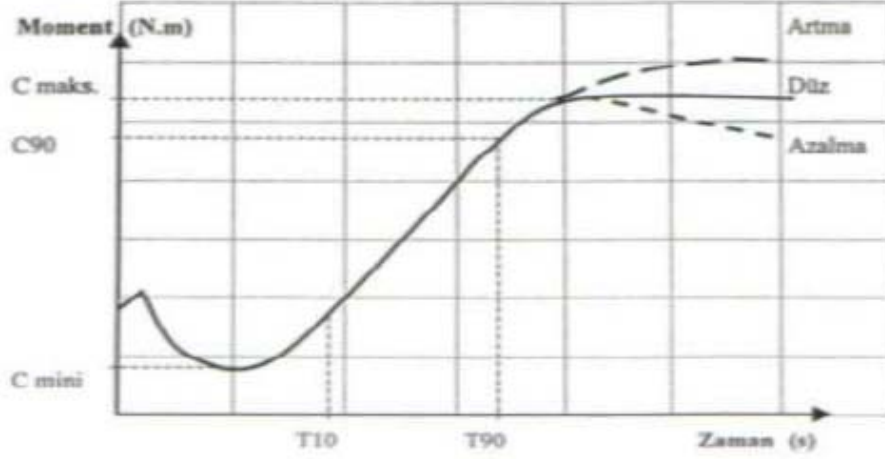
5.3.3 Hamurların Erken Pişmesi, Yanma (Scorch)

Koşullar uygun olduğu halde, bazı durumlarda karışım için ön vulkanizasyon ya da erken pişme (scorch) durumu söz konusu olmaktadır. Bu özellikteki hamurun imalatta islenmesi zor, hatta imkansızdır. Erken pişme tehlikesini ortadan kaldırabilmek için, reçetelere geciktirici adı verilen kimyasallar ilave edilir. Geciktiriciler asidik yapıdadır ve yanma (scorch) zamanını uzatır. Bu durum optimum pişme zamanının da uzamasına sebep olur. Genellikle iki tip geciktirici vardır (Soyubol, 2006):

- Asitler: Ftalik anhidrit, salisilik asit, benzoik asit
- Nitrozo bileşikleri: N-nitrozo di fenilen amin (NDPA)

5.3.4 Vulkanizasyon Özelliklerinin Ölçülmesi

Karışımların vulkanizasyon özellikleri reometre adı verilen test cihazları ile kontrol edilir. Çiğ karışımdan alınan örnek, belirli ve sabit sıcaklıktaki (genelde 180 °C) haznede sıkıştırılır. Rotor tarafından numuneye küçük açılarda (1°, 3° veya 5°) titreşim uygulanır. Örneğin bu titreşimlere direncinin zamana göre değişimi ölçülür ve Şekil 5.15’deki eğri elde edilir.



Şekil 5.15 Reometre eğrisi (Soyubol, 2006)

Vulkanizasyon başlangıcında, kauçuk sıcaklığın etkisiyle yumuşar. C minimum değeri, karışım viskozitesini gösterir. Karışımın viskozitesi ne kadar düşerse, karışım kalıp gözlerini çok daha kolay dolduracaktır. Diğer taraftan çapak oluşumu, parça üzerinde hava kilitlemesi problemi oluşumu ve pişme süresinin artması gibi sakıncaları vardır.

T10, vulkanizasyon başlangıcına karşılık gelen zaman değeridir. Eğrinin eğimi vulkanizasyon hızını gösterir. Optimum vulkanizasyon, maksimum momentin (C maks) %90 ‘ına karşılık gelen moment (C90) değeridir. T90, vulkanizasyonun %90’ının tamamlandığı süredir. Bu değerde vulkanize karışımın özellikleri optimumdur. T90 değerinin düşük olması, proseste daha çok üretim demektir. Fakat karışımın kalıbı tam dolduramaması, parça üzerinde yüzey dalgalanmaları, yapışmanın kötü olması gibi sorunlar vardır. C maks değeri, vulkanize karışımın belli sıcaklıktaki en büyük sertlik değerinin göstergesidir. Maksimum momentten sonra, karışıma göre moment değeri zamanla artmaya devam eder, sabit kalır veya azalır. Azalma durumunda, sıcaklığın etkisiyle çapraz bağlar parçalanmaya baslar ve mekanik özelliklerde düşüşler olur (Soyubol, 2006).

5.4 Kalıplama

Kalıplamanın üç çeşidi vardır; kompresyon, transfer ve enjeksiyon. Her üç yöntemde de parça kalıp içindeki sıcaklık ve basınç altında vulkanize olur. Vulkanizasyon süresi karışımın formülasyonuna, kalıp sıcaklıklarına bağlıdır. Kalıp sıcaklıkları 150-220 °C sıcaklık arasında değişmektedir (Soyubol, 2006).

5.4.1 Enjeksiyonla Kalıplama

Enjeksiyonla şekillendirme işlemi, polimerin ısıtılarak yumuşatıldığı, basınç etkisiyle ürün şeklinin verileceği kalıba basılıp kalıbın soğutulmasıyla sertleştirildiği birkaç kademeli ve kesikli bir işlemdir (Durmuş, 2001).

Enjeksiyonla kalıplama tekniği ekstrüdere benzemektedir. Aralarındaki fark ekstrüderdeki başlık yerine kalıbın bulunmasıdır. Ayrıca silindir içerisinde polimerin hareketini sağlayan sistem de piston olabilmektedir (Pehlivanlı, 2004).

Enjeksiyon kalıplama yöntemi her biri kısmi olarak bir sonraki safhayı da giren çeşitli aşamalardan oluşmuştur. Çevrim kalıbın kapanması ile başlar. Makinenin plastik ünitesi lüle kalıbın yolluk burcuna dayanana kadar ileri doğru hareket eder. Bu safha sıcak yolluk sistemli kalıplarda atlanabilir. Konvansiyonel yolluk sistemlerinde ise makine enjeksiyon lülesi kalıbı ısıtmaması için enjeksiyon işlemi bittikten sonra geriye çekilmelidir.

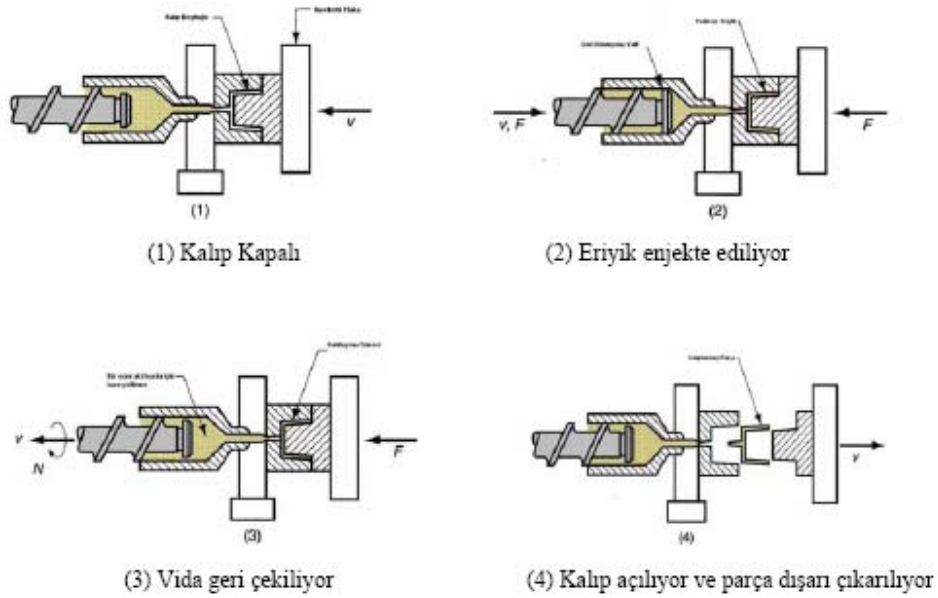
Makine enjeksiyon lülesi ile yolluk burcunun teması sağlanır sağlanmaz plastik ünitesi basıncı arttırmaya başlar ve artık enjeksiyon işlemi başlayabilir. Bu safha parça boyutuna ve işlem sırasına göre birkaç saniye kadar devam edebilir. Enjeksiyon safhası süresince oluşan koşullar kalite açısından parçanın bazı önemli karakteristiklerini etkiler.

Tutma (ütüleme) basıncı safhası enjeksiyon safhasını takip eder. İşlemin bu safhası boyunca plastik ünitesi vidasının eksensel hareketi, kavite içinde soğumadan dolayı meydana gelen çekmeyi azaltmak için yeteri kadar malzemeyi kaviteye sokabilmek amacıyla yavaştır. Bu safha parçanın ağırlığını, boyut hassasiyetini ve içyapısını etkilemesi açısından yöntemin en önemli safhalarından biridir. Enjeksiyon ve tutma safhalarında plastik ünitesi kalıp ile temas halindedir.

Tutma basıncı safhasından sonra makine lülesi geriye çekilir. Plastik ünitesi geri geldikten sonra bir sonraki çevrim için plastikleşme işlemi başlar. Ancak bu durum makine lülesinin plastik ünitesi geri geldikten sonra kapanabilir tip olması durumunda mümkündür. Eğer lüle açık tip bir lüle ise, plastikleşme süreci lüle yolluk burcuna temas edince başlar. Uygun seçilmiş olan bir makinede plastikleşme safhası kalıbın soğuması tamamlanmadan önce biter.

Pratikte bu faz parçaların cidar kalınlığına ve plastikleştirilecek malzemeye bağlı olarak tamamlanır. Eğer makinenin plastikleşme performansı yeterli değilse çevrim zamanı plastikleşme zamanı tarafından belirlenir ve üretim maliyeti artar. Plastikleşme safhasını takiben parça yeterli mekanik kararlılığa ulaşana kadar soğutulur.

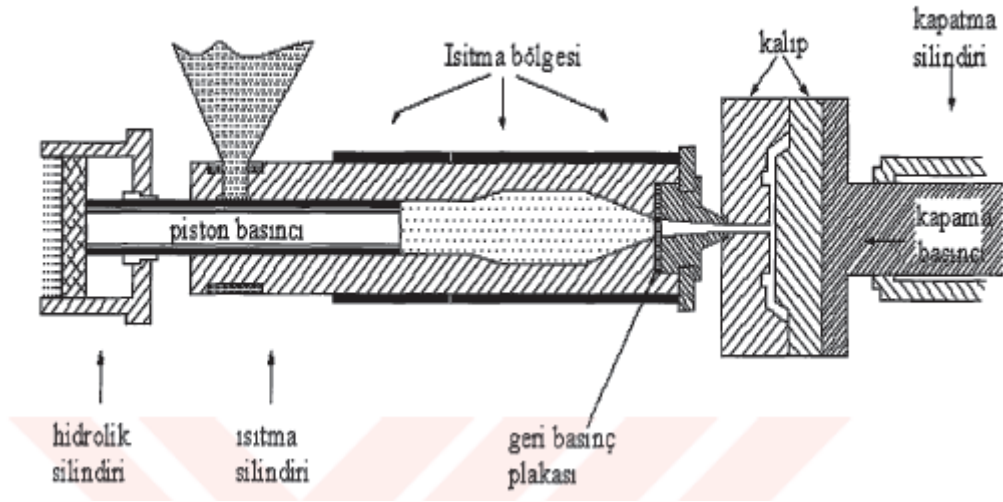
Enjeksiyon kalıplama çevriminin en son safhasında kalıp açılır ve parça kalıptan çıkartılır. Bundan sonra artık bir sonraki çevrim başlar (Kayı, 2006). Bir enjeksiyon prosesi Şekil 5.16'da gösterilmektedir.



Şekil 5.16 Enjeksiyon prosesi (Kayı, 2006)

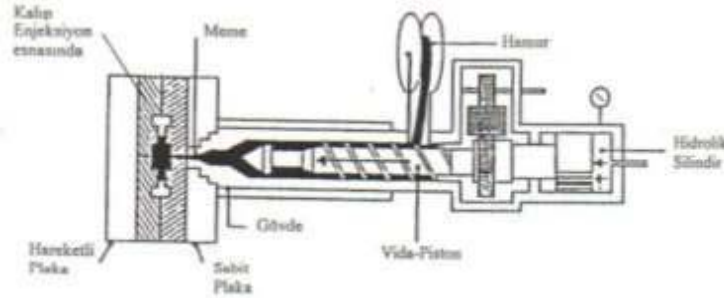
Tüm safhaların zamanları toplamından oluşan çevrim zamanı parça maliyeti açısından kritik bir önem taşır. Tüm safhaların sürelerinin mümkün olduğu kadar kısaltılabilmesi için belirli bir çaba gereklidir ve tüm makine ve kalıp hareketleri mümkün olduğu kadar kısa sürelerde gerçekleştirilmelidir (Kayı, 2006).

Enjeksiyonla kalıplama makineleri enjeksiyon ve kapatma olmak üzere iki ayrı sistemden oluşur (Şekil 5.17). Kapatma sistemi kalıbı bağlama, kalıbı açıp kapatma ve erimiş polimeri kalıba enjekte eden sistemleri kapsamaktadır. Kalıp yüzeylerinin tam olarak birbirine yapışması ürün kalitesini etkileyen önemli bir özelliğidir. Tam olarak kapanma sağlanmadığı zaman kalıp arasında kalan boşlukta malzeme taşarak ürünün bozuk veya çapaklı olmasına yol açacaktır (Pehlivanlı, 2004).



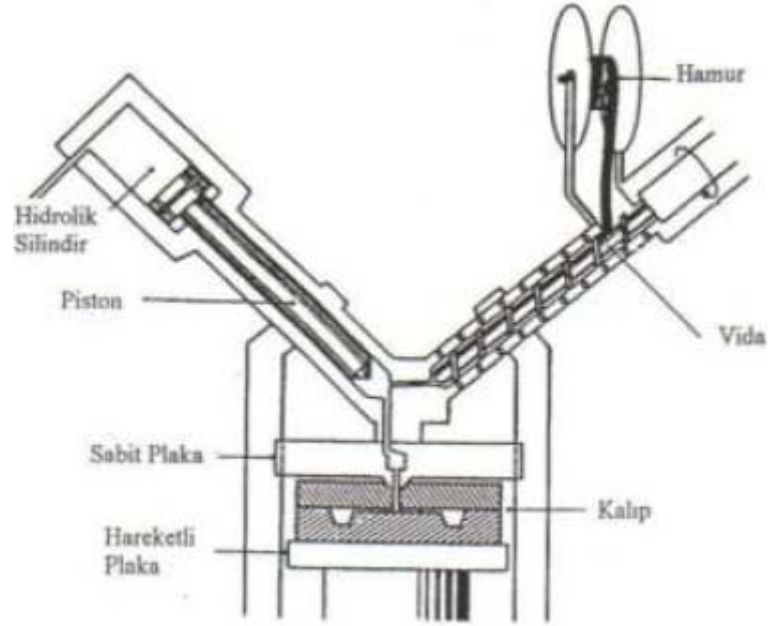
Şekil 5.17 Enjeksiyonla kalıplama makinesi (Pehlivanlı, 2004)

Enjeksiyon preslerinin dik ve yatay tipleri vardır. Şekil 5.18’de görüldüğü gibi yatay preslerde genelde sonsuz vida aynı zamanda piston görevini de yapmaktadır. Kalıp kapanır ve memeyele kontak haline geldiğinde vida dönmeyi ve bir piston gibi karışımı kalıba basar (Soyubol, 2006).



Şekil 5.18 Yatay enjeksiyon presi (Soyubol, 2006)

Dikey preslerde günümüzde en çok kullanılan preslerdir. Parça çıkarıcı grubunun pres dışında olması, çift maçalı kalıplar kullanılarak imalat hızlarının artmasını sağlaması açısından yatay presler üstündür. Enjeksiyon grubu vidalı, vida ve pistonlu olabilir. Şekil 5.19’de gösterilen vida ve pistonlu preslerde, vida tarafından yumuşatılan ve ısıtılan karışım, pistonun bulunduğu 60-70° C sıcaklıktaki gövdeye doldurulur. Bu işlem vulkanizasyon süresi bitene kadar tamamlanmalıdır. Kalıp açıldığında parçalar elle veya parça itici grubu yardımı ile alınır. Kalıp kapandıktan sonra bu karışım piston ile kalıba basılır. Enjeksiyonun tamamlanmasından sonra vulkanizasyon başlar. Çevrim bu şekilde devam eder. Vidalı preslerde de aynı proses geçerlidir (Soyubol, 2006).

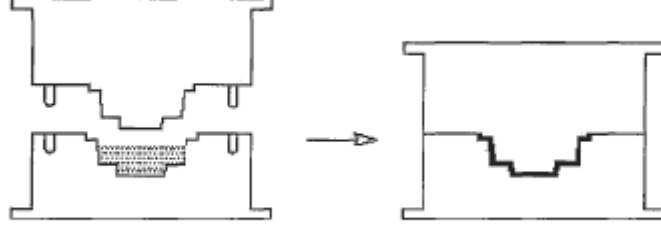


Şekil 5.19 Dikey enjeksiyon presi (Soyubol, 2006)

Yüksek sıcaklıklarda çok kısa vulkanizasyon süresi, otomatik çalışma imkanı sağlaması ve çapak miktarını önemli oranda azalması yönlerinde tercih edilir. Kalıp ve enjeksiyon preslerinin pahalılığı, ekonomik olması için fazla sayıda basması gerekliliği dezavantajlarıdır (Soyubol, 2006).

5.4.2 Kompresyonla Kalıplama (Presleme)

Kompresyon kalıplaması, prosesin basitliğinden ve kalıpların nispeten ucuz olmasından dolayı, büyük parçaların ve küçük serilerin kalıplanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Çiğ haldeki eboşlar (ekstrüzyondan çıkmış yarı mamül) önceden ısıtılmış kalıp gözlerine yerleştirilir ve kalıp kapatılınca malzeme kalıp gözünün her noktasına yayılır. Birkaç saniye sonra vulkanizasyon için gerekli basınç (5–10 Mpa) uygulanmadan önce, kalıplar aralanır ve hapsedilen havanın kaçmasına izin vermek için birkaç kez kapatılır. Vulkanizasyon sonrası kalıp açılır, parçalar manuel veya otomatik olarak çıkarılır (Soyubol, 2006). Baskılı kalıplama Şekil 5.20’de gösterilmektedir.



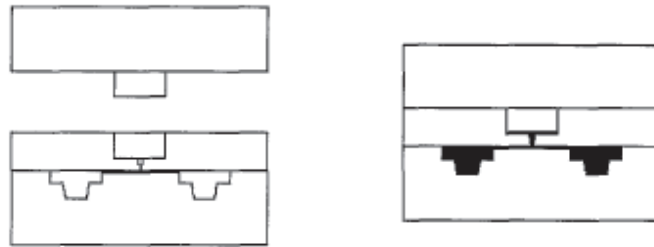
Şekil 5.20 Baskılı kalıplama (Pehlivanlı, 2004)

Presler, kauçuğu değişik şekillere veya profillere dönüştürürler. Bu da kalıbın direkt ya da döner olusuna göre değişir. Presleme işleminde, kauçuk ve kauçuk fireleri ısınmıştır. Kauçuğun presten çıkarılmasında fiber veya kumaşa benzer takviye malzemeler kullanılarak, sıkıştırılan kauçuğun sıyırılması sağlanır. Bazen preslenen kauçuk, tel kablo, polyester ve diğer maddeler kullanılarak, farklı kauçuk ürünler üretilir. Bazen de metalli parçalar ve kauçuk aynı anda prese konarak, metalli kauçuk parçaları üretilir (Durmaz, 2008).

Kompresyonla kalıplamanın avantajı kalıbın ucuzluğu ve işlemin basitliğidir. Dezavantajı uzun zamanda pişmesidir (Kısacık, 2006). Küçük ayrıntılar içeren, karmaşık ve çok ağır parçaların üretimi için uygun değildir (Pehlivanlı, 2004).

5.4.3 Transfer Kalıplama

Transfer kalıplama baskılı kalıplamaya benzemektedir. Burada kullanılan yöntem; bir pota içerisinde hazırlanan eriyik plastiğin üzerine basınç yapılarak bağlantı delikleri vasıtasıyla tekli veya çoklu halde hazırlanmış olan kalıplara enjekte edilmesidir. Daha sonra ürün soğutulurak kalıptan çıkarılır (Pehlivanlı, 2004). Transfer kalıplama Şekil 5.21’de gösterilmektedir.



Şekil 5.21 Transfer kalıplama (Pehlivanlı, 2004)

Transfer kalıplamasında kompresyon presi veya transfer presi kullanılır. Transfer presinde kalıbı kapatmak ve malzeme transferi için iki ayrı piston vardır. Transfer işlemi kalıp

kapandıktan sonra gerçekleştiği için çapak oluşumu, dolayısıyla malzeme kayıpları daha azdır (Soyubol, 2006).

Transfer kalıplaması, küçük parçaların seri üretiminde kullanılır (Soyubol, 2006). Bu kalıplamanın avantajı hızlı pişmesi ve zor parçalarda iyi netice vermesidir. Dezavantajları ise kalıbın pahalı olması, işlemin zorluğu ve pişme ile yanma bağlantısının kurulması zorluğudur (Kısacık, 2006).

5.5 İnsertlerin Hazırlanması

Motor takozu, hortumlar gibi kauçuk parçaların birçoğunda belli bir rijitlik vermek ve bu parçaların bir gövdeye bağlanmalarını sağlamak için insert bulunur. En çok çelik, alüminyum ve plastik insertler kullanılır.

İnsertler vulkanizasyon esnasında kauçuğa iyi yapışması için, önceden bir yapışma (adherizasyon) işlemine tabi tutulur. İyi bir yapışma sağlayabilmek için insertin iyi bir şekilde hazırlanması gerekir. Hazırlama yöntemleri mekanik ve kimyasal olarak ikiye ayrılır. Daha yaygın olarak kullanılan mekanik yöntemde, yüzeyi yağdan arındırılmış inserte kumlama işlemi uygulanır. Kumlama için önerilen süreler çelik alaşımlı insertler için 4 dk, alüminyum insertler için 2 dk, plastik insertler için 1 dk'dır. Kumlama işlemi sonrası, inserte daldırma, fırçayla veya ruloyla uygulama, dökme veya püskürtme yöntemi ile yapıştırma işlemi uygulanır. Büyük serilerde hava tabancası ile püskürtme yapan yapıştırma makineleri kullanılır. Yapıştırmanın etkinliğini arttırmak için insertler ön ısıtma tüneline geçirilir. Yapıştırma işlemi özel aparatına konulan inserte sırasıyla birinci kat yapıştırıcının uygulanması, 70 °C sıcaklıktaki tünelden geçirilmesi, ikinci kat yapıştırıcının uygulanması ve tekrar 70 °C sıcaklıktaki tünelden geçirilmesi operasyonlarından oluşur. Yapıştırıcılar yanıcı ve patlayıcı özellikte olduğu için makine başında ek emniyet tedbirleri almak gereklidir (Soyubol, 2006).

5.6 Bitirme Operasyonları (Finisaj)

Finisaj işlemi, vulkanize olmuş kauçuk ürünün temizlenmesini, gereksiz kauçuk parçalarından arındırılmasını kapsar (Durmaz, 2008).

Parçadan artan ve dışarı çıkan kauçuk çapağına sahip kauçuk parçasının hatalı bir görünümü vardır ve bunların yok edilmesi gerekmektedir. Çapaklar taslama yolu ile veya yırtarak koparma ile, kesme ile, parçanın dondurulması ile ortadan kaldırılması gerekmektedir. Yırtarak koparma işleminde, çapak toplama bölgesi parçaya yakın bir yerde yapılır ve çapağın

ana kısmı bu noktadan yırtılarak kopartılır. Dondurma yolu ile apak alma işlemi kriyojeni adı verilen makinelerde yapılır. apakları alınacak parçalar bir tambur içine yerleştirilir. Tambur dönmeye başladığında parça yüzeyine karbon veya azot gazı püskürtülerek, parçanın donması sağlanır. Donmayla, ince çapaklar kırılmaya baslar. Tamburdan çıkan parçalar elek sisteminden geçirilerek çapaklarından temizlenir. Dondurucu gaz ile birlikte cam bilye kullanılması çapakların kırılmasını kolaylaştırır. Bu işlem elle temizlenmesi zor çok küçük o'ring, klape, sızdırmazlık contası vs.. gibi parçaların büyük serilerinde kullanılmaktadır fakat parçanın geometrisi önemlidir. Çünkü apakla birlikte parçada da kırılma oluşabilir.

Kauçuk parçadaki metal insertlerin ortam Şartlarına dayanımını arttırmak için enjeksiyon sonrası, fosfat, çinko kaplama işlemleri uygulanabilir. Burada önemli olan, kaplama prosesinin kauçuğun özelliklerine zarar vermemesidir (Soyubol, 2006).

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Firmanın ürettiği malzemelere paralel olarak EPDM kauçuk kullanılarak; bamburide hammaddelerin karışım sırası değiştirilmek suretiyle farklı hamurlar hazırlanmış ve mekanik özellikler incelenmiştir.

EPDM kauçuktan hazırlanan hamur reçetesi içerisinde PE, MDF tozu, hurda tozu ve kanola yağı farklı kompozisyonlarda katılarak deneyler yapılmıştır.

6.1 Kullanılan Hammaddeler

Deneysel çalışmalarda EPDM kauçuk türü kullanılmıştır. Dolgu maddesi olarak Fef ve kalsit; yumuşatıcı olarak parafinik yağ; kaydırıcı olarak PEG 4000 ve BW42, aktivatör olarak stearin, pişirici olarak S, akseleratör olarak da ZDBC, ZDEC ve thioran kullanılmıştır.

Deneysel çalışmalarda ayrıca, mekanik özellikler üzerindeki etkilerini incelemek amacı ile PE, MDF tozu, hurda tozu ve kanola yağı kullanılmıştır.

PE; beyazca, yarı geçirgen, yumuşatılabilen ve oldukça dayanıklı bir polimerdir. Piyasada, yoğunlukları 0,925'ten düşük, 0,925 ile 0,94 arasında ve 0,94'ten büyük olmak üzere üç çeşit (düşük, orta ve yüksek yoğunluklu) polietilen vardır. Bu çalışmada düşük yoğunluklu PE kullanılmıştır.

MDF; termomekanik olarak odun veya diğer lignoselüozik hammaddelerden elde edilen liflerin, sentetik yapıştırıcı ilavesiyle belirli bir rutubet derecesine kadar kurutulduktan sonra oluşturulan levha taslağının sıcaklık ve basınç altında preslenmesiyle elde edilen bir üründür. Kullanılan ürün, masa ve kapı panellerinin parçalarının kurutulmuş toz haline getirilmesi ile elde edilen MDF tozudur.

Deneysel çalışmalarda kullanılan hurda tozu, SBR ve NR içeren lastik hurdası tozudur.

Kanola yağı, kolza bitki tohumlarının genetik yolla iyileştirilmesi ile elde edilmiş tohumlardan üretilen bir yağ çeşididir.

6.2 Deney Numunelerinin Hazırlanması

Bileşiminde %20 kauçuk, %30 yağ, %35 karbon siyahı, %10 beyaz dolgu, %3 pişirici ve %2 plastifyan bulunan orijinal EPDM hamurundan (Çizelge 6.1) hammaddelerin sırası değiştirilerek üç farklı hamur hazırlanmıştır.

Aynı hamur reçetesinin ana bileşimi içerisinde ayrı ayrı farklı kompozisyonlarda MDF tozu, PE ve hurda tozu katılarak hamurlar hazırlanmıştır. Ayrıca aynı reçeteye farklı oranlarda kanola yağı ilave edilerek hamurlar hazırlanmıştır.

Çizelge 6.1 Orijinal EPDM hamur reçetesi

Bileşen	Miktar
EPDM	21 kg
FEF	30 kg
Parafinik yağ	18,6 kg
Kalsit	9 kg
Zn	650 gr
Stearin	450 gr
PEG 400	270 gr
BW42	300 gr
S	320 gr
DM	210 gr
ZDBC	210 gr
ZDEC	160 gr
Thioran	50 gr
CaO	1,5kg
Toplam	82,700 kg

Deneyleri gerçekleştirmek üzere her hamurdan preste test plakaları basılmıştır. Test plakaları; 16 mm çapında, 6 mm kalınlığında ve 30mm çapında ve 6mm kalınlığında disk; 2 mm kalınlığında 220 mm x 200 mm boyutlarında plaka numunelerdir.

6.2.1 Bamburide Karışım Sırasının Değiştirilmesi

EPDM hamur reçetesindeki hammaddelerin katılma sırası ve bamburide karışım süreleri Çizelge 6.2’de verilmektedir. Daha sonra silindir bölümünde pişiriciler eklenerek hamurlar hazır hale getirilmiştir. Hazırlanan hamurdan test plakaları basılmıştır.

6.2.2 Orijinal EPDM Hamuruna MDF Tozu İlavesi

Orijinal EPDM kauçuk hamurundan 5 kg alınarak silindir bölümüne verilmiş ve %10 oranında yani 500 gr MDF tozu ilave edilmiştir. Hazırlanan hamurdan preste test plakaları basılmıştır.

6.2.3 Orijinal EPDM Hamuruna PE İlavesi

Orijinal EPDM kauçuk hamurundan 5 kg alınarak silindir bölümüne verilmiş ve %10 oranında yani 500 gr granül PE ilave edilmiştir. Ancak PE’in hamur içerisinde erimelediği ve

hamura atıldığı gibi gömülü kaldığı gözlenmiştir. PE'in eriyebilmesini sağlamak amacı ile aynı bileşimdeki hamura PE orijinal EPDM kauçuk hamuru hazırlanırken verilmiştir. Hazırlanan hamurdan test plakaları basılmıştır.

Çizelge 6.2 Hammaddelerin katılma sırası ve bamburide karışım süreleri

	Katılma sırası	Karıştırma süresi
1.HAMUR	EPDM	2 dak.
	FEF (1/2) Zn Parafinik yağ (1/3)	2 dak.
	FEF (1/2) Parafinik yağ (2/3) Kalsit Stearin PEG 4000 BW 42	4 dak.
2. HAMUR	FEF (1/2) Parafinik yağ (2/3) Kalsit Stearin PEG 4000 BW 42	2 dak.
	EPDM FEF (1/2) Zn Parafinik yağ (1/3)	6 dak.
3. HAMUR	EPDM FEF Parafinik yağ Zn Kalsit Stearin PEG 4000 BW 42	8 dak.

6.2.4 Orijinal EPDM Hamuruna Hurda Tozu İlavesi

Orijinal EPDM kauçuk hamurundan 5'er kg'lık iki farklı numune alınarak silindir bölümüne verilmiş; %10 ve %20 oranlarında hurda tozu ilave edilmiştir. Hazırlanan hamurlardan test plakaları basılmıştır.

6.2.5 Orijinal EPDM Hamuruna Kanola Yağı İlavesi

Orijinal EPDM kauçuk hamurunda kanola yağının etkisini belirlemek amacı ile iki farklı deneme yapılmıştır. İlk denemede orijinal reçeteye parafinik yağ yerine kanola yağı (%100)

ilave edilmiş, ikinci denemede ise %50 kanola yağı - %50 parafinik yağ kullanılarak hamur hazırlanmıştır. %100 kanola yağı ile yapılan hamurun parça parça koptuğu gözlenmiştir. İkinci denemenin test plakaları 155 ve 175 °C’de 15’er dakika preste basıldığı halde pişmemiştir; bu nedenle de deney numunesi hazırlanamamış ve deneysel çalışmalar yapılamamıştır.

6.3 Kullanılan Cihazlar

Yapılan deneysel çalışmalarda çekme koparma test cihazı, shoremetre, yoğunluk terazisi ve aşındırma cihazı kullanılmıştır.

6.3.1 Çekme Koparma Test Cihazı

Kopma gerilmesi ve uzama değerlerini tespit etmek amacı ile Hisar Marka Çekme Koparma Test Cihazı kullanılmıştır. Cihaz Şekil 6.1’de gösterilmektedir.



Şekil 6.1 Çekme koparma test cihazı

6.3.2 Shoremetre

Sertlik ölçümleri için Devotrans Marka Shoremetre kullanılmıştır. Cihaz 0-100 Shore arası sertlikleri ölçmektedir ve okuma duyarlılığı $\pm 0,5$ ‘dir. Cihaz Şekil 6.2’de gösterilmektedir.



Şekil 6.2 Shoremetre

6.3.3 Yoğunluk Terazisi

Yoğunluk ölçümleri Precisa 320 XB220A Marka Yoğunluk Terazisi ile yapılmıştır. Cihaz Şekil 6.3’de gösterilmektedir.



Şekil 6.3 Yoğunluk terazisi

6.3.4 Aşındırma Cihazı

Aşınma testleri için Devotrans Marka Aşındırma Cihazı kullanılmıştır. Cihazın aşındırma silindiri 400 mm’dir. Deney numune çapı 16mm ve cihazın aşınma basıncı 5-10 N’dur. Cihaz Şekil 6.4’te gösterilmektedir.



Şekil 6.4 Aşındırma cihazı

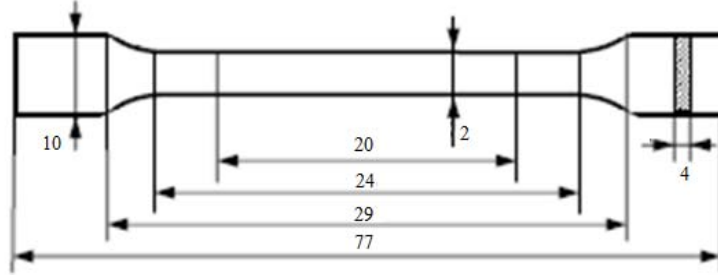
6.4 Uygulanan Deneyler

Bölüm 6.2’de anlatıldığı şekilde hazırlanan test numunelerine kopma gerilmesi ve uzama, sertlik, yoğunluk tayini ve aşındırma deneyleri uygulanmıştır.

6.4.1 Kopma Gerilmesi ve Uzama Deneyi

Kopma gerilmesi ve uzama deneyi, ISO 37’ye uygun olarak hazırlanan deney numunesi ile Çekme Koparma Test Cihazında yapılmıştır. Hazırlanan 4 mm’lik test plakalarından papyon

şeklinde kalıpla numune çıkarılmıştır. Papyon numunenin şekli ve boyutları Şekil 6.5’de görülmektedir.



Şekil 6.5 Papyon numune

Uzama miktarını hesaplayabilmek için papyon üzerinde 20 mm’lik uzunluk işaretlendikten sonra, numune cihaza bağlanmıştır. Çekme numunesi sabit hızda uzunlamasına eksensel yönde kopana kadar çekilerek dayanabildiği gerilme değeri kopma anında cihazdan okunmuştur. Bu çekme işlemi sırasında işaretli kısmın ne kadar uzadığı dijital kumpas ile ölçülmüştür. Kopma anından hemen önceki kumpas değeri kaydedilmiştir.

6.4.2 Sertlik Deneyi

Sertlik ölçümü, ASTM D1415’e uygun olarak yapılmıştır. 6 mm kalınlığında, 30 mm çapında hazırlanan disk numuneler kullanılmıştır. Numune shoremetre cihazına yerleştirilmiş sabit kuvvetle iğne batması için sıkıştırılmıştır. Skalada ± 5 hassaslıkla okunan sertlik değerleri kaydedilmiştir.

6.4.3 Yoğunluk Deneyi

Yoğunluk, yoğunluk terazisi kullanılarak Arşimet Prensibi temel alınarak hesaplanmıştır. Kauçuk numunesinin öncelikle havadaki ağırlığı tartılmış ve kaydedilmiştir. Daha sonra darası alınarak numune saf su içerisindeki keseye konulmuş ve sudaki ağırlığı ölçülerek kaydedilmiştir. Bu veriler kullanılarak yoğunluk hesaplamaları yapılmıştır.

6.4.4 Aşınma Deneyi

16 mm çapında ve 6 mm kalınlığında hazırlanan disk şeklindeki numuneler işlemden önce tartılıp kaydedilmiştir. Tartılan numune aşındırma cihazına yerleştirilmiş ve cihaz çalıştırılmıştır. Dönen zımpara üzerinde 400 mm yol alarak aşınan numune cihazdan çıkarılmış ve son ağırlığı tartılarak kaydedilmiştir.

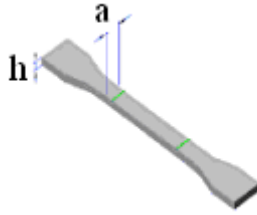
6.5 Deneysel Veriler ve Hesaplamalar

6.5.1 Kopma Gerilmesi ve Uzama Değerleri

Kopma gerilmesi eşitlik (6.1) kullanılarak hesaplanır.

$$\text{Kopma gerilmesi } (\sigma_k) = \frac{\text{Kopma kuvveti } (F_k)}{\text{Kesit alanı } (A)} \quad (6.1)$$

Kopma kuvveti, numune koptuğu anda cihazda ölçülen değerdir. Kesit alanı Şekil 6.6'da görülen kopma gerilmesi ve uzaması deney numunesinin kalınlık (h) ve genişlik (a) değerleri kullanılarak eşitlik 6.2 ile hesaplanır.



Şekil 6.6 Kopma gerilmesi ve uzama deney numunesi

$$A = h \times a \quad (6.2)$$

Uzama değerleri $\% \varepsilon$, yüzde uzama; l_0 , numunenin ölçülen ilk boyu; l , numune kopmadan önce max uzamada ölçülen son boyu olmak üzere eşitlik (6.3) kullanılarak hesaplanır.

$$\% \varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \times 100 \quad (6.3)$$

Hazırlanan üç farklı hamur için 5 farklı numunede yapılan kopma gerilmesi ve uzama deneylerinde elde edilen deneysel veriler ile eşitlik (6.1) ve eşitlik (6.3) kullanılarak hesaplanır.

Birinci hamur birinci numune için $a = 4\text{mm}$, $h = 2,25\text{mm}$, $l_0 = 20\text{mm}$, $l = 100\text{mm}$, $F_k = 74\text{N}$ ölçülmüştür. Eşitlik (6.2)'ye göre;

$$A = 2,25 \times 4 = 9\text{mm}^2$$

dir. Bu değer eşitlik (6.1)'de yerine konularak kopma gerilmesi;

$$\sigma_k = 74 / 9 = 8,22 \text{ N/mm}^2$$

bulunur. Eşitlik (6.3)'te l ve l_0 değerleri kullanılarak uzama değeri,

$$\% \varepsilon = [(100 - 20) / 20] \times 100 = 400$$

olarak hesaplanır. Aynı şekilde hesaplanan tüm numuneler için elde edilen veriler Çizelge 6.3'de verilmektedir.

Çizelge 6.3 Bamburide karışım sıralarının değiştirilmesi ile hazırlanan numuneler için kopma gerilmesi ve uzama değerleri testinde elde edilen veriler

Hamur	Numune	a (mm)	h (mm)	l _o (mm)	l (mm)	F _k (N)	σ _k (N/mm ²)	% ε
1.HAMUR	1	4	2,25	20	100	74	8,22	400
	2	4	2,21	20	103	76	8,60	415
	3	4	2,26	20	89	74	8,18	345
	4	4	2,25	20	86	68	7,55	330
	5	4	2,09	20	97	66	7,89	385
2.HAMUR	1	4	2,13	20	105	62	7,27	425
	2	4	2,19	20	108	66	7,53	440
	3	4	2,03	20	103	60	7,39	415
	4	4	2,10	20	99	56	6,67	395
	5	4	2,17	20	106	60	6,91	430
3.HAMUR	1	4	2,17	20	108	66	7,60	440
	2	4	2,19	20	106	64	7,30	430
	3	4	2,22	20	112	72	8,11	460
	4	4	2,21	20	98	66	7,47	390
	5	4	2,19	20	97	64	7,30	385

Hesaplanan değerlerin ortalaması alınarak; 1. hamur için $\sigma_k = 8,09 \text{ N/mm}^2$, $\% \varepsilon = 375$; 2. hamur için $\sigma_k = 7,15 \text{ N/mm}^2$, $\% \varepsilon = 421$ ve 3.hamur için $\sigma_k = 7,62 \text{ N/mm}^2$, $\% \varepsilon = 421$ bulunur.

6.5.1.1 Orijinal EPDM Hamuruna MDF Tozu İlavesiyle Elde Edilen Kopma Gerilmesi ve Uzama Değerleri

Bölüm 6.2.2'de hazırlanan hamurdan alınan 3 farklı numunede yapılan kopma gerilmesi ve uzama deneylerinde elde edilen deneysel veriler ile eşitlik (6.1) ve eşitlik (6.3) kullanılarak hesaplanan değerler Çizelge 6.4'de verilmektedir.

Çizelge 6.4 Orijinal EPDM hamuruna MDF tozu ilavesi ile hazırlanan numuneler için kopma gerilmesi ve uzama değerleri testinde elde edilen veriler

Numune	a (mm)	h (mm)	l_0 (mm)	l (mm)	F_k (N)	σ_k (N/mm ²)	% ϵ
1	4	2,18	20	61	48	5,50	205
2	4	2,21	20	56	44	4,98	180
3	4	2,19	20	58	46	5,25	190

Hesaplanan değerlerin ortalaması alınarak $\sigma_k = 5,24 \text{ N/mm}^2$, % $\epsilon = 192$ bulunur.

6.5.1.2 Orijinal EPDM Hamuruna PE İlavesiyle Elde Edilen Kopma Gerilmesi ve Uzama Değerleri

Bölüm 6.2.3'de hazırlanan hamurdan alınan 3 farklı numunede yapılan kopma gerilmesi ve uzama deneylerinde elde edilen deneysel veriler ile eşitlik (6.1) ve eşitlik (6.3) kullanılarak hesaplanan değerler Çizelge 6.5'de verilmektedir.

Çizelge 6.5 Orijinal EPDM hamuruna PE ilavesi ile hazırlanan numuneler için kopma gerilmesi ve uzama değerleri testinde elde edilen veriler

Numune	a (mm)	h (mm)	l_0 (mm)	l (mm)	F_k (N)	σ_k (N/mm ²)	% ϵ
1	4	2,14	20	70	46	5,37	250
2	4	2,15	20	73	50	5,81	265
3	4	2,15	20	71	48	5,58	255

Hesaplanan değerlerin ortalaması alınarak $\sigma_k = 5,59 \text{ N/mm}^2$, % $\epsilon = 257$ bulunur.

6.5.1.3 Orijinal EPDM Hamuruna Hurda Tozu İlavesiyle Elde Edilen Kopma Gerilmesi ve Uzama Değerleri

Bölüm 6.2.4'de hazırlanan hamurlardan 3'er farklı numune alınarak yapılan kopma gerilmesi ve uzama deneylerinde elde edilen deneysel veriler ile eşitlik (6.1) ve eşitlik (6.3) kullanılarak hesaplanan değerler Çizelge 6.6'da verilmektedir.

Çizelge 6.6 Orijinal EPDM hamuruna hurda tozu ilavesi ile hazırlanan numuneler için kopma gerilmesi ve uzama değerleri testinde elde edilen veriler

Hamur	Numune	a (mm)	h (mm)	l_0 (mm)	l (mm)	F_k (N)	σ_k (N/mm ²)	% ϵ
%10 ilaveli	1	4	2,25	20	68	40	4,44	240
	2	4	2,25	20	71	44	4,89	255
	3	4	2,24	20	68	40	4,44	240
%20 ilaveli	1	4	2,16	20	70	36	4,17	250
	2	4	2,16	20	72	28	3,24	260
	3	4	2,16	20	73	40	4,63	265

Hesaplanan değerlerin ortalaması alınarak; %10 ilaveli hamur için $\sigma_k = 4,59$ N/mm², % $\epsilon = 245$; %20 ilaveli hamur için $\sigma_k = 4,01$ N/mm², % $\epsilon = 258$ bulunur.

6.5.1.4 Orijinal EPDM Hamurunda Elde Edilen Kopma Gerilmesi ve Uzama Değerleri

Orijinal EPDM hamurundan 3 farklı numune alınarak yapılan kopma gerilmesi ve uzama deneylerinde elde edilen deneysel veriler ile eşitlik (6.1) ve eşitlik (6.3) kullanılarak hesaplanan değerler Çizelge 6.7de verilmektedir.

Çizelge 6.7 Orijinal hamurdan hazırlanan numuneler için kopma gerilmesi ve uzama değerleri testinde elde edilen veriler

Numune	a (mm)	h (mm)	l_0 (mm)	l (mm)	F_k (N)	σ_k (N/mm ²)	% ϵ
1	4	2,02	20	102	74	9,16	410
2	4	2,06	20	109	80	9,71	445
3	4	2,06	20	106	78	9,47	430

Hesaplanan değerlerin ortalaması alınarak $\sigma_k = 9,45$ N/mm², % $\epsilon = 430$ bulunur.

6.5.2 Sertlik Değerleri

Shoremetrede okunan değerler Shore A cinsinden sertlik değerleri olarak kaydedilmiştir.

Bamburide karışım sırası değiştirilerek hazırlanan üç farklı hamur için 5 farklı numune yapılan sertlik deneyleri sonucunda elde edilen değerler Çizelge 6.8'de verilmektedir.

Çizelge 6.8 Bamburide karışım sıralarının değiştirilmesi ile hazırlanan numuneler için ölçülen sertlik değerleri

Hamur	Numune	Sertlik (Shore A)
1.HAMUR	1	71
	2	69
	3	72
	4	72
	5	71
2.HAMUR	1	64
	2	65
	3	63
	4	64
	5	64
3.HAMUR	1	67
	2	68
	3	69
	4	69
	5	67

Ölçülen değerlerin ortalaması alınarak sertlik değerleri 1. hamur için 71 Shore A; 2. hamur için 64 Shore A; 3. hamur için 68 Shore A bulunur.

6.5.2.1 Orijinal EPDM Hamuruna MDF Tozu İlavesiyle Elde Edilen Sertlik Değerleri

Bölüm 6.2.2’de hazırlanan hamurdan alınan farklı 3 numunede yapılan sertlik deneyleri sonucunda sırasıyla 71, 73 ve 72 Shore A sertlik değerleri ölçülmüştür. Bu değerlerin ortalaması alınarak sertlik 72 Shore A bulunur.

6.5.2.2 Orijinal EPDM Hamuruna PE İlavesiyle Elde Edilen Sertlik Değerleri

Bölüm 6.2.3’de hazırlanan hamurdan alınan farklı 3 numunede yapılan sertlik deneyleri sonucunda sırasıyla 82, 84 ve 84 Shore A sertlik değerleri ölçülmüştür. Bu değerlerin ortalaması alınarak sertlik 73 Shore A bulunur.

6.5.2.3 Orijinal EPDM Hamuruna Hurda Tozu İlavesiyle Elde Edilen Sertlik Değerleri

Bölüm 6.2.4’de hazırlanan %10 hurda tozu ilaveli hamurdan alınan farklı 3 numunede yapılan sertlik deneyleri sonucunda sırasıyla 68, 68 ve 66 Shore A sertlik değerleri ölçülmüştür. Bu değerlerin ortalaması alınarak sertlik 67 Shore A bulunur.

Bölüm 6.2.4’de hazırlanan %20 hurda tozu ilaveli hamurdan alınan numune için farklı 3 numunede yapılan sertlik deneyleri sonucunda sırasıyla 64, 66 ve 65 Shore A sertlik değerleri ölçülmüştür. Bu değerlerin ortalaması alınarak sertlik 65 Shore A bulunur.

6.5.2.4 Orijinal EPDM Hamurunda Elde Edilen Sertlik Değerleri

Orijinal EPDM hamurundan alınan farklı 3 numunede yapılan sertlik deneyleri sonucunda sırasıyla 60, 61 ve 60 Shore A sertlik değerleri ölçülmüştür. Bu değerlerin ortalaması alınarak sertlik 60 Shore A bulunur.

6.5.3 Yoğunluk Değerleri

Yoğunluk hesaplamaları Arşimet Prensibine göre eşitlik (6.4) kullanılarak yapılır.

$$d = \frac{w_h}{w_h - w_s} x d_s \quad (6.4)$$

Eşitlik (6.4)’te d; numunenin yoğunluğu, w_h ; numunenin havadaki ağırlığı, w_s ; numunenin sıvıdaki ağırlığı, d_s ; deneyde kullanılan sıvının yoğunluğudur. ($w_h - w_s$) değeri; yoğunluk terazisinde numune havada tartıldıktan sonra darası alınarak sıvı içinde tartılarak doğrudan cihazdan okunmuştur. Deneyde kullanılan sıvı saf su olduğundan d_s , 1 gr/cm^3 alınmıştır.

Hazırlanan üç farklı hamur için 5 farklı numunede yapılan yoğunluk deneyleri sonucunda elde edilen veriler ve eşitlik (6.4) yardımı ile hesaplanır.

Birinci hamur birinci numune için $w_h = 1,5664 \text{ gr}$, ($w_h - w_s$) = 1, 2823 ölçülmüştür. Bu veriler kullanılarak eşitlik (6.4)’e göre;

$$d = (1,5664/1,2823) x 1 = 1,2216 \text{ gr/cm}^3$$

bulunur. Aynı şekilde hesaplanan tüm değerler Çizelge 6.9’da verilmektedir.

Çizelge 6.9 Bamburide karışım sıralarının değiştirilmesi ile hazırlanan numuneler için elde edilen veriler ve ölçülen yoğunluk değerleri

Hamur	Numune	w_h (gr)	$w_h - w_s$ (gr)	d (gr/cm ³)
1.HAMUR	1	1,5664	1,2823	1,2216
	2	1,6079	1,3111	1,2263
	3	1,5374	1,2505	1,2294
	4	1,5818	1,3085	1,2089
	5	1,5733	1,2880	1,2215
2.HAMUR	1	1,5591	1,3131	1,1873
	2	1,4987	1,2570	1,1922
	3	1,5366	1,2940	1,1874
	4	1,5125	1,2688	1,1920
	5	1,5375	1,2923	1,1897
3.HAMUR	1	1,5359	1,2756	1,2040
	2	1,5231	1,2654	1,2036
	3	1,5736	1,3073	1,2037
	4	1,5585	1,2922	1,2059
	5	1,5682	1,3016	1,2048

Ölçülen değerlerin ortalaması alınarak yoğunluk değerleri 1. hamur için 1,2215 gr/cm³; 2. hamur için 1,1897 gr/cm³; 3.hamur için 1,2048 gr/cm³ bulunur.

6.5.3.1 Orijinal EPDM Hamuruna MDF Tozu İlavesiyle Elde Edilen Yoğunluk Değerleri

Bölüm 6.2.2’de hazırlanan hamurdan alınan 3 farklı numunede yapılan yoğunluk deneylerinde elde edilen deneysel veriler ile eşitlik (6.4) kullanılarak hesaplanan değerler Çizelge 6.10’da verilmektedir.

Çizelge 6.10 Orijinal EPDM hamuruna MDF tozu ilavesi ile hazırlanan numuneler için elde edilen yoğunluk değerleri

Numune	w_h (gr)	$w_h - w_s$ (gr)	d (gr/cm ³)
1	1,5695	1, 2666	1,2391
2	1,5917	1, 2845	1,2392
3	1,5957	1,2884	1,2385

Ölçülen değerlerin ortalaması alınarak yoğunluk değeri 1,2389 gr/cm³ bulunmuştur.

6.5.3.2 Orijinal EPDM Hamuruna PE İlavesiyle Elde Edilen Yoğunluk Değerleri

Bölüm 6.2.3'de hazırlanan hamurdan alınan 3 farklı numunede yapılan yoğunluk deneylerinde elde edilen deneysel veriler ile eşitlik (6.4) kullanılarak hesaplanan değerler Çizelge 6.11'de verilmektedir.

Çizelge 6.11 Orijinal EPDM hamuruna PE ilavesi ile hazırlanan numuneler için elde edilen yoğunluk değerleri

Numune	w _h (gr)	w _h - w _s (gr)	d (gr/cm ³)
1	1,5412	1,2530	1,2300
2	1,5449	1,2556	1,2304
3	1,5442	1,2553	1,2301

Ölçülen değerlerin ortalaması alınarak yoğunluk değeri 1,2302 gr/cm³ bulunur.

6.5.3.3 Orijinal EPDM Hamuruna Hurda Tozu İlavesiyle Elde Edilen Yoğunluk Değerleri

Bölüm 6.2.4'de hazırlanan hamurlardan 3'er farklı numune alınarak yapılan yoğunluk deneylerinde elde edilen deneysel veriler ile eşitlik (6.4) kullanılarak hesaplanan değerler Çizelge 6.12'de verilmektedir.

Çizelge 6.12 Orijinal EPDM hamuruna hurda tozu ilavesi ile hazırlanan numuneler için yoğunluk testinde elde edilen veriler

Hamur	Numune	w _h (gr)	w _h - w _s (gr)	d (gr/cm ³)
%10 ilaveli	1	1,5362	1,1564	1,3284
	2	1,5605	1,2666	1,2320
	3	1,5937	1,1995	1,3286
%20 ilaveli	1	1,5708	1,2931	1,2148
	2	1,5762	1,3009	1,2116
	3	1,5754	1,2985	1,2132

Ölçülen değerlerin ortalaması alınarak yoğunluk değerleri %10 hurda tozu ilaveli numune için 1,2963 gr/cm³ ;%20 hurda tozu ilaveli numune için 1,2132gr/cm³ bulunur.

6.5.3.4 Orijinal EPDM Hamurunda Elde Edilen Yoğunluk Değerleri

Orijinal EPDM hamurundan 3 farklı numune alınarak yapılan yoğunluk deneylerinde elde edilen deneysel veriler ile Eşitlik 6.4 kullanılarak hesaplanan değerler Çizelge 6.13'de verilmektedir.

Çizelge 6.13 Orijinal EPDM hamurundan hazırlanan numuneler için yoğunluk deneylerinde elde edilen veriler

Numune	w _h (gr)	w _h - w _s (gr)	d (gr/cm ³)
1	1,5232	1,2575	1,2113
2	1,5295	1,2619	1,2121
3	1,5286	1,2613	1,2119

Ölçülen değerlerin ortalaması alınarak yoğunluk değeri 1,2118 gr/cm³ bulunur.

6.5.4 Aşınma Değerleri

Aşınma değerleri eşitlik (6.5) kullanılarak hesaplanır.

$$\text{Aşınma} = \frac{w_1 - w_2}{d} \times Z \times 1000 \quad (6.5)$$

w₁; numunenin tartılan ilk ağırlığı, w₂; numunenin aşındıktan sonraki ağırlığı, Z; zımpara faktörü ve d; numunenin yoğunluğudur. Z; 0,194 olarak alınmıştır.

Hazırlanan üç farklı hamur için 5 farklı numunede yapılan yoğunluk deneyleri sonucunda elde edilen veriler ve eşitlik (6.5) yardımı ile hesaplanır.

Birinci hamur birinci numune için w₁ = 1,5664 gr, w₂ = 1,0664 gr ve d = 1,2216 gr/cm³ ölçülmüştür. Bu veriler kullanılarak eşitlik (6.5)'e göre,

$$\text{Aşınma} = \frac{(1,5664 - 1,0664) \times 0,194 \times 1000}{1,2216} = 79$$

hesaplanır. Aynı şekilde tüm numuneler için elde edilen değerler Çizelge 6.14'te verilmektedir.

Çizelge 6.14 Bamburide karışım sıralarının değiştirilmesi ile hazırlanan numuneler için elde edilen veriler ve ölçülen aşınma değerleri

Hamur	Numune	w ₁ (gr)	w ₂ (gr)	d (gr/cm ³)	aşınma
1.HAMUR	1	1,5664	1,0664	1,2216	79
	2	1,6079	1,1005	1,2263	80
	3	1,5374	1,0460	1,2294	78
	4	1,5818	1,0929	1,2089	79
	5	1,5733	1,0766	1,2215	79
2.HAMUR	1	1,5591	1,0756	1,1873	79
	2	1,4987	1,0104	1,1922	80
	3	1,5366	1,0161	1,1874	85
	4	1,5125	1,1920	1,1920	80
	5	1,5375	1,0408	1,1897	81
3.HAMUR	1	1,5359	1,0526	1,2040	78
	2	1,5231	1,0343	1,2036	79
	3	1,5736	1,0706	1,2037	81
	4	1,5585	1,0618	1,2059	80
	5	1,5682	1,0713	1,2048	80

Ölçülen değerlerin ortalaması alınarak aşınma değerleri 1. hamur için 79; 2. hamur için 81; 3.hamur için 80 bulunur.

6.5.4.1 Orijinal EPDM Hamuruna MDF Tozu İlavesiyle Elde Edilen Aşınma Değerleri

Bölüm 6.2.2’de hazırlanan hamurdan alınan 3 farklı numunede yapılan aşınma deneylerinde elde edilen deneysel veriler ile eşitlik (6.5) kullanılarak hesaplanan değerler Çizelge 6.15’de verilmektedir.

Çizelge 6.15 Orijinal EPDM hamuruna MDF tozu ilavesi ile hazırlanan numuneler için elde edilen aşınma değerleri

Numune	w ₁ (gr)	w ₂ (gr)	d (gr/cm ³)	aşınma
1	1,5695	0,9910	1,2391	91
2	1,5917	0,9792	1,2392	96
3	1,5957	0,9792	1,2385	97

Ölçülen değerlerin ortalaması alınarak aşınma değeri 95 bulunur.

6.5.4.2 Orijinal EPDM Hamuruna PE İlavesiyle Elde Edilen Aşınma Değerleri

Bölüm 6.2.3'de hazırlanan hamurdan alınan 3 farklı numunede yapılan aşınma deneylerinde elde edilen deneysel veriler ile eşitlik (6.5) kullanılarak hesaplanan değerler Çizelge 6.16'da verilmektedir.

Çizelge 6.16 Orijinal EPDM hamuruna PE ilavesi ile hazırlanan numuneler için elde edilen aşınma değerleri

Numune	w ₁ (gr)	w ₂ (gr)	d (gr/cm ³)	aşınma
1	1,5412	1,0734	1,2300	74
2	1,5449	1,0360	1,2304	80
3	1,5442	1,0496	1,2301	78

Ölçülen değerlerin ortalaması alınarak aşınma değeri 77 bulunur.

6.5.4.3 Orijinal EPDM Hamuruna Hurda Tozu İlavesiyle Elde Edilen Aşınma Değerleri

Bölüm 6.2.4'de hazırlanan hamurlardan 3'er farklı numune alınarak yapılan aşınma deneylerinde elde edilen deneysel veriler ile eşitlik (6.5) kullanılarak hesaplanan değerler Çizelge 6.17'de verilmektedir.

Çizelge 6.17 Orijinal EPDM hamuruna hurda tozu ilavesi ile hazırlanan numuneler için aşınma testinde elde edilen veriler

Hamur	Numune	w ₁ (gr)	w ₂ (gr)	d (gr/cm ³)	aşınma
%10 ilaveli	1	1,5362	0,9837	1,3284	81
	2	1,5605	1,0106	1,2320	87
	3	1,5937	1,0620	1,3286	78
%20 ilaveli	1	1,5708	1,0376	1,2148	85
	2	1,5762	1,0457	1,2116	85
	3	1,5754	1,0501	1,2132	84

Ölçülen değerlerin ortalaması alınarak aşınma değerleri %10 hurda tozu ilaveli hamur için 82; %20 hurda tozu ilaveli hamur için 85 bulunur.

6.5.4.4 Orijinal EPDM Hamurunda Elde Edilen Aşınma Değerleri

Orijinal EPDM hamurundan 3 farklı numune alınarak yapılan aşınma deneylerinde elde edilen deneysel veriler ile eşitlik (6.5) kullanılarak hesaplanan değerler Çizelge 6.18'de verilmektedir.

Çizelge 6.18 Orijinal EPDM hamurundan hazırlanan numuneler için aşınma deneylerinde elde edilen veriler

Numune	w ₁ (gr)	w ₂ (gr)	d (gr/cm ³)	aşınma
1	1,5232	1,1409	1,2113	61
2	1,5295	1,1635	1,2121	59
3	1,5286	1,1538	1,2119	60

Ölçülen değerlerin ortalaması alınarak aşınma değeri 60 bulunmuştur.

7. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bamburide karışım sıraları ve sürelerinin değiştirilmesi komponentlerin birbirleri ile etkileşimlerini farklılaştırdığından nihai ürünün mekanik özelliklerinde değişimlere neden olmaktadır. Deneysel çalışmalarda Çizelge 6.1’de verildiği gibi hammaddelerin hamura katılma sıraları değiştirilerek 3 farklı hamur hazırlanmış ve yapılan deneyler sonucunda farklı mekanik özellikler elde edilmiştir. Elde edilen ortalama değerler Çizelge 7.1’de verilmektedir.

Çizelge 7.1 Bamburide karıştırma sırasının değiştirilmesi sonucu elde edilen ortalama kopma gerilmesi, uzama, sertlik, yoğunluk ve aşınma değerleri

DENEYLER	1. HAMUR	2. HAMUR	3. HAMUR
Kopma gerilmesi (N/mm ²)	8,09	7,15	7,62
Uzama (%)	375	421	421
Sertlik (Shore A)	71	64	68
Yoğunluk (gr/cm ³)	1,2215	1,1897	1,2084
Aşınma	79	81	80

Kauçuk hamurlarında istenilen mekanik özellikler nihai ürünün kullanım alanı ve amacına göre farklılıklar göstermektedir. Kimi zaman yüksek sertlik değerleri istenirken kimi zaman da bu bir gereklilik olmamaktadır. Mekanik özelliklerde en önemli kriter kopma gerilmesidir; bu değer yüksek olması istenmektedir. En yüksek kopma gerilmesi değeri, Çizelge 7.1’de verilen sonuçlarda da görüldüğü gibi, ham kauçuğun ve diğer hammaddelerin 3 ayrı grupta ilave edildiği böylelikle komponentlerin birbirleri ile tam etkileşiminin sağlandığı 1. Hamurda elde edilmiştir. En düşük uzama değeri, en yüksek yoğunluk ve sertlik değerleri ile en iyi aşınma değeri yine 1. Hamur numunesinde gözlenmiştir. Buna karşılık ham kauçuğun ikinci aşamada katıldığı 2. Hamur numunesinde en düşük kopma gerilmesi, sertlik ve yoğunluk görülmüş; en yüksek aşınma değeri ölçülmüştür. Bunun nedeni ham kauçuğun karışıma sonradan ilave edilmesi ile tam olarak parçalanmasının ve karışımının sağlanamamasına bağlanabilir.

Orijinal EPDM hamuruna MDF tozu, PE ve hurda tozu ilavesi ile hazırlanan numuneler ile yapılan deneysel çalışmaların ortalama değerleri ile orijinal EPDM hamurundan hazırlanan numuneler ile yapılan deneyler sonucunda elde edilen ortalama değerler karşılaştırılmalı olarak Çizelge 7.2 ‘de verilmektedir.

Çizelge 7.2 Orijinal EPDM hamurundan ve orijinal EPDM hamuruna MDF tozu, PE ve hurda tozu ilavesi ile hazırlanan numunelerde elde edilen ortalama kopma gerilmesi, uzama, sertlik, yoğunluk ve aşınma değerleri

DENEYLER	ORJİNAL HAMUR	%10 MDF TOZU İLAVELİ	%10 PE İLAVELİ	%10 HURDA TOZU İLAVELİ	%20 HURDA TOZU İLAVELİ
Kopma gerilmesi (N/mm ²)	9,45	5,24	5,59	4,59	4,01
Uzama (%)	430	192	257	245	258
Sertlik (Shore A)	60	72	73	67	65
Yoğunluk (gr/cm ³)	1,2118	1,2389	1,2302	1,2963	1,2132
Aşınma	60	95	77	82	85

Orijinal EPDM hamuruna ilave edilen katkıları sonucu hazırlanan numunelerde yapılan deneyler ile aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- MDF tozu, PE ve hurda tozu ilavelerinin her biri kopma gerilmesi ve uzama değerlerinde düşüşe neden olurken; sertlik, yoğunluk ve aşınma değerlerini arttırmıştır.
- MDF tozu lifsiz yapıda olduğundan mekanik özelliklerde düşüşe neden olmuştur.
- İlave edilen hurda tozu miktarının artırılması ile kopma gerilmesindeki düşüş ve aşınmadaki artış devam ederken; uzama, sertlik ve yoğunluk değerleri azalmıştır.
- Kopma gerilmesi değerleri üzerinde en fazla etki hurda tozu ilavesi sonucunda gözlenmiştir. İlave edilen hurda tozu miktarının artması, gerilme değerlerindeki düşüşü arttırmıştır.
- Uzama değerini en fazla etkileyen MDF tozu ilavesi olmuştur. PE ve hurda tozu ilavesi sonucunda yakın uzama değerleri elde edilmiştir.
- PE ve MDF tozu ilavesi ile benzer sertlik değerleri elde edilirken, hurda tozu daha az sertlik artışına sebep olmuştur.

- Yoğunluk değerlerinde en fazla artış %10 hurda tozu ilavesi ile görülürken, hurda tozu miktarının artması ile yoğunluk değeri düşüş göstermiş ve orijinal EPDM hamuruna yakın bir değere ulaşmıştır.
- Aşınma değeri üzerinde en fazla etki MDF tozu ilavesi sonucunda gözlenmiştir.
- Genel olarak bakıldığında yapılan ilavelerin mekanik özellikleri olumsuz yönde etkilediği görülmektedir. Ancak uygulama alanına göre kopma gerilmesi ve uzama değerlerinin öngörülen toleranslar dahilinde olması koşulunda yüksek sertlik istenen durumlarda, bu katkıların ilavesi ekonomik bir çözüm olarak kullanılabilir.

Yapılan tüm deneyler sonucunda son ürünün mekanik özelliklerinin hamur bileşimi ve bamburide karışım hazırlama mekanizması ile doğrudan etkili olduğu görülmüştür. Bunun yanı sıra denemeler sırasında yapılan gözlemlerden aşağıdaki yargılara varılmıştır.

- Hamur hazırlanırken pişirici grubu bamburide ilave edilmemeli, soğuk silindir bölümünde verilmelidir. Aksi halde karışım ile reaksiyona girerek hamurun yanmasına sebep olmaktadır.
- Pişiricileri verilmiş, yarı mamul halinde elde edilmiş hamurlar birbiri üzerine konulmamalıdır. Üst üste konması durumunda ağırlık ve sıcaklık pres gibi etki göstererek alttaki hamurların pişmesine neden olmaktadır.

8. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Kauçuk sektörü, çok çeşitli sektörlerle hizmet vermekte olup günümüzde önemli bir alana sahiptir.

Günümüz şartlarında sürekli bir ivme kazanan endüstrileşme ile rekabet şartları artmakta müşteri memnuniyeti ön plana çıkmaktadır. Artan hammadde girdileri ve üretim maliyetleri, sanayicileri farklı çözümler bulmaya yönlendirmiştir. Maliyeti arttırmadan ile kaliteyi artırma yolunda tercihler yapmaktadırlar. Son kalite kontrol değil üretim safhasında kaliteye müdahale edilebilmesi gerekmektedir.

Kauçuk hamuru hazırlama, vulkanizasyon ve şekillendirme ile nihai ürün elde etme mekanizması çok çeşitli ve karmaşık proseslerdir. Son üründen beklenen özelliklerin optimum bir şekilde elde edilebilmesi için formülasyondan başlamak üzere tüm adımlar iyi bilinmeli ve proses boyunca nihai ürünün özellikleri üzerinde etkili olabilecek tüm noktalara dikkat edilmelidir.

KAYNAKLAR

- Arroyo, M., Lopez-Manchado, M. A. ve Herrero, B., (2003), "Organo-montmorillonite as Substitute of Carbon Black in Natural Rubber Compounds", *Polymer*, 44:2447-2453.
- Cataldo, F., (2001), "A Study on the Reaction Between N-substituted p-phenylenediamines and Ozone: Experimental Results and Theoretical Aspects in Relation to Their Antiozonant Activity", *European Polymer Journal*, 38:885-893.
- Çataltepe, S., (2005), Ekstrüzyon Kalıpları, Gazi Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi.
- Çavdar, S., (2007), Effect of Different Compositions on Rheological and Mechanical Properties of EPDM Rubber, M.Sc., Department of Polymer Science and Technology.
- Dasgupta, S., Agrawal, S. L., Bandyopadhyay, S., Charakraborty, S., Mukhopadhyay, R., Malkani, R. K. ve Ameta, S.C., (2007), "Characterisation of Eco-friendly Processing Aids for Rubber Compound: Part II", *Polymer Testing*, 27:277-283.
- DPT, (2001a), Kauçuk Ürünleri Sanayii Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Devlet Planlama Teşkilatı.
- DPT, (2001b), Kauçuk Ürünleri Özel İhtisas Komisyonu Raporu Karbon Siyahı ve Sentetik Kauçuk Alt Komisyonu Raporu, Devlet Planlama Teşkilatı.
- Durmaz, S., (2008), Taguchi Metodunun Kauçuğun Vulkanizasyonu Prosesine Uygulanması, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Durmuş, A., (2001), Şekillendirilmiş Poliolenlerin DSC ile İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Edge, M., Allen, N. S., Gonzalez-Sanchez, R., Liauw, M. C., Read, S. J. ve Whitehouse, R. B., (1998), "The Influence of Cure and Carbon Black on the High Temperature Oxidation of Natural Rubber I. Correlation of Physico-Chemical Changes, Polymer Degredation and Stability, 64:197-205.
- EPA, (2005), Profile of the Rubber and Plastics Industry, 2nd Edition, EPA Office of Compliance Sector Notebook Project, Washington.
- Ghoreishy, M. H. R., Razavi-Nouri, M. ve Naderi, G., (2005), "Finite Element Analysis of a Thermoplastic Elastomer Melt Flow in the Metering Region of a Single Screw Extruder", *Computational Materials Science*, 34:389-396.

Ghosh, P. ve Chakrabarti, A., (1999), "Effect of Incorporation of Conducting Carbon Black as Filler on Melt Rheology and Relaxation Behaviour of Ethylene-Propylene-Diene Monomer (EPDM)", *European Polymer Journal*, 36:607-617.

İSO, (2006), Kimya Sanayii Özel İhtisas Komisyonu Araç Lastiği Çalışma Grubu Raporu, İstanbul Sanayi Odası.

Jaunich, M., Stark, W. ve Hoster, B., (2008), "Monitoring the Vulcanization of Elastomers: Comparison of Curemeter and Ultrasonic Online Control", *Polymer Testing*, 28:84-88.

Kader, M. A. ve Nah, C., (2004), "Influence of Clay on the Vulcanization Kinetics of Fluoroelastomer Nanocomposites", *Polymer*, 45:2237-2247.

Karaağaç, B., Şen, M., Deniz, V. ve Güven, O., (2007), "Recycling of Gamma Irradiated Iner Tubes in Butyl Based Rubber Compounds", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 265:290-293.

Kayı, Y., (2006), Plastik Enjeksiyon Prosesindeki Parametrelerin Çekme Problemine Etkilerinin Taguchi Metodu ile İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Kısacık, F., (2006), İki Komponentli Kauçuk Hortum, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Koroğlu, R., (2006), Polimerler, Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi.

Kurtman, Ş. ve Göktaş, G., (2006), Termoplastik Elastomerler, Lisans Bitirme Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi.

Le Bideau, P., Ploteau, J. P., Dutournié, P. ve Glouannec, P., (2008), "Experimental and Modelling Study of Superficial Elastomer Vulcanization by Short Wave Infrared Radiation", *International Journal of Thermal Sciences*, 48:573-582.

Likozar, B. ve Krajnc, M., (2008), "A Study of Heat Transfer During Molding of Elastomers", *Chemical Engineering Science*, 63:3181-3192.

Liu, Y., Huang, Y., Zhang, C., Houi J. ve Zhang, X., (2008), "Vulcanization of Polybutadiene Latex Induced by ⁶⁰Co γ Radiation", *Radiation Physics and Chemistry*, 77:806-810.

Mark, J. E., Erman, B., ve Eirich, F. R., (2005), *Science and Technology of Rubber*, Elsevier Academic Press.

Marşoğlu, M., (1986), Plastik Malzemeler, Arpaz Matbaacılık Tesisleri, İstanbul.

- Mostafa, A., Abduel-Kasem, A., Bayoumi, M. R. ve El-Sebaie, M. G., (2008a), “ The Influence of CB Loading on Thermal Aging Resistance of SBR and NBR Rubber Compounds Under Different Aging Temperature”, *Materials and Design*, 30:791-795.
- Mostafa, A., Abduel-Kasem, A., Bayoumi, M. R. ve El-Sebaie, M. G., (2008b), “Effect of Carbon Black Loading on the Swelling and Compression Set Behavior of SBR and NBR Rubber Compounds”, *Materials and Design*.
- Nakason, C., Worlee, A. ve Salaeh, S., (2008), “Effect of Vulcanization Systems on Properties and Recyclability of Dynamically Cured Epoxidized Natural Rubber/Polypropylene Blends”, *Polymer Testing*, 27:858-869.
- Nichetti, D., (2004), “Determination of Mechanical Properties of Silica Compounds Using a Curing Kinetic Model”, *European Polymer Journal*, 40:2401-2405.
- Öztürk, E., (2008), Farklı Kauçuk Karışımlarının Vulkanizasyonuna Hızlandırıcıların Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Park, S. ve Cho, K., (2003), “Filler-Elastomer Interactions: Influence of Silane Coupling Agent on Crosslink Density and Thermal Stability of Silica/Rubber Composites”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 267:86-91.
- Park, S., Seo, M. ve Nah, C., (2005), “Influence of Surface Characteristics of Carbon Blacks on Cure and Mechanical Behaviours of Rubber Matrix Compoundings”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 291:229-235.
- Pehlivanlı, Z., (2004), Plastik Enjeksiyon Makinalarındaki Faz Dönüşümünün İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Rattanasom, N., Prasertsri, S. ve Ruangritnumchai, T., (2008), “Comparison of the Mechanical Properties at Similar Hardness Level of Natural Rubber Filled with Various Reinforcing-Fillers”, *Polymer Testing*, 28:8-12.
- Rauwendaal, C., (2005), Extrusion, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Volume 2, John Wiley & Sons.
- Schweitzer, P. A., (2006), Corrosion of Polymers and Elastomers, *Corrosion Engineering Handbook*, CRC Press, New York.
- Semaan, M. E., Quarles, C. A. Ve Nikiel, Leszek, (2001), “Carbon Black and Silica as Reinforcers of Rubber Polymers: Doppler Broadening Spectroscopy Results”, *Polymer Degradation and Stability*, 75:259-266.

Soyubol, B., (2006), Elastomerlerin Statik ve Dinamik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Sudhahar, T. A., Akhtar, A. ve Waseem, M., (2007), "Case Report Describing Neoprene Allergy in a Woman Treated with a Splint Following a Fracture of the Radial Styloid", *Injury Extra*, 38:454-455.

Tepebağ, B., (2007), Akselatörlerin Vulkanizasyon Üzerine Etkisi, Lisans Bitirme Tezi, İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi.

Thitithammawong, A., Nakason, C., Sahankaro, K. ve Noordermeer, J. W. M., (2007), "Thermoplastic Vulcanizates Based on Epoxidized Natural Rubber/Polypropylene Blends: Selection of Optimal Peroxide Type and Concentration in Relation to Mixing Conditions", *European Polymer Journal*, 43:4008-4018.

Tonpheng, B. ve Andersson, O., (2008), "Crosslinking, Thermal Properties and Relaxation Behaviour of Polyisoprene Under High-Pressure", *European Polymer Journal*, 44:2865-2873.

Vahapoğlu, V., (2006a), Kauçuk Türü Malzemelerin İnelastik Özelliklerinin Deneysel Olarak İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Vahapoğlu, V., (2006b), "Kauçuk Türü Malzemeler II. Sentetik Kauçuk", *KSÜ. Fen ve Mühendislik Dergisi*, 9(1).

Vahapoğlu, V., (2007), "Kauçuk Türü Malzemeler I. Doğal Kauçuk", *C.B.Ü. Fen Bilimleri Dergisi*, 3.1:57-70.

Wadey, B.L., (2005), Plasticizers, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Volume 3, John Wiley & Sons.

Wang, J. ve Quarles, C. A., (2003), "Temperature Dependence of the Lifetime Spectrum of Rubber-Carbon Black Composites", *Radiation Physics and Chemistry*, 68:527-529.

Xanthos, M., ve Todd, D.B., (2005), Plastics Processing, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Volume 11, John Wiley & Sons.

Xinhua, L., Qingting, L., Zhaohui, C. ve Dizhen, W., (2006), "Study on Kinetics of Natural Rubber Vulcanization by S/La(DiPDP)₃", *Journal of Rare Earths*, 25:396-400.

Zhao, Q., Li, X., Gao, J. ve Jia, Z., (2008), "Degradation Evaluation of Ethylene-Propylene-Diene Monomer (EPDM) Rubber in Artificial Weathering Environment by Principal Component Analysis", *Materials Letters*, 63:116-117.

İNTERNET KAYNAKLARI

[1] <http://www.teknointel.com/makaleler/bamburidekaristirma.htm>

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 15.11.1985

Doğum yeri İstanbul

Lise 2000-2003 Çanakkale Milli Piyango Anadolu Lisesi

Lisans 2003-2007 Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalürji Fakültesi
Kimya Mühendisliği Bölümü

2004-2010 Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalürji Fakültesi
Metalürji ve Malzeme Mühendisliği

Çalıştığı Kurumlar

2003 Coşkun Kauçuk San. ve Tic. Ltd. Şti.

2009-2010 Al Alüminyum San. ve Tic. A.Ş.

2010- Elips Koruyucu Malzemeler San. ve Dış Tic. Ltd. Şti.